

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»

САМАРСКИЙ ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФИЗИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА ИМ  
П.Н. ЛЕБЕДЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

**Красноухов Владислав Сергеевич**

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ  
 $\text{СН} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3/\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{СН}_3/\text{C}_9\text{H}_7$   
В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель,  
доктор физико-математических наук,  
доцент Загидуллин М.В.

Самара – 2023

## Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Методика исследований и описание методов квантовой химии.....</b>	<b>14</b>
1.1 Экспериментальные методы исследования.....	14
1.2 Теоретические методы исследования .....	16
1.3 Методика исследований .....	28
<b>Глава 2. Исследование реакций метина с тетрагидридами, содержащими элементы подгруппы углерода .....</b>	<b>32</b>
2.1 Образование силена путем реакции метина и силана в газовой фазе .....	37
2.2 Образование метилгермилена путем реакции метина и германа в газовой фазе .....	42
2.3 Выводы к главе 2 .....	48
<b>Глава 3. Рост полициклических ароматических углеводородов в реакциях <math>C_7H_7 + C_3H_3</math> и <math>C_7H_7 + C_7H_7</math>.....</b>	<b>50</b>
3.1 Механизм и кинетика реакции бензила и пропаргила .....	55
3.2 Механизм и кинетика саморекombинации бензила .....	70
3.3 Выводы к главе 3 .....	76
<b>Глава 4. Рост полициклических ароматических углеводородов в реакциях <math>C_5H_5 + CH_3</math> и <math>C_5H_5 + C_9H_7</math>.....</b>	<b>79</b>
4.1 Поверхность потенциальной энергии и константы скорости реакции $C_5H_5 + CH_3$ .....	85
4.2 Поверхность потенциальной энергии и константы скорости реакции $C_5H_5 + C_9H_7$ .....	95
4.3 Выводы к главе 4 .....	109
<b>Основные результаты и выводы .....</b>	<b>113</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>115</b>

## Введение

Благодаря появлению суперкомпьютеров был сделан большой шаг в развитии численных методов решения стационарного уравнения Шредингера, на основе которого с высокой точностью могут быть найдены локальные экстремумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) взаимодействующих атомно-молекулярных систем [1-3]. Также большой прогресс произошел в развитии математических пакетов, в которых используются методы статистической физики для нахождения констант скоростей реакций и количественного определения относительных выходов получаемых продуктов [4,5]. Это поспособствовало раскрытию механизмов и кинетики реакций, протекающих в экстремальных условиях. С момента начала изучения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) вместе с их (де)гидрированными, замещенными и ионизированными аналогами в качестве недостающего звена между небольшими углеродными кластерами, фуллеренами и углеродосодержащими наночастицами (межзвездными зернами, частицами сажи) [6,7] пришло большое понимание фундаментальных механизмов их образования в межзвездной среде (МЗС), в богатых углеводородами атмосферах планет и их спутников, в системах горения и в материаловедении сообществами специалистов, работающих в областях физической химии, астрохимии, планетологии и горения [8]. ПАУ определяются как класс углеводородов, то есть органических соединений, содержащих углерод и водород и состоящих из множества, часто слитых ароматических колец, в которых  $\pi$ -электроны делокализованы. К примеру, нафталин ( $C_{10}H_8$ ) и инден ( $C_9H_8$ ) представляют собой простейшие представители двухкольцевых ароматических соединений с шести- или пятичленным кольцом, конденсированным с бензольным фрагментом.

Предполагается, что ПАУ образуются в результате роста из небольших ароматических молекул, таких как бензол и толуол. Механизм “отрыв водорода – присоединение углерода (НАСА)” [9], был первоначально привлечен для предсказания содержания ПАУ в оболочках звезд [10]. В последнее время на

основе экспериментальных и расчетных данных был предложен целый ряд новых реакционных путей, ведущих к укрупнению ПАУ. В отличие от НАСА, где к фенилу последовательно присоединяются две молекулы ацетилена, прежде чем образуется двухкольцевой ПАУ, в новом механизме [11] “отрыв водорода – присоединение винилацетилена” (НАВА) для этого достаточно одного столкновения с молекулой винилацетилена  $C_4H_4$ . Кроме НАСА и НАВА существуют и другие известные к настоящему времени механизмы роста ПАУ, такие как “добавление фенила–дегидроциклизация” [12] (РАС), “радикал–радикальные реакции” (RRR), “добавление метилидина–циклизация–ароматизация” (МАСА). Поиски новых реакционных путей, ведущих к росту молекулярной массы ПАУ, продолжают вестись во многих лабораториях мира.

ПАУ, как и их метилированные аналоги, были обнаружены в углеродистых хондритах, таких как Альенде, Оргейл и Мерчинсон. Масс-спектрометрия с лазерной десорбцией и лазерной многофотонной ионизацией ( $L^2MS$ ), а также изотопным анализом D/H и  $^{13}C/^{12}C$  метеоритных углеводородов показывает, что эти ароматические соединения принадлежат к популяции ПАУ, синтезированных в околозвездных оболочках богатых углеродом звезд асимптотической ветви гигантов (АВГ) и планетарных туманностях, являющихся потомками звезд [13]. Предполагается, что ПАУ могут охватывать до 20% углеродного баланса в галактике и действуют как связующее звено между резонансно стабилизированными свободными радикалами (РССР), такими как пропаргил ( $C_3H_3$ ), ароматическими радикалами (АР), фенил ( $C_6H_5$ ) и углеродсодержащими наночастицами. Астрономические модели формирования ПАУ предполагают, что их внедрение из углеродных звезд в МЗС длится в среднем  $10^9$  лет, что намного больше, чем обычное время жизни ПАУ, составляющее  $10^8$  лет, которые могут разрушаться в результате воздействия фотонов, галактических космических лучей и ударных волн. Основной источник ПАУ на Земле был идентифицирован как пирогенный в ходе естественного и антропогенного горения углеводородов [14]. Эти побочные продукты процессов неполного сгорания углеводородных топлив

токсичны и считаются серьезными загрязнителями окружающей среды, часто канцерогенными. Известно, что ката- и периконденсированные ПАУ, состоящие из шестичленных сплавленных бензоидных колец, выдерживают высокие температуры сред горения выше 2000 К.

Фундаментальные механизмы, ведущие к ароматическим структурам, всегда представляли интерес для сообщества химиков-органиков, поскольку они дают представление о реакционной способности, процессах разрыва связи и синтезе расширенных  $\pi$ -сопряженных систем с участием ациклических предшественников с широкими применениями в качестве строительных блоков для молекулярных нанопроводов, углеродных нанотрубок и графена [15]. Изучение механизмов образования ароматических молекул в экстремальных условиях в основном проводится при рассмотрении взаимодействий предшественников ароматических соединений в модельном пламени [16].

Особое внимание также уделяется реакционным способностям интермедиатов, содержащим основные элементы подгруппы углерода, такие как углерод (C), кремний (Si) и германий (Ge), которые имеют четыре валентных электрона. Симметричный этилен ( $C_2H_4$ ), имеющий  $sp^2$ -гибридизацию, является плоской структурой и представляет собой глобальный минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Термодинамически стабильная частица  $Si_2H_4$  дисилена ( $Si_2H_4$ ) имеет точечную группу  $C_{2h}$ , при этом каждый из двух атомов кремния находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Стабильная частица  $Ge_2H_4$  дигермена ( $Ge_2H_4$ ) также относится к точечной группе  $C_{2h}$  и содержит два фрагмента германия, в которых каждый атом германия также находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Эти открытия первоначально показали, что кремний и германий (в резком контрасте с углеродом) почти не образуют двойные связи кремний-кремний/германий-германий из-за больших ковалентных радиусов данных атомов, которые не позволяют атомным  $3p_z$ - и  $4p_z$ - орбиталям сближаться для образования  $\pi$ -молекулярных орбиталей. Потому важным для исследования является рассмотрение реакций взаимодействия простейших углеводородных

радикалов с силаном и германом, образующих кремний- и германийорганические соединения, которые позволят больше узнать о реакционных способностях полуметаллов, что будет востребовано в микроэлектронике.

### **Актуальность работы.**

Реакции элементов подгруппы углерода всегда являлись предметом глубокого изучения в органической и неорганической химии экстремальных состояний, что связано с наличием у них сильных ковалентных связей, а как следствие и высоких температур плавления и кипения. Взаимодействие водорода с углеродом образует широкий спектр углеводородных соединений, являющихся фундаментальной основой органической химии. Углеводороды аккумулированы в основном в различных типах ископаемых топлив и служат в качестве источника энергии, выделяющейся в процессе их сжигания. Кроме того, углеводородные соединения присутствуют на различных космических объектах: астероиды, кометы, планеты, области звездообразования и т.д. [17]. Механизмы и скорости протекания реакций углеводородов остаются плохо изученными, в особенности те, которые протекают в экстремальных условиях (высокие температуры и высокие давления в условиях горения или сверхнизкие температуры и давления в условиях межзвездного газа) [6,9].

Во многих лабораториях мира проводятся исследования механизмов и кинетики реакций роста полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), таких как бензол, бензил и инденил в более крупные ПАУ, нацеленные на получение детальной информации о механизмах реакций, энергетике реакционных каналов, кинетических константах, которые ранее не были получены или были неполными, что сильно усложняло понимание кинетики ПАУ и сажи в горении [18]. Экспериментальное исследование реакций роста ПАУ является затруднительным в связи со сложностями воспроизведения условий их протекания ( $T \geq 1500$  К). Как правило, механизмы реакций ПАУ включают в себя несколько реакционных путей, проходящих через множество промежуточных и переходных состояний (локальные экстремумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ))

реакции). Только незначительная часть промежуточных комплексов поддается экспериментальному изучению. В последние десятилетия наблюдается существенный прогресс в развитии квантовомеханических расчетных методов, позволяющих находить структуры и относительные энергии промежуточных и переходных комплексов, что дало исследователям мощный инструмент для раскрытия механизмов протекания сложных реакций и для нахождения кинетических констант с использованием теории переходного состояния. Использование данного теоретического подхода к изучению кинетики ароматических реакций приближает ученых к пониманию формирования вредных выбросов ПАУ и образующейся из них сажи, которые являются канцерогенами и загрязняют окружающую среду. Известно, что ПАУ, состоящие из множества пяти- и шестичленных колец, выдерживают высокие температуры, присущие экстремальным условиям, и присутствуют, например, в горении и околозвездных областях. Практически неизученные такие важные реакции однокольцевых ПАУ:  $C_7H_7 + C_3H_3/C_7H_7$ ,  $C_5H_5 + CH_3/C_9H_7$  ведут к формированию двух- и трехкольцевых ПАУ.

Также из широкого класса соединений водорода с другими элементами выделяются структуры с атомами углеродной группы. Они образуют ковалентные соединения с водородом – тетрагидриды ( $XH_4$ , где X – элемент подгруппы углерода: C, Si, Ge, Sn, Pb, Fl). Присутствие метана как на Земле, так и на космических объектах ведет к образованию  $CH$  радикала, который при взаимодействии с молекулами  $XH_4$  образует X-органические соединения. Такие структуры являются перспективными как в промышленности ввиду высокой термостойкости, светостойкости, морозостойкости, так и в биохимии, где на основе таких соединений могут производиться биологически активные соединения.

Исследование реакций взаимодействия простейших углеводородных радикалов с силаном и германом позволит больше узнать о реакционных способностях полуметаллов, что будет востребовано в микроэлектронике [19,20]. Данные о механизмах и кинетике реакций тетрагидридов в экстремальных условиях были не полны или отсутствовали вовсе, поэтому изучение реакций  $CH$

+ SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub> в экстремальных условиях ведет к лучшему пониманию реакционной способности изовалентных систем и современных концепций химической связи.

Таким образом, разработка механизмов и кинетики реакций CH+SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>/C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>+CH<sub>3</sub>/C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> в экстремальных условиях является **актуальной** задачей для химической физики, а описанные в работе механизмы с зависимостями констант скоростей и коэффициентов ветвления продуктов реакций от температуры и давления войдут в базы данных кинетических констант для горения и будут привлекаться для описания эволюции органических соединений в различных космических объектах от областей звездообразований до оболочек звезд асимптотической ветви гигантов.

### **Цель работы**

Раскрытие механизмов реакций соединений водорода с элементами подгруппы углерода CH + SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>/C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + CH<sub>3</sub>/C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> с использованием неэмпирических квантово-механических расчетных методов высокого уровня и точности, а также определение кинетических констант для данных реакций в экстремальных условиях с применением теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса, дополненной основным кинетическим уравнением, учитывающей динамику перераспределения выделяемой в химических преобразованиях энергии (РПКМ-ОКУ).

### **Основные задачи**

1. Определение реакционных путей и коэффициентов ветвлений продуктов для взаимодействий метин радикала (CH) с силаном (SiH<sub>4</sub>) и германом (GeH<sub>4</sub>).
2. Разработка механизмов образования моноциклических и двуциклических соединений (метиленинданилы, метилениндены и нафталин) при взаимодействии бензила (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>) и пропаргила (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>). Нахождение зависящих от температур и давлений кинетических констант.
3. Определение относительного выхода бензола в реакции циклопентадиенила (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) и метила (CH<sub>3</sub>) при типичных условиях горения.

4. Раскрытие механизма реакции циклопентадиенила ( $C_5H_5$ ) и инденила ( $C_9H_7$ ), а также вычисление результирующих констант скоростей для реакционных каналов, ведущих к образованию трехкольцевых продуктов.

### **Научная новизна**

1. Впервые исследован механизм реакции метин радикала с тетрагидридами германия и кремния в условиях однократных столкновений. Найдены геометрические и энергетические характеристики промежуточных и переходных состояний на диаграмме поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции. Определены основные бимолекулярные продукты реакции и их относительные выходы.

2. Разработана модель реакции бензила ( $C_7H_7$ ) с пропаргилом ( $C_3H_3$ ). Определены реакционные каналы, ведущие к образованию основных моноциклических и двуциклических продуктов в экстремальных условиях.

3. Выявлен механизм реакции циклопентадиенила ( $C_5H_5$ ) и метила ( $CH_3$ ). Вычислены относительные энергии молекулярных структур и построена диаграмма ППЭ, включающая в себя различные реакционные пути образования бензола и фульвена.

4. Предложен новый механизм роста ПАУ в реакции  $C_5H_5 + C_9H_7$ . Вычислены константы скорости и рассчитаны процентные выходы продуктов. Определены наиболее вероятные реакционные каналы образования трехкольцевых ПАУ при температурах горения.

### **Теоретическая и практическая ценность**

Результаты, полученные в настоящей диссертационной работе, будут использованы для пополнения баз данных кинетических констант реакций в экстремальных условиях. Подробные механизмы реакций, вычисленные константы скоростей и полученные процентные выходы на продукты востребованы в химической физике, разработчиками камер сгорания энергетических установок и в астрофизических моделях, описывающих эволюцию органических соединений на различных космических объектах.

### **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (физико-математические науки) по пунктам 1, 5 и 6:

1. Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений.

5. Поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; методы динамических траекторий и статические теории реакций; туннельные эффекты в химической динамике; превращение энергии в элементарных процессах и химические лазеры; химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; когерентные процессы в химии, когерентная химия – квантовая и классическая; спиновая динамика и спиновая химия; фемтохимия; спектроскопия и химия одиночных молекул и кластеров; экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики.

6. Строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций; химические механизмы и физика каталитических процессов; динамика, структура и спектроскопия каталитически активных поверхностей.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Структуры, колебательные частоты и относительные энергии реагентов, продуктов, промежуточных и переходных состояний, задействованных в бимолекулярных реакциях метин радикала (CH) с силаном (SiH<sub>4</sub>) и германом (GeH<sub>4</sub>), а также коэффициенты ветвления для продуктов реакций. Образующиеся в реакциях начальные промежуточные комплексы CH<sub>2</sub>-SiH<sub>3</sub>/GeH<sub>3</sub> распадаются преимущественно с образованием силена (H<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>) и метилгермилена (HGeCH<sub>3</sub>).

2. Безбарьерное присоединение радикалов бензила ( $C_7H_7$ ) и пропаргила ( $C_3H_3$ ) сопровождается образованием двух начальных комплексов ( $C_{10}H_{10}$ ) с энергиями 67,6 и 68,6 ккал/моль ниже реагентов, которые при давлениях  $p \geq 1$  атм и низких температурах стабилизируются. Начиная с температуры 1700 К растут вклады реакционных каналов, ведущих к образованию бимолекулярных моноциклических (9-97%) и двуциклических продуктов, преимущественно метиленинданилов (1-3%). В оболочках звезд асимптотической ветви гигантов константы скорости образования метиленинданилов растут при уменьшении температуры с  $10^{-14} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  ( $T \approx 2500 \text{ К}$ ) до  $10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  ( $T \approx 700 \text{ К}$ ), что указывает на ослабление стабилизации начальных комплексов при пониженных давлениях ( $p \ll 1$  Торр).

3. Выход бензола в реакции циклопентадиенила ( $C_5H_5$ ) с метил радикалом ( $CH_3$ ) при типичных температурных условиях горения (1000-2000 К) составляет более 60% при давлении 0,01 атм и падает с ростом давления до 10% при 100 атм.

4. Реакция радикалов инденила ( $C_9H_7$ ) и циклопентадиенила ( $C_5H_5$ ) образует столкновительный комплекс ( $C_{14}H_{12}$ ), от которого реакционные пути ведут к четырем трехкольцевым изомерам ( $C_{14}H_{10}$ ): фенантрону, бензофульвалену, бензоазулену и антрацену, с преобладающими относительными выходами фенантрена (55-99%) при температурах  $T \leq 750 \text{ К}$  и бензофульвалена (95-99%) при типичных температурах горения ( $T \approx 1000-2500 \text{ К}$ ).

### **Достоверность**

Надежность полученных в работе результатов расчетов геометрий и относительных энергий реагентов, промежуточных и переходных комплексов, а также продуктов подтверждается применением апробированных многими исследователями квантово-механических теоретических методов, с наилучшей на сегодня точностью: с ошибкой на уровне  $< 0,02 \text{ \AA}$  и 2 градусов для геометрических параметров и энергий в 1-2 ккал/моль. Погрешность значений колебательных частот находится в границах 30-40  $\text{см}^{-1}$ . Расчеты констант скорости реакций в зависимости от температуры и давления с использованием теории Райса-

Рамспергера-Касселя-Маркуса в комбинации с основным кинетическим уравнением (РРKM-ОКУ) позволяют находить кинетические константы с точностью, удовлетворяющей современным требованиям при составлении надежных кинетических моделей горения. Достоверность полученных теоретических результатов определялась удовлетворительным согласием с уже известными теоретическими и экспериментальными данными, имеющимися в литературе.

### **Связь с государственными программами**

Работы выполнены при поддержке грантов РФФИ (конкурс «Аспиранты» № 20-33-90137) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-15-2021-597), а также стипендии Президента Российской Федерации для студентов, обучающихся за рубежом.

### **Апробация работы**

Основные результаты докладывались на Международной научно-технической конференции «Процессы горения, теплообмена и экология тепловых двигателей» в 2017 и 2019 годах (г. Самара, Самарский университет), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» в 2019, 2020 и 2021 годах (г. Москва, МГУ), XI Всероссийской конференции с международным участием в 2021 году (г. Новосибирск, ИТ СО РАН), 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ (г. Москва, МФТИ), а также на Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (г. Самара, СФ ФИАН) в 2018-2021 годах.

### **Личный вклад**

Результаты теоретических исследований, изложенные в диссертационной работе и выносимые на защиту положения получены Красноуховым В. С. лично, а подготовка к публикациям в соавторстве осуществлялась при непосредственном личном участии соискателя на всероссийских и международных конференциях, а также симпозиумах. Работы Красноухова В. С. были отмечены стипендией

Президента РФ для обучающихся за рубежом в 2019/2020 гг. Публикации по материалам диссертации опубликованы 27 научных работ [21-47], в том числе 4 статьи [30-33] в научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией России, 9 статей [21-29] в ведущих рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science и 14 статей [34-47] в сборниках трудов и тезисов докладов международных, всероссийских и региональных конференций. Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 137 страниц, включая 27 рисунков и 6 таблиц. Список литературы содержит 194 наименования.

## Глава 1. Методика исследований и описание методов квантовой химии

### 1.1 Экспериментальные методы исследования

Теоретические работы, представленные в диссертации, по большей своей части, выполнялись параллельно с экспериментальными исследованиями, проводимыми в лаборатории профессора Кайзера Р.И. в Гавайском университете на Маноа [23,24,27-29]. Роль работ, выполненных в диссертации в совместном теоретико-экспериментальном исследовании, сводилась к целеуказанию и поиску предполагаемых продуктов реакций, а также к интерпретации полученных экспериментальных данных. В связи с этим в данной главе приводятся также экспериментальные методы исследований для лучшего понимания излагаемого в диссертации материала.

Бимолекулярные реакции метана ( $\text{CH}_4$ ) с силаном ( $\text{SiH}_4$ ) и германом ( $\text{GeH}_4$ ) протекали в условиях одиночного столкновения в установке со скрещенными молекулярными пучками в Гавайском университете на Маноа [48,49]. Она содержала две источниковые камеры, направленные перпендикулярно друг другу. Из центральных частей струй скимерами вырезались молекулярные пучки, выпущенные со сверхзвуковой скоростью, которые направлялись на четырехщелевые вращающиеся механические прерыватели («чопперы»). В первую камеру подавалась исходная смесь гелия с метаном, получаемых при фотодиссоциации бромформа ( $\text{CHBr}_3$ ), испаряемого в барботере из нержавеющей стали при 283 К и общем давлении 2,2 атм [50-52]. Перед импульсным клапаном давление смеси метана с гелием составляло 550 Торр. После прохождения через чоппер формировался молекулярный метиновый пучок с пиковой скоростью  $v_p \approx 1850 \pm 12$  м/с. Температура газа в метиновом пучке, измеренная с помощью лазерно-индуцированной флуоресценции, составляла  $14 \pm 1$  К [53,54].

Аналогично формировался второй сверхзвуковой молекулярный пучок чистого силана/германа при давлении перед клапаном 550 Торр. Чоппер выделял пучки с пиковыми скоростями  $v_p = 827 \pm 20$  м/с и  $529 \pm 5$  м/с, соответственно,

каждый из которых пересекался перпендикулярно с пучком метана, что давало энергию столкновения в  $18,9 \pm 0,1$  кДж/моль и угол центра масс  $\theta_{\text{цм}} = 48,5 \pm 0,2^\circ$  для силана и  $20,6 \pm 0,3$  кДж/моль и  $\theta_{\text{цм}} = 60,5 \pm 0,4^\circ$  для германа. Вторичный импульсный клапан срабатывал за 76 мкс до первичного импульсного клапана, вводящего чистый силан, в то время как для германа вторичный импульсный клапан срабатывал за 110 мкс. Детектор размещался внутри камеры с тройной дифференциальной откачкой и может вращаться в плоскости, определяемой обоими реагентными пучками. Он состоял из ионизатора Бринка [55], квадрупольного масс-спектрометра (КМС) и счетчика ионов Дэли [56]. Нейтральные продукты реакции, поступающие в детектор, ионизировались электронным ударом (80 эВ), фильтровались на основе отношения их массы к заряду ( $m/z$ ) с использованием КМС, оснащенного генератором с частотой 1,2 МГц для силана и 2,1 МГц для германа, и, наконец, регистрировались счетчиком ионов Дэли. На основе заданных пользователем распределений поступательной энергии  $P(E_T)$  и углового потока  $T(\theta)$  в центре масс для анализа лабораторных данных использовалась процедура прямой свертки. Эти функции, определяющие реактивное дифференциальное сечение  $I(u, \theta) \sim P(u) \times T(\theta)$  со скоростью  $u$  в системе центра масс, варьируются до приемлемого соответствия времяпролетных спектров и угловых распределений [57,58].

Реакция между двумя бензил радикалами ( $C_7H_7$ ) была исследована экспериментально в условиях горения с использованием резистивно нагреваемого высокотемпературного пиролитического реактора [59], встроенного в камеру молекулярного пучка, оборудованную времяпролетным масс-спектрометром с ионным зеркалом (Re-TOF) и фотоионизацией перестраиваемым вакуумным ультрафиолетовым излучением, получаемым на синхротроне ALS (Advanced Light Source). Вкратце, непрерывный пучок бензил радикалов ( $C_7H_7$ ) генерировался *in situ* в результате пиролиза бензилбромида ( $C_7H_7Br$ ) при 1473 К через разрыв связи углерод-бром при концентрации 0,15% в газе-носителе гелии при общем давлении 400 мбар на входе в реактор [60]. При 298 К давление паров бензилбромида

составляло 0,6 мбар. После выхода из нагретой трубки из карбида кремния (20 мм) и прохождения через скиммер нейтральные молекулы в сверхзвуковом пучке фотоионизировались однофотонной ионизацией с использованием квазинепрерывного перестраиваемого вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения. Масс-спектр получали с интервалами 0,05 эВ от 7,30 до 10,00 эВ. Спектрометр Re-TOF работал в импульсном режиме, используя импульсы длительностью 2,5 мкс для экстракции ионов. Кривые эффективности фотоионизации (ЭФИ), которые отображают количество ионов при определенном отношении массы к заряду ( $m/z$ ) как функцию энергии фотона, были получены путем интегрирования сигнала при четко определенном соотношении  $m/z$ , выбранного и нормированного для интересующего молекулярного пика.

## 1.2 Теоретические методы исследования

### 1.2.1 Метод Хартри-Фока

Стационарное уравнение Шредингера для систем из  $N$  электронов ( $i, j, \dots$ ) и  $M$  ядер ( $\alpha, \beta, \dots$ ) имеет вид:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha<\beta} \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

Первые два слагаемых отвечают за кинетическую энергию электронов и ядер, третье слагаемое обозначает кулоновское взаимодействие электронов с ядрами, последние два – электрон-электронные и межъядерные взаимодействия. Как правило, используют ряд общих приближений, так как точное аналитическое решение уравнения Шредингера невозможно: нерелятивистское приближение, приближение Борна-Оппенгеймера, разделяющее движение электронов и ядер и одноэлектронное приближение. Волновую функцию в методе Хартри-Фока (ХФ) ищут в виде детерминанта Слейтера, построенного на одноэлектронных орбиталях, которые являются решениями уравнений Хартри-Фока:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_1 \dots \varphi_N).$$

Уравнения Хартри-Фока для заданного положения ядер получаются вариационно при минимизации энергии по отношению к одноэлектронным орбиталям и имеют вид:

$$\hat{F}_i|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle$$

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{i < j} (\hat{J}_j - \hat{K}_j),$$

где  $\hat{F}_i$  – оператор Фока,  $\hat{h}_i$  – одноэлектронный гамильтониан, включающий кинетическую энергию электрона и его взаимодействие с ядрами, а операторы  $\hat{J}$  и  $\hat{K}$  (кулоновский и обменный), имеют вид:

$$\hat{J}_j\varphi_i = \int \varphi_j^*(x_2)\varphi_j(x_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(x_1) dx_2$$

$$\hat{K}_j\varphi_i = \int \varphi_j^*(x_2)\varphi_i(x_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j(x_1) dx_2$$

где  $x_i$  – пространственные и спиновые координаты электронов. Метод ХФ хорошо описывает (как правило, с точностью лучше 1%) полную электронную энергию молекулярных систем. Однако, для химических задач такая точность оказывается недостаточной ввиду того, что начало отсчета энергии соответствует разнесению всех электронов и ядер на бесконечные расстояния. Абсолютные значения энергий для небольших органических молекул достигают сотен Хартри, тогда ошибки достигают единиц Хартри, что соответствует сотням ккал/моль, в то время как для химических задач нужна точность в единицы ккал/моль.

### 1.2.2 Теория функционала плотности

В настоящее время методы теории функционала плотности являются незаменимыми для изучения практически важных химических и биологических молекулярных систем и используются повсеместно. Методы ТФП дают достаточно точные результаты для многих задач при значительно меньших вычислительных ресурсах, чем для методов пост-Хартри-Фока. Основной величиной в ТФП является электронная плотность, которая связана с многоэлектронной волновой функцией следующим образом:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

в которой  $\vec{x}_1 = (\vec{r}_1, \sigma_1)$  – пространственные и спиновые координаты электрона. Эта величина с точностью до множителя  $N$  соответствует вероятности найти один из  $N$  электронов в элементе объема  $d\vec{r}_1$ .

Точное выражение для энергии электрон-ядерной системы имеет вид:

$$E = \int \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 P_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1') \right) \Big|_{\vec{r}_1 = \vec{r}_1'} d\vec{r}_1 + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\sigma_1 d\sigma_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N$$

$$P_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = N \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\sigma_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

где  $\rho$  – электронная плотность,  $\rho_2$  – парная электронная плотность, а  $P_1$  – матрица первого порядка.

Первая теорема Хоэнберга-Кона [61] утверждает, что электронная плотность определяет гамильтониан и волновую функцию системы, таким образом, возможно уйти от использования многоэлектронной волновой функции и выразить полную энергию системы как функционал электронной плотности  $\rho(\vec{r})$ .

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho],$$

где  $V_{ne}$  – электростатическая энергия электронов в поле ядер,  $V_{ee}$  – электрон-электронное взаимодействие,  $T$  – кинетическая энергия электронов.

Вторая теорема Хоэнберга-Кона выражает вариационный принцип, основанный на электронной плотности, и утверждает, что реальное распределение электронной плотности минимизирует функционал энергии и соответствует энергии основного состояния [61]. Таким образом, для поиска энергии системы необходимо знать точный вид функционала энергии и решить задачу по минимизации этого функционала. Однако его точный вид неизвестен, что и является основной сложностью в ТФП.

В рамках этой теории рассматривается гипотетическая система невзаимодействующих электронов, находящихся в эффективном потенциале, с той же плотностью  $\rho$ , как у реальной системы взаимодействующих электронов. Такая система может быть точно описана одним детерминантом Слейтера, построенным на одноэлектронных волновых функциях (орбиталях)  $\varphi_i$ .

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n]$$

$$\rho = \sum_i |\varphi_i|^2.$$

В последующем Кон и Шэм переписали функционал энергии следующим образом:

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

где  $J$  – кулоновская часть электрон-электронного взаимодействия в классическом представлении. Таким образом, часть кинетической энергии, которая не вошла в  $T_s$ , и неклассическая часть электронного взаимодействия оказываются в отдельном слагаемом:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

Это ключевая величина в теории ТФП, которая называется обменно-корреляционным функционалом, способы ее записи и отличают разные методы ТФП между собой.

Первый класс приближений – приближение локальной плотности (LDA) [62], где обменно-корреляционная энергия описывается как интеграл функции, зависящей от плотности:  $E_{xc}[\rho] = \int F(\rho)d\vec{r}$ . Для расчета обменной части энергии в каждой точке пространства берется аналитическое выражение для модели однородного электронного газа

$$E_{xc}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\vec{r},$$

которая имеет идентичную плотность по отношению к реальной системе в данной точке. Точность этого класса методов в применении к химическим системам довольно низкая: метод LDA показывает среднюю точность 16 ккал/моль в расчете на одну химическую связь для средних абсолютных отклонений расчетных и экспериментальных величин энергии атомизации [63]. Системы, включающие спиновую поляризацию (например, системы с открытой оболочкой), обычно используют спин-поляризованный формализм, и тогда они уже называются «приближением локальной спиновой плотности» (LSDA).

Следующим усложнением является обобщенное градиентное приближение (GGA) [62], где учитывается зависимость энергии от электронной плотности и от

ее градиента:  $E_{xc}[\rho] = \int F(\rho, \nabla \rho) d\vec{r}$ . Наиболее популярные из таких функционалов – B88X (Becke 1998) [64] и LYP (Lee, Yang, Parr) [2], которые в комбинации дают функционал BLYP.

Гибридные функционалы комбинируют в себе достижения GGA-функционалов и точно рассчитанный методом Хартри-Фока обмен:  $E_{xc}[\rho] = \int F(\rho, \nabla \rho) d\vec{r} + \xi E_X^{HF}$ . Самым известным из них является функционал B3LYP, с использованием которого до сих пор выполняется заметная часть работ в области квантовой химии.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}$$

Коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$  равняются 0,20, 0,72 и 0,81, соответственно. Создание такого функционала явилось прорывом в области и позволило получать результаты для больших систем с приемлемой точностью. Поскольку метод Хартри-Фока точно описывает обменную энергию и никак не учитывает корреляцию, данный класс функционалов основан на идее использовать метод Хартри-Фока для расчета обменного вклада в энергию и принципы ТФП для расчета корреляционной части энергии. Помимо использования занятых орбиталей Кона-Шэма, можно построить обменно-корреляционные функционалы, которые также будут зависеть от виртуальных орбиталей, например, с помощью включения в функционал части энергии, рассчитанной методом MP2, но с использованием орбиталей ТФП. Тогда обменно-корреляционный функционал примет вид [66]:

$$E_{xc} = (1 - a)E_x^{DFT} + aE_x^{HF} + (1 - b)E_c^{DFT} + bE_c^{MP2}$$

Одним из них является популярный функционал B2PLYPD3, включающий в себя дисперсионную поправку Бекке-Джонсона (D3).

Другим методом, позволяющим учесть электронные корреляции, является метод конфигурационного взаимодействия (CI) [62]. С математической точки зрения данная конфигурация описывает линейную комбинацию определителей Слейтера. При описании заселенности орбиталей взаимодействие означает смешивание различных электронных конфигураций (состояний).

Данный метод позволяет получить относительно точную энергию основного состояния и точную волновую функцию, учитывая корреляционные эффекты,

минимизируя энергию по всем нормированным антисимметричным волновым функциям, но сделать это крайне сложно. В простейшем случае, при рассмотрении одного определителя Слейтера, это ведет к уравнениям Хартри-Фока. Однако, в случае, когда различные определители Слейтера имеют близкие энергии, рассмотрение одного определителя Слейтера является плохим приближением. В этом случае необходимо рассматривать вариационную волновую функцию, которая является линейной комбинацией функций, соответствующих различным конфигурациям:

$$\Psi = \sum_{k=1}^N c_k \Psi_k .$$

Обычно наибольший вклад дает Хартри-Фоковская волновая функция основного состояния, которую обозначают за  $\Psi_0$ . Остальные вклады обычно очень малы. Для удобства сумму выше можно переписать, сгруппировав определители Слейтера с одним "возбужденным" электроном  $\Psi_i^a$ , с двумя "возбужденными" электронами  $\Psi_{ij}^{ab}$ . Тогда волновая функция будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \Psi = & c_0 \Psi_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{a=N+1}^K c_i^a \Psi_i^a + \sum_{i>j=1}^N \sum_{a>b=N+1}^K c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \\ & + \sum_{i>j>k=1}^N \sum_{a>b>c=N+1}^K c_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \sum_{i>j>k>l=1}^N \sum_{a>b>c>d=N+1}^K c_{ijkl}^{abcd} \Psi_{ijkl}^{abcd} + \dots \end{aligned}$$

На практике невозможно рассчитать все незанятые орбитали. Также совершенно очевидно, что число членов в разложении очень быстро возрастает при учете все более и более высоких уровней возбуждения.

Для удобства записи введем вектора  $i$  и  $a$ , чьими компонентами являются занятые ( $i_1, i_2, i_3 \dots$ ) и незанятые ( $a_1, a_2, a_3 \dots$ ) орбитали, соответственно, тогда:

$$\begin{aligned}
\Psi &= c_{[1,2,3\dots N]}^{[1,2,3\dots N]} \Psi_{[1,2,3\dots N]} + \sum_{i=1}^N \sum_{a=N+1}^K c_{[i,i_2,i_3\dots i_N]}^{[a_1,i_2,i_3\dots i_N]} \Psi_{[i,i_2,i_3\dots i_N]} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{a>b=N+1}^K c_{[i,i_2,i_3\dots i_N]}^{[a_1,a_2,i_3\dots i_N]} \Psi_{[i,i_2,i_3\dots i_N]} + \\
&+ \sum_{i>j>k=1}^N \sum_{a>b>c=N+1}^K c_{[i,i_2,i_3\dots i_N]}^{[a_1,a_2,a_3\dots i_N]} \Psi_{[i,i_2,i_3\dots i_N]} + \sum_{i>j>k>l=1}^N \sum_{a>b>c>d=N+1}^K c_{[i,i_2,i_3,i_4\dots i_N]}^{[a_1,a_2,a_3,a_4\dots i_N]} \Psi_{[i,i_2,i_3,i_4\dots i_N]} + \dots = \\
&= \sum_{i,a} c_i^a \Psi_i^a.
\end{aligned}$$

Для расчета СИ волновой функции начнем с уравнения Шредингера  $H\Psi = E\Psi$ , затем умножим обе стороны равенства слева на определитель Слейтера  $\Psi_i^a$ :

$$\Psi_i^a H\Psi = \Psi_i^a E\Psi$$

и, подставив волновую функцию, получим:

$$\Psi_i^a H \sum_{j,b} c_j^b \Psi_j^b = E \Psi_i^a \sum_{j,b} c_j^b \Psi_j^b.$$

После интегрирования данное выражение примет вид:

$$\sum_{j,b} \langle \Psi_i^a | H | \Psi_j^b \rangle c_j^b = E \sum_{j,b} c_j^b \langle \Psi_i^a | \Psi_j^b \rangle = E \sum_{j,b} \delta_{ij} \delta_{ab} c_j^b = E c_i^a,$$

что является задачей на нахождение собственных значений матрицы гамильтониана  $H$  с матричными элементами:

$$H_{i,j}^{a,b} = \langle \Psi_i^a | H | \Psi_j^b \rangle.$$

Нахождение наименьшего собственного значения из

$$\sum_{j,b} H_{i,j}^{a,b} c_j^b = E c_i^a$$

равносильно минимизации энергии по всем волновым функциям. Если остановить разложение после нулевого порядка, то получится метод Хартри-Фока. Если после первого, то получим метод «конфигурационного взаимодействия с одноэлектронными возбуждениями» (CIS), а если после второго порядка, то «конфигурационное взаимодействие с одно- и двухэлектронными возбуждениями» (CISD) и так далее. Если разложение не обрывать и учитывать все  $N$ -электронные

возбуждения, то получится метод «полного конфигурационного взаимодействия» (FCI), однако этот метод требует огромных вычислительных ресурсов. На данном подходе также основаны метод самосогласованного поля с полным активным пространством (CASSCF) [67] и многоконфигурационная теория возмущений второго порядка (CASPT2) [68,69].

### 1.2.3 Метод связанных кластеров

Проблема многочастичной корреляции движения весьма сложная и до настоящего времени является нерешенной, а изучение электронной корреляции также является крайне трудной задачей. Было замечено, что основная часть корреляции учитывается с помощью введений корреляции электронных пар, потом корреляции двух пар, трех пар и т.д. Молекулярные орбитали, которые могут использоваться, расположены по всей молекуле, но на практике делокализация не столь велика. Даже в случае канонических орбиталей, и, конечно, при использовании локализованных молекулярных орбиталей, электронное возбуждение подразумевает под собой способ перемещения электрона из одной части молекулы в другую. Введем детерминант Слейтера, основной детерминант (так называемое вакуумное состояние, это может быть определитель Хартри-Фока)  $\Psi_{HF}$  и тогда волновая функция основного состояния выглядит следующим образом:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_{HF}$$

где  $e^{\hat{T}}$  – волновой оператор,  $\hat{T}$  – кластерный оператор  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_{l_{max}}$ .

