

А. В. Станкевич, Л. Х. Бадретдинова, Д. А. Хадиева,
Т. П. Евсеева, В. Я. Базотов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ДИФЕНИЛАМИНА С ПОМОЩЬЮ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ, ПОСТРОЕННОЙ ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Ключевые слова: дифениламин, порошковая дифрактометрия, кристаллографическая модель.

Исследованы взаимосвязи структурных и спектральных характеристик порошкообразного дифениламина, определены параметры микро- и субструктуры. Построена кристаллографическая модель порошкообразного ДФА в свете теории квантовых полей движения. Полученные независимые координаты атомов, метрика ячейки и спектральные характеристики сведены в cif файл.

Key words: diphenylamine, powder diffraction, crystallographic model.

Investigated the relationship of structural and spectral characteristics of powdered diphenylamine, the parameters of micro- and substructure. Built crystallographic model of powdered diphenylamine in light of the theory of quantum fields of motion. The resulting independent atomic coordinates, the metric of the cell and the spectral characteristics are summarized in the cif file.

Введение

Дифениламин (ДФА) применяется в производстве некоторых красителей [1] и многих органических полупродуктов (акридина, карбазола и других) [2], как стабилизатор термо- и атмосферостойкости и флегматизатор нитратов целлюлозы, в том числе пироксилиновых порохов [3], при получении лекарственных средств, ингибитор коррозии мягких сталей, для колориметрического определения некоторых окислителей (например, азотной и азотистой кислот) [4], при производстве ускорителей вулканизации и антиоксидантов для каучуков [5]. Знание структуры ДФА и выявление взаимосвязи с его спектральными характеристиками важный этап в исследовании и понимании физико-химических процессов, происходящих при синтезе различных веществ и для создания энергетических материалов с применением его в качестве стабилизатора.

Постановка рентгеноструктурного эксперимента

Целью структурного анализа является установление взаимосвязи между атомной (кристаллической либо аморфной) структурой исследуемого образца и его спектральными характеристиками. Для решения задач структурного анализа были разработаны различные методы и подходы, имеющие соответствующие феноменологические описания, допуски и упрощения, позволяющие сформулировать начальное приближение и далее последовательно уточнять структуру [3, 4].

Широкое распространение получил метод рентгеновской дифрактометрии, позволяющий восстанавливать молекулярную и кристаллическую структуру, на основе получаемых монокристалльных и порошковых рентгенограмм. Кроме того, исследование взаимодействия рентгеновского излучения с веществом дает возможность оценить не только структурные характеристики образца, но и некоторые субструктурные параметры. А поскольку, взаимодействие рентгеновского излучения с веществом практиче-

ски не вызывает никаких изменений в исследуемых образцах, то можно судить и об универсальности методов рентгеноструктурного анализа, которые используют неразрушающее воздействие [3, 5-7].

Однако решение прямой задачи – определения дифракционной картины (поликристалла, порошка) по известному расположению атомов в образце – является сложной, хотя и разрешимой проблемой, тогда как решение обратной задачи – восстановления расположения атомов в объекте по наблюдаемой картине дифракции рентгеновских лучей на порошке и поликристалле – наталкивается на ограничения фундаментального характера. Всё это еще усугубляется фазовой проблемой, т.е. отсутствием возможности получения абсолютно чистого образца для многих веществ.

Регистрация дифракционного спектра выполнена с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра, источник излучения – трубка с медным анодом $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$ 1,5406 Å. Детектор полупроводниковый с системой охлаждения Пелтье, работающий на фотоэлектрическом эффекте. На рисунке 1 представлена полученная рентгенограмма порошкообразного ДФА.

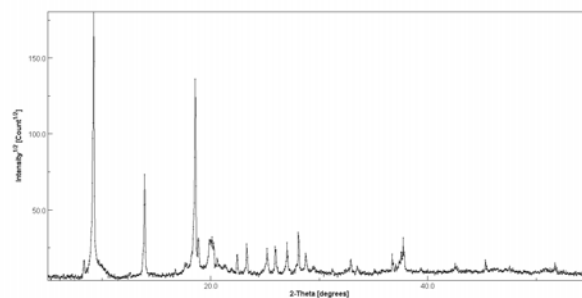


Рис. 1 – Полученная рентгенограмма порошкообразного ДФА

Определение структуры по полученным дифракционным спектрам порошкообразного ДФА

Одни из последних результатов рентгеноструктурного анализа монокристаллического ДФА представлены в работе [8]. Однако монокристаллический продукт не является реально используемым в промышленности, поэтому ряд экспериментов проведенных с порошкообразным ДФА позволит детально проанализировать электронное распределение в молекуле и установить структуру продукта, используемого в серийном и массовом производстве.

Поскольку порошкообразный образец ДФА может быть представлен сложной смесью (с химической и физической точки зрения), то для точного определения его структуры необходимо решить еще и фазовую задачу [9].

