

К 90-ЛЕТИЮ ХИМИЧЕСКОГО
ФАКУЛЬТЕТА МГУ

УДК 54-145:544.35.03

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
АЦЕТОНИТРИЛ–*o*-ДИХЛОРБЕНЗОЛ

© 2019 г. А. И. Абрамович^{а,*}, Е. С. Алексеев^а, Т. В. Богдан^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

* e-mail: a-abramovich@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.04.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

На основе анализа концентрационных зависимостей степени деполяризации и коэффициентов молекулярного рассеяния света, плотности, скорости ультразвука, адиабатической сжимаемости, избыточных молярного объема и адиабатической сжимаемости в растворах ацетонитрил–*o*-дихлорбензол выделены три различающиеся по структуре интервала 0–0.2, 0.2–0.9, 0.9–1.0. Для детального описания структуры растворов в каждом интервале проведено молекулярно-динамическое моделирование. Обнаружено, что в первом интервале сольватация молекул ацетонитрила сопровождается локальной переориентацией молекул *o*-дихлорбензола от преимущественно параллельных к перпендикулярным взаимным расположениям; молекулы ацетонитрила попадают в менее плотные области структуры *o*-дихлорбензола и встраиваются в систему его невалентных контактов. Второй интервал – область максимальной неоднородности растворов, в которой существенную роль играют как гомо-, так и гетеромолекулярные взаимодействия и присутствуют агломераты и конгломераты из молекул обоих компонентов. В третьем интервале происходит сольватация молекул *o*-дихлорбензола, механизм которой отличается от механизма сольватации ацетонитрила: *o*-дихлорбензол слабо влияет на структуру ацетонитрила и его структура практически не изменяется.

Ключевые слова: ацетонитрил, *o*-дихлорбензол, локальная структура жидкости, молекулярное рассеяние света, скорость ультразвука, изотермическая сжимаемость, функция радиально-углового распределения (ФРУР), функция радиального распределения расстояний (ФРР), молекулярно-динамическое моделирование

DOI: 10.1134/S0044453719110025

Информация о структуре и физико-химических свойствах индивидуальных жидкостей и их растворов важна не только для фундаментальной науки, но и для многих экологических и технологических процессов. Ацетонитрил (АЦН) и *ortho*-дихлорбензол (*o*-ДХБ) являются широко используемыми полярными растворителями; дипольные моменты – 3.92 и 2.25 D соответственно. В некоторых реакциях, где АЦН используют как растворитель, он не остается нейтральным, а способен влиять на ход превращения и приводить к новым продуктам реакции [1]. *o*-ДХБ является растворителем для многих ароматических соединений, в частности для фуллеренов. Так, при переходе от монохлорбензола к *o*-ДХБ растворимость фуллерена C₆₀ увеличивается в 4 раза [2]. Кроме того, *o*-ДХБ используют в качестве промежуточного продукта в производстве красителей и сельскохозяйственных химикатов. Чтобы правильно прогнозировать поведение растворителя в реакционной смеси, необходимо понимать вза-

имное влияние компонентов раствора друг на друга и их структуру.

Благодаря наличию электрофильных и нуклеофильных центров молекулы АЦН могут ассоциироваться за счет различных функциональных групп. Теоретически были изучены кластеры, включающие от 2 до 13 молекул АЦН [3–6]. Было показано, что с увеличением количества молекул в кластере, он становится более стабильным. В [7] обнаружено, что в жидком АЦН возможно образование циклических ассоциатов из шести молекул.

Изучение структуры кристаллического АЦН при низких температурах методами нейтронографии показывает, что в одной из кристаллических модификаций реализуется антипараллельное расположение молекул [8], в другой – параллельное [9]. Отметим, что и в одной и в другой модификации, благодаря водородным связям N⋯H(Me), молекулы располагаются почти перпендикулярно друг к другу.

Структура жидкого *o*-ДХБ в области температур 293–368 К изучалась в [10]. На основе классической теории молекулярного рассеяния света (МРС) были рассчитаны изотермическая сжимаемость, внутреннее давление, радиальная и ориентационная функции корреляций молекул в указанном температурном интервале и показано, что локальная структура *o*-ДХБ определяется наличием в нем ортогональных (*T*-конфигураций) и стопочных (*S*-конфигураций) контактов бензольных колец, причем – последние являются преобладающими.

Моделирование структуры жидкого *o*-ДХБ методом классической молекулярной динамики [11] показало, что его структура определяется тенденцией к образованию динамического хлор-агрегата, включающего почти все молекулы модельной системы. Анализ взаимного расположения бензольных колец показал, что в ближайшем окружении молекул преобладают параллельные контакты.

Особенности строения индивидуальных жидкостей сохраняются и в растворах, но структура растворов усложняется. Это связано с тем, что, во-первых, флуктуации плотности и ориентации молекул в растворах имеют более сложный характер, чем в индивидуальных жидкостях, во-вторых – возникают флуктуации концентрации. Кроме того, с изменением концентрации компонентов структура раствора во многих случаях существенно изменяется.

Ранее нами был обнаружен ряд особенностей на концентрационных зависимостях физико-химических параметров в системах бинарных растворов хлорбензол–*o*-ДХБ и хлорбензол–*o*-хлортолуол, прослежена эволюция структуры этих растворов при изменении концентрации [12, 13]. Для корректной интерпретации экспериментальных данных было предпринято молекулярно-динамическое моделирование растворов и показано, что в структурировании растворов существенную роль играет хлор-агрегация [11, 13].

