

УДК 541.5:547.022.1:54.03:547.672.1

**К МЕХАНИЗМУ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ АНТРАЦЕНА.  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ФЕНАНТРЕН В УСЛОВИЯХ  
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СДВИГА**© 2010 А.А. Политов<sup>1,2</sup>, А.П. Чупахин<sup>2\*</sup>, В.М. Тапилин<sup>3</sup>, Н.Н. Булгаков<sup>2,3</sup>, А.Г. Друганов<sup>2,4</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет<sup>3</sup>Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск<sup>4</sup>Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Статья поступила 10 февраля 2010 г.

С доработки — 15 апреля 2010 г.

Расчеты в приближении теории функционала плотности показывают, что для фенантрена, в отличие от антрацена, не существует устойчивых димерных структур. Исследование спектров поглощения и фотолюминесценции кристаллического фенантрена при давлении до 30 кбар и одновременном сдвиге показывают обратимые изменения в спектрах: смещение полос поглощения и люминесценции в длинноволновую область, уменьшение интенсивности, исчезновение колебательной структуры. В отличие от антрацена, димеризации (и иных необратимых превращений) фенантрена при одновременном воздействии высокого давления и сдвига не наблюдается.

**Ключевые слова:** антрацен, фенантрен, димер, электронная структура, механохимия, высокое давление, сдвиг, фотолюминесценция.

**ВВЕДЕНИЕ**

В предыдущих работах [1, 2] показано, что связанный по центральным атомам углерода центральных колец (9, 10—9', 10') димер отделен от невзаимодействующих молекул антрацена энергетическим барьером величиной 55 ккал/моль (в обратном направлении 45 ккал/моль). При сближении параллельно расположенных друг над другом молекул (конфигурация "сэндвича") по направлению, перпендикулярному плоскости ароматических колец, энергия верхнего заполненного состояния растет, а нижнего вакантного понижается, почти пересекаясь при расстоянии между молекулами 2,3 Å. На таком расстоянии для преодоления барьера достаточно давления ~10 кбар, давление ~60 кбар позволяет полностью преодолеть энергетический барьер при сближении с бесконечного расстояния. Указанная область давлений совпадает с экспериментом — кристаллический антрацен димеризуется при одновременном воздействии сдвига и давления 15—30 кбар [3]. Димеризация антрацена может служить модельным процессом для исследования реакций присоединения (прежде всего [4+4]-циклоприсоединения) при механическом воздействии, но остается невыясненным, является ли она типичной. В литературе отсутствуют сведения о превращениях и поведении других полициклических углеводородов при высоком давлении и сдвиге. Цель работы — теоретическое (квантово-химический расчет) и экспериментальное (спектроскопическое) исследование при давлении до 30 кбар и одновременном сдвиге изомерного антрацена и близкого к нему по строению кристаллического фенантрена C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>.

\* E-mail: gchem@fen.nsu.ru

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

Электронную структуру изолированной молекулы фенантрена и его возможных димеров рассчитывали программным пакетом ESPRESSO 3.1.3. Этот пакет основан на теории функционала плотности, в котором обменно-корреляционная энергия представляется функционалом электронной плотности в приближении локальной плотности (LDA). Решение уравнений Коуна—Шэма находят 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 резко 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. Корректность и успешность применения этого метода показана при расчете электронной структуры антрацена, его димеров и переходного комплекса при образовании димера из изолированных молекул [1, 2]. 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.