Индексация, определение межплоскостных расстояний, расчёт параметров решётки для исследуемого порошкообразного образца ДФА выполнены по стандартным алгоритмам с помощью программного обеспечения TREOR и DICVOL. Для уточнения структуры использовались методы Ритвельда и WPPM.

По полученным экспериментальным данным угловых положений центра тяжести (Θ) основных рефлексов выполнено определение межплоскостных расстояний (d), индексов Миллера (hkl), предварительно определены тип кристаллографической системы, пространственная группа симметрии, параметры ячейки.

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (1)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние для системы плоскостей с индексами hkl , λ – длина волны используемого рентгеновского излучения, n – порядок отражения от данной системы плоскостей, θ_{hkl} – угол отражения (обычно непосредственно из эксперимента определяется 2θ).

$d_{hkl}^{-2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2hla^*c^*\cos\beta^*$ где a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* – параметры обратной решетки.

Интенсивность рассеяния I_{hkl} пропорциональна квадрату модуля структурной амплитуды F_{hkl} , которая, в свою очередь, определяется координатами атомов в элементарной ячейке кристалла:

$$I_{hkl} = K L G P |F_{hkl}|^2 \quad (2)$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \tau_j e^{i2\pi 2\theta_j (h x_j + k y_j + l z_j)} \quad (3)$$

где LPG – факторы Лоренца и поляризации, определяемые условиями эксперимента, x_j , y_j , z_j – координаты атомов в долях элементарной ячейки, f_j – факторы атомного рассеяния, τ_j – фактор Дебая-Валлера, зависящий от тепловых колебаний атомов. В изотропном приближении:

$$\tau_j = e^{-B_j \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)^2} \quad (4)$$

где B_j – температурный фактор, пропорциональный квадрату среднеквадратичных отклонений атомов от их средних значений.

Учитывая, что порошкообразный ДФА является полидисперсным продуктом имеем:

$$I(s) \approx \int \frac{\sin^2 \pi M s}{M(\pi s)^2} g(M) dM \quad (4)$$

где M – размер кристаллита, $g(M)$ – функция распределения по размерам.

Исследуемое вещество относится к триклинной кристаллографической системе. Результаты, полученные из первичных расчётов эксперимента, дифракционного спектра:

– пространственная группа симметрии P-1 (2) [10];
– параметры ячейки: $a=9,853(3) \text{ \AA}$; $b=9,882(3) \text{ \AA}$; $c=37,944(11) \text{ \AA}$; $\alpha=83,845(6)^\circ$; $\beta=88,531(6)^\circ$; $\gamma=89,856(5)^\circ$; $V=3672,0(19) \text{ \AA}^3$; $Z=16$.

Плотность кристаллита $1,2243(1) \text{ г/см}^3$, получена из расчёта модели.

На рис. 2 представлена расчетная геометрия молекулы ДФА, полученная с привязкой к дифракционному спектру.

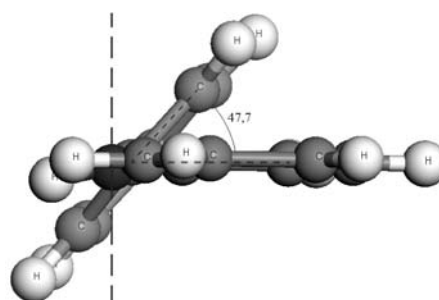


Рис. 2 – Расчетная геометрия молекулы ДФА

Основные характеристики кристаллографической модели ДФА (метрика модели и независимые координаты атомов), визуальное представление которой приведено на рис. 3, сведены в полученные cif, mol2 и hin файлы.

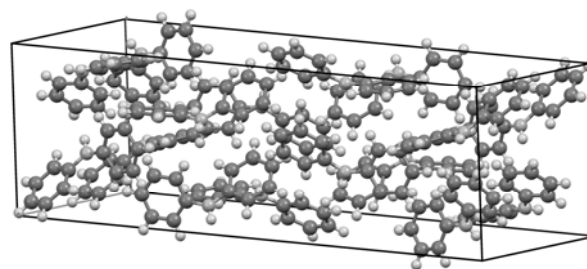


Рис. 3 – Визуальное представление построенной кристаллографической модели молекулярного кристалла ДФА

Проверка сходимости и качества построенной кристаллографической модели показала, что результаты расчёта согласуются с данными, приведенными в работе [9], а также с информацией, размещенной в базе данных COD.

Далее, используя подходы классической электродинамики и квантовой теории поля движения, была построена математическая модель (теоретическая рентгенограмма) дифракции рентгеновских лучей на порошкообразном и поликристаллическом ДФА, характерная для бездефектного молекулярного кристалла, рисунок 3.

