

УДК 544.171.27; 547.024

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-4-5-10

ДИССОЦИАТИВНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОИЗВОДНЫМИ 9,10-АНТРАХИНОНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

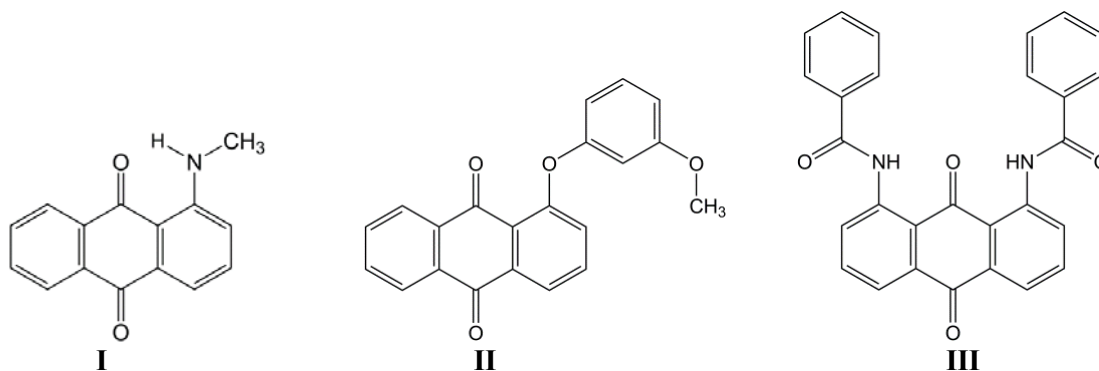
© Р.Г. Рахмеев, Н.Л. Асфандиаров, М.В. Муфтахов, А.С. Воробьев, С.А. Пшеничнюк

Методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов исследован ряд замещенных производных 9,10-антрахинона. Наиболее интенсивным каналом, наблюдаемым в масс-спектре отрицательных ионов, является канал образования долгоживущих молекулярных ионов, средние времена жизни относительно автоотщепления электрона которых были измерены. Интерпретация эксперимента проведена с помощью квантово-химических расчетов и методов статистической физики. Найдена линейная корреляция между величинами сродства к электрону, оцененными из данных о временах жизни молекулярных ионов, и расчетов методом теории функционала плотности (ТФП).

Ключевые слова: диссоциативный захват электронов, долгоживущий молекулярный ион, диссоциация, автоотщепление электрона, время жизни, теория функционала плотности.

Введение. Антрахинон (AQ) и его производные – важный класс ароматических молекул, используемых в производстве красителей, биологии, фармакологии и других областях [1–4]. Электронная структура незамещенного 9,10-антрахинона хорошо изучена. В работе [5] получены фотоэлектронные спектры AQ и ряда его замещенных производных. Отмечено, что введение amino-групп в первое положение колец AQ дестабилизирует высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) на 1.4 эВ. Адиабатическое сродство к электрону

(EA_a) AQ, измеренное в работе [6] методом реакции переноса электрона (ETR), равно 1.59 эВ. Величины вертикальных энергий захвата электрона (VAEs) AQ были измерены методом спектроскопии проходящих электронов (СПЭ) в работе [7], а спектр диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) AQ измерен в работе [8]. Данная работа продолжает исследования [8] на примере молекул 1-(метиламино)-9,10-антрахинона (I), 1-(3-метоксифенокси)-9,10-антрахинона (II) и 1,8-бис(бенздиамидо)-9,10-антрахинона (III) (схема).



С х е м а. Химические структуры исследованных соединений

РАХМЕЕВ Рустам Габдулшагитович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: rakhmeev@yandex.com

АСФАНДИАРОВ Наиль Лутфурахманович – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: nail@anrb.ru

МУФТАХОВ Марс Вильевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: LMSNI@anrb.ru

ВОРОБЬЕВ Александр Семенович – к.ф.-м.н., Московский физико-технический институт, e-mail: vendas@list.ru

ПШЕНИЧНЮК Станислав Анатольевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: sapsh@anrb.ru

Ранее в нашей лаборатории исследована близкая по структуре молекула 5,6-метиленидиметокси-1-инданона, которая, однако, долгоживущих ионов не образовывала [9].

