

УДК 539.19

**ОБРАЗОВАНИЕ И АВТОНЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ ФТАЛОЦИАНИНА И
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА¹**

Хатымов Р.В.¹, Туктаров Р.Ф.¹, Муфтахов М.В.¹,
Райтман О.А.², Панкратьев Е.Ю.¹

¹*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН*

²*Институт физической химии и электрохимии РАН*

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов (ОИ) резонансного захвата электронов исследованы процессы взаимодействия изолированных молекул фталоцианина и тетрафенилпорфирина с низкоэнергетическими (0÷15 эВ) свободными электронами. Обнаружено значительное сходство в образовании ОИ этих тетрапиррольных соединений, а также найдены свидетельства их высокой стойкости к спонтанной нейтрализации и к диссоциативному распаду. Большое время жизни долгоживущих молекулярных ОИ относительно автоотщепления электрона и их интенсивное образование в диапазоне энергий электронов 0÷8 эВ объясняется высоким сродством молекул этих соединений к электрону.

ВВЕДЕНИЕ

Макроциклические тетрапиррольные соединения (порфирины и их аналоги – фталоцианины) обладают высокой химической, термо- и фотостабильностью, удачно сочетающейся со способностью молекул к дериватизации, самосборке и полимеризации. Уникальные возможности варьирования электронной и пространственной структуры путем функционализации этих соединений атомами различных металлов и органическими заме-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Башкортостан в рамках гранта № 17-42-020643р_а

стителами позволяют получать молекулярные структуры с высокой фотопроводимостью, подвижностью носителей заряда, физиологической активностью, жидкокристаллическими, полупроводниковыми, магнитными, необычными пигментными, нелинейными оптическими свойствами, представляющими особый интерес для молекулярной и органической электроники, фотоники, нанотехнологии, медицины и других важных областей науки и техники [1].

В конденсированных средах порфирины и фталоцианины эффективно образуют анионы, в том числе и многозарядные, что вызывает целый ряд оптических и электронных эффектов [2]. С другой стороны, значительный интерес для теории и практики представляет изучение образования и распада отрицательных ионов (ОИ) в условиях, свободных от сложного и многогранного влияния среды, агрегирования молекул и других трудноконтролируемых факторов. Такие исследования позволяют получить или дополнить сведения о пространственной и электронной структуре молекул и анионов, измерить ряд термодинамических характеристик и кинетических параметров процессов образования и распада ОИ. В настоящей работе исследованы газофазные процессы взаимодействия неметаллированных молекул фталоцианина (H_2Pc) и тетрафенилпорфирина (H_2TPP) с низкоэнергетическими электронами. До настоящего времени для тетрапиррольных соединений такого рода исследования не проводились.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов [3, 4] выполнены на статическом магнитном секторном масс-спектрометре МИ-1201В (Украина, г. Сумы), переоборудованном для работы с отрицательными ионами [5] (рис. 1). Электроны с энергетическим распределением $FWHM < 0,50$ эВ, термоэмитированные проволочным вольфрамовым катодом и разогнанные до заданной

кинетической энергии (E_e), попадают в ионизационную камеру (ИК) и взаимодействуют с парами образца. При определенных E_e , совпадающих с характеристичными дискретными энергетическими уровнями индивидуальных молекул, электроны присоединяются к молекулам, образуя молекулярные и/или фрагментные отрицательные ионы. Ионы вытягиваются из ИК в виде узкого пучка, ускоряются напряжением $U_{\text{уск}}=3,2$ кВ, селективируются по массам магнитным полем анализатора и детектируются с помощью вторично-электронного умножителя. Интенсивность сигнала ионов (или нейтральных частиц, см. ниже) записывается в виде кривых эффективного выхода (КЭВ) синхронно с вариацией E_e при фиксированном магнитном поле анализатора, отвечающем выбранной массе ионов m/z . Калибровка шкалы энергии электронов производится по максимуму пика ОИ SF_6^- ($E_{\text{max}} \sim 0$ эВ).

