

УДК 541.5:547.022.1:54.03:547.672.1

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

Статья поступила 21 июля 2009 г.

В приближении теории функционала плотности проведены расчеты кристаллической структуры антрацена, изотропного сжатия кристалла антрацена на 10 % и двух димеров, связанных не по центральным атомам центральных колец. Линейные параметры решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , межатомные расстояния и валентные углы совпадают с определенными из рентгеноструктурного анализа и рассчитанными ранее для изолированной молекулы антрацена. Параметр  $\gamma$  отличается на  $12^\circ$ , что связано со слабой зависимостью энергии решетки от  $\gamma$  — поворот решетки на такой угол требует затрат энергии всего в несколько килокалорий на моль. Рассчитанная энергия решетки (15 ккал/моль) близка к энтальпии сублимации. Димеры иной конфигурации, чем связанные по центральным атомам центральных колец, менее выгодны по энергии. Показана реалистичность образования при высоком давлении и сдвиге "сэндвичей" из находящихся одна над другой молекул антрацена и предложена двухстадийная схема их димеризации.

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

**ВВЕДЕНИЕ**

Механизм димеризации кристаллического антрацена при совместном действии высокого давления и сдвига [1] остается невыясненным. В литературе отсутствуют сведения об энергетике сжатия кристалла антрацена и перемещения молекул в кристаллической решетке. Квантово-химический расчет величины энергетического барьера образования димера проведен в нашей предыдущей работе [2], но только для одной из возможных конфигураций (структур) димера и для изолированных молекул, без учета их расположения в кристалле.

Кристаллическая структура антрацена давно известна:  $P2_1/a$ ,  $Z = 2$  [3—9]. Последние уточнения [10] не отличаются существенно расположением молекул и, тем более, атомов внутри них. Молекулы в кристаллической решетке располагаются в двух системах плоскостей, параллельных друг другу в каждой системе; плоскости разных систем не параллельны (рис. 1).

Возникает гипотеза двухстадийной димеризации антрацена в условиях одновременного действия высокого давления и сдвига: 1) некоторые молекулы разворачиваются и сдвигаются так, что принадлежащие к разным системам плоскостей молекулы оказываются друг над другом, назовем это "сэндвичем" (рис. 2); 2) далее димеризация происходит в конфигурации "сэндвича", энергетика которой рассчитана нами в [1].

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

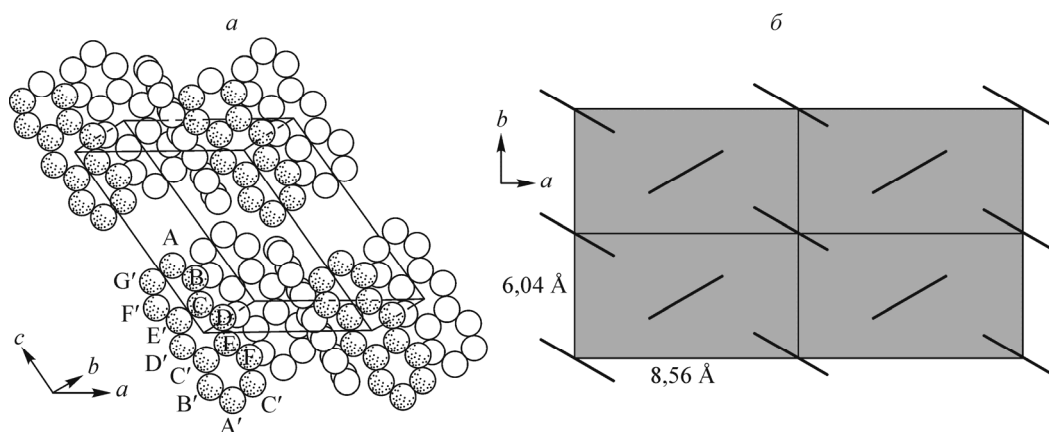


Рис. 1. Расположение атомов углерода в структуре антрацена (а) и проекция плоскостей молекул на плоскость  $ab$  (б) по [3]

Исходя из общих представлений о строении и энергетике молекулярных кристаллов, можно предположить, что энергия образования такого "сэндвича" (образование которого можно представить как поворот одной системы плоскостей на определенный угол и сдвиг плоскостей относительно друг друга) должна быть относительно небольшой, однако конкретные расчеты не проводились. Исходя из анализа кристаллической структуры антрацена, такое взаимное расположение молекул может реализоваться в ядрах винтовых дислокаций [11].