В данной работе в качестве объекта исследования выбрана система растворов (*x*)АЦН–(1 – *x*)*o*-ДХБ (*x* – мольная доля), в которой существенную роль могут играть донорно-акцепторные и диполь-дипольные взаимодействия. Изучены оптические, объемноупругие свойства и структура этих растворов. Проведен анализ упаковок АЦН и *o*-ДХБ в кристалле и выявлены структурообразующие контакты между молекулами, реализующиеся в конденсированном состоянии. Методом молекулярной динамики проведено моделирование структуры растворов и выявлена роль межмолекулярных взаимодействий разного типа при изменении концентрации растворов. Полученная информация важна для прогнозирования поведения изученных жидкостей в растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные методы. Параметры МРС (общий коэффициент светорассеяния R_0 и степень деполяризации Δ_U) измерялась при 298 К на приборе ФПС-3М с усовершенствованной системой регистрации и контроля интенсивности падающего и рассеянного излучений. Источником падающего излучения служил гелий-неоновый лазер ЛГ-75 ($\lambda = 632.8$ нм). Измерения проводились относительно бензола, для которого абсолютное значение общего коэффициента МРС $R_0 = 11.84 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ на длине волны 632.8 нм. Подробно методика измерений описана в [14]. Погрешность измерения R_0 и степени деполяризации Δ_U была 2.5 и 3% соответственно. Зная R_0 и Δ_U , были рассчитаны анизотропный R_α (рассеяние света на флуктуациях анизотропии поляризуемости молекул) и изотропной R_{is} (рассеяние света на флуктуациях плотности и концентрации) вклады в рассеяние. Для расчетов использовались формулы термодинамической теории светорассеяния:

$$R_\alpha = 13R_0\Delta_U/6(1 + \Delta_U),$$

$$R_{is} = R_0 - R_\alpha.$$

Плотность ρ измерялась пикнометрическим методом с точностью $\pm 4 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$. Молярный объем V_M и его избыточная часть V_M^E рассчитывались по формулам:

$$V_M = (x_1M_1 + x_2M_2)/\rho,$$

$$V_M^E = V_M - \left[\frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2} \right],$$

где M_1 и M_2 , ρ_1 и ρ_2 , x_1 и x_2 – молярные массы, плотности и мольные доли чистых компонентов.

Скорость ультразвука измерялась импульсным методом на частоте 5.5 МГц с точностью 0.1 м/с. Адиабатическая сжимаемость рассчитывалась по формуле Лапласа

$$\beta_S = 1/\rho v^2,$$

а избыточная адиабатическая сжимаемость – по формуле

$$\beta_S^E = \beta_S - (\varphi_1\beta_{1S} + \varphi_2\beta_{2S}),$$

где β_S – адиабатическая сжимаемость раствора, β_{1S} и β_{2S} – адиабатическая сжимаемость индивидуальных компонентов, φ_1 и φ_2 – их объемные доли.

Создание модельных систем для расчетов. Были выполнены расчеты для чистых компонентов и бинарных систем тех же концентраций, что и в эксперименте. Для создания исходной модельной ячейки для растворов сначала была создана ячейка из 100 молекул: для этого помещали в

ячейку необходимые количество молекул растворенного компонента и далее заполняли свободное пространство молекулами второго компонента до общего количества 100 молекул. После оптимизации геометрии малой ячейки, ее размыкали до размеров $3 \times 3 \times 3$ (2700 молекул) и оптимизировали размещение молекул при заданной экспериментальной плотности. Минимизацию энергии системы проводили с помощью программного пакета GROMACS методом скорейшего спуска до значений 10 кДж/(моль нм) с начальным шагом 0.01 нм. Ячейка для чистых компонентов состояла из 1000 молекул.

Получение молекулярно-динамических траекторий. Молекулярно-динамическое моделирование созданных модельных систем проводилось с использованием программного пакета GROMACS [15], параметры внутримолекулярных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий задавались потенциалом OPLS-AA [16]. Для учета кулоновского взаимодействия использовались значения зарядов на атомах из базы данных NIST <http://cccbdb.nist.gov/> [17] для АЦН – рассчитанные неэмпирически методом CCSD(T)/cc-pV(T+d)Z, для *o*-ДХБ – методом MP2/6-31G*. Моделирование проводили при наложении периодических граничных условий в NPT-ансамбле при температуре 298.0 К и давлении 1 атм. Для интегрирования уравнений движения использовали алгоритм leap-frog с уточнением значений после применения ограничений (sd) с шагом интегрирования 1 фс. Для поддержания постоянных температуры и давления использовали термостат Ноузе–Гувера и баростат Парринелло–Рамана. Для вычисления кулоновских взаимодействий использовался алгоритм PME (Particle-Mesh Ewald) с радиусом отсечения 10 Å. Радиус отсечения ван-дер-ваальсовых взаимодействий был 10 Å.

Для анализа были записаны молекулярно-динамические траектории длиной 500 пс с записью точек траектории каждые 0.5 пс.

Обработка траекторий. Для характеристики структуры *o*-ДХБ в чистом виде и в растворах были рассчитаны функции радиально-углового распределения $G(r, \theta)$ (ФРУР) расстояний между центрами масс бензольных колец молекул и углов между ними для каждой концентрации:

$$G(r, \theta) = \frac{1}{2\pi \frac{N}{V} r^2 \sin \theta \Delta r \Delta \theta} \times \sum_{i,j} \delta(r_{ij} - r) \delta(\theta_{ij} - \theta),$$

где r_{ij} – расстояние между центрами масс бензольных колец молекул i и j , θ_{ij} – угол между плоскостями бензольных колец; $\rho(r, \theta) = (N/V) 2\pi r^2 \sin \theta \Delta r \Delta \theta$ – числовая плотность молекул в сегменте, ограниченном расстоянием Δr и углом $\Delta \theta$.

ФРУР дает сведения о радиальных и угловых корреляциях в окружении молекул. Максимумы ФРУР отвечают наиболее вероятному взаимному расположению молекул. Анализ положения максимумов позволяет сделать выводы о локальной структуре жидкости (о ближайшем окружении молекул) и об агломерации молекул посредством специфических взаимодействий бензольных колец. ФРУР обычно используется для характеристики взаимного расположения анизотропных молекул: дискообразных или стержнеобразных.

