

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

На правах рукописи



Николаев Анатолий

**ДИНАМИКА РЕАКЦИЙ C_nR РАДИКАЛОВ
С ПРОСТЕЙШИМИ АЛКЕНАМИ И АЛКАДИЕНАМИ
В УСЛОВИЯХ ЕДИНИЧНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ**

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

Азязов Валерий Николаевич

Самара – 2025

Содержание

Введение	3
Глава 1 Обзор экспериментальных и теоретических методов исследования химических реакций.....	21
1.1 Метод скрещенных молекулярных пучков.....	21
1.2 Описание кинетических расчетов	32
1.3 Использование теоретических подходов в текущей работе.....	48
Глава 2 Газофазные реакции метина и бутадиинила с молекулами 1,3-бутадиена	51
2.1 Формирование циклопентадиена в реакции метина и 1,3-бутадиена	55
2.2 Формирование (метилзамещенного) фенилацетилен в реакциях бутадиинила с 1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном	67
2.3 Выводы к главе 2	83
Глава 3 Реакция 1-пропина с молекулой пропена в условиях единичных столкновений	85
3.1 Образование 1,4-диметилвинилацетилен в реакции 1-пропина с пропеном.....	87
3.2 Образование 1,2,4-триметилвинилацетилен в реакции 1-пропина с 2-метилпропеном	98
3.3 Выводы к главе 3	108
Глава 4 Механизмы газофазных реакций 1-пропина с изомерами C₅H₈	110
4.1 Экспериментальное исследование в скрещенных молекулярных пучках	112
4.2 Образование <i>m</i> - и <i>p</i> -ксилолов в реакциях 1-пропина с 2-метил-1,3-бутадиеном	115
4.3 Канал отрыва метила в реакции 1-пропина и 1,3-пентадиена как препятствие формированию изомеров ксилола	123
4.4 Выводы к главе 4	131
Заключение.....	133
Список литературы	137

Введение

Современные квантово-механические расчетные методы играют все более решающую роль в физико-химических исследованиях [1]. Непрекращающиеся достижения в развитии теоретических методов, в их все более эффективной реализации в различных квантово-химических программных пакетах (Gaussian, Molpro, Orca, Q-Chem, NWChem, GAMESS, VASP, Quantum ESPRESSO, CRYSTAL и т.д.), а также нарастающая мощность вычислительных ресурсов непрерывно расширяют диапазон их применимости. Нерелятивистские квантово-механические расчеты основанные на уравнении Шредингера все чаще используются в описании атомных и молекулярных систем. В связи с тем, что не существует аналитического решения этого уравнения для более чем двух частиц, основная задача квантовой механики состоит в том, чтобы найти приближенные численные решения этой задачи. Эти приближения должны быть классифицированы с точки зрения точности и вычислительной сложности. Соответствующая применимость квантово-механических методов в значительной степени зависит от требуемой точности и масштаба молекулярной системы. Малые молекулы могут быть описаны очень точными, но довольно сложными в вычислительном отношении методами, в то время как для больших систем необходимо применять более практичные методы.

Ab initio квантово-механические расчетные методы привлекаются в моделировании сложных систем, подобных тем, которые возникают в биологии и материаловедении. Основная идея состоит в численном решении электронного уравнения Шредингера. Учитывая положение набора атомных ядер и общее число электронов в системе, можно рассчитать электронную энергию, электронную плотность и другие свойства с помощью четко определенного автоматизированного приближения («физико-химическая модель»). Возможность получения «достаточно хороших» решений электронного уравнения Шредингера для систем, содержащих десятки или даже сотни атомов, революционизировала способность теоретической и химической физики решать важные проблемы в широком спектре дисциплин, в частности, для раскрытия механизмов и кинетики

многочисленных реакций с участием радикалов, протекающих в экстремальных условиях [2].

Известно, что межзвездная среда (МЗС) состоит из достаточного набора сложных органических молекул (СОМ) [3] (Рис. 1) Предполагается, что эти углеводороды, наряду с их (резонансно стабилизированными) радикалами, выступают в качестве прекурсоров, или предшественников, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) – молекул, состоящих из множества конденсированных ароматических колец. ПАУ вместе с их протонированными, ионизированными, (де)гидрированными, алкилированными и азот-замещенными производными, а также их ионные и радикальные ациклические прекурсоры предположительно составляют до 30% углеродного запаса в космосе [4]. Повсеместное присутствие ПАУ в МЗС было установлено на основании неопознанных полос инфракрасного излучения, наблюдаемых в диапазоне 3-14 мкм [5], и диффузных межзвездных полос [6], дискретных линий поглощения, наложенных на кривую межзвездного поглощения, охватывающую область от синей части видимого спектра (400 нм) до ближнего инфракрасного (1.2 мкм). Характерные линии инфракрасного излучения, такие как 3,3, 6,2, 7,7, 8,6 и 11,3 мкм, связаны с колебательными частотами ароматических С-С связей и С-Н σ -связей.

После обнаружения циклопропенилидена (C_3H_2) [7], первого наблюдаемого межзвездного углеводородного цикла, и ряда неароматических и ароматических углеводородных циклов, включая циклопентадиен (C_5H_6) [8], орто-бензин (C_6H_4) [9], бензол (C_6H_6) [10], инден (C_9H_8) [8], нафталин ($C_{10}H_8$) [11] и их циано ($-C\equiv N$) или этинил ($-C\equiv CH$) замещенные производные – цианоциклопентадиен (C_5H_5CN) [12] бензонитрил (C_6H_5CN) [13], 2-цианоинден ($2-C_9H_7CN$) [14], цианоафталины ($C_{10}H_7CN$) [15]; этинилциклопропенилиден (C_3HCCN) [8], этинилциклопентадиен (C_5H_5CCN) [16], этинилбензол (C_6H_5CCN) [17] – со значительной относительной распространенностью до 10^{-8} по отношению к молекулярному H_2 , особое внимание уделяется фундаментальным элементарным процессам, преобразующим ациклические углеводороды в углеводородные кольца и ПАУ. Обнаружение

бензола в богатой углеродом протопланетарной туманности Вестбрука (CRL 618) может указывать на синтез «снизу-вверх» ароматических структур из небольших углеводородов [10].