Для получения различных конфигураций в разложении волновой функции к волновой функции Хартри-Фока основного состояния применяются операторы однократного (S), двукратного (D) и т.д. возбуждения, которые имеют вид:

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 &= \sum_{i,a} c_i^a \hat{t}_i^a, \\ \hat{T}_2 &= \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} c_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab}, \\ \hat{T}_3 &= \frac{1}{36} \sum_{i,j,k,a,b,c} c_{ijk}^{abc} \hat{t}_{ijk}^{abc}, \end{aligned}$$

где  $\hat{t}_i^a$  – оператор элементарной замены занятой орбитали  $\varphi_i$  на виртуальную орбиталь  $\varphi_a$ ,  $\hat{t}_{ij}^{ab}$  – замена  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$  на  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$ . Раскладывая в ряд Тэйлора, получим:

$$\begin{aligned} \Psi_{CC} &= \left( 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2} + \dots \right) \Psi_{HF} = \left( 1 + \hat{T}_1 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^3}{6} + \dots \right) \Psi_{HF} = \\ &= \Psi_0 + \sum_{i,a} C_a^i \Psi_i^a + \frac{1}{4} \sum_{ij,ab} C_{ab}^{ij} \Psi_{ij}^{ab} + \frac{1}{36} \sum_{ijk,abc} C_{abc}^{ijk} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots \end{aligned}$$

где  $\Psi_i^a$ ,  $\Psi_{ij}^{ab}$ , ... - однократно, двукратно и т.д. возбужденные конфигурации после воздействия операторов  $\hat{T}_i$ . Исходя из нелинейного представления с использованием экспоненты, все усеченные вариации метода связанных кластеров (CCD, CCSD) являются размерно-согласованными. Обычно для кластерного оператора  $\hat{T}$  ограничиваются суммой однократных и двукратных возбуждений:  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ . Данный метод будет называться CCSD. Также оператор может учитывать и трехкратные возбуждения, но только по теории возмущений для упрощения задачи и будет называться CCSD(T) [62]. Расчеты по такому методу позволяют достигать точности расчета  $\sim 1$  ккал/моль.

Важно сказать, что укороченные варианты метода связанных кластеров являются однореференсными, то есть они не способны по своей структуре описывать системы, которые имеют многореференсный характер (большой вклад статической корреляции, такие как бирадикалы), и работают наилучшим образом тогда, когда референсная система волновой функции неплохо описывается одним детерминантом Слейтера. Для проверки применимости метода связанных кластеров в каждом конкретном случае существует T1-диагностика. Эта диагностика показывает, насколько хорошо описывается система волновой функцией  $\Psi_{HF}$ , которая берется в качестве отправной точки метода. T1-диагностика пропорциональна евклидовой норме вектора однократно возбужденных амплитуд:

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{N_{el}}} \|\mathbf{t}_1\|.$$

Эмпирически установлено, что невысокие значения T1 ( $< 0,02$ ) подтверждают умеренный вклад однократно возбужденных детерминантов в волновую функцию, что обозначает хорошее описание системы однореференсными методами.

В будущем, исследуя свойства многоэлектронного уравнения Шредингера, Т. Като [70] рассмотрел граничные условия для волновой функции при учете зависимости от межэлектронного расстояния  $r_{12}$ :

$$\left. \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \psi(r_{12} = 0)$$

Однако данное условие не соблюдается для детерминанта Слейтера, построенного на одноэлектронных орбиталях, что объясняет очень медленную сходимость относительно размеров базисного набора пост-ХФ разложений интерференционного типа. Для решения этой проблемы был предложен класс методов, использующих волновую функцию с явной зависимостью от межэлектронных расстояний. Существуют разные подходы к явному учету корреляции, наиболее успешным из которых оказались парные теории, в которых  $r_{12}$  используется явно в параметризации оператора  $\hat{T}_2$  метода связанных кластеров: в орбитальном базисе  $\hat{T}_2|ij\rangle = \sum_{a>b} \hat{t}_{ij}^{ab} |ab\rangle$ , а в геминальном  $\hat{T}_2|ij\rangle = \sum_{\mu} \hat{t}_{\mu}^{ab} \hat{Q}_{12} G_{\mu}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2)$ , где  $\hat{Q}_{12}$  – оператор проектирования,  $G_{\mu}$  – геминальная функция, которая зависит от межэлектронного расстояния.

В методах R12 и F12 используется смешанный базис:

$$\hat{T}_2|ij\rangle = \sum_{a>b} \hat{t}_{ij}^{ab} |ab\rangle + \sum_{\mu} \hat{t}_{\mu}^{ab} \hat{Q}_{12} G_{\mu}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2)$$

Соответственно для метода CCSD-F12 оператор кластера имеет вид  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_2^*$ , где  $\hat{T}_2^*$  – двукратные возбуждения геминального типа:

$$\hat{T}_2^* = \frac{1}{8} \sum_{i,j,a,b} R_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab},$$

$$R_{ij}^{ab} = \langle ij | \hat{Q}_{12} f(r_{12}) | ab \rangle,$$

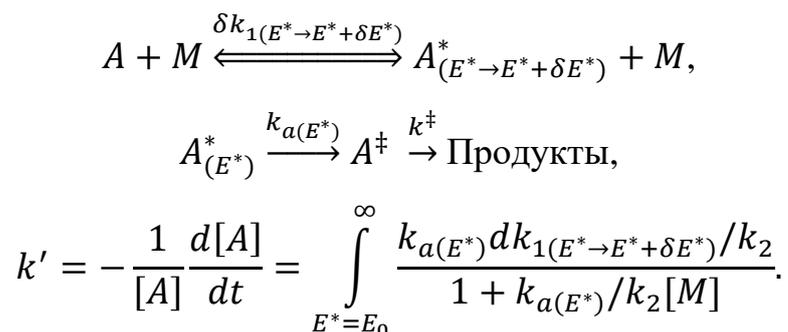
$$f(r_{12}) \sim \gamma^{-1} \exp(-\gamma r_{12})$$

Разложение волновой функции по конфигурациям ведет к слагаемым, которые зависят от  $r_{12}$ , что делает волновую функцию более гибкой и позволяет корректнее описывать области пространства, присущие кулоновской корреляционной дырке. Стоит отметить, что для явно коррелированных расчетов были разработаны

специальные модификации корреляционно-согласованных базисных наборов сс-рVnZ-F12 [62].

#### 1.2.4 Теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса

Модель Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса [71,72] основана на предположении, что превращение активной молекулы происходит после сосредоточения энергии, равной или превышающей энергию активации, в определенной части молекулы.



где  $\delta E^*$  – малый конечный интервал энергии,  $k'$  – мономолекулярная константа первого порядка. В данном методе константа скорости активации  $k_1$  рассчитывается в рамках квантовомеханического подхода как функция энергии (константа скорости дезактивации  $k_2$ , как и в предшествующих теориях, предполагается не зависящей от энергии и приравнивается числу столкновений). Еще одной особенностью является использование теории абсолютных скоростей (ТАС) при расчете  $k_a(E^*)$ . Схема мономолекулярной реакции во многом аналогична модели Линдемманна—Хиншельвуда [71], но добавлена стадия, учитывающая перераспределения энергии в активной молекуле ( $A^*$ ), т.е. рассматривается образование и распад активированного комплекса ( $A^\ddagger$ ), в котором должны быть согласованы и фазы колебаний. Активная молекула представляет собой молекулу  $A$ , которая обладает достаточной энергией, чтобы вступить в реакцию, однако распределение энергии не позволяет произойти реакции немедленно, а потому рассматривается множество квантовых состояний активной молекулы, где только небольшое число из них может образовать продукты. Для этого вводится понятие активированного комплекса, как промежуточной системы. Он рассматривается как

молекула, которой соответствует малая область на профиле энергии протяженностью  $\delta$  вдоль координаты реакции.

Для константы скорости образования активированного комплекса имеем следующее выражение:

$$k_{a(E^*)} = \frac{1}{hN^*(E^*)} \sum_{E_{rv}^\ddagger}^{E^\ddagger} P(E_{rv}^\ddagger),$$

где  $N^*$  – число квантовых состояний  $A^*$  состояний,  $\sum P(E_{rv}^\ddagger)$  – сумма чисел колебательно-вращательных квантовых состояний для всех уровней с энергией не больше  $E^\ddagger$ . После корректировки выражения для константы отношением статистических сумм для адиабатических вращений в активированном комплексе ( $F^\ddagger/F$ ), а также статистическим множителем  $L^\ddagger$ , который характеризует возможности реакции идти по нескольким различным энергетически эквивалентным путям.

$$k_{a(E^*)} = L^\ddagger \frac{F^\ddagger}{F} \frac{\sum_{E_{rv}^\ddagger}^{E^\ddagger} P(E_{rv}^\ddagger)}{hN^*(E^*)}.$$

Тогда выражение константы скорости первого порядка будет выглядеть как:

$$k' = L^\ddagger \frac{F^\ddagger}{hF} \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{[\sum P(E_{rv}^\ddagger)] e^{(-\frac{E^*}{kT})} dE^*}{1 + k_{a(E^*)}/k_2[M]} \xrightarrow{E^*=E_0+E^\ddagger, dE^*=dE^\ddagger} \frac{L^\ddagger F^\ddagger e^{(-\frac{E^*}{kT})}}{hF} \int_{E_0=0}^{\infty} \frac{[\sum P(E_{rv}^\ddagger)] e^{(-\frac{E^\ddagger}{kT})} dE^\ddagger}{1 + k_{a(E_0+E^\ddagger)}/k_2[M]}.$$

Рассмотрим важные предельные условия давлений для данной теории и полученной константы скорости. В пределе высоких давлений  $[M] \rightarrow \infty$ , тогда константа скорости псевдопервого порядка становится не зависящей от давления константой первого порядка и выражается как:

$$k_\infty = L^\ddagger \frac{kT}{h} \frac{F^\ddagger}{F} e^{(-\frac{E_0}{kT})}.$$

При очень низких давлениях  $[M] \rightarrow 0$  константа скорости первого порядка становится пропорциональной давлению, тогда константа второго порядка выражается как:

$$k'' = \lim_{[M] \rightarrow 0} \frac{k'}{[M]} = \frac{k_2}{F_2} \int_{E^*=E_0}^{\infty} N^*(E^*) e^{(-\frac{E^*}{kT})} dE^* = \frac{k_2 F_2^*}{F_2}.$$

$F_2^*$  обозначает статистическую сумму для активных молекул, рассчитанная при условии выбора основного состояния за начало отсчета. При условии выбора активированного комплекса за начало отсчета получим:

$$k'' = \frac{k_2 F_2^\ddagger}{F_2} e^{(-\frac{E_0}{kT})}.$$

### 1.3 Методика исследований

Расчеты структур всех реагентов, продуктов и переходных состояний выполнялись с помощью квантовохимических программных пакетов Gaussian 09 [73] и MOLPRO 2010 [74]. Вычисления производились в следующей последовательности:

1) Оптимизации геометрий реагентов, продуктов, промежуточных продуктов и переходных состояний, участвующих в реакциях  $\text{CH} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3/\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3/\text{C}_9\text{H}_7$  проводились с использованием метода теории функционала плотности B3LYP [1,2] с базисным набором Попла 6-311G(d,p) [75] и двойного гибридного функционала B2PLYPD3 [76] с базисным набором Даннинга cc-pVTZ [77]. Частоты колебаний и поправки на энергию нулевых колебаний (ZPE) были рассчитаны на тех же уровнях теории.

2) Затем одноточечные энергии оптимизированных структур были пересчитаны на уровне теории явно коррелированных связанных кластеров CCSD(T)-F12/cc-pVQZ-f12 [78,79] в рамках теории связанных кластеров с одиночными и двойными возбуждениями, а также тройными возбуждениями в пределе полного базиса. Однако данный метод не всегда является удобным для расчетов больших систем, потому был использован подход модельной химии G3(MP2,CC) [3,80] при окончательном пересчете одноточечных энергий в больших реакционных системах, где общая энергия рассчитывается как:

$$E[\text{G3(MP2,CC)}] = E[\text{CCSD(T)/6-311G}^{**}] + E[\text{MP2/G3Large}] - E[\text{MP2/6-311G}^{**}] + \text{ZPE},$$

где CCSD(T) — метод связанных кластеров с однократными, двукратными возбуждениями и трехкратными возбуждениями, MP2 — метод теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка,  $\Delta E_{MP2} = E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}]$  представляет собой поправку базисного набора (G3Large) к энергии CCSD(T)/6-311G<sup>\*\*</sup>, вычисленную как разность энергий MP2 между базисными наборами 6-311G<sup>\*\*</sup> и G3Large.

Механизм реакции бензил и пропаргил радикалов также включает несколько бирадикальных соединений (синглетов с открытыми оболочками), для которых оптимизация геометрии и расчеты частот колебаний выполнены с использованием неограниченного подхода UB3LYP/6-311G(d,p), а полные энергии уточнены в рамках композитного триплет-синглетно-щелевого метода [81]:

$$E^S = E^T[G3(MP2,CC)] + \Delta E^{S-T}(CASPT2(10,10)/cc-pVTZ) + ZPE^S,$$

где  $E^T[G3(MP2,CC)]$  — энергия G3(MP2,CC) триплетного состояния без ZPE при оптимизированной геометрии с открытой оболочкой,  $\Delta E^{S-T}(CASPT2(10,10)/cc-pVTZ)$  — разница энергий синглетного и триплетного состояний, рассчитанная с использованием многоконфигурационного метода теории возмущений второго порядка CASPT2 [68,69] с активным пространством, состоящим из 10 электронов, распределенных по 10 орбиталам и с базисом cc-pVTZ [77],  $ZPE^S$  - поправки на энергию нулевых колебаний синглетного состояния. На отсутствие значимого многореференсного характера волновых функций всех рассматриваемых в настоящем исследовании видов указывают низкие значения их T1 диагностики [82].

3) Зависящие от температуры и давления феноменологические константы скорости разложения радикалов были рассчитаны методом одномерного подхода РРКМ [5] при использовании пакета программ MESS [83]. В общем случае приближение жесткого ротора гармонического осциллятора (RRHO) использовалось в расчетах статистической суммы, в которых использовались уточненные относительные энергии и молекулярные параметры, такие как геометрии структур и частоты колебаний. Параметры Леннарда-Джонса и энергий столкновений были взяты из предыдущих исследований роста двух- и

трехкольцевых ПАУ [18,17]. Модель гармонического осциллятора - жесткого ротатора (RRHO) использовалась для вычисления количества состояний для переходных состояний и плотности состояний для соответствующих локальных минимумов. В расчетах переходного состояния применялась туннельная поправка Эккарта [84].

Константы скорости для реакций  $\text{CH} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$  были рассчитаны в рамках гармонического приближения с использованием уникального кода Unimol [85], который автоматически обрабатывает лог-файлы и оценивает количество вариаций для переходных состояний и плотности для локальных минимумов с использованием метода прямого подсчета. Рассматривался только один энергетический уровень как предел нулевого давления, соответствующий условиям пересечения молекулярных пучков. Для каналов потерь H, константы скорости были рассчитаны с использованием микроканонической вариационной теории переходного состояния (VTST) [86-88]. Чтобы определить минимальное значение константы скорости  $k_E$  отщепления H для конкретного канала, профиль минимальной потенциальной энергии (МПЭ) сканировали вдоль разрыва связи Si-H/Ge-H или CH. Константы скорости РПКМ и VTST затем использовались для расчета коэффициентов ветвления продукта путем решения кинетических уравнений первого порядка в стационарном приближении [85,88].

Константа скорости, зависящая от энергии и углового момента, для начальной безбарьерной ассоциации бензил и пропаргил радикалов была рассчитана с использованием теории переходного состояния с варьируемой координатой реакции (VRC-TST) [89-91]. Для многочисленных безбарьерных реакций диссоциации была использована теория фазового пространства [92] для оценки зависящих от энергии и углового момента констант скорости их обратных реакций бимолекулярной ассоциации в пределе высокого давления (ВД). Показатели степени и префакторы для потенциалов в расчетах теории фазового пространства были подобраны так, чтобы константы скорости при ВД соответствовали константам скорости ближайших аналогичных реакций-прототипов, оцененных в работе Клиппенштейна и др. [93], а также в работе

Морозова [94], в рамках наиболее точных VRC-TST расчетов. Реакционный поток в данном методе оценивается путем вариационной оптимизации числа состояний в классическом фазовом пространстве, определяемом поверхностью раздела между взаимодействующими фрагментами [90]. Взаимодействующие комплексы со случайной ориентацией на поверхности раздела были получены с использованием “жестких” структур бензила и пропаргила, рассчитанные для минимального энергетического пути (МЭП) на разделяющей поверхности. Использование в расчетах “жестких” структур подтверждается приближением “сохраняющихся” мод. Оптимизация структур МЭП для входных каналов реакции бензил + пропаргил проводилась на уровне теории CASSCF(12e,12o)/DZP [95-97] с уравновешенным усреднением состояния волновой функции по двум нижним дублетам. МЭП сканировался путем фиксирования соответствующего расстояния C-C, в то время как другие степени свободы были оптимизированы. Активное пространство (12e,12o) включало  $\pi$ -системы как пропаргила, так и бензила, а также электронов, участвующих в разрыве/образовании связи. Для сходимости интегралов фазового пространства для каждой точки разделяющей поверхности с помощью одноточечных расчетов на уровне CASPT2(12e,12o)/cc-pVDZ были оценены энергии около 5000 конформаций “жестких” бензил + пропаргил комплексов. Вычисленная энергия была дополнительно уточнена с помощью специальных одномерных поправок на полный базисный набор (ПБН) следующим образом:

$$E = E_{\text{ж}} + \Delta E[\text{ПБН}],$$

где  $E_{\text{ж}}$  – энергия одиночной точки CASPT2(12e,12o)/cc-pVDZ структуры на разделяющей поверхности, состоящей из взаимодействующих “жестких” фрагментов.

## Глава 2. Исследование реакций метина с тетрагидридами, содержащими элементы подгруппы углерода

Предположение об изовалентности, в котором «два молекулярных объекта с одинаковым числом валентных электронов имеют схожий химический состав» [98], было основополагающим для понимания главных принципов молекулярной структуры и реакционной способности изовалентных систем, а также для продвижения современных концепций химических связей [99]. Особое внимание уделяется реакционным способностям интермедиатов, содержащих основные элементы подгруппы углерода, такие как углерод (C), кремний (Si) и германий (Ge), которые имеют четыре валентных электрона и, следовательно, изовалентны. Хотя концепция Лэнгмюра предусматривает, что молекулярные структуры и химические связи изовалентных систем этилена ( $C_2H_4$ ), дисилена ( $Si_2H_4$ ) и дигермена ( $Ge_2H_4$ ) должны быть идентичны, фактическая геометрия данных систем заметно различается [100]. Симметричный этилен ( $C_2H_4$ ) является плоским и представляет собой глобальный минимум на поверхности потенциальной энергии  $C_2H_4$  (ППЭ) с обоими атомами углерода, имеющими  $sp^2$ -гибридизацию. Для более тяжелого аналога  $C_2H_4$  о неплоской структуре впервые сообщили Маркес и др. [101]. Термодинамически стабильная частица  $Si_2H_4$  – трансизогнутая молекула дисилена ( $Si_2H_4$ ) – имеет точечную группу  $C_{2h}$ , при этом каждый из двух атомов кремния находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (рисунок 2.1) [102]. Стабильная частица  $Ge_2H_4$  – трансизогнутая молекула дигермена ( $Ge_2H_4$ ) – также относится к точечной группе  $C_{2h}$  и содержит два атома германия, в которых каждый атом германия находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (рисунок 2.1) [102]. Эти открытия первоначально показали, что кремний и германий (в резком контрасте с углеродом) почти не образуют двойные связи кремний-кремний/германий-германий из-за больших ковалентных радиусов данных атомов, которые не

позволяют атомным  $3p_z$ - и  $4p_z$ -орбиталям сближаться для образования  $\pi$ -молекулярных орбиталей [103].

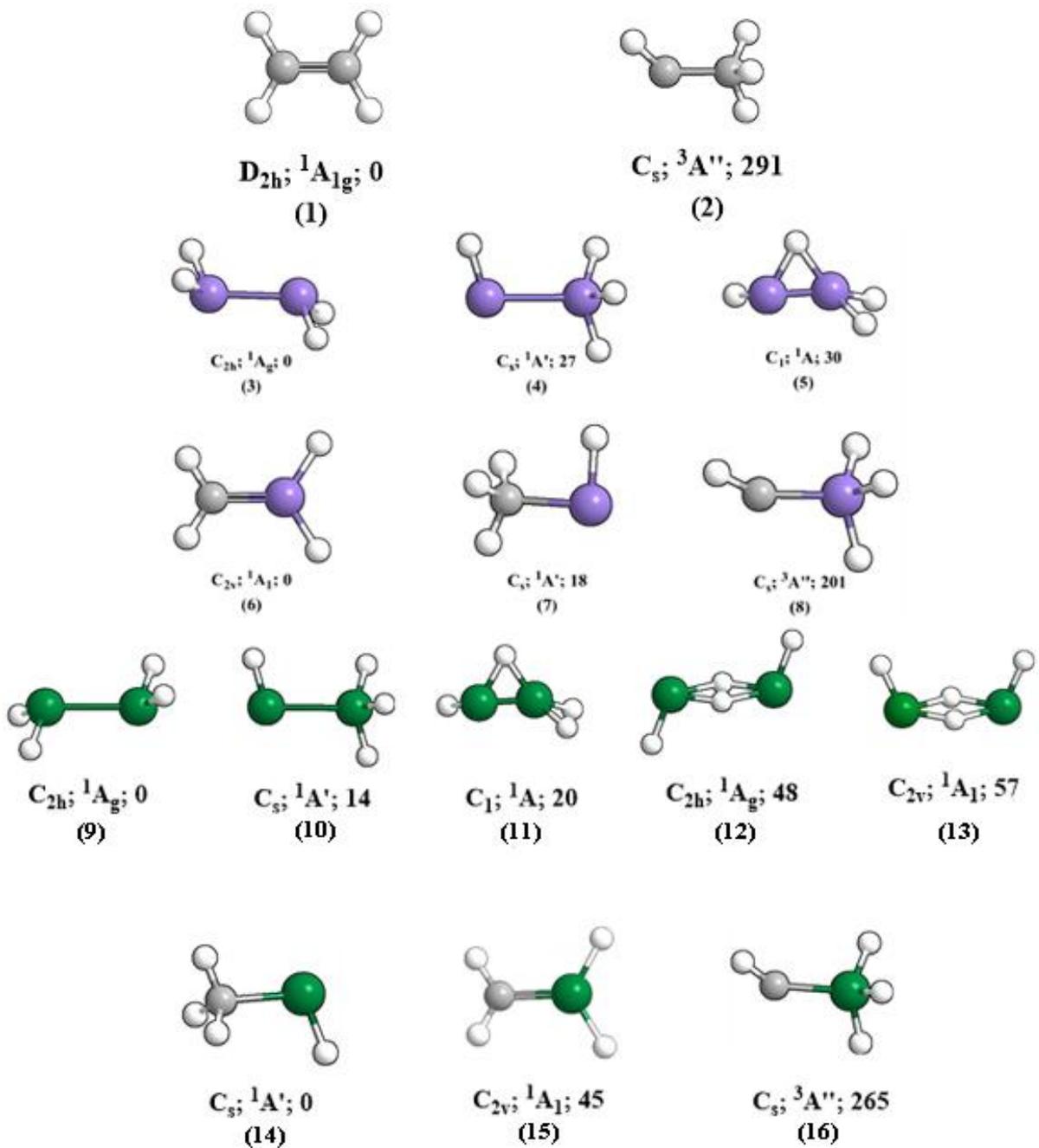


Рисунок 2.1 – Структуры, точечные группы, электронные волновые функции основного состояния и относительные энергии (кДж/моль) гомо- и гетероядерных тетрагидридов основных элементов группы IV, включающих углерод (серый), кремний (фиолетовый) и германий (зеленый) с атомами водорода, окрашенными в белый цвет

Разнообразные электронные структуры этих систем могут быть продемонстрированы на примере  $C_s$ -симметричного триплета метилкарбена ( $CH_3CH$ ), синглетного силилсилилена ( $SiH_3SiH$ ) и синглетного гермилгермилена ( $GeH_3GeH$ ), изображающих триплет-синглетные и синглет-триплетные расщепления вида 16–25, 54–56 и 77–95 кДж/моль, соответственно [104]. Это отражает стабильность биядерных соединений на основе германия и кремния с водородным мостиком.

Хотя значительные исследования были посвящены пониманию химической структуры и связи гомоядерных систем ( $C_2H_4$ ;  $Si_2H_4$ ;  $Ge_2H_4$ ), необходимо уделить внимание тщательной экспериментальной характеристике образования свободных гетероядерных частиц  $SiCH_4$  и  $GeCH_4$ . После того, как Гусельников и др. впервые получили 1,1-диметилсилен в качестве промежуточного продукта пиролиза 1,1-диметил-1-силациклобутана [105], интермедиятам силена уделялось значительное внимание в сообществах физической (не)органической химии [106]. В 1981 году Брук и др. синтезировали  $(Me_3Si)_2Si=C(OSiMe_3)$  – первый стабильный силен при комнатной температуре, демонстрирующий плоское расположение заместителей, связанных двойной связью кремний-углерод [107]. Вайберг и др. сообщили о синтезе электрофильной молекулы  $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe_3)$  [108], несущей алкильные заместители у кремния и триалкилсилильные группы у атома углерода [109]. Силен ( $H_2C=SiH_2$ ) был получен при 10 К в матрице аргона в 1981 году [110], его структура была изучена в работе Байё и др. [111], а позже Майер и др. получили изолированный силен ( $H_2SiCH_2$ ) вместе с его термодинамически менее стабильным изомером метилсилилен ( $HSiCH_3$ ) (+10 кДж/моль) в низкотемпературных аргоновых матрицах и исследовали их фотохимическое превращение при 254 нм (471 кДж/моль) и 400 нм (299 кДж/моль) – это энергии достаточно высокие, чтобы преодолеть барьер 152 кДж/моль для перехода водорода от кремния к атому углерода [112]. Третий изомер силелкарбена ( $HCSiH_3$ ) [113] не наблюдался. Беннетт и др. наблюдали образование как силена ( $H_2SiCH_2$ ; **6**), так и метилсилилена ( $HSiCH_3$ ) в низкотемпературных силановых матрицах и исследовали их

разложение до метилсилилидина ( $\text{SiCH}_3$ ) и силенила ( $\text{H}_2\text{CSiH}$ ) [114]. Была изучена газофазная кинетика реакций гермиленов [115] и впервые экспериментально охарактеризован метилгермилен ( $\text{HGeCH}_3$ ; 8) методом лазерного импульсного фотолиза 1,3,4-триметилгермациклопент-3-ена; были измерены УФ-спектр и константы скорости его реакций с 10 различными субстратами [116,117]. Расчеты электронной структуры предсказали существование трех структурных изомеров.

Энергетические предпочтения синглетных состояний метилгермилена ( $\text{HGeCH}_3$ ) и метилсилилена ( $\text{HSiCH}_3$ ), но триплетного метилкарбена ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ) можно объяснить с помощью теории валентной связи (рисунок 2.2). Здесь углерод имеет близкие по энергии валентные 2s- и 2p-орбитали. Это означает, что продвижение электрона из 2s- в 2p- и гибридизация 2s- и 2p-орбиталей весьма благоприятны. Поэтому в карбенах электроны атома углерода  $sp^2$ -гибридизованы; если рассматривать электроны, доступные для связи, имеется 4 валентных неспаренных электрона, три из них на гибридных  $sp^2$ -орбиталях и последний на  $p_z$ -орбитали атома углерода. Так, например, для метилкарбена два  $sp^2$ -электрона образуют связи с водородом и метильной группой, а два оставшихся еще неспарены и по правилу Хунда должны иметь параллельные спины, отсюда и вытекает триплетное основное состояние. Это количественно подтверждается анализом заселенностей естественных связей (ЗЕС), показывающим, что в триплете  $\text{CHCH}_3$  атом углерода метина вносит вклад в связи С-С и С-Н на своих  $sp^2$ -гибридных орбиталях (30% s и 70% p), тогда как два неспаренных электрона являются локализованы по типу один на  $sp^2$ -гибридизованной (34% s и 66% p), а другой на чистой p-орбитали атома С. Гибридизация  $sp^2$  также согласуется с углом НСС ( $133^\circ$ , рисунок 2.2) в триплете  $\text{CHCH}_3$ . С другой стороны, германий гораздо менее подвержен промотированию и гибридизации из-за гораздо большей энергетической щели между 4s- и 4p-орбиталями. Без промотирования и гибридизации германий имеет только два 4p-электрона, доступных для связывания,

тогда как два 4s-электрона остаются спаренными и, следовательно, сохраняются как неподеленная пара. Р-электроны

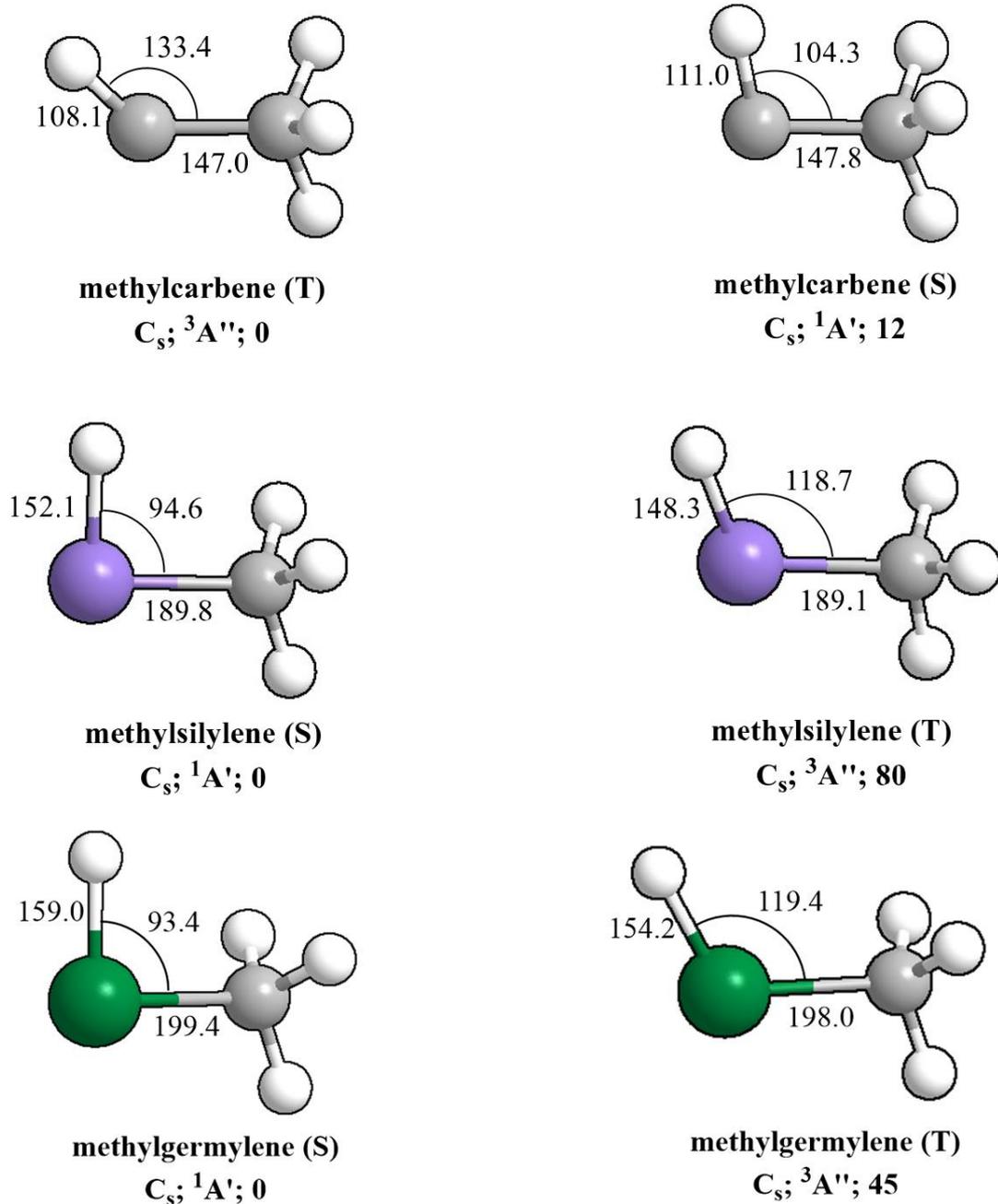


Рисунок 2.2 – Молекулярные структуры, точечные группы, относительные энергии (кДж/моль), длины связей (пм) и выбранные углы связей (градусы) для триплетного (T) и синглетного (S) метилкарбена ( $CH_3CH$ ), метилсилилена ( $HSiCH_3$ ), метилгермилена ( $HGeCH_3$ ). Углерод, кремний, германий и водород имеют серый, фиолетовый, зеленый и белый цвета соответственно

образуют связи с водородом и метильной группой с валентным углом, близким к  $90^\circ$  ( $93,4^\circ$ ) в синглетном метилгермилене, поскольку 4p-орбитали взаимно перпендикулярны друг другу. Следовательно, все электроны спариваются, что приводит к синглетному основному состоянию. Опять же, анализ ЗЭС подтверждает эту картину, показывая, что в синглетном  $\text{GeHCH}_3$  атом Ge вносит преимущественно свои p-орбитали в связи Ge-C и Ge-H (соответственно 86% и 89%), тогда как неподеленная пара на Ge в основном включает вклад от его s-орбитали (78%), и имеет место лишь небольшое смешивание между s- и p-орбиталями Ge.

## 2.1 Образование силена в реакции метина и силана в газовой фазе

Данная глава повествует о газофазном образовании силена ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ) в условиях однократного столкновения в результате элементарной реакции радикалов метина в основном состоянии ( $\text{CH}$ ) с силаном ( $\text{SiH}_4$ ), объединяя эксперименты со скрещенными молекулярными пучками и теоретические расчеты механизма реакции. Химическая динамика начинается на поверхности дублета через безбарьерное внедрение радикала метина с его атомом углерода в кремний-водородную связь, образуя силилметилловый ( $\text{CH}_2\text{SiH}_3$ ) интермедиат. Этот промежуточный продукт может терять атом водорода с образованием силена ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ) или претерпевать миграцию водорода от кремния к атому углерода, приводя к промежуточному радикалу метилсила ( $\text{SiH}_2\text{CH}_3$ ) до его разложения через потерю атомарного водорода из метиловой группы в силен ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ). Эта система может быть классифицирована как прототип для выяснения последствий реакции простейшего органического радикала (метина) с простейшей насыщенной кремнийсодержащей молекулой (силаном), чтобы начать связь углерод-кремний, в конечном итоге синтезируя простейшего представителя кремнийорганического типа с закрытой оболочкой (силен). Образование силена в условиях однократного столкновения в газовой фазе показывает, что возникающие продукты реакции непрерывно улетают после их образования. Последовательные столкновения начальных продуктов реакции, такие как димеризация [48] и циклоприсоединение,

не могут иметь место, что предлагает универсальный путь синтеза силенов в контролируемых экспериментальных условиях. Замещая атом(ы) водорода в реагентах, направленный синтез ранее неуловимых замещенных силенов, которые недоступны традиционными методами органической химии, может стать целью в попытке выяснить основные принципы молекулярной структуры и химической реактивности на микроскопическом уровне. Для выяснения основных принципов молекулярной структуры и химической реактивности на микроскопическом уровне были использованы методы замещения атома(ов) водорода в силенах, которые были недоступны традиционными методами органической химии.

Эксперименты со скрещенными молекулярными пучками проводились при энергии столкновения  $18,9 \pm 0,1$  кДж/моль путем перпендикулярного пересечения сверхзвуковых пучков радикала метина (СН) с силаном ( $\text{SiH}_4$ ). Нейтральные продукты реакции ионизировали электронным ударом при 80 эВ в квадрупольном масс-спектрометрическом детекторе с тройной дифференциальной откачкой, а затем анализировали массу и скорость для записи времяпролетных (ВП) спектров с угловым разрешением. Обратим внимание, что спектры ВП при  $m/z = 44$  и  $45$  не могли быть рассмотрены с разумным отношением сигнал/шум из-за собственного фона в детекторе, исходящего от  $\text{CO}_2^+$  и  $^{13}\text{CO}_2^+$ , соответственно. Спектры ВП с угловым разрешением были получены при  $m/z = 43$ , обнаружив лабораторное угловое распределение с максимумом при угле центра масс (ЦМ)  $48,5 \pm 0,2$ . Полученные данные предлагают описание динамики косвенного рассеяния за счет образования комплекса(ов)  $\text{SiCH}_5$ . Ионы с более высокими (47-46) и более низкими (42-40) отношениями массы к заряду связаны с изотопологами и/или изотопомерами  $^{28}\text{Si}^{12}\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 43$ ) вместе с ионами их фрагментов, возникающими при ионизации электронным ударом в ионизаторе. Принимая во внимание естественное содержание изотопов углерода и кремния вместе со сложной схемой фрагментации нейтральных молекул кремнийорганического соединения и невозможностью записать ВП-спектры с разумным отношением сигнал/шум при  $m/z = 44$ , критически важно преобразовать данные ВП и

лабораторное угловое распределение центра масс (ЦМ). Это помогает в выяснении молекулярных формул и структурных изомеров продукта(ов) реакции вместе с химической динамикой, приводящей к их образованию [118].

Важно подчеркнуть, что лабораторные данные не могут быть воспроизведены с массовой комбинацией продуктов 43 а.е.м. ( $^{28}\text{Si}^{12}\text{CH}_3$ ) плюс 2 а.е.м. ( $\text{H}_2$ ). Наилучшее соответствие распределения поступательной энергии в центре масс  $P(E_T)$  и углового распределения  $T(\theta)$  показано на рисунке 2.3. Для молекул, образованных без внутреннего возбуждения, отсечка по высокой энергии равна  $P(E_T) 229 \pm 20$  кДж/моль. Сравнение этих данных с теоретическими расчетами, полученными при расчетах электронной структуры различных изомеров  $\text{SiCH}_4$ , т.е. силена ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ; p1), метилсилилена ( $\text{HSiCH}_3$ ; p2) и силилметилена ( $\text{HCSiH}_3$ ; p3) (рисунок 2.4), показывает, что силен ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ; p1) и/или метилсилилен ( $\text{HSiCH}_3$ ; p2) представляют собой вероятные продукты реакции. Вклад термодинамически менее стабильного изомера силилметилена ( $\text{HCSiH}_3$ ; p3) нельзя также сбрасывать со счетов, поскольку этот изомер может быть замаскирован в низкоэнергетической части распределения поступательной энергии. Наконец, угловое распределение центра масс  $T(\theta)$  показывает интенсивность во всем угловом диапазоне от  $0^\circ$  до  $180^\circ$  и является симметричным вперед-назад (рисунок 2.3); это открытие предполагает косвенную (комплексообразующую) динамику рассеяния через образование комплекса(ов)  $\text{SiCH}_5$  со временем жизни, превышающим период(ы) вращения [119]. Таким образом, исследование показывает, что силен ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ; p1) и/или метилсилилен ( $\text{HSiCH}_3$ ; p2) образуются через непрямую динамику рассеяния при бимолекулярном столкновении простейшего органического радикала (метина) с гидридом кремния (силаном).

В дополнение к рассчитанному профилю минимальной потенциальной энергии для входного канала, расчеты показывают безбарьерное внедрение радикала метина в одну из химически эквивалентных кремний-водородных связей на поверхности дублета с образованием силилметильного ( $\text{CH}_2\text{SiH}_3$ ) интермедиата i1.

