

УДК 54-145:544.35.03

**РОЛЬ ХЛОР-АГРЕГАЦИИ В НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ РАСТВОРОВ ХЛОРБЕНЗОЛ—О-ХЛОРТОЛУОЛ****А.И. Абрамович, Е.С. Алексеев, Т.В. Богдан, Л.В. Ланшина***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

E-mail: chemist2014@yandex.ru

*Статья поступила 31 октября 2013 г.*

Анализ концентрационных зависимостей параметров молекулярного светорассеяния в растворах хлорбензол—*o*-хлортолуол показал, что всю область концентраций можно разбить на три различающихся по структуре интервала: 0—0,2, 0,2—0,9 и 0,9—1 м.д. хлорбензола. Эти структурные особенности проявляются в ряде физико-химических свойств — скорости звука, избыточных молярном объеме, адиабатической сжимаемости, молярной рефракции. Проведено сопоставление экспериментальных данных с результатами моделирования методом молекулярной динамики. Сделан вывод, что структура хлорбензола определяется взаимодействиями Cl...Cl, тогда как в структурировании жидкого *o*-хлортолуола и растворов на его основе важную роль играют межмолекулярные взаимодействия Cl...Me.

**Ключевые слова:** растворы хлорбензол—*o*-хлортолуол, молекулярное рассеяние света, скорость звука, избыточные функции: молярного объема, адиабатической сжимаемости, молярной рефракции; молекулярно-динамическое моделирование, хлор-агрегация, контакты Cl...Me.

Естественно предположить, что хлор-агрегация, широко распространенная в кристаллической фазе [ 1 ], является весьма типичным явлением и в жидкой фазе. С этой точки зрения ранее была исследована структура системы бензол—хлорбензол. В работе [ 2 ] было выполнено молекулярно-динамическое моделирование структуры чистых компонентов и растворов с содержанием хлорбензола (ХБ) 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 0,9 и 0,95 м.д. и проведено сопоставление результатов с данными молекулярного светорассеяния [ 3 ]. Авторы установили, что в растворах молекулы ХБ более эффективно взаимодействуют между собой, чем с молекулами бензола, что приводит к агрегации атомов хлора.

Для исследования значения хлор-агрегации в жидкой фазе весьма удобным объектом является система хлорбензол—*o*-хлортолуол (ХБ—*o*-ХТ), поскольку обе молекулы чистых компонентов содержат атомы хлора. Кроме того, эта система позволяет сопоставить роль специфических взаимодействий между бензольными кольцами и хлор-агрегации на структуру растворов и определить влияние метильной группы в *o*-ХТ на данные явления. С этой целью растворы ХБ—*o*-ХТ были исследованы экспериментальными методами (изучались молекулярное рассеяние света, молярная рефракция, молярный объем, адиабатическая сжимаемость при температуре 298,15 К) и методом компьютерного моделирования (молекулярная динамика). Была изучена вся область существования растворов (0—1 м.д.), особое внимание уделено сильно разбавленным областям как со стороны ХБ, так и со стороны *o*-ХТ. Ранее нами было показано, что в этих областях оптические и объемно-упругие свойства имеют нетривиальные зависимости [ 4, 5 ].

Т а б л и ц а 1

Показатель преломления ( $n_\lambda$ ), степень деполяризации ( $\Delta_U$ )  
и коэффициент молекулярного рассеяния света ( $R_0$ ) при 298,15 К  
для растворов хлорбензол—*o*-хлортолуол;  $x_1$  — мольная доля хлорбензола

$x_1$ , м.д.	$n_\lambda$	$\Delta_U$	$R_0 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$	$\Delta_U$	$R_0 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$
	$\lambda = 546 \text{ нм}$	$\lambda = 546 \text{ нм}$	$\lambda = 546 \text{ нм}$	$\lambda = 632,8 \text{ нм}$	$\lambda = 632,8 \text{ нм}$
0	1,5280	0,60	29,0	0,60	18,2
0,03	1,5280	0,58	20,5	0,60	11,0
0,05	1,5279	0,60	22,3	0,60	13,0
0,10	1,5279	0,60	23,6	0,59	14,0
0,20	1,5278	0,59	21,0	0,59	12,0
0,35	1,5276	0,59	21,0	0,60	10,0
0,50	1,5273	0,59	21,0	0,59	10,0
0,75	1,5270	0,59	20,0	0,60	10,0
0,90	1,5268	0,58	20,5	0,60	11,0
0,95	1,5268	0,58	23,0	0,58	12,0
1,0	1,5268	0,57	26,3	0,57	17,5

#### МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Для растворов ХБ—*o*-ХТ параметры молекулярного рассеяния света (МРС), степень деполяризации ( $\Delta_U$ ) и общий коэффициент светорассеяния ( $R_0$ ) измеряли на двух длинах волн падающего излучения  $\lambda = 546 \text{ нм}$  (источник излучения — ртутная лампа ДРШ-250) и  $\lambda = 632,8 \text{ нм}$  (гелий-неоновый лазер). Эти параметры представлены в табл. 1. Методика измерения подробно описана в [ 4 ]. В качестве эталонной жидкости был выбран бензол, для которого при 298,15 К и для  $\lambda = 546 \text{ нм}$  величина  $R_0 = 16 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [ 5 ], а для  $\lambda = 632,8 \text{ нм}$  величина  $R_0 = 11,84 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [ 6 ]. Погрешность измерений  $R_0$  варьировалась от 2,5 до 5 % в зависимости от длины падающего излучения. Погрешность  $\Delta_U$  составляла 3 % для обеих длин волн, поскольку этот параметр слабо зависит от  $\lambda$ . Для учета поправки на показатель преломления ( $n_\lambda$ ), его измеряли с помощью рефрактометра ИРФ-23 на длине волны 546 нм; значения  $n_\lambda$  также представлены в табл. 1.