Для характеристики гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий в растворах были получены функции радиального распределения расстояний (ФРР) между отдельными атомами, принадлежащими разным молекулам:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi \frac{N}{V} r^2 \Delta r} \sum_{i,j} \delta(r_{ij} - r),$$

где r_{ij} – расстояние между атомами, $\rho = (N/V) 4\pi r^2 \Delta r$ – числовая плотность молекул в интервале расстояний Δr . Для *o*-ДХБ ФРР была построена для расстояний между атомами хлора, для АЦН – для расстояний между атомами азота цианогруппы.

Анализ кристаллических упаковок. Из Кембриджского банка данных были выбраны данные по структуре кристаллов, в которых в качестве сокристаллизованного растворителя содержались молекулы *o*-ДХБ, или молекулы АЦН и соединения с атомами хлора в *орто*-положении в ароматическом кольце. Последний класс соединений особенно важен, поскольку дает прямую информацию о взаимном расположении молекул *o*-ДХБ и АЦН и реализованных контактах между ними; позволяет выявить характерные мотивы взаимного расположения молекул и виды межмолекулярных контактов между молекулами АЦН и *o*-ДХБ. Поскольку реализуемые в кристалле взаимные расположения молекул всегда соответствуют одному из минимумов потенциальной энергии системы, то полученные данные о кристаллических упаковках и межмолекулярных контактах использованы нами для верификации результатов моделирования и создания модели структурной организации растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные зависимости плотности ρ , скорости звука v и адиабатической сжимаемости β_s представлены на рис. 1а, 1б и в соответственно, а концентрационные зависимости избыточных молярного объема V_m^E и адиабатической сжимаемости β_s^E – на рис. 2а и 2б. Видно, что плотность плавно уменьшается с возрастанием мольной доли АЦН; скорость звука проходит через минимум

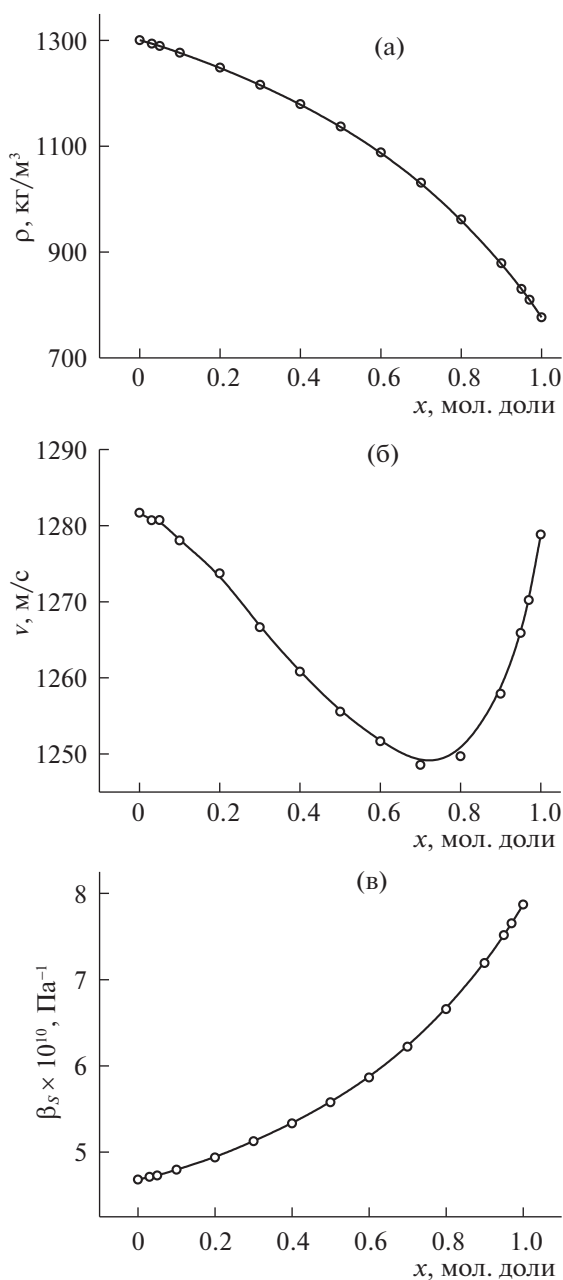


Рис. 1. Концентрационные зависимости плотности (а), скорости звука (б), адиабатической сжимаемости (в) для системы растворов ацетонитрил–*o*-дихлорбензол (x – мольная доля ацетонитрила).

при $x = 0.7$, а зависимость $\beta_s(x)$ меняет наклон при этой же концентрации. Во всей области концентраций V_m^E и β_s^E имеют большие отрицательные значения и проходят через минимум: V_m^E – в области концентраций 0.4–0.7, а β_s^E – при $x = 0.7$. Это указывает на наличие сильных гетеромолекулярных взаимодействий в этой системе растворов.

На рис. 3а представлена концентрационная зависимость степени деполяризации (Δ_U) изучен-

