

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 практически 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  $\lambda_{CuK\alpha 1} 1,5406 \text{ \AA}$ . 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 ( $\Theta$ ) основных рефлексов выполнено определение межплоскостных расстояний ( $d$ ), индексов Миллера ( $hkl$ ), предварительно определены тип кристаллографической системы, пространственная группа симметрии, параметры ячейки.  $2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda$  (1) где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние для системы плоскостей с индексами  $hkl$ ,  $\lambda$  – длина волны используемого рентгеновского излучения,  $n$  – порядок отражения от данной системы плоскостей,  $\theta_{hkl}$  – угол отражения (обычно непосредственно из эксперимента определяется  $2\theta$ ). где  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  – 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: (2) (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,  $\tau_j$  – фактор Дебая-Валлера, зависящий от тепловых колебаний атомов. В изотропном приближении: (4) где  $V_j$  – температурный фактор, пропорциональный квадрату среднеквадратичных отклонений атомов от их средних значений. Учитывая, что порошкообразный ДФА является полидисперсным продуктом имеем: (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:  $a=9,853(3)$  Å;  $b=9,882(3)$  Å;  $c=37,944(11)$  Å;  $\alpha=83,845(6)^\circ$ ;  $\beta=88,531(6)^\circ$ ;  $\gamma=89,856(5)^\circ$ ;  $V=3672,0(19)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=16$ . Плотность кристаллита  $1,2243(1)$  г/см<sup>3</sup>, 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 hip 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 полей 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 бесстандартный 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 непрямыми 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.