

УДК 546.26-162

**РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ФОРМИРОВАНИИ
СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ "ХОЗЯИН—ГОСТЬ"
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ФТОРИДА ГРАФИТА**

© 2009 Д.В. Пинаков*, Н.И. Алферова, Г.Н. Чехова, Ю.В. Шубин

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 21 июня 2008 г.

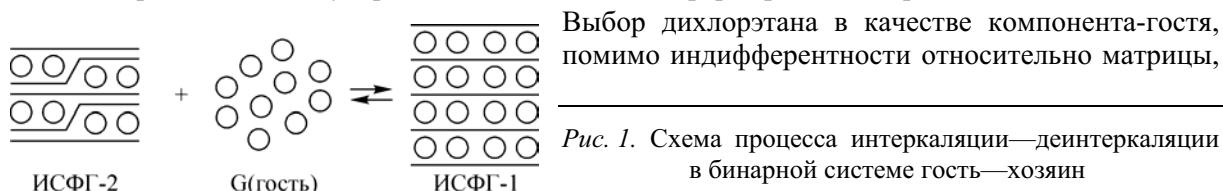
С помощью методов ДТА, РФА, ИК спектроскопии изучены свойства интеркалированных соединений фторидов графита с легколетучими полярными компонентами-гостями. Показана роль межмолекулярных взаимодействий типа "гость—хозяин" и "хозяин—хозяин" в формировании слоистых соединений включения на основе полимерных матриц разной степени фторирования.

Ключевые слова: интеркалированные соединения фторированного графита, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, межмолекулярные взаимодействия.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов получения, исследование свойств и поиск новых областей применения фторидов графита относятся к одному из интенсивно развивающихся направлений химии углерода. Слоистые соединения включения на основе фторированного графита (ИСФГ) общей формулы $(C_2F_xHal_z \cdot yG)_n$, где $(C_2F_xHal_z)_n$ — матрица компонента-хозяина, G — компонент-гость, y и z — стехиометрические коэффициенты, впервые синтезированные в начале 70-х годов в Институте неорганической химии СО РАН [1], помимо научного интереса для клатратной химии, могут найти практическое приложение при решении экологических задач, а также для получения функциональных углеродных материалов, например, расширенного графита и металлокомпозитов [2].

По имеющимся в литературе данным, исследования свойств ИСФГ проведены в основном для соединений на основе высокофторированных матриц ($x = 0,9—1,0$). Между тем степень фторирования полимерной матрицы-хозяина должна влиять на строение фторграфитового слоя и, как следствие, на физико-химические свойства соединений на их основе. Последнее показано нами на примере ИСФГ с ацетонитрилом и хлороформом [3—6]. Цель настоящего исследования состояла в получении новых данных и сравнении их с имеющимися количественными результатами по свойствам соединений включения фторированного графита с органическими молекулами-гостями разной природы, размера и симметрии, что, в свою очередь, позволило бы выяснить роль межмолекулярных взаимодействий в формировании строения этих соединений.



* E-mail: graphite@ngs.ru

обусловлен возможностью установления равновесия в рамках бинарной системы гость—хозяин (рис. 1) за 3—15 ч (при обычных температурах).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез "первичных" (базовых) соединений — интеркалированных соединений фторированного графита с ацетонитрилом второй ступени заполнения (ИСФГ-2) — проводили ранее в несколько стадий [3, 7]: получение соединений с компонентами окислительной среды и последующей заменой их на бром и ацетонитрил. Глубина окисления графита зависела от концентрации BrF_3 и времени выдерживания графита в окислительной среде [3]. Составы базовых соединений с ацетонитрилом (y_2) по результатам элементного и гравиметрического анализов представлены в табл. 1. Здесь же приведены данные по стехиометрии ИСФГ-1 с ацетонитрилом, а также данные для ИСФГ-1 и ИСФГ-2 с хлороформом. Синтез соединений включения с дихлорэтаном проводили аналогично синтезу ИСФГ с хлороформом [5] известным в клатратной химии способом замены одного гостя другим [8], использованного впервые применительно к соединениям фторированного графита авторами сообщения [9]. Контроль полноты замены одного гостя другим осуществляли методом ИК спектроскопии. Составы синтезированных соединений второй ступени с дихлорэтаном согласно элементному анализу представлены в табл. 1, здесь же приведены стехиометрические коэффициенты для ИСФГ-1 (y_1), полученные изопиестическим способом по методике, детально описанной в работе [5], с использованием навесок ИСФГ-2 с дихлорэтаном (рис. 2).

