

УДК 544.134: 544.3.03: 544.15: 544.18
DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-2-26-37

КОМБИНИРОВАННЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ГАЗОФАЗНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© Е.Ю. Панкратьев, Р.В. Хатымов

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) служат структурной основой соединений, встречающихся в живой природе, обнаруживаются в межзвездном пространстве и в объектах окружающей среды, известны своей токсичностью, мутагенной и канцерогенной активностью. Варьирующиеся в широких пределах размерно- и структурнозависимые свойства молекул ПАУ предоставляют богатый выбор материалов для бурно развивающейся области органической электроники и фотоники. Для оценки относительной стабильности, реакционной способности, биологической активности и других физико-химических свойств важным молекулярным параметром служит энтальпия образования. В отсутствие экспериментальных данных эта величина может быть получена с помощью теоретических расчетных методов. В настоящей работе для оценки стандартной газофазной энтальпии образования ароматических углеводородов проведено тестирование ряда неэмпирических (*ab initio*) методов, методов теории функционала плотности (ТФП), а также их комбинаций и композитных методов. Предложена методика расчета стандартной газофазной энтальпии образования, основанная на законе Гесса в сочетании с отобранным оптимальным по своей точности комбинированным квантово-химическим методом RI-MP2/Λ1 // PBE/Λ2 (расчет полной энергии по теории Меллера-Плессе для молекул с геометрической структурой и термической поправкой, полученной методом ТФП с чистым функционалом Пердю-Бурка-Эрнцерхофа в сочетании с двукратно валентно-расщепленным базисным набором атомных функций из корреляционно-согласованной лямбда-серии Д.Н. Лайкова). По этой методике получены расчетные энтальпии образования для 31 циклических, полициклических *ката*- и *пери*-конденсированных ПАУ и некоторых их метилпроизводных (от C₆H₆ до C₂₄H₁₂), а также фуллеренов C₆₀ и C₇₀. Сравнение с найденными в литературе экспериментальными данными показало, что для молекул малого размера данная методика воспроизводит энтальпию образования с термодинамической точностью (не хуже ±1 ккал/моль), а с увеличением размера молекул ошибка возрастает, но, за редким исключением, остается в пределах 3 ккал/моль. Выявлены закономерности в величинах энтальпий образования в изомерных и гомологических рядах *ката*-конденсированных линейных и изогнутых молекул и объяснены особенностями их электронной структуры.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, *ката*-конденсированные углеводороды, *пери*-конденсированные углеводороды, энтальпия образования, закон Гесса, квантово-химические расчеты.

Введение. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – органические соединения, содержащие в своей структуре три и более конденсированных бензольных цикла. Благодаря своим специфическим химическим свойствам ПАУ играют важную роль в различных отраслях науки и техники, а их исследования вносят значительный вклад в теоретические представления органической химии. Молекулы ПАУ часто считаются составными элементами фуллеренов, нанотрубок и графена при изучении их свойств

и путей образования [1, 2]. Широкое многообразие молекул ПАУ, варьирующихся по своим физико-химическим свойствам, предоставляет широкий выбор материалов для создания оптоэлектронных устройств. Для целенаправленного отбора или синтеза наиболее эффективных молекул-кандидатов для органической электроники и других технологически важных областей требуются надежные данные о структурных, спектральных, термодинамических и других параметрах молекул и ионов.

ПАНКРАТЪЕВ Евгений Юрьевич – к.х.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: evgeniy@pankratjev.com

ХАТЫМОВ Рустем Владиславович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: rustem@anrb.ru

ПАУ широко распространены в природе. Некоторые полосы в спектрах космического излучения отвечают соединениям этого класса. На этой основе делаются предположения о распространенности этих соединений в межзвездном пространстве, причем как в нейтральной молекулярной или депротонированной форме, так и в виде положительных или отрицательных ионов [3–7]. Многие виды ПАУ как природного, так и искусственного происхождения изобилуют в окружающей среде и характеризуются токсичностью, мутагенной и канцерогенной активностью [8]. Из-за создаваемых угроз живой природе и здоровью человека возникает необходимость в более глубоком осмыслении механизмов пагубной биологической активности ПАУ. Для количественных оценок энергетических затрат в химических превращениях, моделирования путей образования, распространения и устойчивого накопления экотоксикантов в различных объектах окружающей среды, а также для целенаправленного поиска способов утилизации, нейтрализации их токсического действия, важное значение имеет знание индивидуальных молекулярных термодинамических параметров.

Энтальпия образования представляет большой интерес с точки зрения термической и химической стабильности соединений. Этот параметр становится особенно характеристичным, если принять во внимание обилие среди молекул ПАУ структурных изомеров. Так, было показано, что в космосе при прочих равных условиях преимущественно образуются (наблюдаются) те изомеры органических соединений, которые удовлетворяют «принципу минимума энергии» [3, 4], за меру которой можно принять газофазную энтальпию образования. Модельные эксперименты свидетельствуют, что сложные молекулы могут образоваться из простых в реакциях с участием низкоэнергетических вторичных электронов, образующихся в замороженных конденсированных средах в результате облучения жесткой радиацией [9]. В таких реакциях промежуточные стадии могут протекать через кратковременное образование отрицательных ионов, для описания радиохимии которых также необходимы данные об энтальпии образования.

Несмотря на исторически многочисленные исследования, данные об энтальпиях образования большинства ПАУ скудны и недостаточно надежны. Так, для таких востребованных в органической электронике молекул, как пентацен

и пицен, стандартная газофазная энтальпия образования остается неизвестной. Судя по обширной научной базе данных NIST [10], экспериментально этот термодинамический параметр до сих пор не был измерен и для многих других соединений этого класса. Для определения энтальпий образования при таком положении дел разумным представляется развитие и применение теоретических расчетных методов.