Настоящая работа посвящена, во-первых, оценкам энергетики образования "сэндвичей" в структуре антрацена; во-вторых, оценкам энергетики иных возможных конфигураций димера антрацена; в-третьих, изложению представлений о механизме димеризации антрацена при действии высокого давления и сдвига с учетом всех известных на данный момент сведений.

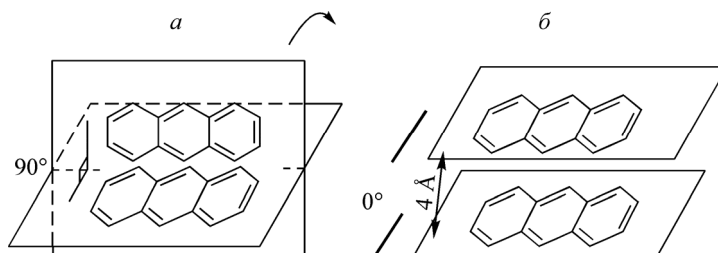
#### МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет проведен по программе ESPRESSO 3.1.3, основанной на теории функционала плотности. В качестве базисных функций использовались плоские волны с кинетической энергией, не превышающей 272 эВ. Детали расчета изложены в [2].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии элементарной ячейки и структуры кристалла. В результате расчетов получены длины связей в молекулах антрацена, совпадающие с рассчитанными нами ранее для изолированной молекулы антрацена [2] и с определенными из рентгеноструктурного анализа с точностью не хуже  $0,01 \text{ \AA}$  [3, 9]. Не отличаются от экспериментальных и линейные размеры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$ , однако угол  $\gamma$  оказался равным  $113^\circ$  вместо экспериментального значения  $124,7^\circ$ . Рассчитанная энергия решетки (энергия связи между молекулами в кристалле)  $\sim 15$  ккал/моль. На рис. 3 приведен фрагмент рассчитанной кристаллической решетки антрацена.

Рис. 2. Сдвиг (а), приводящий к образованию "сэндвича" из двух молекул друг над другом в структуре антрацена (б)



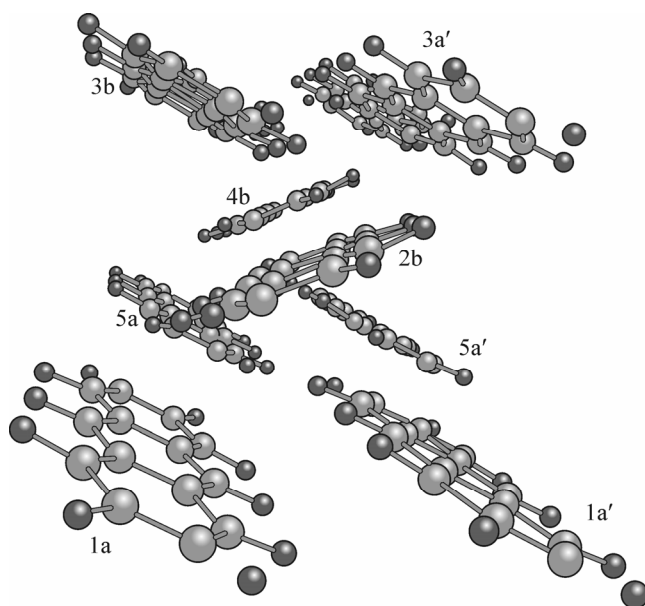


Рис. 3. Фрагмент рассчитанной кристаллической структуры антрацена.

Молекулы, помеченные буквой "а", лежат в одной системе параллельных плоскостей, буквой "b" — в другой; цифры, метящие молекулы, возрастают по мере удаления молекулы от плоскости рисунка

Совпадение рассчитанных значений межатомных расстояний и параметров элементарной ячейки с экспериментально наблюдаемыми параметрами важно как критерий применимости использованного метода расчета для решения поставленных задач. Еще одним критерием корректности проведенных расчетов является сравнение величины энергии решетки антрацена с экспериментально определенной энтальпией сублимации. По данным National Institute of Standards and Technology, сред-

няя по 13-ти разным публикациям величина  $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^0 = 23 \pm 2$  ккал/моль (например, [ 12, 13 ]). Учитывая разницу между энергией решетки при 0 К и энергией сублимации при 298 К с использованием известной теплоемкости кристаллического антрацена, получаем величину, примерно совпадающую с рассчитанной энергией решетки.