Представленная на рис. 1, *a* зависимость  $R_0(x_1)$  показывает, что в системе растворов ХБ—*o*-ХТ имеются переходные нетривиальные области как со стороны первого, так и со стороны второго компонента ( $x_1$  — мольная доля ХБ). Так, в интервале концентраций 0—0,03 м.д. интенсивность МРС падает, затем проходит через максимум при  $x_1 \approx 0,1$  м.д. и далее не изменяется в пределах ошибок эксперимента вплоть до  $x_1 \approx 0,9$  м.д., начиная с которой увеличивается до значения  $R_0$  чистого ХБ. Подчеркнем, что эти закономерности обнаруживаются на обеих длинах волн падающего излучения.

Для выяснения типа флуктуаций, определяющих такой характер зависимости  $R_0(x_1)$ , были рассчитаны вклады в  $R_0$  деполяризованного рассеяния света на флуктуациях анизотропии поляризуемости молекул ( $R_\alpha$ ) и изотропной части светорассеяния ( $R_{is}$ ) на агломератах и конгломератах по формулам:

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

$$R_{is} = R_0 - R_\alpha. \quad (2)$$

(В термодинамической теории МРС  $R_{is}$  — это рассеяние на флуктуациях плотности и концентрации.) Концентрационные зависимости  $R_\alpha$  и  $R_{is}$  также представлены на рис. 1, *a*. Видно, что наибольший вклад в общий коэффициент рассеяния света дают флуктуации анизотропии поляризуемости молекул, обусловленные их взаимной ориентацией. Все параметры МРС  $R_0(x_1)$ ,  $R_\alpha(x_1)$ ,  $R_{is}(x_1)$  для растворов меньше, чем для чистых компонентов, они почти не изменяются по величине в интервале концентраций от 0,2 до 0,9 м.д. Это свидетельствует о том, что в раство-

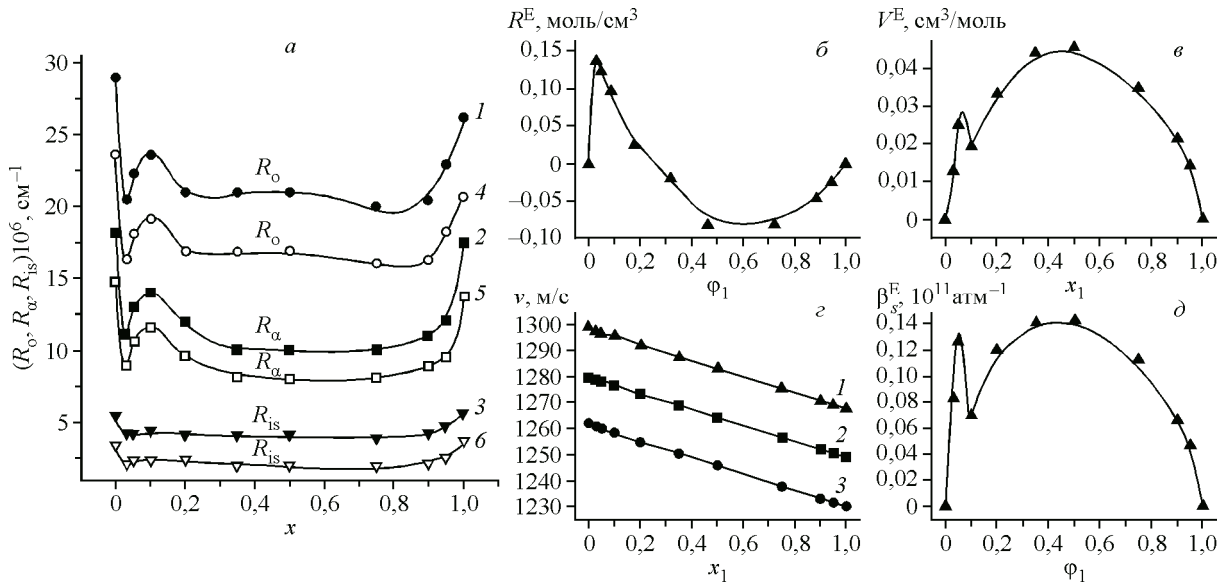


Рис. 1. Концентрационные зависимости физико-химических параметров растворов ХБ—*o*-ХТ: общий коэффициент рассеяния света ( $R_0$ ), его деполаризованный ( $R_\alpha$ ) и изотропный ( $R_{is}$ ) вклады. (Кривые 1, 2, 3 относятся к длине волны падающего света 546, а 4, 5, 6 — к 632,8 нм) (а); избыточная часть молярной рефракции  $R^E$ , измеренная при  $\lambda = 536$  нм (б); избыточная часть молярного объема  $V^E$  (в); скорость звука  $v$  при различных температурах: 1 — 298,15 К, 2 — 303,15 К, 3 — 308,15 К (г); избыточная часть адиабатической сжимаемости  $\beta_S^E$  (д)

рах ближний ориентационный порядок сохраняется, а сопутствующие ему агломераты и конгломераты имеют меньшие размеры по сравнению с чистыми компонентами; они более стабильны в данном концентрационном интервале. Такая ситуация возможна, если молекулы того или другого компонента легко встраиваются в локальные структуры, создаваемые в растворе за счет теплового движения.