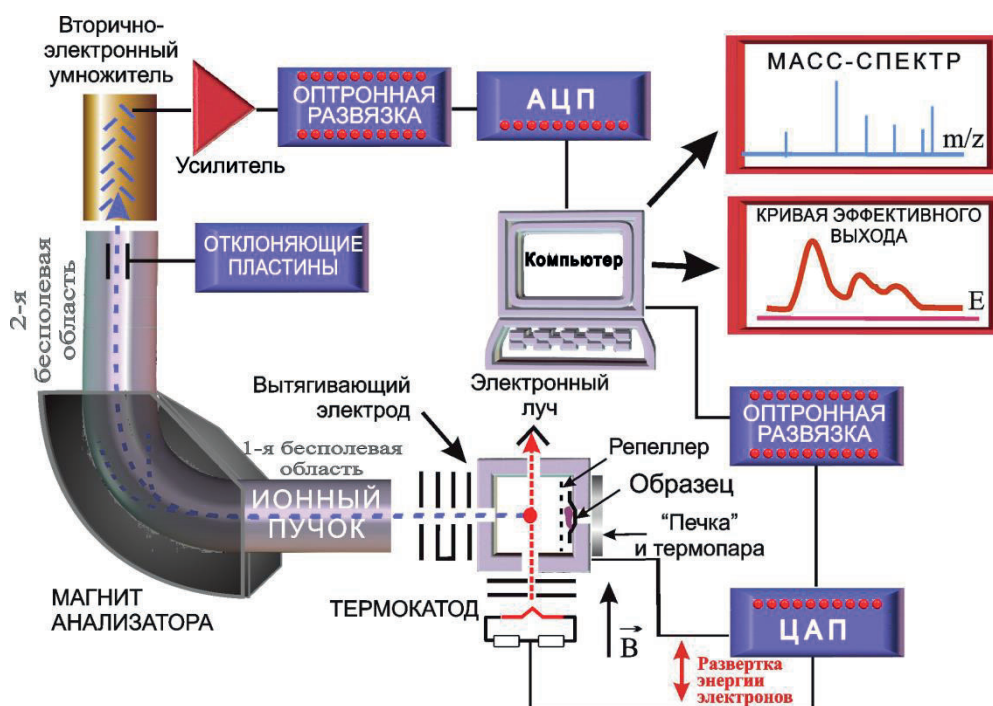


Рис. 1. Блок-схема масс-спектрометра отрицательных ионов резонансного захвата электронов

Молекулярные ОИ многоатомных соединений (M^-), наблюдаемые масс-спектрометрически и называемые долгоживущими, метастабильны относительно автонеutralизации (спонтанного выброса, или автоотщепле-

ния избыточного электрона) [5, 6]. Нейтральные продукты автоотщепления электрона (M^0), если они возникают в т.н. второй бесполовой области масс-спектрометра (т.е. вдоль прямолинейной траектории после выхода ионов из области магнитного анализатора и до достижения детектора, см. рис. 1), могут быть зарегистрированы отдельно от заряженных частиц – путем удаления ионной компоненты из пучка с помощью отклоняющих пластин. Это позволяет определять автонеутрализационное среднее время жизни молекулярных ОИ (τ_a) по отношению интенсивности сигнала нейтральной $[M^0]$ компоненты к полному току $[M^-]$ в предположении экспоненциальности распада [3]:

$$\tau_a = -t / \ln(1 - [M^0]/[M^-]), \quad (1)$$

где t – время пролета второй бесполовой области, легко вычисляемое для ионов с известной массой и зарядом при заданном $U_{\text{уск}}$.

При измерении малоинтенсивного сигнала нейтральной компоненты ионного пучка существенный вклад в него вносит нейтрализация, происходящая за счет столкновений с частицами остаточного газа в вакуумной системе. Это явление создает особенно большую помеху при изучении ионов со временами жизни дольше миллисекунды. Для минимизации влияния столкновительной нейтрализации ионов была предложена методика обработки экспериментальных данных [7], с применением которой доступный диапазон τ_a увеличивается до величин порядка секунд.

