

УДК: 541.5+547.022.1+54.03

**К МЕХАНИЗМУ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ АНТРАЦЕНА.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
АНТРАЦЕНА И ЕГО ДИМЕРА**© 2008 В.М. Тапилин^{1*}, Н.Н. Булгаков¹, А.П. Чупахин², А.А. Политов^{2,3}¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск,

Статья поступила 7 сентября 2007 г.

С доработки — 14 декабря 2007 г.

В приближении теории функционала плотности проведены расчеты электронной структуры антрацена, его димера и ряда промежуточных структур из двух молекул антрацена. Рассчитанная величина потенциального барьера димеризации антрацена равна ~55 ккал/моль, а барьера его диссоциации ~45 ккал/моль. Необходимое для достижения переходного состояния давление, действующее на кристалл антрацена, ~60 кбар. Существенно меньшие давления, ~10 кбар, требуются для сближения молекул на расстояния ~3 Å, на которых можно ожидать туннельного протекания димеризации для фотовозбужденных молекул.

К л ю ч е в ы е с л о в а: антрацен, димер, электронная структура, механохимия.**ВВЕДЕНИЕ**

В отличие от фотохимических и термических реакций, механизм механохимических процессов остается невыясненным. Удобной моделью для таких исследований представляется реакция димеризации антрацена. Во-первых, известны молекулярные и кристаллические структуры антрацена и его димера. Во-вторых, давно известна и хорошо изучена фотохимическая димеризация, происходящая при фотовозбуждении молекул антрацена при их облучении ультрафиолетовым светом [1—3]. В-третьих, при нагревании димера происходит обратный процесс, так что можно исключить вклад термического канала в димеризацию. Наконец, представляется, что именно на примере механохимических превращений молекулярных кристаллов, содержащих изолированные молекулы и изолированные ковалентные связи, можно быстрее продвинуться в понимании механизмов преобразования механического воздействия в протекание химического превращения, чем в случае ионных или металлических веществ с обобществленными валентными электронами.

Впервые протекание механохимической димеризации твердого антрацена показано в [4] при условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвига. В работах [5, 6] описана димеризация фотовозбужденного антрацена при низкой температуре и высоком давлении. Следует подчеркнуть, что условия проведения димеризации в [4] и [5, 6] разные. В [4] показано, что димеризация кристаллического антрацена происходит только при одновременном воздействии давления (10—30 кбар) и сдвига, при комнатной температуре (влияние температуры не исследовано, но есть основания предполагать, что реакция может протекать и при низких температурах). Давление до 30 кбар без сдвига не приводит к димеризации. Более того, без сдвига не наблюдается даже фотодимеризации с заметной скоростью для кристаллического ан-

* E-mail: tapilin@catalysis.ru

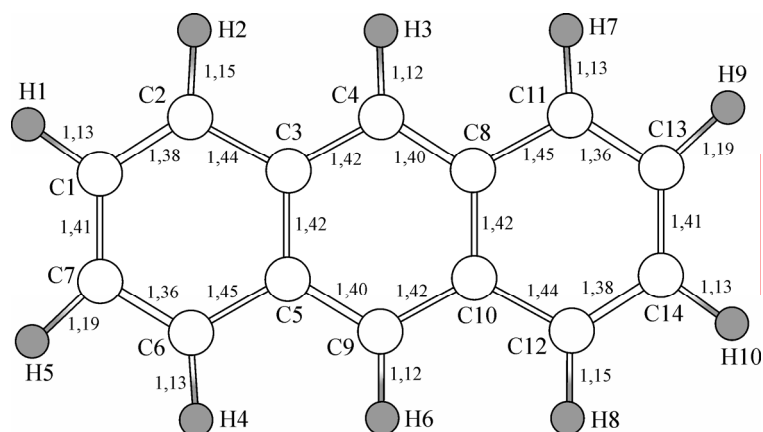


Рис. 1. Структура молекулы антрацена. Цифры между атомами указывают длину соответствующих связей в ангстремах

трацена. В [5, 6] изучали редимеризацию специальным образом приготовленных распределенных в твердой матрице пар молекул антрацена, которые получали из кристаллического диантрацена (бис(9,10-дигидро-9,10-антрацендиила) путем предварительного фотолиза жестким УФ излучением (при 254 нм) при 2 К. На основании уменьшения времени жизни возбужденного димера (эксимера) в спектре люминесценции с ~100 до ~1 нс предлагается туннельный механизм преодоления барьера при редимеризации этих пар [6].

