

Образование и распад отрицательных ионов производных фталида

© Н.Л. Асфандиаров,¹ С.А. Пшеничнюк,¹ Р.Г. Рахмеев,^{1,2} А.Н. Лачинов,¹ В.А. Крайкин³

¹ Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН,
450075 Уфа, Россия

² Восточная экономико-юридическая академия,
450071 Уфа, Россия

³ Уфимский институт химии РАН,
450054 Уфа, Россия

e-mail: nail@anrb.ru

(Поступило в Редакцию 7 сентября 2017 г. В окончательной редакции 8 декабря 2017 г.)

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов диссоциативного захвата электронов исследованы молекулы дифенилфталида и 3,3-дифенилфталид-4',4'-дикарбоновой кислоты. Измерены средние времена жизни молекулярных отрицательных ионов относительно выброса электрона. Величина сродства к электрону оценена в приближении Аррениуса и рассчитана методом DFT B3LYP/6-31G+(d).

DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46183.2487

Введение

Производные фталида являются мономерами для синтеза полиариленфталидов [1], тонкие пленки которых проявляют эффект зарядовой неустойчивости, что приводит к уменьшению их удельного сопротивления на несколько порядков величины [2]. Это весьма многообещающее явление с точки зрения создания молекулярных электрических переключателей и элементов энергонезависимой памяти. На сегодняшний день считается, что переход полимерной пленки в высокопроводящее состояние связан с тенденцией мономерного соединения к раскрытию пятичленного цикла [3], представленного на рис. 1. Здесь же приведена нумерация атомов в молекуле фталида.

Вполне очевидно, что подобный разрыв связи более вероятен в газовой фазе и в присутствии избыточного заряда, что в случае отдельной молекулы соответствует молекулярному аниону [4]. Позднее это было подтверждено в работе [5], в которой методами спектроскопии проходящих электронов (СПЭ) и масс-спектрометрии отрицательных ионов диссоциативного захвата электронов (МСОИ ДЗЭ) была исследована молекула фталида. Было установлено, что образование долгоживущих молекулярных отрицательных ионов (ОИ) происходит с разрывом связи C^7-O^8 через переходное состояние, лежащее в области энергии 0.65 eV (рис. 2). Максимум интенсивности ионов M^- , где M — молекула фталида, приходится на 0.75 eV. Время жизни ионов по отношению к автоотщеплению электрона при этой энергии и температуре камеры ионизации 80°C равно $\sim 100 \mu s$.

Сродство к электрону (EA_a) молекулы фталида с циклической структурой пятичленного гетероцикла равно по данным расчета DFT B3LYP/6-31G+(d) 0.17 eV [5]. При раскрытии цикла энергия аниона фталида понижается на 0.32 eV. Поскольку раскрытие протекает путем преодоления потенциального барьера высотой 0.65 eV,

„эффективное сродство“ открытой структуры оказывается равным 1.14 eV [5]. В работе [5] было показано, что наблюдаемое время жизни ионов M^- фталида, равное $\sim 100 \mu s$ (считается, что погрешность измерения этой величины лежит в пределах 10–15%), хорошо воспроизводится в рамках простой аррениусовской модели [6]:

$$\tau_a = \tau_0 \exp \left[\frac{NEA_a}{EA_a + NkT + \varepsilon} \right], \quad (1)$$

где τ_0 — характерное время движения иона по координате реакции; N — число внутренних степеней свободы; EA_a — адиабатическое сродство к электрону; k — постоянная Больцмана; T — эффективная температура молекулы-мишени; ε — энергия захваченного электрона. Величина τ_0 является параметром теории и варьирует от 10^{-13} s для производных нафтохинона [6] до $5 \cdot 10^{-13}$ s для производных нитробензола [7]. Расчет по формуле (1) при $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-13}$ s и $T = 80^\circ C$ дает оценку $\tau_a = 89 \mu s$ (экспериментально измеренная величина составляет $100 \mu s$) [5]. Практическое отсутствие сигнала M^- при тепловых энергиях электронов обусловлено тем, что τ_a закрытой конформации молекулы фталида ($EA_a = 0.17$ eV), согласно оценке (1), не может превышать 10^{-9} s. При этом анион не обладает достаточной колебательной энергией для разрыва связи C–O и

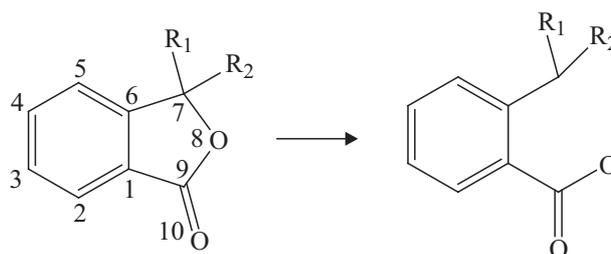


Рис. 1. Схема раскрытия пятичленного цикла.