Для экспериментов использовали алмазные наковальни со специальным устройством конструкции А.А. Политова и Б.А. Фурсенко, позволяющие сжимать образец до 50 кбар с одновременным сдвигом посредством вращения нижней наковальни вокруг своей оси [3]. Сжатие производили без запирающей прокладки, поэтому давление в образце не являлось гидростатическим. Образец под давлением имеет форму чечевицы около 700 мкм в диаметре с толщиной 5—20 мкм. Спектры поглощения и люминесценции *in situ* регистрировали с помощью микроскопа-спектрофотометра МСФУ-6 производства ЛОМО, СПб. Возбуждение люминесценции осуществляли полосой излучения  $\lambda = 365$  нм, вырезаемой светофильтрами из полосы излучения ртутной лампы. Конструкция микроскопа-спектрофотометра позволяла регистрировать спектры люминесценции с пространственным разрешением 10—100 мкм; выбор участка образца под высоким давлением для съемки спектра люминесценции контролировали визуально под окуляром микроскопа. Остальные детали методики и предварительные результаты экспериментов опубликованы в [4]. Поликристаллический фенантрен, на котором были проведены эксперименты, предварительно очищали методом сублимационной перегонки под вакуумом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рассчитанной молекуле фенантрена большинство длин связей C—C совпадают с определенными по РСА [5] с точностью 0,01 Å, хотя есть отличия до 0,05 Å. Рассчитанная молекула более "правильная", что особенно заметно проявляется в длинах связей C—H, одинаковых (с точностью 0,01 Å) по расчету и варьирующихся от 0,87 до 1,19 Å по данным [5]. Видимо, это связано с наличием в элементарной ячейке ( $P2_1$ ) двух молекул, "поджимающих" друг друга, что приводит к сжатию одних и растяжению других связей C—H и разбросу их длин. В целом сравнение расчетных длин связей и валентных углов с экспериментальными показало, как и в случае антрацена [1], достаточную для поставленной задачи точность использованной методики расчетов (рис. 1).

Для расчета полной энергии димера из двух молекул фенантрена проводили расчеты полной энергии двух молекул с оптимизацией геометрии при замороженной степени свободы некоторых атомов для того, чтобы воспрепятствовать разбеганию молекул при оптимизации

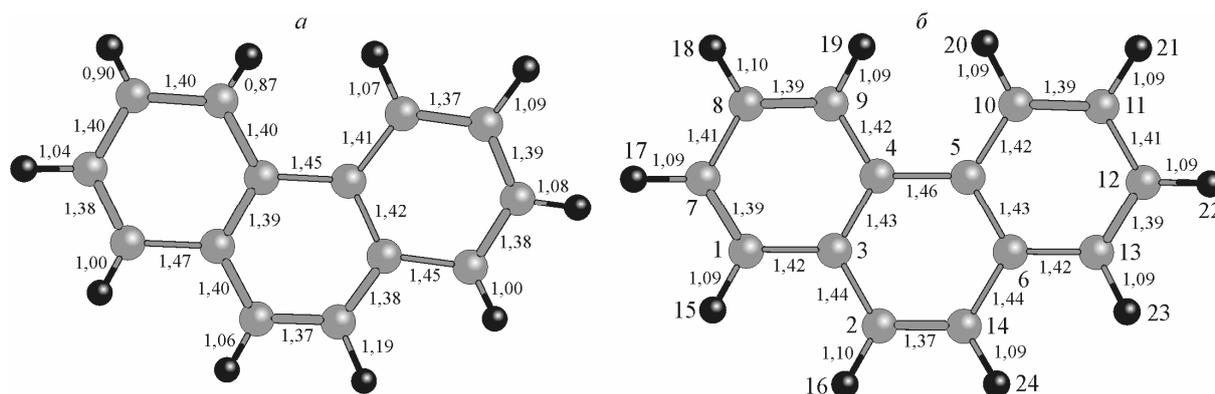


Рис. 1. Расположение атомов и длины связей в молекуле фенантрена. Рентгеноструктурные данные [ 5 ] (а) и результаты расчета (б)

геометрии. Изначально молекулы располагались друг над другом на расстоянии  $5 \text{ \AA}$  в плоскостях, параллельных плоскости  $xz$  (рис. 2). Далее рассматривались три варианта сближения молекул, в которых принимали за ноль компоненты силы, действующей по нормали к плоскости молекулы для:

- |                         |                                |
|-------------------------|--------------------------------|
| I) пары атомов C2—C26;  | III) атомов C4, C28, C5 и C29; |
| II) пары атомов C2—C29; | IV) атомов C4—C28 и C14—C38.   |

Номера атомов второй молекулы образованы увеличением на 24 соответствующих номеров первой молекулы. Наименее энергетически затратными оказались варианты II и I, изменение энергии для которых, отсчитанное от энергии разведенных молекул, приведено на рис. 3.

