

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БЕНЗОЛА И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРЕННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

© 2011 г. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев*, А. В. Якиманский**

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bmginzburg@gmail.com

**Таджикский государственный национальный университет, Душанбе*

*** Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 24.11.2009 г.

На основе комплексного рассмотрения расчетных и экспериментальных данных, полученных ранее, предложена модель надмолекулярной структуры бензола и ее изменений при введении в бензол фуллеренов.

ВВЕДЕНИЕ

Бензол и вода были первыми жидкостями, исследованными методом рентгенографии [1]. С тех пор прошло много лет, но интерес к структуре бензола сохраняется, так как успехи исследователей на этом поприще весьма скромны. В обзоре [1] описана история развития указанных исследований вплоть до наших дней. Первоначально исследования сводились к расчетам функций радиального распределения плотности атомов и молекул в целом и сопоставлению их с экспериментом. При этом расчеты проводились для все более усложняющихся моделей структуры, а методы расчетов все более совершенствовались. В результате появились представления о различных возможных типах контактов между молекулами бензола (*S*, *T*, *L* и *G*) [2], а в работах школы Зоркого [1] возникли представления о модели надмолекулярной структуры бензола в жидком состоянии, суть которой сводится к микрогетерофазности бензола вследствие существования агломератов. При этом средние размеры агломератов и форма их распределений по размерам зависят от внешних условий (например, температуры: чем выше температура, тем меньше агломератов в системе и меньше их средний размер).

В последнее время бензол и его производные вновь привлекают повышенное внимание исследователей, поскольку при комнатных условиях они являются хорошими растворителями фуллеренов [3, 4] и чаще всего используются как в технологической схеме получения фуллеренов [5] для экстрагирования фуллеренов C_{60} и C_{70} из фуллереновой сажи, так и для получения и изучения общих растворов фуллеренов и полимеров и композитов на их основе [6–9].

В [10–13] методом широкоугольной рентгенографии было показано, что в таких растворите-

лях, как бензол, толуол, различные ксилолы, существуют, по крайней мере, две аморфные надмолекулярные структуры. Это следует из наблюдения двух аморфных гало (рис. 1), которые не являются двумя порядками одного отражения, хотя вычисленные по их угловому положению значения периодов находятся в соотношении 2:1 ($d_1 \sim 1.2–1.3$ нм и $d_2 \sim 0.6–0.7$ нм). Следует также отметить, что значения периодов идентичности были одинаковы для всех исследованных растворителей — бензола и его производных — из чего был сделан вывод, что наблюдаемая периодичность определяется расстояниями между бензольными ядрами в направлении, перпендикулярном плоскости ядра [13].

Неадекватность структур следовала из двух экспериментально наблюдавшихся эффектов. Во-первых, интенсивность гало-2 (находящегося в более далеких углах рассеяния и соответствующего однократному периоду), как правило, была больше интенсивности гало-1 (соответствующего удвоенному периоду). Если бы наблюдаемые гало были различными порядками отражения от одной и той же структуры, то интенсивность должна была бы уменьшаться с увеличением порядка отражения.

Во-вторых, при введении в растворители фуллеренов C_{60} и C_{70} в малых концентрациях (от 0.0001 до 0.01 мас. %) интенсивности обоих гало менялись несимбатно (рис. 1), а именно — интенсивность первого гало увеличивалась, тогда как интенсивность второго гало уменьшалась; происходила как бы “перекачка” интенсивности рассеяния из гало-2 в гало-1 (таблица). Иными словами, введение фуллеренов индуцировало переход структуры с “однократным” периодом в структуру с удвоенным периодом. Особенно четко пере-