перехода в более стабильную раскрытую конформацию, наблюдаемую при более высокой энергии электронов [5].

Целью настоящей работы является продолжение исследований производных фталида (Phthalide), а именно дифенилфталида (ДФФ, (DPP) $C_{20}H_{14}O_2$) и 3,3-дифенилфталид-4',4'-дикарбоновой кислоты (ДФФДКК, (DPPDCA) $C_{22}H_{14}O_6$) методом МСОИ ДЗЭ, используемых в качестве мономеров для синтеза тонких пленок полимеров, обладающих необычными электрическими свойствами.

Эксперимент

Масс-спектры ОИ были получены на модифицированном масс-спектрометре МИ-1201 [8]. Суть эксперимента заключалась в следующем. Пучок электронов, коллимированный аксиальным магнитным полем, проходит через камеру ионизации, в которую испаряется исследуемое вещество. При этом в камере ионизации поддерживается давление $\sim 10^{-4}$ Па, обеспечивающее условия однократных столкновений [9]. Энергия электронов варьирует в характерном для резонансного захвата электронов диапазоне 0–15 eV [9,10]. Шкала энергии контролируется положением максимума пика ионов SF_6^-/SF_6 , лежащим вблизи нуля [9]. Типичная ширина пика SF_6^- на полувысоте составляет ~ 0.4 eV при токе электронов $1 \mu A$, а точность измерения энергии максимума пиков ОИ равна ± 0.1 eV. Ионы под действием вытягивающего и выталкивающего потенциалов, проходя через систему щелей, попадают в область ускорения (ионный источник находится под потенциалом -4 kV), а затем в первую бесполовую область. После этого они подвергаются селекции по массам в статическом магнитном масс-анализаторе. Разрешающая способность по массам составляет ~ 1000 . Перед попаданием во вторичный электронный умножитель ионы проходят через вторую бесполовую область, в конце которой расположена система отклонения, необходимая для измерения средних времен жизни по отношению к автоотщеплению электрона.

Методика измерения среднего времени жизни ОИ относительно выброса электрона такова. Масс-спектрометр настраивают и фиксируют для регистрации молекулярных ОИ M^- исследуемого вещества. На первом этапе эксперимента записывают кривую эффективного выхода M^- , т.е. ток молекулярных ОИ как функцию энергии электронов ε . Затем на систему отклонения перед входом в умножитель подают отклоняющий потенциал для удаления заряженной компоненты пучка исследуемых частиц и регистрируют сигнал нейтральных частиц M^0 , образовавшихся при автоотщеплении электронов от M^- за время дрейфа молекулярных ОИ во второй бесполовой области. Для ионов SF_6^-/SF_6 ($m/e = 146$) время пролета бесполовой области до попадания в систему регистрации равно $6 \mu s$. Эта величина известна с высокой точностью, поскольку определяется величиной ускоряющего потенциала на источнике ионов

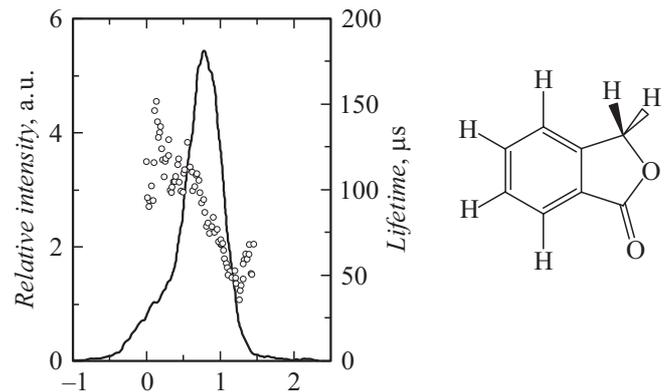


Рис. 2. Форма кривой эффективного выхода M^- из молекул фталида (сплошная линия) и зависимость его среднего времени жизни от энергии электронов (кружки) [5].