Возникает вопрос о механизме димеризации кристаллического антрацена при механическом воздействии. Отметим ряд важных обстоятельств: реакция запрещена принципом орбитальной симметрии Вудворда—Хоффмана; при повышении температуры диантрацен разлагается на исходные мономеры [7]. Реакция фотохимической димеризации легко протекает в растворах, но гораздо медленнее в твердом состоянии из-за топохимических ограничений Коэна—Шмидта [8], и ее протеканию способствует снятие этих ограничений: введение в антрацен заместителей или предварительная деформация кристаллов [1, 9—11]. Можно предположить, что механохимическая димеризация не является термической и ее механизм скорее ближе к фотохимическому. Из данных [4] следует, что давление способствует обратимому образованию эксимера (при снятии давления люминесценция эксимера исчезала, димеры не обнаружены), но димеризация в твердом состоянии принципиально требует воздействия не только давления, но и сдвига. Однако для выбора механизма процесса требуется знать как минимум его энергетику и динамику. Электронную структуру кристалла антрацена при давлениях до 10 кбар рассчитывали в работе [12]. Но в этой работе нет главного интересующего нас результата — зависимости энергии пары молекул от расстояния между ними. Поэтому в настоящей работе приведены квантово-химические расчеты электронной структуры молекулы антрацена и системы из пары молекул для выяснения возможного механизма получения димера механохимическим способом в предположении протекания процесса с сохранением закрытой оболочки и оценки влияния давления на энергию этой системы.

Возможность димеризации при механическом воздействии на кристалл антрацена зависит от разности энергий антрацена и его димера и от потенциального барьера, разделяющего эти структуры. Величина потенциального барьера зависит от пути реакции, который, в свою очередь, определяется способом механического воздействия на кристалл антрацена. Кристаллическая решетка антрацена является моноклинной с пространственной группой $P21/a$. В кристалле молекулы антрацена расположены в двух системах плоскостей. Плоскости в каждой системе расположены параллельно друг другу, а плоскости, принадлежащие разным системам, не параллельны. В данной работе обсуждается получение димера антрацена, структуру которого можно представить как две молекулы антрацена, со структурой, изображенной на рис. 1, изогнутые по оси, соединяющей 4-й и 9-й атомы углерода, и вершинами углов изгиба, направленными друг на друга. Мы полагаем, что для получения такой структуры механическое воздействие должно привести две непараллельные системы плоскостей в параллельную систему (сдвиг) с последующим сжатием кристалла в перпендикулярном к этим плоскостям направлении. В данной работе исследуется возможность осуществления лишь второго этапа. Ключевым мо-

ментом для этого этапа являются энергетические затраты при сближении двух молекул антрацена и величина силы, необходимой для их сближения.

Твердый антрацен — молекулярный кристалл, и молекулы в таких кристаллах слабо отличаются от изолированных молекул по энергии, межатомным расстояниям и валентным углам. И хотя совпадающие с экспериментальными параметры его решетки нельзя рассчитать без учета дальнедействующих межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса, которые не описываются в рамках стандартных квантово-химических расчетов изолированных молекул [13, 14], это обстоятельство представляется несущественным для решения поставленной задачи — определения энергетики системы из 28 атомов С и 20 атомов Н. Тем более что в [12] в расчетах электронной структуры кристалла антрацена использована стандартная теория функционала плотности с неплохими результатами. В димере антрацена связь двух молекул осуществляется за счет обычной ковалентной химической связи. Очевидно, что именно разрыв этих ковалентных связей (конкретно — π -связей в центральных кольцах) и образование новых (σ -связей между кольцами) обуславливают основные энергетические затраты, и возможность получения димера механохимическим путем должна определяться короткодействующими силами, а не дальнедействующим взаимодействием Ван-дер-Ваальса. Поэтому в данной работе мы сочли возможным использовать в расчетах стандартную теорию функционала плотности [15, 16] без каких-либо поправок на межмолекулярные взаимодействия.