ИК спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Образцы соединений второй ступени для снятия спектров готовили по стандартной методике прессованием навесок (3 мг) в таблетки с KBr (или получением суспензии во фторированном и вазелиновом маслах).

Рентгенофазовый анализ. При проведении рентгенофазового анализа дифрактограммы образцов снимали при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, детектор сцинтиляционный с амплитудной дискриминацией). Регистрацию проводили в пошаговом режиме в диапазоне углов 20° от 5 до 55°. Кюветы с ИСФГ-1 изолировали тефлоновой пленкой толщиной 5 мкм; ИСФГ-2 с целью исключения фона от материала кюветы помещали на подложку из монокристаллического кремния. Во всех случаях плоскости текстурированных частиц образцов ИСФГ ориентировали параллельно плоскости кюветы. Можно было ожидать, что в таких условиях съемки на дифрактограммах будут фиксироваться в основном базальные рефлексы, характерные для соединений со слоистым типом структуры [10, 11]. Как показала последующая расшифровка дифрактограмм, в нашем случае фиксировались только базальные рефлексы с индексами 00l. При

Таблица 1

Состав синтезированных соединений общей формулы $\text{C}_2\text{F}_x\text{Br}_{0,01}\cdot y\text{G}$

G (гость)	y^*	Матрица $\text{C}_2\text{F}_x\text{Br}_{0,01}$ (хозяин)			
		$x_1 = 0,92 \pm 0,01$	$x_2 = 0,87 \pm 0,01$	$x_3 = 0,69 \pm 0,01$	$x_4 = 0,49 \pm 0,01$
CH_3CN [3]	y_1	0,285	0,283	0,240	0,174
	y_2	0,136	0,136	0,112	0,084
CHCl_3 [5]	y_1	0,204	0,205	0,181	0,139
	y_2	0,088	0,088	0,080	0,064
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	y_1	0,222	0,219	0,189	0,153
	y_2	0,085	0,089	0,076	0,069

* y_1 — мольное отношение гость/хозяин ($\pm 0,009$) для соединений первой ступени заполнения, y_2 ($\pm 0,006$) — для ИСФГ второй ступени заполнения.

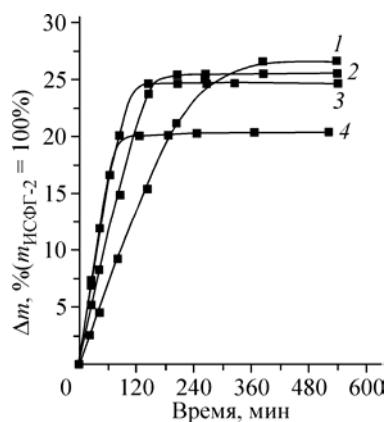


Рис. 2. Кривые насыщения ИСФГ-2 дихлорэтаном для матриц с $x = 0,92$ (1), 0,87 (2), 0,69 (3), 0,49 (4) при $25,0 \pm 0,5$ °C ($P_{C_2H_4Cl_2} \approx 10,6$ кПа)

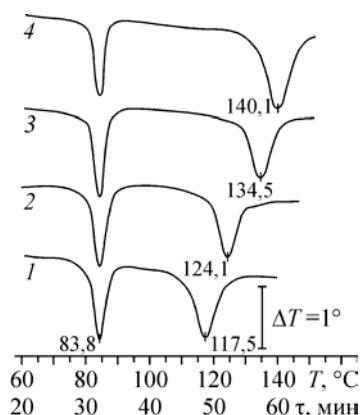


Рис. 3. Кривые нагревания (ДТА) интеркалированных соединений первой ступени с дихлорэтаном на основе матриц с $x = 0,92$ (1), 0,87 (2), 0,69 (3), 0,49 (4); 83,8 °C — температура кипения компонента-гостя