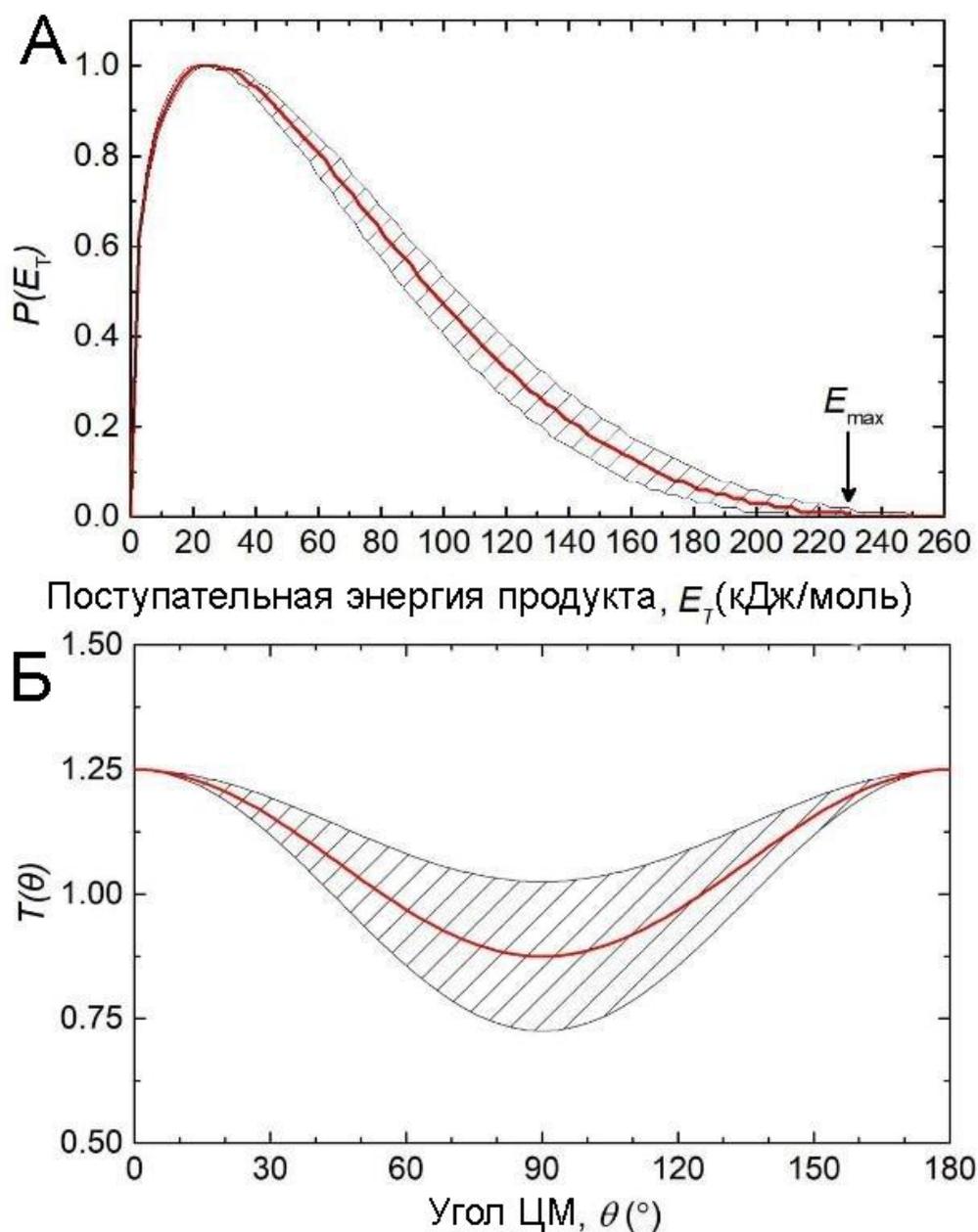


Рисунок 2.3 – Распределение поступательной энергии в центре масс (ЦМ) (А) и угловое распределение ЦМ (Б). Заштрихованные области указывают пределы ошибок. Углерод, кремний и водород имеют серый, фиолетовый и белый цвета, соответственно

Этот промежуточный продукт может испускать атом водорода с образованием термодинамически наиболее стабильной молекулы силена ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ; p1) или претерпевать водородный сдвиг от кремния к атому углерода с образованием промежуточного метилсилильного радикала i2 ( $\text{SiH}_2\text{CH}_3$ ) перед

отщеплением атомарного водорода от метильной группы до силена ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ; p1). Разница в энергиях между i1 и i2 и p1 и p2, равная 35 и 18 кДж/моль, хорошо согласуется с более ранним расчетным исследованием Осамуры и др. (39 и 10 кДж/моль) [117]. Расчеты также выявили пути реакции термодинамически менее стабильных изомеров метилсилилена ( $\text{HSiCH}_3$ ; p2) и силилметилена ( $\text{HCSiH}_3$ ; p3) через безбарьерное разложение i2 и i1, соответственно.

Таблица 2.1 – Коэффициенты ветвления продуктов, рассчитанные при энергии взаимодействия 18,9 кДж/моль

Продукт	p1 Общий	p1 из i1	p1 из i2	p2	p3	p4	p5	p6	p7
Коэффициент (%)	96,18	78,51	17,62	3,87	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00

Чтобы получить дополнительную информацию об образовавшихся изомерах продуктов p1-p3 и дополнительных путях потери молекулярного водорода p4-p7, константы скорости и коэффициенты ветвления были рассчитаны с помощью метода теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса. Результаты показали, что в условиях однократного столкновения каналы потери атомарного водорода представляет собой единственные термодинамически выгодные пути реакции, что полностью согласуется с экспериментальными результатами, где не были обнаружены пути потери молекулярного водорода. Рассматривая каналы отрыва атомарного водорода, теория РРКМ предсказывает преимущественное образование силена ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ; p1) ( $96 \pm 2\%$ ), причем  $79 \pm 4\%$  происходят из i1 и  $17 \pm 2\%$  из i2. Коэффициенты разветвления метилсилилена ( $\text{HSiCH}_3$ ; p2) составили  $4 \pm 2\%$ .

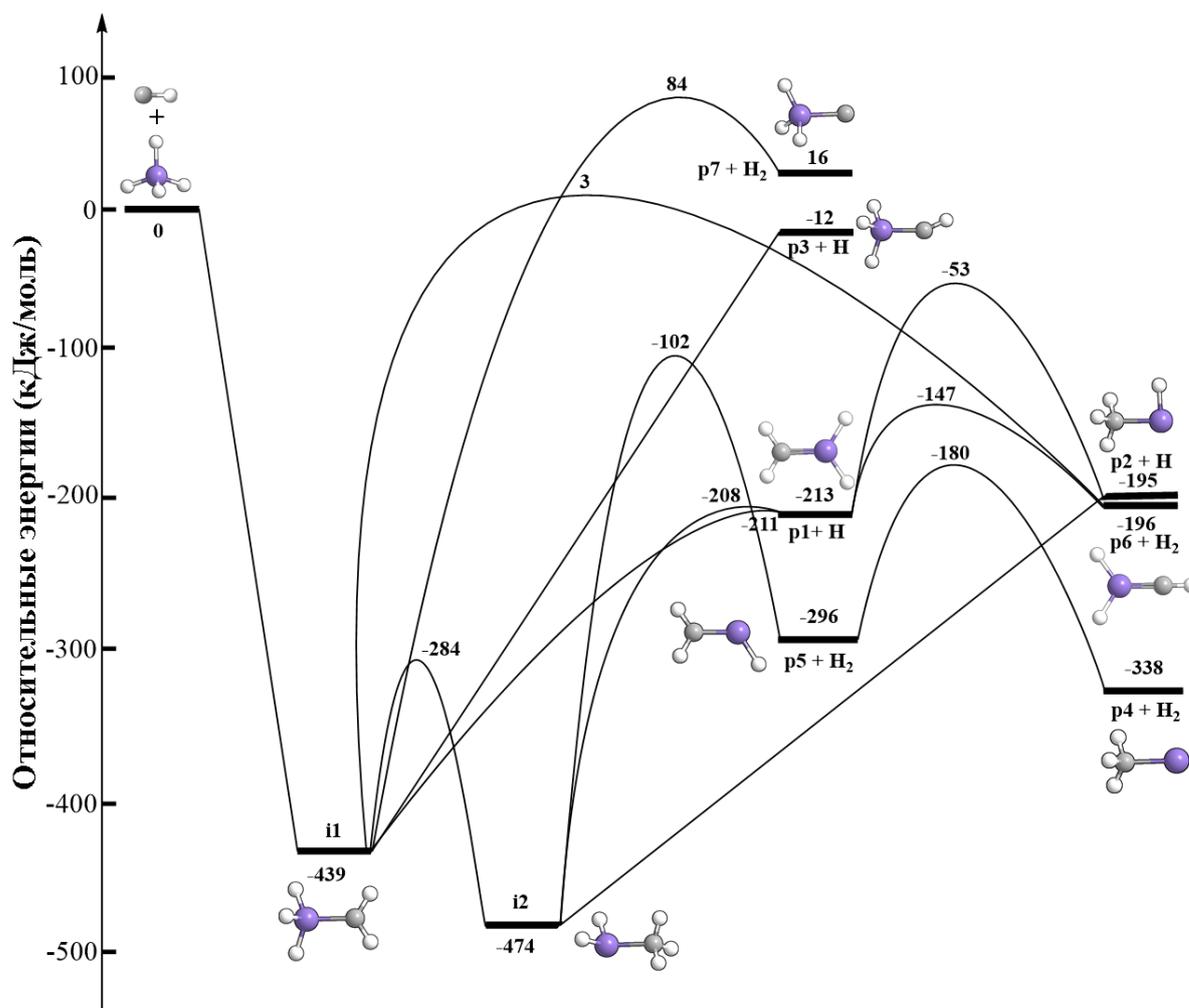


Рисунок 2.4 – Поверхность потенциальной энергии реакции метин радикала и силана с участием путей с отсоединением атомарного и молекулярного водорода.

Углерод, кремний и водород имеют серый, фиолетовый и белый цвета соответственно

## 2.2 Образование метилгермилена в реакции метина и германа в газовой фазе

Была рассмотрена аналогичная система, в результате которой исследовалась реакция простейшего органического радикала (метина) с прототипом германийсодержащих молекул (германом) для создания связи углерод-германий, что в конечном итоге привело к образованию простейшего представителя металлоорганического алкилгермилена – метилгермилена. Динамика химической реакции начинается на поверхности дублета безбарьерным внедрением метин

радикала в связь германий-водород с последующим водородным сдвигом внутри столкновительного комплекса и заканчивается мономолекулярным распадом в виде отрыва атомарного водорода, приводящим к синглетному метилгермилену ( $\text{HGeCH}_3$ ). При исследовании образования метилгермилена в условиях однократного столкновения в газовой фазе зарождающиеся продукты реакции «изолируются» и улетают невозмущенными после реактивного столкновения метин радикала с германом. Это предотвращает вторичные столкновения первоначальных продуктов реакции, таких как димеризация метилгермилена, тем самым обеспечивая новый путь синтеза в контролируемых экспериментальных условиях для класса органогермиленов.

Эксперименты по реактивному рассеянию проводились с использованием аппарата со скрещенными молекулярными пучками при энергии столкновения  $20,6 \pm 0,3$  кДж/моль. Нейтральные продукты реакции ионизировали электронным ударом при 80 эВ в квадрупольном масс-спектрометрическом детекторе с тройной дифференциальной откачкой, а затем анализировали массу и скорость для записи времяпролетных (ВП) спектров с угловым разрешением. Спектры ВП с угловым разрешением были получены при  $m/z = 88$  ( $^{74}\text{Ge}^{12}\text{CH}_2^+$ ). Ионы с более высоким (93-89) и более низким (87-82) отношением массы к заряду связаны с изотопологами и/или изотопомерами  $^{74}\text{Ge}^{12}\text{CH}_2^+$  ( $m/z = 88$ ) вместе с ионами их фрагментов, возникающими при ионизации электронным ударом в ионизаторе.

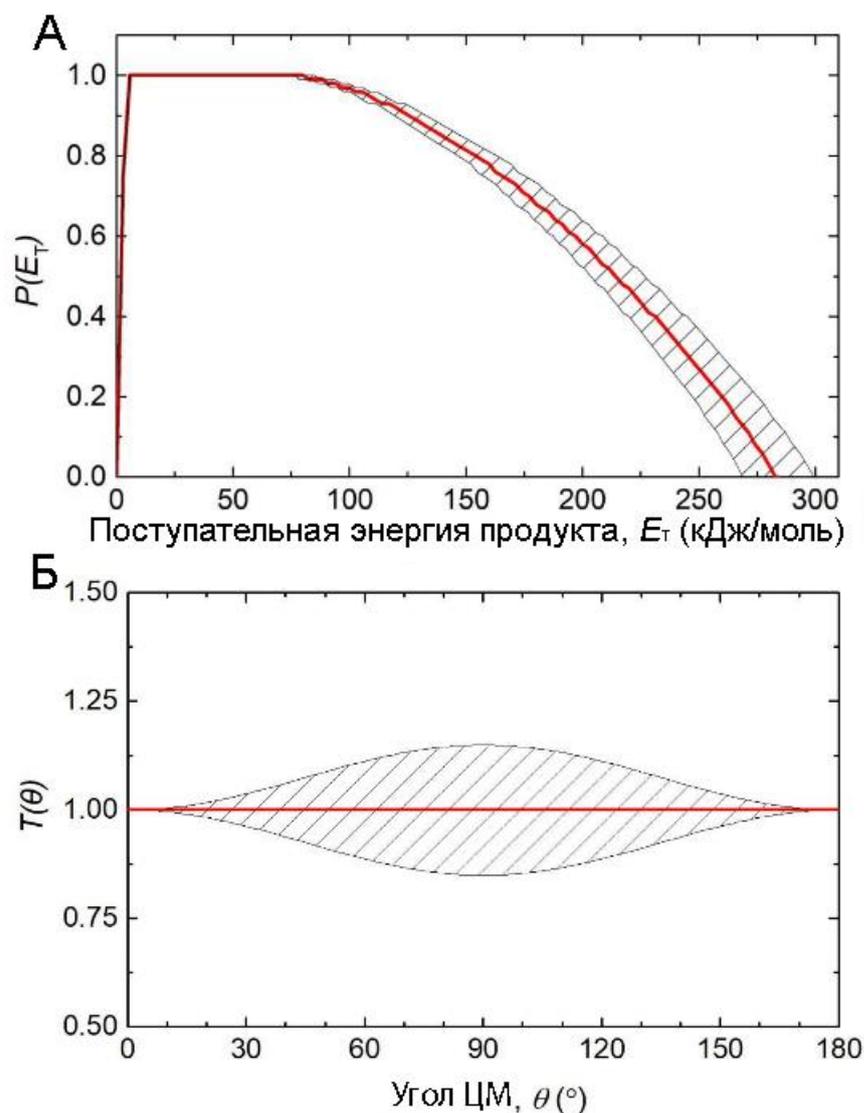


Рисунок 2.5 – Распределение поступательной энергии в центре масс (ЦМ) (а) и угловое распределение ЦМ (б). Заштрихованные области указывают пределы ошибок. Углерод, германий и водород имеют серый, зеленый и белый цвета соответственно

Наилучшие распределение поступательной энергии в центре масс  $P(E_T)$  и угловое распределение  $T(\theta)$  для канала потерь атомарного водорода показаны на рисунке 2.5. Тщательный анализ потока поступательной энергии центра масс распределение  $P(E_T)$  помогает идентифицировать образующийся изомер  $\text{GeCH}_4$ , для которых отсечка по высокой энергии равна  $284 \pm 15$  кДж/моль. Сравнение этих данных с энергетикой, полученной в результате расчетов электронной структуры различных изомеров  $\text{GeCH}_4$  от p1 до p3, то есть метилгермилена ( $\text{HGeCH}_3$ ; p1),

гермена ( $\text{H}_2\text{GeCH}_2$ ; p2) и гермилметилена ( $\text{HGeCH}_3$ ; p3) (рисунок 2.6), предполагает образование метилгермилена ( $\text{HGeCH}_3$ ; p1). Вклад термодинамически менее стабильных изомеров гермена ( $\text{H}_2\text{GeCH}_2$ ; p2) и метилгермилена ( $\text{HGeCH}_3$ ; p3) нельзя исключить на данном этапе, поскольку они могут быть замаскированы в низкоэнергетической части распределения поступательной энергии в центре масс. Кроме того, максимум распределения  $P(E_T)$  относительно широк (2 – 80 кДж/моль). Это плато предполагает наличие более одного переходного состояния, из которых по крайней мере одно жесткое, а второе — разрыхленное [120], т.к. для одного переходного состояния отображался бы единичный максимум  $P(E_T)$  очень близкий к нулевой энергии, чего явно не наблюдается. Наконец, угол распределения центра масс  $T(\theta)$  указывает на интенсивность во всем угловом диапазоне от  $0^\circ$  до  $180^\circ$  (рисунок 2.5), предполагая динамику непрямого рассеяния за счет образования комплекса(ов)  $\text{GeCH}_5$ , время жизни которых больше, чем периоды вращения [119]. Слабая поляризация, то есть плоское распределение  $T(\theta)$ , является результатом неспособности легкого атома водорода унести значительный угловой момент [118]. Таким образом, исследование показывает, что по крайней мере термодинамически наиболее стабильный изомер метилгермилена ( $\text{HGeCH}_3$ ; p1) образуется в результате реакции простейшего органического радикала (метина) с прототипом гидрида германия с замкнутой оболочкой (германом) в условиях одиночного столкновения.

Таблица 2.2 – Коэффициенты ветвления продуктов, рассчитанные при энергии взаимодействия 4,92 кДж/моль

Продукт	p2 Общий	p2 из i1	p2 из i2	p1	p3	p4	p5	p6	p7
Коэффициент (%)	52,72	36,37	16,35	47,27	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00

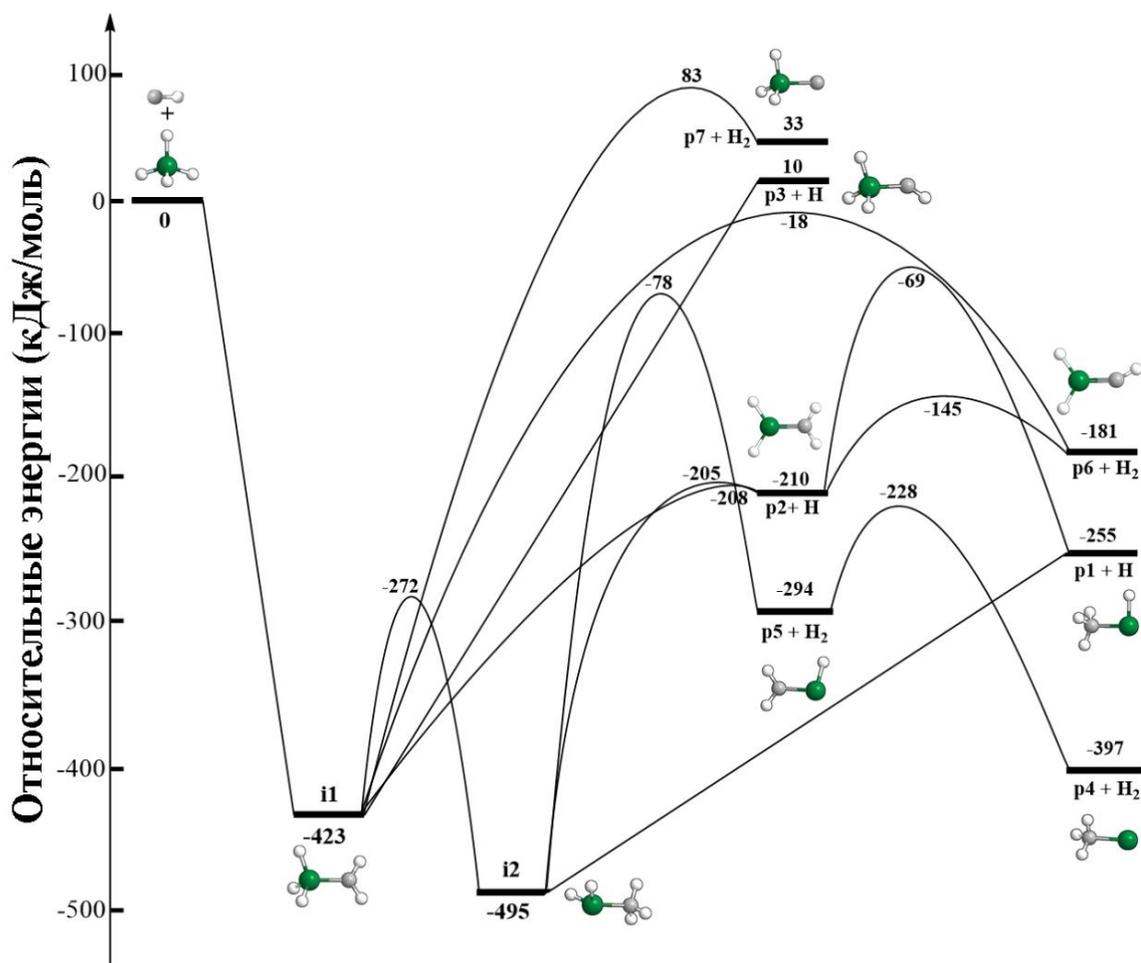


Рисунок 2.6 – Поверхность потенциальной энергии реакции метин радикала и германа с участием атомарного и молекулярного путей отсоединения водорода.

Углерод, германий и водород имеют серый, зеленый и белый цвета соответственно

Теперь объединим вышеупомянутые экспериментальные данные с вычисленной поверхностью потенциальной энергии (ППЭ), чтобы предложить лежащий в основе механизм(ы) реакции (рисунок 2.6). Согласно расчетному профилю минимальной потенциальной энергии для входного канала, реакция метин радикала с германом инициируется на дублетном ППЭ посредством безбарьерного внедрения метин радикала в одну из химически эквивалентных германий-водородных связей, ведущих к гермилметильному ( $\text{CH}_2\text{GeH}_3$ ) столкновительному комплексу  $i1$ . Вначале при  $R > 3,8 \text{ \AA}$  метин просто приближается к герману. Затем молекула германа поворачивается, чтобы

направить один из своих атомов водорода на атом углерода, и этот атом водорода переходит от германия к углероду. Водородный сдвиг завершается между  $R = 3,2$  и  $3,1 \text{ \AA}$ , что приводит к резкому уменьшению потенциальной энергии. Наконец, вновь образованная группа  $\text{CH}_2$  приближается к частицам  $\text{GeH}_3$ , тем самым завершая формирование связи Ge-C. Промежуточное соединение  $i1$  может изомеризоваться за счет сдвига водорода от германия к атому углерода с образованием метилгермила ( $\text{GeH}_2\text{CH}_3$ ) промежуточного соединения  $i2$  через барьер  $151 \text{ кДж/моль}$ . Метилгермил радикал представляет собой глобальный минимум ППЭ  $\text{GeCH}_5$ . Разница в энергии между  $i1$  и  $i2$ , равная  $72 \text{ кДж/моль}$ , наряду с барьером изомеризации, равным  $151 \text{ кДж/моль}$ , хорошо коррелирует с более ранними расчетными исследованиями Осамуры и др. ( $60\text{-}69 \text{ кДж/моль}$ ) [117] и Кудо и Нагасе ( $151\text{-}160 \text{ кДж/моль}$ ) [121]. Было обнаружено, что метилгермил радикал ( $\text{GeH}_2\text{CH}_3$ ,  $i2$ ) подвергается мономолекулярному распаду за счет потери атомарного водорода из фрагмента  $\text{GeH}_2$  через выходное переходное состояние, что приводит к экспериментально наблюдаемому синглетному продукту метилгермилен ( $\text{HGeCH}_3$ ;  $p1$ ). Расчеты также выявили два пути, ведущих к термодинамически менее благоприятному изомеру гермена ( $\text{H}_2\text{GeCH}_2$ ;  $p2$ ), включающие мономолекулярный распад  $i1$  и  $i2$ . Разница в энергиях между  $p1$  и  $p2$ , равная  $45 \text{ кДж/моль}$ , хорошо согласуется с результатами Шефера и др., равными  $48 \text{ кДж/моль}$  [122]. Кроме того, химически активированные гермилметильные радикалы ( $\text{CH}_2\text{GeH}_3$ ;  $i1$ ) могут разлагаться без барьера на выходе до наименее стабильного изомера: триплетного гермилметилена ( $\text{HCGeH}_3$ ;  $p3$ ).

Далее константы скорости и коэффициенты ветвления были рассчитаны с помощью теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса. Эти данные предполагают, что в пределах полной рандомизации внутримолекулярной энергии в условиях одиночного столкновения потеря атомарного водорода представляет собой почти исключительный канал ( $99,981\%$ ) с лишь незначительным вкладом отщепления молекулярного водорода ( $0,019\%$ ). Это полностью согласуется с экспериментальными результатами, где отсутствовали пути отрыва молекулярного

водорода. Что касается канала атомарного водорода, теория РРKM предсказывает образование метилгермилена ( $\text{HGeCH}_3$ ; p1) и гермена ( $\text{H}_2\text{GeCH}_2$ ; p2) с почти одинаковыми коэффициентами ветвления 48% и 52%.

Таким образом, экспериментальное и теоретическое исследование подтверждает образование термодинамически наиболее стабильного изомера метилгермилена ( $\text{HGeCH}_3$ ; p1) посредством элементарной реакции метина с германом. В условиях одиночного столкновения реакция инициируется безбарьерным внедрением метинового радикала в связь германий-водород с образованием гермилметильного ( $\text{CH}_2\text{GeH}_3$ ) столкновительного комплекса i1, который затем изомеризуется за счет миграции водорода в метилгермилевый ( $\text{GeH}_2\text{CH}_3$ ) промежуточный i2. Последний теряет атомарный водород с образованием метилгермилена ( $\text{HGeCH}_3$ ; p1) в общей сильно экзотермической реакции. Расчеты РРKM предсказывают далее, что, если в системе происходит полное перераспределение энергии, гермен ( $\text{H}_2\text{GeCH}_2$ ; p2) также может образовываться с почти равной долей по сравнению с метилгермиленом ( $\text{HGeCH}_3$ ; p1). Метилгермилен и гермен могут взаимно преобразовываться через барьер 187 кДж/моль по отношению к метилгермилену. Следовательно, переходное состояние находится ниже энергии разделившихся реагентов. Таким образом, в условиях многократных столкновений метилгермилен, образующийся с достаточной внутренней энергией, может не только преодолевать барьер изомеризации в гермен, но и гермен может передавать часть внутренней энергии третьему телу, тем самым стабилизируя гермен и делая его доступным для спектроскопического обнаружения.

### 2.3 Выводы к главе 2

Теоретическое и экспериментальное исследования элементарной реакции радикалов метина в основном состоянии с силаном выявило безбарьерный и общий экзотермический путь для окончательного синтеза силена ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ; p1) в условиях однократного столкновения. Химическая динамика запускается внедрением метина в одну из четырех связей кремний-водород силана с образованием

промежуточного силилметила  $i1$  ( $\text{CH}_2\text{SiH}_3$ ). Этот промежуточный продукт теряет атом водорода из силильной части с образованием силена ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ;  $p1$ ) или водород мигрирует от кремния к атому углерода, образуя промежуточный метилсилильный радикал  $i2$  ( $\text{SiH}_2\text{CH}_3$ ) перед его разложением через водород от метильной группы к силену ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ;  $p1$ ). Система метин-силан служит эталоном для лучшего понимания и направленного синтеза небольших молекул кремнийорганического соединения в условиях малых давлений.

Аналогично комбинированное экспериментальное и вычислительное исследование элементарной газофазной реакции радикалов метина в основном состоянии с германом раскрывает безбарьерный и в целом экзотермический путь к конечному синтезу синглетного метилгермилена ( $\text{HGeCH}_3$ ;  $p1$ ) в условиях одиночного столкновения. Химическая динамика инициируется внедрением метина в германий-водородную связь с последующей изомеризацией гермилметильного столкновительного комплекса ( $\text{CH}_2\text{GeH}_3$ ;  $i1$ ) за счет водородного сдвига в метилгермилное промежуточное соединение ( $\text{GeH}_2\text{CH}_3$ ;  $i2$ ) и последующим выбросом атома водорода с образованием метилгермилена ( $\text{HGeCH}_3$ ;  $p1$ ). Эта динамика отличается от реакции изовалентного метина-метана, изученной в работе [123]. Результаты исследования системы метин-герман ведут к лучшему пониманию и планированию направленного синтеза малых германийорганических соединений в условиях малых давлений по сравнению со структурами, полученными посредством, например, термического разложения бициклических молекул и фотолиза [124].

### Глава 3. Рост полициклических ароматических углеводородов в реакциях $C_7H_7 + C_3H_3$ и $C_7H_7 + C_7H_7$

С момента открытия молекулы 14π-ароматического антрацена ( $C_{14}H_{10}$ ) в качестве продукта перегонки каменноугольной смолы Дюма и Лоран в 1832 году [125] были обнаружены полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – углеводороды, состоящие из нескольких конденсированных бензоидных колец [126]. ПАУ изучаются как в процессах роста молекулярной массы в системах сгорания вместе с холодными молекулярными облаками, богатыми углеводородами атмосферами планет и их спутников [127], так и околозвездными облаками богатых углеродом звезд асимптотической ветви гигантов (АВГ), таких как IRC + 10216, охватывающих температуры от 10 К до несколько 1000 К [6,7,128,129]. Ароматические углеводороды повсеместно присутствуют в углеродистых хондритах, таких как Оргейль, Мерчисон, Альенде и могут составлять до 20% от всего космического углеродного бюджета [130]. Однако на Земле ПАУ вместе с частицами сажи нанометрового размера классифицируются как канцерогенные побочные продукты, выделяющиеся при неполном сгорании процессов ископаемого топлива [131]. Следовательно, необходимо фундаментальное понимание отдельных стадий реакции, чтобы раскрыть бесчисленные и разнообразные пути к ароматическим углеводородам на микроскопическом уровне снизу вверх в экстремальных условиях [132]. Предполагается, что ПАУ образуются в результате роста из небольших ароматических молекул, таких как бензол и толуол, в богатых углеродом звездах асимптотической ветви гигантов (АВГ) и планетарных туманностях [133-147], при повышенных температурах 1000 К и выше через процессы роста молекулярной массы, включающие, среди прочего, отрыв водорода-присоединение углерода (НАСА) [6], которые сходны механизмам роста ПАУ на Земле, при горении углеводородного топлива [6,148-151]. Особую роль в процессах роста ПАУ могут играть метилзамещенные и, в более общем случае, алкилированные ПАУ, молекулой-прототипом которых является толуол. В высокотемпературных средах,

например, в околозвездных оболочках или при горении, они могут образовываться в результате процессов метилирования/алкилирования, то есть в результате реакций обмена  $\text{CH}_3$ /алкил-радикала на H, которые требуют значительных барьеров [152-156]. Бензил радикал образуется из толуола путем отрыва атома H от метильной группы.

Наряду с механизмом НАСА, альтернативным путем образования ПАУ являются реакции между циклическими радикалами и резонансно-стабилизированными радикалами. Реакция рекомбинации бензил ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) и пропаргил ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ) радикалов является потенциально важной стадией образования второго ароматического кольца, поскольку резонансные структуры радикала бензила частично аналогичны структурам радикала аллила. По аналогии с реакцией  $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_3$ , ведущей к образованию бензола, нафталин может образовываться в реакции  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3$ , как предложено Колкетом и Сири [157], а затем Мариновым и соавторами [158]. Механизм реакции  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3$  ранее изучался в работе Мацуги и Миёси методами квантовой химии и теоретической химической кинетики [159].

Однако существует мало экспериментальных исследований реакций в молекулярных пучках между двумя ароматическими (АР) и/или резонансно стабилизированными свободными радикалами (РССР) - органическими радикалами, такими как пропаргил ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ), циклопентадиенил ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) и бензил ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) с неспаренным электроном. Это происходит из-за непреодолимых трудностей в получении радикалов в достаточно высоких концентрациях для образования детектируемых количеств продуктов (рисунок 3.1). Пропаргил ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ) - пропаргил ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ) [160] и инденил ( $\text{C}_9\text{H}_7$ ) - метил ( $\text{CH}_3$ ) системы, синтезирующие бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) и нафталин ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ), соответственно, были изучены в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками [161].

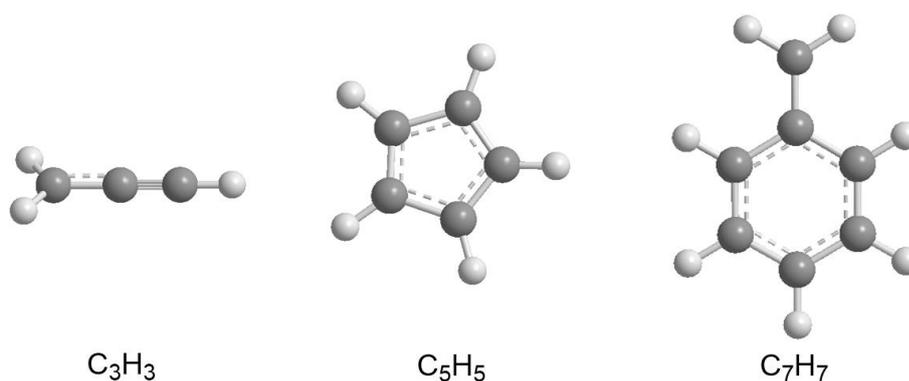


Рисунок 3.1 – Молекулярные структуры резонансно стабилизированных свободных радикалов (РССР) пропаргила (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>•</sup>), циклопентадиенила (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>•</sup>) и бензила (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>•</sup>), рассматриваемых в качестве ключевых предшественников полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в высокотемпературных процессах роста молекулярной массы. Атомы углерода и водорода окрашены в серый и белый цвета соответственно

Теоретически предсказано, что ПАУ, несущие несколько шестичленных колец, таких как фенантрен (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, p1) и антрацен (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, p2), в результате самореакции б $\beta$ -ароматического и резонансно стабилизированного бензил (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>) радикала образуют трехкольцевые ПАУ (рисунок 3.2) [162], однако не было экспериментального исследования этой реакции, приводящего к одновременному обнаружению *in situ* фенантрена (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, p1) и антрацена (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, p2). Синха и Радж исследовали самореакцию бензил радикала на синглетной поверхности [162]. Риджс и др. использовали инфракрасную (ИК) / ультрафиолетовую (УФ) ионную спектроскопию в сочетании с высокотемпературным пиролизическим реактором для обнаружения продуктов самореакции бензил радикалов при 1373 К в буферном газе (Ar) с давлением 1,4 бар [163], но только фенантрен (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, p1) был обнаружен. Основываясь на модельных исследованиях пиролиза толуола, Мацуги и Миёси предположили, что только изомер фенантрена

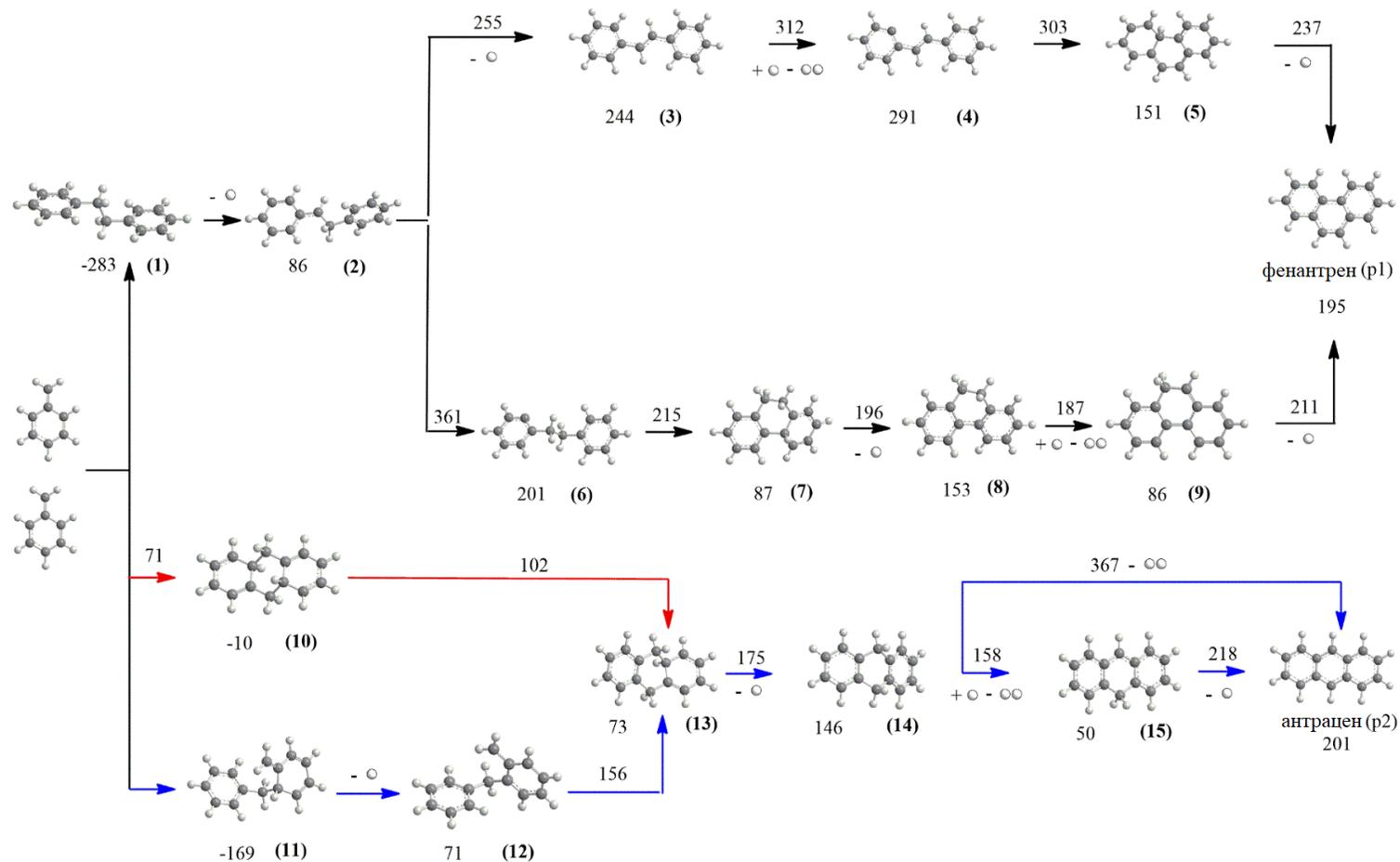


Рисунок 3.2 – Пути самореакции бензил радикала, приводящие к фенантрону (p1), рассчитаны методом теории уровня CBS-QB3 [160]. Новые пути реакции с образованием антрацена (p2) рассчитаны многоконfigurационным методом G3(MP2,CC). Синглетная и триплетная поверхности обозначены синим и красным цветом, соответственно. Все энергии представлены в кДж/моль

может быть образован через промежуточное соединение стильбена [164]. Эти исследования показывают, что все еще существует ограниченное понимание основных путей реакции самореакции бензил радикала, ведущего к фенантрону ( $C_{14}H_{10}$ , p1) и антрацену ( $C_{14}H_{10}$ , p2) в условиях высокотемпературного горения и околозвездных средах.