МЕТОД РАСЧЕТА

Электронную структуру изолированной молекулы антрацена и его димера рассчитывали программным пакетом ESPRESSO [17]. Этот пакет основан на теории функционала плотности, в котором обменно-корреляционная энергия представляется функционалом электронной плотности в приближении локальной плотности (LDA). Решение уравнений Кона—Шэма [16] ищется через разложение одноэлектронных волновых функций по плоским волнам. В разложении учитывали плоские волны, соответствующие электронным состояниям с кинетической энергией не выше $20 R_y$. Учетные функции достаточны для описания атомных валентных состояний, а функции с более высокими кинетическими энергиями необходимы для описания быстро изменяющихся в пространстве волновых функций остовных электронов. Поскольку последние описывались с помощью ультрамягких псевдопотенциалов, принятое ограничение кинетической энергии является оправданным. Для атома углерода использовали псевдопотенциал C.pbe-rrkjus.UPF, для водорода — H.pbe-rrkjus.UPF из библиотеки пакета ESPRESSO.

Программный пакет ESPRESSO написан для расчета структур кристаллов. Однако его можно использовать и для расчета изолированных атомов и молекул, если размеры элементарной ячейки, в которую помещен рассчитываемый объект, сделать достаточно большими, чтобы взаимодействием между ними можно было пренебречь. Именно этот метод был применен для расчета электронной структуры антрацена, его димера и переходного комплекса при образовании димера из изолированных молекул. При отсутствии взаимодействия между объектами, принадлежащими различным элементарным ячейкам, одноэлектронные энергии перестают зависеть от величины волнового вектора электрона и структуры кристалла. Поэтому расчет проводили для простой кубической решетки и только в центре зоны Бриллюэна.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 2 приведены зависимости полной энергии двух находящихся друг над другом молекул антрацена при их сближении в направлении, перпендикулярном плоскостям молекул. Как видно из рис. 2, при сближении молекул без изменения положения атомов в каждой из них относительно друг друга полная энергия системы возрастает тем быстрее, чем меньше расстояние между молекулами. Это означает, что молекулы отталкиваются тем сильнее, чем ближе они расположены. Изгиб молекул позволяет увеличить среднее расстояние между ними, что должно уменьшить их взаимное отталкивание. Однако такая деформация нарушает структуру химических связей в молекулах и требует затрат энергии. Эти затраты могут компенсироваться,

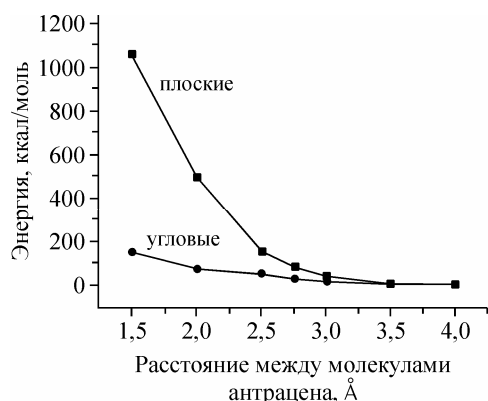


Рис. 2. Зависимость полной энергии двух молекул антрацена от расстояния между ними при неоптимизированной геометрии системы. За расстояние для изогнутых молекул принято расстояние между вершинами углов изгиба

полностью или частично, образованием химической связи между парой атомов углерода, расположенной на ребре изогнутой молекулы, с аналогичной парой атомов другой молекулы. Приведенные на рис. 2 значения энергии изогнутых молекул соответствуют углам изгиба, соответствующих минимуму энергии на графике ее зависимости от величины угла при сохранении длин

связей молекулы антрацена. Количественные характеристики отталкивания указывают на важность деформации молекул антрацена при их димеризации. Вероятно, именно поэтому для проведения механохимической димеризации недостаточно гидростатического давления, а требуется и сдвиговая компонента.

Изменение полной энергии системы при изгибе молекулы, приведенное на рис. 2, показывает, что в этом случае взаимное отталкивание молекул в значительной степени уменьшается, однако оно существует при всех расстояниях, нарастая при сближении молекул. Связанное состояние двух молекул антрацена получается лишь в расчете, в котором при сближении молекул всем атомам позволено занимать положения, соответствующие минимуму полной энергии системы. Такое положение получается при проведении полной оптимизации положения всех 48 атомов системы. Оптимизация приводит к двум минимумам полной энергии, один из которых соответствует двум несвязанным молекулам антрацена, другой — молекуле димера антрацена.