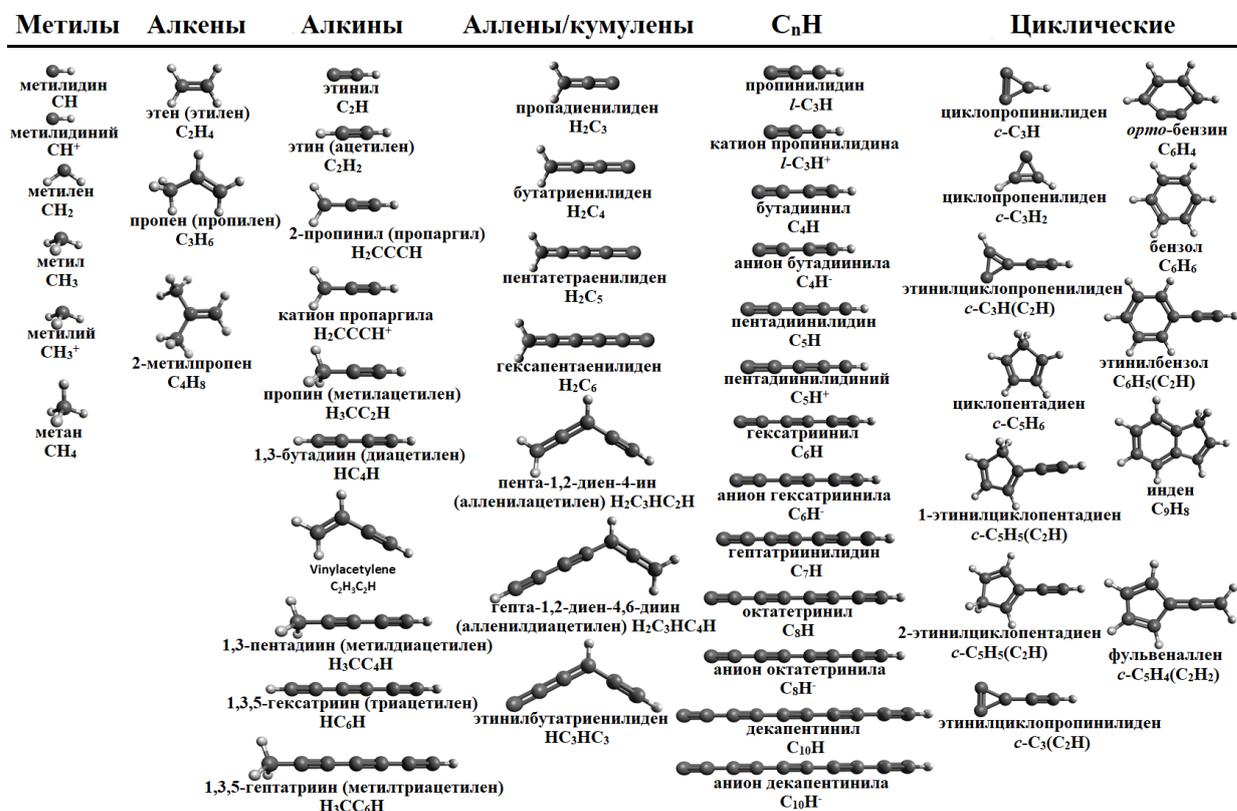


Рисунок 1 – СОМ, обнаруженные на данный момент в глубоком космосе

ПАУ также предположительно играют значительную роль в астробиологической эволюции МЗС и рассматриваются в качестве ключевых центров нуклеации (зародышеобразования), приводящих к образованию углеродсодержащих наночастиц, также известных как межзвездные зерна [18]. Несмотря на уже проведенные достоверные экспериментальные и вычислительные исследования, направленные на выявление элементарных механизмов синтеза ПАУ в околозвездных оболочках, происхождение ПАУ в глубоком космосе по-прежнему представляет собой основной парадокс современной астрофизики [4]. Типичное время жизни ПАУ в МЗС составляет порядка 10^8 лет, в то время как время их пополнения из богатых углеродом околозвездных оболочек оценивается

в 2×10^9 лет [19, 20]. Разрешить это противоречие можно, допустив, что существуют низкотемпературные пути их синтеза, ведущие к быстрому образованию ПАУ в молекулярных облаках, которые могли бы компенсировать их распад. Одним из таких путей является быстрый и безбарьерный механизм отрыва водорода и присоединения винилацетилена (аббревиатура «НАВА»; Hydrogen Abstraction, Vinylacetylene Addition) [4, 21, 22].

НАВА начинается с безбарьерного образования Ван-дер-Ваальсова комплекса с его последующей изомеризацией путем присоединения радикального центра ароматического радикала-реагента, например, фенила (C_6H_5), к терминальному sp^2 -атому углерода молекулы винилацетилена (CH_2CHCCH), приводящего к образованию резонансно стабилизированного свободного радикала (РССР) в качестве аддукта, причем переходное состояние на образование новой С-С σ -связи имеет энергию ниже, чем у разделенных реагентов (идуший через так так называемый «подводный» барьер). В этом радикале происходит перенос H с ароматического кольца на винилацетилен с последующей циклизацией, переносом и отрывом атома H, заканчивая ароматизацией. По сравнению с конкурирующими механизмами [4, 22], такими как механизм отрыва водорода и присоединения ацетилена (аббревиатура «НАСА»; Hydrogen Abstraction, aCetylene Addition) и механизм присоединения фенила и дегидроциклизации (аббревиатура «РАС»; Phenyl Addition-dehydroCyclization, дегидроциклизации = дегидрирование+циклизация), НАВА обладает двумя примечательными особенностями: отсутствие входного барьера и одиночное бимолекулярное столкновение, фактически приводящее к аннелированию кольца (образование конденсированных циклических структур). Эти особенности делают НАВА идеальным кандидатом для низкотемпературного синтеза ароматических соединений в молекулярных облаках.

Замена фенила [21] или винилацетилена на их метилзамещенные реагенты [23] приводит к метилзамещенным (алкилированным) ПАУ, механизмы образования которых изучены намного меньше. Алкилированные ароматические соединения, такие как метилфенантрен ($C_{15}H_{12}$), метилтрифенилен ($C_{19}H_{14}$),

метил-, диметил- и триметилнафталин ($C_{11}H_{10}$, $C_{12}H_{12}$, $C_{13}H_{14}$), были обнаружены в углеродистых хондритах, таких как Мурчисон, Альенде, Агуас-Заркас, Мукундпура и Коланг [24, 25]. Исследования, посвященные их образованию, противоречивы. Работы, не опирающиеся на достоверные экспериментальные исследования, связывают их происхождение с водными и термическими условиями, которым подвергались метеориты, в то время как конкурирующие исследования предполагают, что алкилированные ароматические соединения образовались до их включения в родительские тела метеоритов [24]. Таким образом, хотя метеориты представляют собой подтверждение химических процессов, происходивших в МЗС и в солнечной туманности, вопрос о том, как образовались алкилированные ПАУ, остается открытым. Важность этого вопроса обусловлена тем, что существующие объяснения для неопознанной полосы инфракрасного излучения на 3,4 мкм остаются неполными и требуют дальнейшего уточнения. [26]. В то время как валентные колебания C-H алифатических групп, присоединенных к ПАУ, рассматриваются как основной источник данной полосы, отсутствие обоснованного механизма для устойчивого синтеза алкилированных ПАУ в МЗС представляет собой фундаментальное препятствие для подтверждения этой гипотезы [27].

Следует обратить особое внимание на простейшие ациклические молекулы C3 и C4, заложившие основу данного диссертационного исследования. Такие молекулы, как метилацетилен (CH_3CCH), пропен (CH_3CHCH_2), винулацетилен (CH_2CHCCH) и 1,3-бутадиен ($CH_2CHCHCH_2$), а также их метилзамещенные аналоги известны своей ролью в качестве строительных блоков для более сложной органики в астрохимических процессах [28]. Каждая из этих молекул способна формировать ациклические и циклические предшественники ПАУ, прототипы ПАУ и сами ПАУ [29]. В частности, метилацетилен стал предшественником в образовании ПАУ, таких как инден (C_9H_8), а также 5- и 6-метил-1*H*-инден ($C_{10}H_{10}$) в результате бимолекулярных реакций с фенильным (C_6H_5) и *para*-толильным ($C_6H_4CH_3$) радикалами [30, 31]. Метилацетилен также использовался в различных моделях для объяснения процессов атмосферной химии в Титане [32, 33].

