

УДК 544.431

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕТЫРЕХКОЛЬЦЕВЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ САМОРЕКОМБИНАЦИИ ИНДЕНИЛА

В. С. Красноухов<sup>1</sup>, М. В. Загидуллин<sup>1</sup>, В. Н. Аязов<sup>1</sup>, А. М. Мебель<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, 443011 Самара  
vkrasnoukhov@fian.smr.ru, azyazov@fian.smr.ru

<sup>2</sup>Международный университет Флориды, 33199 Майами, США

Найдены геометрические структуры, частоты колебаний и относительные энергии реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний, вовлеченных в процесс саморекombинации радикала инденила, с использованием квантово-химических расчетов G3(MP2,CC) // V3LYP/6-311G\*\*. Безбарьерная ассоциация пары радикалов инденила образует комплекс C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>. Последующая совокупность изомеризаций комплекса разделяется на пять реакционных каналов, заканчивающихся во всех случаях отрывом H, но с разными четырехкольцевыми изомерами C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>: в виде конденсированных колец — тетрафен, тетрацен, хризен, дибензоазулен; с ассоциированной внутренней связью колец — дибензофульвален. Выход хризена превалирует, так как энергетические барьеры, встречающиеся на пути его образования, являются более низкими по сравнению с барьерами на путях к другим продуктам.

Ключевые слова: горение, рекомбинация, полициклические ароматические углеводороды, ПАУ, инденил, хризен, дибензофульвален, тетрацен, тетрафен, дибензоазулен.

DOI 10.15372/FGV20230205

### ВВЕДЕНИЕ

В промышленном энергетическом комплексе часто встречается такое явление, как неполное сгорание углеводородов, которое способствует образованию соединений из семейства полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), а также сажи. В кинетических схемах, описывающих процессы образования и окисления ПАУ и сажи, важное место занимают реакции с участием молекулы бензола [1–8], поскольку он служит основой в построении крупных ПАУ, наночастиц, частиц графена, сажи и т. д.

Эти механизмы обычно включают в себя повторяющиеся последовательности из двух основных стадий: отщепление атома H, активирующее ароматическую молекулу, за которым следует присоединение углеводорода с закрытой оболочкой к ароматическому радикалу,

что приводит к образованию дополнительного кольца 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<sub>3</sub>H<sub>3</sub> и аллила C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, предполагается, что в росте ПАУ существенную роль играют пятичленный циклопентадиенильный радикал C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> и его более крупные аналоги [9, 10].

Считается, что при рекомбинации двух циклопентадиенильных радикалов C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> → C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> + H<sub>2</sub>/2H формируется нафталин C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> при температурах ≈1 000 ÷ 2 000 К, присущих горению. В работах [11–13] впервые теоретически была исследована поверхность потенциальной энергии реакции C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>. Авторы пришли к выводу, что нафталин образуется в последовательности процессов, включающих в себя потерю атома H из исходного комплекса C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>—C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> с образованием радикала 9-Н-фульвалена (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>—C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) и последующую изомеризацию этого радикала по спирановому механизму, завершающуюся потерей еще одного атома H с образованием нафталина. Данный путь предполагает изомер-

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-597).

Доложено на II Международной научной конференции «Физика и химия горения и процессов в экстремальных условиях», 12–16 июля 2022, Самара.

© Красноухов В. С., Загидуллин М. В., Аязов В. Н., Мебель А. М., 2023.

ризации в спираны — алициклические соединения, которые имеют один общий атом углерода для двух циклов. В работе [14] были подробно изучены пути изомеризации и диссоциации радикала 9-Н-фульваленила и исследованы не только спирановый путь изомеризации, но и каналы распада на фульвален и азулен, а также путь миграции метилена [15, 16], формирующего азуленовое ядро в  $C_{10}H_9$  при образовании нафталина.