(-4 kV) и расстоянием от выхода из магнита до входа в умножитель (40 см). В предположении экспоненциального закона распада ОИ среднее время жизни ОИ равно [9]

$$\tau_a = -\frac{t_0}{\ln(1 - \frac{I_n}{I})}, \quad (2)$$

где t_0 — время дрейфа ионов во второй бесполовой области, I_n — сигнал нейтральных частиц M^0 (второй этап эксперимента), I — суммарный сигнал M^0 и M^- (первый этап измерений). Такой метод измерения τ_a был предложен Эдельсоном [11] и адаптирован Хвостенко для приборов со статическими масс-анализаторами [9]. Поскольку типичное время дрейфа ионов во второй бесполовой области составляет около $6 \mu s$, верхним пределом измерений τ_a является величина около $5000-6000 \mu s$. В самом деле, если она превышает этот предел, отношение числа ионов, распавшихся за этот промежуток времени I_n в формуле (2) к их исходному количеству I , будет порядка 0.1%. Как следствие, ошибка измерений становится неприемлемой.

Результаты и обсуждение

Кривые эффективного выхода (КЭВ) ОИ при диссоциативном захвате электронов молекулами ДФФ и ДФФДКК приведены на рис. 3. В спектре ДФФ присутствуют лишь молекулярные ионы со средним временем автоотщепления $330 \mu s$ при энергии 0.26 eV, соответствующей максимуму выхода ионов M^- (погрешность измерения около 10%). Молекулы ДФФДКК образуют более долгоживущие молекулярные ОИ ($\sim 2800 \mu s$), а максимум выхода M^- лежит в области тепловых энергий электронов (рис. 3, b). Кроме того, ДФФДКК проявляет еще два канала распада ($[M-H]^-$ и $[M-COOH]^-$) с крайне малой относительной интенсивностью (рис. 3, c, d).

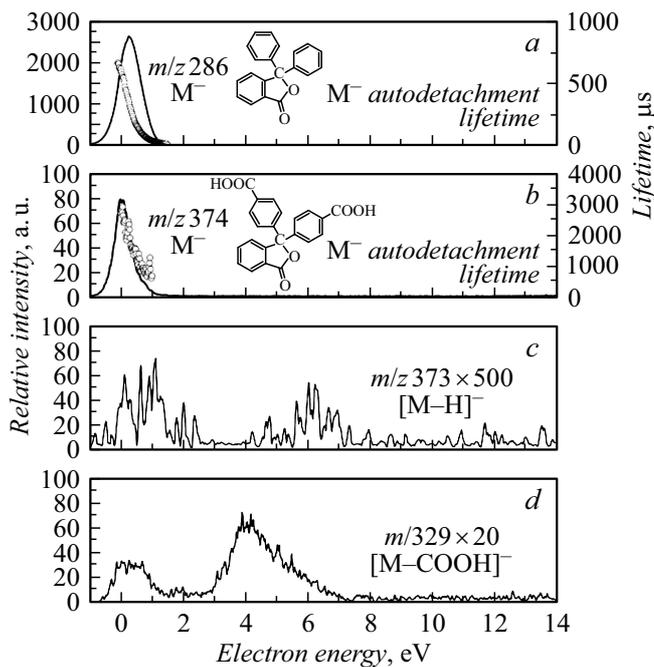


Рис. 3. Кривые эффективного выхода ОИ как функция энергии электронов для ДФФ (a) и ДФФДКК (b–d). Левая ордината — относительная интенсивность ионов, правая ордината — среднее время жизни молекулярных ОИ.

В работе [5] было показано, что молекулярные ОИ фталида, образованные при энергии электронов 0.75 eV, находятся в раскрытой конформации пятичленного цикла и основном электронном состоянии. При этом эффективный потенциальный барьер, препятствующий возврату иона в циклическую конформацию, и, как следствие, выбросу электрона из молекулярного ОИ, составляет ~ 1.14 eV. Проведем подобную оценку для исследуемых соединений. Оценка величины сродства к электрону в рамках приближения Аррениуса дает следующие результаты: $EA_a(\text{ДФФ}) = 0.86$ eV (параметры: $N = 102$, $\varepsilon = 0.26$ eV, $\tau_0 = 500$ fs, $T = 363$ K, $\tau_a = 335$ μ s); $EA_a(\text{ДФФДКК}) = 0.92$ eV (параметры: $N = 120$, $\varepsilon = 0.26$ eV, $\tau_0 = 500$ fs, $T = 363$ K, $\tau_a = 2360$ μ s). Во втором случае энергия электронов была выбрана аналогично молекуле ДФФ с целью унификации методики оценки.