Подобным образом, пропен в газофазных реакциях с углеродом (C) и диуглеродом (C₂) образовывал предшественники ПАУ: метилпропаргил (C₄H₅), а также 1- и 3-винилпропаргил (C₅H₅), которые относятся к РССР [34, 35]. Кроме того, винилацетилен (CH₂CHCCH) также является важным соединением в химии Титана [33, 36, 37], образуя прототипы ПАУ, такие как нафталин (C₁₀H₈) и 1- и 2-метилнафталин (C₁₁H₁₀) через реакции с фенильным (C₆H₅) и толильным (C₆H₄CH₃) радикалами и орто-бензин (o-C₆H₄) через реакцию с этинильным радикалом (C₂H) в газовой фазе [21, 38]. Наконец, 1,3-бутадиен (CH₂CHCHCH₂) является фундаментальным компонентом в газофазном росте прототипов ПАУ через реакции с диуглеродом (C₂) и этинильным радикалом (C₂H), формируя фенильный радикал (C₆H₅) и бензол (C₆H₆); с фенильным (C₆H₅) и толильным (C₆H₄CH₃) радикалом (C₆H₄CH₃), образуя 1,4-дигидронафталин и 5- и 6-метил-1,4-дигидронафталина (C₁₁H₁₂) [10, 39].

Метилацетилен (CH₃CCH), один из изомеров C₃H₄, был впервые обнаружен в направлении молекулярных облаков Стрельца В2 SgrB2 и Ориона А (аббревиатура «ОМС-1»; Orion molecular cloud) по переходам 5₀ → 4₀ на частоте 85 ГГц [40]. После этого астрономические наблюдения показали наличие метилацетилена в направлении молекулярных облаков Тельца (аббревиатура «ТМС-1»; Taurus molecular cloud) и Стрельца SgrB2, блазара PKS 1830-211, расположенного в южной созвездии Стрельца; молекулярного облака L1544, относящемуся к молекулярному комплексу Тельца-Ориона; молодого и массивного протозвездного объекта NGC 7538 IRS9, находящегося в области звездообразования NGC 7538 в созвездии Цефея; предположительно в галактике NCG 4418 с активным ядром и затем впервые в области фотодиссоциации в туманности Конская Голова с относительной концентрацией – во всех источниках – порядка 10⁻⁹ по отношению к молекулярному водороду [41]. Это соответствует лучевой плотности около 8×10¹³ молекул/см² [42]. Помимо МЗС, метилацетилен был также найден в нашей Солнечной системе на Юпитере, Сатурне, Уране и Титане [43]. Много лет спустя пропен (CH₃CHCH₂), один из изомеров C₃H₆, был обнаружен в МЗС по 13 вращательным линиям в диапазоне от 84 до 104 ГГц в

направлении молекулярного облака Тельца ТМС-1 и после этого в холодных ядрах – Волк-1А, находящийся в молекулярном облаке Волка комплекса звездообразования Скорпиона-Центавра; L1495В и L1521F, в комплексе молекулярных облаков Тельца; Южная Змея 1а, расположенная в области звездообразования Южная Змея комплекса молекулярных облаков Орла – с относительной концентрацией порядка 10^{-9} [42, 44]. Это соответствует лучевой плотности около 4×10^{13} молекул/см² [42]. Пропен также был обнаружен в атмосфере Титана [45]. Однако ни один из других углеводородов С₃, аллен (СН₂ССН₂), циклопропен (с-С₃Н₄) или циклопропан (с-С₃Н₆), не был обнаружен в МЗС. Наконец, винилацетилен (Н₂ССНССН) был недавно обнаружен в молекулярном облаке Тельца ТМС-1 с относительной концентрацией порядка 10^{-9} и лучевой плотностью $(1,2 \pm 0,2) \times 10^{13}$ /см² [46]. Хотя 1,3-бутадиен до сих пор не обнаружен в МЗС, показано, что он может быть образован в условиях, характерных для МЗС: в газофазных реакциях пропена (С₃Н₆) с метиновым радикалом (СН) [10, 47, 48], а также в реакции метинового радикала (СН) с транс-бутеном (С₄Н₈) [47]. Кроме того, другой представитель С₄, винилацетилен, является продуктом нескольких газофазных реакций: этинильного радикала (С₂Н) с этиленом (С₂Н₄) [33, 49], этинильного радикала (С₂Н) с пропеном (С₃Н₆) и метинового радикала (СН) с пропеном (С₃Н₆) [47]. Несмотря на продолжающиеся поиски 1,3-бутадиена в МЗС, в земных условиях среди всех изомеров С₄Н₆ 1,3-бутадиен изучен в значительной степени из-за его существенной роли в образования ПАУ в области физики и химии горения. 1,3-бутадиен, 1-бутин и 2-бутин были качественно выявлены по их кривым эффективности фотоионизации в пламенах аллена (СН₂ССН₂) и пропина (СН₃ССН) [50]. Эти соединения были также найдены в пламенах бутанола (С₄Н₁₀О), причем 1,3-бутадиен представлял собой доминирующий продукт [51]. Изомеризация комплекса С₄Н₆ является важной стадией в процессе горения [52, 53]: при температурах выше 1100К 1,2-бутадиен и 2-бутин быстро превращаются в 1,3-бутадиен за счет миграции атома Н. Тем не менее изомеризация между 1-бутином и 1,3-бутадиеном происходит медленнее, чем перегруппировка 1,2-бутадиена в 1,3-бутадиен. В ламинарных пламенах

предварительно подготовленной смеси с 1,3-бутадиеном последний легко изомеризуется до 2-бутина и 1-метилциклопропена с почти равными скоростями $(3,0 \times 10^{13}) \times \exp(-226 \times 10^3/RT) \text{ c}^{-1}$ [52].

Что касается метинового (CH), бутадиинильного (C₄H) и 1-пропинильного (C₃H₃) радикалов, то каждый из них продемонстрировал отличительные механизмы реакции с ненасыщенными углеводородами. Обнаруженный в МЗС метиновый радикал чрезвычайно реакционноспособный и играет важную роль в различных химических средах, начиная от горения углеводородов, плотных межзвездных облаков и в атмосферах Титана, Нептуна и Тритона. Реакции с участием радикала СН обеспечивают один из способов синтеза длинных углеводородов и сложных органических молекул в плотных межзвездных облаках и планетных атмосферах [47]. Титан представляет собой единственный спутник Солнечной системы с плотной атмосферой. По существу, состоящий из азота и небольшого количества метана, его состав также свидетельствует о существовании сложной органической химии, приводящей к образованию множества нитрилов и молекул углеводородов, среди которых есть ключевые соединения для пребиотической химии, такие как синильная кислота. Химическая эволюция атмосферы в основном обусловлена фотолизом и диссоциацией молекул азота и метана электронным ударом. В связи с этим хорошее понимание этих первичных процессов имеет решающее значение для успешного моделирования химических процессов, происходящих в атмосферной системе Титана [54].

Метин является результатом фотодиссоциации метана фотонами Лаймана- α . Известно, что метан присутствует в заметных количествах в межзвездных облаках и в атмосфере Титана. С распада метана при столкновениях с фотонами или с энергичными частицами начинается сложная химическая эволюция, при которой могут образовываться более длинные углеродные скелеты или ароматические молекулы, подобно бензолу, что в конечном итоге приводит к образованию ПАУ. Тот факт, что низкотемпературные экспериментально измеренные константы скорости для различных реакций СН с углеводородами обычно составляют порядка газокинетических $10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ c}^{-1}$, предполагает, что радикал СН

действительно достаточно реакционноспособен, чтобы его реакции с углеводородами имели существенное значение как в межзвездных облаках, так и в атмосфере Титана [48]. Таким образом, экспериментальная температурная зависимость полных констант скорости реакций метана с ненасыщенными углеводородами позволяет предположить, что эти реакции протекают без каких-либо барьеров. Однако до сих пор ведутся споры о точном механизме реакций СН с ненасыщенными углеводородами, где первичный аддукт, является результатом внедрения радикала СН в С-Н связь или одинарную С-С связь или присоединения к двойной С=С или тройной С≡С связи [47]. Идентификация продуктов и определение коэффициентов ветвления реакций метинового радикала с ненасыщенными углеводородами особенно важны для получения надежного моделирования сложной химии в МЗС и горении.