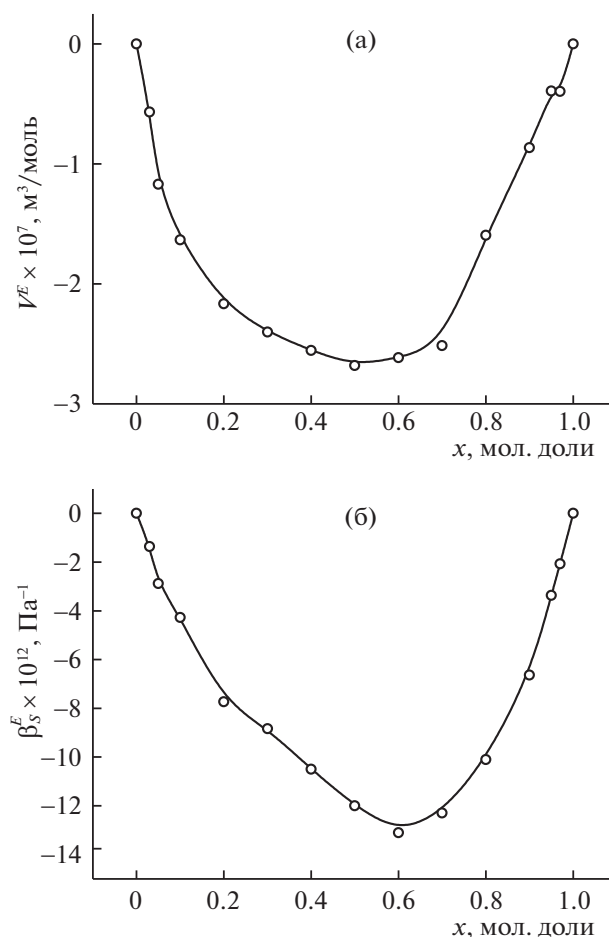


Рис. 2. Концентрационные зависимости избыточного молярного объема (а), избыточной адиабатической сжимаемости (б).

ных растворов. Наблюдается сложная немонотонная зависимость $\Delta_U(x)$: в области малых концентраций $0 < x < 0.05$ происходит резкое уменьшение Δ_U , перегиб на зависимости при $x = 0.05$, плавное уменьшение Δ_U в области концентраций $0.1 < x < 0.9$ и снова резкое уменьшение при $x > 0.9$. То есть, видны аномалии в области малых концентраций со стороны одного и другого компонентов. На рис. 3б представлены концентрационные зависимости общего коэффициента МРС (R_0), коэффициентов изотропной (R_{is}) и анизотропной (R_a) части рассеяния. Из этих графиков видно, что МРС в области концентраций $x = 0-0.55$ определяется анизотропным рассеянием, т.е. рассеянием на флуктуациях анизотропии поляризуемости молекул, которое обусловлено взаимной ориентацией молекул. Это короткоживущие неоднородности (пикосекундный диапазон), включающие две–три молекулы. При $x > 0.55$ МРС определяется изотропным рассеянием – рассеянием на флуктуациях плотности и концентрации (на агломератах и конгломера-

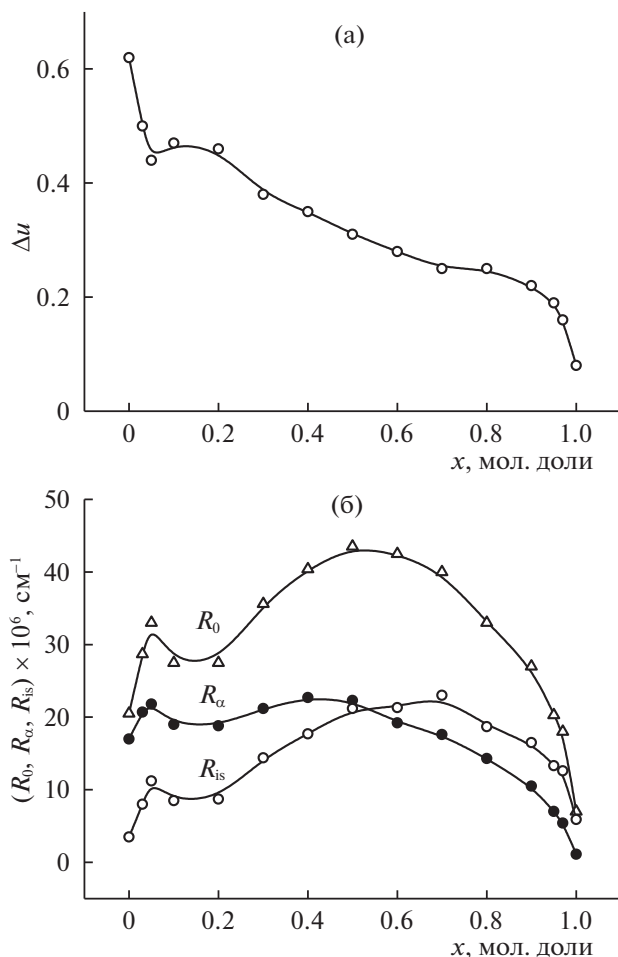


Рис. 3. Концентрационные зависимости степени деполаризации (а) и коэффициентов молекулярного рассеяния света (б).

тах). В области средних концентраций наблюдается максимум на анизотропном рассеянии при $x = 0.45$, а на изотропном – при $x = 0.7$.

Обнаруженное не монотонное поведение концентрационных зависимостей изученных физи-

ко-химических параметров указывает на существенную перестройку структуры растворов при изменении концентрации. Можно выделить три различающиеся по структуре интервала: 0–0.2, 0.2–0.9, 0.9–1.0. Для корректного описания структуры растворов в каждом интервале было выполнено молекулярно-динамическое моделирование растворов.

Ранее в [11] была исследована система контактов между атомами хлора в жидком *o*-ДХБ (галоген-агрегация). Используя геометрический критерий 4.35 Å для расстояний между атомами хлора было получено, что при данном критерии 99% молекул в *o*-ДХБ объединены в единый хлор-агрегат. Ниже, при анализе строения *o*-ДХБ в кристаллической фазе, будет показано, что контакты между атомами хлора дополнительно стабилизируются взаимодействиями между атомами хлора и π -системой бензольного кольца.

На рис. 4а приведена ФРУР для жидкого *o*-ДХБ. В области углов, близких к 0° , наблюдаются максимумы при 4–5, 7–8 и 10–12 Å. В области углов, близких к 90° , наблюдаются максимумы при 5–7 и 9–11 Å. Таким образом, в первой координационной сфере (4–7 Å) реализуются как параллельные, так и ортогональные контакты между молекулами, причем параллельные ориентации являются преобладающими. К такому же выводу пришли авторы [10], анализируя температурные зависимости ряда физико-химических параметров. Во второй координационной сфере и следующих – все конфигурации молекул равновероятны.