Сравним эти величины с результатами расчетов DFT B3LYP/6-31G+(d). Для закрытой и открытой структур ДФФ $EA_a^{\text{close}} = 0.41$ eV и $EA_a^{\text{open}} = 0.96$ eV; для ДФФДКК $EA_a^{\text{close}} = 1.05$ eV и $EA_a^{\text{open}} = 1.48$ eV соответственно. Характерно, что оценка сродства молекулы ДФФ по формуле Аррениуса (1) близка к предсказаниям квантовой химии для открытого цикла, а для ДФФДКК — для закрытой структуры. Это может быть обусловлено следующими причинами. Разрыв связи С–О пятичленного цикла аниона фталида энергетически возможен из электронного состояния аниона с избыточным электроном на второй вакантной МО π_A^* -типа симметрии. По дан-

ном спектроскопии проходящих электронов [5,12, 13] энергия вертикального захвата равна 0.57 eV, а резонанс в спектре ДЗЭ наблюдается при 0.75 eV. Расчеты энергий виртуальных МО (VOE — virtual orbital energy) методом DFT B3LYP/6-31G(d), масштабированные по формуле (3) из работы [14],

$$SVOE = 0.8054 \cdot VOE + 1.211, \quad (3)$$

либо по формуле (4), предложенной в работе [15]:

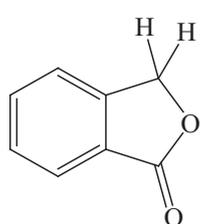
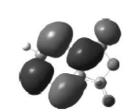
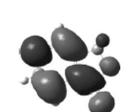
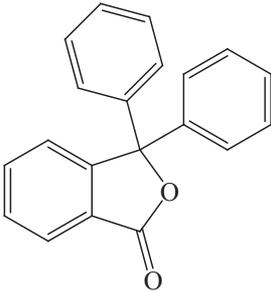
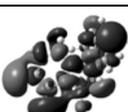
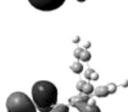
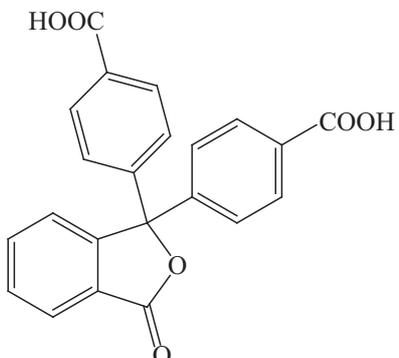
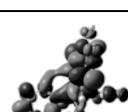
$$SVOE = 0.8065 \cdot VOE + 0.9194, \quad (4)$$

предсказывают следующий порядок следования и энергии (SVOE — scaled VOE) вакантных МО исследованных молекул (см. таблицу). Эмпирически полученные величины SVOE предсказывают энергии вертикального захвата электронов (VAE — vertical attachment energy), определяемые экспериментально методом СПЭ.

Сравнение расчетных энергий вакантных МО фталида [5] и ДФФ говорит о малом влиянии фенильных колец на положение первых трех орбиталей, однако их влияние на форму кривых эффективного выхода молекулярных ионов этих соединений весьма существенно. Действительно, во фталиде пик M^- может быть представлен в виде суммы двух гауссовых пиков. Первый с максимумом, шириной и площадью $\varepsilon = 0.19$ eV, $w = 0.62$ eV, $A = 0.78$; второй — $\varepsilon = 0.8$ eV, $w = 0.45$ eV, $A = 2.97$ и соотношением площадей этих пиков 1 : 3.8. Очевидно, что оба пика образованы по механизму резонанса формы. В ДФФ аналогичная процедура разложения дает пики при $\varepsilon = 0.23$ eV, $w = 0.65$ eV, $A = 2087$ и $\varepsilon = 0.73$ eV, $w = 0.47$ eV, $A = 183$ с соотношением площадей 11.4 : 1. Наличие же на бензольных кольцах ДФФДКК заместителей COOH приводит к заметной стабилизации трех низших вакантных МО и смещению максимума M^- в область тепловых энергий электронов. При этом параметры гауссовых пиков равны $\varepsilon = 0.01$ eV, $w = 0.43$ eV, $A = 35$ и $\varepsilon = 0.34$ eV, $w = 0.74$ eV, $A = 18.4$ с соотношением площадей 1.9 : 1, что позволяет интерпретировать первый из них как захват электрона на НВМО по механизму колебательно-возбужденного резонанса Фешбаха, а второй — на вторую вакантную МО π_A^* -типа по механизму резонанса формы. Сопоставление энергий и ширин пиков говорит о том, что первые пики во фталиде и дифенилфталиде сходны по параметрам со вторым пиком в ДФФДКК, что подтверждает интерпретацию их первоначального образования через резонанс формы. Первый пик молекулярных ионов в ДФКК при тепловой энергии электронов является „обычным“ колебательно-возбужденным резонансом Фешбаха.