этом на дифрактограммах соединений присутствовало 4—6 рефлексов, как правило, уширенные для ИСФГ-2 и узкие интенсивные для ИСФГ-1. Для соединений с ацетонитрилом были проведены дополнительные съемки дифрактограмм на образцах, выдержаных в закрытом боксе (и эксикаторе с P_2O_5) в течение длительного времени после их получения из ИСФГ-1.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) использовали для определения температур разложения ИСФГ первой ступени. Измерения выполнены на установке, детально описанной в работах [3, 4], позволяющей фиксировать с большой чувствительностью тепловые эффекты в широком интервале температур. Скорость линейного нагрева 3,2 град./мин. Величина навесок ИСФГ-1 составляла 30—35 мг. Точность измерения температур обратимых фазовых переходов $\pm 0,4$ °C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены кривые нагревания ИСФГ-1 с дихлорэтаном, полученные методом ДТА. Данные этого метода свидетельствуют об общем для ИСФГ с изученными молекулами-гостями свойстве — увеличении термической устойчивости соединений первой ступени при уменьшении степени фторирования матрицы для фиксированного гостя (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость свойств интеркалированных соединений фторированного графита первой (ИСФГ-1) и второй (ИСФГ-2) ступеней заполнения от степени фторирования матрицы (x)

G (гость)	Свойства ИСФГ	Матрица $C_2F_xBr_{0,01}$ (хозяин)			
		$x = 0,92$	$x = 0,87$	$x = 0,69$	$x = 0,49$
Ацетонитрил [3]	$T_{разл.}$, °C	ИСФГ-1 100,5	102,1	108,9	114,5
	I_c , Å	ИСФГ-2 $15,52 \pm 0,05$	$15,47 \pm 0,13$	$14,98 \pm 0,12$	$14,53 \pm 0,06$
Хлороформ [5]	$T_{разл.}$, °C	ИСФГ-1 97,5	102,7	115,0	121,1
	I_c , Å	ИСФГ-2 $16,05 \pm 0,14$	$15,94 \pm 0,13$	$15,40 \pm 0,14$	$15,05 \pm 0,12$
Дихлорэтан	$T_{разл.}$, °C	ИСФГ-1 117,5	124,1	134,5	140,1
	I_c , Å	ИСФГ-2 $16,21 \pm 0,14$	$15,98 \pm 0,13$	$15,61 \pm 0,13$	$15,20 \pm 0,12$
		ИСФГ-1 $10,22 \pm 0,02$	$10,14 \pm 0,03$	$9,99 \pm 0,02$	$9,80 \pm 0,05$

Рис. 4. Дифрактограммы соединений фторированного графита с ацетонитрилом первой (а) и второй (б) ступеней заполнения на основе матриц с $x = 0,92$ (1), 0,87 (2), 0,69 (3), 0,49 (4)

Для объяснения выявленной закономерности был привлечен метод рентгенофазового анализа. На рис. 4 представлены дифрактограммы для соединений первой и второй ступени с CH_3CN . Обработка дифрактограмм показала присутствие рефлексов, положения которых близки к расчетным значениям d_{00l} . Это наблюдалось как для образцов соединений второй ступени, полу-

ченных после частичной деинтеркаляции ИСФГ-1 (высушивание газообразным азотом до постоянного веса с последующим выдерживанием в эксикаторе в течение трех месяцев), так и для соединений первой ступени (выдержаных под слоем жидкого гостя для установления равновесного состояния в течение 50 ч). Рефлексы на дифрактограммах образцов соединений первой ступени для всех изученных матриц имели малую ширину (0,2 град. на полувысоте) и высокую интенсивность, что указывало на высокую упорядоченность слоев вдоль оси с кристаллитов (перпендикулярно слоям матрицы). Рефлексы соединений второй ступени (см. рис. 4, б) имели более сглаженную форму, что говорило о меньшей упорядоченности этих соединений по сравнению с соединениями первой ступени. В отличие от работ [3, 12] на дифрактограммах образцов ИСФГ-2 на основе матриц с $x = 0,92, 0,87$ и 0,69 присутствовали рефлексы и в области малых углов. Отвечающие им межплоскостные расстояния (d) были в той или иной мере кратны остальным d_{00l} (табл. 3), т.е. представляли собой рефлексы 001, и в пределах ошибки измерений совпадали с периодами идентичности ИСФГ-2 вдоль оси c (I_c), рассчитанными по всем значениям межплоскостных расстояний наблюдаемых рефлексов 00 l (см. табл. 3). Это свидетельствовало о том, что наблюдаемые на дифрактограмме рефлексы для ИСФГ-2 являются базальными. Согласно полученному набору d_{00l} чередование слоев в ИСФГ-2 осуществляется по типу **ABB** (гость—хозяин—хозяин), предложенному ранее [13] для соединений включения второй ступени графита и для ИСФГ-2 [12] — на основании логических построений, касающихся в основном механизма процесса деинтеркаляции ИСФГ-1. Структурные характеристики соединений фторированного графита с ацетонитрилом первой ступени заполнения представлены в табл. 4. Чередование слоев в этом случае осуществляется по типу **AB** (гость—хозяин) [12]. Из приведенных в табл. 3 и 4 данных следует, что периоды идентичности для соединений первой ступени при понижении x от 0,92 до 0,49 уменьшаются на $\approx 0,4 \text{ \AA}$, для соедине-