При образовании растворов наблюдается существенное изменение ориентации молекул *o*-ДХБ. Например, при $x = 0.5$ во всей области близких расстояний наблюдаются преимущественно перпендикулярные ориентации во взаимном расположении молекул *o*-ДХБ (рис. 4б). То есть, в растворах при добавлении АЦН в *o*-ДХБ происходит переориентация молекул *o*-ДХБ

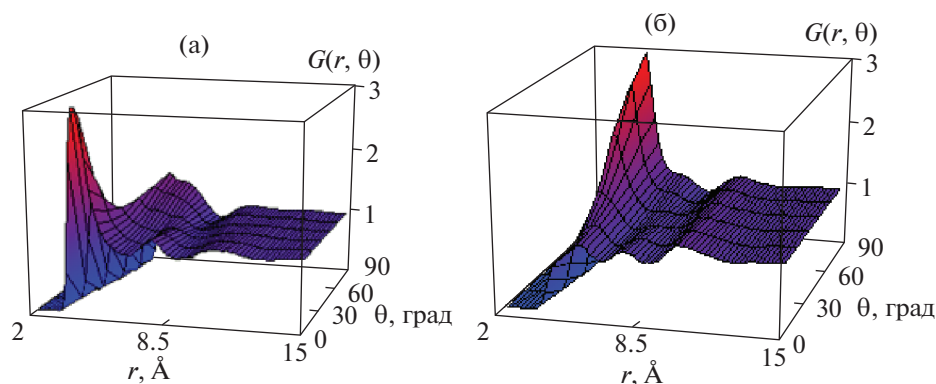


Рис. 4. Функция радиально-углового распределения $G(r, \theta)$ молекул *o*-дихлорбензола: в индивидуальном *o*-дихлорбензоле (а), в растворе при $x = 0.5$ (б).

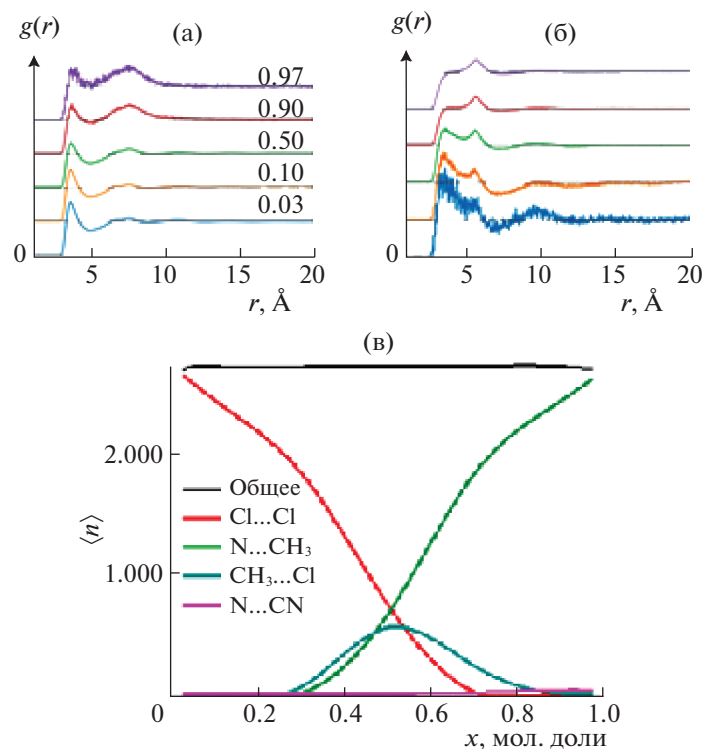


Рис. 5. Функция радиального распределения расстояний: между атомами хлора в *o*-дихлорбензоле (а), между атомами азота в ацетонитриле (б) (кривые для разных концентраций сдвинуты относительно друг друга по оси ординат на 1 Å). Концентрационная зависимость гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий (в).

от преимущественно параллельного расположения к перпендикулярному, что и является основной причиной преобладания анизотропного рассеяния и увеличения коэффициентов МРС в области концентраций $0 < x < 0.5$ (см. рис. 3б).

На рис. 5а представлены ФРР для расстояний между атомами хлора в растворах. В области концентраций $0 < x < 0.5$ вид ФРР меняется незначительно: при 4–5 Å функция имеет первый максимум, отражающий первую координационную сферу, и менее выраженный широкий максимум в области 7.5 Å. Однако при $x = 0.5$ можно отметить уменьшение высоты первого максимума, который с дальнейшим увеличением доли АЦН в системе уменьшается с одновременным увеличением высоты второго максимума, что соответствует агрегации сольватированных молекул *o*-ДХБ в разбавленных растворах.

На рис. 5б представлены ФРР для расстояний между атомами азота цианогруппы АЦН. Видно, что для индивидуального АЦН функция имеет “плечо” в области 4–5 Å и максимум при 6 Å. Существование на ФРР различных областей расстояний $N \cdots N$ в АЦН отражает разные варианты расположения молекул при разных межмолекулярных взаимодействиях: 1) линейное положение молекул (типа “голова-хвост”) с реализацией водородной связи $Me-C \equiv N \cdots Me-C \equiv N$, где рассто-

яние $N \cdots N$ порядка 6 Å; 2) расположение молекул при образовании водородной связи под углом друг к другу с расстоянием $N \cdots N$ порядка 5 Å, 3) антипараллельное расположение молекул при донорно-акцепторном взаимодействии цианогрупп с расстоянием между атомами азота порядка 4 Å.

В растворах вид ФРР изменяется и при $x = 0.5$ вместо “плеча” при 4–5 Å появляется максимум – такой же высоты, что и максимум при 6 Å. При дальнейшем уменьшении концентрации АЦН высота первого максимума (при 4–5 Å) увеличивается, а второго (при 6–7 Å) уменьшается. При $x = 0.03$ вместо второго максимума появляется “плечо”, которое связано как с наличием линейных водородных связей, так и с существованием пространственного разделения молекул АЦН. Поскольку расстояние между атомами азота отражает разную ориентацию молекул, то можно сделать вывод об изменении характера взаимного расположения молекул АЦН в индивидуальной жидкости и в растворах. В интервале $0.03 < x < 0.5$ на ФРР $N \cdots N$ проявляется область корреляции при 10 Å, которая наиболее заметна при $x = 0.03$. Наличие таких корреляций может быть связано с образованием кластеров из сольватированных молекул АЦН.