Изменения строения молекул при сближении приведены на рис. 2. Принципиальное различие между этими структурами состоит в том, что в структуре *a* молекулы остаются друг над другом, сильно при этом деформируясь, в то время как в структуре *б* недеформируемые молекулы по мере сближения скользят относительно друг друга, уменьшая площадь перекрытия проекции одной молекулы на другую. Сближение по первому сценарию энергетически затратно и по мере уменьшения расстояния отталкивание между молекулами увеличивается. Это же, но в более сильной степени, наблюдается и для сценариев III и IV, в которых молекулы фенантрена также сильно деформируются при сближении. Для сценария II энергетические затраты на сближение малы. Более того, на зависимости полной энергии от расстояния наблюдаются не-

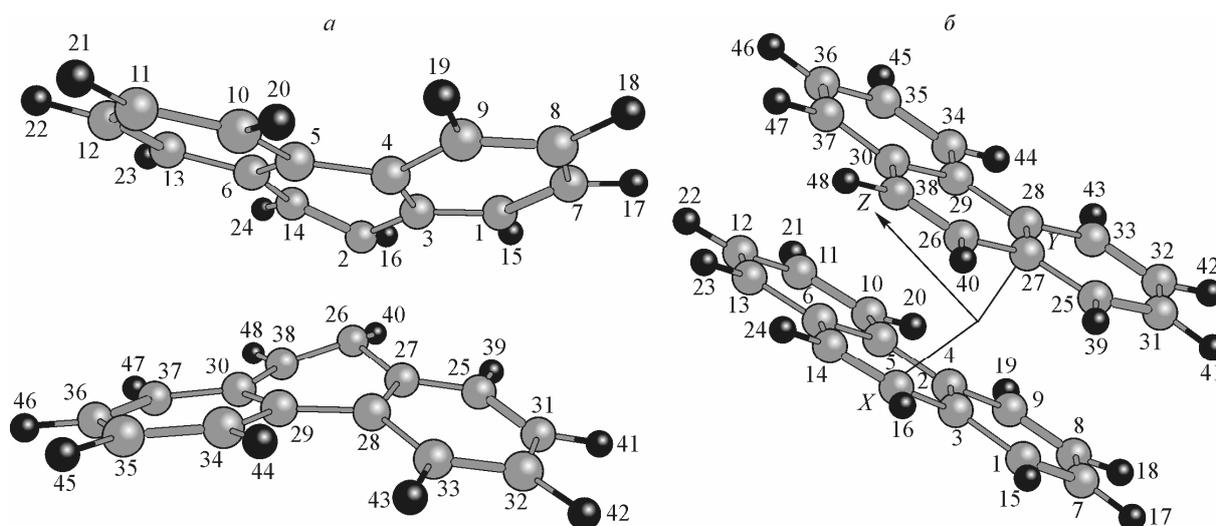


Рис. 2. Изменения строения молекул фенантрена при сближении по варианту I (а) и II (б). Остальные пояснения в тексте



Рис. 3. Полная энергия системы из двух молекул фенантрена в зависимости от расстояния между молекулами. Пояснения в тексте

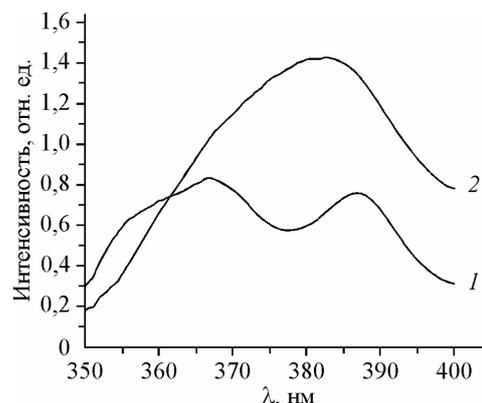


Рис. 4. Спектр поглощения фенантрена в алмазных наковальнях при атмосферном давлении (1) и 20 кбар (2)

глубокие (менее 1 ккал) минимумы. Однако при таком малом изменении энергии можно только предположить существование слабосвязанной димерной структуры при весьма низких температурах.

Для изомерного трициклического антрацена квантово-химический расчет показал наличие нескольких устойчивых изомерных димеров. Наиболее устойчивый из них отделен от изолированных молекул энергетическим барьером 45 ккал/моль [ 1, 2 ].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все спектры регистрировались *in situ* в алмазных наковальнях. Полосы в спектре поглощения поликристаллического фенантрена уширены по сравнению с раствором, тем не менее, колебательная структура при атмосферном давлении сохраняется (максимумы при 367 и 387 нм, рис. 4, 1), что соответствует литературным данным [ 6, 7 ]. При увеличении давления исчезает колебательная структура, максимум и центр масс полосы поглощения смещается в длинноволновую область (см. рис. 4, 2). Изменения спектра обратимы, при снятии нагрузки исходный спектр восстанавливается. Визуально под микроскопом фиксируется потемнение всего объема образца при увеличении давления, что согласуется с изменением спектров поглощения.