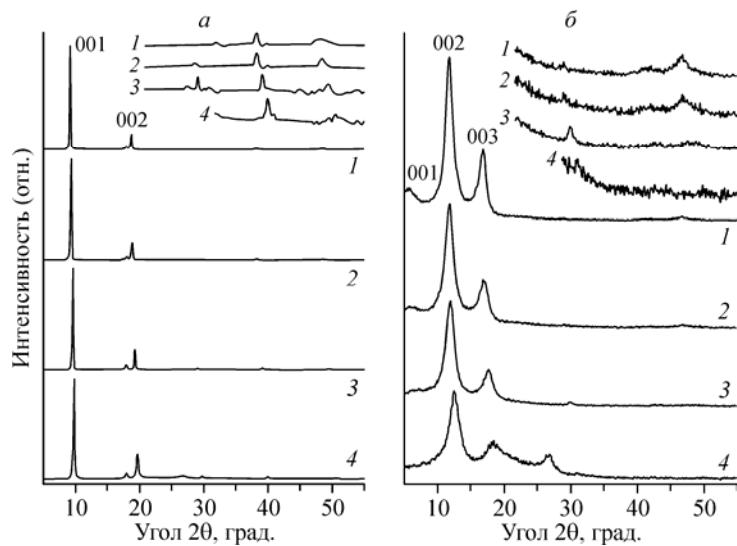


Таблица 3

Значения межплоскостных расстояний (d_{00l}), кристаллографические индексы (00 l) и периоды идентичности (I_c) для ИСФГ-2 с ацетонитрилом на основе матриц разной степени фторирования (x)

x	$d_{00l}, \text{\AA}$						$I_c, \text{\AA}^*$
	001	002	003	005	007	008	
0,92	15,5	7,56	5,28	3,09	2,20	1,95	$15,52 \pm 0,05$
0,87	15,5	7,56	5,25	3,08	—	1,95	$15,47 \pm 0,13$
0,69	15,0	7,44	5,04	2,99	—	1,87	$14,98 \pm 0,12$
0,49	—	7,28	4,85	2,89	—	1,82	$14,53 \pm 0,06$

* Ошибки с 90%-й вероятностью здесь и далее рассчитаны по формуле $\Delta I_c = I_c \cdot \text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta$. В нашем случае $\Delta\theta = 0,05—0,08$ для ИСФГ-1 и $\Delta\theta = 0,08—0,20$ для ИСФГ-2. Значения θ выбирали для рефлексов из области углов $2\theta \approx 40—50^\circ$.

Таблица 4

Значения межплоскостных расстояний (d_{00l}), кристаллографические индексы ($00l$) и периоды идентичности (I_c) для ИСФГ-1 с ацетонитрилом на основе матриц разной степени фторирования (x)

x	$d_{00l}, \text{ \AA}$					$I_c, \text{ \AA}^*$
	001	002	003	004	005	
0,92	9,50	4,75	—	2,36	1,89	$9,47 \pm 0,02$
0,87	9,41	4,72	3,13	2,36	1,88	$9,42 \pm 0,02$
0,69	9,21	4,62	3,07	2,30	1,84	$9,21 \pm 0,02$
0,49	9,03	4,52	3,01	2,26	1,80	$9,03 \pm 0,02$

* См. сноска к табл. 3.

пакета хозяина [11]) и слоевого пакета гостя, представленным в табл. 5. Если первые величины отличаются друг от друга довольно значительно и заметно уменьшаются по мере уменьшения x , то среднее (из четырех) значение величины слоевого пакета гостя ($3,44 \pm 0,07 \text{ \AA}$) в пределах ошибки эксперимента близко к удвоенному радиусу атома углерода [14], что, по-видимому, может быть следствием однотипного расположения молекул-гостей относительно слоев матриц, отличающихся содержанием фтора (x).