При $x = 0.5$ происходит существенное изменение локальной структуры *o*-ДХБ по сравнению с

индивидуальной жидкостью: на ФРУР наблюдается преобладание перпендикулярных ориентаций над параллельными (см. рис. 4б и 4а). Таким образом, добавление АЦН в *o*-ДХБ приводит к переориентации молекул *o*-ДХБ. Мы отмечаем появление на ФРУР корреляций в области 10 Å. Сопоставляя с ФРР (см. рис. 5б), мы можем предположить, что корреляции в области 10 Å при $x = 0.5$ обусловлены взаимным расположением молекул *o*-ДХБ и АЦН.

Следует отметить, что в ранее исследованных нами бинарных системах, в которых оба компонента были ароматическими жидкостями (бензол–толуол, бензол–хлорбензол, хлорбензол–*o*-хлортолуол), при $x = 0.5$ каждый из компонентов сохранял свои индивидуальные особенности в растворе. ФРУР и ФРР для отдельного компонента в растворе выглядела как ФРУР для индивидуальной жидкости. Однако в исследуемой нами системе АЦН–*o*-ДХБ компоненты отличаются по своим молекулярным свойствам, и при $x = 0.5$ корреляционные функции компонентов раствора отличаются от их вида для индивидуальных жидкостей. Такие отличия свидетельствуют о сильном влиянии компонентов друг на друга, что может происходить только вследствие гетеромолекулярных взаимодействий, наиболее сильно проявляющихся в области эквимольных концентраций. На наличие сильных гетеромолекулярных взаимодействий указывает отрицательное отклонение от идеальности изученных растворов и большие величины избыточных молярного объема и адиабатической сжимаемости (см. рис. 2а и 2б).

Был проведен анализ гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий в растворе (рис. 5в). Гетеромолекулярные взаимодействия Cl...Me между молекулами *o*-ДХБ и АЦН проявляются в области концентраций $0.2 < x < 0.9$. При $0.2 < x < 0.45$ гетеромолекулярные контакты Cl...Me преобладают над контактами N...Me в АЦН. При $0.55 < x < 0.9$ количество гетеромолекулярных контактов Cl...Me превышает количество контактов Cl...Cl в *o*-ДХБ. В области концентраций $0.45 < x < 0.55$ в растворах присутствуют гомо- и гетеромолекулярные агломераты.

Результаты моделирования растворов мы дополнили анализом кристаллических упаковок соединений из Кембриджского банка данных <https://www.ccdc.cam.ac.uk/> [18], которые: 1) содержали молекулы *o*-ДХБ в качестве сокристаллизованного растворителя, 2) содержали сокристаллизованные: молекулы АЦН и *o*-ДХБ, или АЦН и соединения с атомами хлора в *ortho*-положении в ароматическом кольце. Последний класс соединений был особенно важен, поскольку давал прямую информацию о наиболее вероятном положении молекул *o*-ДХБ и АЦН, так как реали-

зуемые в кристалле взаимные расположения молекул всегда соответствуют одному из минимумов потенциальной энергии системы.

Анализ упаковок кристаллов, содержащих молекулы *o*-ДХБ без примесей других веществ или в качестве сокристаллизованного растворителя, показывает, что, как правило, молекулы *o*-ДХБ в кристалле объединены с образованием бесконечных хлор-агрегатов разного строения (рис. 6а, 6б). В кристаллах можно выделить два основных вида контактов между атомами хлора при хлор-агрегации: 1) атомы хлора направлены “навстречу” друг другу, что приводит к образованию centrosymmetric димера (рис. 6в); 2) короткие контакты между атомами хлора стабилизированы взаимодействиями между атомами хлора и атомами углерода π -системы бензольного кольца (рис. 6а, 6б, 6г). При этом атом хлора может выступать как в качестве нуклеофильного агента, координируя атом водорода связи C–H, так и проявлять электрофильные свойства, взаимодействуя с π -системой бензольного кольца. Контакты первого вида приводят к образованию “рыхлых” (неплотных) областей в кристалле, а контакты второго вида – к образованию плотных областей в кристалле, стабилизированных большим количеством невалентных контактов.

Анализ кристаллических упаковок сокристаллизованных молекул АЦН и *o*-ДХБ, или молекул, содержащих *o*-дихлорбензольный фрагмент, показывает, что в кристалле молекулы АЦН и *o*-дихлорбензольные фрагменты других молекул находятся рядом, при этом атомы хлора координируют метильную группу АЦН и/или атом углерода цианогруппы (рис. 7). Анализ также показал, что при возникновении невалентных контактов между АЦН и *ortho*-дихлорбензольными группами последние в кристалле взаимно расположены менее плотно (см. рис. 6в). В кристаллах гомомолекулярная ассоциация молекул АЦН, как правило, отсутствует. Как исключение можно привести пример кристаллической структуры RIZWIN (см. рис. 7в), в которой молекулы АЦН и *o*-ДХБ присутствуют в качестве сокристаллизованных растворителей, где обнаружена водородная связь N...Me между двумя молекулами АЦН (с расстоянием N...N 4.5 Å). Однако и в этом случае протяженные агломераты из молекул АЦН не образуются.