Хотя механизм и константы скорости реакции  $C_5H_5 + C_5H_5$  в настоящее время достаточно хорошо установлены, мало что известно о более сложных реакциях с участием укрупненных частиц ПАУ, содержащих  $\pi$ -радикал в пятичленном кольце. Например, аналогичный механизм, включающий в себя перегруппировку продукта рекомбинации инденила с циклопентаденилом, был предложен в [10] для объяснения образования фенантрена в пламени *n*-бутана и этилена. Спирановый путь реакции, ведущий к фенантрону, требует преодоления невысоких барьеров и преобладает при относительно низких температурах горения (до  $\approx 750$  К). При типичных температурах горения разложение начальных комплексов в основном ведет к образованию бензофульвалена. Данный путь наиболее предпочтителен с точки зрения энтропийного фактора. За образованием бензофульвалена может следовать его Н-стимулированная изомеризация в фенантрен и в небольшой степени в антрацен и бензоазулены при очень высоких температурах [17].

Пути реакции саморекombинации инденила приводят к формированию четырехкольцевых ПАУ типа аценов и фенаценов. В данной работе установлены локальные экстремумы на поверхности потенциальной энергии реакции пары радикалов инденила с целью нахождения реакционных путей, ведущих к формированию четырехкольцевых соединений на основе *ab initio* квантово-химических расчетов.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Были применены неэмпирические квантово-механические расчеты электронной структуры соединений в том порядке, как они вовлекаются в процесс химической трансформации от реагентов к продуктам, с определением их энергии относительно исходных компонентов реакции саморекombинации инденила. Используемая здесь методика расчетов описана в работе [17]. Геометрия реагентов, продуктов,

интермедиатов и переходных состояний была оптимизирована с использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-311G\*\*. Тот же подход использовался для вычисления частоты колебаний и энергии нулевых колебаний. Найденные структуры характеризовались как интермедиаты  $i_k$  (локальные минимумы) или переходные состояния  $ts_j$  (седловые точки) на поверхности потенциальной энергии. Также были выполнены расчеты вдоль внутренней координаты реакции для подтверждения существования путей через перевалы, располагающихся между двумя локальными минимумами.

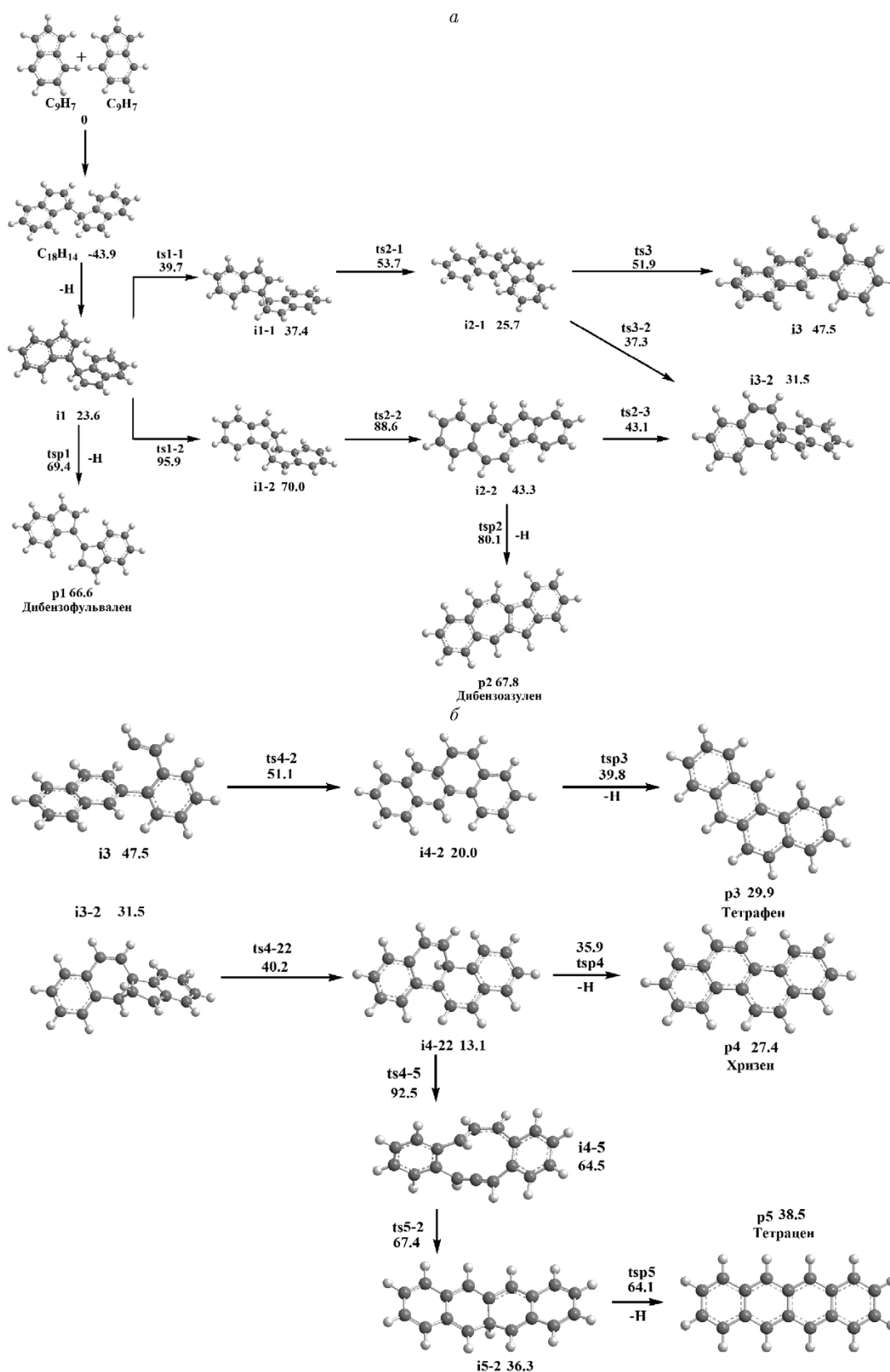
Энергии  $i_k$  и  $ts_j$  были уточнены с использованием модифицированной комбинированной схемы расчета:

$$\begin{aligned} E_0[G3(MP2, CC)] &= E[CCSD(T)/6-311G^{**}] + \\ &+ E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}] + \\ &+ E(ZPE) = E[CCSD(T)/6-311G^{**}] + \\ &+ \Delta E_{MP2} + E(ZPE), \end{aligned}$$

где CCSD(T) — метод связанных кластеров с однократными и двукратными возбуждениями и с учетом трехкратных возбуждений по теории возмущений, ZPE — энергия нулевых колебаний, MP2 — метод теории возмущений Меллера — Плессе второго порядка,  $\Delta E_{MP2} = E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}]$  — поправка базисного набора к энергии CCSD(T)/6-311G\*\*, вычисленная как разность энергий MP2 между базисными наборами G3Large и 6-311G\*\*. Расчеты B3LYP и MP2 выполнены с использованием программного пакета Gaussian 09 [18], в то время как программный пакет MOLPRO 2010 [19] использовался для проведения расчетов CCSD(T).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке представлены реакционные пути саморекombинации радикала инденила. Значения относительной энергии интермедиатов ( $i_k$ ), переходных состояний ( $ts_j$ ) и продуктов ( $p_n$ ) рассчитаны по модифицированной комбинированной схеме G3. На рисунке числа при  $i$  и  $ts$  — это значения относительной энергии интермедиатов и переходных состояний плюс оторванного атома Н, тогда как при  $p$  — это



Пути реакции саморекombинации радикала инденила: образование дибензофульвалена, дибензозулена (*a*) и образование тетрацена, хризена и тетрафена (*b*):

энергия продуктов, интермедиатов и переходных состояний приведена относительно энергии исходных реагентов, ккал/моль.

относительная энергия продуктов плюс двух оторванных атомов Н. В дальнейшем для краткости будем указывать всю относительную энергию соединений  $i_k$ ,  $ts_j$  или  $p_n$ . Первоначальная ассоциация радикалов ведет к образованию начального комплекса  $C_{18}H_{14}$  с энергией на 43.9 ккал/моль ниже энергии реагентов. Комплекс  $C_{18}H_{14}$  формируется путем безбарьерного образования углеродной связи в позиции С-1 при присоединении двух радикалов инденила. В предыдущем исследовании [13] было указано, что присоединение через позицию С-2 приводит к формированию комплекса с более высокой энергией. В дальнейшем безбарьерный отрыв водорода с одного из двух атомов углерода, устанавливающих связь между двумя исходными реагентами, ведет к образованию изомера  $i1$  с энергией на 23.6 ккал/моль выше начального состояния.

