

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ. 2. ДАВЛЕНИЕ ПАРА ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

Д.С. Лутохина, аспирант, Г.С. Верясов, студент, А.В. Бахтин, аспирант,

Ю.М. Киселев, профессор

кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: yu_m@mail.ru

Методом Кнудсена изучена летучесть октаэтилпорфиринов кобальта, никеля и меди и получены термодинамические характеристики сублимации указанных соединений.
The volatility of cobalt, nickel, and copper octaethylporphyrinates was studied by the Knudsen method. Thermodynamical characteristics of sublimation of these compounds were obtained.

Ключевые слова: метод Кнудсена, металлопорфирины, давление насыщенного пара, тонкопленочные сенсоры.

Key words: Knudsen method, metalloporphyrins, gas sensors, vapor pressure.

Несмотря на то, что макроциклические тетрапиррольные комплексы металлов, или металлопорфирины (МП) интенсивно изучаются уже на протяжении нескольких десятилетий, характеристики сублимации большинства из них, к нашему удивлению, так и не были определены. Тем не менее, эта информация важна для технических приложений, поскольку МП привлекают внимание исследователей в качестве базовых пленочных материалов, газовых сенсоров, приборов микроэлектроники и т.д. [1–4].

Ранее нами рассматривалось поведение октаэтилпорфиринов (ОЭП) кобальта, никеля и меди в условиях масс-спектрометрии при электронной ионизации [5] и было, в частности, показано, что указанные МП при этом существуют в газовой фазе практически без разложения. Это позволяет, помимо установления оптимальных условий перевода в газ МП, еще и провести количественное изучение термодинамики сублимации ОЭП кобальта, никеля и меди методом Кнудсена, что является задачей настоящей работы.

Экспериментальная часть

В работе использовали магнитный масс-спектрометр с ординарной фокусировкой МИ-1201 и с электронной ионизацией (90° ; $r = 200$ мм), а также ионный источник, специально сконструированный для проведения высокотемпературных экспериментов в соответствии с рекомендациями [6]. В качестве источника молекулярного пучка использовалась никелевая эффузионная ячейка. В качестве стандарта применяли бакминстерфуллерен C_{60} .

В экспериментах использовали коммерческие октаэтилпорфирины кобальта – $Co(OEP)$, никеля – $Ni(OEP)$ и меди – $Cu(OEP)$ фирмы Aldrich. Чистоту изученных металлопорфиринов в газовой фазе характеризовали с помощью метода MALDI, традиционно применяемого к такого рода объектам в различных исследованиях (см., например, [7]), и было установлено практическое отсутствие в газовой

фазе посторонних примесей (их не более 3%).

Условия испарения металлопорфиринов устанавливали по данным работы [5]. Масс-спектры изученных октаэтилпорфиринов в наших экспериментах получали при ускоряющем напряжении 2 кВ отдельно для стандарта – фуллерена C_{60} при $436^\circ C$ и изучаемых веществ при разных температурах. Для этого образец соответствующего вещества помещали в эффузионную (кнудсеновскую) ячейку, которую затем нагревали печью. Температуру измеряли Pt/Pt-Rh-термопарой с погрешностью ± 2 К.

Истекающий из эффузионного отверстия молекулярный пучок ионизировали электронами с энергией 70 эВ. Для отделения необходимого сигнала от фонового молекулярный пучок перекрывали подвижной заслонкой. По частям сигналов, перекрываемым заслонкой, рассчитывали парциальные давления компонентов насыщенного пара P по формуле:

$$P_j = k(Q_i)^{-1} \sum (I_{ij}) T, \quad (1)$$

где k – константа чувствительности прибора; Q_i – полное сечение ионизации молекулы металлопорфирина j ; $\sum (I_{ij})$ – сумма ионных токов, образованных при ионизации молекул j ; T – абсолютная температура.

Давление насыщенного пара фуллерена C_{60} определяли по соотношению $\ln P = -(9154 \pm 150)/T + (11.28 \pm 0.20)$, где P – давление, Па, T – температура, К [8]. Расчет давлений насыщенного пара продукта осуществляли на основе соотношений

$$P_{ст} = \frac{k'}{\sigma_{ст}} I_{ст} T_{ст}, \quad (3)$$

$$P_{н.б.} = \frac{k'}{\sigma_{н.б.}} I_{н.б.} T_{н.б.}, \quad (4)$$

следовательно

$$P_{н.б.} = P_{ст} \frac{\sigma_{ст} I_{н.б.} T_{н.б.}}{\sigma_{н.б.} I_{ст} T_{ст}}, \quad (5)$$

где все величины, относящиеся к стандарту, помечены индексом – «ст», а к исследуемому

веществу – индексом «н.в.».

Сечения ионизации рассчитывали по аддитивной схеме [6].