Согласно проведенному нами анализу кристаллических структур в структуре *o*-ДХБ можно выделить области меньшей плотности, образованные направленными контактами Cl...Cl, и области большей плотности, в которых контакты Cl...Cl стабилизированы взаимодействием Cl... π -система бензольного кольца. Сокристаллизованные молекулы АЦН попадают в области меньшей плотности и встраиваются в систему невалентных

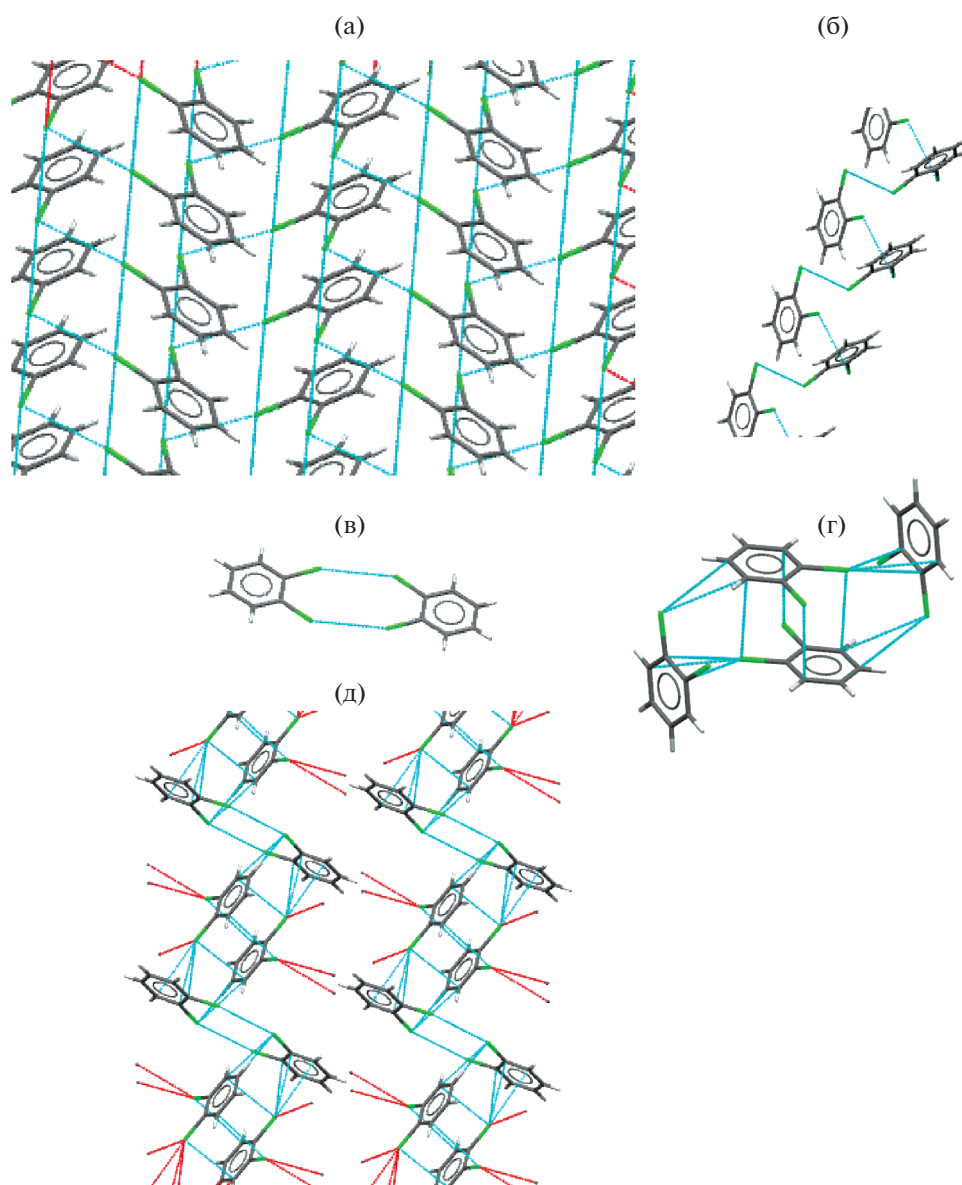


Рис. 6. Расположение молекул *o*-дихлорбензола в кристаллических структурах: бесконечный хлор-агрегат в кристаллах *o*-дихлорбензола (а) (фрагмент кристаллической упаковки АВУМІТ); цепочечный хлор-агрегат из молекул *o*-дихлорбензола в кристаллической структуре VIZPOK (б); образование центросимметричного димера из молекул *o*-дихлорбензола, приводящего к образованию менее плотных (рыхлых) областей в структуре (в); взаимодействия хлор...π-система бензольного кольца, приводящие к образованию более плотных областей в кристалле (г); фрагмент упаковки кристаллической структуры UNUVEZ (д), где реализуются два вида расположения молекул – более плотное (г) и менее плотное (д).

контактов посредством взаимодействий $\text{Cl}\cdots\text{Me}$, $\text{N}\cdots\text{H}(\text{C}_{\text{аром}})$. Можно предположить, что характерные мотивы взаимного расположения молекул *o*-ДХБ и АЦН сохраняются и в жидкой фазе. При образовании растворов молекулы АЦН также могут попадать в области меньшей плотности и встраиваться в систему невалентных контактов. Это приводит к переориентации молекул *o*-ДХБ, что мы и наблюдаем по данным моделирования и МРС.