Проведенные исследования построенной кристаллографической модели порошкообразного ДФА показали наличие предпочтительной ориентации кристаллитов в направлении (11-2) и (10-10), которая могла образоваться в процессе кристаллизации. Молекула ДФА состоит из двух фенильных радикалов, связанных через атом азота, как видно из рис. 2 молекула закручена относительно оси симметрии, проходящей через атом азота на $47,7^\circ$.

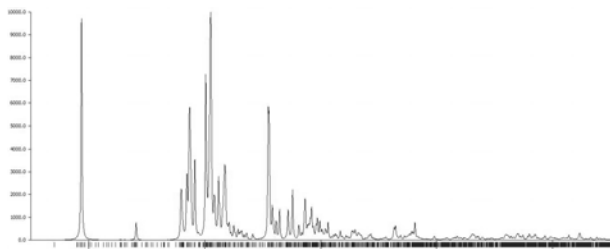


Рис. 4 – Расчетная рентгенограмма полученной модели ДФА

Проведено уточнение структуры методами Ритвельда [10] и WPPM, определены параметры ячейки и субструктуры $a=9,792(5) \text{ \AA}$; $b=9,988(0) \text{ \AA}$; $c=38,405(5) \text{ \AA}$; $\alpha=83,670(4)^\circ$; $\beta=87,809(1)^\circ$; $\gamma=88,494(7)^\circ$; $V=3753,2(27) \text{ \AA}^3$. Плотность кристаллита $1,2193 \pm 0,0011 \text{ г/см}^3$. Средний размер кристаллитов (зёрен) $2681 \pm 25 \text{ нм}$, уровень микро искажений $\epsilon = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$, $R_{wp} = 0,13$.

Проведённый нестандартный рентгенофазовый анализ показал, что порошкообразный образец основной массой 87-93% представлен дифениламином (ДФА, $C_{12}H_{11}N$) в кристаллическом состоянии, структурная форма которого приведена на рис. 3.

Оценка произведена с учётом текстуры образца, образовавшейся в процессе пробоподготовки, условий и геометрии съёмки дифракционных спектров, и технических характеристик дифрактометра.

Расшифровка структуры выполнена прямыми методами с помощью современных подходов квантовой и молекулярной динамики. По результатам расчёта независимых координат атомов, уточнения структуры ДФА на основе полученной модели создан cif файл, где сведены её расчётные характеристики, и штрих рентгенограмма, которые могут быть депонированы соответственно в базы CCDC и ICDD. Данная

модель характеризует микроструктуру реального порошкообразного материала.

Заключение

Полученная метрика ячейки, независимые координаты атомов позволяют рассчитать точную дескрипцию молекулярного кристалла с привязкой к реальному материалу и оценить и/или спрогнозировать его поведение, с помощью современных методов молекулярной динамики и квантовой механики [11].

Таким образом, получившие в последнее время широкое распространение методы структурного анализа по порошковым данным, являются ценным инструментом в решении многих физико-химических задач взаимосвязи структуры со свойствами.

Литература

1. В.Ф. Травень. Органическая химия. Том 1. – М.: Академкнига, 2004, - 708 с.
2. Фирц-Давид Г.Э., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. М., ИЛ, 1957, 584с.
3. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Pecharsky, Zavalij. Kluwer Academic Publishers. 2003. – 703 p.
4. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Moore, Reynolds. Oxford University Press. 1989. – 332 p.
5. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – 231 с.
6. Анисимов А.Н. Прогнозирование чувствительности к удару полинитросоединений с использованием молекулярных дескрипторов / А.Н. Анисимов, В.Я. Базотов, Ю. В. Филиппов и др. // Вестник КГТУ. – 2008 - №3. - С. 45-49.
7. Бадретдинова Л.Х. Анализ чувствительности к удару нитропиридинов и их бензольных аналогов с помощью метода AM1 // Л.Х. Бадретдинова, А.Н. Анисимов, Р.З. Гильманов и др. / Вестник КГТУ. – 2012 – Т.15, №6. - С. 33 – 34.
8. The Rietveld Method. Young. Oxford University Press. 1996. – 298 p.
9. Станкевич, А.В. Метод прогнозирования чувствительности к удару энергонасыщенных материалов / А.В. Станкевич, А.Н. Анисимов, Т.П. Евсеева // Тезисы доклада н.т.к. Всероссийский смотр-конкурс «Эврика 2008». – Новочеркасск: Лик, 2008. – С. 255-257.

© А. В. Станкевич – асп. каф. ТТХВ КНИТУ, sanek.stan@mail.ru; Л. Х. Бадретдинова – канд. техн. наук, асс. той же кафедры, salamandra_1985@mail.ru; Д. А. Хадиева – асп. той же кафедры, diljara88@mail.ru, Т. П. Евсеева – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, evseewatanya@yandex.ru; В. Я. Базотов – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, директор ИХТИ, ttxb@mail.ru.