Образцы 29Н,31Н-фталоцианина (H_2Pc) и 5,10,15,20-тетрафенил-21Н,23Н-порфирина (H_2TPP) (Sigma Aldrich, чистота >98 %; см. структуру молекул на вкладках к рис. 2а) наносили непосредственно на дно ИК. Достаточная для проведения исследований плотность паров достигалась сублимацией образцов нагревом ионизационной камеры до температуры $t_{\text{ИК}}=263$ °С для H_2Pc и $t_{\text{ИК}}=227$ °С для H_2TPP .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие молекул **H₂Pc** и **H₂TRP** с электронами низких энергий ($E_e=0\div 15$ эВ) приводит к образованию ОИ. Единственные пики, зарегистрированные со значимой интенсивностью в масс-спектрах ОИ обоих соединений, отвечают молекулярным отрицательным ионам (МОИ) M^- и фрагментным ионам $[M-H]^-$ (рис. 2а, в). Возможный диссоциативный распад **H₂TRP** с отрывом фенильных групп или фенид-аниона не зафиксирован. Не обнаружено также и свидетельств образования двухзарядных ОИ, появление которых можно было бы ожидать [8-10]. Малолинейчатость масс-спектров, крайне низкая интенсивность образования фрагментных ОИ из **H₂Pc** и **H₂TRP** является характерной чертой и некоторых других циклических соединений, таких как полициклические ароматические углеводороды [11, 12], некоторые гетероциклические соединения [12], а также недериватизированные фуллерены [13], известные своей высокой устойчивостью к диссоциативному распаду. Заключение о необычно высокой устойчивости фталоцианинов к диссоциативному распаду ранее было сделано и по результатам исследования образования положительных ионов при электронном ударе с более высокой энергией [14].

Необходимым условием для возникновения долгоживущих МОИ является положительное адиабатическое сродство молекул к электрону (E_{A_e}) [6]. Для большинства ранее исследованных органических молекул ионы M^- , если масс-спектрометрически и наблюдались, то только в узкой области (т.н. тепловой) энергии электронов $E_e \sim 0$ eV [15, 16]. Недиссоциативный (ассоциативный) электронный захват при этом происходит непосредственно в основное электронное состояние аниона по механизму колебательно-возбужденного резонанса Фешбаха [17]. Длительную задержку выброса избыточного электрона здесь обеспечивает преобразование электронной компоненты энергии в колебательную (нарушение адиабатического принципа Борна-Оппенгеймера). В редких случаях долгоживущие МОИ

наблюдаются и в надтепловой области, но не выше 3÷4 эВ (см., напр., [5, 15, 18]). Как правило, это характерно для молекул с большим E_{A_a} (ориентировочно $>0,7$ эВ [19]). МОИ при этом преимущественно образуются в электронно-возбужденных состояниях по механизму резонанса формы или электронно-возбужденного резонанса Фешбаха.

В контексте вышесказанного, отличительной особенностью **H₂Pc** и **H₂TRP** является аномально широкий энергетический диапазон выхода долгоживущих МОИ МГ, покрывающий область E_e от 0 до ≈ 8 эВ (рис. 2а). До настоящего времени более широкий диапазон (до $E_e \approx 15$ эВ) наблюдался только для углеродных атомных кластеров – фуллеренов C₆₀ и C₇₀ [13], сравнимых по размеру и по числу атомов с **H₂Pc** и **H₂TRP**. Общий вид энергетической зависимости интенсивности выхода МГ из **H₂Pc** так же аналогичен по форме КЭВ МОИ фуллеренов: начинается узким пиком при $E_e \approx 0$ эВ (который, вероятно, можно приписать вышеупомянутому колебательно-возбужденному фешбаховскому резонансу), продолжается широким слабо структурированным пиком при ≈ 1 эВ, и переходит в плавно ниспадающую кривую, под волнистой огибающей в которой можно обнаружить присутствие нескольких резонансных пиков. КЭВ ОИ МГ из **H₂TRP** по своим очертаниям и верхней границе распространения мало отличается от кривой выхода для **H₂Pc**, однако в области тепловой энергии электронов $E_e \approx 0$ эВ вместо узкого пика наблюдается только плечо на низкоэнергетическом крыле пика с максимумом при 0,55 эВ.