Из состояния  $i1$  возможны переходы в состояния  $i1-1$  с энергией 37.4 ккал/моль и  $i1-2$  с энергией 70.0 ккал/моль, которые различаются связью внутренних колец. Переходы в  $i1-1$  и  $i1-2$  осуществляются через переходные состояния  $ts1-1$  и  $ts1-2$  с относительной энергией 39.7 и 95.9 ккал/моль соответственно. Также существует короткий путь реакции через переходное состояние  $tsp1$ , имеющий относительную энергию 69.4 ккал/моль, ведущий к «быстро» продукту — дибензофульвалену с энергией 66.6 ккал/моль. Локальный минимум  $i1-1$  характеризуется формированием трехчленного кольца между двумя пятичленными кольцами. Далее связь одного пятичленного углеродного кольца разрывается, преобразуясь в шестичленное кольцо, образуется спирановое соединение с пятичленным кольцом  $i2-1$  с относительной энергией 25.7 ккал/моль. В дальнейшем возможны переходы в состояние  $i3$  с энергией 47.5 ккал/моль путем разрыва пятичленного кольца в *inco*-положении и в состояние  $i3-2$  с энергией 31.5 ккал/моль с образованием внутреннего трехчленного кольца. Изомер  $i1-2$  может также привести к образованию  $i3-2$  через промежуточное соединение  $i2-2$  с энергией 43.3 ккал/моль путем разрыва связи С—С с образованием семичленного кольца. Отрыв водорода от изомера  $i2-2$  может привести к формированию конечного продукта дибензоазулена с энергией 67.8 ккал/моль, правда, ценой преодоления относительно высокого перевала  $tsp2$  с энергией 80.1 ккал/моль.

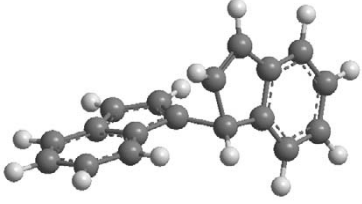
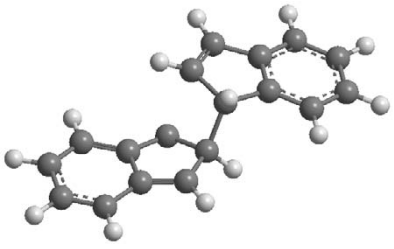
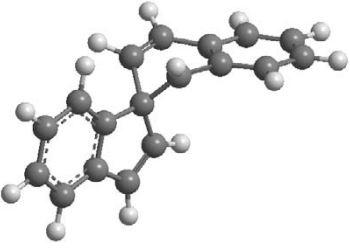
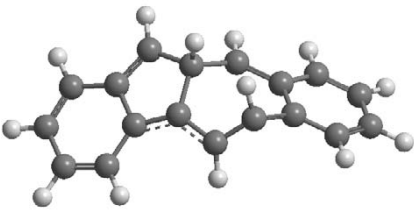
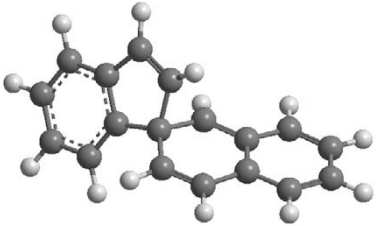
Часть б рисунка иллюстрирует даль-

