

УДК 541.2

**ПРОЯВЛЕНИЕ КООПЕРАТИВНОГО ЭФФЕКТА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВУМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ**

*Н. А. Даурцева, Б. П. Невзоров, Е. В. Салтанова, Ю. А. Фадеев*

**THE DEVELOPMENT OF THE COOPERATIVITY IN THE MOLECULAR TWO-DIMENSIONAL CRYSTALS WITH HYDROGEN BONDS.**

*A. D. Daurtseva, B. P. Nevzorov, E. V. Saltanova, Y. A. Fadeev*

Рассматриваются результаты спектроскопических исследований внутри-, и межмолекулярной водородной связи в салигенине. Двумерная кристаллическая структура салигенина в виде тонкой кристаллической пленки представлена в виде молекулярного фрактала и определена его размерность. Получено фрактальное отображение модели двумерного кристалла.

Spectroscopic research results of inner - and intermolecular hydrogen bonds in salicylic acid are investigated. The two-dimensional crystal structure of salicylic acid as thin crystal film is presented in molecular fractal form and its size is defined. Fractal display of two-dimensional crystal model is obtained.

**Ключевые слова:** водородная связь, салигенин, ИК-спектр, двумерный кристалл, фрактал, размерность фрактала.

**Keywords:** hydrogen bond, Salicylic acid, infrared spectrum, Two-dimensional crystal, fractal, fractal size.

Многочисленными экспериментами установлено, что комплексы с водородными связями обладают большой электропроводностью. Несмотря на значительное число публикаций, посвященных исследованиям комплексов с переносом заряда, до сих пор нет ответа на основной вопрос о том, как происходит генерация и перенос носителей тока в веществах, а также какова взаимосвязь между их электрическими свойствами и химическим составом. Процесс, связанный с переносом протонов в веществах с водородной связью, в литературе сравнивают с движением электронов в полупроводниках [1].

Под водородной связью (Н-связь) понимают систему, образованную по схеме  $X - H \dots Y$ , где  $X$  и  $Y$  – атомы с большой электроотрицательностью. Как известно, водородная связь может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной. Возникновение межмолекулярной водородной связи приводит к возникновению надмолекулярных структур – ассоциатов. Ассоциаты в жидкости с Н-связью более устойчивы, чем ван-дер-ваальсовские

комплексы благодаря тому, что энергия парного взаимодействия молекул в первом случае в несколько раз, а в некоторых случаях на порядок, превышает энергию при ван-дер-ваальсовом взаимодействии. Наличие в молекуле двух и более атомов, способных образовывать Н-связи, оказывает влияние на возникновение в жидкости и газах ассоциаций различной конфигурацией, в случае кристаллизации веществ такое влияние может отражаться на формировании кристаллической структуры. В качестве примера приведем структуру кристалла  $\beta$ -хингидрона вдоль оси  $b$ . В  $\beta$ -хингидроне молекулы гидрохинона и хинона соединены водородными связями. Благодаря межмолекулярным водородным связям, возникают зигзагообразные молекулярные цепи. В молекулярном слое в результате бокового взаимодействия между молекулами происходит перенос заряда (рис. 1) [2].

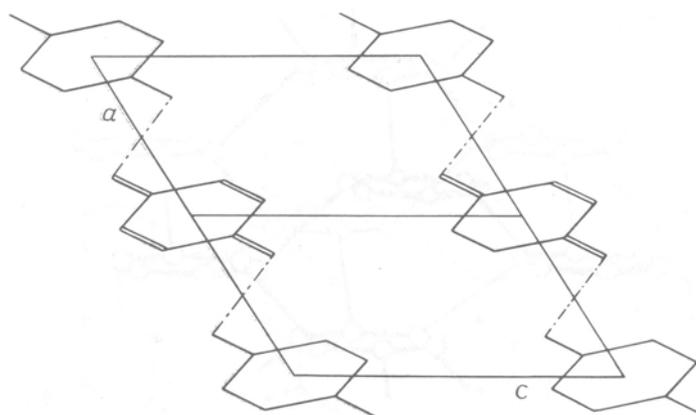
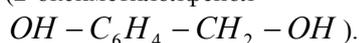