Эксперимент и расчеты. Описание техники и методики получения спектров ДЗЭ можно найти в обзоре [10]. Вкратце ее можно описать так. Коллимированный магнитным полем пучок электронов проходит сквозь камеру ионизации масс-спектрометра МИ-1201, переоборудованного для регистрации отрицательных ионов. Давление в ионизационной камере поддерживается на уровне 10^{-4} Па, исключаяющим двукратные столкновения образованных отрицательных ионов (ОИ). Действительно, при таких условиях длина свободного пробега ОИ составляет порядка 1 м, что на два порядка величины превышает размеры ионизационной камеры. Энергетическая шкала электронов калибруется по максимуму выхода ионов $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$, образующихся при тепловой энергии [11]. Типичная ширина пика $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$ на полувысоте ~ 0.45 эВ при токе электронов 1 мкА. Точность определения энергии пиков ОИ ± 0.1 эВ.

Спектры ДЗЭ исследуемых веществ получали, напуская их в камеру ионизации через прогреваемую систему прямого ввода, температура которой была на $\sim 20^\circ$ ниже температуры стенок камеры. Это препятствовало конденсации исследуемых веществ в источнике.

Время жизни молекулярных ОИ измерялось с помощью методики, разработанной Эдельсоном [12], разработанной для времяпролетных приборов и адаптированной Хвостенко [13] для масс-спектрометров с магнитным масс-анализатором. На первом этапе накапливают сигнал ОИ $M^- (I)$ и нейтралей $M^0 (I_n)$, образованных на бесполевым участке траектории ионов перед вторичным электронным умножителем $M^- \rightarrow M^0 + e^-$. Затем заряженную компоненту пучка отсекают отклоняющим электродом, расположенным перед входом в умножитель. При типичной температуре камеры ионизации 70°C , время жизни SF_6^- ($m/z=146$) равно 150 мкс [14]. При этом время пролета ионов SF_6^- во второй бесполевым области $t_0=5.6$ мкс, при ускоряющем напряжении 3.2 кВ. В предположении экспоненциального закона распада ОИ среднее время автоотщепления можно описать уравнением [13]:

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

Принято считать, что ошибка измерения τ_a не превышает $\pm 10\text{--}20\%$.

Расчеты электронной структуры молекул и ионов проводились программой Gsussian09 [15]. Адиабатическое сродство к электрону E_{A_e} рассчитывалось как разность потенциальных энергий оптимизированных геометрий нейтрала и аниона, а также с учетом их энергий нулевых колебаний, в приближении ТФП и стандартном базисе CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Такое приближение было успешным в случае интерпретации спектров ДЗЭ различных классов молекул [16–19]. Энергии вертикального захвата электронов (VAE) молекулой на вакантные π^* -орбитали оценивались при помощи эмпирической формулы [20]:

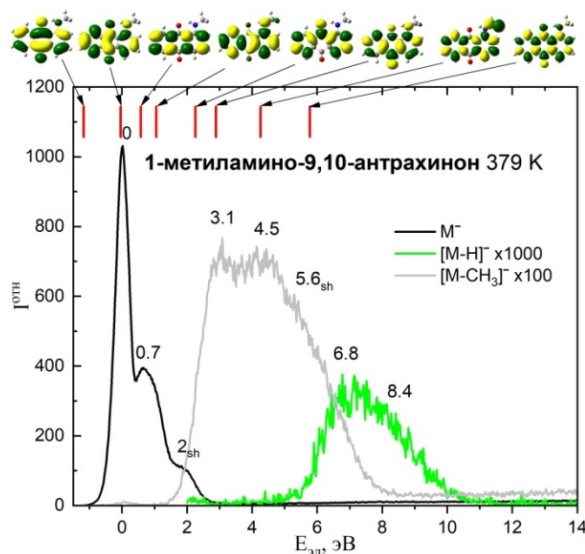
$$SVOE(\pi^*) = 0,8065 \times VOE + 0,9194 \text{ эВ}, \quad (2)$$

