

Разрушение кристаллогидратов ацетилендикарбоксилата цинка и кобальта под действием внутренних структурных напряжений

© Шершнёв^{1*+} Виталий Александрович, Волкова^{2*+} Нина Николаевна,
Джардималиева^{1*} Гульжиан Исаковна и Крисюк^{3,4*+} Борис Эдуардович

Институт проблем химической физики РАН. ¹Лаборатория металлополимеров;
²Лаборатория фильтрационного горения; ³Лаборатория кинетики гетерофазных процессов.
пр-т Академика Семенова, 1. г. Черноголовка, 142432. Россия.

E-mail: femtos@mail.ru, nvolkova@icp.ac.ru, bkris@mail.ru

⁴Кафедра химии и физики. Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова.
Стремянный пер., 36. г. Москва, 117997. Россия.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: кристаллогидраты ацетилендикарбоксилатов цинка и кобальта, кинетика потери массы, критическое значение потери массы, механохимическое разрушение кристаллов и инициирование реакций, квантово-химический расчет энергии напряжения.

Аннотация

Исследована кинетика потери массы кристаллогидратов ацетилендикарбоксилата цинка и кобальта (ZnADC, CoADC) в интервале температур 90-140 °С при остаточном давлении 1.3 Па. Показано, что в этих условиях происходит дегидратация кристаллогидратов, при этом ацетилендикарбоксилаты сохраняют стабильность только до определенного критического момента, соответствующего минимальному содержанию координационно-связанной воды. При малом изменении параметра – уменьшении доли молекул воды в образце – происходит резкое разрушение ZnADC и CoADC, сопровождающееся деструкцией химических связей и образованием химически активных фрагментов, инициирующих твердофазную полимеризацию. С помощью квантово-химических расчётов (DFT) модельных кластеров различного размера (до 65 атомов или ионов) оценена энергия дегидратирования ZnADC и CoADC. Во всех случаях эта энергия оказалась достаточно велика и составила на одну молекулу воды от 70 до 100 кДж/моль в зависимости от уровня расчета и размера кластера. При удалении обеих молекул воды эта величина увеличивается в два раза. Столь большая величина энергии указывает на механохимическую природу разрушения кристаллов и активирования последующих химических превращений ZnADC и CoADC.