

FRONTIER EFFECTS OF AROMATIC CARBON SURFACES

Isayev S.D.,* Grebenyuk A.G., Kornilov M.Yu.⁽¹⁾

National University of "Kyiv-Mohyla Academy",
Skovoroda str. 2, Kyiv, 04070 Ukraine

⁽¹⁾ Kyiv National Taras Shevchenko University,
Volodymyrs'ka str. 60, Kyiv, 01033 Ukraine

Introduction

It is supposed *a priori* that aromatic carbon surface (ACS), for example, that consisting of graphite element, has both zigzag and chair-like frontiers shown on Fig. 1.

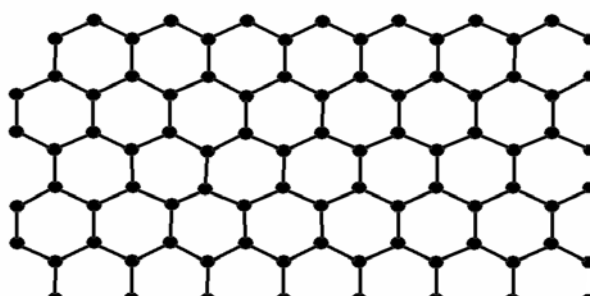


Fig.1. A graphite element with zigzag and chair-like frontiers.

A zigzag frontier limits a row of linearly annelated benzene rings (so-called *acene* series). A chair-like frontier limits a row of angularly annelated benzene rings (*phene* series).

These two obvious cases do not exhaust the frontier structure of graphene layers. We believe that an emergence of five- and seven-membered rings including those with carbene atoms cannot be excluded.

Results and Discussion

We used quantum chemical calculation methods to estimate the structure and reactivity of ACS frontier regions. Properties of the key fragments were examined taking as an example model compounds with the help of HF and MP2 methods (GAMESS* program), and effect of the fragment insertion into the rigid ACS system was estimated *via* semi-empirical calculations.

When examined, were used both the results of total energy calculations of the model structures having free electrons and the values of hydrogenation energies characterizing their reactivity in the binding processes.

Naphthalene appeared to be a suitable model to study the extent of excitation and reactivity of the ACS frontier fragments. The 1,8-biradical state simulates a structural element of ACS zigzag boundary, and 1,2-biradical one corresponds to that of chair-like boundary.

The hydrogenation energy (Δ_H) in this case gives an opportunity to estimate both biradical reactivity and their relative stability. According to the calculation (6-31**), Δ_H of 1,2-naphthylidene (s) is for more than 35 kcal/mol lower than Δ_H of 1,8-naphthylidene (s). The triplet state of the latter is much more unstable.

The examination of biradical molecular orbitals shows that whereas a vicinal biradical is characterized by essential π -interaction resulting in partial triple-bonding (a benzyne structure), 1,8-biradical has no such a stabilizing opportunity.

In order to search for a more equiprobable variation of the structure of ACS zigzag edge, we both examined isomeric structure variations and simulated the mechanism of surface growth. Thus, basing on the essential contribution of benzyne stabilization, a variation was examined of the isomerization at zigzag frontier of the acene row into a chain of annelated azulenes (Fig. 2).

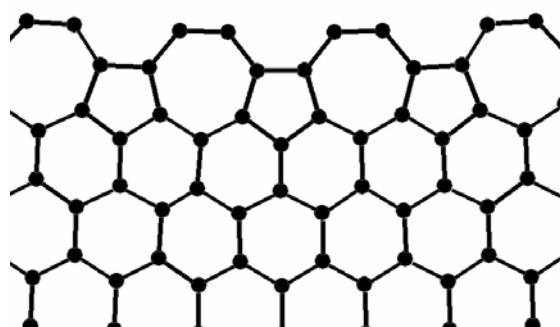


Fig. 2. A graphite element with a chain of annelated azulenes on the frontier.