Полученная из расчета структура димера антрацена приведена на рис. 3. Наиболее заметным различием молекулы диантрацена от просто сближенных и изогнутых двух молекул антрацена состоит в сдвиге атомов водорода, связанных с атомами углерода на ребрах деформированных молекул. Этот сдвиг приводит к увеличению расстояния между атомами водорода. Наименьшее расстояние между принадлежащими разным молекулам атомами углерода C4—C18 и C9—C23 в димере равно 1,62 Å, что почти совпадает с величиной 1,61 Å, приведенной в [12]. Эта величина близка к длине одинарной связи C—C в углеводородах, равной 1,54 Å. Критерием корректности проведенного расчета может служить совпадение рассчитанных нами межатомных расстояний с экспериментально определенными из данных рентгеноструктурного анализа для кристаллического димера антрацена [18]. Расстояния, соответствующие длинам

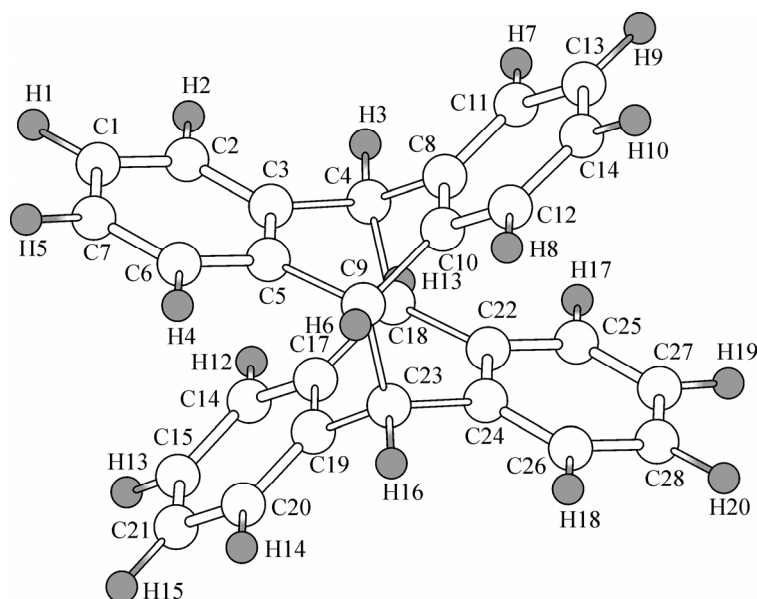


Рис. 3. Рассчитанная структура димера антрацена

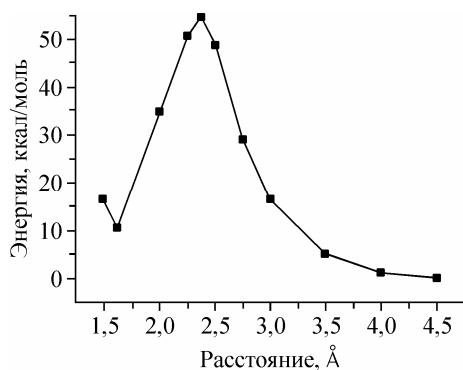


Рис. 4. Зависимость полной энергии двух молекул от расстояния между ними при полностью оптимизированной геометрии системы

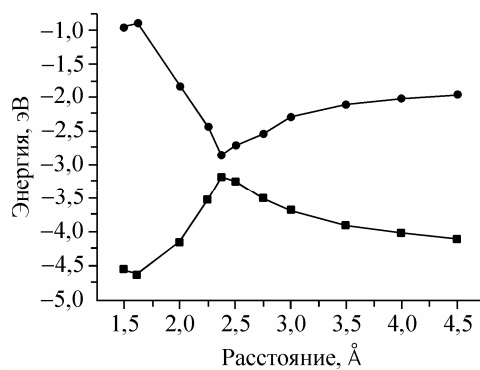


Рис. 5. Изменение положения энергии верхнего заполненного и нижнего пустого электронного состояния в зависимости от расстояния при сближении двух молекул антрацена