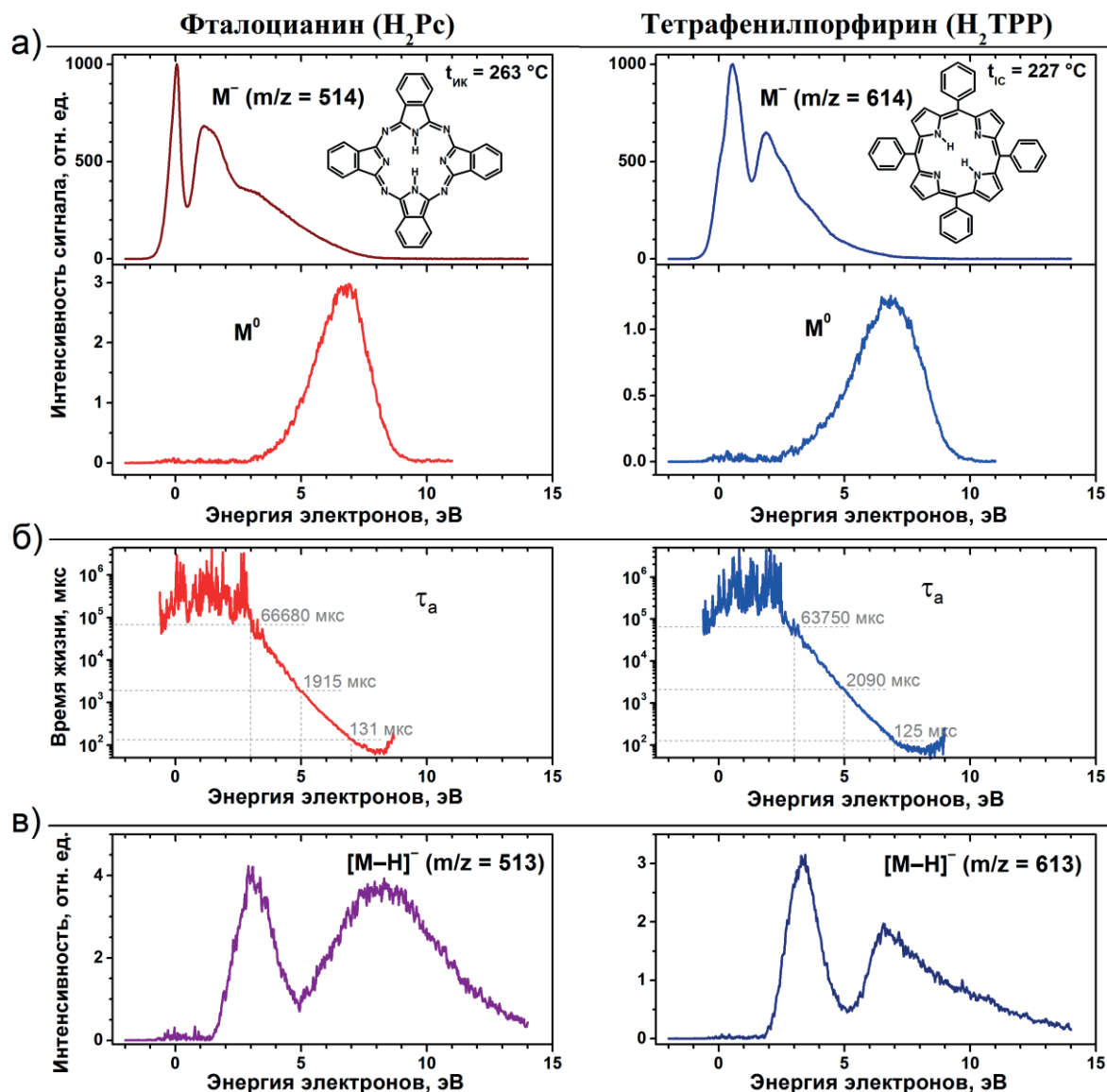


Рис. 2. Кривые зависимости эффективного выхода молекулярных отрицательных ионов M^- и продуктов их автонейтрализации M^0 (а), среднего времени жизни τ_a ионов M^- относительно автонейтрализации (б), эффективного выхода фрагментных ионов $[M-H]^-$ от энергии электронов для фталоцианина (слева) и тетрафенилпорфирина (справа).

С целью определения времени жизни M^- относительно автоотщепления электрона, из экспериментальной КЭВ нейтральной компоненты ионного пучка был удален (по процедуре [7]) вклад от нейтрализации, индуцированной столкновениями. Результирующие КЭВ M^0 показаны на рис. 2а (нижние панели).

Полученные для H_2Pc и H_2TPP по ур. (1) кривые зависимости среднего времени жизни ионов M^- (τ_a) относительно автоотщепления электрона

как функции E_e приведены на рис. 2б. Зашумленные области $0 \div 3$ эВ и выше 8 эВ обусловлены низким уровнем или полным отсутствием сигналов ионов M^+ и/или нейтралей M^0 (ср. с рис. 2а), приводящим к неопределенности в вычислениях по формуле (1). По рис. 2б понятно, что τ_a в области $0 \div 3$ эВ ограничивается верхней границей диапазона измерения (около 0,5 с). Результаты экстраполяции кривых зависимости τ_a в область тепловой энергии электронов позволяют предположить, что МОИ исследованных соединений обладают чрезвычайно большим временем жизни, достигающим десятков секунд. Следует отметить, что похожей способностью длительно удерживать экстра-электрон обладают МОИ типичных органических полупроводников р-типа, а также фуллеренов и их фторпроизводных (см. [7, 19]), применяемых в качестве сильных электроно-акцепторных допирующих агентов в материалах для фотовольтаики [20].