Минимум на зависимостях  $R_0(x_1)$ ,  $R_\alpha(x_1)$  и  $R_{is}(x_1)$ , наблюдаемый при концентрации  $x_1 = 0,03$  м.д., когда на одну молекулу ХБ приходится примерно 32 молекулы *o*-ХТ, может быть связан с тем, что процесс сольватации ХБ требует значительного изменения структуры агломератов *o*-ХТ. Вероятно, их размер уменьшается. Число появившихся сольватных ячеек ХБ растет до концентрации  $x_1 = 0,1$  м.д., когда на одну молекулу ХБ приходится 9 молекул *o*-ХТ. Независимость параметров МРС от  $x_1$  в области концентраций 0,2—0,9 м.д. указывает на то, что размеры неоднородностей, на которых происходит рассеяние света, остаются одинаковыми в этом концентрационном интервале. Поскольку неоднородностями в растворах являются агломераты, состоящие из молекул одного сорта, и конгломераты, состоящие из молекул растворителя и растворенного вещества, то можно сделать вывод, что их размеры близки. В области концентраций 0,9—1 м.д. параметры  $R_0$ ,  $R_\alpha$  и  $R_{is}$  монотонно увеличиваются без каких-либо аномалий.

Таким образом, на основе анализа концентрационных зависимостей параметров МРС всю область существования растворов ХБ—*o*-ХТ можно разбить на три, различающиеся по структуре интервала: 0—0,2, 0,2—0,9 и 0,9—1 м.д. Далее мы покажем, что обнаруженные особенности структуры проявляются и в других физико-химических свойствах растворов.

#### МОЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ

Молярную рефракцию рассчитывали по формуле Лоренца—Лоренца:

$$R = (n^2 - 1)/V_M(n^2 + 2), \quad (3)$$

где  $n$  — показатель преломления, измеренный на зеленой линии ртути ( $\lambda = 536$  нм);  $V_M$  — молярный объем раствора. Была проанализирована избыточная часть молярной рефракции ( $R^E$ ):

$$R^E = R - R^{\text{ИД}} = R - (R_1\varphi_1 + R_2\varphi_2), \quad (4)$$

где  $R$  — молярная рефракция, определяемая по формуле (3);  $R^{\text{ИД}}$  — ее аддитивная часть;  $R_1$ ,  $R_2$  и  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  — молярные рефракции и объемные доли ХБ и *o*-ХТ соответственно. Зависимость  $R^E(\varphi_1)$  представлена на рис. 1, б. Она коррелирует с концентрационными зависимостями параметров МРС (см. рис. 1, а). В области малых концентраций ХБ на ней наблюдается максимум. Положительные, хотя и небольшие, значения  $R^E$  в этой области концентраций указывают на преобладание гомомолекулярных взаимодействий. Отрицательные значения  $R^E$  в диапазоне 0,2—1 м.д., как показывают эмпирические закономерности для других растворов *o*-ХТ [ 7 ], говорят об увеличении специфических взаимодействий типа 1—2.

### МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ И АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ

Для определения молярного объема растворов их плотность ( $\rho$ ) измеряли пикнометрическим методом с точностью  $\pm 4 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>; полученные значения приведены в табл. 2. Молярный объем ( $V_M$ ) и его избыточную часть ( $V^E$ ) рассчитывали по формулам:

$$V_M = (x_1M_1 + x_2M_2)/\rho, \quad (5)$$

$$V^E = V_M - (x_1V_1 + x_2V_2), \quad (6)$$

где  $M_1$ ,  $M_2$  и  $V_1$ ,  $V_2$  — молярные массы и молярные объемы чистых компонентов соответственно;  $x_1$  и  $x_2$  — их мольные доли. Концентрационная зависимость  $V^E(x_1)$  представлена на рис. 1, в. Видно, что во всей области концентраций  $V^E(x_1)$  имеет положительные значения и проходит через максимум вблизи  $x_1 \approx 0,49$ . При 0,1 на зависимости  $V^E(x_1)$  наблюдается небольшой "кинк". Подобную особенность авторы [ 8 ] не заметили для растворов ХБ с алкилзамещенными бензола, поскольку их измерения плотности растворов начинались с  $x > 0,1$  м.д. ХБ. К сожалению, функция  $V^E(x_1)$  не является однопараметрической, она зависит от типа молекулярных взаимодействий, формы, размера и структуры взаимодействующих молекул. Как видно из рис. 1, в, в окрестности эквимольных концентраций  $V^E$  имеет весьма небольшие, но положительные значения ( $V_{\text{max}}^E = +0,05$  см<sup>3</sup>/моль), что указывает на незначительное преобладание гомомолекулярных взаимодействий. Таким образом, с учетом выше приведенных результатов по МРС и избыточной молярной рефракции можно заключить, что хотя по энергии гомо- и гетеромолекулярные контакты в системе ХБ—*o*-ХТ близки, при увеличении концентрации ХБ гетеромолекулярные контакты усиливаются, возможно, их конфигурации различны из-за появления ортогональных контактов бензолных циклов.