Радикал С₄Н (СССН) был обнаружен в различных астрофизических средах с широким диапазоном физических условий. С момента его первого определения в 1978 году в околозвездной оболочке (IRC+10216), он был обнаружен в многочисленных объектах [55]: в неподвижных холодных молекулярных облаках, протозвездных ядрах, горячих ядрах, а также в областях доминирования фотонов (аббревиатура «PDR» от photon-dominated regions), то есть в областях фотодиссоциации в МЗС между горячим ионизированным и холодным молекулярным газом, где преобладают фотоны низкоэнергетического ультрафиолетового излучения (УФ-А, 315-400 нм), не приводящие к ионизации, охватывая диапазон температур от 10 К до более чем 100 К. Во всех этих областях также присутствуют ненасыщенные углеводороды, которые могут реагировать с С₄Н, образуя более крупные углеводороды. Предполагается, что С₄Н также присутствует в атмосферах некоторых планет, таких как Титан или Сатурн, где диацетилен (С₄Н₂), который, как известно, фотодиссоциируется в С₄Н + Н под воздействием УФ-излучения, наблюдается в относительно больших концентрациях [56]. Радикал С₄Н никогда не был обнаружен непосредственно в пламенах, вероятно, из-за его высокой реакционной способности. Однако реакции с участием С₄Н включаются в химические модели горения. Например, его роль в росте

полиинов была предложена несколькими авторами [57, 58], и, согласно некоторым из них [58], реакции радикалов $C_{2n}H$, включая C_4H , приводящие к образованию длинных полиинов, могут играть важную роль в образовании сажи.

Нерезонансный 1-пропинильный C_3H_3 радикал (CH_3CC) вызвал большой интерес в астрохимии в связи с его потенциальным участием в процессах молекулярного роста полиненасыщенных углеводородов в холодных молекулярных облаках, таких как молекулярное облако Тельца ТМС-1 [59-64]. Несмотря на то что 1-пропинил еще не был обнаружен ни в одной внеземной среде, его потенциальный предшественник, метилацетилен (CH_3CCH), имеет высокую относительную распространенность до 1×10^{-8} в молекулярном облаке Тельца ТМС-1 [65]. В то время как термическое разложение метилацетилена в основном приводит к образованию пропаргильного радикала (CH_2CCH), УФ-фотолиз может привести к образованию 1-пропинильного радикала (CH_3CC) [66]. Этот факт указывает на то, что 1-пропинильный радикал, вероятно, присутствует в холодных молекулярных облаках. Будучи на $168 \text{ кДж моль}^{-1}$ энергетически менее стабильным по сравнению с пропаргильным радикалом, он очень реакционноспособен и может безбарьерно присоединяться к двойным $C=C$ и тройным $C \equiv C$ связям углеводородов даже при низких температурах [60-64], тогда как реакции пропаргильного радикала с ненасыщенными углеводородами ограничиваются лишь высокотемпературными средами, поскольку все они характеризуются высокими входными барьерами. Таким образом, наряду с метиновым и бутадиинильным радикалом 1-пропинил открывает возможные безбарьерные пути образования сложных углеводородных молекул в холодных, богатых углеродом средах, таких как атмосфера Титана и молекулярные облака на примере ТМС-1 [59].

Актуальность работы

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), представляющие собой конденсированные бензольные кольца, находят не только на Земле в природных объектах, в угле и нефти, но также в углеводородных пламенах и в различных космических объектах: оболочки звезд асимптотической ветви

гигантов, молекулярно-пылевые облака и т.д. [67]. Механизмы формирования и роста ПАУ в газовой фазе активно разрабатываются учеными во многих лабораториях мира, проводящих исследования по физике и химии горения [68] и межзвездной среды (МЗС) [69]. В молекулярных облаках несмотря на низкие температуры (10–100 К) ПАУ синтезируются в радиационно-индуцированных процессах. Например, в ближайшем к нашей Солнечной системе молекулярном облаке Тельца (ТМС-1) идентифицировано более 60 молекул [70]. В земных условиях ПАУ и вырастающие из них частички сажи нарабатываются, в основном, в ходе антропогенного сжигания углеводородного топлива [71]. ПАУ и сажа, выбрасываемые энергогенерирующими установками, загрязняют окружающий воздух и вызывают различные заболевания, поэтому их содержание в выхлопе строго регламентируется Международными нормами. В связи с этим понимание и контроль процессов горения перспективных экологичных видов топлива, например, метано-водородные смеси, считается ключевым для оптимизации энергетических установок и минимизации их воздействия на окружающую среду [72, 73]. Во внеземных условиях ПАУ играют значительную роль в астробиологической эволюции МЗС. Исследование механизмов низкотемпературного роста ПАУ может пролить свет на процессы образования сложных органических молекул (СОМ), которые могли привести к зарождению жизни во Вселенной [74].

Механизмы формирования и роста ПАУ можно структурировать на несколько ключевых этапов, первый из которых заключается в образовании первого ароматического кольца, представленного циклопентадиенильным радикалом (C_5H_5), а также бензолом (C_6H_6) или фенильным радикалом (C_6H_5). Огромную роль играют их моно- и дизамещенные производные: C_5H_4R , C_6H_5R , $C_6H_4R_1R_2$ и др., когда вместо атомов Н на ароматическом кольце могут быть другие функциональные группы ($R=CH_2$, CH_3 , CCH , CCH_2 и др.), за счет которых образуются резонансно стабилизированные свободные радикалы (РССР). Эти стабильные, устойчивые к внешнему воздействию соединения активно участвуют в процессах радикальной рекомбинации и ведут к росту ПАУ. Несмотря на

кажущуюся простоту структуры, состоящей всего из одного пяти- или шестичленного кольца, низкотемпературные механизмы образования этих соединений до сих пор остаются предметом активных исследований и дополняются новыми данными. Кроме того, на данный момент не определены механизмы, ведущие к образованию моно- и дизамещенных циклов. Слабо изучены реакции метинового радикала (CH) с 1,3-бутадиеном (C₄H₆), бутадиинильного радикала (C₄H) с 1,3-бутадиеном (C₄H₆) и 2-метил-1,3-бутадиеном (C₅H₈), 1-пропинильного радикала (C₃H₃) с 1- и 2-метил-1,3-бутадиенами (C₅H₈), ведущие к циклопентадиену (с-C₅H₆), (метилзамещенному)фенилацетилену (C₂HС₆H₅) и *o*-, *m*-, *p*-ксилолам ((СН₃)₂С₆H₄), соответственно. Стоит отметить, что все участвующие в данных реакциях радикалы высокореакционноспособны и их можно объединить единой химической формулой C_nR, где R – функциональная группа. Для метина (CH) – n=1, R=H; для бутадиинила (C₄H) – n=2, R=C₂H; для пропинила (C₃H₃) – n=2, R=СН₃. Во всех реакциях с участием этих радикалов нет входного барьера, что позволяет им активно взаимодействовать особенно с ненасыщенными углеводородами, например, с алкенами и алкадиенами [22].