Ранее на примере обширного ряда фуллеренов нами была продемонстрирована методика для приблизительной оценки термодинамических функций, основанная на калибровке, аппроксимации и корреляционном анализе данных квантово-химических расчетов [11]. Целью настоящей работы является разработка прецизионной методики теоретического расчета стандартной энтальпии образования, которая позволила бы уверенно установить термохимические закономерности в ряду нейтральных молекул ПАУ, а в перспективе могла бы стать инструментом для теоретического обоснования экспериментальных данных об образовании отрицательных и положительных ионов ПАУ [12, 13]. С этой целью были выполнены следующие задачи: изучены имеющиеся в литературе сведения и выбран представительный набор соединений из ряда ПАУ, в том числе тестовый набор с наиболее надежными экспериментальными энтальпиями образования; составлены термохимические модели и протестированы различные теоретические квантово-химические методы для расчета газофазной энтальпии образования нейтральных молекул, оценена их точность с помощью вышеупомянутого тестового набора соединений и экспериментальных данных; с помощью отобранного оптимального метода для широкого ряда ПАУ выполнены расчеты газофазной энтальпии образования и произведен анализ закономерностей в изомерных и гомологических рядах соединений.

Объекты исследования: обоснование выборки соединений. Полициклические ароматические соединения, изученные в настоящей работе, могут быть отнесены к двум группам. Так, различают *ката*- (каждый атом углерода относится не более чем к двум циклам) и *пери*-конденсированные полициклические ароматические углеводороды (рис. 1 и 2). В свою очередь *ката*-конденсированные ПАУ подразделяют на ацены и фены. В аценах все ароматические циклы расположены линейно (например,

антрацен, тетрацен, пентацен), в фенах же имеется изгиб в системе циклов – две линейные системы расположены под углом (фенантрен, тетрафен). В настоящей работе выбор большинства аценов и фенов для исследований термодинамической стабильности был обусловлен их

различной способностью присоединять дополнительный электрон и эффективно образовывать изолированные молекулярные отрицательные ионы, метастабильные к автоотщеплению электрона и устойчивые к диссоциативному распаду [12, 13].

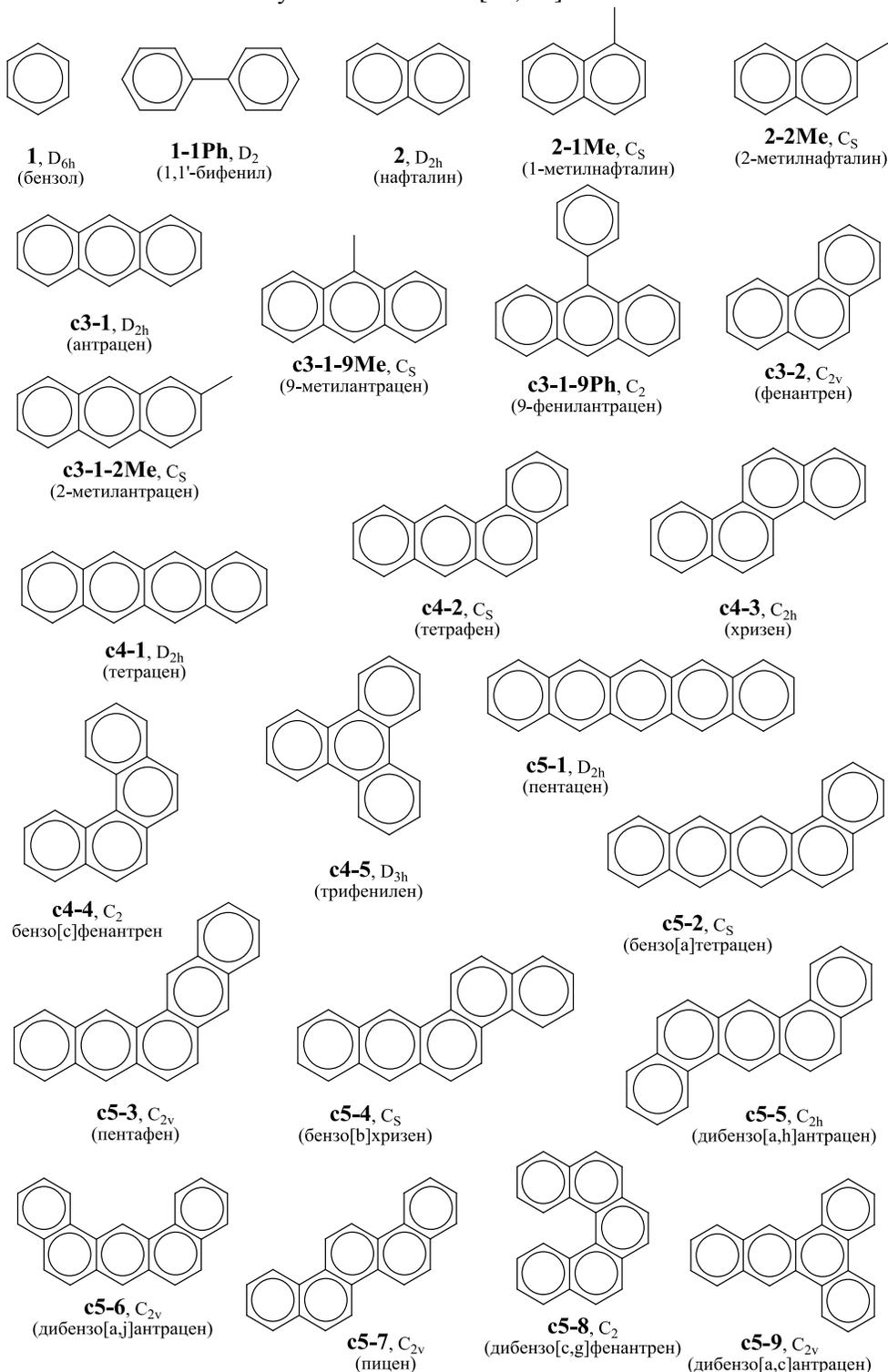


Рис. 1. Циклические и полициклические *ката*-конденсированные ароматические углеводороды с указанием точечной группы симметрии молекул