Проведенный расчет энергии решетки при варьировании параметра  $\gamma$  показал, что его изменение до  $90^\circ$  приводит к изменению энергии решетки на величину всего лишь  $\sim 6$  ккал/моль. Поэтому расчет, дающий совпадение межатомных расстояний в кристалле с экспериментальными с точностью лучше  $0,01 \text{ \AA}$ , дает отличие порядка  $10^\circ$  в определении угла  $\gamma$  — изменение угла на эти  $10^\circ$  требует затрат энергии всего в  $\sim 3$  ккал/моль, что находится внутри коридора погрешностей расчета. И самое важное для понимания возможного механизма димеризации — результаты расчета показывают, что для сдвига молекул относительно друг друга действительно требуется незначительная энергия, порядка нескольких килокалорий на моль.

Для полной характеристики энергетике системы при высоком давлении необходимо знать энергетические затраты на сближение молекул (сжатие кристалла). Димеризация в условиях высокого давления и сдвига наблюдается при 30 кбар [ 1 ]. При давлении более 10 кбар образование димера становится энергетически выгодным, при 60 кбар силы, действующие на каждую молекулу, позволяют преодолеть энергетический барьер димеризации [ 2 ]. Величине 30 кбар соответствует объемное сжатие кристалла на 17 % [ 13 ], или изотропное линейное сжатие на  $\sim 6$  %. При давлении больше 227 кбар происходит уменьшение объема элементарной ячейки на 36,8 %, соответствующее уменьшению линейных параметров на 14 % [ 14 ]. Видимо, как это известно для молекулярных кристаллов, до этого давления сжатие приводит в основном к уменьшению межмолекулярных расстояний без изменения длин связей внутри молекул [ 15 ], а при больших давлениях молекулярная природа кристалла не сохраняется. Поэтому мы выбрали для расчета промежуточное значение — уменьшение параметров решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  на 10 % (объемное сжатие на 27 %). Экстраполяция данных по сжимаемости [ 13 ] показывает, что такое сжатие должно соответствовать давлению 60—100 кбар. Расчет показал, что при уменьшении всех линейных параметров ячейки на 10 % энергия решетки возрастает всего на  $\sim 20$  ккал/моль, из чего можно заключить, что при этом молекулярная природа кристаллической решетки антрацена сохраняется.

В работе [ 2 ] была рассчитана электронная структура димера антрацена, образованного двумя молекулами, связь между которыми осуществляется атомами 9 и 10 каждой молекулы. Димер получен сближением расположенных друг над другом молекул в перпендикулярном

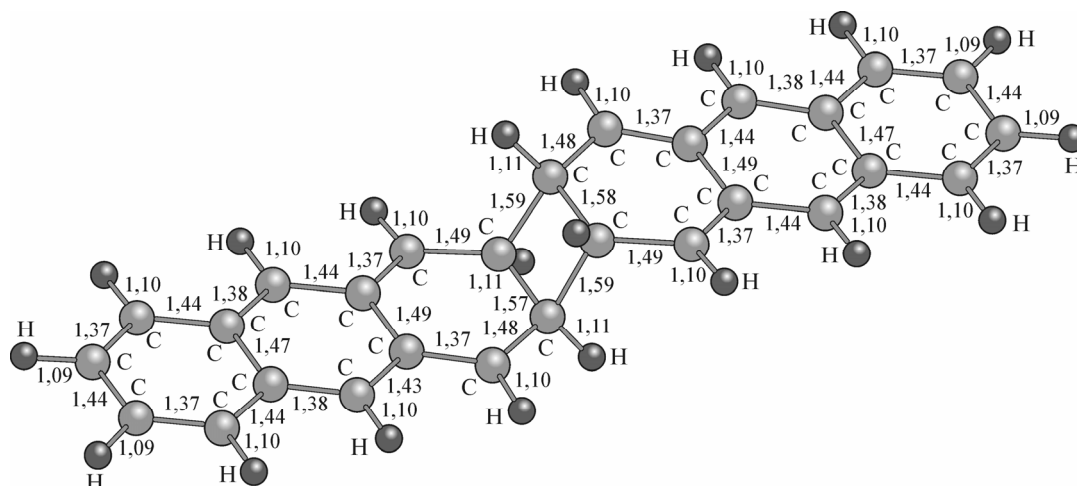


Рис. 4. Структура димера антрацена, связанного атомами 2, 3—2', 3'

к их плоскостям направлению. Для того чтобы получить такую исходную конфигурацию для молекул в кристалле, необходимо развернуть, например, молекулу 2b (см. рис. 3) так, чтобы ее плоскость стала параллельной плоскости молекулы 1a, и сдвинуть ее в нужное положение относительно молекулы 1a.