нейшую изомеризацию  $i3$ , которая ведет к образованию  $i4-2$  с относительной энергией 20.0 ккал/моль при закрытии кольца в *ortho*-позиции с переходным состоянием в 51.1 ккал/моль. Конечный отрыв водорода от изомера  $i4-2$  с наименьшими затратами энергии можно осуществить через переходное состояние  $tsp3$  (39.8 ккал/моль). При этом образуется крупный конечный продукт тетрафен с энергией 29.9 ккал/моль. Разрыв внутренней связи С—С в пятичленном кольце  $i3-2$  ведет также к формированию шестичленного кольца и образованию изомера  $i4-22$  с энергией 13.1 ккал/моль с переходным состоянием  $ts4-22$  в 40.2 ккал/моль. Отрыв водорода ведет к образованию конечного продукта хризена с энергией 27.4 ккал/моль, имеющего креслообразную геометрию строения шестичленных колец. Энергия переходного состояния  $tsp4$  составляет 35.9 ккал/моль. Также возможно и образование изомера  $i4-5$  с энергией 64.5 ккал/моль путем разрыва центральной связи С—С и формирования двенадцатичленного кольца. Однако энергетические затраты на преодоление барьера в виде переходного состояния  $ts4-5$  в 92.5 ккал/моль указывают на невыгодный изомеризационный путь. Дальнейшее соединение в структуру из последовательности четырех шестичленных колец  $i5-2$ , относительная энергия которой составляет 36.3 ккал/моль, может привести при отрыве центрального водорода к образованию тетрацена с энергией 38.5 ккал/моль, обладающего зигзагообразной структурой. Образование данного продукта сопряжено с преодолением энергетического барьера в 64.1 ккал/моль.

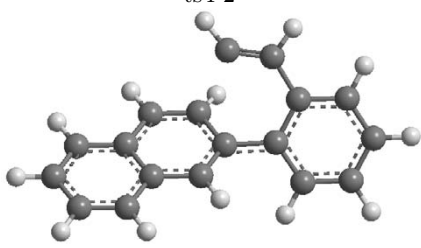
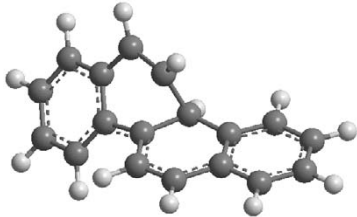
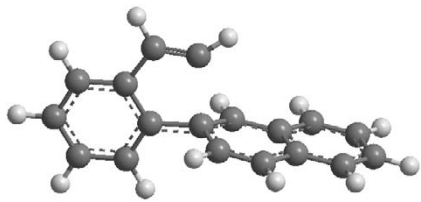
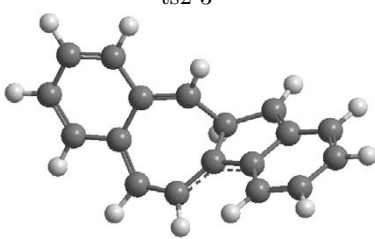
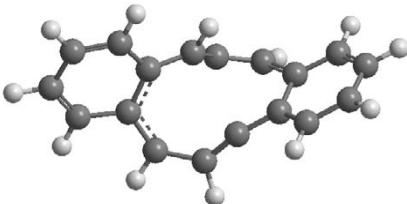
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов структур, а также энергии реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний (см. таблицу) с учетом энергии нулевых колебаний показывают, что реакция саморекомбинации инденила относится к типу реакции радикал — радикал и протекает при высоких температурах. Найденные пути реакции ведут к пяти продуктам. Среди продуктов рекомбинации присутствуют четырехкольцевые ПАУ как в виде конденсированных циклов — тетрафен, тетрацен, хризен и дибензоазулен, так и в виде ПАУ с ассоциированной внутренней связью колец — дибензофульвален. Суммируя все пути начинающая с  $i1$ , можно заключить, что лимитирую-

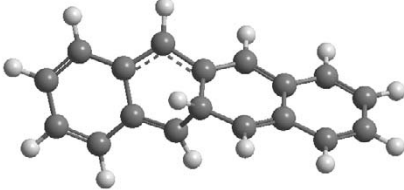
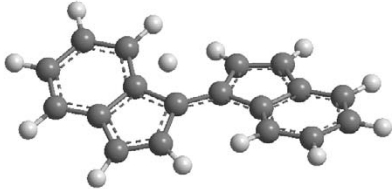
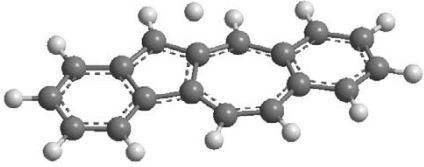
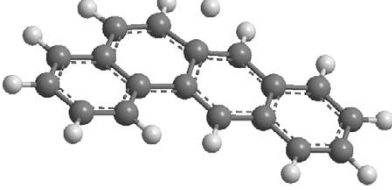
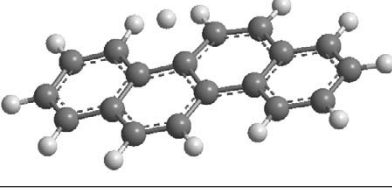
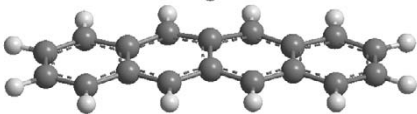
## Структура и относительная энергия переходных состояний