The calculations showed that Δ_H of 4,5-azulenylidene (s) to naphthalene was 16 kcal/mol lower than the Δ_H of 1,8-naphthylidene (s). The latter testifies an obvious preference of polyradical structures of the azulenylidene boundary as compared with the standard 1,8-polyradical of zigzag frontier.

* Fax: 38 (044) 238-2441. E-mail: isayev@ukma.kiev.ua

One can select two obvious stages in the growth process of chair-like ACS boundary. The first of them consists in a carbon atom addition with formation of five-membered cycle with a radical site (Fig. 3). Again, the site formed is formally a carbene, naphthacenyliene can be believed to be the nearest analogue of the latter. When in a singlet state, such a carbene is stabilized *via* its electrons used in the aromatic polycyclic system.

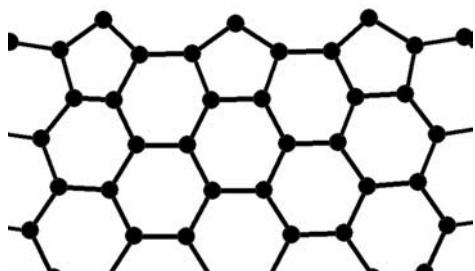


Fig. 3. A graphite element with a chain of carbene fragments on the frontier.

The second stage is an addition of a carbon atom accompanied with broadening of five-membered cycle and its transformation into one more benzene fragment. Though it was shown by calculations of the phenanthrene fragment that naphthacenyliene is formed faster than when it transforms into pyrene, but in the rigid ACS structure, because of strong spatial strains put by a five-membered cycle of the former, a rate-to-rate ratio should change to opposite one. Thus, it is not to be expected for the ACS chair-like frontier that an essential input of naphthacenyliene fragments.

The simulation of the growth process of azulene frontier by consequential addition of eight carbon atoms in the most favourable way showed that overall root of this process has two key (extremely stable) structures: one with a prominent indenylidene (Fig. 4) and azulynoindenylidene fragments. Such a structure of side boundary fragments is obviously a characteristic of the whole azulene frontier.

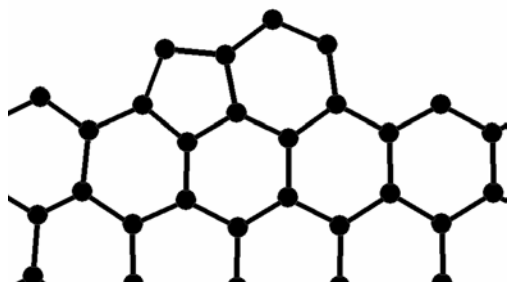


Fig. 4. A graphite element with an indenylidene fragment on the frontier.

In the case of zigzag frontier growth *via* the root of consequential carbon atom addition, only slow increase in the stability of intermediate states is observed, from the less favourable primarily insertion to the last act completing the formation of naphthalene carbon skeleton at an outer boundary.

The peculiarity of such a process is that a direct carbon atom insertion into six-membered acene cycle at the first stage is unfavourable. The insertion accompanied by skeletal rearrangement up to the structure demonstrating a pentalene fragment.

Just at the next stage the zigzag structure is reduced and the prominent fragment obtains a acenaphthylene structure.

Conclusions

When the processes with participation of ACS fragments are examined, other alternatives of boundary structure should be taking into account along with zigzag and chair-like ones.

Using carbon nanotubes as an example, the influence of the strains caused by distortion of ACS on the structure of free tube boundaries both in zigzag and chair-like structures has been studied.

The structure of the fragments capable to form fullerenes under frontier bonding has been examined.

The potential of different frontier structures in bonding with metal atoms has been estimated.

References

- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. *et al.* General Atomic and Molecular Electronic-Structure System (Review). *J. Comput. Chem.* 1993;14(11):1347-1363.

КРАЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Исаев С.Д.,* Гребенюк А.Г., Корнилов М.Ю.⁽¹⁾

Национальный университет «Киево-Могилянская академия»,
ул. Сковороды 2, Киев, 04070 Украина

(1) Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
ул. Владимирская 60, Киев, 01033 Украина

Введение

Априори предполагается, что ароматическая углеродная поверхность (АУП), например, такая, которая составляет элемент графита, имеет зигзагообразные и кресловидные края, изображенные (рис 1).