Сделанный вывод подтверждается анализом избыточной части адиабатической сжимаемости ( $\beta_S^E$ ):

$$\beta_S^E = \beta_S - (\beta_{S1}\varphi_1 + \beta_{S2}\varphi_2), \quad (7)$$

где  $\beta_S$  — адиабатическая сжимаемость раствора;  $\beta_{S1}$ ,  $\beta_{S2}$  — адиабатические сжимаемости чис-

Т а б л и ц а 2

Плотность ( $\rho$ ), скорость ультразвука ( $v$ ) и адиабатическая сжимаемость ( $\beta_S$ ) при 298,15 К для растворов хлорбензол—*o*-хлортолуол;  $x_1$  — мольная доля хлорбензола

$x_1$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$v$ , м/с	$\beta_S \cdot 10^{11}$ , атм <sup>-1</sup>	$x_1$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$v$ , м/с	$\beta_S \cdot 10^{11}$ , атм <sup>-1</sup>
0	1,0777	1299,06	54,98	0,5	1,0882	1284	55,74
0,03	1,0782	1297,31	55,11	0,75	1,0944	1275,17	56,19
0,05	1,0785	1296,3	55,18	0,9	1,0984	1270,56	56,40
0,1	1,0796	1295,52	55,19	0,95	1,0998	1269,01	56,46
0,2	1,0816	1292,13	55,38	1	1,1013	1267,82	56,49
0,35	1,0848	1287,62	55,60				

тых компонентов;  $\varphi_1, \varphi_2$  — их концентрации, выраженные в объемных долях. Значения  $\beta_S$  определяли по формуле Лапласа:

$$\beta_S = 1/\rho v^2, \quad (8)$$

где  $v$  — скорость звука, которую измеряли импульсным методом на частоте 5,5 МГц с точностью  $\pm 0,1$  м/с. Значения  $v$  и  $\beta_S$  также приведены в табл. 2. На рис. 1,  $z$  представлены концентрационные зависимости скорости звука при температурах 298, 303 и 308 К. Видно, что в области концентраций 0—0,1 м.д. также наблюдается небольшое отклонение от линейной функции, которое сглаживается с увеличением температуры.

Как и следовало ожидать,  $\beta_S^E$  так же, как и  $V^E$  имеет положительное значение во всей области концентраций (см. рис. 1,  $d$ ). Однако при концентрации 0,1 аномалия на зависимости  $\beta_S^E(\varphi_1)$  проявляется более ярко, чем на зависимости  $V^E(x_1)$ .

Подводя итоги нашим экспериментальным исследованиям, можно сказать, что все изученные физико-химические свойства однозначно указывают на немонотонное изменение структуры растворов ХБ—*o*-ХТ. До концентрации 0,1 структура определяется сольватными оболочками ХБ, выше 0,9 — сольватными оболочками *o*-ХТ. В диапазоне 0,2—0,9 примерно равные по величине гомо- и гетеромолекулярные взаимодействия формируют структуру раствора. Чтобы выявить роль галоген-агломерации и межмолекулярных взаимодействий  $Cl^{\delta-} \dots Me^{\delta+}$  в структуре растворов ХБ—*o*-ХТ, мы использовали метод компьютерного моделирования — молекулярную динамику.

#### МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Параметры молекулярно-динамического моделирования структур чистых ХБ и *o*-ХТ и их растворов с содержанием ХБ 0,03, 0,05, 0,1, 0,5 и 0,95 м.д. ранее были описаны в работе [9]. Все расчеты были выполнены при температуре 298 К для кубических ячеек с наложением периодических граничных условий. В расчетной ячейке для моделирования чистого *o*-ХТ было 216 молекул. Расчетные ячейки чистого ХБ и раствора 0,5 м.д. ХБ содержали 432 молекулы; для концентраций 0,03, 0,05, 0,1 и 0,95 м.д. ХБ моделирование проводили для 800 молекул. Выводы о структуре жидкостей были сделаны на основании анализа равновесных траекторий длиной 150 пс с шагом 0,5 пс для всех систем.