По наблюдаемым давлениям насыщенного пара получены зависимости $\ln P_{\text{н.в.}} = f(1/T)$ (табл. 1), которые легко представляются в виде уравнений $\ln P = -A/T + B$ (где константы A и B , очевидно, равны $\Delta_s H_T/R$ и $\Delta S_T/R$, а R – газовая постоянная; табл. 2). Это позволило рассчи-

тать (II закон) энтальпии и энтропии сублимации исследуемых веществ, которые составили:

$$\Delta_s H^\circ_{543\text{K Co(OEP)}} = 126 \pm 11 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^\circ_{543\text{K Co(OEP)}} = 207 \pm 21 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta_s H^\circ_{540\text{K Ni(OEP)}} = 158 \pm 3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^\circ_{540\text{K Ni(OEP)}} = 266 \pm 6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta_s H^\circ_{508\text{K Cu(OEP)}} = 94 \pm 10 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^\circ_{508\text{K Cu(OEP)}} = 168 \pm 20 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Таблица 1. Давления насыщенного пара октаэтилпорфиринов.

Ni(OEP)		Cu(OEP)		Co(OEP)	
T, K	$\ln P$	T, K	$\ln P$	T, K	$\ln P$
504	-5.7185	417	-5.87066	511	-5.1926
505	-5.2355	468	-4.44469	518	-4.1103
513	-5.0126	471	-4.15625	522	-3.9917
517	-4.7622	483	-3.76598	529	-3.7591
519	-5.7420	506	-2.45003	541	-3.5569
522	-4.6156	509	-2.32726	554	-2.3746
525	-4.2828	513	-1.88497	563	-1.9807
528	-4.0645	515	-1.74755	576	-1.5790
540	-3.1560	521	-1.34731		
558	-2.2987	540	0.046147		
562	-1.7701	545	0.326189		
575	-1.2502				

Таблица 2. Константы уравнения $\ln P = -A/T + B$.

Ni(OEP)		Cu(OEP)		Co(OEP)	
A	B	A	B	A	B
19032 ± 405	31.9 ± 0.8	11299 ± 1190	20.3 ± 2.4	15162 ± 1330	24.8 ± 2.5

При вычислениях предполагали отсутствие зависимости энтальпий и энтропий сублимации от температуры. Расчет «по третьему закону» в настоящее время невозможен из-за отсутствия термодинамических функций металлопорфиринов.

Интересно, что при прочих равных условиях давление пара Cu(OEP) существенно выше, чем в случае других изученных ОЭП. Так, при температуре 540±1 К давление пара производного меди примерно на 2 порядка выше по сравнению с порфиринами никеля и кобальта ($P_{\text{Co(OEP)}} = 2.852 \cdot 10^{-2}$ Па, $P_{\text{Ni(OEP)}} = 4.259 \cdot 10^{-2}$ Па, $P_{\text{Cu(OEP)}} = 1.047 \cdot 10^0$ Па). При этом давление пара Co(OEP) приблизительно в 1.5 раза ниже такового в случае ОЭП никеля. Последнее, на наш взгляд, можно связать с различием в окислительных состояниях кобальта (Co^{III}) и никеля (Ni^{II}), поскольку

ку по данным ЭПР в случае ОЭП кобальта образцы диамагнитны, а соединение никеля является парамагнетиком (эти результаты будут представлены дополнительно).

Достаточно большие значения ΔS могут быть обусловлены сложностью изучаемых МП, в состав которых входит до 80 атомов.

Таким образом, в работе впервые получены термодинамические характеристики сублимации октаэтилпорфиринов кобальта, никеля и меди.

Авторы благодарны доктору химических наук Н.С. Чилингарову и кандидату химических наук В.Д. Долженко за помощь в работе.

Работа частично поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 08-03-00686, 09-03-01041).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Березин, Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина / Б. Д. Березин. – М. : Наука, 1973. – 280 с.
2. Березин, Б. Д. Металлопорфирины / Б. Д. Березин, Н. С. Ениколопан. – М. : Наука, 1988. – 159 с.
3. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники / Ж. Симон, Ж. Ж. Андре. – М. : Мир, 1998. – 379 с.
4. Сравнительный анализ влияния фото- и термоактивации на сенсорные свойства пленок этиопорфирина кобальта (II) / М. А. Гольдштрах, Н. Н. Кононов, Ю. М. Киселев, С. Г. Дорофеев, А. А. Ищенко // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 10. – С. 1960–1962.
5. Масс-спектрометрия металлопорфиринов. 1. Масс-спектры октаэтилпорфиринов меди, никеля и кобальта / А. А. Перов, Д. С. Лутохина, А. В. Бахтин, Ю. М. Киселев // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 2. – С. 88–90.
6. Сидоров, Л. Н. Масс-спектральные термодинамические исследования / Л. Н. Сидоров, М. В. Коробов, Л. В. Журавлева. – М. : Изд-во МГУ, 1985. – 208 с.
7. Газочувствительные свойства тонких пленок металлокомплексов этиопорфирина-II / М. А. Гольдштрах, Н. Н. Кононов, С. Г. Дорофеев, А. А. Ищенко // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 12. – С. 1276–1280.
8. Vapor pressure of C_{60} buckminsterfullerene / V. Piacente, G. Gigli, P. Scardala, A. Giustini, D. Ferro // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99, № 38. – P. 14052–14057.