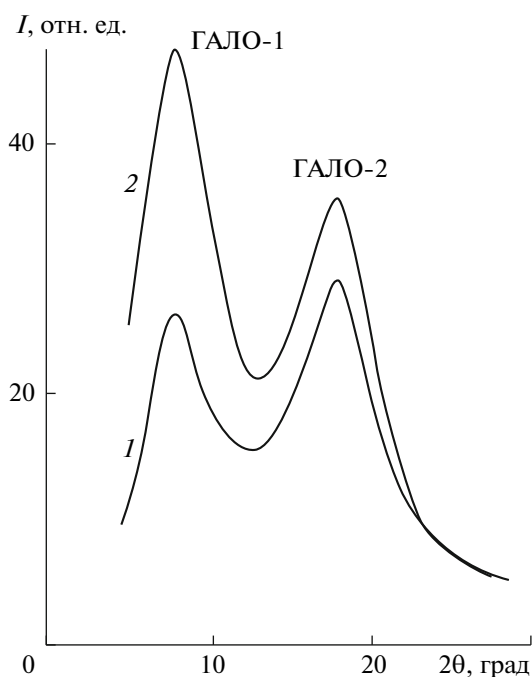


Рис. 1. Широкоугольные рентгенограммы чистого бензола (1) и растворов фуллерена C_{70} в бензоле при концентрациях 0.001–0.005 мас. % (2) [13]. CuK_{α} -излучение, фильтрованное Ni.

качка интенсивности наблюдалась при введении фуллерена C_{70} [13].

Одновременно с перекачкой интенсивности наблюдалось резкое падение плотности растворов, но только до определенного значения концентрации фуллерена C_{inv} . Падение плотности при малых концентрациях фуллеренов наблюдалось для их растворов в бензоле, толуоле, *n*-ксилоле, *o*-дихлорбензоле, бромбензоле и других ароматических растворителях [4, 12–15].

Как только перекачка интенсивности из гало-2 в гало-1 заканчивалась, происходила инверсия хода плотности — она начинала резко расти с увеличением концентрации фуллерена [13]. Немонотонность изменений плотности сопровождалась не монотонными концентрационными изменениями диэлектрической проницаемости [16], скорости испарения растворителя [10, 17], интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [10, 18, 19]. Кроме того, менялся характер концентрационной зависимости температур кипения растворов [20]; при малых концентрациях фуллеренов наблюдалось увеличение сжимаемости растворов [21].

Было сделано предположение, что при малых концентрациях фуллеренов на их поверхностных шестиугольниках (по механизму, сходному с эпитаксиальным) происходит формирование столбцов, в основе которых лежит параллельная укладка бензольных ядер, а это в свою очередь приво-

дит к формированию большого количества областей свободного объема с пониженной плотностью [13].

Образец раствора с фуллереном	I_{m1}/I_{m2}
C_{60}	
<i>n</i> -ксилол	0.56
<i>n</i> -ксилол + 0.005% C_{60}	0.81
<i>n</i> -ксилол + 0.05% C_{60}	0.94
толуол	0.86
толуол + 0.005% C_{60}	0.76
толуол + 0.05% C_{60}	0.76
бензол	0.98
бензол + 0.001% C_{60}	1.2
бензол + 0.075% C_{60}	1.1
C_{70}	
<i>n</i> -ксилол + (0.0001–0.0005)% C_{70}	0.70
<i>n</i> -ксилол + (0.001–0.15)% C_{70}	0.83
толуол + (0–0.005)% C_{70}	0.9
толуол + 0.01% C_{70}	2.2
толуол + 0.05% C_{70}	2.5
толуол + 0.095% C_{70}	2.8
бензол + (0–0.0005)% C_{70}	0.9
бензол + (0.001–0.005)% C_{70}	1.3

дит к формированию большого количества областей свободного объема с пониженной плотностью [13].

Цель настоящей работы заключалась в анализе имеющихся в литературе результатов квантово-химических расчетов ([22] и список литературы в ней) и выборе простой модели надмолекулярной структуры бензола, отражающей межмолекулярные взаимодействия в нем. Предполагалось, что эта модель даст возможность описания (хотя бы качественного) надмолекулярной структуры чистого бензола в исходном состоянии и после введения в него фуллеренов C_{60} и C_{70} в соответствии с рентгенографическими данными: наличием двух довольно острых гало на исходных широкоугольных рентгенограммах; “перекачкой” интенсивности более далекого по угловому положению гало в ближнее (соответствующее удвоенному периоду); прекращением этой “перекачки” при определенной концентрации фуллеренов C_{inv} , при которой происходит инверсия знака изменений ряда физических параметров.