Рис. 1. Проекция молекул вдоль оси  $b$  кристалла  $\beta$ -хингидрона

Для изучения межмолекулярного взаимодействия в объектах с Н-связью привлекаются разнообразные физические методы, включая колебательную спектроскопию. Одной из основных задач экспериментальной спектроскопии является нахождение корреляций между протондонорной способностью (или протонакцепторной способностью) фрагментов молекул и спектроскопическими характеристиками колебательных полос. Водородная связь непосредственно отражается на колебаниях тех фрагментов молекул, которые участвуют в ее образовании. В частности, это относится к ИК-полосам валентных колебаний  $\nu(A-H)$ . При образовании водородной связи полосы валентных колебаний  $\nu(A-H)$  и обертонов смещаются в низкочастотную область. Величина смещения зависит от величины энергии Н-связи. Наряду со смещением происходит уширение полосы валентных колебаний  $\nu(A-H)$  и увеличение ее интегральной интенсивности [3].

В настоящей работе проводятся результаты спектроскопических исследований как внутри-, так и межмолекулярной водородной связи в салигенине (2-оксиметиллолфенол



Салигенин представляет собой при обычных условиях белый, легкий порошок с температурой плавления  $84 \div 86$  °С. Он принадлежит к классу ароматических соединений, обладающих свойствами, как фенолов, так и спиртов. Проведенные ранее

эксперименты указывают на то, что молекулы салигенина могут образовывать ассоциаты со сложной структурой. Для салигенина присутствие двух гидроксильных групп в молекуле создает условия высокой электронодонорной способности. Кроме того, образование цепочки салигенина или молекулярного слоя с Н-связями может привести к выравниванию состояний гидроксильных групп. В этом случае следует ожидать, во-первых, выравнивания интенсивностей полос, соответствующих валентным колебаниям  $O-H$ , которые примыкают к фенольным и метилольным фрагментам и, во-вторых, к сближению частот соответствующих полос.

Необходимо отметить, что перечисленные спектральные изменения, действительно, находят свое экспериментальное подтверждение. Как следует из экспериментальных спектроскопических данных, для мономерного салигенина в ИК-спектре наблюдается две полосы: одна с частотой  $3605 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям метилольной гидроксильной группы, а вторая –  $3450 \text{ см}^{-1}$  к колебаниям фенольной гидроксильной группы. Известно, что полосы валентных колебаний гидроксильной группы при образовании полимерных ассоциатов спиртов по частоте смещаются в длинноволновую область относительно этих же полос мономеров на  $200-300 \text{ см}^{-1}$  и находятся в диапазоне  $3450-3330 \text{ см}^{-1}$ . В спектре кристаллического салигенина наблюдается лишь одна полоса с частотой  $3170 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о выравнивании силовых постоянных.

	Sal	Sal · B	Sal · 2B
Основание			
CN <sub>3</sub> CN	$\nu_M = 3615 \text{ см}^{-1}$ $\nu_\Phi = 3450 \text{ см}^{-1}$	$3380 \text{ см}^{-1}$	$\nu_M = 3530 \text{ см}^{-1}$ $\nu_\Phi = 3430 \text{ см}^{-1}$
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O	$\nu_M = 3615 \text{ см}^{-1}$ $\nu_\Phi = 3450 \text{ см}^{-1}$	$3350 \text{ см}^{-1}$	$\nu_M = 3460 \text{ см}^{-1}$ $\nu_\Phi = 3320 \text{ см}^{-1}$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	$\nu_M = 3615 \text{ см}^{-1}$ $\nu_M = 3450 \text{ см}^{-1}$	$3280 \text{ см}^{-1}$	$\nu_M = 3370 \text{ см}^{-1}$ $\nu_M = 3180 \text{ см}^{-1}$

Рис. 2. Спектроскопическое проявление валентных колебаний гидроксильных групп салигенина в зависимости от оснований

Молекулы салигенина могут образовывать не только линейные структуры с межмолекулярной водородной связью, но и возможно возникновение более сложных периодических молекулярных систем.

Образование двумерных кристаллических структур в виде тонкой кристаллической пленки можно представить в виде молекулярного фрактала, в котором периодически расположенные молекулы с водородной связью являются подобными осциллято-

рами, колеблющимися в состоянии близком к резонансу [4]. В этом случае колебания фрагментов, участвующих в межмолекулярных водородных связях, будут передаваться по всему молекулярному фракталу.

Рассмотрим способ построения двумерного кристалла на примере множества, состоящего из объединения шести шестиугольников, как показано на рис. 3. Это множество сжимается с коэффициентом сжатия  $1/3$  и повторяется в семи шестиугольниках.