Заключения о существовании хлор-агрегации и взаимодействий между метильной группой и атомами хлора, а также о специфической ориентации бензольных колец в растворах и чистых компонентах были сделаны из анализа функций радиального распределения  $g(r)$  (ФРП) и радиально-углового распределения  $G(r, \theta)$  (ФРУР), которые рассчитаны путем усреднения по всем точкам траектории по следующим формулам:

$$g(r) = \frac{\langle \delta(|r_{ij}| - r) \rangle}{4\pi r^2} \Delta r, \quad G(r, \theta) = \frac{1}{N\rho(r, \theta)} \langle \sum_i \sum_{j=i} \delta(r - r_{ij}) \delta(\theta - \theta_{ij}) \rangle, \quad (9)$$

$r_{ij}$  — расстояние между выбранными атомами, принадлежащими молекулам  $i$  и  $j$  (ФРП), или между центрами масс бензольных колец молекул  $i$  и  $j$  (ФРП);  $\theta_{ij}$  — угол между плоскостями бензольных колец;  $\rho(r, \theta) = (N/V)2\pi r^2 \sin\theta \Delta r \Delta \theta$  — числовая плотность молекул в выделенном сегменте, ограниченном расстоянием  $\Delta r$  и углом  $\Delta \theta$ .

Полученные ФРУР для ХБ и *o*-ХТ отличаются (рис. 2,  $a, b$ ). Вид ФРУР для *o*-ХТ указывает, что вторая и третья координационные сферы в этой жидкости более выражены, чем в случае ХБ. Несмотря на то, что для ХБ и *o*-ХТ в области расстояний 4—5 Å стопочные конфигурации в расположении бензольных колец являются доминирующими, для *o*-ХТ, в отличие от ХБ, стопочная конфигурация бензольных колец во всей области близких расстояний более предпочтительна и является характерной особенностью локальной структуры *o*-ХТ. Равная высота максимумов при угле 0° в области расстояний 6—9 Å и при 90° на расстояниях 5—7 Å свидетельствует о равновероятности стопочных и ортогональных контактов во второй координационной сфере для *o*-ХТ. Для ХБ доля ортогональных контактов при 6—8 Å сопоставима с долей сто-



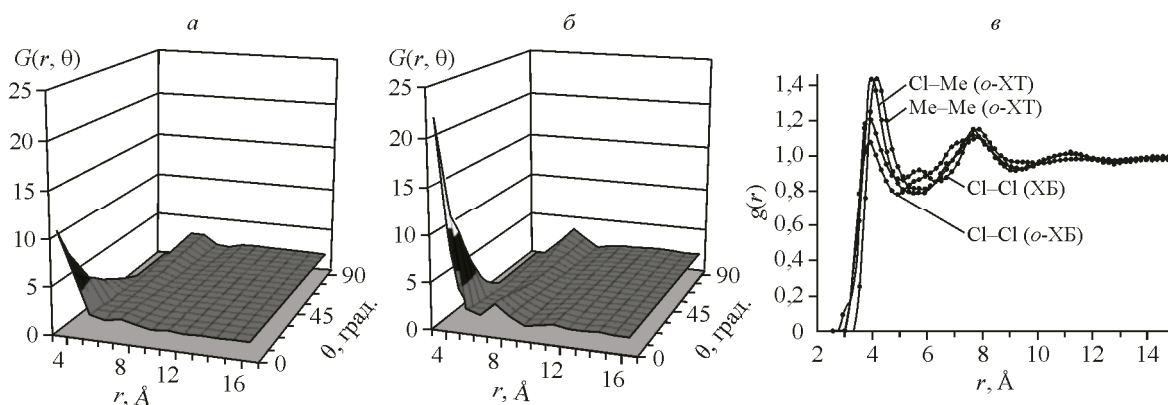


Рис. 2. Функция радиально-углового распределения расстояний между центрами бензольных колец и углами между их плоскостями для ХБ (а); то же для *o*-ХТ (б); радиальная функция распределения расстояний Cl...Cl в ХБ и Cl...Cl, Cl...Ме, Ме...Ме в *o*-ХТ (в)

почных конфигураций при 4—5 Å. Для обеих жидкостей на расстояниях, больших 9—10 Å, доли стопочных и ортогональных конфигураций во взаимном расположении молекул одинаковы.

В растворах 0,03, 0,05 и 0,95 м.д. вид ФРУР для преобладающего компонента отвечает соответствующим функциям для чистых веществ (см. рис. 2, а, б). При  $x_1 = 0,03$  м.д. молекулы *o*-ХТ, входящие в состав сольватной оболочки, расположены преимущественно параллельно друг другу, и при этом можно выделить стопочные фрагменты (рис. 3, а). Следует отметить, что в растворах с содержанием ХБ 0,05 м.д. молекулы *o*-ХТ располагаются преимущественно перпендикулярно по отношению к растворенным молекулам ХБ, что более характерно для структуры чистого ХБ. С другой стороны, в растворе  $x_1 = 0,95$  м.д. взаимное расположение растворенной молекулы *o*-ХТ и окружающих ее молекул ХБ преимущественно стопочное, хотя в сольватной оболочке молекулы ХБ располагаются как параллельно, так и перпендикулярно друг другу (см. рис. 3, в). Таким образом, в области низких концентраций того или иного компонента структура раствора в целом определяется структурой чистого растворителя, однако в ней присутствуют структурные неоднородности (сольватные оболочки), отличающиеся от структуры раствора другой преимущественной ориентацией молекул растворителя вокруг растворенного вещества. По-видимому, такое строение сольватных оболочек приводит к более компактным по сравнению с чистыми растворителями структурам, что сопровождается уменьшением параметров МРС при образовании растворов (см. рис. 1).