Обработка дифрактограмм, полученных для ИСФГ-1 и ИСФГ-2 с другими изученными молекулами-гостями, показала зависимость периодов идентичности как от размера внедренной молекулы (наименьший для ацетонитрила, наибольший для дихлорэтана при фиксированном x), так и от степени фторирования матрицы (см. табл. 2). Сопоставление величин гостевых пакетов с размерами молекул гостей свидетельствует о том, что укладка гостевой и хозяйской подсистем, как и в случае ИСФГ с ацетонитрилом, осуществляется не на уровне простого суммирования ван-дер-ваальсовых размеров фрагментов матрицы и внедренных молекул, а по принципу плотнейшей упаковки [14] молекул гостей во впадины неоднородного рельефа матричного слоя. Анализ полученных данных свидетельствует о таком расположении включенного компонента в межслоевом пространстве, которое обеспечивает наибольшее число контактов с фрагментами матрицы (рис. 5). Так, толщина слоевого пакета гостя для соединений фторированного графита на основе матрицы с $x = 0,92$ составляет $3,9$ и $4,2 \text{ \AA}$ для хлороформа и дихлорэтана, что заметно меньше эффективного диаметра их молекул в свободном состоянии ($4,7 \text{ \AA}$ для обеих молекул). Как отмечалось ранее [3, 15] и показано в настоящей работе, эффективная толщина слоевого пакета в случае соединений с ацетонитрилом совпадает с размером атома углерода ($3,44/2 = 1,72 \text{ \AA}$ [14]).

В пользу предлагаемой модели (см. рис. 5) свидетельствуют также результаты по стехиометрии (см. табл. 1) и термической устойчивости (см. табл. 2). Уменьшение количества внедренного компонента по мере уменьшения содержания фтора в матрице, сопровождающееся уменьшением периодов идентичности, приводит к возрастанию роли межмолекулярного взаимодействия типа "хозяин—хозяин" и, как следствие, к увеличению устойчивости ИСФГ-1 для одного и того же гостя. Для соединений с разными гостями на основе одной и той же матрицы

наблюдаются рост термической устойчивости по мере увеличения размера молекулы-гостя, что может быть следствием

Таблица 5

Эффективная толщина слоя хозяина и слоя гостя для ИСФГ с ацетонитрилом

x	Слоевой пакет матрицы, \AA	Слоевой пакет гостя, \AA
0,92	$6,05 \pm 0,07$	$3,42 \pm 0,09$
0,87	$6,05 \pm 0,15$	$3,37 \pm 0,17$
0,69	$5,77 \pm 0,14$	$3,44 \pm 0,16$
0,49	$5,50 \pm 0,08$	$3,53 \pm 0,10$

ний второй ступени — на $\approx 1,0 \text{ \AA}$. Сравнение структурных характеристик ИСФГ с ацетонитрилом первой и второй ступеней заполнения (см. табл. 3, 4) приводит к эффективным величинам для слоя матрицы (слоевого

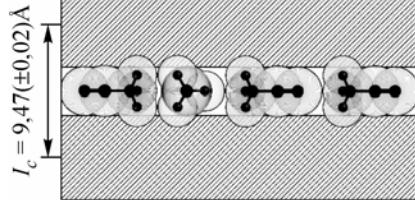


Рис. 5. Расположение молекул ацетонитрила между слоями матрицы в интеркалированном соединении первой ступени на основе фторированной матрицы с $x \approx 0,9$

Таблица 6

Сравнение частот поглощения молекул-гостей в жидком и включенном в матрицы $(C_2F_xBr_{0,01})_n$ состояниях

G (гость)	Полосы поглощения жидкого гостя, см^{-1}		Полосы поглощения гостя в матрицах $(C_2F_xBr_{0,01})_n$, см^{-1}				Изменение волнового числа, см^{-1}
	колебание	частота	$x = 0,92$	$x = 0,87$	$x = 0,69$	$x = 0,49$	
CH_3CN	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	2253,9	2253,4	2253,0	2252,9	2250,9	1—3
	δ_{CH_3}	749,3	773,5	772,5	769,0	775,4	20—26
			724,9	719,4	743,6	742,5	6—30
CHCl_3	$\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$	757,5	756,3	756,0	755,1	753,2	1—5
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$	2958,1	2960,1	2961,1	2961,6	2962,0	2—4
	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$	881,8	879,5	879,3	880,4	877,4	2—5
	$\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$	711,1	709,7	709,2	709,0	707,7	1—3