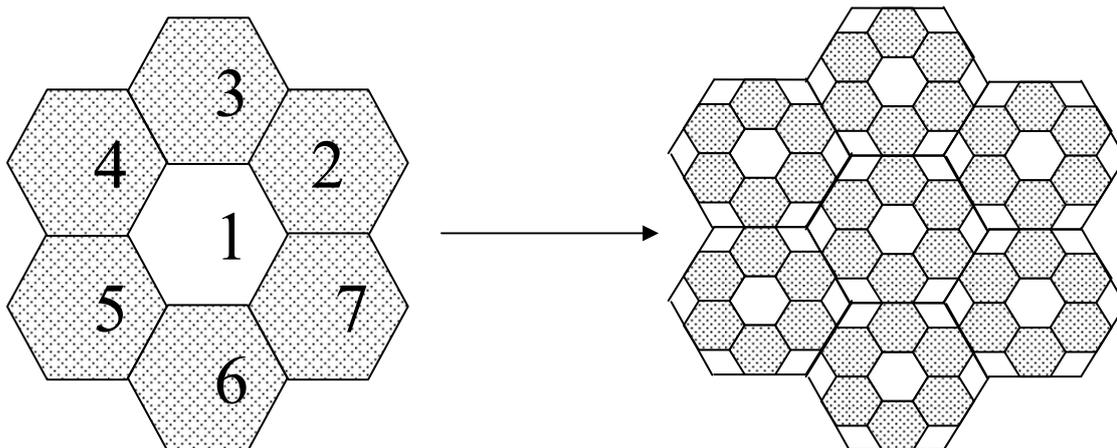


Рис. 3. Модель двумерного кристалла

Далее повторяя этот процесс до достижения произвольно малых масштабов можно получить фрактальное отображение модели двумерного кристалла (рис. 4).

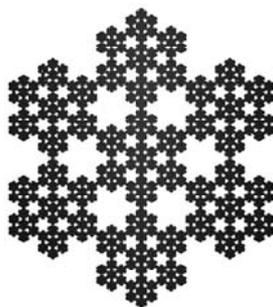


Рис. 4. Фрактальное отображение модели двумерного кристалла

Можно подойти к построению этого множества с другой стороны (рис. 5). Введем систему координат с началом в центре первого шестиугольника, а ось  $Ox$  проходит через смежное ребро для 2-го и 7-го шестиугольников. Выберем масштаб, в котором вершина А имеет координату  $(1; 0)$

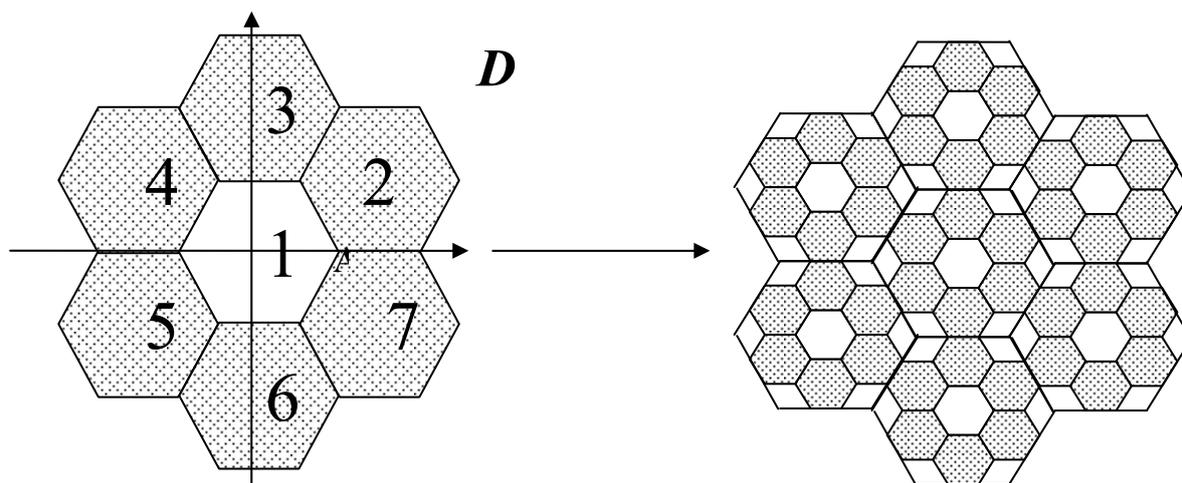


Рис. 5. Построение двумерного кристалла

Определим семь функций, каждая из которых есть исходное множество  $D$  в один из семи шестиугольников:

$$F_1(x, y) = \left( \frac{1}{3}x, \frac{1}{3}y \right);$$

$$F_2(x, y) = \left( \frac{1}{3}x + \frac{3}{2}, \frac{1}{3}y + \frac{\sqrt{3}}{2} \right);$$

$$F_3(x, y) = \left( \frac{1}{3}x, \frac{1}{3}y + \sqrt{3} \right);$$

$$F_4(x, y) = \left( \frac{1}{3}x - \frac{3}{2}, \frac{1}{3}y + \frac{\sqrt{3}}{2} \right);$$

$$F_5(x, y) = \left( \frac{1}{3}x - \frac{3}{2}, \frac{1}{3}y - \frac{\sqrt{3}}{2} \right);$$

$$F_6(x, y) = \left( \frac{1}{3}x, \frac{1}{3}y - \sqrt{3} \right);$$

$$F_7(x, y) = \left( \frac{1}{3}x + \frac{3}{2}, \frac{1}{3}y - \frac{\sqrt{3}}{2} \right).$$

Построение кристалла можно рассматривать как результат итераций функции  $F = F_1 \cup \dots \cup F_7$  к множеству  $D$ . Учитывая малые масштабы кристалла, искомое множество  $\bar{D}$  можно определить следующим образом:

$$\bar{D} = \lim_{n \rightarrow \infty} F^n(D), \quad F^n = F \circ \dots \circ F$$

Используя этот подход, можно смоделировать данное множество на компьютере. Применим, например, свободно распространяемую программу IFS Builder 3D, которая позволяет построить предельное множество по заданной функции  $F$ .

На самом деле, функция  $F$  является сжимающей на полном метрическом пространстве Хаусдорфа, пространстве точками которого являются компактные подмножества на плоскости. Поэтому для  $F$  выполняется теорема о сжимающих отображениях и

$$\bar{D} = \lim_{n \rightarrow \infty} F^n(D_0)$$

при произвольном выборе начального множества  $D_0$ .

По этой причине “дырка” в начальном множестве  $D$  или ее отсутствие никак не влияет на значение размерности множества  $\bar{D}$ . Более того, поскольку кристалл строго самоподобен, то различные подходы к вычислению размерности в этом случае дают одно и то же значение.

Будем покрывать множество  $\bar{D}$  дисками. Если радиус диска  $R$  равен 1, то минимальное количество таких дисков  $N$ , необходимое для покрытия множества  $\bar{D}$  равно 7. Если радиус  $R$  становится меньше в три раза, то  $N$  увеличивается в 7 раз. Таким образом, имеет место закономерность. При  $R=1/3^n$ ,  $N(R)=7^n$ .

$$\dim \bar{D} = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{\ln N(R)}{|\ln(R)|} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln 7^n}{\ln 3^n} = \frac{\ln 7}{\ln 3}$$

Таким образом, протонный перенос может происходить по поверхности молекулярного фрактала благодаря кооперативному эффекту, причем траектория переноса может представлять сложную ломаную линию. Механическое внешнее воздействие на плоский молекулярный фрактал может привести к сокращению траектории переноса протона и отразиться на колебательных спектрах салигенина.

#### Литература

1. Weiner, J. H. Proton Migration in Hydrogen-bonded Chains / J. H. Weiner, A. Askar // Nature. – 1970. – Vol. 226. – P. 842 – 844.
2. Пигонь, К. Электропроводность твердых молекулярных комплексов / К. Пигонь, Г. Хоянский //

Молекулярные взаимодействия / под ред. Г. Ратай-чака, Томаса У. Орвилла. – М.: Мир, 1984. – С. 443 – 485.

3. Иогансен, А. В. ИК - спектроскопическое и спектральное определение энергии водородной связи // Водородная связь: сб. науч. тр. / под ред. Н. Д. Соколова. – М.: Наука, 1981. – С. 112 – 155.

4. Фадеев, Ю. А. Изучение распространения упругих поверхностных волн в условиях близких к резонансу / Ю. А. Фадеев, Е. В. Салтанова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12. – № 1. – С. 66 – 69.