ковалентных связей С—С, совпадают с экспериментальными с точностью $0,015 \text{ \AA}$ (в числителе — наши данные, в знаменателе из [18]): $1,62/1,618$ для С4—С18, $1,52/1,514$ для С3—С4, $1,41/1,401$ для С3—С5, $1,40/1,384$ для С1—С7. Как и следовало ожидать, отличия в рассчитанных межатомных расстояниях для изолированной молекулы димера и экспериментальных для кристаллического состояния проявляются в наибольшей степени для удаленных друг от друга и не связанных ковалентными связями атомов углерода С1—С15: рассчитанное нами расстояние около 5 \AA превышает расстояние в кристалле $4,596 \text{ \AA}$ на $0,4 \text{ \AA}$. Несколько завышены по сравнению с экспериментальными и длины связей С—Н — расчетные от $1,09$ до $1,10 \text{ \AA}$ против экспериментальных от $0,956$ до $0,996 \text{ \AA}$. Видимо, это связано с тем, что в кристаллической структуре соседние молекулы отталкиваются и "пригибают" как связи С—Н, так и особенно кольца, уменьшая угол изгиба в молекуле димера по сравнению с изолированной молекулой — эффект, описанный нами выше, при обсуждении данных рис. 2.

Изменение полной энергии при сближении двух молекул антрацена приведено на рис. 4. Из рисунка видно, что два устойчивых состояния из двух молекул антрацена разделены активационным барьером, равным ~ 55 ккал/моль, при движении по координате реакции со стороны разделенных молекул, и ~ 45 ккал/моль при разложении димера антрацена на отдельные молекулы. Рис. 5 помогает выяснить природу появления активационного барьера. На этом рисунке приведены изменения положения одноэлектронных энергетических уровней с расстоянием между молекулами антрацена. Из рисунка видно, что при сближении молекул антрацена расстояние между верхним заполненным уровнем и нижним пустым вначале уменьшается, а начиная с расстояний, примерно соответствующих геометрии переходного состояния, увеличивается. Если считать, что выполняется теорема Купманса, то расстояние между этими уровнями является разницей энергий основного и возбужденного состояний системы. Из этого следует, что при расстояниях, соответствующих геометрии переходного состояния, происходит сближение энергии основного и возбужденного состояния, и при дальнейшем сближении молекул происходит смена основного состояния.

Рисунок 4 позволяет оценить величину силы, способную сблизить молекулы антрацена до расстояния в переходном комплексе. Наибольшая величина этой силы требуется на интервале между $2,5$ — $2,75 \text{ \AA}$, что приводит к величине $f = (E(2,5) - E(3))/0,5 = \sim 5,4$ дин/молекула. Принимая площадь, приходящуюся на молекулу в кристалле антрацена, $\sim 100 \text{ \AA}^2$, получаем для давления на кристалл, необходимого для преодоления потенциального барьера, ~ 60 кбар, что сравнимо по порядку величины с давлением, при котором происходит механохимическая димеризация при воздействии давления и сдвига, 10 — 30 кбар [4].

Для преодоления сил отталкивания до расстояния 3 — $3,5 \text{ \AA}$, при котором возможно туннелирование, требуется сила, примерно в 6 раз меньшая приведенной, и соответствующее ей давление будет ~ 10 кбар. В [5, 6] при давлении ~ 10 кбар наблюдали уменьшение времени жизни

эксимера на 2 порядка для редимеризации предварительно полученных пар молекул антрацена в кристалле диантрацена при 2 К, из чего предположили туннельный механизм димеризации. Отметим, что величина энергетического барьера для димеризации фотовозбужденного антрацена составляет только 1,7 ккал/моль (590 см^{-1}) [6], что в 30 раз меньше рассчитанного нами барьера для димеризации из основного состояния.