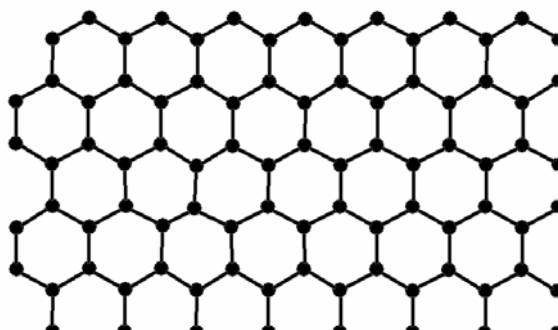


Рис.1. Элемент графита с зигзагообразным и кресловидным краями.

Зигзагообразный край ограничивает ряд **линейно** аннелированных бензольных колец (так называемый *аценовый* ряд). Кресловидный край ограничит ряд **ангулярно** аннелированных бензольных колец (*феновый* ряд).

Однако форма края графенового слоя этими двумя очевидными случаями не исчерпывается. Мы полагаем, что нельзя исключать появления пяти- и семичленных колец, в том числе содержащих карбеновые атомы.

Результаты и обсуждение

Мы воспользовались квантово-химическими методами расчета для оценки структуры и реакционной способности краевых участков АУП. Свойства ключевых фрагментов изучали на примере модельных соединений с использованием методов HF и MP2 (программа GAMESS*), а влияние включения фрагмента в жесткую систему АУП оценивали с помощью полуэмпирических расчетов.

Использовали как результаты расчета пол-

ной энергии модельных структур со свободными электронами, так и величины энергий гидрирования, характеризующие их реакционную способность в процессах связывания.

Удобной моделью для изучения степени возбужденности и реакционной способности краевых фрагментов АУП оказался нафталин. Его 1,8-бирадикальное состояние моделирует элемент структуры зигзагообразной кромки АУП, а 1,2-бирадикальное состояние отвечает кресловидной кромке АУП.

Энергия гидрирования (Δ_H) в данном случае дает возможность оценить и реакционную способность бирадикалов, и их относительную устойчивость. Согласно расчету (6-31**), Δ_H 1,2-нафтилидена (s) более, чем на 35 ккал/моль ниже, чем Δ_H 1,8-нафтилидена (s). Триплет последнего еще менее устойчив.

Рассмотрение молекулярных орбиталей бирадикалов показывает, что если у вицинального бирадикала имеет место существенное π -взаимодействие, приводящее к частичной троевязанности (бензиновая структура), то у 1,8-бирадикала такая возможность стабилизации отсутствует.

С целью поиска равноценного варианта строения зигзагообразного края АУП нами проанализированы варианты изомерных структур и промоделирован механизм роста поверхности. Так, основываясь на существенном вкладе *бензиновой* стабилизации рассмотрен вариант изомеризации зигзагообразного края аценового ряда в цепочку аннелированных азуленов (рис. 2).

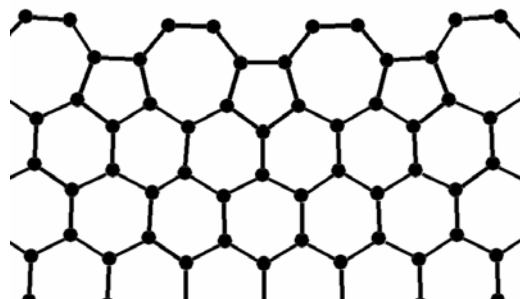


Рис. 2. Элемент графита с краем из аннелированных азуленов

* Факс: 38 (044) 238-2441. E-mail: isayev@ukma.kiev.ua

Расчеты показали, что Δ_H 4,5-азулиенилидена (s) до нафталина на 16 ккал/моль меньше, чем для Δ_H 1,8-нафтилидена (s), что указывает на очевидную предпочтительность полирадикальных структур азулиенилиденовой кромки по сравнению со стандартным 1,8-полирадикалом зигзагообразного края.