Вышеописанные концентрационные зависимости избыточных физико-химических параметров в области концентраций  $x_1 = 0,1$  м.д. имеют аномальный характер, что свидетельствует об изменении структуры растворов. При данной концентрации структура сольватной оболочки вокруг молекул ХБ изменяется: в отличие от растворов с более низкой концентрацией ХБ (см. рис. 3, а) стопочные агрегаты из молекул *o*-ХТ разрушаются (см. рис. 3, б). С другой стороны, вид ФРУР для ХБ в растворе этой концентрации дает основание предполагать, что с этой границы ( $x_1 = 0,1$  м.д.) возникают специфические контакты между молекулами ХБ и проявляется хлор-агрегация (см. [9]). Данный фактор подробно проанализирован ниже.

На рис. 2, в приведены ФРР расстояний между атомами хлора для чистых ХБ и *o*-ХТ, между атомами углерода метильных групп, а также между атомом хлора и атомом углерода метильной группы в *o*-ХТ. Для чистых жидкостей на ФРР Cl...Cl выражены два максимума в области 4 и 8 Å, которые в ХБ и *o*-ХТ различаются по высоте и ширине. Первый максимум заметно выше для ХБ, что говорит о большем значении хлор-агрегации в структуре ХБ, чем *o*-ХТ. В растворах при  $x_1 = 0,2$ —0,8 м.д. максимумы в области 4 и 8 Å также появляются на ФРР для расстояний между атомами хлора, принадлежащими молекулам разного сорта, что указывает на возможность гетеромолекулярной хлор-агрегации. Вид ФРР для расстояний Cl...Ме и Ме...Ме указывает, что для *o*-ХТ большее значение, чем хлор-агрегация, имеют взаимодействия между атомом хлора и метильной группой  $\text{Cl}^{\delta-} \dots \text{Me}^{\delta+}$ .

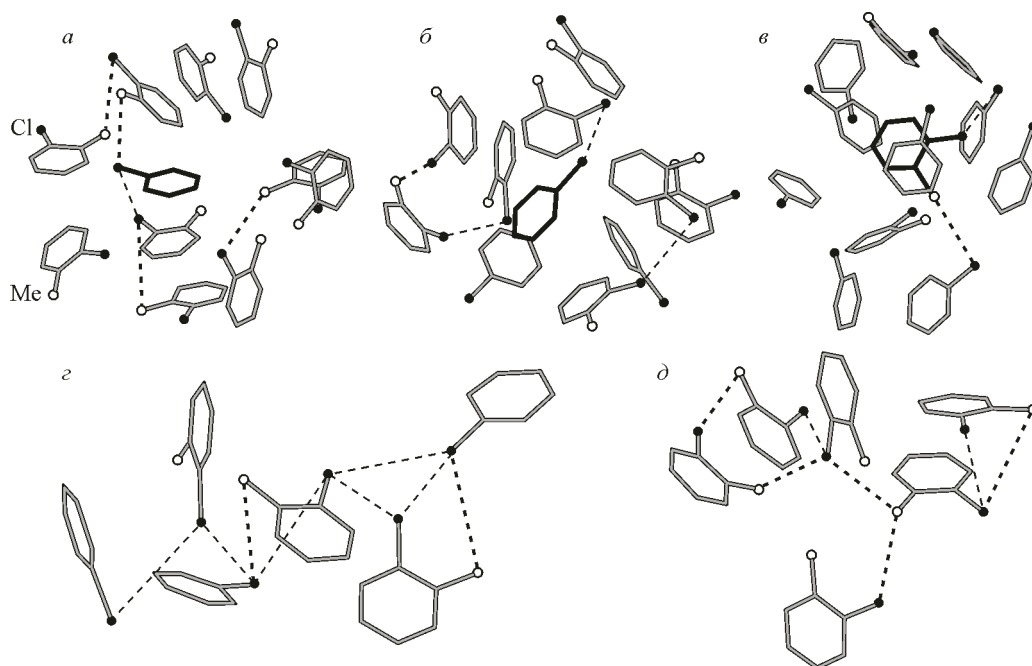


Рис. 3. Фрагменты структуры растворов: *a*) сольватная оболочка вокруг молекулы ХБ при концентрации 0,03 м.д. ХБ; *б*) сольватная оболочка вокруг молекулы ХБ при концентрации 0,1 м.д. ХБ; *в*) сольватная оболочка вокруг молекулы *o*-ХТ при концентрации 0,95 м.д. ХБ; *г*) агломерация молекул в эквимольном растворе (0,5 м.д.); *д*) агрегация молекул в чистом *o*-ХТ посредством взаимодействий Cl...Me. В сольватной оболочке центральная молекула выделена черным. Выделены контакты  $< 4,55 \text{ \AA}$ : тонкой штриховой — Cl...Cl, жирной штриховой Cl...Me