где SVOE – масштабированные величины энергий вакантных π^* -орбиталей, VAE, а VOE – расчетные значения энергий вакантных МО из метода ТФП B3LYP/6-31G(d). Весьма близкие результаты формулы могут быть получены из эмпирической работы Моделли [21]. Линейные коэффициенты в формуле (2) позволяют получить наилучшее согласие расчетных величин SVOE и экспериментальными VAE, измеренными методом спектроскопии проходящих электронов [20].

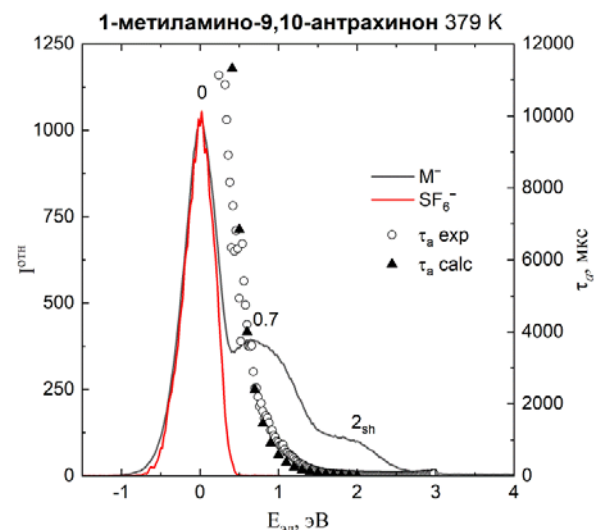
Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены кривые эффективного выхода ОИ при ДЗЭ молекулами **I**, полученными при температуре камеры ионизации 379 К. Помимо долгоживущих молекулярных ОИ, $m/z=237$ а.е.м., наблюдаемых в трех резонансах при 0, 0.7 и 2 эВ, в области высоких энергий регистрируются осколочные ионы с малой интенсивностью $[\text{M-H}]^-$ $m/z=236$ а.е.м. и $[\text{M-CH}_3]^-$ $m/z=222$ а.е.м. Их термодинамические пороги появления, оцененные как разность полной энергии нейтральной молекулы и кинетической энергии захваченного электрона за вычетом суммы полных энергий продуктов диссоциации, равны 2.23 и 0.92 эВ соответственно. Расчетная энергия сродства к электрону (метод CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)) равна 1.61 эВ.

В верхних частях рис. 1, а – 3, а показаны вакантные орбитали, энергии которых масштабированы согласно выражению (2), что в хорошем приближении соответствует энергиям вертикального захвата электронов VAE по механизму резонанса формы.

КЭВ ОИ и зависимость τ_a от энергии электронов молекулы **II** приведены на рис. 2, а соединения **III** – на рис. 3. Во всех случаях интенсивности осколочных ОИ на два порядка величины ниже, чем интенсивности молекулярных ионов.