Второй этап формирования и роста ПАУ связан с образованием простейших двухкольцевых ПАУ – индена (C₉H₈), азулена и нафталина (C₁₀H₈) – например, путем реакций однокольцевых структур с ациклическими углеводородами или их радикалами. Переход от одного кольца к двухкольцевым структурам имеет фундаментальное значение для понимания их роста, так как процесс добавления нового пяти- или шестичленного кольца может многократно повторяться, образуя более крупные ПАУ. Один из самых эффективных механизмов низкотемпературного и безбарьерного формирования и роста ПАУ – «отрыв водорода и присоединения винилацетилена» (аббревиатура «НАВА»; Hydrogen Abstraction, Vinylacetylene Addition). В этом механизме к циклическим ароматическим радикалам – фенилу C₆H₅, инденилу C₉H₇ или нафтилу C₁₀H₇ – присоединяется винилацетилен C₄H₄, добавляя к ароматическому соединению еще одно кольцо. Более того, механизм НАВА может быть модернизирован, если заменить атомы Н на СН₃ группы в ароматическом радикале или в C₄H₄. В таком

случае по механизму HАVA образуются метил-, диметил- и триметилзамещенные ПАУ [22]. В частности, механизмы реакций 1-пропинильного радикала (C_3H_3) с пропенем (C_3H_6) и 1- и 2-метилпропенами (C_4H_8), приводящие к метилзамещенным производным C_4H_4 , ранее никем не изучались.

Реакции с многоатомными реагентами, как правило, протекают по нескольким реакционным путям с прохождением через последовательность промежуточных и переходных состояний. Относительный выход каналов продуктов зависит от окружения (давление, состав, температура). В методе изучения динамики реакций в скрещенных молекулярных пучках (СМП) весь процесс взаимодействия, начиная от столкновения, мономолекулярных преобразований и до образования продуктов, протекает без соударений с другими частицами и относительные выходы каналов продуктов зависят только от кинетической энергии сталкивающихся реагентов. Данный экспериментальный метод дает много информации о динамике реакций, но он не улавливает короткоживущие промежуточные состояния и не позволяет построить детальный механизм реакций. В последнее время получил развитие подход, в котором метод СМП применяется в тандеме с современными квантово-химическими расчетными методами, позволяющими строить детальные реакционные механизмы [75].

Цель работы

Раскрытие динамики бимолекулярных реакций $CH+C_4H_6$, $C_4H+C_4H_6/C_5H_8$ и $C_3H_3+C_3H_6/C_4H_8/C_5H_8$ в условиях единичных столкновений с помощью *ab initio* квантово-механических расчетных методов высокого уровня и нахождение кинетических констант мономолекулярных преобразований с использованием теории переходного состояния Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ).

Основные задачи

1 Определение структур и относительных энергий реагентов, интермедиатов, переходных состояний и продуктов, вовлеченных в процесс взаимодействия метина (CH) и бутадиинила (C_4H) с молекулами 1,3-бутадиена (C_4H_6/C_5H_8), а также коэффициентов ветвления реакционных каналов, ведущих к ароматическим продуктам.

2 Установление локальных экстремумов на поверхностях потенциальной энергии и последовательности мономолекулярных превращений в системах 1-пропина (C₃H₃) + пропены (C₃H₆/C₄H₈) с расчетом относительных выходов прекурсоров ароматических молекул.

3 Определение ключевых стадий мономолекулярных превращений в реакциях 1-пропина (C₃H₃) с 1- и 2-метил-1,3-бутадиенами (C₅H₈) для выявления доминирующих реакционных каналов.

Научная новизна

1 Впервые раскрыты механизмы бимолекулярных реакций метина (CH) с 1,3-бутадиеном (C₄H₆) и бутадиенила (C₄H) с 1,3-бутадиеном (C₄H₆) и 2-метил-1,3-бутадиеном (C₅H₈), ведущих к циклопентадиену (C₅H₆), а также к фенил- и толил-ацетиленам (C₈H₆/C₉H₈).

2 Впервые найдены геометрии и относительные энергии стационарных структур на поверхностях потенциальной энергии в реакциях 1-пропина (C₃H₃) с пропеном (C₃H₆) и 1- и 2-метилпропенами (C₄H₈). Определены пути формирования метил-, диметил- и триметилзамещенных производных винилацетилена (C₄H₄) в конкурирующих каналах H и CH₃.

3 Впервые установлены механизмы образования диметилзамещенных бензолов (*m*- и *p*-ксилолов) при взаимодействии 1-пропина (C₃H₃) с 2-метил-1,3-бутадиеном (C₅H₈). Обнаружено влияние позиции CH₃ группы в 1- и 2-метил-1,3-бутадиенах (C₅H₈) на динамику реакций данных изомеров с 1-пропином (C₃H₃) в условиях единичных столкновений.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты, представленные в данной диссертационной работе, имеют потенциал для значительного вклада в расширение баз данных кинетических констант реакций, протекающих в экстремальных условиях. Детально проанализированные механизмы реакций вместе с рассчитанными константами скоростей и коэффициентами ветвления продуктов реакций, представляют собой ценный ресурс для различных областей науки и техники. В частности, эти данные могут быть использованы в химической физике для углубления понимания

фундаментальных процессов. Кроме того, они будут полезны разработчикам камер сгорания для энергетических установок, способствуя оптимизации их работы и повышению эффективности. Также результаты исследования находят применение в астрофизических моделях, где они помогают описывать эволюцию органических соединений на различных космических объектах, таких как планеты, звезды и МЗС.

Положения, выносимые на защиту

1 Единичное столкновение 1,3-бутадиена (C_4H_6) с метином (CH) приводит к образованию циклопентадиена ($c-C_5H_6$) с относительным выходом около 76% при энергиях столкновений $E_C = 0-6,2$ кДж/моль, а с бутадиинилом (C_4H) – к циклическому фенилацетилену (C_8H_6) с относительным выходом около 24% при $E_C = 23$ кДж/моль, растущего до 38% с уменьшением энергии столкновения до $E_C \rightarrow 0$ кДж/моль, вне зависимости от первичных аддуктов.

2 При нулевой энергии единичного столкновения 1-пропина (C_3H_3) с пропеном (C_3H_6) преобладает канал продуктов 4-метилвинилацетилен (C_5H_6) + метил (CH₃) с относительным выходом около 84%, а с 2-метилпропеном (C_4H_8) канал продуктов – 1,2,4-триметилвинилацетилен (C_7H_{10}) + H с относительным выходом около 66%.

3 Относительный выход циклических *m*- и *p*-ксилолов достигает около 15% в пределе нулевой энергии единичного столкновения 1-пропина (C_3H_3) и 2-метил-1,3-бутадиена (C_5H_8). Доминирующий канал отрыва CH₃ блокирует канал образования циклических продуктов в пользу ациклических в реакции C_3H_3 и 1-метил-1,3-бутадиена.

Достоверность

Надежность результатов теоретических расчетов геометрий и относительных энергий реагентов, интермедиатов, переходных состояний и продуктов всех реакций, изученных в данной работе, обеспечивается применением апробированных методов квантовой механики и химии, которые на сегодняшний день считаются наиболее точными. Ошибки в геометрических параметрах составляют менее 0,01-0,02 Å для длин связей и 1-2° для валентных углов, а для энергий – в зависимости от уровня используемой теории. CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-

f12// ω B97X-D/6-311G(d,p)+ZPE[ω B97X-D/6-311G(d,p)] обеспечивает точность в пределах 4 кДж/моль или лучше, а G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p)+ZPE(ω B97X-D/6-311G(d,p)) имеет точность в пределах 5-10 кДж/моль или лучше, если рассматривать углеводородные структуры: среднее абсолютное отклонение от эксперимента в общем случае составило 1,27 ккал/моль или 5 кДж/моль, а для углеводородов – 0,71 ккал/моль или 3 кДж/моль. Используемый в работе статистический метод РРKM позволяет определять зависящие от внутренней энергии интермедиатов микроканонические константы всех шагов мономолекулярных преобразований в бимолекулярной реакции с кинетической точностью (в пределах фактора 2 или лучше), если относительные энергии и статистические суммы для интермедиатов и переходных состояний найдены с использованием квантово-химических методов высокого уровня и точности (4-10 кДж/моль). Таким образом, сочетание передовых теоретических методов обеспечивает высокую достоверность и точность результатов, представленных в данной работе.