Вторым важным результатом расчетов анионных состояний ДФФ и ДФФДКК является то, что в отличие от аниона фталида, имеющего плоскую структуру с двумя углеродными атомами раскрытого пятичленного гетероцикла в $s p^2$ -гибридизации, раскрытые конформации ДФФ и ДФФДКК являются неплоскими структурами с атомом углерода в седьмом положении в

Энергии (eV) вакантных МО из расчетов DFT B3LYP/6-31G(d) VOE и их масштабированные (SVOE) по уравнению (3) величины, в скобках — по формуле (4)

Соединение	Орбиталь		VOE	SVOE	VAE
Фталид 	π_O^*/π_{CO}^*		3.89	4.34 (4.06)	4.46
	π_{CO}^*/π_S^*		1.48	2.40 (2.11)	2.67
	π_A^*		-0.64	0.70 (0.40)	0.57
	π_S^*/π_{CO}^*		-1.35	0.13 (-0.17)	0.2 _{sh}
Дифенилфталид 	π_O^*/π_{CO}^*		4.50	4.84 (4.55)	
	π_{CO}^*/π_S^*		1.551	2.46 (2.17)	
	π_A^*		-0.752	0.61 (0.31)	
	π_S^*/π_{CO}^*		-1.354	0.12 (-0.17)	
3, 3-дифенилфталид- 4', 4'-дикарбоновая кислота 	π_O^*/π_{CO}^*		3.16	3.76 (3.47)	
	π_{CO}^*/π_S^*		1.295	2.25 (1.96)	
	π_A^*		-0.851	0.53 (0.23)	
	π_S^*/π_{CO}^*		-1.726	-0.18 (-0.47)	