Еще более чувствительны к давлению спектры фотолюминесценции. Увеличение давления без сдвига наковален относительно друг друга приводит к обратимым изменениям спектра: максимум и центр масс полосы люминесценции смещается в длинноволновую область, уменьшается интенсивность, исчезает колебательная структура (рис. 5, 6). Визуально также фиксируется

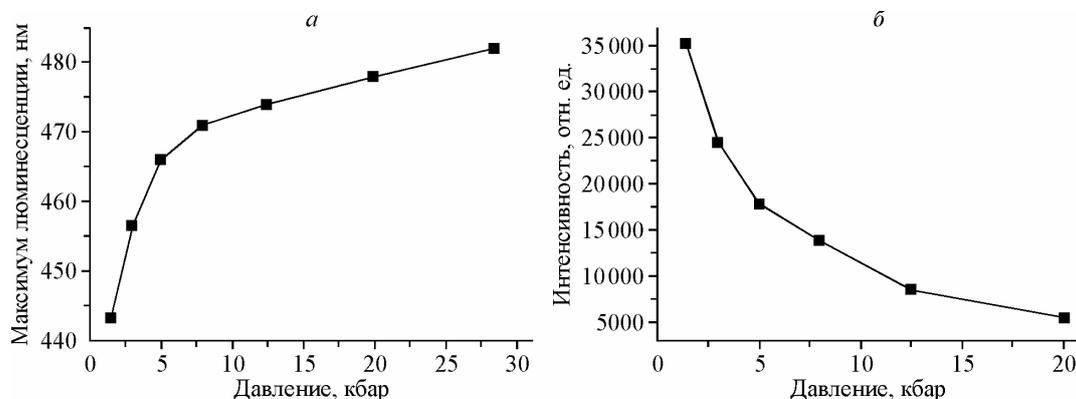
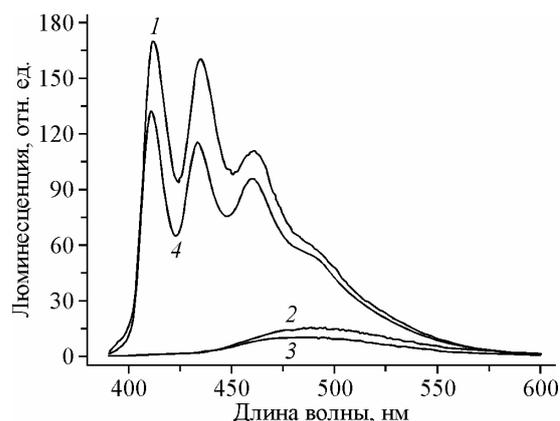


Рис. 5. Изменение максимума полосы люминесценции фенантрена (а) и ее интенсивности (б) от величины давления

Рис. 6. Спектры фотолюминесценции в алмазных наковальнях: 1 — исходный, 1 бар; 2 — 30 кбар; 3 — 30 кбар и сдвиг 50°; 4 — после разгрузки до 1 бар



ся, что с увеличением давления голубая окраска фенантрена, освещаемого УФ-лампой, меняется на зеленую и даже желтую. Изменение окраски фиксируется почти во всем объеме образца. Подобные изменения в спектрах кристаллического фенантрена при действии высокого давления (без сдвига) ранее наблюдали в [8] и интерпретировали в рамках экситонного механизма. Сдвиг при фиксированном давлении приводит к уменьшению интенсивности полос люминесценции [4]. Для антрацена, как было показано ранее [3], такие изменения в спектре люминесценции, вызванные комбинированным воздействием высокого давления и сдвига, необратимы и обусловлены димеризацией. Однако поведение фенантрена при сдвиге отличается от антрацена — при полной разгрузке наковален после воздействия давления и сдвига спектр фотолюминесценции восстанавливается (см. рис. 5).