Принимая во внимание последние достижения в развитии теории переходного состояния можно утверждать, что механизм и кинетика этой важной реакции заслуживает нового рассмотрения, направленное на уточнение значений констант скоростей реакционных каналов, ведущих к различным продуктам и их относительных выходов в зависимости от температуры и давления. В данном исследовании константы скорости реакции радикалов бензила и пропаргила, зависящие от температуры и давления, рассчитывались методом Райса-Рампергера-Касселя-Маркуса и основного кинетического уравнения (РПКМ-ОКУ), тогда как константы скорости в пределе высокого давления для безбарьерных входных и выходных каналов, соответственно, оценивались с использованием теории переходного состояния с варьируемой координатой реакции (VRC-TST) и теории фазового пространства. Уточненные константы будут полезны при построении более надежных кинетических моделей образования нафталина и роста ПАУ, как в астрохимии, так и в химии горения. Также сообщается о совместном вычислительном и экспериментальном исследовании самореакции бензил ( $C_7H_7$ ) радикала, приводящей в конечном итоге к образованию фенантрона ( $C_{14}H_{10}$ , p1) и антрацена ( $C_{14}H_{10}$ , p2) в качестве прототипа 14π ароматических систем, несущих три конденсированных бензольных кольца. Показано, что результат изомер-селективного синтеза определяется дискретным спин-диктованным механизмом с фенантроном ( $C_{14}H_{10}$ , p1), инициированным через классическую безбарьерную радикально-радикальную рекомбинацию двух бензилов. Образование антрацена ( $C_{14}H_{10}$ , p2) начинается необычно на триплетной поверхности возбужденного состояния ( $a^3A$ ) через [3+3] циклоприсоединение, включающее переходное состояние с циклическим расположением атомов в шестичленном кольце вместе с

реорганизацией  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи через динамику возбужденного состояния, инициированную однократным столкновением. Динамика возбужденного состояния, ведущая в конечном итоге к антрацену ( $C_{14}H_{10}$ , p2), противоречит общепринятому мнению о том, что образование ПАУ посредством радикально-радикальных реакций происходит исключительно на электронных поверхностях основного состояния (синглетных) посредством начальной рекомбинации дуплетных реагентов на их радикальных центрах. Легкое образование антрацена ( $C_{14}H_{10}$ , p2) через динамику возбужденного состояния на поверхности триплетного состояния посредством циклоприсоединения, как показано здесь, представляет фундаментальный сдвиг в «принятых» взглядах и открывает дверь для более «быстрого» синтеза ароматических, многокольцевых структур, таких как трехкольцевые ПАУ из монокольцевых радикальных предшественников (бензил) в высокотемпературных условиях, характерных для горения и внешних оболочек звезд АВГ. Кроме того, предлагается стратегия изучения химических реакций ароматических и резонансно стабилизированных свободных радикалов в высокотемпературных средах, имеющих отношение к органической химии и химии материалов, что в конечном итоге приводит к углеродным наноструктурам, таким как фуллерены, графены и нанотрубки [165-168].

### 3.1 Механизм и кинетика реакции бензила и пропаргила

Рисунки 3.3-3.6 иллюстрируют построенные диаграммы потенциальной энергии, показывающие относительные энергии локальных минимумов, переходных состояний и продуктов по отношению к реагентам  $C_7H_7 + C_3H_3$ , а также их трехмерную геометрию. Вычисленные здесь энергии приведены вместе со значениями, полученными в предыдущем исследовании Мацуги и Миёси [159] на уровне CBS-QB3 для структур с закрытой оболочкой и с использованием композитного триплет-синглетно-щелевого метода для синглетов с открытой оболочкой. Видно, что относительные энергии, полученные в настоящей работе,

весьма близки к тем, о которых сообщают Мацуги и Миёси [159], причем различия не превышают 3 ккал/моль, а в большинстве случаев находятся в пределах 1—2 ккал/моль.

Во входном канале, в зависимости от того, присоединяется ли пропаргил к внекольцевой группе  $\text{CH}_2$  бензила либо своим  $\text{CH}_2$ - либо  $\text{CH}$ -концом, могут образовываться два разных начальных комплекса: 3-бутинилбензол ( $w_1$ ) или 2,3-бутадиенилбензол ( $w_2$ ), соответственно, что показано на рисунке 3.3. Эта часть диаграммы потенциальной энергии показывает наиболее короткие реакционные пути, в которых за первоначальным образованием связи сразу следует разрыв другой связи  $\text{C-H}$  или  $\text{C-C}$ , приводящий к продуктам  $p_1$ - $p_4$ . Все эти каналы являются эндотермическими. Наименее эндотермическим из них является образование 1-фенил-2,3-бутадиенил радикала ( $p_1$ ) +  $\text{H}$ , лежащего на 11,8 ккал/моль выше реагентов. Другие продукты с потерей  $\text{H}$  включают 1-бензилпропаргил ( $p_2$ ) и 1-бензилалленил ( $p_3$ ) с более высокой относительной энергией 19,6 и 17,4 ккал/моль, соответственно. Продукт фенил ( $p_4$ ) +  $i\text{-C}_4\text{H}_5$ , образующийся при разрыве внешней связи  $\text{C-C}$  рядом с кольцом, имеет самую высокую относительную энергию 21,8 ккал/моль. Хотя продукты  $p_1$ - $p_4$  не являются энергетически выгодными, ведущие к ним каналы предпочтительны с точки зрения энтропии, что увеличивает вероятность их образования при высоких температурах.

Далее рассматриваются энергетически выгодные каналы, ведущие к метиленинданил радикалам ( $p_5$ ,  $p_9$  и  $p_{10}$ ) +  $\text{H}$  и метиленинденам ( $p_6$  и  $p_{11}$ ) +  $\text{H}_2$ . Пути к  $p_9$ ,  $p_{10}$  и  $p_{11}$ , начинающиеся с  $w_2$ , показаны на рисунке 3.4. Боковая цепь в  $w_2$  может замкнуться в пятичленное кольцо с группой  $\text{CH}_2$  вне кольца, образуя  $w_{14}$  с которого может оторваться атом водорода с переходом к  $p_9$ , 1-метилен-2-инданил радикалу, лежащему на 16,7 ккал/моль ниже исходных реагентов. Высшее по энергии переходное состояние по пути  $w_2 \rightarrow w_{14} \rightarrow p_9 + \text{H}$  находится на 15,3 ккал/моль ниже реагентов. Альтернативно,  $w_{14}$  может изомеризоваться в  $w_{17}$  за счет 1,3- $\text{H}$  миграции в пятичленном кольце, а  $w_{17}$  может потерять атом  $\text{H}$  из двух

разных положений с образованием p9 или p10 (3-метилен-1-инданил, на 13,4 ккал/моль ниже энергии реагентов) без переходных состояний. 1,2-Н сдвиг в w14 приводит к w18, и последний может потерять либо Н с образованием p10, либо Н<sub>2</sub> с образованием 1-метилениндена.

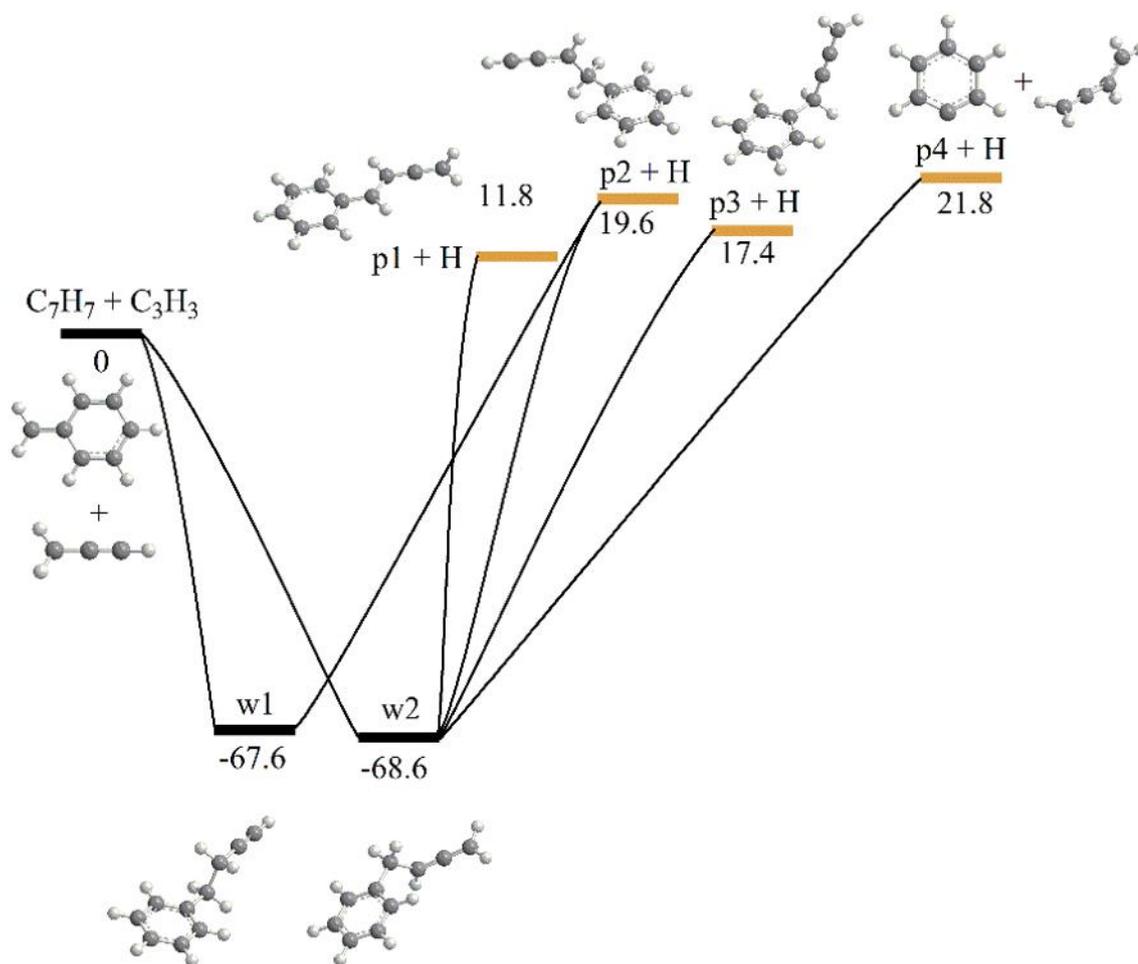


Рисунок 3.3 – Диаграмма поверхности потенциальной энергии для начальных стадий реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$ . Все энергии отображены в ккал/моль

Хотя продукт  $p11 + H_2$  в целом является сильно экзотермическим (на 78,3 ккал/моль), переходное состояние с отрывом  $H_2$  требует высоких энтропийных затрат и находится на 22,4 ккал/моль ниже реагентов, но на 55,9 ккал/моль выше продукта. Интермедиат w17 также может изомеризоваться в w22 через w20 за счет последовательных 1,2-Н миграций внутри шестичленного кольца, при этом w22 в конечном итоге диссоциирует в  $p10 + H$ . По-видимому, исход реакции должен

контролироваться переходными состояниями, соединяющими w14 и p9 + H, w17 и w18, соответственно, находящимися на 15,3, 13,0 и 7,7 ккал/моль ниже по энергии исходных реагентов C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>.

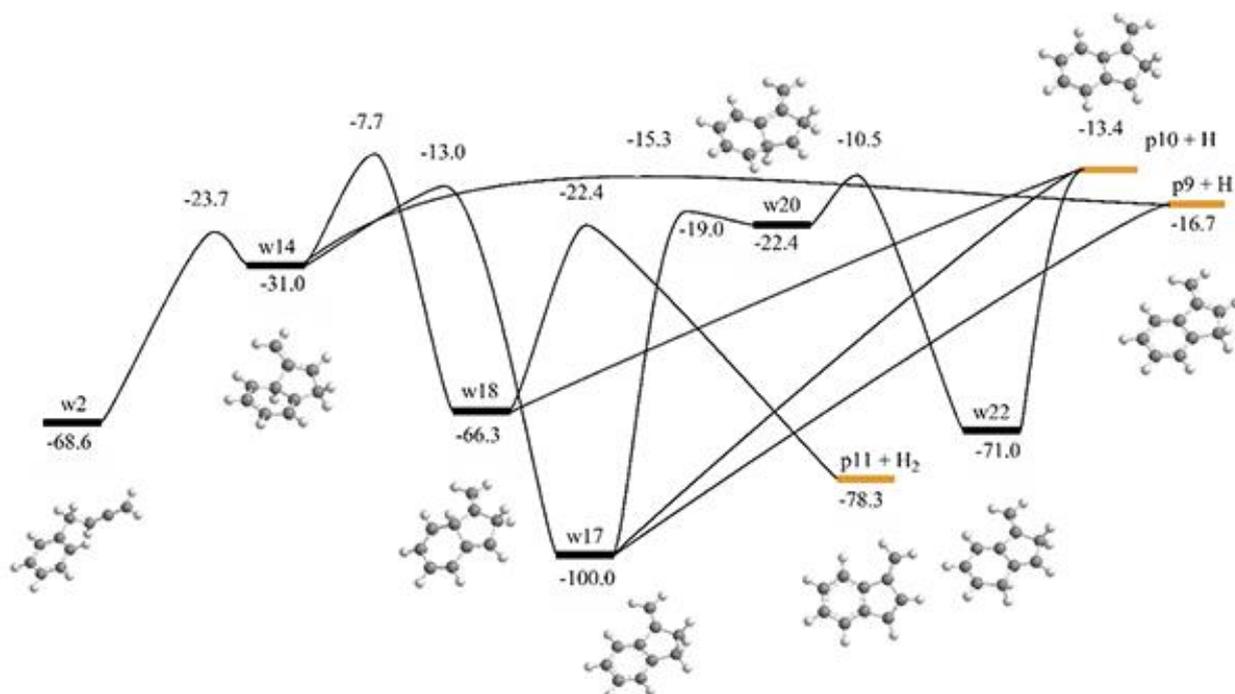


Рисунок 3.4 – Диаграмма поверхности потенциальной энергии реакции C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> включающая мономолекулярные преобразования промежуточного комплекса w1. Относительные энергии представлены в ккал/моль

Замыканию пятичленного кольца в другом начальном интермедиате w1, w1 → w4 → w8, предшествует 1,2-Н сдвиг от боковой цепи к шестичленному кольцу (рисунок 3.5). Бициклический интермедиат w8 может далее изомеризоваться посредством трех различных 1,2-Н миграций с образованием w10, w11 или w12, среди которых путь к w10 явно предпочтительнее из-за его значительно более низкой высоты барьера. Все три промежуточных соединения w10-w12 могут отсоединять атом водорода без перевала с образованием 2-метилен-1-инданила p5, лежащего на 20,4 ккал/моль ниже реагентов. Кроме того, w10 может отстрелить молекулярный водород с образованием 2-метилениндена, но этот шаг реакции имеет высокий выходной барьер.

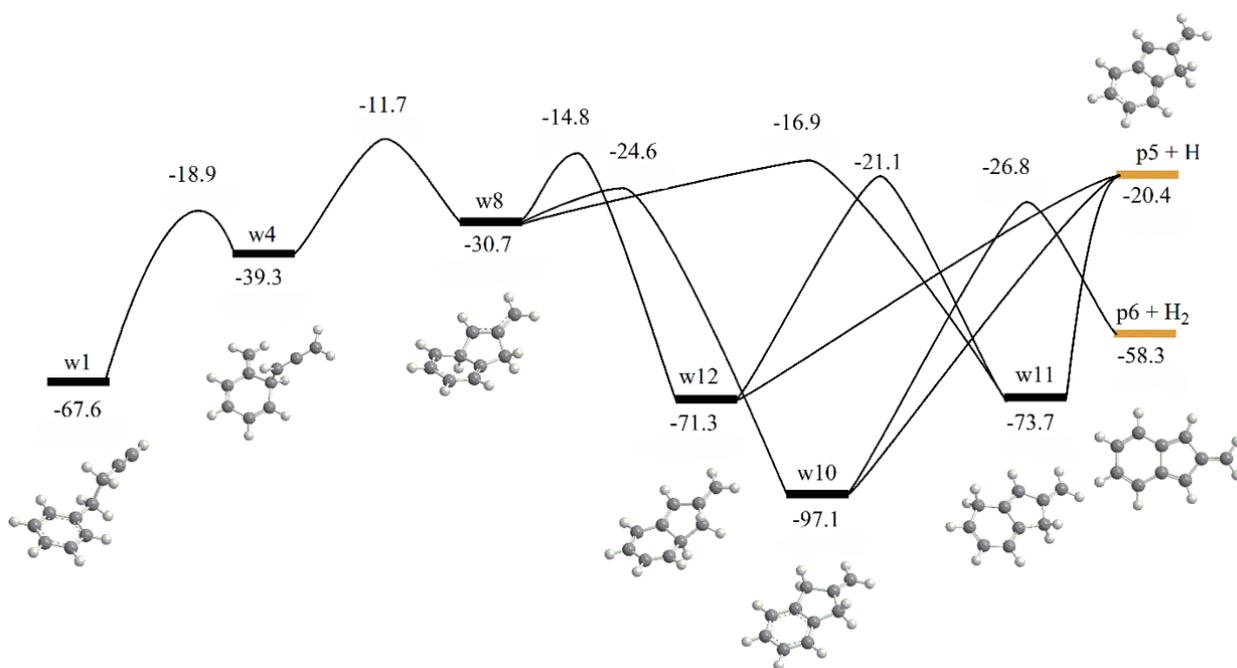


Рисунок 3.5 – Диаграмма поверхности потенциальной энергии реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  и разложения начального комплекса w1. Относительные энергии представлены в ккал/моль

На рисунке 3.6 показаны пути дальнейших превращений интермедиата w17 (образованного из w2, рисунок 3.4), ведущих в нафталин (p14) или в его непосредственных предшественников. Внекольцевая группа  $CH_2$  в w17 может внедриться в пятичленное кольцо, образуя w23. Последний затем может подвергнуться 1,2-Н миграции из групп  $CH_2$  в новом шестичленном кольце к соседнему “голому” (безводородному) атому углерода, что приводит к орто- и параизомерам дигидронафталина w24 и w25, соответственно. Как w24, так и w25 могут терять атом Н, образуя 1Н-нафталинил радикал p12. Промежуточное соединение w24 также может разлагаться до 2Н-нафталинила p13 + Н, тогда как w25 может отсоединить  $H_2$  с образованием нафталина p14, проходя через перевал. Хотя пути от w17 к продуктам p12-p14 довольно выгодны с энергетической точки зрения, они гораздо более требовательны к энтропии, чем простые потери Н от этого промежуточного состояния, производящие p9 или p10.

Наконец, исследовалась возможность протекания реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  в триплетном электронном состоянии (рисунок 3.6). Здесь два радикала могут рекомбинировать через барьер в 15,0 ккал/моль с образованием начального интермедиата  $w1^T$ , в котором пропаргил присоединен к  $CH_2$ -группе бензила  $CH_2$ -концом.  $w1^T$  находится на 17,4 ккал/моль ниже реагентов по энергии и далее может подвергаться замыканию шестичленного цикла, приводящему к промежуточному соединению  $w2^T$ , расположенному на уровне -11,3 ккал/моль, через переходное состояние, расположенное на 9,9 ккал/моль выше  $C_7H_7 + C_3H_3$ . Таким образом, циклоприсоединение  $C_7H_7 + C_3H_3$  с образованием  $w2^T$  является ступенчатым, а не одношаговым, как в случае изученного циклоприсоединения бензил + бензил в триплетном состоянии [29]. Несмотря на тщательный поиск, не удалось найти переходное состояние для одношагового циклоприсоединения  $C_3H_3$  к  $C_7H_7$ . Промежуточное соединение  $w2^T$  теряет атом Н в месте соединения двух колец с образованием продукта  $C_{10}H_9$  p15, лежащего на 6,1 ккал/моль выше реагентов через переходное состояние, расположенное на 14,3 ккал/моль выше реагентов. Затем, p15 служит предшественником образования нафталина, который может быть образован миграцией Н от  $CH_2$  к соседнему свободному атому С с последующей потерей Н из другой группы  $CH_2$ ; реакция  $p15 \rightarrow$  нафталин + Н является экзотермической на 3,5 ккал/моль и ожидается, что она будет быстрой в условиях горения.

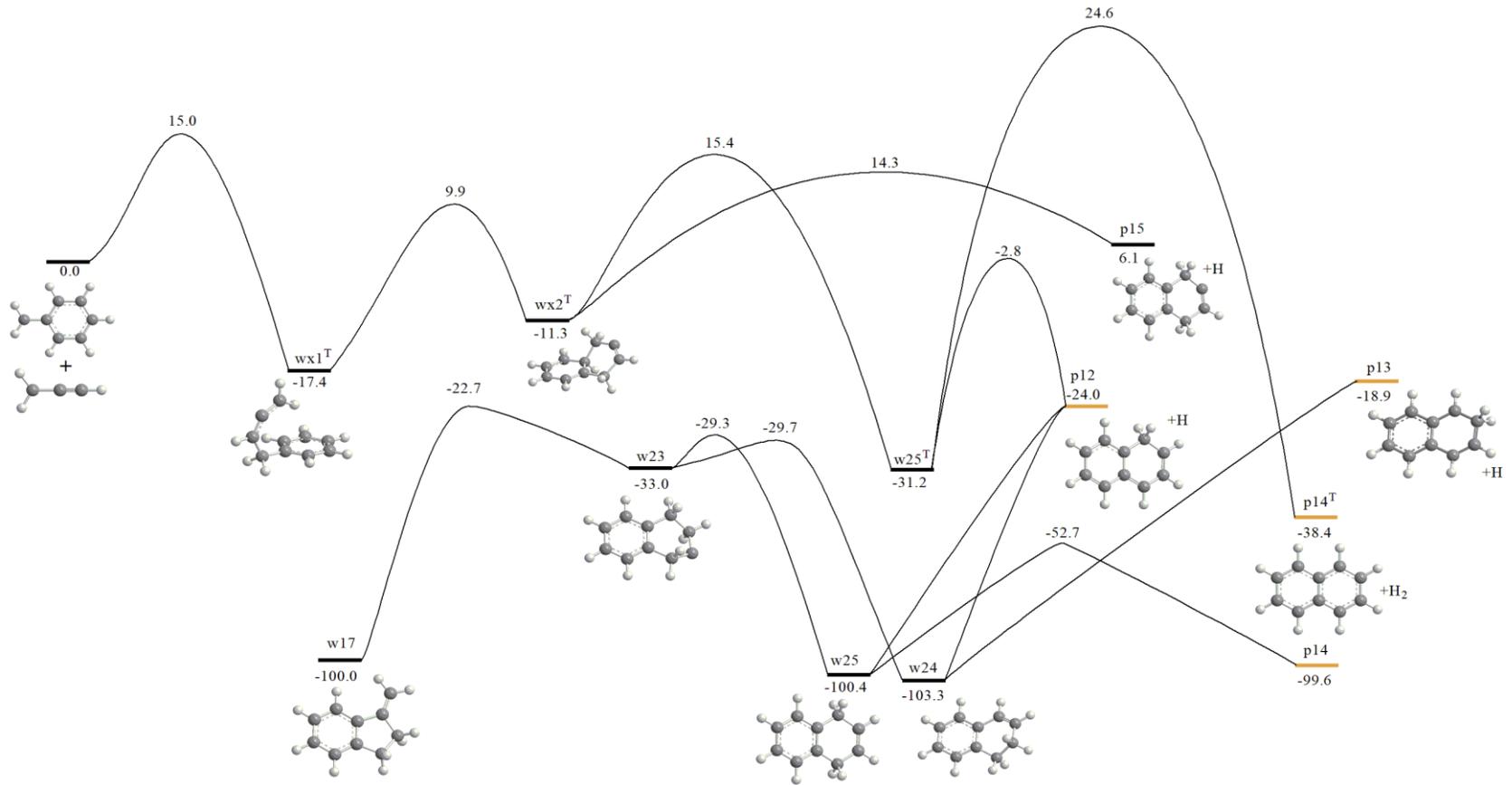


Рисунок 3.6 – Диаграмма поверхности потенциальной энергии реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  с учетом триплетного пути и разложения интермедиата w17. Относительные энергии представлены в ккал/моль

Обратимся теперь к выбору прототипных реакций радикальной рекомбинации, подобных обратным реакциям для безбарьерного разложения промежуточных соединений  $C_{10}H_{10}$  при разрыве одинарной связи. Константы скорости в пределе ВД для этих прототипных реакций, рассчитанные в ранних [5,94] работах с использованием подхода VRC-TST, были использованы для расчета констант скоростей методом РРKM-ОКУ. В частности, из-за сходства радикалов  $i-C_4H_5$  и аллила константа скорости  $(C_6H_5) p_4 + H$  была подогнана в рамках теории фазового пространства к константе скорости  $C_6H_5 +$  аллил [72], деленной на 2, с учетом различия в факторе симметрии для пути реакции. Константа скорости  $p_1 + H$  принималась равной константе скорости  $H +$  аллила [84], также разделенную на 2. Для  $p_2 + H \rightarrow w_1/w_2$  в качестве прототипов были соответственно выбраны [84] реакции  $H + CH_3CHCCH \rightarrow CH_3CH_2CCH$  и  $H + CH_3CHCCH \rightarrow CH_3CHCCH_2$ . Константа скорости  $H + CH_3CHCCH \rightarrow CH_3CHCCH_2$  также использовалась для  $p_3 + H \rightarrow w_2$ . Для реакций, обратных образованию изомеров метиленинданил радикалов, в том числе  $p_5 + H \rightarrow w_{10}/w_{11}/w_{12}$ ,  $p_9 + H \rightarrow w_{17}$  и  $p_{10} \rightarrow w_{17}/w_{18}$ , использовалась константа скорости  $C_5H_5 + H$  [84], деленную на коэффициент 5 для каждого канала, исходя из того, что присоединение H происходит к ароматическому  $\pi$ -радикалу.

На рисунке 3.7 показана суммарная константа скорости реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  в пределе ВД, рассчитанная здесь с использованием теории VRC-TST, в сравнении с константой скорости, полученной Мацуги и Миёси [159] в рамках микроканонического вариационного TST (VTST) метода. Отчетливые различия видны как в значениях, так и в температурной зависимости рассчитанных констант скорости. Константа скорости, рассчитанная в подходе VTST, показывает отрицательную температурную зависимость во всем диапазоне температур 500-2000 К, рассматриваемом Мацуги и Миёси, уменьшаясь от  $5,8 \times 10^{-11}$  до  $9,1 \times 10^{-12}$   $cm^3$   $s^{-1}$ . Константа скорости VRC-TST показывает более сложную температурную зависимость, отрицательную при низких температурах и положительную при более

высоких температурах, с минимальным значением  $2,8 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , достигаемым около 800 К.

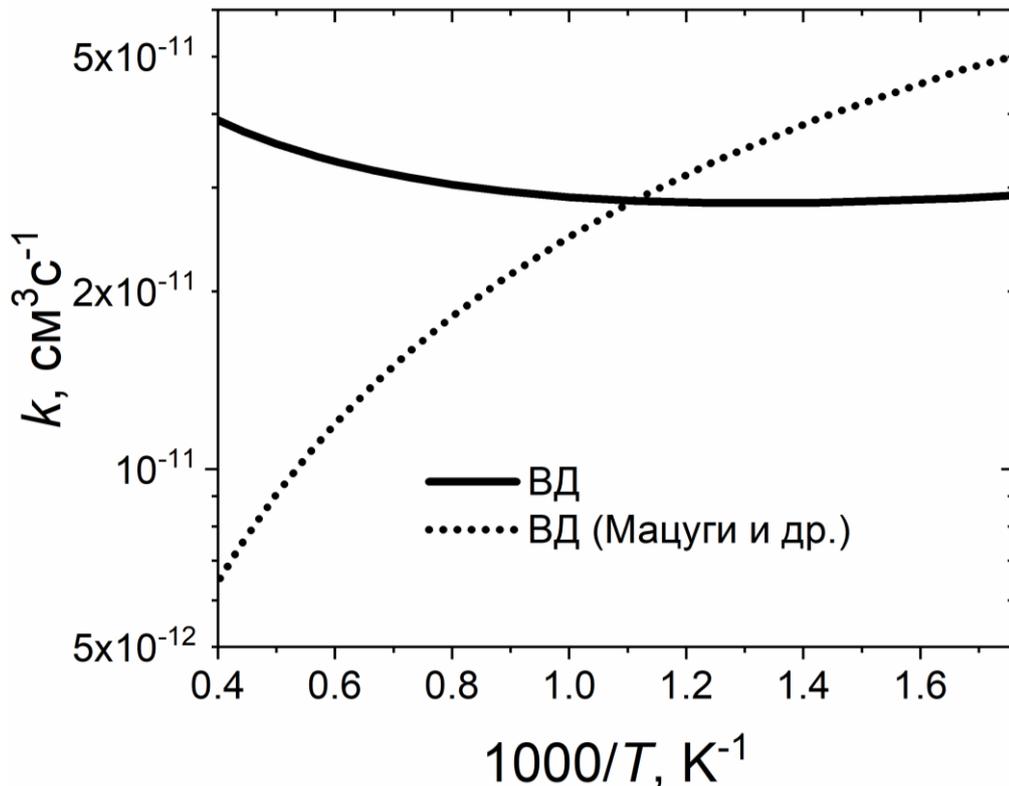


Рисунок 3.7 – Суммарная константа скорости реакции  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3$ , рассчитанная в пределе ВД в сравнении с работой Мацуги и др.

Такое поведение типично для реакций между двумя резонансно стабилизированными радикалами. Константы скорости VRC-TST и VTST близки при 900 К, но VTST значение превышает текущий VRC-TST результат в 1,93 раза при 500 К. Разница еще больше при высоких температурах, где константы скорости VRC-TST выше, чем VTST в 3,9 и 6,1 раза при 2000 и 2500 К, соответственно. Отметим, что для 2500 К было экстраполировано выражение, выведенное Мацуги и Миёси в температурном интервале 500–2000 К. Спад общей константы скорости, рассчитанной при различных конечных давлениях, определяется балансом между столкновительной стабилизацией исходных интермедиатов  $w_1$  и  $w_2$ , их разложением обратно на реагенты и диссоциацией на бимолекулярные продукты путем отщепления H или  $i\text{-C}_4\text{H}_5$ .

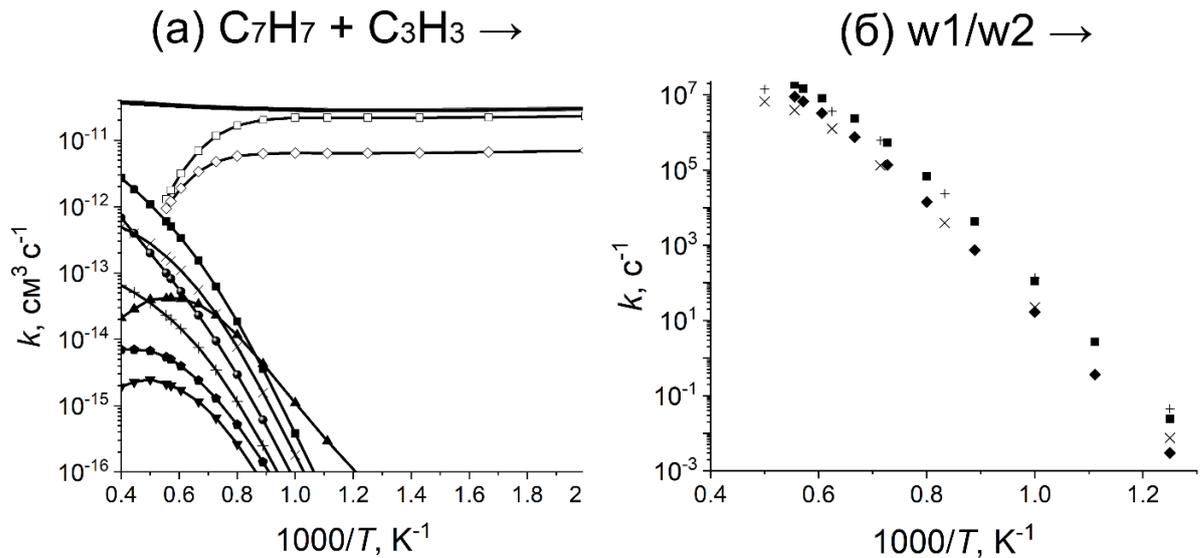


Рисунок 3.8 – Константы скорости для основных каналов продуктов для  $C_7H_7 + C_3H_3$  в пределе высокого давления (сплошная линия) и 1 атм (а), где ( $\square$ ) –  $w_1$ , ( $\diamond$ ) –  $w_2$ , (+) –  $p_1$ , ( $\bullet$ ) –  $p_2$ , ( $\blacksquare$ ) –  $p_3$ , ( $\times$ ) –  $p_4$ , ( $\blacklozenge$ ) –  $p_5$ , ( $\blacktriangle$ ) –  $p_9$ , ( $\blacktriangledown$ ) –  $p_{10}$ ; (б) сравнение констант скоростей мономолекулярного распада  $w_1/w_2$  ( $\blacksquare/\blacklozenge$ ) с работой Мацуги и Миёси (+/ $\times$ ) при 1 атм

В диапазоне температур, где преобладает столкновительная стабилизация, до 800, 1000, 1125 и 1375 К при давлениях 30 Торр, 1, 10 и 100 атм, соответственно, константы скорости при конечных давлениях по величине очень близки к пределу ВД. При более высоких температурах распад  $w_1$  и  $w_2$  обратно в  $C_7H_7 + C_3H_3$  становится значительным, и наблюдается резкое уменьшение полной константы скорости в диапазонах 800-1750 К (30 Торр), 1000-2000 К (1 атм), 1125 -2250 К (10 атм) и 1375-2500 К (100 атм). При более высоких температурах вступают в действие каналы, ведущие к образованию бимолекулярных продуктов, и константы полной скорости при конечном давлении показывают положительную температурную зависимость, при 2500 К их значения сливаются. Следует отметить, что расчеты РРKM-ОКУ были выполнены с параметрами Леннарда-Джонса и передачи энергии, использованными Мацуги и Миёси, но значения констант скорости изменились относительно мало, с наибольшими различиями до 13-52%, которые наблюдаются вблизи температур, при которых отрицательная

температурная зависимость переходит в положительную. В других диапазонах температур различия обычно не превышают нескольких процентов.

Анализ расчетных констант скоростей показывает, что прямая реакция преимущественно образует стабилизированные столкновениями комплексы  $w_1$  и  $w_2$ . В частности, на  $w_1$  и  $w_2$  приходится более 90 % общего выхода продукта до 1375, 1650, 1800 и 2000 К при 30 Торр, 1, 10 и 100 атм, соответственно. Соотношение выходов  $w_1/w_2$  остается между 3,3 при 500 К и 1,4 при высоких температурах, когда оба промежуточных соединения все еще существуют в виде стабильных химических соединений; это соотношение регулируется константами скорости в пределе ВД для присоединения пропаргила к бензилу по концам  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  соответственно. При более высоких температурах начинают преобладать бимолекулярные продукты, включающие  $p_3 + \text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  ( $p_4$ ) +  $i\text{-C}_4\text{H}_5$ ,  $p_2 + \text{H}$ ,  $p_9 + \text{H}$ ,  $p_1 + \text{H}$ ,  $p_5 + \text{H}$  и  $p_{10} + \text{H}$ . Основной вклад вносят  $p_3$ ,  $p_4$  и  $p_2$ , за которыми следует  $p_9$ , выход которого при 1 атм достигает максимума 2,4% при 2000 К. Константы скорости отдельных продуктовых каналов реакции  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3$  показаны на рисунке 3.8а для давления 1 атм. Как видно на рисунке 3.8б,  $w_1$  и  $w_2$  в основном разлагаются обратно на реагенты с константами скоростей, практически не зависящими от давления, за исключением низких температур, где их значения слишком малы и поэтому незначительны. Константы скорости мономолекулярного разложения  $w_1$  и  $w_2$  до бензила + пропаргила быстро растут с температурой и становятся выше  $10^2 \text{ c}^{-1}$  при 1000 и 1125 К и  $10^5 \text{ c}^{-1}$  при 1250 и 1500 К, соответственно. Это указывает на то, что при температурах, соответствующих горению, вероятно, устанавливается равновесие между  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3$  и  $w_1/w_2$ . Метиленинданильные продукты  $p_9$  и  $p_{10}$  известны как вероятные предшественники нафталина [2,90]. Маловероятно что обратные реакции ( $p_1$ - $p_4$ ) +  $\text{H}$  дадут существенный вклад в формирование нафталина.

Мацуги и Миёси [159] предложили следующий упрощенный механизм образования метиленинданил радикалов  $p_9$  и  $p_{10}$ , которые затем переходят к образованию нафталина  $p_{14}$  и его метиленинденового изомера  $p_{11}$ :





Текущие расчеты дают более точные относительные выходы продуктов. Разница возникает из-за улучшенной обработки выходных безбарьерных каналов с использованием VTST в работе Мацуги и Миёси и в рамках теории фазового пространства (соответствующей подходящим результатам VRC-TST) в настоящей работе. Ввиду этого различия и нынешних результатов предлагается несколько расширенный вариант этой упрощенной модели, который должен включать, помимо (R1)-(R4), обратные реакции (R3) и (R4), а также:



Кроме того, еще более упрощенный механизм, предложенный Мацуги и Миёси для высокотемпературных условий,  $(T/K) > 100 \times \log_{10}(p/\text{атм}) + 1400$  в диапазоне давлений 0,01–100 атм, которые включает вторичные реакции с образованием нафталина и метилениндена, по-прежнему адекватно описывает кинетику образования нафталина, инициированного рекомбинацией бензила с пропаргилом.



Сравнение констант скоростей различных реакций рассчитанных в данной работе, в работе Мебеля и др. [18] и Мацуги и Миёси [159] показало, что для (R3) константа скорости ниже значений Мацуги и Миёси при более низких температурах от 8 раз при 500 К, 2 раз при 1000 К, до 40-50% около 1400-1500 К. Однако константы скорости практически совпадают при высоких температурах

выше 1600 К, т. е. в температурном режиме, наиболее подходящем этому механизму. Константы скорости для (R1) и (R2) как в прямом, так и в обратном направлениях в целом оказались весьма схожи. Например, при 1000 К константы скоростей в прямом направлении различаются на 40-45 %, а в обратном на 22-34 %. Однако есть два основных отличия: во-первых, коэффициент ветвления  $w1/w2$ , контролируемый константами скорости входного канала, заметно выше в настоящих расчетах, и, во-вторых, константы скорости прямой реакции, рассчитанные Мацуги и Миёси, быстро падают до очень малых значений при температурах выше 1500 К. Результаты показывают, что прямые константы скоростей для образования  $w1$  и  $w2$  относительно мало уменьшаются с температурой и остаются высокими (выше  $10^{-12}$  см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>) до 1800 К. Выше этой температуры расчеты показывают, что  $w1$  и  $w2$  становятся нестабильными и превращаются в продукты их разложения, в основном  $C_7H_7 + C_3H_3$ . При сравнении констант скоростей мономолекулярного распада метиленинданил радикалов  $p9$  и  $p10$  на метиленинден ( $p11$ ) и нафталин ( $p14$ ), полученными Мебелем и др. [18] в 2016 г. и Мацуги и Миёси [159], обнаружилось существенные различия. Константы скорости образования  $p11$  в целом более чем на порядок выше, чем значения Мацуги и Миёси, тогда как для образования  $p14$  различия меньше и уменьшаются с 8,5 раза при 800 К до 1.4 раза при 2000 К. Кроме того, расчеты предсказывали гораздо более высокий выход метилениндена по сравнению с нафталином, тогда как Мацуги и Миёси предсказывали обратное. Различия в константах скорости бимолекулярной реакции Н-стимулированной изомеризации метилениндена в нафталин (R12) менее выражены константы скорости, рассчитанные в 2016 г., выше при более низких температурах от 4,7 раза при 500 К до 1,8 при 1000 К. При более высоких температурах значения Мацуги и Миёси немного выше, но различия находятся в пределах 30%. Подводя итог, можно сказать, что, хотя настоящие расчеты кинетики реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  качественно подтверждают механизм, предложенный Мацуги и Миёси, количественные различия в рассчитанных константах скорости требуют их включения в обновленный подробный кинетический механизм образования двуциклических продуктов, включая

нафталин. На рисунке 3.9 сравниваются константы скорости образования возможных предшественников нафталина  $p_9$  и  $p_{10}$  в реакции через синглетную  $C_{10}H_{10}$  ППЭ и  $p_{15}$  через триплетную поверхность. Очевидно, что преобладает образование  $p_9$  и что роль триплетного пути является незначительной, поскольку рассчитанная константа скорости  $C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow p_{15} + H$  на 3-4 порядка ниже, чем для образования  $p_9$ , и примерно на 2 порядка ниже константы скорости образования  $p_{10}$ . Несмотря на то, что реакция в триплетном состоянии непосредственно приводит к образованию нафталинового каркаса, реакция тормозится относительно высоким барьером и наличием интермедиатов, разложение которых обратно на реагенты конкурирует с образованием продуктов.