возрастания роли взаимодействия типа "гость—хозяин" [16]. Предлагаемой модели плотнейшей упаковки молекул-гостей и матрицы (см. рис. 5) не противоречат также спектроскопические исследования. Детальное рассмотрение спектроскопических данных показывает, что ИК спектры ИСФГ — не простое наложение полос поглощения матрицы и молекул-гостей, как принято считать в литературных источниках [2, 17, 18]. Из приведенных в табл. 6 данных по сравнению основных частот колебаний жидкого гостя и гостя, включенного в матрицу, можно отметить следующее. Валентные колебания связей углерод—гетероатом $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}-\text{Cl}$, а также деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ дихлорэтана сдвигаются в низкочастотную область с изменением волнового числа на $1—5 \text{ см}^{-1}$ (сдвиг, как правило, увеличивается при уменьшении x). В случае ацетонитрила полоса поглощения деформационного колебания связи $\text{C}-\text{H}$ метильной группы расщепляется, что может быть следствием понижения симметрии молекулы-гостя при включении ее в межслоевое пространство. Известно, что влияние ближайшего окружения довольно часто можно обнаружить по изменениям в ИК спектрах даже в однокомпонентных системах при изменении агрегатного состояния вещества или его полиморфном превращении [19].

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании совокупного рассмотрения количественных данных, полученных с помощью нескольких физико-химических методов исследования, показана определяющая роль межмолекулярного взаимодействия при образовании клатратных систем фторированного графита с изученными органическими веществами. Предложена модель строения интеркалированных соединений, отражающая плотнейшую упаковку молекул ацетонитрила и хлорпроизводных метана и этана в межслоевом пространстве фторированной матрицы-хозяина вдоль оси c . Эта модель для изученных соединений фторированного графита на качественном уровне объясняет основные закономерности по влиянию степени фторирования полимерной матрицы хозяина на макропроприиетарные свойства соединений на их основе.

Авторы выражают благодарность В.П. Фадеевой и Л.А. Шелудяковой за содействие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опаловский А.А., Назаров А.С., Уминский А.А. // Журн. неорган. химии. – 1972. – **17**, № 10. – С. 2608 – 2611.
2. Назаров А.С., Паасонен В.М., Федоров В.Е. // Там же. – 2006. – **51**, № 11. – С. 1809 – 1814.
3. Чехова Г.Н., Украинцева Э.А., Иванов И.М. и др. // Там же. – 2005. – **50**, № 7. – С. 1143 – 1149.
4. Pinakov D.V., Logvinenko V.A. // J. Therm. Anal. Cal. – 2006. – **86**, N 1. – P. 173 – 178.

5. *Pinakov D.V., Logvinenko V.A., Shubin Yu.V., Chekhova G.N.* // *Ibid.* – 2007. – **90**, N 2. – P. 399 – 405.
6. Пинаков Д.В., Шубин Ю.В., Чехова Г.Н., Логвиненко В.А. Матер. III Междунар. сибирского семинара "INTERSIBFLUORINE-2008", Владивосток, 2008. – С. 59 – 63.
7. Юданов Н.Ф. Синтез, свойства и строение интеркалированных соединений фторида графита C_2F . Автoreф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1995.
8. Non-Stoichiometric Compounds. / Ed. by L. Mandelcorn. – N. Y., L.: Academic Press, 1964.
9. Юданов Н.Ф., Назаров А.С., Яковлев И.И. / Тез. докл. VI Всесоюз. симп. по химии неорганич. фторидов. – Новосибирск, 1981. – С. 94.
10. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. Высокомолекулярные соединения включения. – Киев: Наукова Думка, 1982.
11. Исупов В.П. Интеркалиационные соединения гидроксида алюминия. – Дис. ... докт. хим. наук. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 1998.
12. Юданов Н.Ф., Чернявский Л.И. // Журн. структур. химии. – 1987. – **28**, № 4. – С. 86 – 95.
13. Daumas N., Herold A. // C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C. – 1969. – **268**, N 4. – P. 373 – 375.
14. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. – М.: Изд-во АН СССР, 1955.
15. Шубин Ю.В., Пинаков Д.В., Чехова Г.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1150 – 1162.
16. Белослудов В.Р., Лаврентьев М.Ю., Дядин Ю.А. Теория клатратов. – Новосибирск: Препринт / ИНХ СО РАН, 1988.
17. Паасонен В.М., Назаров А.С. // Журн. неорган. химии. – 1998. – **43**, № 8. – С. 1280 – 1281.
18. Юданов Н.Ф., Яковлев И.И. / Тез. докл. VII Всесоюз. симпоз. по химии неорганич. фторидов, Душанбе. – М.: Наука, 1984. – С. 357.
19. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Кристаллохимия парафинов. – СПб.: Изд-во "Журнал Нива", 2002.