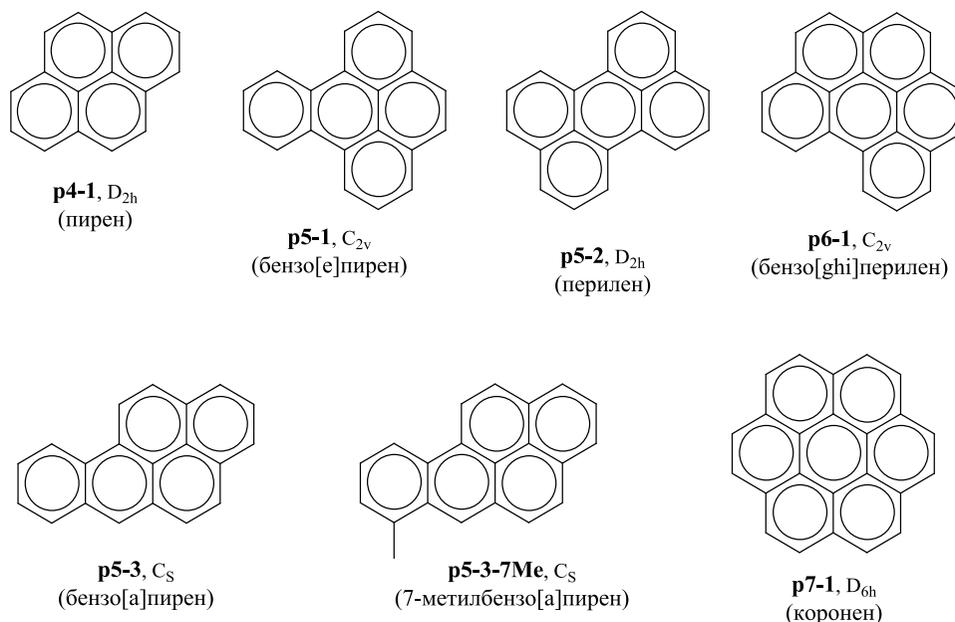


Рис. 2. Полициклические *peri*-конденсированные ароматические углеводороды, а также симметрии молекул

Нумерация исследуемого набора соединений (рис. 1 и 2) построена в соответствии со следующими принципами. Для *kata*-конденсированных ПАУ критериями были: (1) Количество сопряженных ароматических циклов (от 3 до 5); (2) количество «изгибов», т.е. нарушений линейности сопряжения шестичленных циклов. Для *peri*-конденсированных ПАУ критериями были: (1) количество сопряженных ароматических циклов (от 4 до 7); (2) количество изгибов (при наличии линейно-сопряженных участков); (3) количество общих точек, в которых смыкаются 3 кольца.

Расчетная часть. Как известно, шкала энтальпий (или, что равнозначно, шкала теплот с обратным знаком) образования химических соединений привязана к энергиям простых веществ в их наиболее распространенных аллотропных модификациях, принятым за ноль. Теоретические квантово-химические же методы позволяют оценить абсолютную энергию образования атомных и многоатомных частиц (включая электронную и колебательно-вращательную составляющие) из обособленных электронов и ядер. Эта энергия отсчитывается от так называемого уровня вакуума, так что квантово-химическая (квантово-механическая) шкала энергий смещена относительно шкалы стандартных энтальпий образования. Пользуясь тем, что, в идеале, квантово-химические методы должны правильно отражать относительные энергии атомно-молекулярных систем, в на-

стоящей работе расчет стандартных газофазных энтальпий образования нейтральных молекул ПАУ производили в соответствии с законом Гесса. Применяв его, для сложного соединения стандартную энтальпию образования можно вычислить из теплового эффекта формальной реакции синтеза этого соединения из простых реагентов. В качестве последних были взяты соединения, для которых имеются надежные экспериментальные данные. Так, для определения стандартной энтальпии образования исследуемых углеводородов были составлены два термохимических цикла, опирающиеся на экспериментальное значение стандартной энтальпии образования метана:

$$\Delta_f H_{298,I}^\circ(C_x H_y) = x \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(CH_4) + \Delta_f H_{298}^\circ(C_x H_y) - x \cdot H_{298}^\circ(CH_4) - \left[2x - \frac{y}{2}\right] H_{298}^\circ(H_2) \quad (I)$$

и бензола:

$$\Delta_f H_{298,II}^\circ(C_x H_y) = \frac{x}{6} \Delta_f H_{298}^\circ(C_6 H_6) + \Delta_f H_{298}^\circ(C_x H_y) - \frac{x}{6} H_{298}^\circ(C_6 H_6) - \frac{x-y}{2} H_{298}^\circ(H_2). \quad (II)$$

Выбор метана и бензола обусловлен тем, что для данных соединений экспериментально получены наиболее достоверные термодинамические данные.

Адекватность выбранных термохимических циклов (I) и (II) была проверена перекрестным расчетом тех же опорных соединений (бензол и метан), а также нафталина, для кото-

рого в литературе тоже имеются надежные экспериментальные данные о стандартной энтальпии образования (табл. 1). Для осуществления тестирования был выбран широкий ряд зарекомендовавших себя квантово-химических приближений, реализованных в пакетах программ ПРИРОДА 16 и Gaussian 09 Rev. E.01. Так, были использованы функционалы плотности – PBE, PBE1PBE, BLYP, B3LYP, mPBE, OLYP, TPSSTPSS, TPSSh, LC- ω PBE, CAM-B3LYP, M06L, M06, методы возмущений Меллера–Плессе второго и четвертого порядка (MP2 и MP4), связанных кластеров (CCSD) и композитные методы (G3) в комбинации с различными базисными наборами атомных волновых функций.