АНАЛИЗ СОВОКУПНОСТИ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В качестве простейшей модели систем с π – π взаимодействиями (белки; ДНК; молекулярные комплексы типа гость-хозяин; твердые материа-

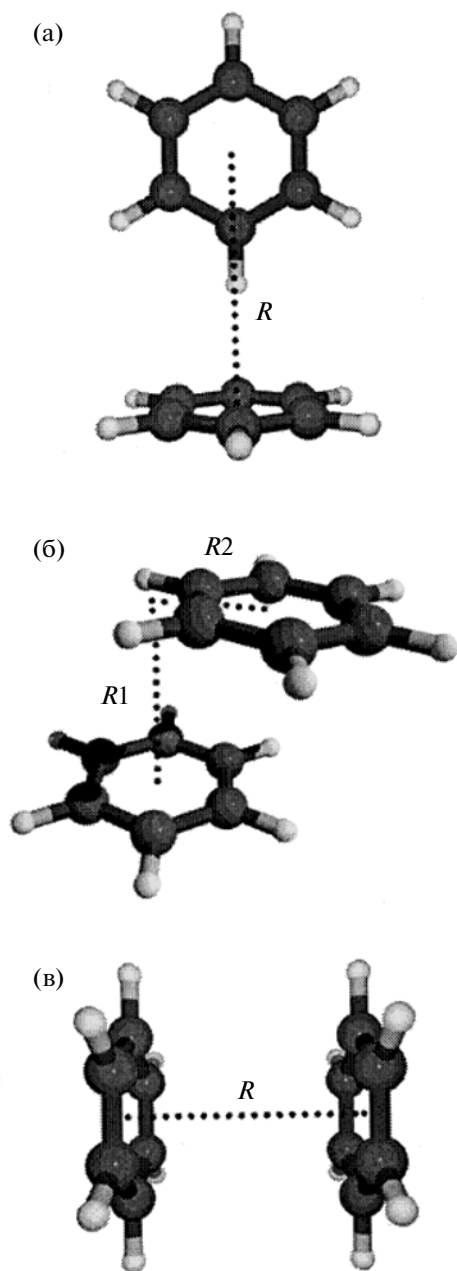


Рис. 2. Различные конфигурации димеров бензола: *T*- (а), *PD*- (б) и *S*-конфигурации (в).

лы, содержащие ароматические группы и т.д.) в литературе обычно используют димеры бензола [22]. Димеры бензола, с одной стороны, достаточно адекватно отражают межмолекулярные взаимодействия в подобных системах, с другой — обладают разумной степенью сложности для проведения квантово-химических расчетов.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показывает, что для димеров бензола существуют две изоэнергетические и наиболее выгодные конфигурации — *T*-образная конфигу-

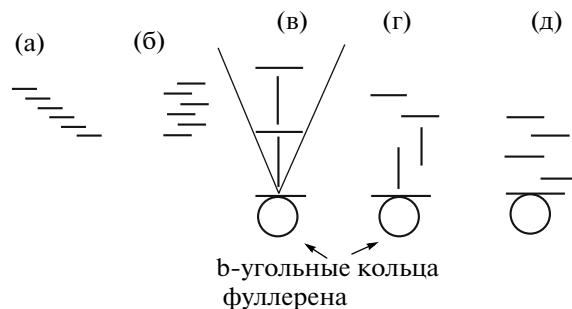


Рис. 3. Возможные конфигурации бензола в блоке: *PD1*-конфигурация со смещением в одну сторону (а); *PD2*-конфигурация с периодическим чередованием смещения в разные стороны (б); *T*-конфигурация вблизи молекулы фуллерена (в); *PD*-конфигурация вблизи молекулы фуллерена, располагающаяся так, что образуется *T*-конфигурация с 6-членником фуллерена (г); *PD2*-конфигурация вблизи молекулы фуллерена (д).

рация (*T*-конфигурация) и конфигурация с параллельным смещением (*parallel displacement*, *PD*-конфигурация) бензольных колец друг относительно друга на величину радиуса кольца (рис. 2а, 2б). В [1, 2, 22] рассматривается также “сэндвичевая” конфигурация (*S*-конфигурация) с параллельным расположением колец без какого-либо смещения (рис. 2в), но расчеты показывают [22], что эта конфигурация соответствует не локальному минимуму, а переходному состоянию на поверхности потенциальной энергии, так что ее существование в реальных системах крайне сомнительно.

В рамках полученных расчетных данных есть только одна возможность объяснить существование гало-2 — считать, что в реальности имеются достаточно протяженные — по крайней мере 6–8 молекул подряд — ассоциаты параллельно расположенных молекул бензола со смещением в одну сторону (*tilted columnar phase* [23], рис. 3а). Такую структуру обозначим как *PD1*-конфигурация, а протяженные ассоциаты молекул бензола с альтернирующим смещением то в одну, то в другую сторону (рис. 3б) — *PD2*-конфигурация. Эта структура и протяженные ассоциаты молекул бензола в *T*-конфигурации позволяют объяснить наличие гало-1. Однако отдадим предпочтение *PD2*-конфигурации (о причинах такого предпочтения — далее).