Интересным представляется тот факт, что во всем диапазоне $E_e \approx 3 \div 8$ эВ для обоих исследованных соединений наблюдается практически полное совпадение экспериментальных зависимостей τ_a , что для наглядности на рис. 2б (левая и правая панели) показано временными отметками при значениях энергии 3, 5 и 7 эВ. В полулогарифмических координатах τ_a принимают вид монотонно убывающих функций. Такое поведение кривых свидетельствует о равномерном возрастании эффективности автонеutralизации МОИ с приростом их внутренней энергии, пополняемой за счет увеличения энергии захватываемых электронов. Отсутствие на кривых τ_a в этой энергетической области каких-либо скачков, перегибов или других особенностей указывает на то, что процессы фрагментации, происходящие в этой же области (рис. 2в), не составляют существенной конкуренции автотщеплению. Кроме того, для обоих соединений резонансная природа образования МОИ не оказывает резкого локального влияния на эффективность процесса автонеutralизации долгоживущих МОИ. Это свидетель-

ствуется о том, что распад (по крайней мере в диапазоне 3÷8 эВ) определяется одной и той же терминальной стадией, для которой природа первичных электронных состояний аниона к моменту выброса электрона уже не имеет значения.

В качестве конечной стадии, предшествующей спонтанному выбросу экстра-электрона, предполагается низшее по энергии основное электронное состояние МОИ [21], которое, как упоминалось выше, и является долгоживущим. Для электронно-возбужденных анионов, вероятно, оно достигается посредством быстрых безызлучательных переходов (внутренняя конверсия) [22]. Задержка автоотщепления электрона отрицательными ионами до масс-спектрометрической шкалы времени ($\tau_a > 10$ мкс) является следствием статистического распределения избыточной энергии анионов в основном электронном состоянии по множеству колебательных степеней свободы молекулы/аниона [23]. При этом, как и любая другая мономолекулярная реакция, автоотщепление электрона происходит с преодолением активационного барьера, и в качестве высоты барьера приближенно может быть принята величина электронного сродства молекулы EA_a .

Широкая энергетическая распространенность выхода долгоживущих МГ и большая длительность τ_a позволяют сделать предположение, что обе молекулы **H₂Pc** и **H₂TRP** обладают большой величиной EA_a , превосходящей это значение для таких органических молекул, как, например, тетрацен ($EA_a = 1,058$ эВ [24]). В то же время, следует ожидать, что значение электронного сродства составляет все же меньшую величину, чем у фуллеренов C₆₀ и C₇₀ ($EA_a > 2,6$ эВ [13]). Действительно, по литературным данным, для **H₂TRP** электронное сродство составляет $1,69 \pm 0,10$ эВ [25]. Приняв это значение в качестве опорной величины для подстановки в аррениусовскую модель автонеutralизации [13, 26, 27], было оценено значение EA_a для молекулы **H₂Pc**, для которой экспериментальных данных в литературе не найдено. Полученное значение $EA_a(\text{H}_2\text{Pc})$ составило $2,21 \pm 0,15$ эВ,

что хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов методом функционала плотности PBE/3 ζ (используемым для теоретического описания больших молекул, см. [28]), которые предсказывают для **H₂TPP** и **H₂Pc** значения электронного сродства 1,83 и 2,34 эВ, соответственно.

ВЫВОДЫ

В процессах взаимодействия молекул фталоцианина тетрафенилпорфирина с электронами низких энергий в широком диапазоне 0÷8 эВ образуются молекулярные отрицательные ионы, чрезвычайно устойчивые к распаду как фрагментацией, так и спонтанным выбросом электрона. Уникально большое для органических соединений время жизни молекулярных ионов относительно автонеutralизации, которое для обоих соединений может достигать нескольких десятков секунд, обусловлено сочетанием многоатомности и высокого адиабатического электронного сродства молекул. Эффективность и общий характер образования и распада отрицательных ионов для обоих соединений отличаются незначительно, что свидетельствует о том, что доминирующую роль в этих процессах играет тетрапиррольный макроцикл, служащий структурной основой как порфиринов, так и фталоцианинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of Porphyrin Science (Volumes 1 – 44): With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. (Eds.: Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R.), World Scientific Publishing Company, 2010-2016.
2. Сидоров А.Н., Маслов В.Г. // Успехи химии. 1975. Т.44. №4. С.577.
3. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. Москва: Наука, 1981. 159 с.