В результате тестирования был выбран оптимальный по точности и вычислительным затратам квантово-химический подход, который и был использован в сочетании с моделью (I) для расчета газофазной энтальпии образования

целевых ПАУ. Так, оптимизацию геометрических параметров исследуемых молекулярных систем, решение колебательной задачи и расчет термических поправок к полной энергии соединений для получения термодинамических функций выполняли в рамках ТФП в квантово-химическом пакете ПРИРОДА 16 в приближении PBE/ Λ 2 (чистый функционал Пердью–Бурка–Эрнцерхофа в сочетании с двухкратно валентно-расщепленным базисным набором атомных функций из корреляционно-согласованной лямбда-серии Д.Н. Лайкова). Полную энергию нейтральных молекулярных систем рассчитывали в приближении RI-MP2/ Λ 1, используя геометрические параметры, полученные методом PBE/ Λ 2. Энтальпия образования для стационарных состояний молекул рассчитана для стандартной температуры 298.15 К. При расчете термодинамических функций учитывали точечную группу симметрии молекул.

Т а б л и ц а 1

Расчетные значения стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$) бензола, нафталина и метана, полученные с помощью различных квантово-химических методов по ур. (I) и (II) [ккал/моль]

Метод	$\Delta_f H^\circ_{298, I}$		$\Delta_f H^\circ_{298, II}$	
	C_6H_6 (1)	$C_{10}H_8$ (2)	CH_4	
Эксперимент	19.8 ± 0.2	Уср. знач. 36.0 ± 2.0	-17.8 ± 0.7	
1	2	3	4	
ПРИРОДА 16				
PBE/3 ζ	24.8	44.3	36.0	-18.6
PBE/b1	24.4	43.9	36.2	-18.6
PBE/ Λ 1	24.8	44.9	36.6	-18.6
PBE/ Λ 2	22.9	41.3	36.1	-18.3
PBE/ Λ 3	22.3	40.0	35.9	-18.2
PBE/ Λ 11	26.4	47.8	36.7	-18.9
PBE/ Λ 22	22.4	41.1	35.9	-18.2
PBE/ Λ 33	22.9	41.3	36.0	-18.3
mPBE/ Λ 2	21.3	38.9	36.4	-18.0
RI-MP2/ Λ 1	17.6	30.9	34.6	-17.4
RI-MP2/3 ζ // PBE/3 ζ	22.3	36.8	32.6	-18.2
RI-MP2/Λ1 // PBE/3ζ	20.1	35.4	35.0	-17.8
RI-MP2/Λ1 // PBE/Λ2	20.1	35.4	34.9	-17.8
RI-MP2/Λ1 (рел.) // PBE/Λ2	19.9	35.1	34.9	-17.8
RI-MP2/ Λ 2 // PBE/ Λ 2	17.9	30.3	33.5	-17.5
RI-MP2/ Λ 3 // PBE/ Λ 2	14.6	24.2	32.7	-16.9
MP4SDQ/ Λ 1 // PBE/ Λ 2	34.4	–	–	-20.2
MP4SDQ/ Λ 2 // PBE/ Λ 2	38.7	–	–	-21.0
MP4/ Λ 1 // PBE/ Λ 2	21.6	–	–	-18.1
MP4/ Λ 2 // PBE/ Λ 2	24.4	–	–	-18.6
CCSD/ Λ 1 // PBE/ Λ 2	31.3	58.5	39.3	-19.7
CCSD/ Λ 2 // PBE/ Λ 2	34.9	–	–	-20.3
CCSD(T)/ Λ 1 // PBE/ Λ 2	22.7	42.1	37.3	-18.3

1	2	3		4
CCSD(T)/ Λ_2 // PBE/ Λ_2	26.3	–	–	–18.9
Gaussian 09 Rev.E01				
PBE/6-311+G(d,p)	24.1	43.3	36.1	–18.5
PBE1PBE/6-311+G(d,p)	35.2	62.9	37.2	–20.4
B3LYP/6-311+G(d,p)	26.2	49.3	38.7	–18.9
TPSS/TPSS/6-311+G(d,p)	13.8	26.5	36.6	–16.8
TPSSh/6-311+G(d,p)	19.8	37.2	37.1	–17.8
LC- ω PBE/6-311+G(d,p)	43.4	78.3	39.0	–21.7
CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)	34.5	63.9	39.4	–20.2
M06L/6-311+G(d,p)	45.8	81.3	37.8	–22.1
M06/6-311+G(d,p)	30.0	53.5	36.5	–19.5
HF/cc-pVDZ	45.0	84.6	42.5	–22.0
MP2/cc-pVDZ	12.7	20.4	32.2	–16.6
MP2/6-311+G(d,p)	7.0	10.3	31.7	–15.7
MP2/cc-pVTZ	13.6	–	–	–16.8
G3MP2B3	7.4	12.8	33.5	–15.7
CCSD/6-311+G(d,p)	24.2	–	–	–18.5

Результаты и их обсуждение. Экспериментальные значения и результаты расчета стандартных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ$ опорного набора соединений (бензола, метана и нафталина) приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, применение чистых и гибридных функционалов для расчета $\Delta_f H^\circ$ не оправдывает себя. Для воспроизведения экспериментальных данных $\Delta_f H^\circ$ ПАУ точность этих методов недостаточно высока из-за систематического завышения. Единственным приятным исключением из этой тенденции служит гибридный функционал с градиентной и лапласиановой коррекцией TPSSh в комбинации с базисным набором 6-311+G(d,p). Так же нецелесообразным представляется обособленное применение методов теории Меллера–Плессе (MP2 и MP4), поскольку наблюдается существенное систематическое занижение расчетных данных. Поэтому было решено опробовать комбинацию этих методов. Действительно, помимо преимуществ в плане экономии вычислительных ресурсов при оптимизации геометрических параметров молекул на уровне ТФП, учет термодинамических поправок на том же уровне существенно повышает точность вычисления энергии нулевых колебаний (является составляющим компонентом H°), по сравнению с результатами расчетов, выполненных методом MP2. Так, комбинированные методы RI-MP2/ Λ_1 // PBE/ Λ_2 как в нерелятивистском,

так и в скалярно-релятивистском варианте, а также RI-MP2/ Λ_1 // PBE/3 ζ воспроизводят энтальпии образования пробного набора соединений с термодинамической точностью (в пределах ± 1 ккал/моль). При этом различие в величинах $\Delta_f H_I$ и $\Delta_f H_{II}$ для нафталина не превышает 0.5 ккал/моль. Мы полагаем, что эти методы являются энергетически сбалансированными приближениями, т.е. для них характерна взаимная компенсация ошибок неучета электронной корреляции для связей Н-Н, С-Н, С-С и ароматической функциональной группы.