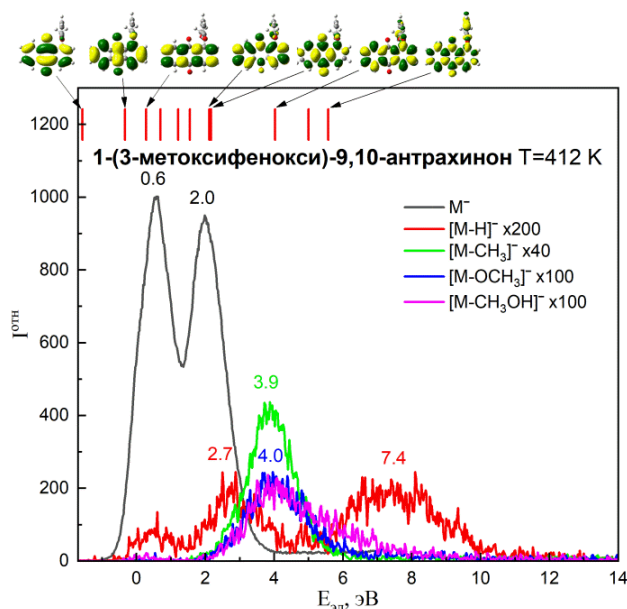


а

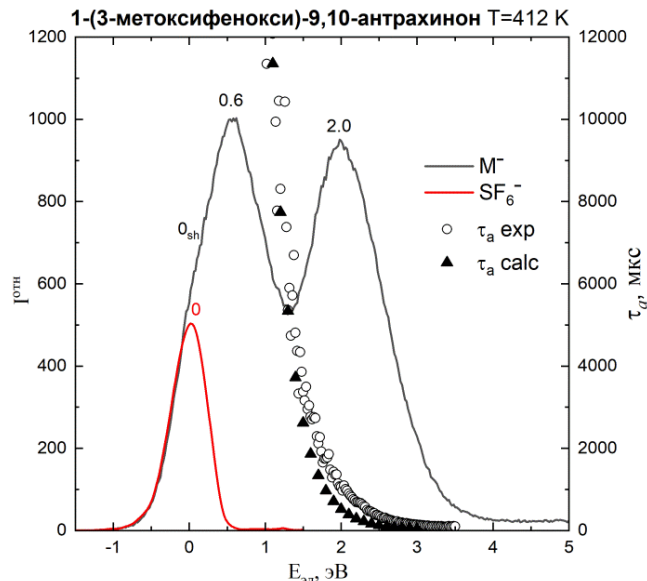


б

Рис. 1. Кривые эффективного выхода ОИ при ДЗЭ молекулами 1-(метиламино)-9,10-антрахинона, полученными при температуре камеры ионизации 379 К (а). Вертикальные линии обозначают SVOE, полученные по уравнению (2). КЭВ молекулярных ОИ M^- и SF_6^- (левая ордината) (б). Правая ордината: пустые кружки и треугольники обозначают экспериментальные и расчетные времена жизни $\tau_a M^-$, см. текст



а



б

Рис. 2. Кривые эффективного выхода ОИ при ДЗЭ молекулами 1-(3-метоксифенокси)-9,10-антрахинона, полученными при температуре камеры ионизации 412 К (а). Вертикальные линии обозначают SVOE, полученные по уравнению (2). КЭВ молекулярных ОИ M^- и SF_6^- (левая ордината) (б). Правая ордината: пустые кружки и треугольники обозначают экспериментальные и расчетные времена жизни $\tau_a M^-$, см. текст