4. *Мазунов В.А., Щукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В.* // Масс-спектрометрия. 2006. Т.3. No1. С.11.
5. *Хвостенко В.И., Мазунов В.А., Фалько В.С., Хвостенко О.Г., Чанбарисов В.Ш.* // Химическая физика. 1982. No7. С.915.
6. *Christophorou L.G.* The Lifetimes of Metastable Negative Ions. // *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vol. 46 (Ed.: Marton L.), Academic Press, 1978, p.55.
7. *Туктаров Р.Ф., Хатымов Р.В., Щукин П.В., Муфтахов М.В., Марков В.Ю., Соломец О.А.* // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2009. Т.90. No7. С.564.
8. *Bernigaud V., Drenck K., Huber B.A., Hvelplund P., Jabot T., Kadhane U., Kirketerp M.-B.S., Liu B., Lykkegaard M.K., Manil B., Nielsen S.B.* // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2008. V.19. No6. P.809.
9. *Туктаров Р.Ф., Хатымов Р.В., Марков В.Ю., Романова Н.А., Муфтахов М.В.* // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2012. Т.96. No9-10. С.738.
10. *Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф., Марков В.Ю., Романова Н.А., Муфтахов М.В.* // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2012. Т.96. No9-10. С.732.
11. *Аминев И.Х., Хвостенко В.И., Юрьев В.П., Толстиков Г.А.* // Известия АН СССР. Серия химическая. 1973. No8. С.1885.
12. *Муфтахов М.В., Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф.* /Фрагментационная устойчивость ароматических молекул к воздействию электронов низких энергий./ Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. Под ред. Щербиной А.А.– Т. XXIV.– Москва: ИФХЭ РАН, 2017. С.72.
13. *Vasil'ev Y.V., Tuktarov R.F., Mazunov V.A.* // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1997. V.11. No7. P.757.

14. *Eley D.D., Hazeldine D.J., Palmer T.F.* // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics. 1973. V.69. P.1808.
15. *Omarsson B., Ingolfsson O.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. V.15. No39. P.16758.
16. *Мазунов В.А., Хвостенко В.И.* // Химия высоких энергий. 1976. Т.10. No3. С.863.
17. *Hadjiantoniou A., Christophorou L.G., Carter J.G.* // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics. 1973. V.69. P.1691.
18. *Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф., Муфтахов М.В.* // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2011. V.93. No8. P.482.
19. *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2017. V.31. No20. P.1729.
20. *Solomeshch O., Yu Young J., Goryunkov A.A., Sidorov L.N., Tuktarov R.F., Choi D.H., Jin J.I., Tessler N.* // Advanced Materials. 2009. V.21. No44. P.4456.
21. *Cooper C.D., Naff W.T., Compton R.N.* // The Journal of Chemical Physics. 1975. V.63. No6. P.2752.
22. *Anstöter C.S., Bull J.N., Verlet J.R.R.* // International Reviews in Physical Chemistry. 2016. V.35. No4. P.509.
23. *Compton R.N., Christophorou L.G., Hurst G.S., Reinhardt P.W.* // The Journal of Chemical Physics. 1966. V.45. No12. P.4634.
24. *Chen E.S., Chen E.C.M.* // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2017. V.32. No3. P.230.
25. *Chen H.L., Pan Y.H., Groh S., Hagan T.E., Ridge D.P.* // Journal of the American Chemical Society. 1991. V.113. No7. P.2766.
26. *Matejčík Š., Märk T.D., Španěl P., Smith D., Jaffke T., Illenberger E.* // The Journal of Chemical Physics. 1995. V.102. No6. P.2516.

27. *Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Pshenichnyuk S.A., Papp P., Danko M., Lacko M., Blaško J., Matejčík Š., Modelli A.* // The Journal of Chemical Physics. 2017. V.147. No23. P.234302.
28. *Pankratyev E.Y., Khatymov R.V., Sabirov D.S., Yuldashev A.V.* // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2018. V.101. P.265.