Апробация работы

Полученные автором в рамках диссертационной работы результаты были представлены на различных конференциях всероссийского или международного уровня: Всероссийская молодежная Самарская конкурс-конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы (Самарский университет, СФ ФИАН, г. Самара, 2019-2021, 2023, 2024 гг.); Международная научно-техническая конференция имени Н.Д. Кузнецова «Перспективы развития двигателестроения» (Самарский университет, г. Самара, 2021, 2023 гг.); Конференция-конкурс молодых физиков (ФИАН, г. Москва, 2021 и 2023 гг.); Всероссийская научная конференция МФТИ (МФТИ, г. Москва, 2021 г.); Молодежная конференция по теоретической и экспериментальной физике (Курчатовский институт, г. Москва, 2021 г.); Международная конференция «Физика и химия горения и процессов в экстремальных условиях» (Самарский университет, г. Самара, 2020 г.); Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием

«Процессы горения, теплообмена и экологии тепловых двигателей» (Самарский университет, г. Самара, 2019 г.).

Личный вклад

Результаты теоретических исследований, представленные в диссертационной работе, а также положения, выносимые на защиту, были получены Николаевым А. самостоятельно либо в результате непосредственного личного участия в научном процессе. Все представленные данные и выводы являются оригинальными. Основные результаты диссертационного исследования были изложены на всероссийских и международных конференциях.

Связь с государственными программами

Работы реализованы при поддержке в Новой научной группе ФИАН: ННГ 26-2024 «Зарождение, рост и разрушение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в условиях горения», в Новой научной группе ФИАН: ННГ-8 (2023 г.) «Энергообменные и химические процессы в лазерах, горении и атмосфере»; а также при поддержке мегагрантов «Происхождение и эволюция органических молекул в нашей Галактике» (№ 075-15-2021-597; восьмой конкурс «мегагрантов» на получение грантов Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских вузах и научных организациях) и «Разработка физически обоснованных моделей горения» (№ 14.Y26.31.0020; пятый конкурс грантов Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных организациях высшего образования, научных учреждениях, подведомственных Федеральному агентству научных организаций, и государственных научных центрах Российской Федерации).

Публикации

На основе материалов диссертации были опубликованы 27 научных работ [23, 76-101], в том числе 12 статей [23, 76-86] в ведущих рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, 2 статьи [87, 88] в научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией

России, и 15 статей [89-101] в сборниках трудов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 158 страниц, включая 39 рисунков и 21 таблиц. Список литературы содержит 180 наименований.

Глава 1 Обзор экспериментальных и теоретических методов исследования химических реакций

1.1 Метод скрещенных молекулярных пучков

Для определения химической эволюции СОМ в различных условиях МЗС важно иметь данные о кинетических константах позволяющих определять скорость реакций и состав конечных продуктов. Такие параметры реакций как входные и выходные барьеры, интермедиаты, продукты реакции и распределение энергии по поступательным и внутренним степеням свободы позволяют вместе с кинетическими константами восстановить всю полноту динамики [102, 103].

Для упрощения рассмотрим бимолекулярную реакцию одного соединения А с молекулой или радикалом ВС, приводящую к образованию общих продуктов АВ+С или АВ'+С (рисунок 1.1). Исходя из энергетических соображений, можно выделить два случая. Если свободная энергия продуктов ниже свободной энергии разделенных реагентов, реакция является экзотермической (АВ+С); если ситуация обратная, реакция является эндотермической (АВ'+С). Помимо энергетических характеристик, необходимо рассмотреть два предельных случая динамики реакции. Если А и ВС реагируют через переходное состояние $[ABC]^\ddagger$ с образованием продуктов, эта реакция называется одношаговой, без интермедиатов. С другой стороны, реакция может протекать через промежуточное соединение $[ABC]^*$. Такая динамика называется многошаговой. Интермедиат может образовываться как безбарьерно, так и через входной барьер ($PC_{\text{вход}}$). Рассмотрим случай, когда энергия $[ABC]^*$ ниже суммы энергий разделенных реагентов. В силу законов сохранения энергии и импульса, свободная энергия реакции должна направляться во внутренние (вращательные, колебательные, электронные) степени свободы. Следовательно, это промежуточное соединение (аддукт) является внутренне возбужденным и может подвергаться различным мономолекулярным превращениям, в особенности, в случае многоатомных аддуктов. Мономолекулярные преобразования могут идти через множественные последовательные изомеризации (на рисунке 1.1 не показанные). Первичный интермедиат часто называют аддуктом и их, в общем случае, может быть

несколько. На рисунке 1.1 показан случай, когда возбужденный аддукт распадается на продукты $AB+C$ или $AB'+C$. Эти распады могут протекать через выходные переходные состояния ($PC_{\text{выход}}^1$ или $PC_{\text{выход}}^2$) или без выходного барьера. Во-вторых, если концентрация молекул в газовой фазе и, следовательно, частота столкновений велика, интермедиат может столкнуться с другой молекулой окружения M [102]. Это столкновение забирает избыточную энергию возбужденного интермедиата в поступательные или внутренние степени свободы соединения M , образуя стабильное соединение ABC . Этот процесс имеет особое значение в плотных планетных атмосферах или в твердом состоянии.

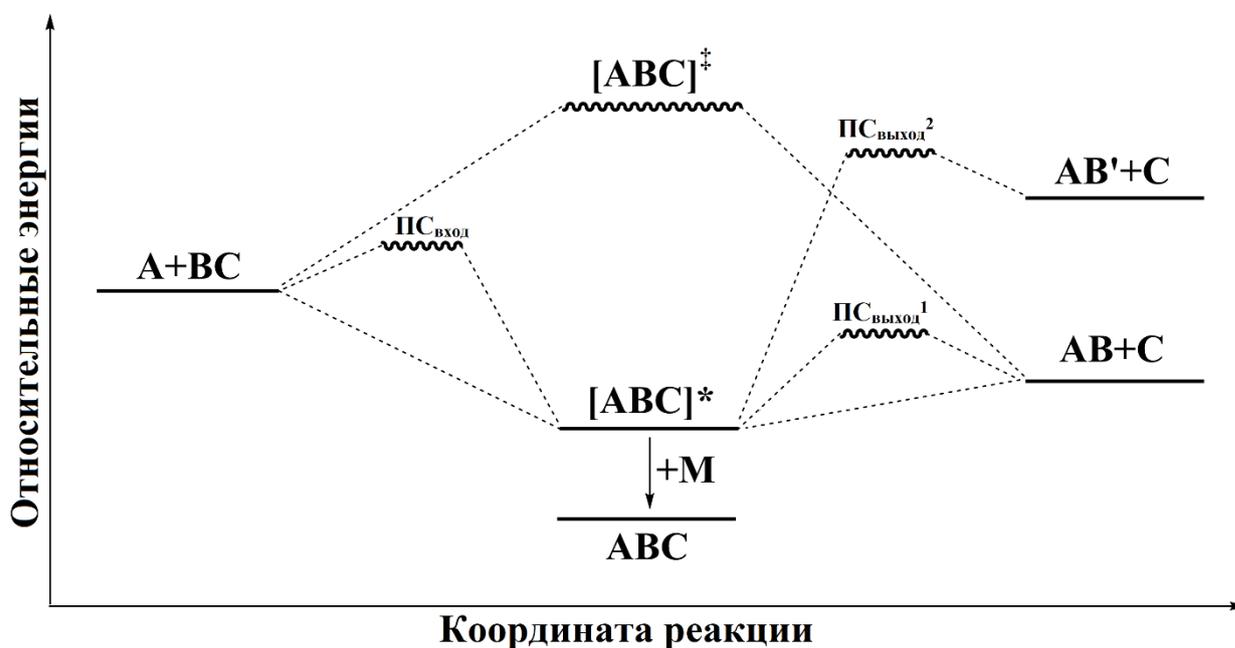


Рисунок 1.1 – схематическое ППЭ бимолекулярной реакции $A+BC$, приводящей к образованию продуктов $AB+C$ (экзотермическая реакция) и $AB'+C$ (эндотермическая реакция) путем механизмов одно- и многошаговой реакции.