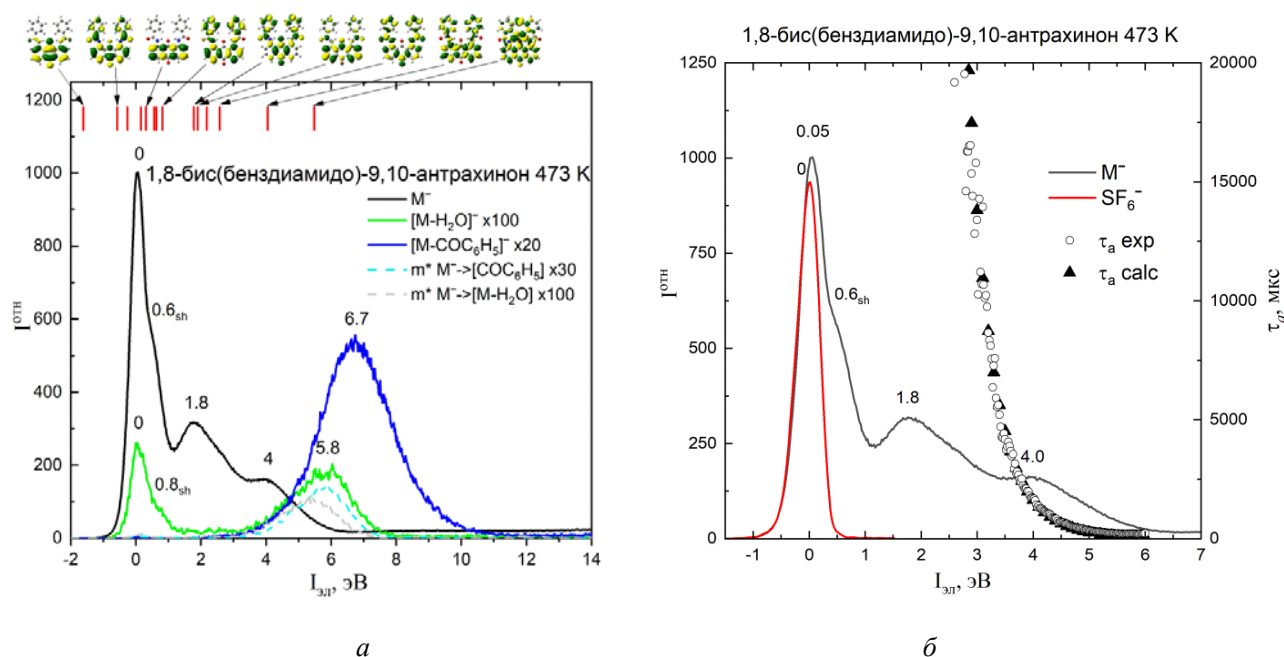


Рис. 3. Кривые эффективного выхода ОИ при ДЗЭ молекулами 1,8-бис(бенздиамидо)-9,10-антрахинона, полученными при температуре камеры ионизации 473 К (а). Вертикальные линии обозначают SVOE, полученные по уравнению (2). КЭВ молекулярных ОИ M^- и SF_6^- (левая ордината) (б). Правая ордината: пустые кружки и треугольники обозначают экспериментальные и расчетные времена жизни τ_a M^- , см. текст

Т а б л и ц а

Сравнение величин EA_a , полученных из расчетов ТФП и из данных о временах жизни молекулярных ОИ

Соединение	EA_a , эВ ТФП	EA_a , эВ формула (3)
1-(метиламино)-9,10-антрахинон	1.61	1.4
1-(3-метоксифенокси)-9,10-антрахинон	1.77	1.5
1,8-бис(бенздиамидо)-9,10-антрахинон	2.39	1.88

Обратимся к рис. 1, б, на котором показана зависимость τ_a от энергии электронов для молекулы **I**. В рамках простого приближения Аррениуса [24] τ_a может быть оценено как:

$$\tau_a = \tau_0 \frac{N \cdot EA_a}{N k_B T + EA_a + \varepsilon}, \quad (3)$$

где $N=81$ число внутренних степеней свободы иона, $EA_a = 1.4$ эВ, $\tau_0 = 100$ фс варьируемые параметры [10, 22], k_B – постоянная Больцмана, $T=379$ К температура камеры ионизации, ε – энергия захваченного электрона. Результаты такой оценки приведены на рис. 1, б в виде треугольных значков. Как нетрудно убедиться, при данных значениях варьируемых параметров расчет хорошо воспроизводит результаты эксперимента (пустые кружки). Аналогичные оценки времени жизни для ионов молекулы **II** ($N=111$, $EA_a=1.5$ эВ, $\tau_0=100$ фс, $T=412$ К) и **III** ($N=150$, $EA_a=1.88$ эВ, $\tau_0=100$ фс, $T=473$ К) приведены на рис. 2, б и рис. 3, б. Налицо количественное со-