В табл. 2 приведены результаты расчетов энтальпии образования модельного набора соединений по ур. (1) с использованием комбинированного приближения RI-MP2/ Λ_1 // PBE/ Λ_2 .

Как видно из табл. 2, рассчитанные энтальпии образования нейтральных молекул ПАУ в целом хорошо описывают экспериментальные данные. Отклонение расчетных данных от экспериментальных для серии из 5 малых циклических молекул не превышает 0.6 ккал/моль и укладывается в пределы экспериментальных погрешностей. Для большинства молекул большего размера согласие между расчетными и имеющимися экспериментальными данными остается удовлетворительным, однако для отдельных молекул отклонение составляет более 3 ккал/моль. При этом стоит обратить внимание на невысокую надежность этих экспериментальных данных (см. сноску к табл. 2).

Расчетные значения стандартных энтальпий образования циклических, ката-, пери-конденсированных полициклических ароматических углеводородов и фуллеренов, полученные по ур. (I) в сочетании с комбинированным квантово-химическим методом RI-MP2/A1 // PBE/A2, и экспериментальные данные [10]

№	Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, ккал/моль		
		Расчет / отклонение от эксперимента	Эксперимент	
Циклические ароматические углеводороды				
1	C ₆ H ₆	1	20.08 / +0.28	19.8 ± 0.2
2	C ₁₂ H ₁₀	1-1Ph	42.62 / -0.48	43.1 ± 0.7
3	C ₁₀ H ₈	2	35.37 / -0.63	36.0 ± 2.0
4	C ₁₀ H ₇ CH ₃	2-1Me	28.38 / +0.45	27.93 ± 0.64
5	C ₁₀ H ₇ CH ₃	2-2Me	28.01 / +0.26	27.75 ± 0.62
<i>Диапазон</i>			20.08 ÷ 42.62	19.8 ÷ 43.1
Ката-конденсированные полициклические ароматические углеводороды				
6	C ₁₄ H ₁₀	c3-1	54.37 / +1.37	53.0 ± 4.0
7	C ₁₄ H ₉ CH ₃	c3-1-2Me	46.79	–
8	C ₁₄ H ₉ CH ₃	c3-1-9Me	49.99	–
9	C ₁₄ H ₉ C ₆ H ₅	c3-1-9Ph	76.66	–
10	C ₁₄ H ₁₀	c3-2	48.30 / -0.03	48.33 ± 0.55
11	C ₁₈ H ₁₂	c4-1	74.79 / -7.11	81.9 ± 1.4*
12	C ₁₈ H ₁₂	c4-2	65.53 / -3.87	69.4 ± 1.4*
13	C ₁₈ H ₁₂	c4-3	62.61 / -1.59	64.2 ± 1.1*
14	C ₁₈ H ₁₂	c4-4	67.53 / -2.07	69.6*
15	C ₁₈ H ₁₂	c4-5	62.28 / -2.32	64.6 ± 1.1*
16	C ₂₂ H ₁₄	c5-1	95.76	–
17	C ₂₂ H ₁₄	c5-2	85.20	–
18	C ₂₂ H ₁₄	c5-3	82.01	–
19	C ₂₂ H ₁₄	c5-4	80.22	–
20	C ₂₂ H ₁₄	c5-5	77.09 / -1.31	78.4 ± 2.6*
21	C ₂₂ H ₁₄	c5-6	77.25	–
22	C ₂₂ H ₁₄	c5-7	76.48	–
23	C ₂₂ H ₁₄	c5-8	84.40	–
24	C ₂₂ H ₁₄	c5-9	78.66 / -0.34	79.0 ± 2.5*
Пери-конденсированные полициклические ароматические углеводороды				
25	C ₁₆ H ₁₀	p4-1	51.84 / -2.06	53.90 ± 0.60*
26	C ₂₀ H ₁₂	p5-1	64.88	–
27	C ₂₀ H ₁₂	p5-2	72.89 / -3.19	76.08 ± 0.88*
28	C ₂₀ H ₁₂	p5-3	67.94	–
29	C ₂₀ H ₁₁ CH ₃	p5-3-7Me	60.95	–
30	C ₂₂ H ₁₂	p6-1	66.17	–
31	C ₂₄ H ₁₂	p7-1	62.75 / -7.75	70.5 ± 2.7*
<i>Диапазон</i>			46.79 ÷ 95.76	
Каркасные углеводороды (фуллерены)				
32	C ₆₀		554.14 / -55.86	610 ± 30
33	C ₇₀		579.52	–
<i>Диапазон</i>			554.14 ÷ 579.52	

Примечание. * Величины в базе данных [10] приведены с пометкой «Недостаточно литературных данных для надлежащей оценки и недостаточно информации для построения термодинамических циклов или оценки значений для сравнения».

Расчетные данные об энтальпиях образования правильно отражают стабильность метилнафталина **2-2Me** относительно его изомера **2-1Me**, а также более высокую стабильность фенантрена **c3-2** по отношению к антрацену **c3-1** (табл. 2). В ряду тетрациклических молекул-изомеров состава $C_{18}H_{12}$ наибольшую термодинамическую стабильность расчеты предсказывают для трифенилена **c4-5**, что противоречит экспериментальным данным, согласно которым наиболее стабильной является молекула хризена **c4-3**. Следует отметить, что пресловутую «проблему стабильности хризена» удалось решить лишь недавно с применением более высокоуровневого чрезвычайно ресурсозатратного квантово-химического метода CCSD(T) [14]. Наименее стабильными среди изомеров в ряду *ката*-конденсированных молекул, как и следовало ожидать из правила изолированных секстетов Клара, являются линейно-конденсированные молекулы антрацена **c3-1**, тетрацена **c4-1** и пентацена **c5-1**.