Как следует из рис. 4, после сближения молекул антрацена до 3—3,5 Å, для чего требуется давление ~10 кбар, образование димера становится энергетически выгодным. Для преодоления активационного барьера в рамках сделанных допущений о симметричном сближении двух молекул требуется большее, но вполне реалистичное давление ~60 кбар. К тому же нельзя исключить, что иные пути сближения двух молекул антрацена, отличные от рассмотренных здесь, могут привести к понижению энергетического барьера и величины давления, необходимого для его преодоления. Поиск таких путей — одно из возможных направлений дальнейших исследований. Остается пока невыясненной и важная роль сдвиговой деформации. Не опровергается приведенными данными (хотя представляется нам маловероятным) туннельный механизм, предположенный в [5, 6], пусть и для иного, с меньшим энергетическим барьером, но похожего превращения под давлением. Умозрительно можно предложить и иной путь, например, возникновение при механических воздействиях нестационарных возбужденных состояний и их участие в протекании димеризации [19].

Проделанная работа — только первый необходимый шаг к установлению механизма механохимической димеризации антрацена и подобных механохимических реакций молекулярных кристаллов. Вывод о возможности преодоления энергетического барьера для реакций синтеза непосредственно за счет давления, через изменение основного электронного состояния молекулярной системы в известной нам литературе не встречался и представляется интересным. Для установления механизма димеризации антрацена при механических воздействиях требуются дальнейшие исследования, прежде всего — динамики процесса.

ВЫВОДЫ

Из приведенных расчетов следует, что при достаточно умеренных действующих на кристалл антрацена давлениях, ~10 кбар, образование димера антрацена становится энергетически выгодным. Для преодоления потенциального барьера между отдельными молекулами и димером требуется давление ~60 кбар. Сдавливание кристалла, увеличивая на начальных стадиях энергию разделенных молекул из-за их отталкивания, уменьшает величину потенциального барьера для теплового механизма получения димера. Хотя в работе описана форма потенциального барьера димеризации антрацена, этого недостаточно, чтобы сделать выводы о вероятности туннельного механизма протекания реакции димеризации. Этому механизму будет посвящено специальное исследование.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 07-03-00879а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandross E.A., Ferguson J. // J. Chem. Phys. – 1966. – **45**. – P. 3554 – 3564.
2. Tomas J.M., Williams J.O. Progress in Solid State Chemistry. – Oxford, N. Y.: Pergamon, 1971. – **6**. – P. 119 – 154.
3. Ferguson J., Mau A.W. // Mol. Phys. – 1974. – **27**. – P. 377.
4. Политов А.А., Фурсенко Б.А., Болдырев В.В. // Докл. РАН. – 2000. – **371**. – С. 59 – 62.
5. Chan I.Y. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – **14**. – P. 11417 – 11421.
6. Chan I.Y., Huzeifa I., Prass B., Stehlik D. // J. Chem. Phys. – 2002. – **117**. – P. 4419 – 4427.
7. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1967.
8. Shmidt G.M.I. // J. Chem. Phys. – 1964. – **6**. – P. 2014 – 2021.
9. Williams J.O., Tomas J.M. // Trans. Faraday. Soc. – 1965. – **63**. – P. 1720 – 1729.
10. Gramaccioli K.M., Pilippini G., Simonetta M. et al. // J. Chem. Soc. Faraday II. – 1980. – **76**. – P. 1336 – 1346.

11. *Ramdas S., Parkinson G.M., Tomas J.M.* // *Nature*. – 1980. – **284**. – P. 153 – 154.
12. *Hummer K., Puschnig P., Ambrosch-Draxl C.* // *Phys. Rev. B*. – 2003. – **67**. – P. 184105.
13. *Moris J.M.* // *Mol. Phys.* – 1974. – **84**. – P. 1167 – 1176.
14. *Rydberg H., Dion M., Jacobson M. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – **91**. – P. 126402 – 126405.
15. *Hohenberg P., Kohn W.* // *Phys. Rev. B*. – 1964. – **136**. – P. 864 – 871.
16. *Kohn W., Sham L.J.* // *Phys. Rev. A*. – 1965. – **140**. – P. 1133 – 1138.
17. *Baroni S., Dal Corso A., de Gironcoli S. et al.* // <http://www.pwscf.org/>.
18. *Abboud K.A., Simonsen S.H., Roberts R.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1990. – **46**. – P. 2494 – 2499.
19. *Politov A.A., Chupakhin A.P., Bulgakov N.N.* // *Book of Abstracts V Intern. Conf. Mechanochem. Mechanical Alloying*. – Novosibirsk, 2006.