В процессе роста кресловидного края АУП можно выделить две очевидные стадии. Первая заключается в присоединении атома углерода с образованием пятичленного цикла с радикальным центром (рис. 3). Вновь образовавшийся центр является формально карбеном, ближайшим аналогом которого можно считать нафтаценилиден. В синглетном состоянии такой карбен стабилизируется, отдавая свои электроны в ароматическую полициклическую систему.

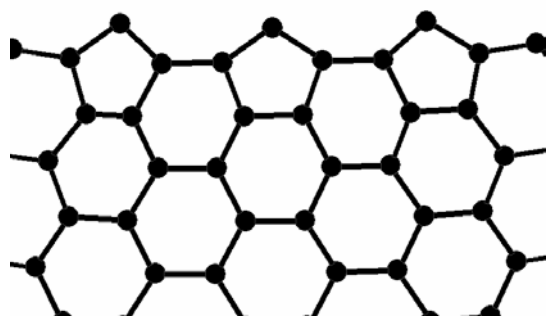


Рис. 3. Элемент графита с краем из цепи карбеновых фрагментов.

Вторая стадия – присоединение атома углерода с расширением пятичленного цикла и превращением его в еще один бензиновый фрагмент. Хотя при расчетах на фенантреновом фрагменте и показано, что нафтаценилиден образуется быстрее, чем далее превращается в пирин, однако в жесткой структуре АУП из-за сильных пространственных напряжений, вносимых пятичленным циклом первого, соотношение скоростей должно поменяться на обратное. Таким образом, для кресловидного края АУП не следует ожидать существенного вклада нафтаценилиденовых фрагментов.

Моделирование процесса роста азулинового края последовательным присоединением восьми углеродных атомов наиболее выгодным образом показало, что на всем маршруте этого процесса имеется две ключевые (особо устойчивые) структуры – с выступающими инденилиденовым (рис. 4) и азулиноинденилиденовым фрагментами. Очевидно, такая структура боковых фрагментов кромки является характерной для всего азулинового края.

В случае роста зигзагообразного края по маршруту последовательного присоединения

углеродных атомов наблюдается лишь плавное увеличение устойчивости промежуточных состояний от наименее выгодного первичного внедрения до последнего акта, завершающего образование углеродного скелета нафталина на внешней кромке.

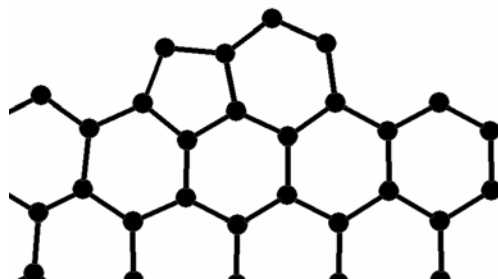


Рис. 4. Элемент графита с инденилиденовым фрагментом на краю

Особенностью такого процесса является невыгодность на первой стадии прямого внедрения углерода в шестичленный цикл ацена. Предпочтительным является внедрение со скелетной перегруппировкой до структуры, где просматривается пенталиновый фрагмент.

Уже на следующем этапе зигзагообразная структура восстанавливается, а выступающий фрагмент приобретает структуру аценафтина.

Выводы

При рассмотрении процессов с участием фрагментов АУП следует учитывать и иные, кроме зигзагообразного и кресловидного, варианты строения края.

На примере углеродных нанотрубок исследовано влияние напряжений, связанных с искажением АУП, на структуру свободного конца трубок как в зигзагообразном, так и в кресловидном варианте.

Исследовано строение фрагментов, способных при краевом связывании образовывать фуллерены.

Оценен потенциал различных краевых структур при связывании с атомами металлов.

Литература

Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and Molecular Electronic-Structure System (Review). J. Comput. Chem. 1993;14(11):1347-1363.