Мы проанализировали топологию Cl...Cl и Cl...Me агрегатов в чистых компонентах и растворах. Как и в работе [2], для выделения молекул, связанных посредством хлор-агрегации, мы приняли в качестве геометрического критерия расстояние  $4,55 \text{ \AA}$ . Такой же критерий, исходя из ван-дер-ваальсового радиуса углерода метильной группы, мы приняли и для расстояний Cl...Me. Получено, что при вышеуказанном критерии связывания 85 % молекул в чистом ХБ и 75 % в чистом *o*-ХТ объединены в хлор-агрегаты из двух и более молекул. Несмотря на то, что для обоих компонентов преобладают димерные и тримерные агломераты (рис. 4, *a*), для ХБ они более протяженные и заметна тенденция к образованию непрерывной сетки молекул, связанных контактами Cl...Cl: максимальный наблюдаемый размер хлор-агрегата в ХБ составил 95 молекул, а в *o*-ХТ — 33. Однако посредством взаимодействий  $\text{Cl}^{\delta-} \dots \text{Me}^{\delta+}$  в чистом *o*-ХТ образуются протяженные агломераты, объединяющие до половины молекул в расчетной ячейке (при среднем количестве молекул в агломерате — 13). В отличие от хлор-агрегатов, для которых характерно большое структурное разнообразие [2], посредством взаимодействий  $\text{Cl}^{\delta-} \dots \text{Me}^{\delta+}$  образуются, как правило, цепочечные структуры (см. рис. 3, *д*) и более протяженные, чем соответствующие галоген-агрегаты в ХБ.

Зависимость весовых долей хлор-агрегатов (см. рис. 4, *б*) от количества молекул, входящих в него, является более информативной характеристикой, чем числовая вероятность. Весовые доли рассчитываются путем умножения числовой вероятности существования агломерата определенного размера на количество молекул в этом агломерате. Эта величина показывает вероятность обнаружить молекулу в агломерате определенного размера. Получено, что в растворах до 0,1 м.д. ХБ характер хлор-агрегации практически не меняется по сравнению с чистым *o*-ХТ, и наиболее часто встречаются хлор-агрегаты из 3—4 молекул. В растворах 0,03 и 0,05 м.д. ХБ в сольватной оболочке вокруг растворенных молекул ХБ преобладают взаимодействия  $\text{Cl}^{\delta-} \dots \text{Me}^{\delta+}$ , характерные для чистого *o*-ХТ (см. рис. 3, *a*). При добавлении ХБ в *o*-ХТ до 0,1 м.д.

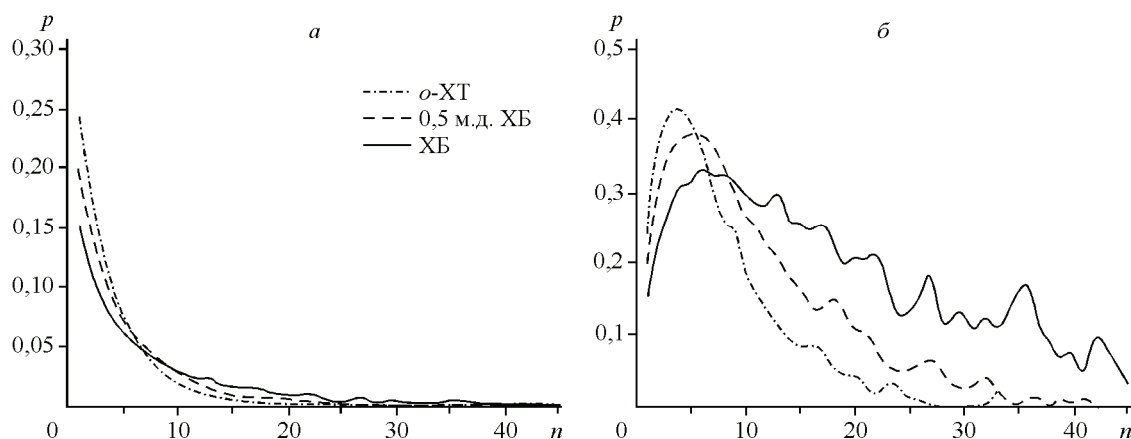


Рис. 4. Вероятность нахождения молекулы галоген-арила в хлор-агрегате в зависимости от количества молекул в агрегате: *а* — числовая, *б* — весовая. Флуктуации на графике объясняются существованием протяженных хлор-агрегатов в чистом ХБ

среднее количество молекул в агломерате посредством взаимодействий  $\text{Cl}^{\delta-} \dots \text{Me}^{\delta+}$  уменьшается до 8, а в сольватной оболочке проявляется тенденция к хлор-агрегации — преобладают контакты  $\text{Cl} \dots \text{Cl}$  (см. рис. 3, *б*). Таким образом, начиная с концентрации 0,1 м.д., возрастает роль галоген-агрегации, как и предполагалось ранее [9]. Образующиеся галоген-агрегаты имеют большую рассеивающую способность по сравнению с чистым *о*-ХТ, что приводит к возрастанию параметров МРС. Вероятно, в этой области концентраций гомомолекулярные взаимодействия преобладают над гетеромолекулярными, что проявляется в аномальном ходе зависимостей физико-химических параметров.