Переходное состояние	Относительная энергия при 0 К, ккал/моль	Значение T1-диагностики
ts1-1 	39.7	0.01442696
ts1-2 	95.9	0.01668399
ts2-1 	53.7	0.01288724
ts2-2 	88.6	0.01612427
ts3-2 	37.3	0.01329578

Продолжение таблицы

Переходное состояние	Относительная энергия при 0 К, ккал/моль	Значение T1-диагностики
ts4-2 	51.1	0.01379714
ts4-22 	40.2	0.01433017
ts3 	51.9	0.01420456
ts2-3 	43.1	0.01541556
ts4-5 	92.5	0.01477042

Окончание таблицы

Переходное состояние	Относительная энергия при 0 К, ккал/моль	Значение T1-диагностики
ts5-2 	67.4	0.01525936
tsp1 	69.4	0.01186404
tsp2 	80.1	0.03173086
tsp3 	39.8	0.01236008
tsp4 	35.9	0.01212276
tsp5 	64.1	0.01526497

шей в образовании хризена является быстрая стадия реакции с энергией переходного состояния 37.3 ккал/моль, и потому она энергетически предпочтительнее, а прямое одностадийное образование дибензофульвалена с переходным состоянием в 69.4 ккал/моль является конкурентным при высоких температурах из-за благоприятного энтропийного фактора.