AB' обозначает структурный изомер AB , $[ABC]^\ddagger$ – переходное состояние (активированный комплекс), $[ABC]^*$ – внутренне возбужденный интермедиат, а

ABC – интермедиат, стабилизированный в результате столкновения с M .

Реагенты, продукты и интермедиат многошаговой реакции связаны переходными состояниями: входным ($PC_{\text{вход}}$) и выходными – $PC_{\text{выход}}^1$, ведущим к $AB+C$, и

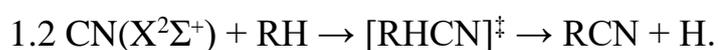
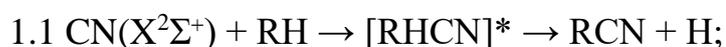
$PC_{\text{выход}}^2$, ведущим к $AB'+C$

Наконец, $[ABC]^*$ может обратно распасться на исходные реагенты или стабилизироваться, излучив фотон. Последний процесс частично или полностью преобразует внутреннюю энергию в электромагнитное излучение. Многочисленные ППЭ, соответствующие различным электронным состояниям молекулярной системы или переходам молекул из одного электронного состояния с определенным спином (например, синглетного) в другое электронное состояние с другим спином (например, триплетного), могут усложнить сценарий. Это упрощенное рассмотрение химической реакции помогает выделить обобщенные концепции астрохимического анализа МЗС [102].

Метод скрещенных молекулярных пучков представляет собой эффективный экспериментальный прием для получения информации о продуктах реакции, участвующих интермедиатах и коэффициентах ветвления в бимолекулярных реакциях [75]. Поскольку сложные цепочки химических процессов, происходящих в МЗС и в атмосферах планет, состоят из множества элементарных реакций, представляющих собой серию бимолекулярных столкновений между атомами, радикалами и молекулами с закрытой оболочкой, необходимо детальное понимание элементарных процессов, протекающих на самом фундаментальном, микроскопическом уровне. Этот сценарий особенно важен в диффузных, полупрозрачных и плотных облаках, где низкие плотности, менее 10^4 атомов на кубический сантиметр, предусматривает протекание только бимолекулярных реакций, а трехчастичные столкновения маловероятны. Однако в более плотных средах, таких как атмосферы планет или камеры сгорания, могут происходить трехчастичные столкновения, и любой интермедиат реакции $[ABC]^*$ (рисунок 1.1) может быть стабилизирован или может реагировать с образованием более сложных молекул, поскольку эти промежуточные соединения часто являются радикалами. В связи с этим, для формирования комплексного представления о процессах химической эволюции МЗС и солнечной системы, представляется необходимым установление природы первичных продуктов реакции, особенно структурных изомеров, и участвующих промежуточных соединений. Эти данные затем могут быть использованы для выяснения механизмов реакции, для сравнения

экспериментальных результатов с фактическими астрономическими наблюдениями молекул и для прогнозирования, где во внеземных средах могут быть образованы ранее не наблюдаемые молекулы [102].

Основное преимущество метода скрещенных пучков заключается в том, что он позволяет изучать бимолекулярные столкновения при четко определенных скоростях, разбросе скоростей и углов, а также при контролируемых внутренних квантовых состояниях. В отличие от экспериментов, проводимых в плотных средах, метод скрещенных молекулярных пучков предполагает, что исходные реагенты летят по отдельности и начинают взаимодействовать в точке столкновения молекулярных пучков. Это позволяет молекулам каждого пучка сталкиваться только с молекулами другого пучка, а образовавшиеся продукты беспрепятственно летят к детектору из-за низкой плотности в камере. Каждый из пучков характеризуется высокой степенью разрежения, минимизирующей вероятность столкновений внутри пучка. Данные особенности обеспечивают уникальный подход к изучению реакций, происходящих в результате одиночного молекулярного столкновения, исключая вторичные столкновения и взаимодействия со стенками реакционной камеры. Например, при бимолекулярном столкновении циано-радикала (CN) и молекулы углеводорода RH будут реагировать только друг с другом либо путем многошаговой реакции через интермедиат реакции $[RHCN]^*$ (реакция 1.1), либо путем одношаговой реакции через переходное состояние $[RHCN]^\ddagger$ (реакция 1.2). Вышеописанные ограничения позволяют избежать стабилизации возможного интермедиата $[RHCN]^*$ и последовательного реагирования первичных продуктов через трехчастичную реакцию. Таким образом, эксперименты в скрещенных пучках позволяют нам идентифицировать образующиеся продукты реакции и сделать вывод о существовании интермедиатов [102].



Во всех экспериментах в скрещенных молекулярных пучках, проведенных в Гавайском университете на Мааноа научной группой под руководством профессора Кайзера Ральфа Инго и непосредственно связанных с квантово-химическим и статистическим изучением химических реакций данного диссертационного исследования, использовалась установка, состоящая из двух стационарных вакуумных камер служащих источниками сверхзвуковых молекулярных пучков, расположенных под углом 90° . Сверхзвуковые молекулярные пучки создавались путем адиабатического расширения газа в эти вакуумные камеры под высоким давлением. Для эффективного адиабатического расширения и формирования сверхзвукового пучка необходимо, чтобы газ расширялся в среду с низким давлением. Адиабатическое расширение преобразует хаотическое тепловое движение молекул в зоне высокого давления в направленный поток холодного молекулярного пучка.

Следующими элементами установки являются камера рассеяния из нержавеющей стали и детектор. Камера рассеяния – это вакуумная камера, где происходят столкновение молекулярных пучков. Это центральный компонент установки, где непосредственно изучаются химические реакции в условиях сверхвысокого вакуума. В ней устанавливается вращающийся квадрупольный масс-спектрометр, который дополнительно дифференциально откачивается до давлений вплоть до 10^{-13} Торр. Для генерации пучков можно применять несколько методик. В одном из случаев импульсный пучок нестабильных (с открытой оболочкой) веществ генерируется либо лазерной абляцией (C , C_2 , C_3), лазерной абляцией в сочетании с реакцией *in situ* (CN , C_2D), фотолизом (C_2H , C_2H_3 , C_3H_3), либо импульсным пиролизом (C_3H_5 , C_6H_5) [104].

Импульсный первичный пучок проходит через скиммер в основную камеру. Четырехщелевой вращающийся механический модулятор – чоппер, расположенный после скиммера и перед основной камерой, пропускает часть импульсного пучка с определенной линейной скоростью, которая и достигает камеры рассеяния. Затем полученный первичный узкий пучок пересекается с импульсным пучком второго реагента, выпускаемым вторым импульсным

клапаном при определенных энергиях столкновения. Использование импульсных пучков предпочтительно, так как существенно снижает расход реагентов зачастую дорогих, например, (частично) дейтерированных, а также высокотоксичных химических веществ. Кроме того, импульсные источники с высокой плотностью пучка позволяют значительно снизить скорость откачки и, следовательно, стоимость всего эксперимента.