При сдвиге молекул могут возникнуть промежуточные конфигурации, геометрически благоприятствующие образованию димеров, отличных от рассчитанного в [2]. Можно предположить образование димеров, связь в которых осуществляется концевыми атомами углерода 2 и 3 двух молекул. При сближении молекулы отталкиваются вплоть до расстояний  $\sim 2,5$  Å; это отталкивание сохраняется между атомами, непосредственно не участвующими в образовании связи в димере [2], и можно ожидать, что конфигурации, в которых плоскости молекул в димере по возможности смещены относительно друг друга, представляются более энергетически выгодными. Однако результаты расчетов опровергают это предположение.

Нами была рассчитана электронная структура димера, связанного через атомы 2, 3—2', 3', оптимизированная геометрия которого изображена на рис. 4. Хотя для разложения такого димера обратно на мономеры требуется энергия активации, его энергия на 82 ккал/моль выше энергии разделенных молекул. Эта энергия превосходит потенциальный барьер образования димера, рассчитанного в [2] (55 ккал/моль), поэтому его образование при механическом воздействии на кристалл маловероятно. Высокая энергия такого димера объясняется тем, что образование связи между концевыми атомами молекул приводит к разрыхлению связи атомов в самой молекуле, что проявляется в увеличении соответствующих межатомных расстояний: расстояние между атомами 2 и 3 увеличивается с 1,41 до 1,57 Å; значительно возмущены и другие параллельные этим связи в молекулах — расстояния 1,49 Å ( $C_{13}$ — $C_{14}$ ), 1,47 Å ( $C_{11}$ — $C_{12}$ ); расстояние между концевыми атомами, осуществляющими связь в димере, с ближайшими атомами той же молекулы увеличивается с 1,36 до 1,49 Å ( $C_2$ — $C_1$ ,  $C_3$ — $C_4$ ).

На рис. 5 приведена рассчитанная нами структура другого димера, связь в котором осуществляется через атомы 1, 4—1', 4'. В этом димере также существенно возмущены связи между атомами, осуществляющими связь в димере с ближайшим окружением, однако возмущение остальной части молекул значительно меньше по сравнению с предыдущим димером. В результате энергия связи для этого димера оказалась выше энергии разведенных молекул на 35 ккал/моль. Однако и в этом случае потенциальный барьер для образования димера превышает потенциальный барьер для димера, рассчитанного в [2], и поэтому его образование считаем также менее вероятным, чем димера по центральным атомам центральных колец.

Можно гипотетически представить еще несколько возможных конфигураций димеров, но достаточно очевидно, что наиболее энергетически выгодной оказалась рассмотренная в преды-

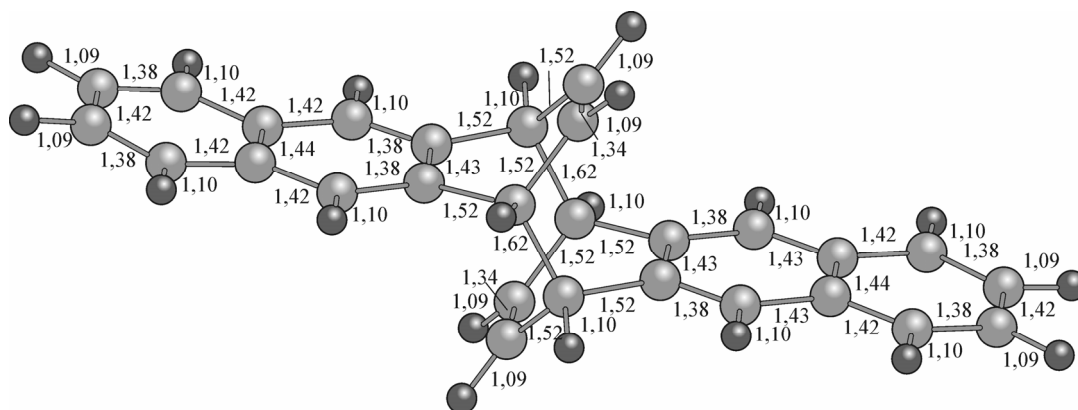


Рис. 5. Структура димера, связанного атомами 1, 4—1', 4'

дущей работе [ 2 ], 9, 10—9', 10', тем более, что именно она совпадает с известным димером антрацена, образующимся в растворах при фотохимическом превращении.

#### ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДИМЕРИЗАЦИИ

Поликристаллический антрацен димеризуется при совместном действии высокого давления (~30 кбар) и сдвига в алмазных наковальнях. Давление без сдвига наковальни приводит преимущественно к обратимому образованию эксимера, фиксируемого по спектрам люминесценции и распадающегося при снятии высокого давления. Димеризация происходит, причем необратимо, только при одновременном воздействии высокое давление + сдвиг, и выход димера увеличивается с увеличением величины сдвига [ 1 ]. Существенно, что поликристаллический антрацен (порошок) сжимали без запирающей прокладки, так что сжатие — негидростатическое. По данным [ 16 ], спектр люминесценции от эксимеров наблюдается только в случае негидростатического сжатия или гидростатического сжатия порошка и не наблюдается при гидростатическом сжатии монокристаллического антрацена.

Почему высокое давление, даже превышающее 30 кбар, не приводит к димеризации без сдвига? Димер занимает больший объем, чем две мономерные молекулы, из-за отталкивания и изгиба крайних колец [ 2 ]. Следовательно, для образования димера требуется свободный объем — иначе оно будет вызывать упругие напряжения (повышение давления). Например, при полиморфном превращении хлорида аммония из решетки со структурой CsCl в структуру NaCl с увеличением мольного объема на 20 % давление возрастает на десятки кбар, и торможение релаксации возникающих напряжений увеличивает величину перегрева на 50 К [ 17 ]. Отметим, что приходящийся на формульную единицу  $C_{14}H_{10}$  объем в решетке димера  $228,5 \text{ \AA}^3$  [ 18 ] на 3,5 % меньше, чем в кристаллическом антрацене  $236,6 \text{ \AA}^3$  [ 9 ]. Но превращение начинается, когда кристаллическая решетка димера еще не сформировалась, образование димеров на начальной стадии превращения происходит в исходной решетке антрацена.

Такое объяснение образования эксимеров при высоком давлении, но отсутствия их превращения в димеры согласуется с известными данными по фотохимической димеризации антрацена, которая легко протекает в растворах, но в твердом состоянии может происходить либо в окрестности дислокаций, либо для замещенных антраценов, когда реализуется условие Коэна—Шмидта [ 11, 19 ]. При этом ни в объеме, ни на поверхности граней кристалла антрацена димеризация не наблюдается. Для фотохимической димеризации требуется не только свободный объем, но и благоприятная ориентация исходных молекул — вероятно, "сэндвич".

Превращение происходит в поликристаллическом образце, состоящем из отдельных микрокристаллов, содержащем пустоты и различные дефекты. При негидростатическом сжатии имеется значительный градиент давления по образцу — высокое давление в центре образца, где происходят все наблюдаемые превращения, и достаточно резкое его падение на периферии образца, что непосредственно имело место по наблюдению люминесценции в микроскопе. Веро-



ятно, сдвиг наковален приводит к такой пластической деформации образца, при которой происходит перемешивание. Масштаб и механизм этого перемешивания не исследован, но сам факт (для характерных размеров более микрона) наблюдается непосредственно в микроскоп. Когда при этом перемешивании образовавшиеся при сжатии "сэндвичи" и дефекты кристалла (поры, скопления вакансий, растянутые области вблизи границ кристаллитов или возникающих при деформации дислокаций, дисклинаций) оказываются близко, тогда димеризация становится возможной.

При наличии "свободного объема" (видимо, в условиях высокого давления правильнее говорить о растянутых областях вблизи дислокаций) условия приближаются к модели взаимодействия двух изолированных молекул антрацена "в вакууме", энергетика которой рассчитана нами ранее. Энергия верхнего заполненного электронного состояния при сближении двух молекул растет, а нижнего пустого уменьшается. При  $\sim 2,5 \text{ \AA}$  они почти пересекаются [2], что похоже на пересечение основного и возбужденного термов. Давление при величине около 60 кбар позволяет двум молекулам в "сэндвиче" сблизиться настолько, что величина энергетического барьера, отделяющего их от устойчивого димера (по сути — энергия активации процесса димеризации), уменьшается до нуля.