Также были рассмотрены константы скорости реакции бензил + пропаргил для давлений присущих околосредным оболочкам звезд АВГ. На рисунке 3.10 приводятся температурные зависимости суммарной константы скорости реакций, ведущих к двуциклическим продуктам  $p_9+p_{10}$  при давлениях  $1,04 \times 10^{-6}$  Торр,  $1,04 \times 10^{-4}$  Торр,  $1,04 \times 10^{-1}$  Торр, а также более высоких давлений 30 Торр и 1 атм. Показано, что при высоких температурах, стремящихся к 2500 К, скорость образования данных метиленинданил радикалов для измеряемых давлений находится на уровне около  $2,31 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ .

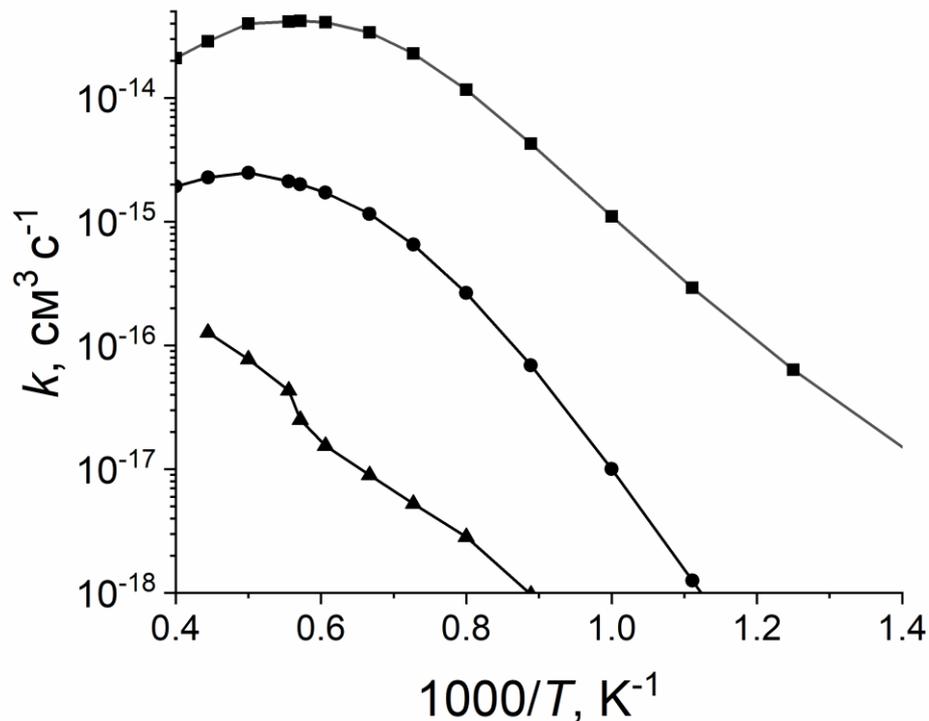


Рисунок 3.9 – Сравнение констант скорости каналов реакции  $C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow p9/p10$  (■/●) + H на синглетной ППЭ и  $C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow p15$  (▲) + H на триплетной поверхности, рассчитанных при 1 атм

Однако при уменьшении температуры и давления скорость образования (p9+p10) + H увеличивается на порядки, что указывает на очевидное ослабление стабилизации начальных комплексов w1 и w2 и рост выхода двуциклических продуктов реакции. Таким образом, в оболочке звезд АВГ при удалении от центра звезды, где температура и давления падают, вклад изучаемой реакции в синтезе двуциклических соединений может быть существенным.

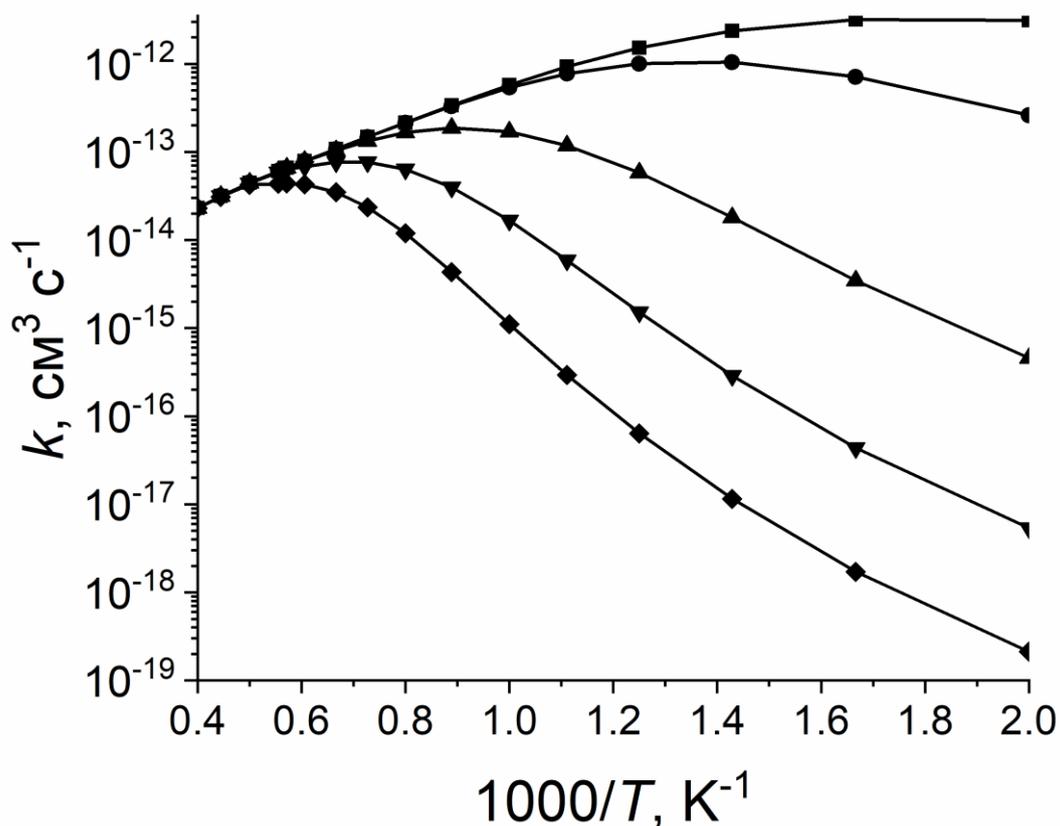


Рисунок 3.10 – Константы скорости реакции  $C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow (p9 + p10) + H$ , рассчитанные при различных малых давлениях. Обозначения для давлений (■) -  $1.04 \times 10^{-6}$  Торр, (●) -  $1.04 \times 10^{-4}$  Торр, (▲) -  $1.04 \times 10^{-1}$  Торр, (▼) - 30 Торр, (◆) - 1 атм

### 3.2 Механизм и кинетика саморекомбинации бензила

В экспериментах радикалы бензила нарабатывались пиролизом бензилбромида в среде – буферного газа – гелия в высокотемпературном микрореакторе в лаборатории профессора Гавайского университета на Маноа Кайзера Р.И. Экспериментальное исследование предоставило убедительные доказательства формирования как фенантрена ( $C_{14}H_{10}$ , p1), так и антрацена ( $C_{14}H_{10}$ , p2) (178 а.е.м.) с долями  $87 \pm 17\%$  и  $13 \pm 3\%$  вместе с промежуточными цис-/транс-стильбенами. ( $C_{14}H_{12}$ , 3/3'), а также аддукта 1,2-дифенилэтана ( $C_{14}H_{14}$ , 1, 182 а.е.м.) вместе с возможно незначительными фракциями 9,10-дигидрофенантрена и 9,10-дигидроантрацена ( $C_{14}H_{12}$ , 8/14, 180 а.е.м.). Антрацен ( $C_{14}H_{10}$ , p2) в продуктах

реакции  $C_7H_7 + C_7H_7$  не был предсказан в теоретическом исследовании электронной структуры и моделирования пламени [162]. Согласно их расчетам самореакция бензил радикала в экспериментальных условиях высокотемпературного микрореактора должна приводить почти исключительно к молекуле фенантрена ( $C_{14}H_{10}$ , p1) с верхним пределом содержания антрацена ( $C_{14}H_{10}$ , p2) не более 1%. Это отличие почти на один порядок величины свидетельствует о неполном учете реакционных путей, ведущих к антрацену ( $C_{14}H_{10}$ , p2)

Вышеупомянутые несоответствия требуют дополнительных исследований самореакции бензил радикала за пределами традиционной синглетной поверхности основного состояния, приводящей к фенантрону ( $C_{14}H_{10}$ , p1) [162]. На рисунке 3.2 собраны теоретически предсказанные ключевые пути, доминирующие в образовании фенантрена ( $C_{14}H_{10}$ , p1) на поверхности синглетного основного электронного состояния, начиная с рекомбинации радикал-радикал через их центры, расположенные в метиленовой ( $CH_2$ ) части бензил радикала. Традиционная точка зрения на самореакцию бензил радикала предполагает рекомбинацию бензил радикала на синглетной поверхности основного состояния с их радикальными центрами на фрагментах  $CH_2$ , что приводит к 1,2-дифенилэтану ( $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ , 1). Последний может испускать атом водорода от одной из групп  $CH_2$ , что приводит к 1,2-дифенилэтилу ( $C_6H_5CH\cdot CH_2C_6H_5$ , 2), или может быть стабилизирован в реакторе посредством трехчастичной реакции с буферным газом гелием. Два пути реакции из (2) в конечном итоге ведут через транс-стильбен ( $C_{14}H_{12}$ , 3) или 9,10-дигидрофеннтрэн ( $C_{14}H_{12}$ , 8) через потерю трех атомов водорода вместе с циклизацией до фенантрена ( $C_{14}H_{10}$ , p1). Общая эндотермичность реакции 195 кДж/моль может быть компенсирована повышенной температурой реактора ( $1473 \pm 10$  К); протеканию реакции способствует отрыв атома водорода другими атомами водорода, присутствующими в системе, в частности, для стадий (3)-(4), (8)-(9) и (14)-(15). Энергетика переходных состояний предполагает, что образование фенантрена ( $C_{14}H_{10}$ , p1) через транс-стильбен ( $C_{14}H_{12}$ , 3) является предпочтительным; переходное состояние с наивысшей

энергией  $(3) + \text{H} \rightarrow (4) + \text{H}_2$ , равное 312 кДж/моль, все еще ниже барьера в 361 кДж/моль для  $(2) \rightarrow (6)$  изомеризации, необходимой для пути 9,10-дигидрофенентрена ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ , 8). Эти данные согласуются с экспериментальными наблюдениями промежуточных соединений 1,2-дифенилэтана ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 1) и транс-стильбена ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ , 3), поддерживающих путь транс-стильбена ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ , 3); однако путь 1,2-дифенилэтана ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 1) нельзя полностью сбрасывать со счетов (рисунок 3.2). Обратим внимание, что путь к фенантрону ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , p1) происходит только через транс-стильбен ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ , 3), но в реакторе транс-стильбен ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ , 3) может подвергаться изомеризации с помощью атома водорода в цис-стильбен ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ , 3') [169]. Прокомментировав путь к фенантрону ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , p1), рассмотрим пути реакции, ведущие к антрацену ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , p2). Они выделены на рисунке 3.2 и обозначены красным и синим цветами для триплетной и синглетной поверхностей, соответственно. Во-первых, бензил радикал может также присоединиться своим радикальным центром при фрагменте  $\text{CH}_2$  к одному из орто-положений второго бензил радикала на синглетной поверхности с образованием промежуточного соединения  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$  (11); тщательные исследования на уровне теории B3LYP / 6-311G (d,p) путем сканирования профиля реакции с минимальной потенциальной энергией показывают, что этот путь является безбарьерным. Последующая потеря атома водорода из орто-положения приводит к промежуточному соединению  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}$  (12), которое может изомеризоваться через замыкание кольца до фрагмента (13). Этот промежуточный продукт несет углеродную основу молекулы антрацена и подвергается последующей потере атома водорода с образованием 9,10-дигидроантрацена ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ , 14). Две дополнительные потери атома водорода, первая из которых,  $(14) + \text{H} \rightarrow (15) + \text{H}_2$ , фактически происходящая за счет отрыва водорода от (14) атомарным водородом, в конечном итоге приводит к антрацену ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , p2) через промежуточное соединение (15). Одностадийная потеря молекулярного водорода неконкурентоспособна в присутствии достаточной концентрации атомов водорода, учитывая внутреннее переходное состояние, находящееся на 367 кДж/моль выше энергии разделенных реагентов по сравнению с переходными состояниями с

отрывом и потерей атома водорода, помещенными только на 158 и 218 кДж/моль выше разделенных реагентов. Во-вторых, оба бензил радикала могут также рекомбинировать на поверхности триплета ( $a^3A$ ) посредством [3+3] циклоприсоединения через переходное состояние во входном канале, находящемся на 71 кДж/моль выше энергии разделенных реагентов, что приводит к триплету 4a,8a,9,10-тетрагидроантрацен ( $C_{14}H_{14}$ , 10). Этот интермедиат содержит три кольца и образуется в результате однократного столкновения двух бензил радикалов в результате циклоприсоединения (рисунок 3.11). Интересно, что (10) не существует в синглетном электронном состоянии. При оптимизации, начиная с триплетной геометрии и синглетной начальной волновой функции с открытой оболочкой, структура подвергается самопроизвольному раскрытию центрального кольца, и оптимизация сходится к открытой синглетной структуре (11). На поверхности триплета после образования (10) теряет атом водорода с образованием промежуточного продукта (13), который в конечном итоге теряет два атома водорода с образованием антрацена ( $C_{14}H_{10}$ , p2).

Важно прокомментировать входные каналы, ведущие к (10) и (11) на триплетной и синглетной поверхностях, соответственно. Оба пути (10)  $\rightarrow$  (13) и (11)  $\rightarrow$  (12) + H  $\rightarrow$  (13) + H в конечном итоге ведут через (13) к 9,10-дигидроантрацену ( $C_{14}H_{12}$ , 14) и антрацену ( $C_{14}H_{10}$ , p2). Хотя образование (10) на поверхности триплета имеет входной и (10)  $\rightarrow$  (11) + H барьеры 71 и 102 кДж/моль, соответственно, и, следовательно, оказывается неблагоприятным по сравнению с безбарьерным путем к (11) на синглетной поверхности, а изомеризация от (12) до (13) неэффективна с барьером 156 кДж/моль. Следовательно, путь на триплетной поверхности (10)  $\rightarrow$  (13) побеждает последовательность реакций (11)  $\rightarrow$  (12) + H  $\rightarrow$  (13) + H на синглетной поверхности. Это связано с неблагоприятным барьером для изомеризации (12) в (13), который вдвое превышает энергию переходного

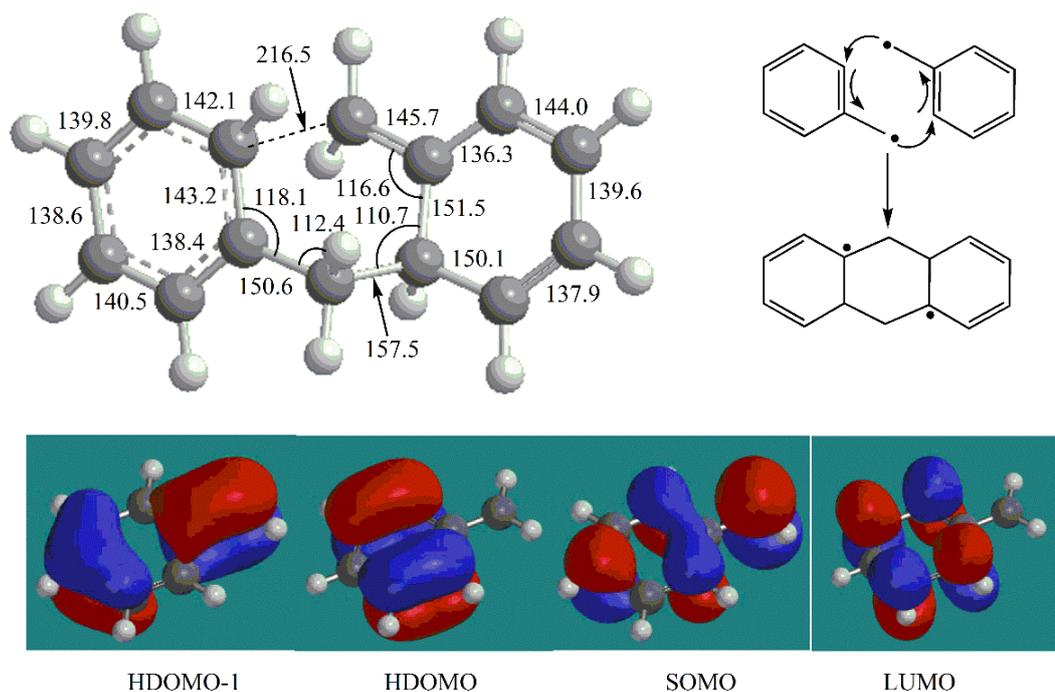


Рисунок 3.11 – Вверху слева: структура переходного состояния реакции циклоприсоединения двух бензил радикалов к триплету 4а,8а,9,10-тетрагидроантрацен ( $C_{14}H_{14}$ , 10). Длины соединений указаны в пм, а углы - в градусах. Вверху справа: схема перераспределения электронов в реакции двух бензил радикалов. Внизу: граничные орбитали, включая низшую незанятую молекулярную орбиталь (LUMO), однократно занятую молекулярную орбиталь (SOMO), высшую дважды занятую молекулярную орбиталь (HDOMO) и HDOMO-1, участвующий в образовании 4а,8а,9,10-тетрагидроантрацена ( $C_{14}H_{14}$ , 10) от двух бензил радиалов посредством циклоприсоединения двух дублетных радикалов

состояния, приводящего к (10) на поверхности триплета. Самый высокий барьер для образования антрацена ( $C_{14}H_{10}$ , p2) в 218 кДж/моль связан с потерей атомарного водорода (15) с образованием конечного продукта антрацена. Этот барьер существенно ниже, чем барьер 312 кДж/моль для отсоединения водорода свободным атомарным водородом из (3), с образованием (4) наиболее благоприятным путем к фенантрону ( $C_{14}H_{10}$ , p1) через  $(1) \rightarrow (2) + H \rightarrow (3) + 2H \rightarrow (4) + H + H_2 \rightarrow (5) + H + H_2 \rightarrow p1 + 2H + H_2$ . Следовательно, образование антрацена ( $C_{14}H_{10}$ , p2) может конкурировать с синтезом фенантрона ( $C_{14}H_{10}$ , p1). На

реакционную способность также влияет конус акцепции бензил радикала, приводящий к начальным столкновительным комплексам (1; с образованием фенантрена) по сравнению с (10; с образованием антрацена) на синглетной и триплетной поверхностях, соответственно. В то время как образование (10) геометрически ограничено из-за характера циклоприсоединения переходного состояния (рисунок 3.11) и продиктовано низкими ударными параметрами, предпочтительный синтез фенантрена ( $C_{14}H_{10}$ , p1) по сравнению с антраценом ( $C_{14}H_{10}$ , p2) с коэффициентами ветвления  $63 \pm 13\%$  и  $37 \pm 7\%$ , соответственно, предполагают, что (1) доступно через более широкий диапазон параметров удара.

Механизмы образования как фенантрена, так и антрацена, начиная с  $C_7H_7 + C_7H_7$ , очень сложны, поскольку включают ряд последовательных реакций:

$C_7H_7 + C_7H_7 \rightarrow C_{14}H_{13}$  (13) + H, (13)  $\rightarrow C_{14}H_{12}$  (14) + H, (14) + H  $\rightarrow C_{14}H_{11}$  (15) + H<sub>2</sub>, (15)  $\rightarrow C_{14}H_{10}$  (p2) + H для антрацена

и  $C_7H_7 + C_7H_7 \rightarrow C_{14}H_{14}$  (1) /  $C_{14}H_3$  (2) + H, [ $C_{14}H_{14}$  (1) + H  $\rightarrow C_{14}H_3$  (2) + H<sub>2</sub>],  $C_{14}H_3$  (2)  $\rightarrow C_{14}H_{12}$  (3) + H,  $C_{14}H_{12}$  (3) + H  $\rightarrow C_{14}H_{11}$  (4) + H<sub>2</sub>, (4)  $\rightarrow C_{14}H_{10}$  (p1) + H для фенантрена.

Система реакции для фенантрена является более сложной [162,164], чем схема, представленная здесь. Следовательно, относительные выходы фенантрена и антрацена контролируются множеством факторов, включая константы скорости всех элементарных реакций, протекающих при определенных условиях и концентрациях атомарного и молекулярного водорода, который может генерироваться или потребляться конкурирующими реакциями, протекающими в системе. Детальные расчеты коэффициентов ветвления каналов продуктов, ведущих к фенантрону или антрацену, будут специфичным для конкретных условий пламени и выходят за рамки настоящего исследования. Существующие модели [162,164] могут быть расширены константами скорости реакций путей образования антрацена, инициируемых на триплетной поверхности. Во входном канале пути к фенантрону рекомбинация двух бензил радикалов протекает по механизму  $C_7H_7 + C_7H_7 \rightarrow C_{14}H_3$  (2) + H, поскольку, если образуется

стабилизированный столкновениями комплекс  $C_{14}H_{14}$  (1), маловероятно, что он разложится мономолекулярно до  $C_{14}H_3$  (2) + H, так как путь диссоциации обратно к  $C_7H_7 + C_7H_7$  более благоприятен, а константа скорости прямого разложения очень мала. Таким образом, сравниваем константу скорости триплетной реакции  $C_7H_7 + C_7H_7 \rightarrow C_{14}H_{13}$  (13) + H с таковой для  $C_7H_7 + C_7H_7 \rightarrow C_{14}H_{13}$  (2) + H [164]. При 1500 К константа скорости для синглетного канала выше, чем для триплетного канала. Среди последующих стадий реакции потери атома водорода из  $C_{14}H_{13}$  и  $C_{14}H_{11}$  очень быстры при соответствующих температурах. Однако, константы скорости отсоединения водорода свободным атомарным водородом значительно выше для пути к антрацену; например, при 1500 К константа скорости для (14) + H (15) + H<sub>2</sub> более чем в 30 раз выше, чем для (3) + H → (4) + H<sub>2</sub>. Таким образом, реакции, следующие за образованием (13) в канале антрацена, заметно быстрее, чем реакции, следующие за образованием (2) в каналах фенантрена, что приводит к увеличению относительного выхода антрацена. Однако невозможно предсказать отношение разветвления фенантрена к антрацену без подробного моделирования, принимая во внимание распределение температуры и давления в реакторе, а также концентрации атомарного водорода и альтернативных отводящих веществ, таких как атомы брома, которые влияют на скорость бимолекулярных реакций.

### 3.3 Выводы к главе 3

В данной главе были раскрыты механизмы и получены кинетические данные для реакций  $C_7H_7 + C_3H_3$ ,  $C_7H_7 + C_7H_7$  с использованием развитых методов теории переходного состояния для оценки критических констант скорости безбарьерных входных и выходных каналов реакции при повышенных температурах ( $1473 \pm 10$  К), что соответствует системам с высокой температурой горения и богатым углеродом околозвездным оболочкам, таким как, например, звезды IRC + 10216. Расчеты подтверждают механизм реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$ , предложенный в более ранней работе Мацуги и Миёси [159], но предлагают уточненные количественные

данные. Анализ полученных массивов данных для реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  кинетических констант показали три различных температурных режима, границы которых зависят от давления. При более низких температурах в реакции преобладает столкновительная стабилизация двух начальных промежуточных соединений, 3-бутинилбензола  $w_1$  и 2,3-бутадиенилбензола  $w_2$ , где образование  $w_1$  является предпочтительным из-за более высокой константы скорости соответствующего входного канала (рисунок 3.8). В промежуточном температурном интервале  $w_1$  и  $w_2$  эффективно разлагаются обратно до реагентов, что приводит к резкому падению зависимой от давления полной константы скорости реакции. В высокотемпературном режиме  $w_1$  и  $w_2$  перестают быть стабильными, и реакция протекает в прямом направлении, без стабилизации интермедиатов  $C_{10}H_{10}$  и с образованием бимолекулярных продуктов. К таковым относятся “быстрые” продукты, образующиеся при непосредственном разрыве связи C-H в  $w_1/w_2$  с образованием изомеров  $C_{10}H_9$   $p_1$ - $p_3$ , состоящих из бензольного кольца с боковой цепью, вместе с атомом водорода, или при разрыве связи C-C с образованием фенил радикала  $C_6H_5$  ( $p_4$ ) +  $i$ - $C_4H_5$ . Более продолжительные пути ведут к предшественникам нафталина, метиленинданил радикалам  $p_9$  и  $p_{10} + H$ , и включают замыкание боковой цепи  $C_4$  на пятичленное кольцо перед потерей атома H. Наиболее вероятные бимолекулярные продукты включают  $p_3 + H$  и  $p_4 + i$ - $C_4H_5$ , за которыми следуют  $p_9 + H$ ,  $p_2 + H$ ,  $p_1 + H$  и  $p_{10} + H$ . Последующие изомеризация и разложение  $p_9$  и  $p_{10}$  ведут к образованию бензофульвена и нафталина, где первый также может перегруппировываться во второй посредством изомеризации с помощью присоединения атома водорода. Важно отметить, что в условиях оболочек звезд АВГ, где давление газа намного меньше 1 Торр, процесс стабилизации начальных комплексов  $w_1$  и  $w_2$  сильно замедлен, что способствует росту выхода двуциклических ПАУ в продуктах реакции.

По сравнению с предыдущими результатами Мацуги и Миёси, настоящие расчеты показывают более сложную температурную зависимость общей константы скорости в пределе высокого давления, а также более высокие относительные выходы  $p_3$  и  $p_4$  по сравнению с  $p_9$ . В связи с этим кинетическая схема образования

нафталина в реакции бензил + пропаргил была обновлена за счет включения каналов  $C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow p3 + H/p4 + i-C_4H_5$  и вторичных каналов  $p3 + H/p4 + i-C_4H_5$ , которые могут производить  $p9 + H$ . Полученные количественные зависимости констант скорости предлагаются для уточненных кинетических моделей образования нафталина и роста ПАУ в околозвездных оболочках звезд АВГ и в пламёнах горения.

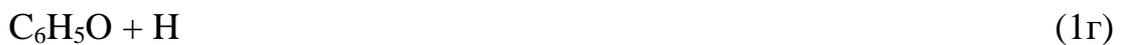
Радикал-радикал рекомбинация двух бензил радикалов с центрами в метиленовой ( $CH_2$ ) части сначала приводит к 1,2-дифенилэтану ( $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ , 1) с последующими потерями водорода и замыканием кольца до фенантрена ( $C_{14}H_{10}$ , p1). Образование антрацена ( $C_{14}H_{10}$ , p2) на триплетной поверхности возбужденного состояния ( $a^3A$ ) начинается через [3+3] циклоприсоединение, формируя переходное состояние с циклическим расположением атомов в шестичленном кольце вместе с обширной реорганизацией  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей путем неадиабатической динамики возбужденного состояния, инициированной однократным столкновением двух радикалов. Эта динамика возбужденного состояния, приводящая в конечном итоге к антрацену ( $C_{14}H_{10}$ , p2), показывает, что образование ПАУ посредством радикал-радикал реакций может происходить не только исключительно на электронных поверхностях основного состояния (синглетных) через рекомбинации дублетных реагентов в их радикальных центрах. Таким образом, образование антрацена ( $C_{14}H_{10}$ , p2) через динамику возбужденного состояния на поверхности триплета посредством циклоприсоединения с участием двух дублетных радикалов приводит к новому пониманию синтеза многокольцевых структур в газовой фазе, расширяя познания происхождения и эволюции углеродистого вещества во Вселенной.

#### Глава 4. Рост полициклических ароматических углеводородов в реакциях $C_5H_5 + CH_3$ и $C_5H_5 + C_9H_7$

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются одним из наиболее распространенных загрязнителей и служат прекурсорами образования сажи [170-174], которая оказывает огромное влияние на окружающую среду и здоровье человека. Человек может вдыхать или употреблять с пищей попавшие в воздух или почву частицы сажи, что приводит к образованию опухолей, врожденных дефектов, различным легочным заболеваниям и другим проблемам со здоровьем. Образование сажи начинается с образования простейших ПАУ, их дальнейшего роста, образования зародышей сажи и их коагуляции [6]. Из-за важности исследования механизмов образования и роста ПАУ они заняли центральное место в современной исследовательской деятельности. Для ПАУ были предложены различные механизмы молекулярного роста, включая НАСА [6,148] (абстракция водорода- присоединение ацетилен), НАВА [6,175] (абстракция водорода-присоединение винилацетилен), РАС [12,176] (фенил присоединение / дегидроциклизация) и др. Эти механизмы обычно включают повторяющиеся последовательности из двух основных стадий: отщепление атома Н, активирующее ароматическую молекулу, за которым следует присоединение углеводорода с закрытой оболочкой к ароматическому радикалу, что приводит к образованию (одного) дополнительного кольца (колец) посредством циклизации и ароматизации. Однако возможен альтернативный сценарий роста за счет рекомбинации двух радикалов, особенно если такие радикалы являются долгоживущими за счет их резонансной стабилизации. Помимо пропаргила  $C_3H_3$  и аллила  $C_3H_5$ , предполагается, что в росте ПАУ существенную роль играет пятичленный циклопентадиенильный радикал  $C_5H_5$  и его более крупные аналоги [174,177].

Как показано на рисунке 4.1, некоторые из различных путей, существующих для образования резонансно стабилизированного циклопентадиенил радикала в зонах горения, связаны с окислением первого ароматического кольца — бензола

(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Таатъес и др. [178] исследовали коэффициенты разветвления продуктов реакции между бензолом и O(<sup>3</sup>P) в диапазоне температур 300–1000 К при давлениях 1–10 Торр с использованием импульсного лазерного фотолиза в реакторе с медленным потоком и мультиплексной химической кинетики с использованием фотоионизационного масс-спектрометра. Они идентифицировали следующие каналы продукта,



образующие циклопентадиенильный радикал (1а) с коэффициентом разветвления менее 3% для всех испытанных условий (700–900 К, 4 и 10 Торр), фенол (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) (1б), который обычно является преобладающим соединением со степенью разветвленности 33–58%, циклопентадиена (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) (1в) и феноксирадикала (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O) (1г), степени разветвленности которых близки и варьируют в пределах 21–33 % и 18–33 % соответственно. Реакции бензола с радикалами OH и CH<sub>3</sub> и атомом водорода



приводят к образованию фенил радикала (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [179,180], который может реагировать с атомарным кислородом, O<sub>2</sub> и/или циклопентадиеном (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) с образованием радикала C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>:



Образовавшийся в реакции (1б) фенол может также разлагаться на феноксирадикал и циклопентадиен или реагировать с атомарным водородом с образованием бензола. Циклопентадиен также может образовывать циклопентадиенил посредством термического разложения или реакции с атомом

водорода. Известно [181], что распад феноксирадикала производит циклопентадиенил и СО.

Как видно из схемы реакции, представленной на рисунке 4.1, несколько путей из бензола  $C_6H_6$  приводят к образованию  $C_5H_5$ . Было предложено несколько вариантов [183,184,185] для превращения резонансно-стабилизированного циклопентадиенил радикала в ароматические соединения. При димеризации  $C_5H_5$  может образовываться нафталин ( $C_{10}H_8$ ) [183]. На рисунке 4.1 показаны два пути образования бензола из циклопентадиенил радикала: первый – через реакцию с метилом (7а), второй – через изомеризацию фульвена ( $C_5H_4CH_2$ ) в бензол с участием водорода (8).

Реакция циклопентадиенил и метил радикалов была рассмотрена в нескольких работах [183,184,185]. Москалёва и др. [184] исследовали поверхность потенциальной энергии (ППЭ) реакции (7) с помощью *ab initio* G2M(rcc,MP2) и V3LYP/6-311G(d,p) методов. Они обнаружили несколько путей реакции, ведущих к образованию фульвена. Шарма и др. [185] рассчитали константы скорости с пределом высокого давления, используя теорию РРKM-ОКУ и термодинамические параметры, полученные при использовании квантово-химических расчетов уровня CBS-QB3 для системы  $c-C_5H_5 + CH_3$ . Они идентифицировали каналы продукта как  $C_5H_4CH_2 + H_2$  и  $R_i + H$ , где  $R_i$  — различные изомеры радикала  $C_6H_7$ . Ранее Мелиус и др. [183] также обнаружили пути реакций, приводящие к образованию фульвена и различных изомеров  $C_6H_7$ , с использованием методов ВАС-MP4 и ВАС-MP2. Хотя известно, что реакция  $C_5H_5 + CH_3$  потенциально может привести к бензолу и фульвену, где последний может изомеризоваться в бензол [186,187], вторичные реакции распада радикалов  $C_6H_7$ , преобладающих первичных продуктов реакции еще недостаточно изучены с использованием современных методов квантовой химии и теоретической кинетики.



В частности также, долгое время считалось, что рекомбинация двух циклопентаденильных радикалов является источником нафталина в условиях высоких температур, схожих с горением, в результате реакции  $C_5H_5 + C_5H_5 \rightarrow C_{10}H_8 + H_2/2H$ . Мелиус и его коллеги [183] были первыми, кто теоретически исследовал поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для реакции  $C_5H_5 + C_5H_5$ , и они пришли к выводу, что нафталин может образовываться в результате последовательного процесса, включающего потерю атома Н из исходного комплекса  $C_5H_5-C_5H_5$  с образованием 9-Н-фульвален радикал ( $C_5H_5-C_5H_4$ ) с последующей изомеризацией этого радикала по спираповому механизму и завершённой потерей ещё одного атома Н с образованием нафталина. О подробном изучении путей изомеризации и диссоциации 9-Н-фульваленильного радикала сообщили Кислов и Мебель [188], которые исследовали не только путь спираповой изомеризации, но и каналы распада на фульвален и азулен, а также путь миграции метилена, формирующего азуленовое ядро в  $C_{10}H_9$  в реакции к нафталину. Кислов и Мебель также рассчитали константы скорости элементарных стадий реакции в пределе высокого давления и пришли к выводу, что нафталин должен быть основным продуктом разложения 9-Н-фульваленила при низких температурах ( $T < 1000$  К), тогда как при более высоких температурах преобладающим продуктом является фульвален, в то время как нафталин и азулен являются второстепенными продуктами. Позже Мебель и Кислов [189] изучили ППЭ  $C_{10}H_{10}$ , связанную с реакцией  $C_5H_5 + C_5H_5$ , и показали, что отщепление  $H_2$  от  $C_{10}H_{10}$  не является конкурентоспособным, и исходный комплекс  $C_5H_5-C_5H_5$ , скорее всего, распадается на 9-Н-фульваленил + Н. Впоследствии Каваллотти и Полино [190] повторно рассмотрели реакцию  $C_5H_5 + C_5H_5$  и обнаружили, что потенциальные продукты включают не только 9-Н-фульваленил, но также 1-Н- и 2-Н-фульваленильные радикалы, а также 1-Н- и 2-Н-азулилы. Они использовали подход основного уравнения Райса-Рамспегера-Касселя-Маркуса (РРKM-ОКУ) вместе с теорией вариационного переходного состояния (VTST) для безбарьерных каналов чтобы найти зависимости констант скоростей от температуры и давления, и пришли к выводу, что как Н-фульваленил, так и Н-азулильные каналы продукта являются конкурентоспособными, при этом

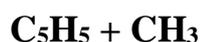
азулильный канал доминирует над фульваленильным путем до 1450 К. Наконец, недавно было предоставлено наиболее подробное теоретическое описание констант скорости реакции  $C_5H_5 + C_5H_5$  и последующего разложения ее первичных радикальных продуктов  $C_{10}H_9$ . Грин с коллегами [191] пришли к выводу о важной роли стабилизации соединений  $C_{10}H_{10}$  при столкновении, особенно при низких и средних температурах, за которой следует отщепление H другими радикалами, приводящее к образованию соединений  $C_{10}H_9$  и их дальнейшему разложению на нафталин, фульвален, азулен.

Хотя механизм и константы скорости реакции  $C_5H_5 + C_5H_5$  в настоящее время достаточно хорошо установлены, мало что известно об аналогичных реакциях с участием более крупных частиц ПАУ, содержащих  $\pi$ -радикал в пятичленном кольце. Например, аналогичный механизм, включающий перегруппировку продукта рекомбинации инденила с циклопентаденилом, был предложен Мариновым и коллегами для объяснения образования фенантрена в пламени *n*-бутана и этилена [177]. Однако, ППЭ для реакции инденил  $C_9H_7 +$  циклопентаденил никогда не изучался теоретически. Изучение реакций  $C_9H_7 + C_5H_5$  и, в конечном счете,  $C_9H_7 + C_9H_7$  поможет понять, как на механизм и кинетику рекомбинации двух пятичленных кольцевых радикалов влияет присутствие дополнительных шестичленных циклов, и, следовательно, расширить результаты для реакции  $C_5H_5 + C_5H_5$  к кинетическим моделям роста более крупных ПАУ.

В диссертационной работе проведено теоретическое исследование, направленное на уточнение энергий и молекулярных параметров частиц  $C_6H_7$  на современном уровне теории, составлении путей образования бензола и фульвена и расчете констант скорости разложения  $C_6H_7$  в интервале температур 300-2500 К и давлениях 0,03-100 атм. Затем вычисленные константы скорости реакции  $C_5H_5 + CH_3 \rightarrow C_6H_7 + H$  и реакции диссоциации  $C_6H_7$  объединяются для прогнозирования относительных выходов бензола и фульвен при различных условиях горения. В последующем рассматривается более сложная система рекомбинации двух пятичленных колец на примере инденил + циклопентаденил. В частности, учитываются потери H из исходного комплекса  $C_9H_7-C_5H_5$ , а затем исследуются

пути изомеризации и разложения радикалов  $C_{14}H_{11}$  и вычисляются константы скорости этих путей в зависимости от температуры и давления, используя подход РРKM-ОКУ.

#### 4.1 Поверхность потенциальной энергии и константы скорости реакции



На рисунке 4.2 показан профиль поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для реакции между циклопентадиенилом и метилом, а также приведены относительные энергии локальных минимумов и переходных состояний только для наиболее важных каналов. Все относительные энергии даны по отношению к исходным реагентам  $C_5H_5 + CH_3$ . Первая стадия представляет собой безбарьерную рекомбинацию циклопентадиенильного и метильного радикалов с образованием 5-метил-1,3-циклопентадиена ( $C_5H_5CH_3-5$ ), одного из трех изомеров метилциклопентадиена, энергия которого на 70,4 ккал/моль меньше, чем у реагентов. Переходы к двум другим изомерам возможны за счет миграции атома Н. Вслед за Шармой и Грином [185] в исследовании обнаружено, что сдвиг атома Н из ипсо- в орто-положение приводит к образованию 1-метил-1,3-циклопентадиена ( $C_5H_5CH_3-1$ ) с относительной энергией -73,3 ккал/моль.