Найденные в работе оптимальные геометрии структур, частоты колебаний продуктов, реагентов, интермедиатов и переходных состояний, задействованные в реакции, в дальнейшем будут использованы для расчетов констант скоростей изомеризаций, зависящих от давления и температуры, с использованием RRKM-Master Equation [20], что позволит найти относительные выходы продуктов реакции при различных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Frenklach M.** Reaction mechanism of soot formation in flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — V. 4, N 11. — P. 2028–2037. — DOI: 10.1039/B110045A.
2. **Taatjes C. A., Osborn D. L., Selby T. M., Meloni G., Trevitt A. J., Epifanovsky E., Krylov A. I., Sirjean B., Dames E., Wang H.** Products of the benzene + O(<sup>3</sup>P) reaction // *J. Phys. Chem. A.* — 2010. — V. 9, N 114. — P. 3355–3370. — DOI: 10.1021/jp9114145.
3. **Richter H., Howard J. B.** Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2000. — V. 4, N 26. — P. 565–608. — DOI: 10.1016/S0360-1285(00)00009-5.
4. **Старик А. М., Титова Н. С., Торохов С. А.** Кинетика окисления и горения сложных углеводородных топлив: авиационный керосин // *Физика горения и взрыва.* — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 12–30.
5. **Kaiser R. I., Hansen N.** An aromatic universe — A physical chemistry perspective // *J. Phys. Chem. A.* — 2021. — V. 125, N 18. — P. 3826–3840. — DOI: 10.1021/acs.jpca.1c00606.
6. **Zhao L., Lu W., Ahmed M., Zagidullin M. V., Azyazov V. N., Morozov A. N., Mebel A. M., Kaiser R. I.** Gas-phase synthesis of benzene via the propargyl radical self-reaction // *Sci. Adv.* — 2021. — V. 7, N 21. — DOI: 10.1126/sciadv.abf0360.
7. **Zhao L., Prendergast M., Kaiser R. I., Xu B., Ablikim U., Lu W., Ahmed M., Oleinikov A. D., Azyazov V. N., Howlader A. H., Wnuk S. F., Mebel A. M.** How to add a five-membered ring to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) — molecular mass growth of the 2-naphthyl radical (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) to benzindenes (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>) as a case study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2019. — V. 21, N 30. — P. 16737–16750. — DOI: 10.1039/C9CP02930C.
8. **Zhao L., Prendergast M. B., Kaiser R. I., Xu B., Lu W., Ablikim U., Ahmed M., Oleinikov A. D., Azyazov V. N., Mebel A. M., Howlader A. H., Wnuk S. F.** Reactivity of the indenyl radical (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>) with acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) and vinylacetylene (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) // *Chem. Phys. Chem.* — 2019. — V. 20, N 11. — P. 1437–1447. — DOI: 10.1002/cphc.201900052.
9. **Appel J., Bockhorn H., Frenklach M.** Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C<sub>2</sub> hydrocarbons // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 121, N 1-2. — P. 122–136. — DOI: 10.1016/S0010-2180(99)00135-2.
10. **Castaldi M. J., Marinov N. M., Melius C. F., Huang J., Senkan S. M., Pit W. J., Westbrook C. K.** Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame // *Symp. (Int.) Combust.* — 1996. — V. 26, N 1. — P. 693–702. — DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80277-3.
11. **Melius C. F., Colvin M. E., Marinov N. M., Pit W. J., Senkan S. M.** Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> cyclopentadienyl moiety // *Symp. (Int.) Combust.* — 1996. — V. 26, N 1. — P. 685–692. — DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80276-1.
12. **Moskaleva L. V., Mebel A. M., Lin M. C.** The CH<sub>3</sub> + C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> reaction: A potential source of benene at high temperatures // *Symp. (Int.) Combust.* — 1996. — V. 26, N 1. — P. 521–526. — DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80255-4.
13. **Krasnoukhov V. S., Porfiriev D. P., Zavershinskiy I. P., Azyazov V. N., Mebel A. M.** Kinetics of the CH<sub>3</sub> + C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> reaction: A theoretical study // *J. Phys. Chem. A.* — 2017. — V. 121, N 48. — P. 9191–9200. — DOI: 10.1021/acs.jpca.7b09873.
14. **Kislov V. V., Mebel A. M.** The formation of naphthalene, azulene, and fulvalene from cyclic C<sub>5</sub> species in combustion: An ab initio/RRKM study of 9-H-fulvalenyl (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) radical rearrangements // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — V. 111, N 38. — P. 9532–9543. — DOI: 10.1021/jp0732099.
15. **Frenklach M., Feigelson E. D.** Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar envelopes // *Astrophys. J.* — 1989. — V. 341. — P. 372–384. — DOI: 10.1086/167501.
16. **Kaiser R. I., Parker D. S. N., Mebel A. M.** Reaction dynamics in astrochemistry: Low-temperature pathways to polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium // *Annu. Rev. Phys. Chem.* — 2015. — V. 66. — P. 43–67. — DOI: 10.1146/annurev-physchem-040214-121502.



17. **Krasnoukhov V. S., Zagidullin M. V., Zavershinskiy I. P., Mebel A. M.** Formation of phenanthrene via recombination of indenyl and cyclopentadienyl radicals: A theoretical study // *J. Phys. Chem. A.* — 2020. — V. 124, N 48. — P. 9933–9941. — DOI: 10.1021/acs.jpca.0c09091.
18. **Parker D. S. N., Zhang F., Kim Y. S., Kaiser R. I., Landera A., Kislov V. V., Mebel A. M., Tielens A. G. G. M.** Low temperature formation of naphthalene and its role in the synthesis of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in the interstellar medium // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 2012. — V. 109, N 1. — P. 53–58. — DOI: 10.1073/pnas.1113827108.
19. **Werner H.-J., Knowles P. J.** MOLPRO, Version 2012.1, a package of ab initio programs. — Cardiff: Univ. College Cardiff Consultants Ltd, 2012.
20. **Georgievskii Y., Miller J. A., Burke M. P., Klippenstein S. J.** Reformulation and solution of the master equation for multiple-well chemical reactions // *J. Phys. Chem. A.* — 2013. — V. 117, N 46. — P. 12146–12154. — DOI: 10.1021/jp4060704.

*Поступила в редакцию 25.10.2022.  
Принята к публикации 09.11.2022.*

---