Похожая идея использована в теории Журкова для объяснения деструкции полимеров при растяжении — в ней показано, что величина энергии активации разрыва связи при растяжении уменьшается на величину  $\sigma\varepsilon$ , где  $\sigma$  — напряжение,  $\varepsilon$  — деформация [20]. В данном случае, наоборот, сжатие позволяет уменьшить (а в пределе, при 60 кбар полностью преодолеть) активационный барьер при реакции синтеза.

Указанное давление в 60 кбар в два раза выше того, при котором реально наблюдается димеризация. Следует учесть, что, во-первых, приведенная величина — оценочная, во-вторых — при негидростатическом сжатии существует неоднородность распределения давления по веществу и наверняка существуют локальные области, сжатые до большей, чем средняя, величины. Последующие исследования могут уточнить количественные параметры превращения, в частности, учесть анизотропию сжатия. Поскольку антрацен по кристаллической структуре, механическим свойствам относится к типичным молекулярным кристаллам без водородных связей, то при действии высокого давления и сдвига могут аналогичным образом протекать и другие превращения, если их энергия активации сопоставима с рассмотренным примером димеризации антрацена (50—100 ккал/моль).

## ВЫВОДЫ

Изотропное сжатие кристаллического антрацена на 10 % приводит, согласно расчетам, к увеличению энергии на 20 ккал/моль. Образование димеров иной конфигурации, чем связанных по центральным атомам центральных колец 9 и 10, требует больших энергетических затрат. Высокое давление без сдвига не приводит к димеризации антрацена, так как для превращения требуется "свободный объем" (растянутые области). Предложена двухстадийная схема димеризации: 1) обратимое образование "сэндвичей" из двух параллельно расположенных на коротком расстоянии,  $\sim 2,5 \text{ \AA}$ , молекул, для чего достаточно высокого давления; 2) необратимое превращение в димер при сдвиге.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Политов А.А., Фурсенко Б.А., Болдырев В.В. // Докл. АН. — 2000. — 371. — С. 59 — 62.
2. Татлин В.М., Булгаков Н.Н., Чупахин А.П., Политов А.А. // Журн. структур. химии. — 2008. — 49, № 4. — С. 609 — 615.
3. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. — М.: Изд-во АН СССР, 1955.
4. Mason R. // Acta Crystallogr. — 1964. — 17. — P. 547.
5. Mathieson A.McL., Robertson J.M., Sinclair V.C. // Ibid. — 1950. — 3. — P. 245 — 251.

6. *Ahmed F.R., Cruickshank D.W.J.* // *Ibid.* – 1952. – **5**. – P. 852 – 857.
7. *Cruickshank D.W.J.* // *Ibid.* – 1956. – **9**. – P. 915 – 921.
8. *Пономарев В.И., Шилов Г.В.* // *Кристаллография.* – 1983. – **28**. – С. 674 – 680.
9. *Brock C.P., Dunitz J.D.* // *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* – 1990. – **46**. – P. 795 – 800.
10. *Marciniak B., Pavlyuk V.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A.* – 2002. – **373**. – P. 237 – 245.
11. *Tomas J.M., Williams J.O.* // In: *Progress in Solid State Chemistry.* – Oxford; N.Y.: Pergamon. 1971. – **6**. – P. 119 – 154.
12. *Nass K., Lenoir D., Kettrup A.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – **34**. – P. 1735 – 1745.
13. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971.
14. *Oehzelt M., Heime G., Resel R. et al.* // *J. Chem. Phys.* – 2003. – **119**. – P. 1078 – 1085.
15. *Katrusiak A., McMillan P.F.* (Eds). *High-Pressure Crystallography.* – Dordrecht: Kluwer, 2004.
16. *Dreger Z.A., Lucas H., Gupta Y.V.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – **107**. – P. 9268 – 9274.
17. *Chupakhin A.P., Sidel'nikov A.A., Boldyrev V.V.* // *Reactivity of Solids.* – 1987. – **3**. – P. 1 – 19.
18. *Abboud K.A., Simonsen S.H., Roberts R.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1990. – **46**. – P. 2494 – 2499.
19. *Schmidt G.M.I.* // *J. Chem. Soc.* – 1964. – **6**. – P. 2014 – 2021.
20. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* *Кинетическая природа прочности твердых тел.* – М.: Наука, 1974.