Как видно из табл. 2, максимальное отклонение расчетной $\Delta_f H^\circ$ от экспериментальной наблюдается для тетрацена **c4-1** и коронена **p7-1**, наиболее протяженных по размеру молекул. Вероятно, представляемая схема расчета недостаточно хорошо описывает размерные эффекты. Для проверки этой гипотезы мы рассчитали энтальпии образования фуллеренов C_{60} и C_{70} . Действительно, для C_{60} различие теоретического и (усредненного) экспериментального значения составило еще большую величину, 55.9 ккал/моль (9%). Возможно, резкое возрастание отклонения связано с тем, что ароматический скелет ПАУ – плоский (кроме объекта **c4-4**), а фуллерены имеют объемную каркасную структуру. Более того, даже в интервале в 10 атомов углерода разница между энтальпиями образования C_{70} и C_{60} сокращается до 25.38 ккал/моль (табл. 2) по сравнению со спрогнозированной ранее разницей в 41.86 ккал/моль (см. табл. 1 в работе [11]). Одним из возможных объяснений обнаруженной чрезмерной стабилизации расчетной энергии объемных структур является недостаточный учет дальнедействующих нековалентных взаимодействий между атомами на противоположных полушариях полых молекул фуллеренов. В пользу этой догадки может говорить тот факт, что для функционалов с откорректированным дальнедействующим потенциалом LC- ω PBE, CAM-B3LYP и M06L в табл. 1 на-

блюдается заметное завышение расчетных энтальпий образования.

Следует также упомянуть, что чистый функционал PBE, как и любые другие методы ТФП, является размерно-несогласованным [15], что, с ростом размера молекул, может стать причиной все более нарастающего рассогласования и/или систематического отклонения результатов расчетов, которые базируются на энтальпии образования малых молекул – бензола и метана. Корреляционный анализ полученных методами PBE и RI-MP2/ Λ 1 // PBE/ Λ 2 значений показывает, что функционал PBE характеризуется систематическим завышением $\Delta_f H^\circ$ пропорционально самой величине (масштабирующий коэффициент $0.75 \div 0.82$), однако при значительном увеличении размера геометрической (электронной) структуры наблюдается также небольшой квадратичный вклад.

Из табл. 2 видно, что замещение атома водорода в молекуле ПАУ на электронодонорную метильную группу приводит к понижению энтальпии образования на 7–8 ккал/моль. Изменения энтальпии образования в изомерных и гомологических рядах *ката*-конденсированных ПАУ при увеличении размера ароматической системы проиллюстрированы на рис. 3. Появление нового цикла в структуре формально может быть представлено как присоединение дополнительного бутадиенового фрагмента $C=CH-CH=C$ к одной из крайних $C-C$ -связей молекулы. В зависимости от положения выбранной $C-C$ -связи можно получить линейно-, ангулярно-сконденсированные или разветвленные молекулы. Максимальное приращение величины энтальпии образования дает «наращивание» структуры в латеральном (боковом) направлении. Так, для линейно-сконденсированных молекул нафталин \rightarrow антрацен \rightarrow тетрацен \rightarrow пентацен приращение составляет 19–21 ккал/моль, а наращивание изогнутой и разветвленных молекул фенантрен \rightarrow тетрафен, трифенилен \rightarrow дибензо[а,с]антрацен дает чуть меньший эффект, 17.2 и 16.4 ккал/моль, соответственно. В то же время присоединение бутадиена в ангулярном (угловом) направлении, например нафталин \rightarrow фенантрен \rightarrow трифенилен, антрацен \rightarrow тетрафен \rightarrow дибензо[а,с или h]антрацен, дает менее заметный вклад (< 14 ккал/моль) в энтальпию образования получающихся структур ПАУ. Причина такого различия в приращениях энтальпий образования линейно- и ангулярно-сконденсированных

ПАУ легко объяснимы на качественном уровне в рамках молекулярно-орбитального подхода [12]. Действительно, при построении электронной структуры молекулы методом комбинации фрагментных орбиталей перекрывание π -орбитальных функций для аценов оказывает-

ся более благоприятным, нежели для фенов. Это сказывается на более высокой общей дестабилизации верхних занятых π -молекулярных орбиталей, энергия которых в основном и обуславливает различия в энтальпиях образования изомерных пар молекул.