Смещение полос поглощения и люминесценции фенантрена и антрацена с ростом давления в сторону больших длин волн и их уширение описано в литературе [8, 9]. Для поставленной здесь цели детали интерпретации изменения спектров при высоком давлении и сдвиге не существенны. Важно то, что в случае антрацена изменения спектра после воздействия давление+сдвиг необратимы, а в случае фенантрена обратимы, исходный спектр восстанавливается.

Итак, главный вывод из проведенных спектроскопических исследований в рамках поставленной задачи: димеризации фенантрена (и иных необратимых превращений) в указанных условиях (давление 20—30 кбар, сдвиг посредством вращения нижней наковальни вокруг своей оси до 50°) с заметным выходом не происходит.

Почему при аналогичных (и даже более мягких) условиях (давление 15—30 кбар и сопоставимые величины сдвига) антрацен димеризуется со значительным выходом, 10—50 %, а фенантрен нет? Потому что в системе "две молекулы антрацена—диантрацен" имеется достаточно глубокий (45 ккал/моль) энергетический минимум [1, 2], а для фенантрена такой минимум отсутствует. В химических терминах — при димеризации фенантрена, причем не только по девятому и десятому атомам углерода, должен образоваться более напряженный углеродный цикл, чем в случае антрацена.

Фенантрен не димеризуется не только механохимически, но и фотохимически, тогда как антрацен димеризуется в парообразном состоянии [10], в растворах [7] или в окрестностях выхода дислокаций на поверхность кристаллов [11]. Легко димеризуются в твердом состоянии под действием света замещенные антрацены [12], в структуре которых имеется возможность реализации благоприятных ориентаций молекул (параллельно ориентированных) и/или свободный объем. В связи с этим представляет интерес исследование возможности механохимической димеризации замещенных антраценов.

## ВЫВОДЫ

Спектры поглощения и фотолюминесценции кристаллического фенантрена при высоком (до 30 кбар) давлении и сдвиге обратимо изменяются: максимумы поглощения смещаются в длинноволновую область при увеличении давления, исчезает их колебательная структура, увеличение величины сдвига уменьшает интенсивность люминесценции. В отличие от кристаллического антрацена, который при одновременном действии высокого давления и сдвига в этих условиях необратимо димеризуется, фенантрен при уменьшении давления до атмосферного возвращается в исходное состояние. Причины такого отличия объясняются энергетикой. Квантово-химические расчеты показывают в системе "два антрацена—диантрацен" наличие

энергетического минимума глубиной 45 ккал/моль, для фенантрена такого минимума и устойчивого димера нет.

Авторы благодарят В.А. Резникова за полезные обсуждения и П.А. Заикина за предоставление фенантрена.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тапилин В.М., Булгаков Н.Н., Чупахин А.П., Политов А.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 609 – 615.
2. Тапилин В.М., Булгаков Н.Н., Чупахин А.П. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 4. – С. 664 – 670.
3. Политов А.А., Фурсенко Б.А., Болдырев В.В. // Докл. АН. – 2000. – **371**. – С. 59 – 62.
4. Политов А.А., Чупахин А.П. // Вестн. НГУ. Сер. Физика. – 2009. – **4**, № 4. – С. 55 – 58.
5. Jones D.W., Yerkess J. // J. Cryst. Mol. Struct. – 1971. – **1**. – Р. 17.
6. Крейг Д., Уолмсли С. Физика и химия твердого состояния органических соединений. – М.: Мир, 1967.
7. Клар Э. Полициклические углеводороды. – М.: Химия, 1971.
8. Mizuno Ken-ichi, Furukawa Mitsuhiro, Matsu Atsuo // J. Phys. Soc. Jpn. – 1991. – **60**. – Р. 2768 – 2777.
9. Dreger Z.A., Lucas H., Gupta Y.M. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**. – Р. 9268 – 9274.
10. Аптекарь И.Л., Галашин А.Е. // Письма в ЖЭТФ. – 1978. – **28**. – С. 421 – 424.
11. Tomas J.M., Williams J.O. Progress in Solid State Chemistry. – Oxford; N.Y.: Pergamon, 1971. – **6**. – Р. 119 – 154.
12. Ramdas S., Parkinson G.M., Tomas J.M. // Nature. – 1980. – **284**. – Р. 153 – 154.