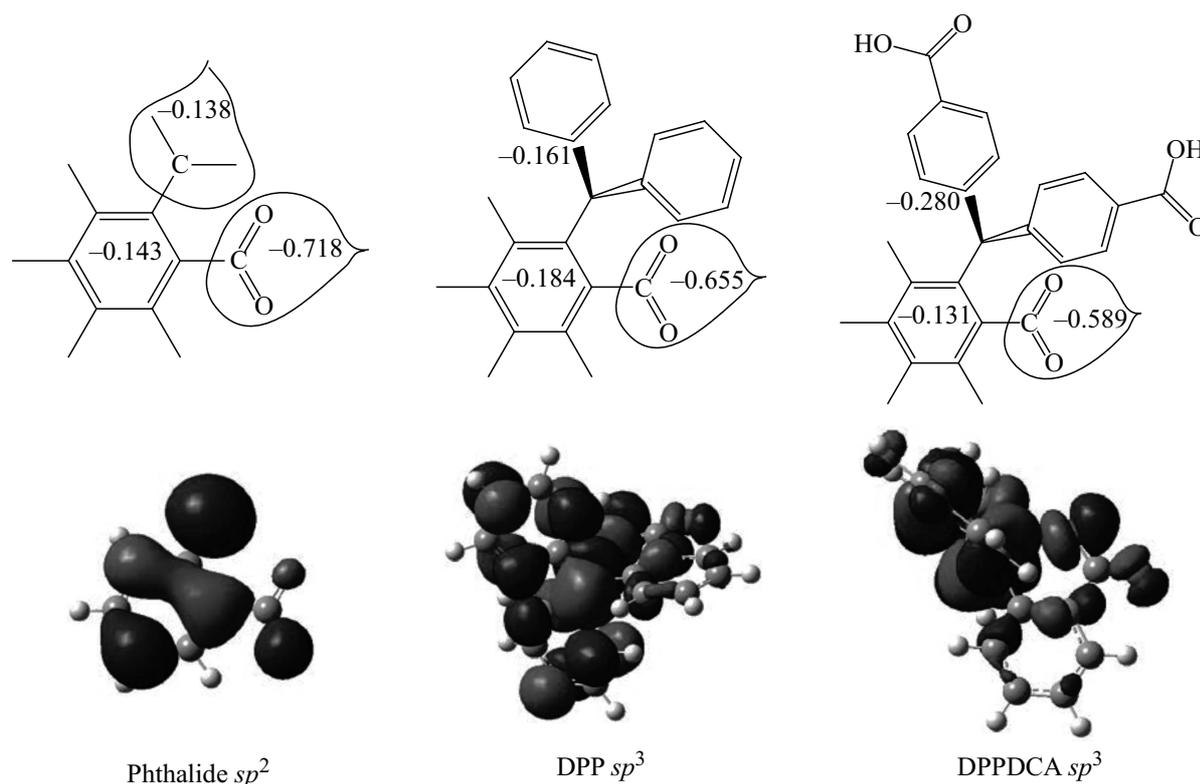


Рис. 4. Распределение избыточного заряда (сверху), вид однократно занятой МО анионов производных фталида и гибридизация углеродного атома при раскрытии цикла (внизу).

sp^3 -гибридизации (рис. 4). Причина вполне очевидна — фенильные заместители геометрически не могут расположиться в плоскости фталидного остова. На рисунке также представлено распределение избыточного заряда анионов в ряду фталид–ДФФ–ДФФДКК. В этом ряду наблюдается отчетливая тенденция перераспределения избыточного заряда с карбоксильной группы на фенильные кольца заместителей.

Результаты DFT-расчетов говорят о том, что делокализация избыточного электрона по фенильным кольцам заместителей в анионах ДФФ и ДФФДКК выгодней, нежели нахождение его на НВМО π_S^*/π_{CO}^* -типа (расчет оптимальной геометрии аниона в циклической конформации) (см. рисунки в таблице). При этом первоначально захват электрона происходит на НВМО молекулы, т.е. в соответствии с теоремой Купманса [16,17].

Выводы

Измерены и интерпретированы спектры ДЗЭ двух производных фталида. Оценено и проанализировано влияние заместителей на энергии вакантных МО и локализацию избыточного заряда в анионах. Механизмы захвата электронов в области низких энергий электронов интерпретированы с помощью DFT-расчетов. Для выяснения деталей механизмов захвата электрона и особенностей стабилизации молекулярных ОИ относи-

тельно выброса электрона производными фталида, в частности энергетики раскрытия пятичленного цикла, необходимы дальнейшие исследования молекул этого ряда.

Работа частично поддержана грантами РФФИ № 15-02-02809, 15-29-05786 и 18-03-00179.

Список литературы

- [1] Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 399–418.
- [2] Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. Вып. 2. С. 742–745.
- [3] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // УФН. 2006. Т. 176. № 12. С. 249–266.
- [4] Зыков Б.Г., Васильев Ю.В., Фалько В.С., Лачинов А.Н., Хвостенко В.И., Гилева Н.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 64. Вып. 6. С. 402–406.
- [5] Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Nafikova E.P., Lachinov A.N., Kraikin V.A., Modelli A. // J. Chem. Phys. 2015. Vol. 142. P. 174308. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4919631>
- [6] Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Nafikova E.P., Elkin Y.N., Pelageev D.N., Koltsova E.A., Modelli A. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2014. Vol. 28. P. 1580–1590. <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.6934>

- [7] *Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Nafikova E.P., Modelli A.* // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2015. Vol. 29. P. 910-912. <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.7162>
- [8] *Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Modelli A.* // *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 135. P. 184301. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3658372>
- [9] *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981. 159 с.
- [10] *Илленбергер Е., Смирнов Б.М.* // *УФН.* 1998. Т. 168. № 7. С. 731.
- [11] *Edelson D., Griffiths J.E., McAfee K.B.* // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 37. P. 917-918. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1733191>
- [12] *Jordan K., Burrow P.D.* // *Chem. Rev.* 1987. Vol. 87. P. 557-588.
- [13] *Воробьев А.С., Пшеничнюк С.А., Асфандиаров Н.Л., Нафикова Е.П.* // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. Вып. 9. С. 17-25. <http://journals.ioffe.ru/jtf/2014/09/page-17.html.ru>
- [14] *Modelli A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. Vol. 5. P. 2923-2930. <http://dx.doi.org/10.1039/B304083F>
- [15] *Scheer A.M., Burrow P.D.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 17751. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0628784>
- [16] *Koopmans T.* // *Physica.* 1934. Vol. 1-6. P. 104. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2)
- [17] *Simons J., Jordan K.D.* // *Chem. Rev.* 1987. Vol. 87. P. 535-555. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00079a004>