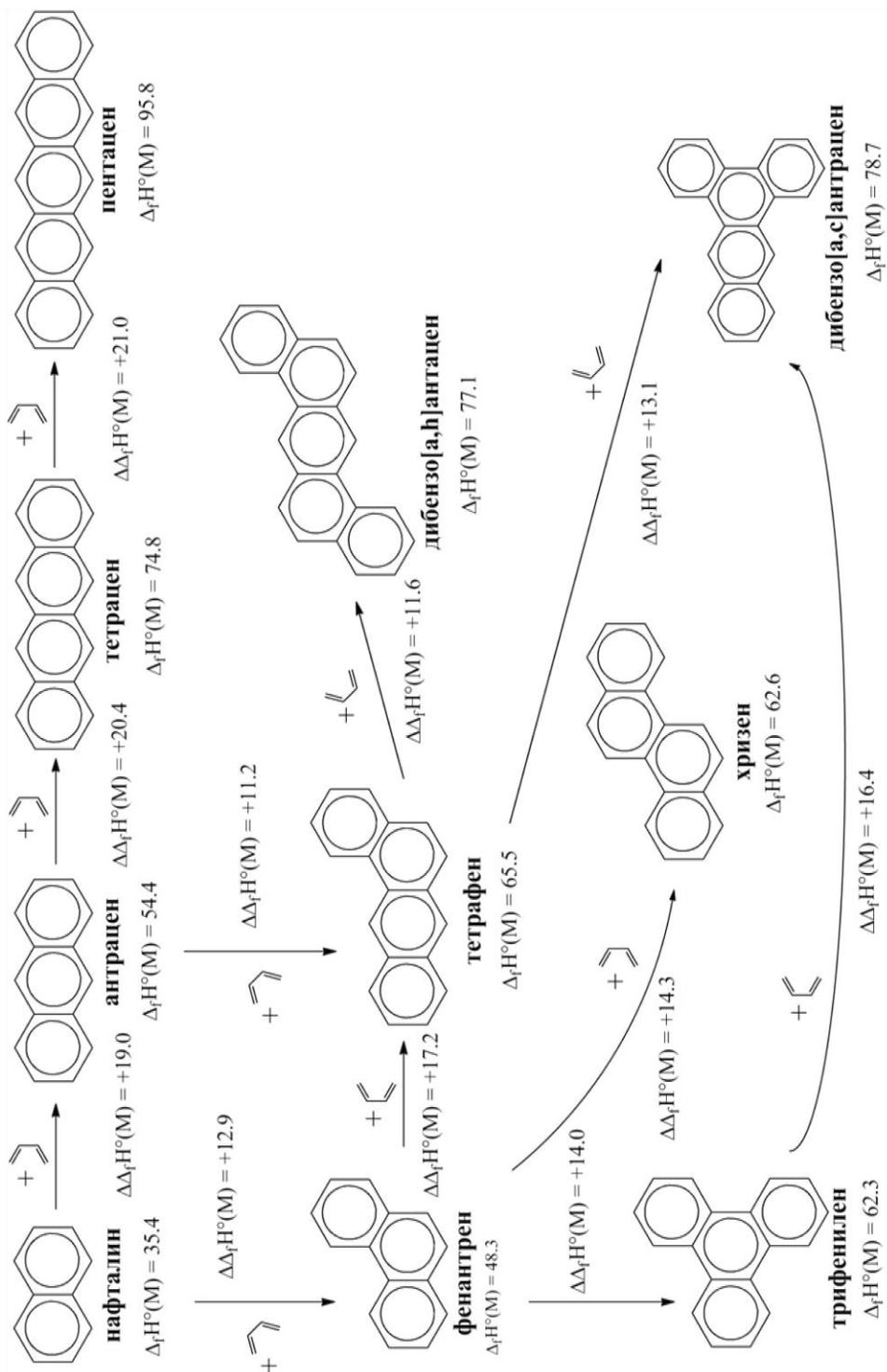


Рис. 3. Схематическое изображение энтальпийных различий в гомологических и изомерных сериях ката-конденсированных полициклических ароматических углеводородов. Энергетические единицы приведены в ккал/моль

Выводы. 1. Предложена методика расчета стандартной газовой энтальпии образования углеводородов, основанная на законе Гесса в сочетании с наиболее оптимальным комбинированным квантово-химическим методом RI-MP2/Λ1 // PBE/Λ2, выбранным в результате тестирования множества неэмпирических, комбинированных и DFT-методов и их комбинаций.

2. Для обширного ряда из 33 соединений, включающего в себя циклические, *ката-* и *пери-*конденсированные полициклические ароматические углеводороды, а также фуллерены C₆₀ и C₇₀, рассчитаны стандартные газовые энтальпии образования.

3. Расчетные данные в целом оказались в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями стандартной энтальпии образования, найденными в литературе для 18 соединений. Для 14 соединений расчетные энтальпии образования отличаются (большинство в меньшую сторону) от экспериментальных не более чем на ≈ 3 ккал/моль, из них 7 воспроизведены в пределах термодинамической точности ± 1 ккал/моль. Существенная недооценка энтальпий образования, проявившаяся для 3 наиболее многоатомных соединений, включая C₆₀, вероятно, связана с особенностями примененных квантово-химических методов, в частности, с недостаточным учетом дальнедействующих взаимодействий между атомами.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания №АААА-А19-119022290052-9 при частичной финансовой поддержке РФФИ и Республики Башкортостан в рамках гранта № 17-42-020643.

Литература

1. Petrukhina M.A., Scott L.T., Kroto H.W. Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry. John Wiley & Sons, 2011.

2. Berne O., Tielens A.G.G.M. Formation of buckminsterfullerene (C₆₀) in interstellar space // Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2012. V. 109, № 2. P. 401–406. doi: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1114207108>

3. Lattalais M., Pauzat F., Ellinger Y., Ceccarelli C. Interstellar complex organic molecules and the minimum energy principle // Astrophys. J. 2009. V. 696, № 2. P. L133-L136. doi: <http://dx.doi.org/10.1088/0004-637x/696/2/1133>

4. Tielens A.G.G.M. The molecular universe // Rev. Mod. Phys. 2013. V. 85, № 3. P. 1021–1081. doi: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.85.1021>

5. Tielens A.G.G.M. Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules // Ann. Rev. Astron. Astroph. 2008. V. 46, № 1. P. 289–337. doi: <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.astro.46.060407.145211>

6. Millar T.J., Walsh C., Field T.A. Negative Ions in Space // Chem. Rev. 2017. V. 117, № 3. P. 1765–1795. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00480>

7. Theis M.L., Candian A., Tielens A.G.G.M., Lee T.J., Fortenberry R.C. Electronically Excited States of Anisotropically Extended Singly-Deprotonated PAH Anions // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119, № 52. P. 13048–13054. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.5b10421>

8. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // Egypt. J. Petrol. 2016. V. 25, № 1. P. 107–123. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>

9. Esmaili S., Bass A.D., Cloutier P., Sanche L., Huels M.A. Glycine formation in CO₂:CH₄:NH₃ ices induced by 0–70 eV electrons // J. Chem. Phys. 2018. V. 148, № 16. P. 164702-1–8. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.5021596>

10. NIST Chemistry WebBook N. Std. Ref. Database Num. 69., Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.18434/T4D303>

11. Панкратьев Е.Ю., Хатымов Р.В. Феноменологическая модель термодинамических функций энергетически наиболее стабильных изомеров фуллеренов // Известия Уфимского научного центра РАН. 2017. № 2. С. 18–27.

12. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Shchukin P.V. Negative ions, molecular electron affinity and orbital structure of cata-condensed polycyclic aromatic hydrocarbons // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. V. 31, № 20. P. 1729–1741. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.7945>

13. Муфтахов М.В., Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф. Деструкция ароматических соединений органической электроники под воздействием электронов низких энергий // Журн. техн. физики. 2018. № 12. С. 1893–1899. doi: <http://dx.doi.org/10.21883/JTF.2018.12.46795.2588>

14. Karton A. How Reliable Is DFT in Predicting Relative Energies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon

Isomers? Comparison of Functionals from Different Rungs of Jacob's Ladder // *J. Comput. Chem.* 2017, V. 38, № 6. P. 370–382. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.24669>

15. Savin A. Is size-consistency possible with density functional approximations? // *Chem. Phys.* 2009, V. 356. P. 91–97. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.023>

References

1. Petrukhina M.A., Scott L.T., Kroto H.W. *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry.* John Wiley & Sons, 2011.

2. Berne O., Tielens A.G.G.M. Formation of buckminsterfullerene (C₆₀) in interstellar space // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2012, vol. 109, № 2, pp. 401–406. doi: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1114207108>

3. Lattelais M., Pauzat F., Ellinger Y., Ceccarelli C. Interstellar complex organic molecules and the minimum energy principle // *Astrophys. J.* 2009, vol. 696, № 2, pp. L133–L136. doi: <http://dx.doi.org/10.1088/0004-637x/696/2/1133>

4. Tielens A.G.G.M. The molecular universe // *Rev. Mod. Phys.* 2013, vol. 85, № 3, pp. 1021–1081. doi: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.85.1021>

5. Tielens A.G.G.M. Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules // *Ann. Rev. Astron. Astroph.* 2008, vol. 46, № 1, pp. 289–337. doi: <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.astro.46.060407.145211>

6. Millar T.J., Walsh C., Field T.A. Negative Ions in Space // *Chem. Rev.* 2017, vol. 117, № 3, pp. 1765–1795. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00480>

7. Theis M.L., Candian A., Tielens A.G.G.M., Lee T.J., Fortenberry R.C. Electronically Excited States of Anisotropically Extended Singly-Deprotonated PAH Anions // *J. Phys. Chem. A.* 2015, vol. 119, № 52, pp. 13048–13054. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.5b10421>

8. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // *Egypt. J. Petrol.* 2016, vol. 25, № 1, pp. 107–123. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>

9. Esmaili S., Bass A.D., Cloutier P., Sanche L., Huels M.A. Glycine formation in CO₂:CH₄:NH₃ ices induced by 0–70 eV electrons // *J. Chem. Phys.* 2018, vol. 148, № 16, pp. 164702–1–8. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.5021596>

10. NIST Chemistry WebBook N. Std. Ref. Database Num. 69., Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. 2018, doi: <http://dx.doi.org/10.18434/T4D303>

11. Pankratyev E.Yu., Khatymov R.V. Phenomenological model of the thermodynamic functions for energetically most stable for fullerenes // *Proceedings of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2017, no. 2, pp. 18–27.

12. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Shchukin P.V. Negative ions, molecular electron affinity and orbital structure of cata-condensed polycyclic aromatic hydrocarbons // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2017, vol. 31, № 20, pp. 1729–1741. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.7945>

13. Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Tuktarov R.F. Decomposition of aromatic compounds relevant to organic electronics under the exposure to low-energy electrons // *Technical Physics.* 2018, vol. 63, № 12, pp. 1854–1860. doi: <http://dx.doi.org/10.1134/S1063784218120125>

14. Karton A. How Reliable Is DFT in Predicting Relative Energies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Isomers? Comparison of Functionals from Different Rungs of Jacob's Ladder // *J. Comput. Chem.* 2017, vol. 38, № 6, pp. 370–382. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.24669>

15. Savin A. Is size-consistency possible with density functional approximations? // *Chem. Phys.* 2009, vol. 356, pp. 91–97. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.023>



COMBINED THEORETICAL METHOD FOR CALCULATING THE GAS-PHASE ENTHALPIES OF FORMATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

© E.Yu. Pankratyev, R.V. Khatymov

Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences
151, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) serve as the structural basis of compounds found in living nature, in interstellar space and in environmental objects. They are known for their toxicity, mutagenic and carcinogenic activity. Wide-ranging size- and structure-dependent properties of PAH molecules provide a rich selection of materials for the rapidly-rising field of organic electronics and photonics. An important molecular parameter needed for assessment of the relative stability, reactivity, biological activity and other physico-chemical properties, is the molecular enthalpy of formation. In the absence of experimental data, this value can be estimated by theoretical methods. In the present work, with the aim of estimating the standard gas-phase enthalpies of formation of aromatic hydrocarbons we tested some ab initio, composite methods and methods of the density functional theory (DFT), and their combinations.

A method for calculating the standard gas-phase enthalpy of formation is suggested in the present work based on the Hess law in combination with the selected optimal by its accuracy combined quantum chemical method RI-MP2/ Λ 1 // PBE/ Λ 2 (the total energy being calculated according to the Moller-Plesset theory applied to molecules with a geometry and thermal correction obtained by the DFT method with a pure Purdue-Burke-Ernzerhof functional in combination with a double zeta split-valence basis set of atomic functions from a correlation-consistent Lambda-series of D.N. Laikov). Using this method, the enthalpies of formation for 31 cyclic, polycyclic *cata*- and *peri*-condensed PAHs and some of their methyl derivatives (from C₆H₆ to C₂₄H₁₂), as well as fullerenes C₆₀ and C₇₀ are obtained. It is revealed from comparison with the experimental data present in the literature that for small molecules, this procedure reproduces the enthalpy of formation with thermochemical accuracy (i.e. not worse than ± 1 kcal/mol), and with increasing molecular size, the error increases, but, with rare exceptions, remains within 3 kcal/mol. The regularities are revealed in the values of enthalpy of formation in the isomeric and homologous series of *cata*-condensed linear and bent molecules and they are explained by the peculiarities of their electronic structure.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, *cata*-condensed hydrocarbons, *peri*-condensed hydrocarbons, formation enthalpy, Hess's Law, quantum chemistry calculations.