Еще один сдвиг водорода из орто- в метаположение приводит к образованию еще одного изомера – 2-метил-1,3-циклопентадиена ( $C_5H_5CH_3-2$ ) с примерно равной относительной энергией -73,5 ккал/моль. Переходы между тремя изомерами требуют преодоления барьеров 24,5 и 27,4 ккал/моль (при TS11) и 27,8 и 28,0 ккал/моль (при TS12) в прямом и обратном направлениях, соответственно. На основании того факта, что три комплекса имеют очень близкие энергии основного состояния, колебательные и вращательные параметры, Шарма и Грин [185] пришли к выводу, что распространенность трех изомеров, образующихся в реакции, должна быть одинаковой. Следующей стадией реакции является отщепление атома Н. Отщепление водорода от пятичленного углеродного кольца



эндотермично, чем пути реакции, рассмотренные выше. Поэтому этот канал был исключен из дальнейшего рассмотрения. Изомеры  $C_6H_7$ , образующиеся после отщепления H, служат воротами для образования фульвена по двум основным механизмам. Прямым является явное отщепление H из группы  $CH_3$  в  $C_5H_4CH_3$  или из орто- и метаположений в  $C_5H_5CH_2-1$  и  $C_5H_5CH_2-2$  соответственно. Реакции  $C_5H_4CH_3 \rightarrow C_5H_4CH_2 + H$  и  $C_5H_5CH_2-1 \rightarrow C_5H_4CH_2 + H$  не имеют выходных барьеров на уровне теории B2PLYPD3, поэтому для расчета их коэффициентов скоростей использовалась вариационная теория переходных состояний (VTST) [192]. Расчеты показали наличие максимумов вдоль пути с минимальной энергией взаимодействия как для  $C_5H_4CH_3 \rightarrow C_5H_4CH_2 + H$ , так и для  $C_5H_5CH_2-1 \rightarrow C_5H_4CH_2 + H$  соответственно, расположенных на 0,8 и 3,2 ккал/моль выше продуктов. Тем не менее, все рассчитанные структуры вдоль данных путей рассматривались как кандидаты на VTST расчеты методом РРKM-ОКУ. Также, реакция  $C_5H_5CH_2-2 \rightarrow C_5H_4CH_2 + H$  имеет барьер 45,2 ккал/моль (3,1 ккал/моль для добавления H в обратном направлении).  $C_5H_5CH_2-1$  и  $C_5H_5CH_2-2$  могут взаимно превращаться друг в друга через TS7, при этом высота барьера для сдвига H из орто- в метаположение составляет 34,1 ккал/моль (28,8 ккал/моль в обратном направлении). Непрямой путь к фульвену проходит через изомер  $C_5H_5CH_2-5$ , который может быть образован из  $C_5H_5CH_2-1$  или  $C_5H_4CH_3$ . Барьер 38,6 ккал/моль для миграции водорода из орто- в ипсо-положение  $C_5H_5CH_2-1 \rightarrow C_5H_5CH_2-5$  на 14,1 ккал/моль ниже, чем барьер 52,7 ккал/моль для сдвига H из группы  $CH_3$  в ипсо-положение,  $C_5H_4CH_3 \rightarrow C_5H_5CH_2-5$ . За этими сдвигами H может следовать окончательное удаление H,  $C_5H_5CH_2-5 \rightarrow C_5H_4CH_2 + H$ , через барьер 31,5 ккал/моль (5,0 ккал/моль для обратного присоединения H). Изомер  $C_5H_5CH_2-5$  является точкой разветвления, где начинается путь к бензолу. Следующей структурой на этом пути является бициклический изомер  $C_5H_5CH_2(re)$  с относительной энергией 31,5 ккал/моль, что близко к энергии его предшественника  $C_5H_5CH_2-5$ , равной 29,6 ккал/моль.

Полученные данные в результате исследования поверхности потенциальной энергии были использованы для расчетов констант скорости реакции циклопентадиенила и метила. Сначала рассматривались реакции  $C_5H_4CH_3 \rightarrow$

фульвен + Н и  $C_5H_4CH_3 \rightarrow$  бензол + Н, а также константы скорости образования продуктов в условиях горения. Константы скорости первой реакции в диапазоне температур 500–2500 К при давлениях 100, 10, 1 и 0,01 атм показаны на рисунке 4.3А. Из-за высоких барьеров при TS5 и TS1 и относительно высокой энергии фульвена, который может образовываться непосредственно через вариационный TS6, расчетные константы скорости практически одинаковы при всех давлениях и практически пренебрежимо малы в диапазоне температур 500–1000 К. При 1000 К константы начинают расходиться, но остаются низкими до тех пор, пока температура не поднимется до 1500–1600 К. Прогнозируется, что спад констант скорости зависит от давления, наибольшие отклонения константы скорости при 0,01 и 10 атм от значения в пределах высоких давлений составляют коэффициенты 32,3 и 2,6 соответственно. Константы скорости реакции  $C_5H_4CH_3 \rightarrow$  бензол, показанные на рисунке 4.3Б, демонстрируют другое поведение. В отличие от предыдущей реакции, значения имеют тенденцию сходиться с повышением температуры, и только при высоких температурах образование бензола становится конкурентным с образованием фульвена. Для образования фульвена и бензола из  $C_5H_5CH_2-1$ , как видно на рисунках 4.3В и Г, зависимость констант скорости от давления и температуры качественно подобна таковой для диссоциации  $C_5H_4CH_3$ . Тем не менее имеются существенные количественные различия: из-за большей на 7,3 ккал/моль энергии реагента и меньшей энергии барьера при TS8 по сравнению с TS5,  $C_5H_5CH_2-1 \rightarrow$  фульвен + Н и  $C_5H_5CH_2-1 \rightarrow$  бензол + Н константы скорости реакции на 1–3 порядка выше. Последний в списке промежуточных соединений  $C_6H_7$ ,  $C_5H_5CH_2-2$ , имеет еще более высокую энергию. Но прямого пути к бензолу нет, только через  $C_5H_5CH_2-1$ , а прямой процесс отщепления Н с образованием фульвена обладает достаточно высоким барьером при TS10. Эти факторы объясняют более низкие при определенных условиях константы скорости (рисунки 4.3Д и Е) для каналов разложения  $C_5H_5CH_2-2$  по сравнению с таковыми для реакций  $C_5H_5CH_2-1 \rightarrow$  фульвен/бензол + Н. Расчеты также обеспечивают константы скорости изомеризации фульвена в бензол с участием водорода, о которых ранее сообщали Джаспер и Хансен [193] с использованием аналогичных расчетов РРКМ-

ОКУ, но с QCISD(T)/CBS//M06-2X/6-311++G(d,p). В таблице 4.1 показаны два набора констант скорости при 1 атм. Как видно, полученные значения в 1,9–2,7 раза ниже, чем в работе Джаспера и Хансена. В обоих исследованиях учитывались значительные вариационные эффекты и довольно небольшие туннельные поправки, рассчитанные с использованием асимметричного метода Эккарта для стадий реакции присоединения Н. Помимо использования немного отличающихся энергий и частот колебаний B2PLYPD3 вместо тех, что были получены в расчетах M06-2X/6-311++G(d,p), различие может также возникать из-за того, что Джаспер и Хансен использовали криволинейные координаты для представляют гармонические частоты вдали от седловой точки. В их работе расчеты криволинейных координат дали коэффициенты скорости на 10–90%

Таблица 4.1 – Константы скорости (см<sup>3</sup>/с) Н-изомеризации фульвена в бензол

	500 K	700 K	900 K	1100 K	1300 K	1500 K	1700 K
Текущее исследование	1.57× 10 <sup>-13</sup>	1.28× 10 <sup>-12</sup>	6.79× 10 <sup>-12</sup>	2.07× 10 <sup>-11</sup>	3.83× 10 <sup>-11</sup>	5.24× 10 <sup>-11</sup>	6.11× 10 <sup>-11</sup>
Джаспер и Хансен [193]	3.04× 10 <sup>-13</sup>	3.11× 10 <sup>-12</sup>	1.81× 10 <sup>-11</sup>	4.75× 10 <sup>-11</sup>	8.10× 10 <sup>-11</sup>	1.06× 10 <sup>-10</sup>	1.19× 10 <sup>-10</sup>

выше, чем коэффициенты расчетов декартовых координат, поскольку ожидается, что криволинейные координаты лучше описывают низкочастотные изгибные моды с участием атома Н реагента. На основании результатов Шармы и Грина [185] для реакции  $C_5H_5 + CH_3 \rightarrow C_5H_5CH_2-1/C_5H_5CH_2-2/C_5H_4CH_3 + H$  можно найти общие константы скорости образования фульвена и бензола,  $C_5H_5 + CH_3 \rightarrow$  фульвен + 2Н и  $C_5H_5 + CH_3 \rightarrow$  бензол + 2Н. Для этого использовалась комбинированная кинетическая схема, представленную на рисунке 4.4. Следует отметить, что текущий подход не учитывает возможные реакции продуктов или интермедиатов с атомами водорода или другими молекулами, которые могут присутствовать в реагирующей среде или производиться в ходе других реакций, не включенных в

данную схему. Формирование различных видов  $C_6H_7$  ( $C_5H_5CH_2-1$  или  $C_5H_5CH_2-2$ , или  $C_5H_4CH_3$ ) может быть достигнуто либо посредством прямого механизма с пропуском предшествующих лунок  $C_6H_8$ , либо предварительной стабилизацией одной из структур  $C_5H_5CH_3-1/C_5H_5CH_3-2/C_5H_5CH_3-5$  (объединены под общим названием  $C_5H_5CH_3$ ) с последующим их термическим разложением.

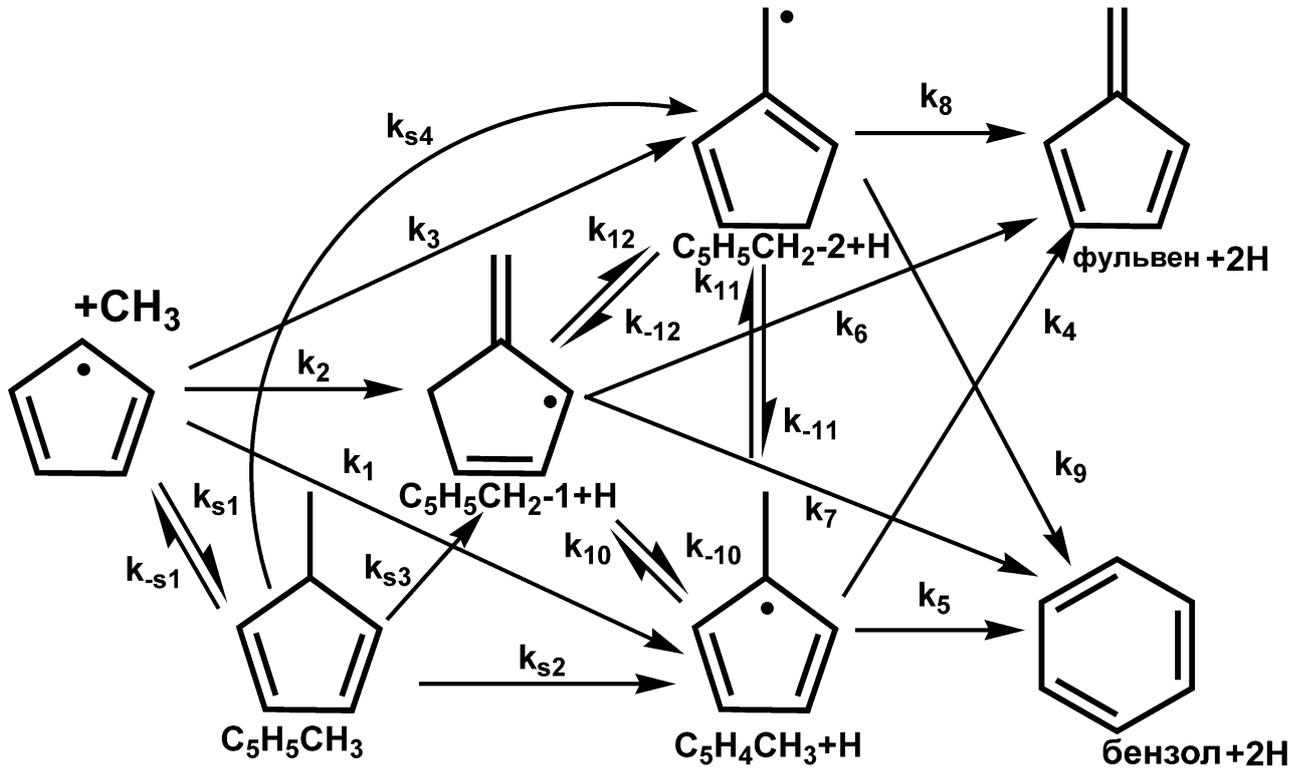


Рисунок 4.4 – Комбинированная кинетическая схема реакции  $C_5H_5 + CH_3$  и вторичных диссоциаций основных комплексов  $C_6H_7$

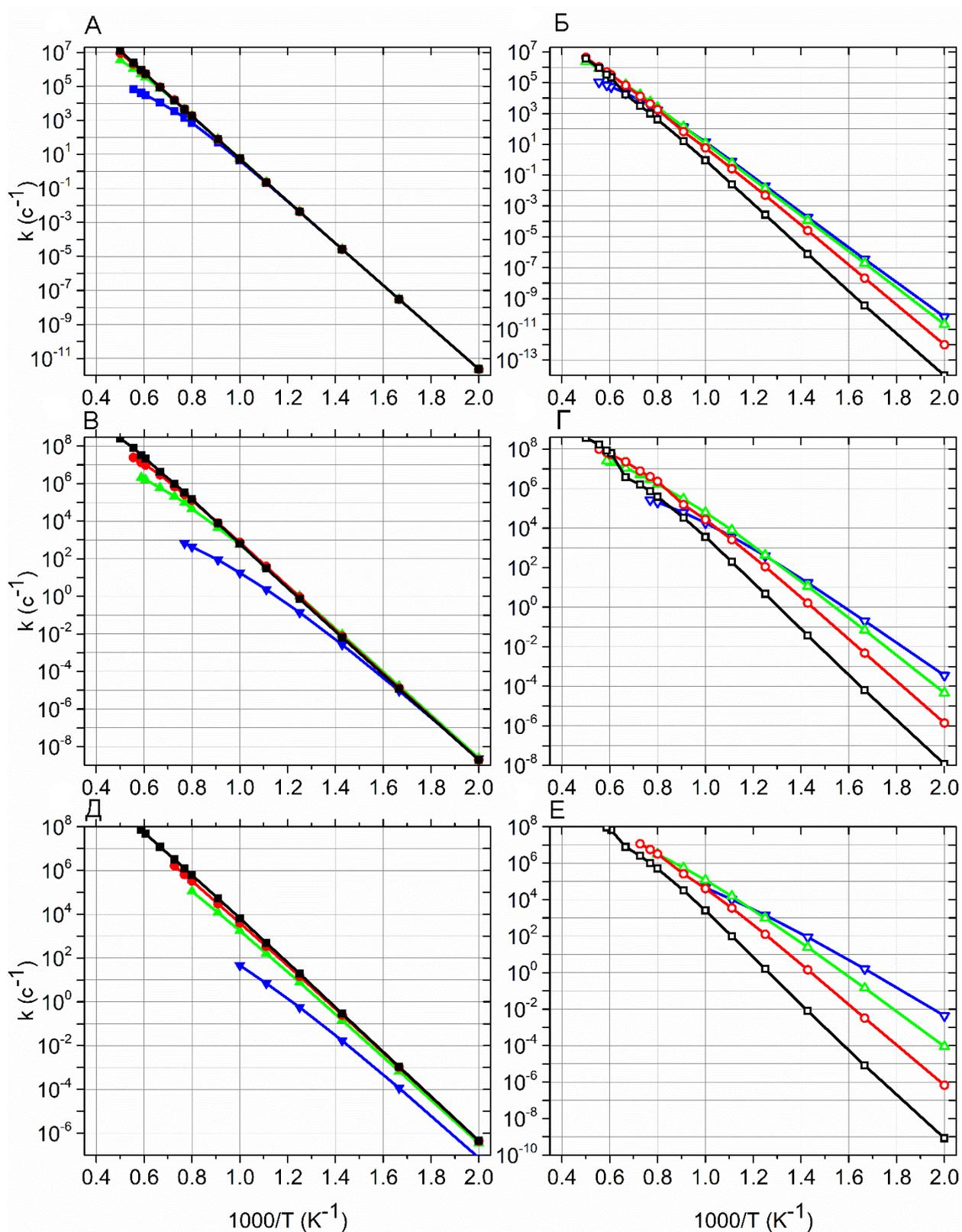


Рисунок 4.3 – Константы скорости для изомеризаций  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$  (А) /  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2-1$  (В) /  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2-2$  (Д)  $\rightarrow$  фульвен + Н и  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$  (Б) /  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2-1$  (Г) /  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2-2$  (Е)  $\rightarrow$  бензол + Н при различных давлениях: синие линии для 0,01 атм, зеленые для 1 атм, красные для 10 атм, черные для 100 атм

Константы скорости были пересчитаны здесь в рамках подхода РРКМ-ОКУ с использованием обновленной энергетике, полученной на уровне CCSD(T)-F12 и частотах колебаний B2PLYPD3. Для безбарьерных стадий реакции, включая начальную ассоциацию  $C_5H_5 + CH_3$  и различные потери H, были приняты предельные константы скорости высокого давления, рассчитанные Шармой и Грином [185] с использованием теории переходного состояния с варьируемой координатой реакции (VRC-TST). В диссертации расчеты MESS выполнялись с использованием теории фазового пространства [92], чтобы подогнать константы скоростей этих безбарьерных реакций к значениям Шармы и Грина. У всех рассматриваемых давлений есть две общие черты. Во-первых, при температурах ниже 1100 К время, необходимое для достижения стационарных условий, является чрезмерным, и, следовательно, константы скорости для объединенных первичных и вторичных реакций не имеют физического смысла. Во-вторых, среди первичных продуктов  $C_5H_5CH_2-1$ ,  $C_5H_5CH_2-2$  и  $C_5H_4CH_3$  последний всегда преобладает над реакцией  $C_5H_5 + CH_3$ , степень разветвленности которой превышает 99%. При низком давлении 0,01 атм обе константы скорости образования фульвена и бензола монотонно растут с температурой, причем образование бензола опережает образование фульвена из-за более низкого критического барьера при TS5 (54,1 ккал/моль) по сравнению с энергией фульвена (56,1 ккал/моль). В то же время относительный выход бензола снижается при более высоких температурах, поскольку пути образования фульвена более благоприятны с энтропийной точки зрения. Случай высокого давления 100 атм совершенно иной и характеризуется несколькими ярко выраженными экстремумами. Поскольку реакция проходит преимущественно через структуру  $C_5H_4CH_3$ , разумно искать корни такого поведения в константах скорости стадий реакции с участием этого промежуточного соединения (рисунок 4.5). Первый поворотный момент — 1250 К, когда относительный выход бензола начинает быстро уменьшаться, а фульвена — увеличиваться. При этой температуре реакция  $C_5H_4CH_3 \rightarrow C_5H_5CH_2-2$  опережает стадию  $C_5H_4CH_3 \rightarrow C_5H_5CH_2-5$ , что способствует образованию фульвена за счет образования бензола, поскольку термализованная структура  $C_5H_5CH_2-2$  в основном

распадается до фульвена, в отличие от  $C_5H_5CH_2-5$ . На втором экстремуме, 1500 К, можно было наблюдать обратную тенденцию; константа скорости фульвена начинает падать, тогда как константа скорости бензола начинает увеличиваться. Это изменение связано с потерей стабильности  $C_5H_5CH_2-5$ . Как было сказано выше, эта яма имеет решающее значение для исхода реакции, так как находится на пересечении путей к продуктам. Без термализации этой структуры путь с пропуском скважины к бензолу более предпочтителен, чем путь из термализованного изомера  $C_5H_5CH_2-5$ . Выше 1700 К постоянный рост скорости образования фульвена снова начинает превосходить рост бензола из-за более широкого разнообразия различных путей образования фульвена посредством прямого отщепления Н или посредством предшествующих сдвигов Н и их энтропийного предпочтения по сравнению с единственным путем расширения кольца до бензола. Случаи умеренных давлений 1 и 10 атм очень похожи и характеризуются небольшими отклонениями от монотонного поведения. Главной особенностью этих давлений является то, что фульвен и бензол меняются ролями в качестве преобладающих продуктов при температурах около 1600 К.

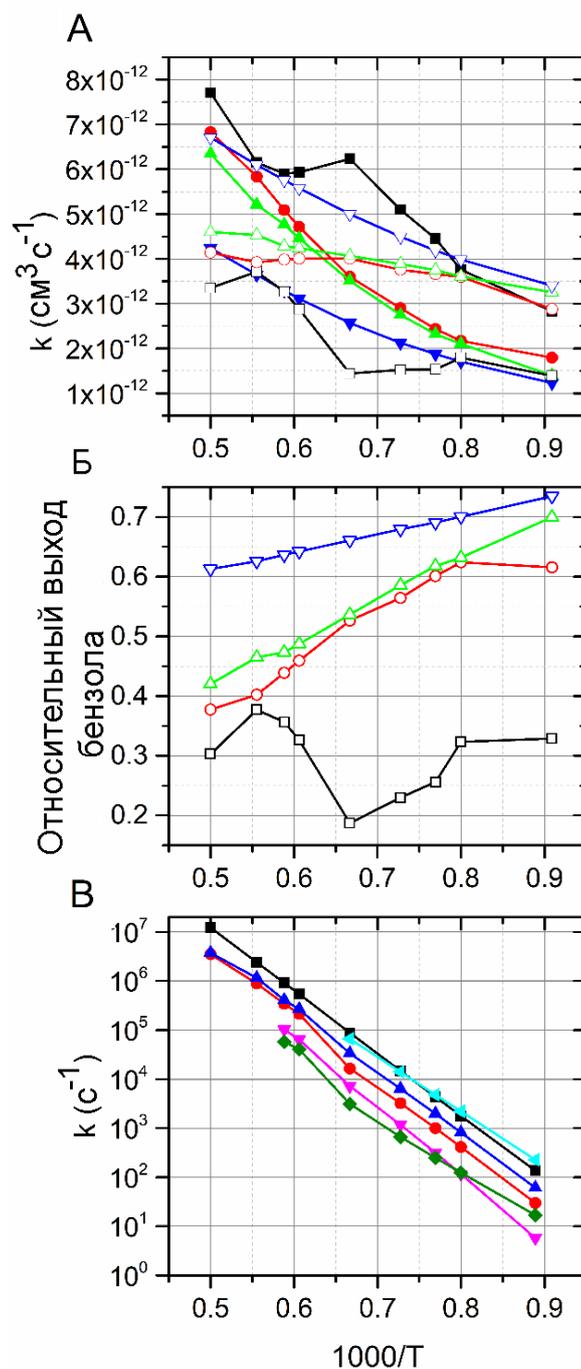
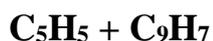


Рисунок 4.5 – (А) Константы скорости образования фульвена (полные символы) и бензола при различных давлениях: 0,01 атм - синий; 1 атм - зеленый; 10 атм - красный; 100 атм - черный; (Б) Относительные выходы бензола при различных давлениях; (В) Константы скорости реакции различных стадий:  $C_5H_4CH_3 \rightarrow$  фульвен + Н, черный;  $C_5H_4CH_3 \rightarrow$  бензол + Н, красный;  $C_5H_4CH_3 \rightarrow C_6H_6H$ , зеленый;  $C_5H_4CH_3 \rightarrow C_5H_5CH_2-1$ , синий;  $C_5H_4CH_3 \rightarrow C_5H_5CH_2-2$ , розовый;  $C_5H_4CH_3 \rightarrow C_5H_5CH_2-5$ , голубой

## 4.2 Поверхность потенциальной энергии и константы скорости реакции



На рисунке 4.6 показаны различные пути реакции рекомбинации инденил и циклопентаденил радикалов с последующей потерей атома водорода, последующей изомеризацией и распадом радикалов  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}$ . Рекомбинация инденила и циклопентаденила приводит к образованию комплекса  $\text{C}_9\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_5$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ ) с новой связью С-С, соединяющей два пятичленных кольца. Энергия, выделяемая в результате этого процесса ассоциации, составляет 52,5 ккал/моль. Далее отщепление атома водорода от пятичленных колец циклопентаденильной или инденильной частей комплекса приводит к образованию изомеров  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}$  w1 и ww1, энергии которых на 75,2 и 74,2 ккал/моль выше энергии комплекса  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ , соответственно. Таким образом, реакции  $\text{C}_9\text{H}_7 + \text{C}_5\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{11}$  (w1/ww1) + H предсказываются эндотермическими на 22,7/21,7 ккал/моль. Для сравнения, прототип реакции  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_9$  (9-Н-фульваленил) + H, как было рассчитано ранее, имеет аналогичную эндотермичность, 23,3 ккал/моль [188,189]. Атом водорода может быть отщеплен от ( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}$ ) радикалов w1 и ww1 с образованием бензофульвалена P4f с потерями энергии 39,2 и 40,2 ккал/моль соответственно, преодолевая несколько более высокие барьеры 41,4 и 43,3 ккал/моль. Таким образом, с учетом обратных реакций присоединения атома Н к P4f расчетные барьеры образования w1 и ww1 составляют 2,2 и 3,1 ккал/моль соответственно. Далее рассматриваются альтернативные пути изомеризации и диссоциации w1, которые аналогичны азуленовому и спирановому путям, изученным ранее для 9-Н-фульвенила [188]. В частности, по спирановому пути w1 перестраивается в w2-1 с образованием трехчленного кольца между двумя пятичленными кольцами, преодолевая барьер 16,9 ккал/моль. Затем промежуточное соединение w2-1 изомеризуется в структуру спирана w3-1 через барьер 17,4 ккал/моль за счет расширения пятичленного кольца инденильной части и трехчленного кольца до шестичленного кольца.

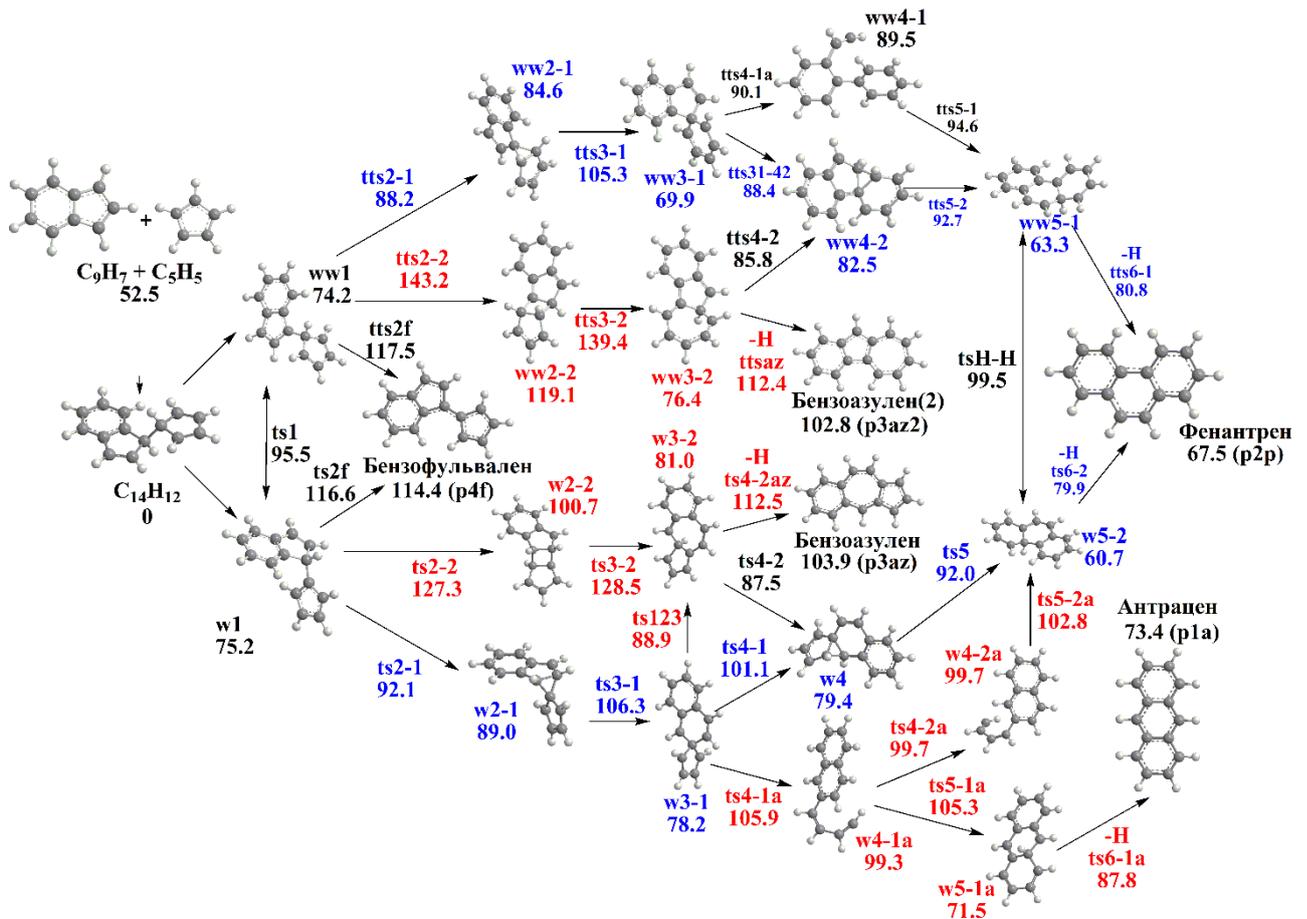


Рисунок 4.6 – Схема изомеризаций реакции при ассоциации  $C_5H_5 + C_9H_7$ .

Относительные энергии реагентов, продуктов, промежуточных и переходных состояний выражены в ккал/моль

На последующем шаге  $w_3-1$  перестраивается в  $w_4$ , образуя еще одно трехчленное кольцо между пяти- и шестичленными кольцами, после чего происходит расширение соседних пяти- и трехчленных колец до шестичленного кольца образование фенантренового ядра в  $w_5-2$  с барьерами для стадий реакции  $w_3-1 \rightarrow w_4$  и  $w_4 \rightarrow w_5-2$  22,9 и 12,6 ккал/моль соответственно. Наконец, потеря H из  $w_5-2$  приводит к тому, что фенантреновый продукт P2p преодолевает барьер в 19,2 ккал/моль. Путь от  $w_1$  к фенантрону  $w_1 \rightarrow w_2-1 \rightarrow w_3-1 \rightarrow w_4 \rightarrow w_5-2 \rightarrow P2p + H$  оказывается наиболее энергетически выгодным для перегруппировки и распада  $w_1$  как наивысшего барьера (для  $w_2-1 \rightarrow w_3-1$  стадия) лежит только на 31,2 ккал/моль выше  $w_1$ , а образование фенантрена в целом является экзотермическим на 7,7

ккал/моль. Эти значения аналогичны разложению 9-Н-фульваленила до нафталина + Н по аналогичному спирановому пути, где самый высокий барьер и экзотермичность реакции были рассчитаны как 30,7 и 8,6 ккал/моль соответственно [188]. Альтернативный путь от w3-1 до w4-1a включает раскрытие пятичленного цикла через барьер 27,7 ккал/моль; промежуточное соединение w4-1a имеет два конденсированных шестичленных кольца и присоединенную боковую цепь СНСНСН. Боковая цепь в w4-1a может образовывать дополнительное шестичленное кольцо, образуя таким образом фенантреновое ядро в w5-2 (через метастабильный промежуточный продукт w4-2a) или антраценовое ядро в w5-1a. Последний легко теряет атом Н с образованием антрацена P1a через барьер 16,3 ккал/моль; антрацен на 5,9 ккал/моль менее стабилен, чем фенантрен, что близко к экспериментальной разнице их энтальпий образования 4,7 ккал/моль. Барьеры по отношению к w4-1a для образования фенантренового и антраценового ядер составляют всего 3,5 и 6,3 ккал/моль соответственно. Тем не менее путь w1 → w2-1 → w3-1 → w4 → w5-2 → P2p + Н к фенантрону энергетически более выгоден, чем путь w1 → w2-1 → w3-1 → w4-1a → w4-2a → w5-2 → P2p + Н и w1 → w2-1 → w3-1 → w4-1a → w5-1a → P1a + Н пути к фенантрону и антрацену соответственно из-за более высокого барьера для w3-1 → w4-1a как по сравнению с w3-1 → w4. Ветвление между фенантроном и антраценом будет зависеть от разницы в высоте барьера и статистической сумме переходного состояния для элементарных стадий реакции w4-1a (→ w4-2a) → w5-2 и w4-1a → w5-1a.

Альтернативный канал реакции, происходящий от w1, аналогичен азуленовому пути для 9-Н-фульваленила [188]. В ходе этого пути сначала образуется четырехчленное кольцо между двумя пятичленными кольцами (w1 → w2-2) через высокий барьер. 52,1 ккал/моль. На следующем этапе это четырехчленное кольцо соединяется с пятичленным кольцом бывшего инденильного фрагмента (w2-2 → w3-2) через барьер 27,9 ккал/моль с образованием бензоазуленового ядра и потерей атома Н. (w3-2 → P3az + Н) дает изомер бензоазулена с шестичленным кольцом, присоединенным к семичленному

кольцу. Последовательность  $w1 \rightarrow w2-2 \rightarrow w3-2 \rightarrow P3az + H$  эндотермична на 28,7 ккал/моль и контролируется высокими барьерами для стадий  $w1 \rightarrow w2-2$  и  $w2-2 \rightarrow w3-2$  с соответствующими состояниями перехода на 52,1 и 53,4 ккал/моль выше  $w1$  соответственно. Следовательно, образование бензоазулена  $P3az$  не ожидается благоприятным. Кроме того, интермедиат  $w3-2$  с бензоауленовым ядром может легко перегруппироваться в  $w3-1$  и  $w4$  через низкие барьеры 7,9 и 6,5 ккал/моль, чтобы вернуть реакционный поток на спиранный путь, тогда как барьер потери  $H$  из  $w3-2$  составляет выше, 31,5 ккал/моль. Суммируя все пути, начиная с  $w1$ , можно заключить, что пути, ведущие к фенантрону, являются энергетически предпочтительными, а прямое, одностадийное образование бензофульвалена  $P4f$  благоприятствует энтропийному фактору.

Теперь обратим внимание на пути перегруппировки и разложения  $ww1$ , который образуется в результате потери  $H$  из инденильного фрагмента в комплексе  $C_{14}H_{12}$ . Наиболее энергетически выгодный путь, протекающий по спирановому механизму,  $ww1 \rightarrow ww2-1 \rightarrow ww3-1 \rightarrow ww4-2 \rightarrow ww5-1 \rightarrow P2p + H$ , приводит к образованию фенантрона с самым высоким барьером для пути  $ww2-1 \rightarrow$  ступень  $ww3-1$  находится на 30,1 ккал/моль выше  $ww1$ . Разновидность этого пути, включающая раскрытие пятичленного кольца в  $ww3-1$ ,  $ww3-1 \rightarrow ww4-1 \rightarrow ww5-1$ , имеет несколько более высокие барьеры, чем барьеры для  $ww3-1 \rightarrow ww4-2 \rightarrow ww5-1$ . Примечательно, что в отличие от раскрытия цикла в  $w3-1$  с последующим замыканием шестичленного цикла в  $w4-1a$ , аналогичные процессы, идущие от  $ww3-1$ , могут привести только к образованию фенантренового ядра (у  $ww5-1$ ), но не к антраценовому ядру. Наконец, путь азулена от  $ww1$ ,  $ww1 \rightarrow ww2-2 \rightarrow ww3-2 \rightarrow P3az2 + H$ , имеет гораздо более высокий критический барьер, 69,0 ккал/моль по сравнению с  $ww1$  на стадии  $ww1 \rightarrow ww2-2$ , и дает отчетливый изомер бензоазулена, где шестичленное кольцо присоединено к пятичленному кольцу. Кроме того, конкурентоспособности канала  $P3az2 + H$  препятствует тот факт, что интермедиат  $ww3-2$  может перегруппировываться в  $ww4-2$  и, таким образом, возвращаться на спиральный путь через барьер всего 9,4 ккал/моль, тогда как барьер для канала  $H$

потери от  $ww3-2$  с образованием  $P3az2$  значительно выше, 36,0 ккал/моль. Таким образом, подобно  $w1$ , энтальпийно и энтропийно предпочтительные каналы разложения  $w1$  приводят к фенантрону и бензофульвалону соответственно. Альтернативно,  $w1$  не может напрямую диссоциировать до антрацена (хотя не прямой путь, включающий неблагоприятную изомеризацию  $w1 \rightarrow w5-2$ , существует), а образованию бензоазуленового изомера  $P3az2$  препятствует более высокий барьер, чем образованию  $P3az$  из  $w1$ .

С использованием полученных энергетических и молекулярных параметров G3(MP2,CC) рассчитаны константы скорости реакции изомеризации/распада радикалов  $C_{14}H_{11}$   $w1$  и  $ww1$ , которые представляют собой вероятные первичные продукты реакции  $C_9H_7 + C_5H_5 \rightarrow C_{14}H_{12} \rightarrow C_{14}H_{11} + H$ . Графики, представленные на рисунке 4.7, иллюстрируют константы скорости взаимной изомеризации интермедиатов  $w1$  и  $ww1$  и их разложения на продукты  $P1a$ ,  $P2p$ ,  $P3az$ ,  $P3az2$  и  $P4f$  при различных давлениях. Например, на рисунке 4.7а показаны константы скорости разложения и изомеризации  $w1$  при 1 атм. На графике отчетливо видно преобладание изомеризации  $w1$  в  $ww1$  по сравнению с каналами разложения. Это связано с тем, что барьер изомеризации  $w1 \rightarrow ww1$  (по H-сдвигу) составляет всего ~20 ккал/моль, тогда как пути потери H требуют преодоления барьера не менее ~31 ккал/моль. Следующим благоприятным каналом при низких температурах является образование фенантрона  $P2p$ . Однако при температурах 700-800 К энтропийный фактор становится более значительным, и константа скорости образования продукта  $P4p$  (бензофульвален) превышает таковую для  $P2p$ . Каналы продукта, образующие изомеры антрацена  $P1a$  и бензоазулена  $P3az$  и  $P3az2$ , демонстрируют очень низкие константы скорости и, следовательно, не ожидается, что они будут вносить какой-либо значительный вклад в общий выход продукта. Следует также отметить, что  $w1$  не является стабильным как отдельный химический вид при 1 атм выше 900 К, поскольку он полностью уравнивается с  $ww1$  и продуктами разложения,  $P1p$  и  $P4f$ . Качественно картина остается похожей при давлениях 10 и 100 атм (рисунки 4.7б и в), но количественные детали различаются. Например, при

10 и 100 атм  $w1$  сохраняется в виде стабильной формы до 1125 и 1400 К соответственно, а также при 100 атм бензофульвален является наиболее предпочтительным продуктом разложения во всем исследованном нами интервале температур, где существует  $w1$ , 500-1400 К. Рассчитанные константы скорости изомеризации и разложения  $ww1$  довольно схожи (рисунки 4.7г-е).

При 1 атм  $ww1$  может существовать до 1250 К, тогда как при 10 и 100 атм его температурный диапазон стабильности простирается до 1400 и 1600 К соответственно. В то время как изомеризация  $ww1$  в  $w1$  является преобладающим каналом вплоть до температур, при которых еще существует  $w1$ , бензофульвален P4f оказывается предпочтительным продуктом разложения по сравнению с фенантrenom P2p для всех исследованных температур, даже при 1 атм.

Результаты показывают, что при типичных условиях горения радикалы  $C_{14}H_{11}$   $w1$  и  $ww1$  быстро разлагаются преимущественно до бензофульвалена с относительно небольшим выходом фенантрена. Для оценки общих коэффициентов ветвления P4f и P2p была решена система кинетических уравнений, включающая реакции изомеризации  $w1$  и  $ww1$  и их разложения в стационарном приближении.