Перейдем к рассмотрению ситуации, возникающей при введении в бензол фуллеренов. Если исходить из принципов наиболее плотной упаковки, то вокруг молекулы фуллерена должны формироваться такие столбцы (ленты), которые вписываются в наименьший телесный угол, ось которого перпендикулярна плоскости какого-либо 6-членного цикла на поверхности фуллерена, а вершина лежит в центре этого цикла. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают столбцы, в которых использованы *T*-конфигурации (рис. 3в). Однако на рис. 3г, 3д пред-

ставлены схемы других возможных конфигураций молекул бензола относительно 6-членника молекулы фуллерена, также обеспечивающие достаточно плотную упаковку.

По-видимому, максимальное количество столбцов равно 20-ти – количеству 6-угольников на поверхности фуллерена C_{60} (или 25 в случае C_{70}). Количество молекул бензола, образующих ассоциаты с фуллереном C_{60} , составляет ~800 вблизи температуры кипения [20].

Если нет второй, третьей и т.д. генераций столбцов [13], как в дендримерах, а есть только одна первая генерация, то в каждом столбце содержится $800/20 \approx 40$ молекул, простирающихся на $40 \times d_2 = 28$ нм. Эта величина согласуется с проведенной ранее оценкой дальности действия фуллерена C_{60} в его растворах в ароматических растворителях – 25–50 нм [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе комплексного рассмотрения расчетных и экспериментальных данных, полученных ранее, предложена модель надмолекулярной структуры бензола и ее изменений при введении фуллеренов. В чистом бензоле доминирующей структурой являются протяженные ассоциаты с $PD1$ -конфигурацией; с ней сосуществуют ассоциаты с удвоенным периодом, обладающие $PD2$ -конфигурацией, либо T -конфигурацией. Однако можно высказать предположение, что поскольку доминантной при интерпретации второго гало является PD -конфигурация, то она же дает доминантный вклад в первое гало. Кроме того, PD -конфигурации имеют очевидное преимущество перед T -конфигурацией в плане упаковки димеров.

При введении в растворитель фуллеренов несомненно происходит переход структуры с $PD1$ -конфигурацией в структуру с удвоенной периодичностью. При упаковке в “прокрустовом ложе” наименьшего телесного угла, задаваемого молекулой фуллерена, преимущество получает T -конфигурация, однако и в этом случае отдадим предпочтение PD -конфигурациям (рис. 3г, 3д).

Подчеркнем, что указанный переход имеет место не только в бензоле, но и в его производных – толуоле и n -ксилоле. Таким образом, обсуждаемые явления имеют достаточно общий характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зоркий П.М., Ланишина Л.В., Богдан Т.В. // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. № 1. С. 539.
2. Narten A.H. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 1630.
3. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
4. Мекалова Н.В. Фуллерены в растворах. Уфа: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т, 2001. 107 с.
5. Krätschmer W., Huffman D.R. // Phil. Trans. Roy. Soc. A. London. 1993. V. 343. № 1667. P. 33.
6. Гинзбург Б.М., Табаров С.Х., Туйчиев Ш. и др. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 23. С. 43.
7. Туйчиев Ш., Табаров С.Х., Рашидов Д. и др. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. № 2. С. 28.
8. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 4. С. 73.
9. Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Виноградова Л.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 4. С. 655.
10. Ginzburg B.M., Tuichiev Sh. // J. Macromol. Sci. B. Physics. 2005. V. 44. № 4. P. 517.
11. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 109.
12. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 4. С. 580.
13. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 661.
14. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 15. С. 22.
15. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 6. С. 1027.
16. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Шухиев С. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 11. С. 18.
17. Гинзбург Б.М., Уголков В.Л., Федорова Г.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 7. С. 1212.
18. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 597.
19. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. и др. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 6. С. 1047.
20. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 3. С. 395.
21. Amer M.S., Bennet M., Maguire J.F. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 457. P. 329.
22. Sinnokrot M.O., Valeev E.F., Sherill C.D. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 36. P. 10887.
23. Frank F.C., Chandrasekhar S. // J. Physique (Paris). 1980. V. 41. № 11. P. 1285.