Для раствора с содержанием ХБ 0,95 м.д. в наиболее вероятном хлор-агломерате содержится от 4 до 7 молекул, тогда как для чистого ХБ наиболее вероятное количество молекул в агломерате — от 5 до 9 молекул. Таким образом, при добавлении *о*-ХТ в ХБ наблюдается тенденция к уменьшению галоген-агрегатов, по-видимому, вследствие реализации гетеромолекулярных контактов  $\text{Cl}^{\delta-} \dots \text{Me}^{\delta+}$ . Следует отметить, что это проявляется и в структуре сольватной оболочки (см. рис. 3, *в*), где хлор-агрегация практически отсутствует.

В области эквимольных концентраций число молекул в хлор-агрегатах составляет 5—7, а среднее количество молекул в гомомолекулярных агломератах посредством взаимодействий  $\text{Cl}^{\delta-} \dots \text{Me}^{\delta+}$  равно 2—3. Для отдельных компонентов эквимольного раствора ХБ—*о*-ХТ ( $x_1 = 0,5$ ) отмечаются следующие особенности ФРУР (см. работу [9]): 1) на расстояниях 5—6 Å доля параллельных ориентаций между молекулами ХБ увеличивается, а *о*-ХТ — уменьшается; 2) в области расстояний 7—14 Å вид ФРУР для ХБ и *о*-ХТ становится похож. Эти закономерности говорят о взаимном влиянии компонентов друг на друга и о возможности образования агломератов и конгломератов одинакового размера. На рис. 3, *г* изображен фрагмент смеси данного состава, на котором можно увидеть взаимное расположение молекул как в стопочной, так и в ортогональной ориентации, объединенных в агломераты и конгломераты посредством  $\text{Cl} \dots \text{Cl}$  и  $\text{Cl} \dots \text{Me}$  взаимодействий (см. рис. 3, *г*). Подобная структура растворов, вероятно, сохраняется в области концентраций 0,2—0,9 м.д. ХБ, где, как было указано выше, параметры МРС не изменяются. По-видимому, при этих концентрациях увеличивается роль гетеромолекулярных взаимодействий, хотя, как отмечалось выше, по энергии гомо- и гетеромолекулярные взаимодействия здесь близки. Уменьшение параметров МРС в области концентраций 0,2—0,9 м.д. ХБ по сравнению с чистыми компонентами свидетельствует об уменьшении размеров агломератов и об однородности структуры растворов. Таким образом, в области эквимольных концентраций существуют гомо- и гетеромолекулярные агломераты, меньшие по размерам, чем существующие в чистых компонентах, но сохраняющие их структурные элементы.



## ВЫВОДЫ

Изучены параметры МРС, скорость звука, избыточные величины молярного объема, адиабатической сжимаемости, молярной рефракции. Анализ концентрационных зависимостей параметров МРС в растворах ХБ—*o*-ХТ показал, что всю область существования раствора можно разбить на три интервала, различающиеся по структуре: 0—0,2, 0,2—0,9 и 0,9—1 м.д. хлорбензола. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что структура жидкого ХБ определяется взаимодействиями С1...С1, тогда как в структурировании жидкого *o*-ХТ важную роль играют межмолекулярные взаимодействия С1...Ме. В разбавленных растворах ( $x_1 < 0,1$  м.д. и  $x_2 < 0,1$  м.д.) вокруг растворенных молекул образуются сольватные оболочки, представляющие собой области структурной неоднородности, отличные от структуры растворителя. При  $x_1 = 0,1$  наблюдаются аномалии на концентрационной зависимости всех изученных параметров, что указывает на существенную перестройку структуры. Согласно данным моделирования, это сопровождается разрушением системы протяженных межмолекулярных контактов С1...Ме, существующих в чистом *o*-ХТ, и увеличением роли хлор-агрегации, характерной для чистого ХБ. В области концентраций 0,2—0,9 м.д. существуют близкие по размерам и структуре гомо- и гетеромолекулярные агломераты, образованные благодаря контактам между атомами хлора и метильной группы в *o*-ХТ, а также хлор-агрегации и специфическим взаимодействиям бензольных колец в ХБ и *o*-ХТ.

В дальнейшем мы продолжим исследование роли этих взаимодействий, в частности, хлор-агрегации, для других жидкостей и растворов, например, таких как изомеры дихлорбензола с различными жидкостями в качестве второго компонента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринева О.В., Зоркий П.М. // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 11. – С. 1937.
2. Богдан Т.В., Алексеев Е.С. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 1. – С. 98.
3. Lanchina L.V. // Suppl. Rus. J. Phys. Chem. – 2001. – **75**. – P. 126.
4. Ланшина Л.В., Сивакова С.И. // Хим. физика. – 1985. – **4**, № 5. – С. 1219.
5. Абрамович А.И., Ланшина Л.В. // Журн. физ. химии. – 2010. – **84**, № 7. – С. 1147.
6. Абрамович А.И., Ланшина Л.В. // Журн. физ. химии. – 2007. – **81**, № 2. – С. 1.
7. Bhatia S.C., Rani R., Sangwan J., Bhatia R. // Int. J. Thermophys. – 2011. – **32**, N 1. – P. 1163.
8. Mahl B.S., Bhardwaj S.S., Dhanda S., Kaur S. // Thermochim. Acta. – 1985. – **68**, N 1. – P. 9.
9. Богдан Т.В., Исаева Е.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 4. – С. 669.