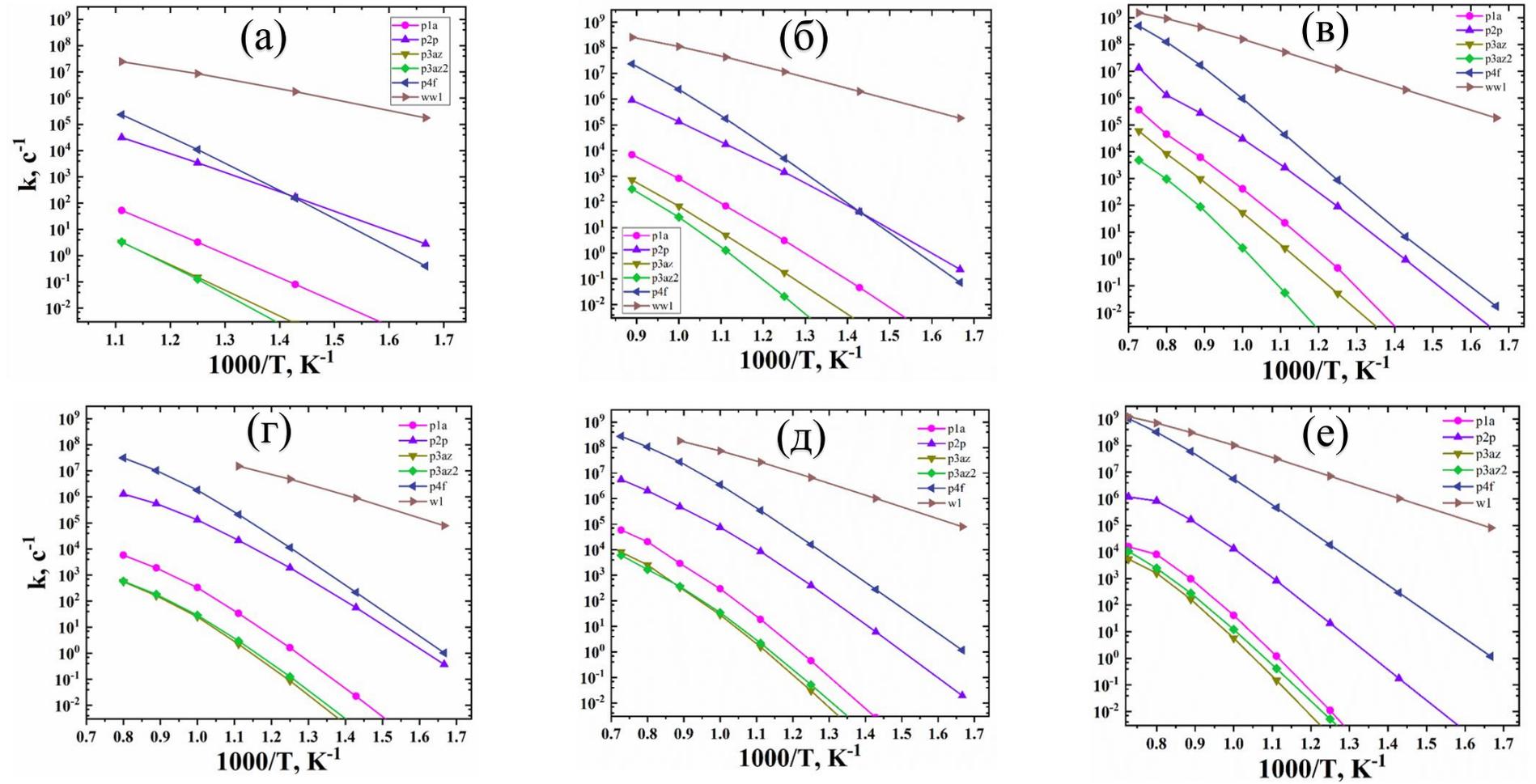


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости констант скорости для различных изомеризационных и диссоциационных каналов относительно комплекса w1 при давлениях 1 атм (а), 10 атм (б), 100 атм (в) и относительно комплекса ww1 при давлениях 1 атм (г), 10 атм (д), 100 атм (е)

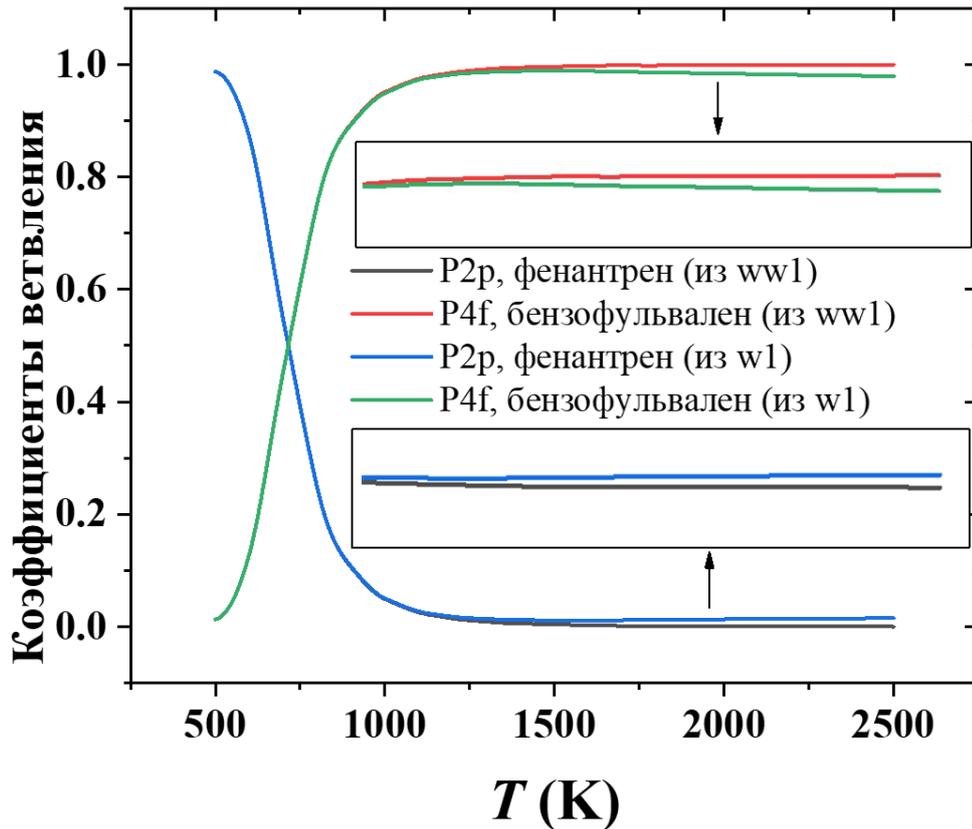


Рисунок 4.8 – Коэффициенты ветвления формирования фенантрена и бензофульвалена из комплексов  $C_{14}H_{11}$ , рассчитанные в стационарном приближении с использованием предельных констант скорости высокого давления для элементарных стадий реакции

Поскольку константы скорости, зависящие от давления, для большинства реакций в этой системе доступны только до определенных температур из-за присущей неустойчивости  $w1$  и  $ww1$ , в этих расчетах использовались константы скорости в пределе высокого давления для элементарных стадий реакции. Полученные коэффициенты ветвления проиллюстрированы на рисунке 4.8 и отображены в таблице 4.2. Результаты показывают, что, хотя фенантрен является преобладающим продуктом при низких температурах, начиная с  $\sim 750$  К, выход бензофульвалена выше, чем выход фенантрена. Начиная с температур 1500 К и выше преобладает бензофульвален, на долю которого приходится около 99% всех

продуктов реакции, и между реакциями, начиная с w1 и ww1, существует очень небольшая разница.

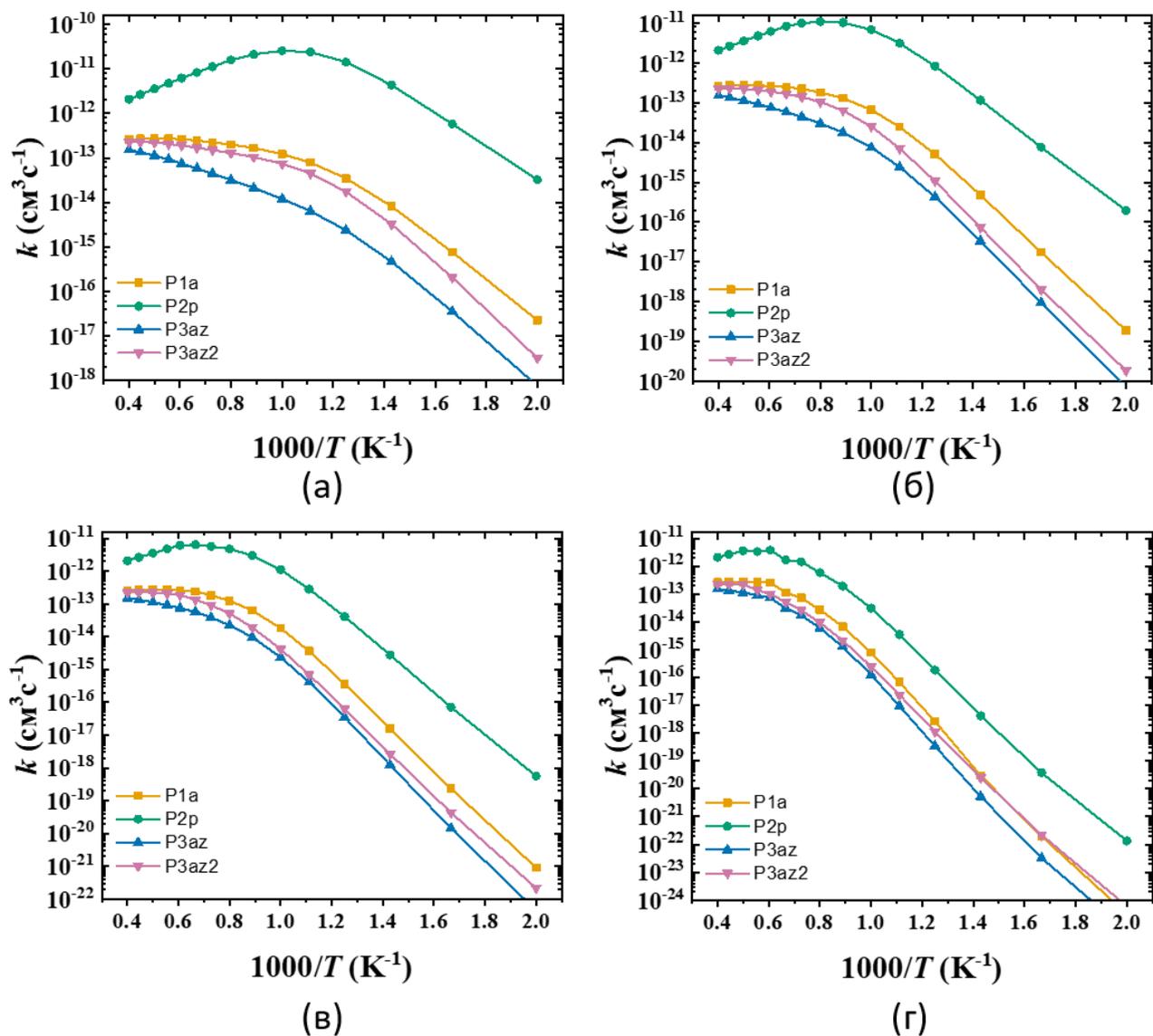


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости констант скорости для различных продуктов N-изомеризации бензофульвалена при давлениях 0,03 атм (а), 1 атм (б), 10 атм (в), 100 атм (г)

Таблица 4.2 – Коэффициенты ветвления формирования основных продуктов из первоначальных комплексов  $C_{14}H_{11}$

T(K)	ww1		w1			
	P2p	P4f	P2p	P4f	P1a	P3az
500	0.987	0.013	0.987	0.013	0.0	0.0
600	0.871	0.129	0.871	0.129	0.0	0.0
700	0.548	0.452	0.548	0.452	0.0	0.0
800	0.248	0.752	0.248	0.752	0.0	0.0
900	0.106	0.894	0.107	0.893	0.0	0.0
1000	0.049	0.951	0.05	0.949	0.0	0.0
1125	0.022	0.978	0.024	0.976	0.0	0.0
1250	0.011	0.989	0.015	0.985	0.0	0.0
1375	0.006	0.994	0.012	0.988	0.0	0.0
1500	0.004	0.996	0.011	0.989	0.0	0.0
1650	0.002	0.998	0.011	0.988	0.001	0.0
1800	0.001	0.998	0.012	0.986	0.001	0.0
2000	0.001	0.999	0.013	0.984	0.002	0.001
2250	0.001	0.999	0.014	0.981	0.003	0.001
2500	0.000	1.000	0.015	0.979	0.004	0.002

Поскольку бензофульвален образуется из радикалов  $C_{14}H_{11}$  почти исключительно при температурах, наиболее соответствующих горению, также важно учитывать обратную реакцию P4f с H. Расчетные константы скорости реакций P4f + H, вычисленные при различных давлениях, представлены на рисунке 4.9. Реакция может быть описана в терминах изомеризации P4f с участием H преимущественно в фенатрен, но также, в меньшей степени, в антрацен и бензоазуленовые изомеры P3az и P3az2. Предполагается, что реакция будет быстрой с константой скорости образования фенантрена превышающей  $10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с при температуре выше 900 К и давлении 1 атм, достигающей максимума в диапазоне 1000-1500 К в зависимости

от давления. Наиболее существенная зависимость от давления наблюдается при низких температурах, при которых еще возможна столкновительная стабилизация  $w_1$  и  $ww_1$ . Соотношения разветвленности продуктов  $C_{14}H_{10}$  реакции бензофульвален + Н представлены в таблица 4.3 и проиллюстрированы на рисунке 4.10. Ясно, что фенантрен является основным продуктом с коэффициентом разветвления, варьирующимся от  $\sim 100\%$  при 500-800 К (обратите внимание, что стабилизация радикалов  $C_{14}H_{11}$  не учитывается) до  $\sim 82\%$  при 2500 К. В области высоких температур вклад образования антрацена составляет от 2% при 1500 К до 9% при 2500 К, тогда как относительный выход двух изомеров бензоазулена также достигает 9% при самой высокой температуре.

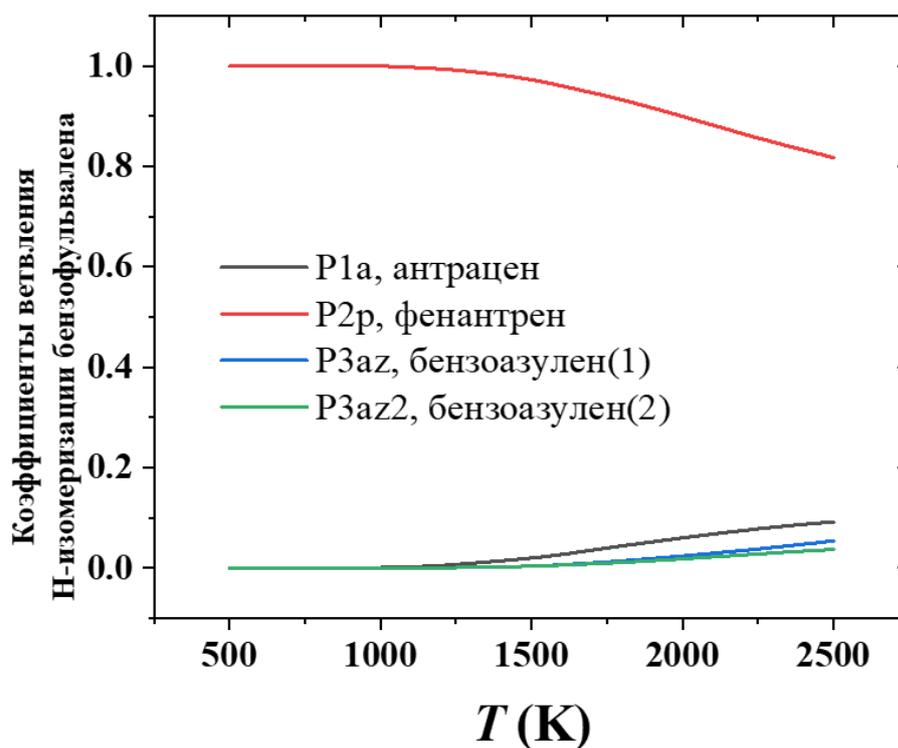


Рисунок 4.10 – Коэффициенты ветвления продуктов Н-изомеризации бензофульвалена

Таблица 4.3 – Коэффициенты ветвления продуктов Н-изомеризации бензофульвалена

T(K)	Антрацен	Фенантрен	Бензоазулен (1)	Бензоазулен (2)
500	0	1.000	0	0
600	0	1.000	0	0
700	0	1.000	0	0
800	0	1.000	0	0
900	0	0.999	0	0
1000	0.001	0.999	0	0
1125	0.003	0.996	0	0
1250	0.007	0.991	0.001	0.001
1375	0.013	0.983	0.002	0.002
1500	0.02	0.972	0.004	0.004
1650	0.031	0.953	0.008	0.007
1800	0.044	0.932	0.014	0.011
2000	0.06	0.899	0.024	0.018
2250	0.078	0.856	0.038	0.028
2500	0.092	0.817	0.054	0.037

Таблица 4.4 – Параметры для подобранных модифицированных выражений Аррениуса  $k = A_1 T^{\alpha_1} \exp(-E_a^1/RT) + A_2 T^{\alpha_2} \exp(-E_a^2/RT)$  для различных каналов реакции Н-изомеризации бензофульвалена. Предэкспоненциальные множители  $A$  выражены в  $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$  для бимолекулярных реакций и в  $\text{с}^{-1}$  для мономолекулярных реакций,  $E_a$  выражены в кал/моль

$p$	бензофульвален + Н → фенантрен + Н				бензофульвален + Н → антрацен + Н			
	30 Торр	1 атм	10 атм	100 атм	30 Торр	1 атм	10 атм	100 атм
$A_1$	$1.18 \times 10^{85}$	$1.75 \times 10^{105}$	$5.16 \times 10^{99}$	$4.18 \times 10^{101}$	$2.89 \times 10^{71}$	$4.66 \times 10^{67}$	$9.97 \times 10^{108}$	$1.46 \times 10^{36}$
$\alpha_1$	-20.898	-26.307	-24.292	-24.389	-17.237	-15.63	-27.231	-6.0109
$E_a^1$	42176	62891	68806	83390	40783	46929	79267	54837
$A_2$	$2.30 \times 10^{59}$	$2.53 \times 10^{50}$	$8.73 \times 10^{57}$	$3.76 \times 10^{82}$	$5.471 \times 10^{41}$	$4.04 \times 10^{100}$	$7.52 \times 10^{50}$	$3.28 \times 10^{96}$
$\alpha_2$	-12.708	-10.315	-12.154	-18.719	-8.0903	-23.397	-10.445	-22.994
$E_a^2$	46991	37435	52665	80098	35114	114425	48099	86341
$T, \text{K}$	500-2500	800-2500	800-2500	800-2500	500-2500	500-2500	800-2500	900-2500

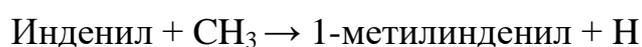
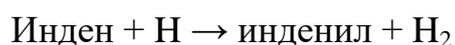
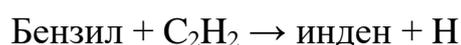
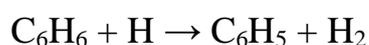
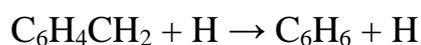
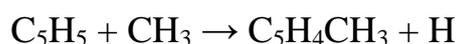
$p$	бензофульвален + Н → бензоазулен (P3az) + Н				бензофульвален + Н → бензоазулен (P3az2) + Н			
	30 Торр	1 атм	10 атм	100 атм	30 Торр	1 атм	10 атм	100 атм
$A_1$	$2.22 \times 10^{56}$	$1.13 \times 10^{62}$	$9.82 \times 10^{105}$	-5552.44	$6.46 \times 10^{82}$	$1.52 \times 10^{101}$	$1.71 \times 10^{84}$	$1.67 \times 10^{78}$
$\alpha_1$	-12.821	-14.065	-26.445	-23.207	-20.549	-25.291	-19.934	-17.878
$E_a^1$	36734	46963	80422	70535	48244	69402	68770	75071
$A_2$	$3.71 \times 10^{35}$	$2.83 \times 10^{84}$	$1.02 \times 10^{46}$	$5.59 \times 10^{49}$	$7.99 \times 10^{42}$	$6.61 \times 10^{51}$	$1.02 \times 10^{72}$	$8.70 \times 10^{143}$
$\alpha_2$	-6.2916	-19.096	-9.0837	-10.195	-8.3989	-10.718	-15.779	-34.776
$E_a^2$	37050	99380	47972	47720	37129	48974	84316	172303
$T, K$	500-2500	500-2500	800-2500	900-2500	500-2500	800-2500	800-2500	800-2500

Продолжение таблицы 4.4

### 4.3 Выводы к главе 4

Настоящие исследования выявили механизмы и кинетику реакций циклопентадиенила и инденила/метила в экстремальных условиях. Была усовершенствована ППЭ реакции циклопентадиенил и метил радикалов, а также с использованием более совершенных методов CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12//B2PLYPD3/aug-cc-pVDZ уточнены энергии и молекулярные параметры известных интермедиатов  $C_6H_8$  и  $C_6H_7$ , а для реакции циклопентадиенил и метил радикалов финальное уточнение энергии производилось путем комбинированной схемы G3 (MP2, CC). Первая стадия реакции  $C_5H_5 + CH_3$  представляет собой безбарьерную рекомбинацию  $C_5H_5$  и  $CH_3$  с последующей миграцией атомов Н и отщеплением водорода или немедленным разрывом связи С–Н с образованием трех изомеров  $C_6H_7$ :  $C_5H_5CH_2-1$ ,  $C_5H_5CH_2-2$  и  $C_5H_4CH_3$ . Энергии первых двух из них в пересчете близки к указанным ранее [185]. Однако третье значение оказывается на 5,8 ккал/моль ниже, что смещает исход реакции в пользу пути через радикал  $C_5H_4CH_3$ , степень разветвленности которого превышает 99%. Вторая часть механизма – образование фульвена или бензола путем прямого удаления Н от радикалов  $C_6H_7$  или через промежуточные перегруппировки. Расчеты полных констант скорости реакций  $C_5H_5 + CH_3 \rightarrow$  фульвен / бензол + 2Н, проведенные по комбинированной кинетической схеме, показали, что при температурах ниже 1100 К время, необходимое для достижения стационарных условий, чрезмерно, и, следовательно, константы скорости объединенных первичной и вторичной реакций не имеют физического смысла. При более высоких температурах быстро достигаются стационарные условия, и могут быть получены константы скорости для комбинированного процесса. Результаты показали, что образование бензола преобладает при самом низком исследуемом давлении (0,01 атм), тогда как образование фульвена преобладает при самом высоком давлении (100 атм). При 100 атм относительный выход бензола становится ниже 30% в интервале температур 1250-1650 К. При промежуточных давлениях два канала продуктов конкурируют в зависимости от температуры, при этом бензол предпочтителен при

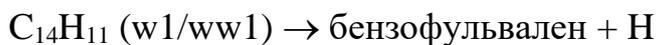
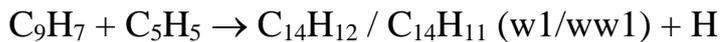
более низких температурах, а фульвен лидирует при температуре около 1600 К. Учитывая, что фульвен может быть быстро преобразован в бензол посредством изомеризации с помощью Н, реакция  $C_5H_5 + CH_3$  и последующие вторичные процессы обеспечивают легкий путь к образованию первого ароматического шестичленного кольца из пятичленного кольца или к восстановлению шестичленного кольца после того, как оно было окислено до пятичленного кольца через  $C_6H_6 + O$  или  $C_6H_5 + O_2$ . Таким образом, настоящее исследование подтверждает потенциально важную роль метил радикала в превращении пятичленных колец ПАУ в шестичленные и, в более общем плане, в механизме роста ПАУ, где присоединения  $CH_3$  чередуются с отщеплениями Н и присоединениями ацетилена (при температурах, соответствующих горению, выше 1000 К):



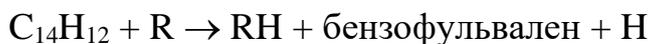
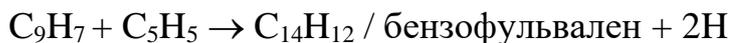
Поскольку теперь доступны зависящие от температуры и давления константы скорости реакций в этой последовательности [18,194], их можно экстраполировать на элементарную стадию увеличения молекулы ПАУ через дополнительное шестичленное кольцо.

Для реакции  $C_5H_5 + C_9H_7$  результаты показывают, что изомеры  $C_{14}H_{11}$  w1 и ww1 могут немедленно терять атом Н, непосредственно образуя бензофульвален, или подвергаться многостадийным процессам изомеризации до отщепления Н с

образованием фенантрена, антрацена или бензоазулена. Согласно рассчитанным константам скорости и степени разветвленности продуктов, пути образования фенантрена, протекающие по спирановому механизму, требуют наименьших барьеров и предпочтительнее при низких температурах (до ~750 К). Однако при более типичных температурах горения, соответствующим экстремальным условиям, при разложении w1 и ww1 в основном образуется бензофульвален из-за энтропийного фактора канала продукта. За образованием бензофульвалена может следовать его H-стимулированная изомеризация в фенантрен и, в небольшой степени, в антрацен и бензоазулены при очень высоких температурах. Следовательно, фенантрен может быть получен рекомбинацией инденильных и циклопентаденильных радикалов по следующему механизму, который может быть включен в кинетические модели:



Поскольку предполагается, что радикалы  $C_{14}H_{11}$  (w1 и ww1) нестабильны при типичных условиях горения их диссоциация на бензофульвален + H считается неизбежной, а механизм можно упростить до



Полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что рекомбинация двух  $\pi$ -радикалов, содержащих пятичленные циклы, может приводить к росту ПАУ с образованием двух конденсированных шестичленных циклов, хотя механизм реакции может быть и непрямым, включая две последовательные потери атома H (или столкновительную стабилизацию рекомбинационного комплекса с последующим отщеплением от него H другим радикалом, а затем еще одной потерей H) с образованием фульваленоподобного продукта с последующей

изомеризацией последнего в бензоидный ПАУ с помощью Н. В то время как реакция  $C_5H_5 + C_5H_5$  может образовывать только нафталин по такому механизму, рекомбинация  $C_9H_7 + C_5H_5$  демонстрирует явное предпочтение образования фенантрена по сравнению с его антраценовым изомером.

## Основные результаты и выводы

В диссертационной работе неэмпирическими методами квантовой механики были изучены кинетика и механизмы реакций  $\text{CH} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3/\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3/\text{C}_9\text{H}_7$  в экстремальных условиях. В ходе выполнения диссертационной работы были получены следующие основные результаты:

1. Впервые определены основные механизмы реакций метин радикала ( $\text{CH}$ ) с силаном ( $\text{SiH}_4$ ) и германом ( $\text{GeH}_4$ ). Рассчитаны геометрии структур, колебательные частоты и энергии реагентов, продуктов, промежуточных и переходных состояний реакций. На основе полученных данных рассчитывались значения феноменологических констант скоростей и коэффициентов ветвления реакций методом Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса. Было показано, что наиболее выгодным из основных продуктов в реакции  $\text{CH} + \text{SiH}_4$  является силен ( $\text{H}_2\text{SiCH}_2$ ) с относительной энергией  $-213$  кДж/моль (95,77%), а для аналогичной реакционной системы  $\text{CH} + \text{GeH}_4$  было показано, что продукт с малой энергией  $-255$  кДж/моль метилгермилен ( $\text{HGeCH}_3$ ) является также наиболее выгодным (47,27%).

2. Разработан механизм реакции бензила ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) и пропаргила ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ), а также рассчитаны кинетические константы методом РРKM-ОКУ. Было доказано, что при низких температурах преобладает столкновительная стабилизация двух начальных состояний бутаденилбензола, при которой коэффициент ветвления равен 90%. При средних температурах  $\sim 1500$  К начальные комплексы эффективно разлагаются обратно до реагентов, что резко уменьшает полную константу скорости реакции, которая зависит от давления. При дальнейшем увеличении температуры (1700-2500 К) реакция протекает в прямом направлении, образуя бимолекулярные моноциклические (9-97%) и двуциклические продукты, преимущественно метиленинданилы (1-3%). Также было проведено дополнительное исследование для условий оболочек звезд асимптотической ветви гигантов ( $p \ll 1$  Торр). Результаты показали, что константы скорости образования метиленинданилов растут с  $10^{-14}$   $\text{см}^3\text{с}^{-1}$  ( $T \approx 2500$  К) до  $10^{-12}$   $\text{см}^3\text{с}^{-1}$  ( $T \approx 700$  К) при уменьшении

температуры, что указывает на ослабление стабилизации начальных комплексов при пониженных давлениях.

3. Уточнен механизм реакции циклопентадиенила ( $C_5H_5$ ) и метила ( $CH_3$ ). Перерасчет ППЭ показал, что коэффициент ветвления для  $C_5H_4CH_3$  будет составлять 99%. При типичных условиях горения (1000-2000 К) было обнаружено, что при малых давлениях (0,01 атм) образование бензола энергетически является более выгодным с выходом не более 76%. С увеличением давления до 100 атм выход бензола падает до 10%.

4. Новый механизм реакции циклопентадиенил ( $C_5H_5$ ) и инденил ( $C_9H_7$ ) радикалов показал, что бензофульвален непосредственно образуется при отрыве водорода от изомеров  $C_{14}H_{11}$ , а продукты вида фенантрен, антрацен и бензоазулен формируются в ходе последовательных изомеризационных преобразований  $C_{14}H_{11}$ . На основе рассчитанных констант скоростей было показано, что образование фенантрена при низких температурах (до 800 К) будет составлять 55-99%. Однако, уже при более типичных условиях горения ( $T \approx 1000-2500$  К) будет выгодным образование бензофульвалена (95-99%) из-за учета энтропийного фактора пути образования этого продукта.

**Список литературы**

1. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction / A.D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Т. 98. – №. 492. – С. 5648-5652.
2. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Physical Review B*. – 1988. – Т. 37. – С. 785-789.
3. Curtiss, L. A. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms / L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople // *The Journal of chemical physics*. – 1998. – Т. 109. – №. 18. – С. 7764- 7776.
4. Truhlar, D. G. Current status of transition-state theory / D. G. Truhlar, B. C. Garrett, S. J. Klippenstein // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Т. 100. – №. 31. – С. 12771-12800.
5. Georgievskii, Y. Reformulation and solution of the master equation for multiple-well chemical reactions / Y. Georgievskii, J. A. Miller, M. P. Burke, S. J. Klippenstein // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Т. 117. – №. 46. – С. 12146-12154.
6. Kaiser, R. I. Reaction dynamics in astrochemistry: Low-temperature pathways to polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium / R. I. Kaiser, D. S. N. Parker, A. M. Mebel // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2015. – Т. 66. – С. 43-67.
7. Parker, D. S. N. On the formation of nitrogen-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) in circumstellar and interstellar environments / D. S. N. Parker, R. I. Kaiser // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Т. 46. – №. 2. – С. 452-463.
8. Fernández, I. Understanding the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons and related compounds / I. Fernández // *Chemical Science*. – 2020. – Т. 11. – №. 15. – С. 3769-3779.
9. Frenklach, M. Reaction mechanism of soot formation in flames / M. Frenklach // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – Т. 4. – №. 11. – С. 2028-2037.

10. Frenklach, M. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar envelopes / M. Frenklach, E. D. Feigelson // *The Astrophysical Journal*. – 1989. – T. 341. – C. 372-384.
11. Parker, D. S. N. Low temperature formation of naphthalene and its role in the synthesis of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in the interstellar medium / D. S. N. Parker, F. Zhanga, Y. S. Kima, R. I. Kaiser, A. Landera, V. V. Kislov, A. M. Mebel, A. G. G. M. Tielens // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2012. – T. 109. – №. 1. – C. 53-58.
12. Appel, J. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons / J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach // *Combustion and Flame*. – 2000. – T. 121. – №. 1-2. – C. 122-136.
13. Plows, F. L. Evidence that polycyclic aromatic hydrocarbons in two carbonaceous chondrites predate parent-body formation / F. L. Plows, J. E. Elsila, R. N. Zare, P. R. Buseck // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – T. 67. – №. 7. – C. 1429-1436.
14. Harris, P. J. F. Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes / P. J. F. Harris // *Carbon*. – 2007. – T. 45. – №. 2. – C. 229-239.
15. Lee, H. C. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene / H. C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, A. Aziz, C.-S. Khe, N. M. S. Hidayah, U. Hashim // *RSC advances*. – 2017. – T. 7. – №. 26. – C. 15644-15693.
16. Baroncelli, M. Role of ring-enlargement reactions in the formation of aromatic hydrocarbons / M. Baroncelli, Q. Mao, S. Galle, N. Hansen, H. Pitsch // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – T. 22. – №. 8. – C. 4699-4714.
17. Zhao, L. Low-temperature formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Titan's atmosphere / L. Zhao, R. I. Kaiser, B. Xu, U. Ablikim, M. Ahmed, M. M. Evseev, E.K. Bashkirov, V.M. Azyazov, A. M. Mebel // *Nature Astronomy*. – 2018. – T. 2. – №. 12. – C. 973-979.
18. Mebel, A. M. Pressure-dependent rate constants for PAH growth: formation of indene and its conversion to naphthalene / A. M. Mebel, Y. Georgievskii, A. W. Jasper, S. J. Klippenstein // *Faraday discussions*. – 2016. – T. 195. – C. 637-670.

19. Botha, R. Silane injection in a high-density low-pressure plasma system and its influence on the deposition kinetics and material properties of SiO<sub>2</sub> / R. Botha, B. Haj Ibrahim, P. Bulkin, B. Drevillon // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2008. – T. 26. – №. 5. – C. 1115-1119.
20. Jamali, H. The growth mechanism of Ge<sub>1-x</sub>-C<sub>x</sub>:H films deposited by PECVD method / H. Jamali, R. Mozafarinia, F. Sousani, A. Eshaghi // *Diamond and Related Materials*. – 2020. – T. 103. – C. 107709.
21. Krasnoukhov, V. S. Reaction of cyclopentadienyl and methyl radicals / V. S. Krasnoukhov, A. M. Mebel, I. P. Zavershinskiy, V. N. Azyazov // *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*. – 2017. – T. 3. – No 2. – C. 020304.
22. Krasnoukhov, V.S. Kinetics of the CH<sub>3</sub> + C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> Reaction: A Theoretical Study / V.S. Krasnoukhov, D.P. Porfiriev, I.P. Zavershinskiy, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2017 – T. 121 – №48 – C. 9191–9200.
23. Yang, Z. Directed Gas Phase Formation of Silene (H<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>) / Z. Yang, S. Doddipatla, C. He, V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *Chemistry – A European Journal*. – 2020 – T. 26 – №60. – C. 13584-13589.
24. Yang, Z. Gas Phase Formation of Methylgermylene (HGeCH<sub>3</sub>)/ Z. Yang, C. He, S. Doddipatla, V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *ChemPhysChem* – 2020 – T. 21 – №17 – C. 1898-1904.
25. Krasnoukhov, V. S. The study of indenyl + cyclopentadienyl reaction / V. S. Krasnoukhov, D. P. Porfiriev, M. V. Zagidullin, A. M. Mebel // *AIP Conference Proceedings*. — 2020. — T. 2304. – №1. – C. 020012.
26. Krasnoukhov, V.S. Formation of Phenanthrene via Recombination of Indenyl and Cyclopentadienyl Radicals: A Theoretical Study / V. S. Krasnoukhov, M. V. Zagidullin, I. P. Zavershinskiy, A. M. Mebel // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2020. — T.124 — № 48. — C. 9933-9941.
27. Yang, Z. Directed Gas Phase Formation of the Elusive Silylgermylidyne Radical (H<sub>3</sub>SiGe, X<sup>2</sup>A'') / Z. Yang, S. Doddipatla, R.I. Kaiser, V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // *ChemPhysChem*. – 2021. – T. 22. – №. 2. – C. 184-191.

28. Krasnoukhov, V. S. Combined Crossed Molecular Beams and Ab Initio Study of the Bimolecular Reaction of Ground State Atomic Silicon ( $\text{Si}; ^3\text{P}$ ) with Germane ( $\text{GeH}_4; X^1\text{A}_1$ ) / V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, S. Doddipatla, Z. Yang, S. Goettl, R.I. Kaiser // *ChemPhysChem*. – 2021. – Т. 22. – №. 14. – С. 1497-1504.
29. Kaiser, R.I. Unconventional excited-state dynamics in the concerted benzyl ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) radical self-reaction to anthracene ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ) / R.I. Kaiser, L. Zhao, W. Lu, M. Ahmed, V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // *Nature communications*. – 2022. – Т. 13. – №. 1. – С. 1-8.
30. Красноухов, В. С. Механизм образования четырехкольцевых полициклических ароматических углеводородов при саморекомбинации инденила / В. С. Красноухов, М. В. Загидуллин, В. Н. Аязов, А. М. Мебель, // *Физика горения и взрыва*. – 2023. – Т. 59. – № 2. – С. 31-39.
31. Красноухов, В. С. Формирование двухкольцевых полициклических ароматических углеводородов при рекомбинации бензил и пропаргил радикалов в условиях околозвездных оболочек звезд асимптотической ветви гигантов / В. С. Красноухов, П. С. Пивоваров, М. В. Загидуллин, В. Н. Аязов, А. М. Мебель, А. Н. Морозов // *Астрономический журнал*. – 2022. – Т. 99. – № 9. – С. 767-783.
32. Красноухов, В. С. Экстремумы на поверхности потенциальной энергии реакции циклопентадиенил и инденил радикалов / В. С. Красноухов, А. Р. Гильдина, В. Н. Аязов, А. М. Мебель // *Физическое образование в вузах*. – 2019. – Т. 25. – №. S2. – С. 231-234.
33. Гильдина, А. Р. Константы скорости для реакции 1-Н-инден-1она+ Н / А. Р. Гильдина, В. С. Красноухов, А. М. Мебель, В. Н. Аязов // *Физическое образование в вузах*. – 2019. – Т. 25. – №. S2. – С. 32-35.
34. Krasnoukhov, V. S. Formation of two-ring PAHs in circumstellar envelopes of asymptotic giant-branch stars / V. S. Krasnoukhov, M. V. Zagidullin, I. P. Zavershinskii // *International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments: Proceeding of the conference, 2022*. – С. 44.
35. Красноухов, В. С. Исследование взаимодействия инденила и циклопентадиенила / В.С. Красноухов, М.В. Загидуллин, А.М. Мебель // *LXXI*

молодежная научная конференция, посвященная 60-летию полёта в космос Ю.А. Гагарина (Самарский университет, 06.04.2021-08.04.2021) – г. Самара, 3с.

36. Красноухов, В. С. Исследование механизма реакции бензила и пропаргила / В. С. Красноухов, М.В. Загидуллин, А.М. Мебель // XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (МГУ, 12.04.2021-24.04.2021) – г. Москва, 1с.

37. Красноухов, В. С. Теоретическое исследование поверхности потенциальной энергии реакции бензила и пропаргила / В. С. Красноухов, М. В. Загидуллин, А. М. Мебель // XIX Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике : Сборник трудов конференции, М.: Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН, 09.11.2021-12.11.2021) – г. Самара, 4с.

38. Красноухов, В. С. Исследование взаимодействия инденила и инденила / В. С. Красноухов, М. В. Загидуллин, А. М. Мебель // Проблемы и перспективы развития двигателестроения : Сборник докладов Международной научно-технической конференции. В 2-х томах, Самара: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Самарский университет, 23.06.2021-25.06.2021) – г. Самара, 1с.

39. Красноухов, В. С. Исследование механизма реакции бензила и пропаргила / В. С. Красноухов, М. В. Загидуллин, А. М. Мебель // Сборник трудов XI Всероссийской конференции с международным участием «Горение Топлива: Теория, Эксперимент, Приложения» (ИТ СО РАН, 09.11.2021-12.11.2021) – г. Новосибирск, 1с.

40. Красноухов, В. С. Исследование реакции инденила и инденила: поверхность потенциальной энергии / В. С. Красноухов, М.В. Загидуллин, А.М. Мебель // Сборник трудов 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ (МФТИ, 29.11.2021-03.12.2021) – г. Москва, 3с.

41. Красноухов, В. С. Исследование механизма реакции циклопентаденила и инденила / В. С. Красноухов, М.В. Загидуллин, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // В

сборнике: XVIII Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике (СФ ФИА, 12.11.2020-13.11.2020) – г. Самара, 7с.