Малый размер, малая поляризуемость и большой дипольный момент молекулы АЦН способствует тому, что в конденсированном состоянии при сближении молекул сближаются и одноименные заряды, поэтому силы притяжения между молекулами слабые, о чем свидетельствуют низкие температуры плавления и кипения АЦН (-44 и 80°C , соответственно). С другой стороны, наличие слабых водородных связей $\text{N}\cdots\text{H}(\text{C}_{\text{аром}})$ (согласно данным ИК-спектроскопии) обеспе-

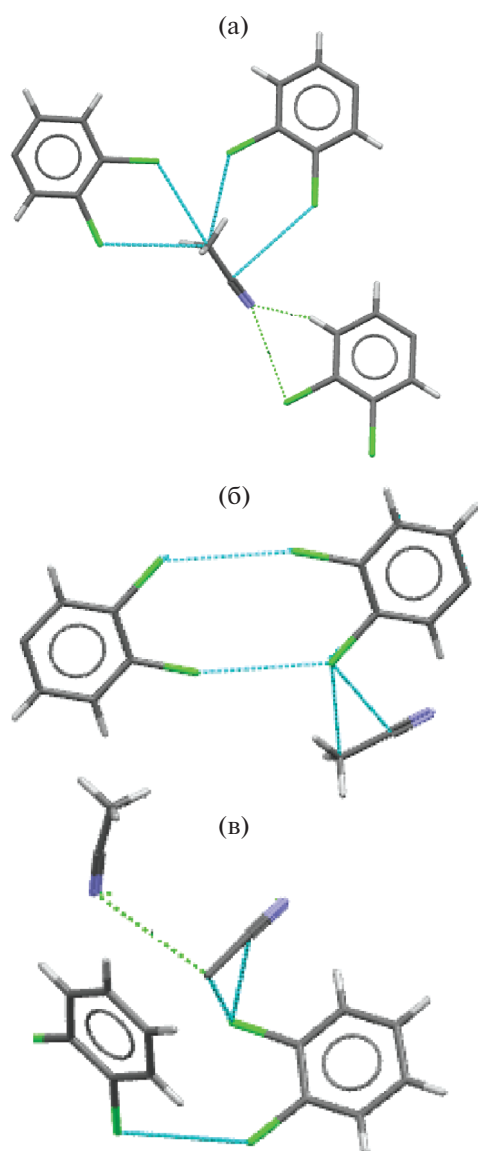


Рис. 7. Взаимное расположение в кристалле молекул ацетонитрила и молекул, имеющих атомы хлора в *орто*-положении в бензольном кольце. Кристаллические структуры MAGLOW (а), KUNBIF (б), RIZWIN (в) [18].

чивает достаточно большой интервал существования жидкой фазы (120° , что сравнимо с жидкой водой). Существование таких направленных взаимодействий приводит к тому, что структура жидкого АЦН достаточно рыхлая и в ней нет плотных областей. Попадание *о*-ДХБ в АЦН приводит к уменьшению взаимного отталкивания молекул АЦН и образованию более стабильных плотных областей в растворах.

Таким образом, полученные экспериментальные данные и результаты моделирования позволили в системе растворов АН–*о*-ДХБ выделить три различающиеся по структуре интервала 0–

0.2, 0.2–0.9, 0.9–1.0 и описать особенности структуры в каждом интервале.

В интервале $0 < x < 0.2$ происходит сольватация молекул АЦН, которая сопровождается локальной переориентацией молекул *о*-ДХБ от преимущественно параллельных к перпендикулярным ориентациям. Сольватация молекул АЦН сопровождается процессами попадания молекул АЦН в менее плотные области структуры *о*-ДХБ и встраивания молекул АЦН с систему невалентных контактов в *о*-ДХБ. При $0 \leq x \leq 0.05$ существует протяженный агломерат из молекул *о*-ДХБ с встроенными в него молекулами АЦН. При $x = 0.05$, соответствующей максимуму коэффициентов МРС, происходит распад этого протяженного агломерата на более мелкие, что в области $0.05 < x < 0.2$ приводит к уменьшению коэффициентов МРС.

В интервале $0.2 < x < 0.9$ проявляется максимальная неоднородность растворов. В этом интервале существенную роль играют как взаимодействия между молекулами одного сорта, так и гетеромолекулярные взаимодействия. При $x < 0.5$ происходит переориентация молекул *о*-ДХБ, при $0.25 < x < 0.45$ гетеромолекулярные взаимодействия преобладают над взаимодействиями $N \cdots Me$ в АЦН, а при $0.55 < x < 0.9$ доля гетеромолекулярных взаимодействий выше, чем контактов $Cl \cdots Cl$ в *о*-ДХБ. Таким образом, в концентрационном интервале $0.2 < x < 0.9$ в растворах присутствуют гомомолекулярные и гетеромолекулярные агломераты из молекул *о*-ДХБ и АЦН.

В интервале $0.9 < x < 1$ происходит сольватация молекул *о*-ДХБ. Структура АЦН сохраняется (см. рис. 5б, ФРР для расстояний азот–азот). Механизм сольватации другой, *о*-ДХБ слабо влияет на структуру АЦН.

Авторы выражают благодарность Л.В. Ланшиной за критическое обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suh S.-E., Chenoweth D.M. // Org. Lett. 2016. V. 18. № 16. P. 4080.
2. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1197.
3. Defranceschi M., Peetersb D., Mathieua D. et al. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1993. V. 287. P. 153.
4. Siebers J.G., Buck U., Beu T.A. // Chem. Phys. 1998. V. 239. P. 549.
5. Alberti M., Amat A., De Angelis F., Pirani F. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. № 23. P. 7065.
6. Nigam S., Majumder C. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 214307.
7. Грибов Л.А., Новаков И.Л., Павлюченко А.И. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 5. С. 816.
8. Barrow M.J. // Acta Crystallogr. 1981. V. B37. P. 2239.

9. *Torrie V.H., Powell V.M.* // Mol. Phys. 1992. V. 75. № 3. P. 613.
10. *Каргин И.Д., Ланишина Л.В., Абрамович А.И.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. С. 1737.
11. *Алексеев Е.С., Богдан Т.В.* // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 8. С. 1664.
12. *Абрамович А.И., Ланишина Л.В., Каргин И.Д.* // Russ. Chem. Bull. V. 66. № 5. P. 828.
13. *Абрамович А.И., Алексеев Е.С., Богдан Т.В., Ланишина Л.В.* // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 4. С. 686.
14. *Ланишина Л.В., Абрамович А.И.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 2. С. 187.
15. *Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R.* // Comp. Phys. Comm. 1995. V. 91. P. 43.
16. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11225.
17. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase National Institute of Standards and Technology. <http://cccbdb.nist.gov/>
18. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>