гласие между расчетами τ_a и экспериментом. Заметим, что по причине различной летучести соединений, температура снятия спектров заметно отличалась, однако формула (3) учитывает этот факт. Сравнение полученных методом САМ-B3LYP/6-311+G(d,p) величин сродства к электрону EA_a^{DFT} с оценками из времен жизни молекулярных ОИ EA_a^{LT} приведено в таблице. На первый взгляд, оно не вполне удовлетворительно, но масштабирование вида:

$$EA_a^{\text{LT}} = 0.61468 \times EA_a^{\text{DFT}} + 0.411 \quad (4)$$

приводит к их корреляции с коэффициентом $R^2=0.9999$, что иллюстрирует рис. 4. Повидимому, можно считать, что применение простого приближения Аррениуса для определения величины сродства к электрону вполне оправдано и может служить количественной оценкой снизу. Для более точного метода таких оценок следует использовать многоэкспоненциальное описание процесса автоотщепления, учитывая

ющее как больцмановское распределение колебательной энергии молекулы-мишени, так и немонохроматичность распределения кинетических энергий электронов пучка бомбардирующих электронов [23–25].

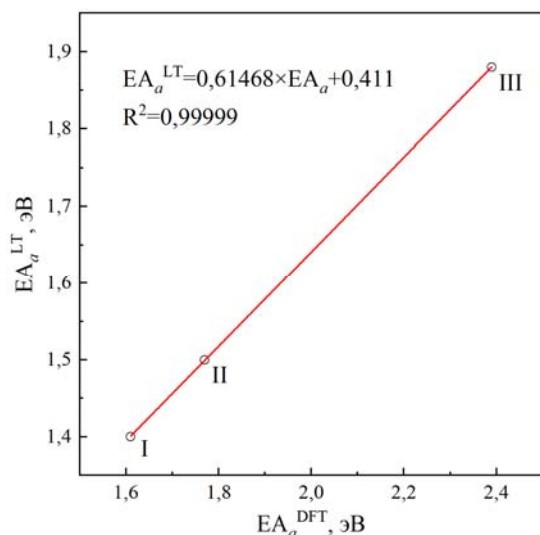


Рис. 4. Корреляция между расчетными величинами EA_a^{DFT} и оценками из времени жизни молекулярных ОИ EA_a^{LT} по формуле (3)

Выводы. Получены масс-спектры отрицательных ионов трех замещенных производных антрахинона. Установлено, что наиболее интенсивными ионами, наблюдаемыми в масс-спектре, являются долгоживущие молекулярные ионы при энергиях вплоть до 4 эВ. Энергии сродства к электрону исследуемых молекул оценены из данных о временах жизни молекулярных ОИ и при помощи расчетов в приближении ТФП. Установлено, что между расчетными и оцененными из эксперимента величинами EA_a существует линейная корреляция, что иллюстрирует рис. 4.

Литература

1. Remold M.W., Kramer H.E.A. // J. Soc. Dyers Colourists, 1980. V. 96. 122 p.
2. Kramer H.E.A., Maute A. // Photochem. Photobiol., 1973. V. 17. P. 413.
3. Kalyanraman B., Perez-Reyes E., Mason R.P. // Biochim. Biophys. Acta. 1980. V. 630. 119 p.
4. Butler J., Hoey B.M. // Br. J. Cancer, 1987. V. 55. 53 p.
5. Millefiori S., Millefiori A. // Spectrochimica Acta, 1988. V. 44A. 17 p.
6. Heinis T., Chowdhury S., Scott S., Kebarle P. // J. Am. Chem. Soc., 1988. V. 110. 400 p.
7. Modelli A., Jones D., Distefano G. // Chem. Phys. Lett., 1982. V. 86. 434 p.

8. Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Asfandiarov N.L., Modelli A. // J. Chem. Phys., 2010. V. 132. Art. No 244313.
9. Таюпов М.М., Маркова А.В., Сафронов А.М., Рахмеев Р.Г. Диссоциативный захват электронов молекулами дигидрокумарина и 5,6-метилendioкси-1-инданона // Известия Уфимского научного центра РАН. 2022. № 4. С. 12–17 [Tayupov M.M., Markova A.V., Safronov A.M., Rakhmееv R.G. Dissotsiativnyy zakhvat elektronov molekulami digidrokumarina i 5,6-metilendioksi-1-indanona // Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN, 2022, no. 4, pp. 12–17].
10. Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L., Vorob'ev S.A., Matejcek S. // Physics-Usp. 2023. V. 65. 163 p.
11. Fabrikant I. I., Hotop H., Allan M. // Phys. Rev. A. 2005. V. 71. Art. No 022712.
12. Edelson D., Griffiths J.E., McAfee K.B. // J. Chem. Phys., 1962. V. 37. 917 p.
13. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981. 159 с. [Khvostenko V.I. Mass-spektrometriya otritsatel'nykh ionov v organicheskoy khimii. Moscow: Nauka, 1981, 159 p.]
14. Воробьев А.С., Асфандиаров Н.Л., Лукин В.Н., Ломакин Г.С. // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 9. 11 с. [Vorob'ev A.S., Asfandiarov N.L., Lukin V.N., Lomakin G.S. // ZhTF, 2009, vol. 79, no. 9, 11 p.]
15. Frisch M.J. et all. // Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
16. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Rakhmееv R.G., Tuktarov R.F., Zaitsev N.L., Vorob'ev A.S., J. Kočišek, Fedor J., Modelli A. // J. Chem. Phys., 2019. V. 150. Art. No 114304.
17. Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Pshenichnyuk S.A., Rakhmееv R.G., Safronov A.M., Markova A.V., Vorib'ev A.S., Luxford T.F.M., Kočišek J., Fedor J. // J. Chem. Phys., 2021. V. 155, Art. # 244302.
18. Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Safronov A.M., Galeev R.V., Pshenichnyuk S.A. // Thech. Phys., 2022, V. 67. 1425 p.
19. Asfandiarov N.L., Galeev R.V., Pshenichnyuk S.A. // J. Chem. Phys., 2022, V. 157. Art. # 084304.
20. Scheer M., Burrow P.D. // J. Phys. Chem. B., 2006. V. 110. 17751 p.
21. Modelli A. // PCCP. 2003. V. 5. 2923 p.
22. 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, V. 28. 1580 p.
23. Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Asfandiarov N.L., Modelli A. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. Art. No 244313.
24. Воробьев А.С., Асфандиаров Н.Л., Лукин В.Г., Ломакин Г.С. // Ж. Техн. Физики. 2009. Т. 79. № 9. 11 с. [Vorob'ev A.S., Asfandiarov N.L., Lukin V.G., Lomakin G.S. // Zh. Tekhn. Fiziki, 2009, vol. 79, no. 9. 11 p.]
25. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Tuktarov R.F., Shchukin P.V., Khatymova L.Z., Pancras E., Terentyev A.G., Petrov N.I. // J. Chem. Phys. 2024. V. 160. Art. No 124310.



DISSOCIATIVE ELECTRON CAPTURE BY 9,10-ANTHRAQUINONE DERIVATIVES IN THE GAS PHASE

© R.G. Rakhmeev¹, N.L. Asfandiarov¹, M.V. Muftakhov¹, A.S. Vorobyov², S.A. Pshenichnyuk¹

¹Institute 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

²Moscow Institute of Physics and Technology,
9, Institutskiy pereulok, 141701, Moskovskiy region, Dolgoprudnyy, Russian Federation

A number of substituted derivatives of 9,10-anthraquinone were studied using dissociative electron capture spectroscopy. The most intense channel observed in the mass spectrum of negative ions are long-lived molecular ions, the average lifetimes of which relative to electron autoabsorption have been measured. The interpretation of the experiment was carried out using quantum chemical calculations and statistical physics methods. A linear correlation was found between the electron affinities estimated from data on the lifetimes of molecular ions and DFT calculations.

Keywords: dissociative electron capture, long-lived molecular ion, dissociation, autoelimination of an electron, lifetime, density functional theory.