42. Галимова, Г. Р. Реакция 1-пропинала с бензолом в условиях горения / Г. Р. Галимова, В. С. Красноухов, В. Н. Аязов, А. М. Мебель // Процессы горения, теплообмена и экологии тепловых двигателей : Сборник тезисов XI Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Самара: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Самарский университет, 27.09.2019) – г. Самара, 3с.

43. Красноухов, В. С. Исследование поверхности потенциальной энергии реакции циклопентадиенил и инденил радикалов / В. С. Красноухов, Д. П. Порфирьев, М. В. Загидуллин, А. М. Мебель // XVII Всероссийский молодежный Самарский конкурс - конференция научных работ по оптике и лазерной физике : Сборник трудов конференции, Самара: Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН, 12.11.2019-16.11.2019) – г. Самара, 6с.

44. Красноухов, В. С. Изучение механизма реакции горения инденил и циклопентадиенил радикалов / В. С. Красноухов, Д. П. Порфирьев, М. В. Загидуллин, А. М. Мебель // Процессы горения, теплообмена и экологии тепловых двигателей : Сборник тезисов XI Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Самара: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Самарский университет, 27.09.2019) – г. Самара, 4с.

45. Красноухов, В. С. Исследование реакции взаимодействия Инденил и Циклопентадиенил радикалов / В. С. Красноухов, А. М. Мебель, Д. П. Порфирьев, В. Н. Аязов // XVI Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике : Сборник трудов конференции, Самара: Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН, 13.11.2018-17.11.2018) – г. Самара, 7с.

46. Красноухов, В. С. Реакция взаимодействия циклопентадиенила и метил радикалов / В. С. Красноухов, А. М. Мебель, И. П. Завершинский, Д. П. Порфирьев,

- В. Н. Аязов // Процессы горения, теплообмена и экология тепловых двигателей : Сборник трудов X Международной научно-технической конференции, Самара: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Самарский университет, 27.09.2017-28.09.2017) – г. Самара, 3с.
47. Красноухов, В. С. Реакция взаимодействия Циклопентадиенил и Метил радикалов / В. С. Красноухов, А. М. Мебель, И. П. Завершинский, В. Н. Аязов // XIV Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике : Сборник трудов конференции, Самара: Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН, 08.11.2016-12.11.2016) – г. Самара, 7с.
48. Kaiser, R. I. Untangling the chemical evolution of Titan's atmosphere and surface—from homogeneous to heterogeneous chemistry / R. I. Kaiser, P. Maksyutenko, C. Ennis, F. Zhang, X. Gu, S. P. Krishtal, A. M. Mebel, O. Kostko, M. Ahmed //Faraday discussions. – 2010. – Т. 147. – С. 429-478.
49. Gu, X. Reaction dynamics of carbon-bearing radicals in circumstellar envelopes of carbon stars / X. Gu, Y. Guo, F. Zhang, A. M. Mebel, R. I. Kaiser //Faraday discussions. – 2006. – Т. 133. – С. 245-275.
50. He, C. Gas-Phase Formation of 1-Methylcyclopropene and 3-Methylcyclopropene via the Reaction of the Methylidyne Radical ( $\text{CH}$ ;  $X^2\Pi$ ) with Propylene ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ;  $X^1A'$ ) / C. He, A. M. Thomas, G. R. Galimova, A. M. Mebel, R. I. Kaiser //The Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Т. 123. – №. 49. – С. 10543-10555.
51. He, C. Gas-Phase Formation of Fulvenallene ( $\text{C}_7\text{H}_6$ ) via the Jahn–Teller Distorted Tropyli ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) Radical Intermediate under Single-Collision Conditions / C. He, A. M. Thomas, G. R. Galimova, A. N. Morozov, A. M. Mebel, R. I. Kaiser //Journal of the American Chemical Society. – 2020. – Т. 142. – №. 6. – С. 3205-3213.
52. Thomas, A. M. Directed Gas-Phase Synthesis of Triafulvene under Single-Collision Conditions / A. M. Thomas, L. Zhao, C. He, G. R. Galimova, A. M. Mebel and R. I. Kaiser //Angewandte Chemie. – 2019. – Т. 131. – №. 43. – С. 15634-15641.
53. Kaiser, R. I. Crossed beam reactions of methylidyne [ $\text{CH}$  ( $X^2\Pi$ )] with D2-acetylene [ $\text{C}_2\text{D}_2(X^1\Sigma_g^+)$ ] and of D1-methylidyne [ $\text{CD}(X^2\Pi)$ ] with acetylene

[C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σg<sup>+</sup>)] / R. I. Kaiser, X. Gu, F. Zhang and P. Maksyutenko //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – T. 14. – №. 2. – C. 575-588.

54. Maksyutenko P. A crossed molecular beam study on the reaction of methylidyne radicals [CH (X<sup>2</sup>Π)] with acetylene [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ g<sup>+</sup>)]—competing C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>+ H and C<sub>3</sub>+H<sub>2</sub> channels / P. Maksyutenko, F. Zhang, X. Gu and R. I. Kaiser //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – T. 13. – №. 1. – C. 240-252.

55. Brink, G. O. Electron bombardment molecular beam detector / G. O. Brink //Review of Scientific Instruments. – 1966. – T. 37. – №. 7. – C. 857-860.

56. Daly, N. R. Scintillation type mass spectrometer ion detector / N. R. Daly //Review of Scientific Instruments. – 1960. – T. 31. – №. 3. – C. 264-267.

57. Bittner, J. D. A molecular beam mass spectrometer study of fuel-rich and sooting benzene-oxygen flames: dis. – Massachusetts Institute of Technology, 1981.

58. Kaiser, R. I. A combined crossed molecular beam and ab initio investigation of C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> elementary reactions with unsaturated hydrocarbons—pathways to hydrogen deficient hydrocarbon radicals in combustion flames / R. I. Kaiser, T. N. Le, T. L. Nguyen, A. M. Mebel, N. Balucani, Y. T. Lee, F. Stahl, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer Iii //Faraday discussions. – 2002. – T. 119. – C. 51-66.

59. Zagidullin, M. V. Functional relationships between kinetic, flow, and geometrical parameters in a high-temperature chemical microreactor / M. V. Zagidullin, R. I. Kaiser, D. P. Porfiriev, I. P. Zavershinskiy, M. Ahmed, V. N. Azyazov, A. M. Mebel //The Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – T. 122. – №. 45. – C. 8819-8827.

60. Parker, D. S. N. Selective formation of indene through the reaction of benzyl radicals with acetylene / D. S. Parker, R. I. Kaiser, O. Kostko, M. Ahmed //ChemPhysChem. – 2015. – T. 16. – №. 10. – C. 2091-2093.

61. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn //Physical review. – 1964. – T. 136. – №. 3B. – C. B864.

62. Cramer, C. J. Essentials of computational chemistry: theories and models. – John Wiley & Sons, 2013.

63. Peverati, R. Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics / R. Peverati,

- D. G. Truhlar // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2014. – T. 372. – № 2011. – C. 20120476.
64. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // *Physical review A*. – 1988. – T. 38. – №. 6. – C. 3098.
65. Grimme, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation / S. Grimme // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – T. 124. – №. 3. – C. 034108.
66. Goerigk, L. Efficient and Accurate Double-Hybrid-Meta-GGA Density Functionals- Evaluation with the Extended GMTKN30 Database for General Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions / L. Goerigk, S. Grimme // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2011. – T. 7. – №. 2. – C. 291-309.
67. Knowles, P. J. An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions / P. J. Knowles, H. J. Werner // *Chemical Physics Letters*. – 1985. – T. 115. – №. 3. – C. 259-267.
68. Celani, P. Multireference perturbation theory for large restricted and selected active space reference wave functions / P. Celani, H. J. Werner // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – T. 112. – №. 13. – C. 5546-5557.
69. Shiozaki, T. Communication: Extended multi-state complete active space second-order perturbation theory: Energy and nuclear gradients / T. Shiozaki, G. Werner, P. Celani, H.-J. Werner // *The Journal of Chemical Physics*. – 2011. – T. 135. – №. 8. – C. 081106.
70. Kato, T. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics / T. Kato // *Communications on Pure and Applied Mathematics*. – 1957. – T. 10. – №. 2. – C. 151-177.
71. Lindemann, F. A. Discussion on “the radiation theory of chemical action” / F. A. Lindemann, S. Arrhenius, I. Langmuir, N. R. Dhar, J. Perrin, W. M. Lewis // *Transactions of the Faraday Society*. – 1922. – T. 17. – C. 598-606.

72. Marcus, R. A. Unimolecular dissociations and free radical recombination reactions / R. A. Marcus //The Journal of Chemical Physics. – 1952. – T. 20. – №. 3. – C. 359-364.
73. Frisch, M. J. Gaussian 09 Revision D. 01 [программа] / M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci //Gaussian Inc., Wallingford CT. – 2009.
74. Werner, H.-J. MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs [программа] / H.-J. Werner, P. Knowles, R. Lindh, F. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkovl, G. Rauhut – 2015.
75. Krishnan, R. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople //The Journal of Chemical Physics. – 1980. – T. 72. – №. 1. – C. 650-654.
76. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk //Journal of Computational Chemistry. – 2011. – T. 32. – №. 7. – C. 1456-1465.
77. Dunning Jr., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / T. H. Dunning Jr. //The Journal of Chemical Physics. – 1989. – T. 90. – №. 2. – C. 1007-1023.
78. Adler, T. B. A simple and efficient CCSD (T)-F12 approximation / T.B. Adler, G. Knizia, H.J. Werner //The Journal of Chemical Physics. – 2007. – T. 127. – №. 22. – C. 221106.
79. Knizia, G. Simplified CCSD (T)-F12 methods: Theory and benchmarks / G. Knizia, T. B. Adler, H. J. Werner //The Journal of Chemical Physics. – 2009. – T. 130. – №. 5. – C. 054104.
80. Curtiss, L. A. Gaussian-3 theory using coupled cluster energies / L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, A. G. Baboul, J. A. Pople //Chemical Physics Letters. – 1999. – T. 314. – №. 1-2. – C. 101-107.
81. Miller, J. A. Reactions between resonance-stabilized radicals: propargyl+ allyl / J. A. Miller, S. J. Klippenstein, Y. Georgievskii, L. B. Harding, W. D. Allen, A. C. Simmonett //The Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – T. 114. – №. 14. – C. 4881-4890.

82. Lee, T. J. Comparison of the T1 and D1 diagnostics for electronic structure theory: a new definition for the open-shell D1 diagnostic / T. J. Lee // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – T. 372. – №. 3-4. – С. 362-367.
83. Georgievskii, Y. Master Equation System Solver (MESS) [программа] / Y. Georgievskii, S.J. Klippenstein // пакет в открытом доступе – 2015. <http://tcg.cse.anl.gov/papr>.
84. Miller, W. H. Tunneling corrections to unimolecular rate constants, with application to formaldehyde / W. H. Miller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1979. – T. 101. – №. 23. – С. 6810-6814.
85. He, C. Elucidating the chemical dynamics of the elementary reactions of the 1-propynyl radical ( $\text{CH}_3\text{CC}$ ;  $X^2A_1$ ) with methylacetylene ( $\text{H}_3\text{CCCH}$ ;  $X^1A_1$ ) and allene ( $\text{H}_2\text{CCCH}_2$ ;  $X^1A_1$ ) / C. He, L. Zhao, A. M. Thomas, A. N. Morozov, A. M. Mebel, R. I. Kaiser // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – T. 123. – №. 26. – С. 5446-5462.
86. Robinson, P. J. Unimolecular reactions / P. J. Robinson, K. A. Holbrook – 1972.
87. Hofacker, G. L. Basic Chemical Kinetics / G. L. Hofacker – 1980.
88. Kislov, V. V. Photodissociation of benzene under collision-free conditions: An ab initio/Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus study / V. Kislov, T. L. Nguyen, A. Mebel, S. Lin, S. Smith // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – T. 120. – №. 15. – С. 7008-7017.
89. Klippenstein, S. J. Variational optimizations in the Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus theory calculations for unimolecular dissociations with no reverse barrier / S. J. Klippenstein // *The Journal of Chemical Physics*. – 1992. – T. 96. – №. 1. – С. 367-371.
90. Georgievskii, Y. Association rate constants for reactions between resonance-stabilized radicals:  $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_5$ , and  $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_5$  / Y. Georgievskii, J. A. Miller, S. J. Klippenstein // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – T. 9. – №. 31. – С. 4259-4268.
91. Georgievskii, Y. Variable reaction coordinate transition state theory: Analytic results and application to the  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$  reaction / Y. Georgievskii, S. J. Klippenstein // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – T. 118. – №. 12. – С. 5442-5455.

92. Klippenstein, S. J. Classical phase space theory for product state distributions with application to the  $v$ - $j$  vector correlation / S. J. Klippenstein, J. I. Cline //The Journal of Chemical Physics. – 1995. – T. 103. – №. 13. – C. 5451-5460.
93. Harding, L. B. On the combination reactions of hydrogen atoms with resonance-stabilized hydrocarbon radicals / L. B. Harding, S. J. Klippenstein, Y. Georgievskii //The Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – T. 111. – №. 19. – C. 3789-3801.
94. Morozov, A. N. Theoretical study of the reaction mechanism and kinetics of the phenyl+ allyl and related benzyl+ vinyl associations / A. N. Morozov, A. M. Mebel //The Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – T. 123. – №. 9. – C. 1720-1729.
95. Siegbahn, P. E. M. The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton–Raphson formulation with application to the HNO molecule / P. E. M. Siegbahn, J. Almlof, A. Heiberg, B. O. Roos //The Journal of Chemical Physics. – 1981. – T. 74. – №. 4. – C. 2384-2396.
96. Dunning Jr., T. H. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. I. Contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms / T. H. Dunning Jr. //The Journal of Chemical Physics. – 1970. – T. 53. – №. 7. – C. 2823-2833.
97. Dunning Jr., T. H. Gaussian basis sets for molecular calculations / T. H. Dunning Jr., P. J. Hay //Methods of electronic structure theory. – Springer, Boston, MA, 1977. – C. 1-27.
98. Langmuir, I. The arrangement of electrons in atoms and molecules / I. Langmuir //Journal of the American Chemical Society. – 1919. – T. 41. – №. 6. – C. 868-934.
99. Langmuir, I. Isomorphism, isosterism and covalence / I. Langmuir //Journal of the American Chemical Society. – 1919. – T. 41. – №. 10. – C. 1543-1559.
100. a) Ahlrichs, R. Stability and reactivity of the silicon-carbon double bond / R. Ahlrichs, R. Heinzmann //Journal of the American Chemical Society. – 1977. – T. 99. – №. 23. – C. 7452-7456; b) Schaefer III, H. F. The silicon-carbon double bond: a healthy rivalry between theory and experiment / H. F. Schaefer III //Accounts of Chemical Research. – 1982. – T. 15. – №. 9. – C. 283-290.

101. Márquez, A. Ab initio CI calculations on the molecular structure of Sn<sub>2</sub>H<sub>4</sub> isomers / A. Márquez, G. G. González, J. F. Sanz // *Chemical Physics*. – 1989. – T. 138. – №. 1. – C. 99-104.
102. a) Trinquier, G. Double bonds and bridged structures in the heavier analogs of ethylene / G. Trinquier // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – T. 112. – №. 6. – C. 2130-2137; b) Nori-Shargh, D. Pseudo Jahn–Teller Effect and Natural Bond Orbital Analysis of Structural Properties of Tetrahydridodimetalenes M<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (M= Si, Ge, and Sn) / D. Nori-Shargh, S. N. Mousavi, J. E. Boggs // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – T. 117. – №. 7. – C. 1621-1631.
103. New Element-Carbon (p-p)  $\pi$  Bonds / P. Jutzi // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1975. – T. 14. – №. 4. – C. 232-245.
104. Bundhun, A. Germylene energetics: electron affinities and singlet– triplet gaps of GeX<sub>2</sub> and GeXY species (X, Y= H, CH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I) / A. Bundhun, P. Ramasami, H. F. Schaefer III // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – T. 113. – №. 28. – C. 8080-8090.
105. a) Gusel'Nikov, L. E. The thermal decomposition of 1, 1-dimethyl-1-silacyclobutane and some reactions of an unstable intermediate containing a silicon–carbon double bond / L. E. Gusel'Nikov, M. C. Flowers // *Chemical Communications (London)*. – 1967. – №. 17. – C. 864-865; b) Gusel'Nikov, L. E. Formation and properties of unstable intermediates containing multiple p. pi.-p. pi. bonded Group 4B metals / L. E. Gusel'Nikov, N. S. Nametkin // *Chemical Reviews*. – 1979. – T. 79. – №. 6. – C. 529-577.
106. a) Power, P. P.  $\pi$ -Bonding and the lone pair effect in multiple bonds between heavier main group elements / P. P. Power // *Chemical reviews*. – 1999. – T. 99. – №. 12. – C. 3463-3504.
107. a) Brook, A. G. Stable solid silaethylenes / A. G. Brook, S. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie // *Journal of the American Chemical Society*. – 1982. – T. 104. – №. 21. – C. 5667-5672; b) Baines, K. M. Brook silenes: inspiration for a generation / K.M. Baines // *Chemical Communications*. – 2013. – T. 49. – №. 57. – C. 6366-6369.

108. Wiberg, N. Isolation and Structure of a Stable Molecule Containing a Silicon-Carbon Double Bond / N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1985. – T. 24. – №. 3. – C. 229-230.
109. Morkin, T. L. Direct detection of Wiberg's silene (1, 1-dimethyl-2, 2-bis(trimethylsilyl) silene) and absolute rate constants for its reactions in solution / T.L. Morkin, W.J. Leigh, T.T. Tidwell, A.D. Allen // *Organometallics*. – 2001. – T. 20. – №. 26. – C. 5707-5716.
110. Maier, G. Silaethene / G. Maier, G. Mihm, H.P. Reisenauer // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1981. – T. 20. – №. 6-7. – C. 597-598.
111. Bailleux, S. Silaethene  $H_2C=SiH_2$ : Millimeter Wave Spectrum and Ab Initio Calculations / S. Bailleux, M. Bogey, J. Breidung, H. Bürger, R. Fajgar, Y. Liu, J. Pola, M. Senzlober, W. Thiel // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1996. – T. 35. – №. 21. – C. 2513-2515.
112. Maier, G. Reactions of Silicon Atoms with Methane and Silane in Solid Argon: A Matrix-Spectroscopic Study / G. Maier, H.P. Reisenauer, J. Glatthaar // *Chemistry – A European Journal*. – 2002. – T. 8. – №. 19. – C. 4383-4391.
113. a) Shin, S. K. Thermochemistry of silaethylene and methylsilylene from experiment and theory / S. K. Shin, K. K. Irikura, J. Beauchamp, W. A. Goddard // *Journal of the American Chemical Society*. – 1988. – T. 110. – №. 1. – C. 24-30; b) Goddard, J. D. Methylsilylene, silaethylene, and silylmethylene: energies, structures, and unimolecular reactivities / J. D. Goddard, Y. Yoshioka, H. F. Schaefer III // *Journal of the American Chemical Society*. – 1980. – T. 102. – №. 26. – C. 7644-7650.
114. a) Bennett, C. J. Infrared spectroscopic identification of the methylsilylydyne ( $SiCH_3, X_2A''$ ) and the silenyl ( $H_2CSiH, X_2A'$ ) radicals in methane–silane matrices / C. J. Bennett, D. Sillars, Y. Osamura, R. I. Kaiser // *Chemical physics letters*. – 2005. – T. 404. – №. 4-6. – C. 327-335; b) Kaiser, R. I. Laboratory studies on the infrared absorptions of hydrogenated carbon-silicon clusters: directing the identification of organometallic  $SiCH_x$  species toward IRC+ 10216 / R.I. Kaiser, Y. Osamura // *The Astrophysical Journal*. – 2005. – T. 630. – №. 2. – C. 1217.

115. Boganov, S. E. Gas phase kinetic and theoretical studies of reactions of germylenes and dimethylstannylene / S. Boganov, M. Egorov, V. Faustov, I. Krylov, O. Nefedov, R. Becerra, R. Walsh //Russian Chemical Bulletin. – 2005. – T. 54. – №. 3. – C. 483-511.
116. a) Becerra, R. First detection of methylgermylene in the gas phase and time-resolved study of some of its reactions / R. Becerra, C. R. Harrington, W. J. Leigh, L. A. Kefala, R. Walsh //Organometallics. – 2006. – T. 25. – №. 19. – C. 4439-4443; b) Becerra, R., Walsh R. What have we learnt about heavy carbenes through laser flash photolysis studies? / R. Becerra, R. Walsh //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2007. – T. 9. – №. 22. – C. 2817-2835.
117. Kaiser, R. I. Infrared spectroscopic detection of the methylgermyl ( $\text{H}_2\text{GeCH}_3$ ) radical and its perdeuterated counterpart in low temperature matrices / R. I. Kaiser, W. Carrier, Y. Osamura, R. M. Mahfouz//Chemical Physics Letters. – 2010. – T. 492. – №. 4-6. – C. 226-234.
118. Levine, R. D. Molecular reaction dynamics / R. D. Levine – Cambridge University Press, 2009.
119. Miller, W. B. Exchange reactions of alkali atoms with alkali halides: A collision complex mechanism / W. B. Miller, S. A. Safron, D. R. Herschbach //Discussions of the Faraday Society. – 1967. – T. 44. – C. 108-122.
120. Mebel, A. M. Formation of resonantly stabilised free radicals via the reactions of atomic carbon, dicarbon, and tricarbon with unsaturated hydrocarbons: theory and crossed molecular beams experiments / A. M. Mebel, R. I. Kaiser //International Reviews in Physical Chemistry. – 2015. – T. 34. – №. 4. – C. 461-514.
121. Nagase, S. Germaethene. Barrier heights for the 1, 2-hydrogen shift and the reaction with water / S. Nagase, T. Kudo //Organometallics. – 1984. – T. 3. – №. 2. – C. 324-325.
122. Grev, R. S. Rearrangement barriers in doubly bonded germanium compounds / R. S. Grev, H. F. Schaefer III //Organometallics. – 1992. – T. 11. – №. 11. – C. 3489-3492.
123. Fleurat-Lessard, P. Reaction of methylidyne  $\text{CH}(\text{X}_2\text{II})$  radical with  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2\text{S}$ : Overall rate constant and absolute atomic hydrogen production / P. Fleurat-Lessard, J.-C.

- Rayez, A. Bergeat, J.-C. Loison //Chemical Physics. – 2002. – T. 279. – №. 2-3. – C. 87-99.
124. Barrau, J. Multiply bonded germanium species. Recent developments / J. Barrau, J. Escudie, J. Satge //Chemical Reviews. – 1990. – T. 90. – №. 1. – C. 283-319.
125. Clar, E. Hydrocarbons Containing Three Linearly Annellated Benzene Rings / E. Clar //Polycyclic Hydrocarbons. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1964. – C. 288-385.
126. Parker, D. S. N. Hydrogen abstraction/acetylene addition revealed / D. S. Parker, R. I. Kaiser, T. P. Troy, M. Ahmed //Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – T. 53. – №. 30. – C. 7740-7744.
127. López-Puertas, M. Large abundances of polycyclic aromatic hydrocarbons in Titan's upper atmosphere / M. López-Puertas, B. M. Dinelli, A. Adriani, B. Funke, M. García-Comas, M. Moriconi, E. D'Aversa, C.Boersma, L. J. Alla mandola //The Astrophysical Journal. – 2013. – T. 770. – №. 2. – C. 132.
128. Fujishima, K. The non-destructive separation of diverse astrobiologically relevant organic molecules by customizable capillary zone electrophoresis and monolithic capillary electrochromatography / K. Fujishima, S. Dziomba, H. Yano, S. I. Kebe, M. Guerrouache, B. Carbonnier, L. J. Rothschild //International Journal of Astrobiology. – 2019. – T. 18. – №. 6. – C. 562-574.
129. Allamandola, L. J. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon in interplanetary dust particles and meteorites / L. J. Allamandola, S. A. Sandford, B. Wopenka //Science. – 1987. – T. 237. – №. 4810. – C. 56-59.
130. Kalpana, M. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mukundpura (CM2) Chondrite / M. Kalpana, E. Babu, D. Mani, R. Tripathi, N. Bhandari //Planetary and Space Science. – 2021. – T. 198. – C. 105177.
131. Chang, Y. Linking coregulated gene modules with polycyclic aromatic hydrocarbon-related cancer risk in the 3D human bronchial epithelium / Y. J. Chang, E. Rager, S. C. Tilton //Chemical research in toxicology. – 2021. – T. 34. – №. 6. – C. 1445-1455.

132. Miller, J. A. Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions / J. A. Miller, M. J. Pilling, J. Troe // Proceedings of the Combustion Institute. – 2005. – T. 30. – №. 1. – C. 43-88.
133. Wang, H. Computational study on the thermochemistry of cyclopentadiene derivatives and kinetics of cyclopentadienone thermal decomposition / H. Wang, K. Brezinsky // The Journal of Physical Chemistry A. – 1998. – T. 102. – №. 9. – C. 1530-1541.
134. Ikeda, E. The pyrolysis of methylcyclopentadiene: isomerization and formation of aromatics / E. Ikeda, R. S. Tranter, J. H. Kiefer, R. D. Kern, H. J. Singh, Q. Zhang // Proceedings of the Combustion Institute. – 2000. – T. 28. – №. 2. – C. 1725-1732.
135. Frenklach, M. Detailed mechanism and modeling of soot particle formation / M. Frenklach, H. Wang // Soot formation in combustion. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. – C. 165-192.
136. Kazakov, A. Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar / A. Kazakov, H. Wang, M. Frenklach // Combustion and Flame. – 1995. – T. 100. – №. 1-2. – C. 111-120.
137. Yoshihara, Y. Reduced mechanism of soot formation—Application to natural gas-fueled diesel combustion / Y. Yoshihara, A. Kazakov, H. Wang, M. Frenklach // Symposium (International) on Combustion. – Elsevier, 1994. – T. 25. – №. 1. – C. 941-948.
138. Markatou, P. A computational study of sooting limits in laminar premixed flames of ethane, ethylene, and acetylene / P. Markatou, H. Wang, M. Frenklach // Combustion and Flame. – 1993. – T. 93. – №. 4. – C. 467-482.
139. Haynes, B. S. Soot formation / B. S. Haynes, H. G. Wagner // Progress in energy and combustion science. – 1981. – T. 7. – №. 4. – C. 229-273.
140. Bockhorn, H. Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames / H. Bockhorn, F. Fetting, H. W. Wenz // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1983. – T. 87. – №. 11. – C. 1067-1073.

141. Frenklach, M. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth / M. Frenklach, Wang H. // Symposium (International) on Combustion. – Elsevier, 1991. – T. 23. – №. 1. – C. 1559-1566.
142. Wang, H. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames / H. Wang, M. Frenklach // Combustion and Flame. – 1997. – T. 110. – №. 1-2. – C. 173-221.
143. Thomas, A. M. A Free-Radical Pathway to Hydrogenated Phenanthrene in Molecular Clouds—Low Temperature Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / A. M. Thomas, M. Lucas, T. Yang, R. I. Kaiser, L. Fuentes, D. Belisario-Lara, A. M. Mebel // ChemPhysChem. – 2017. – T. 18. – №. 15. – C. 1971-1976.
144. Naraoka, H. Isotopic evidence from an Antarctic carbonaceous chondrite for two reaction pathways of extraterrestrial PAH formation / H. Naraoka, A. Shimoyama, K. Harada // Earth and Planetary Science Letters. – 2000. – T. 184. – №. 1. – C. 1-7.
145. Messenger, S. Indigenous polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar graphite grains from primitive meteorites / S. Messenger, S. Amari, X. Gao, R. M. Walker, S. J. Clemett, X. D. F. Chillier, R. N. Zare, R. S. Lewis // The Astrophysical Journal. – 1998. – T. 502. – №. 1. – C. 284.
146. Clemett, S. J. Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles / S. J. Clemett, C. R. Maechling, R. N. Zare, P. D. Swan, R. M. Walker // Science. – 1993. – T. 262. – №. 5134. – C. 721-725.
147. Mebel, A. M. Formation mechanisms of naphthalene and indene: From the interstellar medium to combustion flames / A. M. Mebel, A. Landera, R. I. Kaiser // The Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – T. 121. – №. 5. – C. 901-926.
148. Frenklach, M. On the driving force of PAH production / M. Frenklach // Symposium (International) on Combustion. – Elsevier, 1989. – T. 22. – №. 1. – C. 1075-1082.
149. Kislov, V. V. Hydrogen abstraction acetylene addition and Diels–Alder mechanisms of PAH formation: A detailed study using first principles calculations / V.V. Kislov, N.I. Islamova, A.M. Kolker, S.H. Lin, A.M. Mebel // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2005. – T. 1. – №. 5. – C. 908-924.

150. Mebel, A. M. Temperature- and pressure-dependent rate coefficients for the HACA pathways from benzene to naphthalene / A. M. Mebel, Y. Georgievskii, A. W. Jasper, S. J. Klippenstein // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2017. – T. 36. – №. 1. – C. 919-926.
151. Frenklach, M. On the low-temperature limit of HACA / M. Frenklach, R. I. Singh, A. M. Mebel // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – T. 37. – №. 1. – C. 969-976.
152. Holt, P. M. Kinetics of gas-phase addition reactions of methyl radicals. I. Addition to ethylene, acetylene, and benzene / P. M. Holt, J. A. Kerr // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1977. – T. 9. – №. 2. – C. 185-200.
153. Robaugh, D. Mechanism and rate of hydrogen atom attack on toluene at high temperatures / D. Robaugh, W. Tsang // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – T. 90. – №. 17. – C. 4159-4163.
154. Tokmakov, I. V. Kinetics and mechanism for the H-for-X exchange process in the  $H + C_6H_5X$  reactions: A computational study / I. V. Tokmakov, M. C. Lin // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2001. – T. 33. – №. 11. – C. 633-653.
155. Park, J. Does  $CH_3$  addition to  $C_6H_6$  occur as reported? / J. Park, M. C. Lin // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2001. – T. 33. – №. 12. – C. 803-807.
156. Kislov, V. V., Mebel A. M. Ab initio G3-type/statistical theory study of the formation of indene in combustion flames. I. Pathways involving benzene and phenyl radical / V. V. Kislov, A. M. Mebel // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – T. 111. – №. 19. – C. 3922-3931.
157. Colket M. B., Seery D. J. Reaction mechanisms for toluene pyrolysis / M. B. Colket, D. J. Seery // *Symposium (International) on Combustion*. – Elsevier, 1994. – T. 25. – №. 1. – C. 883-891.
158. Marinov, N. M. Chemical kinetic modeling of a methane opposed-flow diffusion flame and comparison to experiments / N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A. E. Lutz, A. M. Vincitore, S. M. Senkan // *Symposium (International) on Combustion*. – Elsevier, 1998. – T. 27. – №. 1. – C. 605-613.

159. Matsugi, A. Computational study on the recombination reaction between benzyl and propargyl radicals / A. Matsugi, A. Miyoshi //International Journal of Chemical Kinetics. – 2012. – T. 44. – №. 3. – C. 206-218.
160. Zhao, L. Molecular mass growth through ring expansion in polycyclic aromatic hydrocarbons via radical–radical reactions / L. Zhao, R.I. Kaiser, W. Lu, B. Xu, M. Ahmed, A.N. Morozov, A.M. Mebel, A.H. Howlader, S.F. Wnuk //Nature communications. – 2019. – T. 10. – №. 1. – C. 1-7.
161. Zhao, L. Gas-phase synthesis of benzene via the propargyl radical self-reaction / L. Zhao, W. Lu, M. Ahmed, M. V. Zagidullin, V. N. Azyazov, A. N. Morozov, A. M. Mebel, R. I. Kaiser //Science advances. – 2021. – T. 7. – №. 21. – C. eabf0360.
162. Sinha, S. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation from benzyl radicals: a reaction kinetics study / S. Sinha, A. Raj //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – T. 18. – №. 11. – C. 8120-8131.
163. Hirsch, F. Dimerization of the Benzyl Radical in a High-Temperature Pyrolysis Reactor Investigated by IR/UV Ion Dip Spectroscopy / F. Hirsch, P. Constantinidis, I. Fischer, S. Bakels, A. M. Rijs //Chemistry – A European Journal. – 2018. – T. 24. – №. 30. – C. 7647-7652.
164. Matsugi, A. Modeling of two-and three-ring aromatics formation in the pyrolysis of toluene / A. Matsugi, A. Miyoshi //Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – T. 34. – №. 1. – C. 269-277.
165. Scott, L. T. A short, rigid, structurally pure carbon nanotube by stepwise chemical synthesis / L. T. Scott, E. A. Jackson, Q. Zhang, B. D. Steinberg, M. Bancu, B. Li //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134. – №. 1. – C. 107-110.
166. Koenig, R. M. Fullertubes: cylindrical carbon with half-fullerene end-caps and tubular graphene belts, their chemical enrichment, crystallography of pristine C<sub>90</sub>-D<sub>5h</sub> (1) and C<sub>100</sub>-D<sub>5d</sub> (1) fullertubes, and isolation of C<sub>108</sub>, C<sub>120</sub>, C<sub>132</sub>, and C<sub>156</sub> cages of unknown structures / R. M. Koenig, H.-R. Tian, T. L. Seeler, K. R. Tepper, H. M. Franklin, Z.-C. Chen, S.-Y. Xie, S. Stevenson //Journal of the American Chemical Society. – 2020. – T. 142. – №. 36. – C. 15614-15623.

167. Wegner, H. A. On the way to carbon nanotubes: the first synthesis of an aromatic nanobelt / H. A. Wegner // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – T. 56. – №. 37. – C. 10995-10996.
168. Shi, T. H. Toward the synthesis of a highly strained hydrocarbon belt / T.-H. Shi, Q.-H. Guo, S. Tong, M.-X. Wang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – T. 142. – №. 10. – C. 4576-4580.
169. Todd, D. C. Cis-stilbene isomerization: Temperature dependence and the role of mechanical friction / D. C. Todd, G. R. Fleming // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – T. 98. – №. 1. – C. 269-279.
170. Grimmer, G. Environmental carcinogens: polycyclic aromatic hydrocarbons / G. Grimmer – 2018.
171. United States. Environmental Protection Agency. Environmental Criteria, Assessment Office (Cincinnati). Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. – Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, US Environmental Protection Agency, 1993. – T. 600.
172. Thorslund, T. W. Development of relative potency estimates for PAHs and hydrocarbon combustion product fractions compared to benzo [a] pyrene and their use in carcinogenic risk assessment / T. W. Thorslund, D. Farrar – Human Health Assessment Group, Office of Health and Environmental Assessment, US Environmental Protection Agency, 1990.
173. Frenklach, M. On the mechanism of soot nucleation / M. Frenklach, A. M. Mebel // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – T. 22. – №. 9. – C. 5314-5331.
174. Richter, H. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways / H. Richter, J.B. Howard // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2000. – T.26. – C. 565-608.
175. Zhao, L. VUV photoionization study of the formation of the simplest polycyclic aromatic hydrocarbon: Naphthalene (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) / L. Zhao, R. I. Kaiser, B. Xu, U. Ablikim, M. Ahmed, M. V. Zagidullin, V. N. Azyazov, A. H. Howlader, S. F. Wnuk, A. M. Mebel // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – T. 9. – №. 10. – C. 2620-2626.

176. Shukla, B. Comparative study on the growth mechanisms of PAHs / B. Shukla, M. Koshi // *Combustion and Flame*. – 2011. – T. 158. – №. 2. – C. 369-375.
177. Castaldi, M. J. Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame / M. J. Castaldi, N. M. Marinov, C. F. Melius, J. Huang, S. M. Senkan, W. J. Pit, C. K. Westbrook // *Symposium (International) on Combustion*. – Elsevier, 1996. – T. 26. – №. 1. – C. 693-702.
178. Taatjes, C. A. Products of the benzene+ O (<sup>3</sup>P) reaction / C. A. Taatjes, D. L. Osborn, T. M. Selby, G. Meloni, A. J. Trevitt, E. Epifanovsky, A. I. Krylov, B. Sirjean, E. Dames, H. Wang // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – T. 114. – №. 9. – C. 3355-3370.
179. Seta, T. High-temperature reactions of OH radicals with benzene and toluene / T. Seta, M. Nakajima, A. Miyoshi // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – T. 110. – №. 15. – C. 5081-5090.
180. Zhang, H. X. Rate constants for abstraction of hydrogen from benzene, toluene, and cyclopentane by methyl and ethyl radicals over the temperature range 650–770 K / H. X. Zhang, S. I. Ahonkhai, M. H. Back // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1989. – T. 67. – №. 10. – C. 1541-1549.
181. Liu, R. Ab initio study of the mechanism for the thermal decomposition of the phenoxy radical / R. Liu, K. Morokuma, A. M. Mebel, M. C. Lin // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – T. 100. – №. 22. – C. 9314-9322.
182. Melius, C. F. Unimolecular reaction mechanisms involving C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> hydrocarbon species / C. F. Melius, J. A. Miller, E. M. Evleth // *Symposium (International) on Combustion*. Elsevier. – 1992. – T. 24. – №. 1. – C. 621-628.
183. Melius, C. F. Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> cyclopentadienyl moiety / C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pit, S. M. Senkan // *Symposium (International) on Combustion*. Elsevier. – 1996. – T. 26. – №. 1. – C. 685-692.
184. Moskaleva, L. The CH<sub>3</sub>+ C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> reaction: A potential source of benene at high temperatures / L. V. Moskaleva, A. M. Mebel, M. C. Lin // *Symposium (International) on Combustion*. – Elsevier, 1996. – T. 26. – №. 1. – C. 521-526.

185. Sharma, S. Computed rate coefficients and product yields for  $c\text{-C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3 \rightarrow$  products / S. Sharma, W. H. Green //The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113. – №. 31. – C. 8871-8882.
186. Lovell, A. B. The gas phase pyrolysis of phenol / A. B. Lovell, K. Brezinsky, I. Glassman //International Journal of Chemical Kinetics. – 1989. – T. 21. – №. 7. – C. 547-560.
187. Melius, C. F. BAC-MP4 Heats of formation and free energies / C. F. Melius //Sandia National Laboratories, Livermore, CA. – 1993.
188. Kislov, V. V. The formation of naphthalene, azulene, and fulvalene from cyclic C5 species in combustion: An ab initio/RRKM study of 9-H-fulvalenyl ( $\text{C}_5\text{H}_5 - \text{C}_5\text{H}_4$ ) radical rearrangements / V. V. Kislov, A. M. Mebel //The Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – T. 111. – №. 38. – C. 9532-9543.
189. Mebel, A. M. Can the  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_9 + \text{H} / \text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{H}_2$  reaction produce naphthalene? An ab initio/RRKM study / A. M. Mebel, V. V. Kislov //The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113. – №. 36. – C. 9825-9833.
190. Cavallotti, C. On the kinetics of the  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_5$  reaction / C. Cavallotti, D. Polino //Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – T. 34. – №. 1. – C. 557-564.
191. Long, A. E. Pressure dependent kinetic analysis of pathways to naphthalene from cyclopentadienyl recombination / A. E. Long, S. S. Merchant, A. G. Vandeputte, H. H. Carstensen, A. J. Vervust, G. B. Marin, K.M. Van Geem, W. H. Green //Combustion and Flame. – 2018. – T. 187. – C. 247-256.
192. Fernández-Ramos, A. Modeling the kinetics of bimolecular reactions / A. Fernández-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein, D. G. Truhlar //Chemical reviews. – 2006. – T. 106. – №. 11. – C. 4518-4584.
193. Jasper, A. W. Hydrogen-assisted isomerizations of fulvene to benzene and of larger cyclic aromatic hydrocarbons / A. W. Jasper, N. Hansen //Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – T. 34. – №. 1. – C. 279-287.
194. Klippenstein, S. J. On the formation and decomposition of  $\text{C}_7\text{H}_8$  / S. J. Klippenstein, L. B. Harding, Y. Georgievskii //Proceedings of the combustion institute. – 2007. – T. 31. – №. 1. – C. 221-229.