Для анализа продуктов установка включает в себя универсальный детектор на основе квадрупольного масс-спектрометра с трехступенчатой дифференциальной откачкой (создание нескольких зон с разным уровнем вакуума), соединенный с ионизатором Бринка для ионизации электронным ударом. С помощью него любой рассеянный в результате реакции нейтральный продукт, образованный после одиночного столкновения реагентов путем измерения отношения массы к заряду, m/z . Поскольку детектор вращается в плоскости, определяемой обоими пучками, он позволяет отображать угловые распределения, а также распределения по скоростям рассеянных продуктов.

Каждое вещество ионизируется при типично используемых в ионизаторе энергии электронов (80 эВ), и, следовательно, можно определить массу и молекулярную формулу всех возможных веществ, образующихся в результате реакций, выборкой различных m/z в квадрупольном масс-спектрометре. Выбор ионизатора с энергией электронов 80 эВ обусловлен тем, что сечение ионизации органических молекул находится на максимуме при данной энергии.

Кинетическая энергия E_k продукта реакции массой m определяется из известного расстояния от точки пересечения до детектора l_t и измеряемого в эксперименте времени пролета частицы τ_t : $\tau_t = \tau_d - \tau_c$, где τ_d – время прилета в детектор, τ_c – время столкновения. С учетом этого $E_k = ml_t^2 / (2\tau_t^2)$. Время прибытия или пролета (ВП) каждого иона на детектор зависит от их массы, заряда и кинетической энергии.

Ионизированные соединения попадают в квадрупольный масс-спектрометр, состоящий из четырех параллельных электродов, к которым прикладываются как переменные, так и постоянные электрические напряжения. Эти напряжения

создают переменное электрическое поле, которое заставляет ионы совершать колебательные движения. Только ионы с определенным m/z , соответствующим параметрам приложенных напряжений, проходят через квадрупольный масс-спектрометр и достигают детектора. Остальные ионы сталкиваются со стержнями и нейтрализуются. Квадрупольный масс-спектрометр работает как фильтр, выбирающий только ионы с заданным m/z . Ионы с выбранным m/z поступают на детектор. Как только ионы с выбранным m/z достигают детектора типа Дейли, они попадают на его мишень (например, металлическую пластину), которая при ударе испускает вторичные электроны. Ускоренные электроны ударяются о сцинтиллятор (например, пластину из люминофора), который испускает фотоны света. Фотоны света попадают в фотоумножитель, который преобразует их в электрический сигнал. Сигнал фотоумножителя усиливается и регистрируется. Контроллер регистрирует ВП каждого иона на детектор и знает выбранное значение m/z , поэтому для каждого зарегистрированного иона известен его m/z и ВП. Данные обрабатываются для получения масс-спектра – зависимости интенсивности ионов от m/z , или углового распределения продуктов в случае вращающегося детектора.

Ионы с выбранным m/z , прибывают в детектор в разные промежутки времени, что позволяет определить количество общей энергии, доступной для продуктов реакции, и, следовательно, энергетику реакции. Это критически важно, когда может образовываться несколько изомеров с одинаковой молекулярной формулой, но с разным распределением атомов внутри молекулы и разными энтальпиями образования. Поскольку квадрупольный масс-спектрометр может вращаться в плоскости рассеяния, определяемой обоими пучками, в угловом диапазоне от $-25,0^\circ$ до $72,0^\circ$, регистрация ВП спектров при одном значении m/z под разными лабораторными углами и интегрирование этих спектров дает лабораторное угловое распределение, т.е. интегральная интенсивность ВП спектра в зависимости от лабораторного угла Θ . Более того, необходимо исследовать продукты реакции, часто с неизвестными спектроскопическими свойствами, такие как многоатомные углеводородные радикалы с открытой оболочкой.

Следовательно, большинство интересных ненасыщенных продуктов не могут быть изучены с помощью оптических методов обнаружения, таких как лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ) или резонансно-усиленная многофотонная ионизация (РУМФИ), и универсальный метод обнаружения на основе масс-спектрометра является более предпочтительным даже при наличии некоторых ограничивающих чувствительность проблем, таких как диссоциативная ионизация и фоновый шум. Это особенно актуально при исследовании маломассивных углеводородных продуктов реакции. Диссоциативная ионизация родительских молекул вносит значительный вклад в фоновый сигнал при интересующем маломассивном углеводородном продукте, поскольку массы продукта и фрагмента, образованного в результате распада родительских молекул, могут совпадать. Также несмотря на трехступенчатую дифференциальную откачку в камере детектора, невозможно избежать попадания молекул, десорбирующихся с поверхностей ее стенок, находящихся на прямой линии с ионизатором электронного удара. Их средняя длина свободного пробега составляет порядка 10^3 м по сравнению с максимальными размерами камеры детектора около 1 м. Для уменьшения влияния этих молекул непосредственно перед камерой рассеяния размещается медная пластина, прикрепленная к двухступенчатому гелиевому криостату с замкнутым контуром и охлажденная до 4 К. Таким образом, на пластине абсорбируются большинство молекул, за исключением водорода и гелия [102]. Это способствует уменьшению фона и увеличению чувствительности регистрирующей аппаратуры.

Следует отметить, что ионизатор Бринка также может работать с мягкой ионизацией электронным ударом. Этот подход использует электроны с низкой энергией (8-30 эВ) для сильного уменьшения или даже устранения диссоциативной ионизации от мешающих веществ. Однако мягкая ионизация имеет – в случае настоящих экспериментов – один недостаток: при энергии электронов 8-30 эВ сечения ионизации вновь образованных молекул как минимум в 20 раз ниже, чем сечения ионизации электронным ударом с энергией 80 эВ. Поэтому низкие сечения, ожидаемое отношение сигнал/шум и присущие времена сбора данных делают применение мягкой ионизации непрактичным для настоящих экспериментов с

использованием импульсных пучков. Однако этот недостаток можно устранить, используя мягкую ионизацию электронным ударом в сочетании с лазерно-индуцированной флуоресценцией (ЛИФ) [104].

Для детальной физической интерпретации механизма реакции, определения участвующих интермедиатов и идентификации продуктов реакции необходимо преобразовать лабораторное угловое распределение и ВП спектры в систему центра масс (ЦМ) с использованием процедуры прямой свертки. Этот метод первоначально предполагает пробные теоретические угловые распределения $T(\theta)$ и распределения поступательной энергии $P(E_T)$ в системе отсчета ЦМ. Затем из этих теоретических $T(\theta)$ и $P(E_T)$ вычисляются ВП спектры и угловые распределения при усреднении с учетом характеристик аппаратуры (угловое разрешение детектора, разброс во времени отклика детектора) и молекулярных пучков (угловое распределение и распределение скоростей в пучке). Процедура повторяется до тех пор, пока не будет достигнуто удовлетворительное соответствие лабораторным данным, и определенные таким образом функции являются «ЦМ-функциями наилучшего соответствия». Конечным результатом экспериментов является создание контурной карты потока продуктов, которая отображает дифференциальное сечение реакции, $I(\theta, u) \sim P(u) \times T(\theta)$, как интенсивность в зависимости от угла θ и скорости продукта u в системе ЦМ. Это позволяет идентифицировать основные продукты реакции, определить коэффициенты ветвления конкурирующих каналов реакции, раскрыть микроскопические механизмы реакции, количественно оценить выделившуюся в результате реакции энергию образованных продукта и, следовательно, получить информацию о ППЭ, которые наглядно показывают превращение реагентов в продукты [75, 102].

Для выяснения динамики химической реакции стоит изучить три свойства $I(\theta, u)$. Во-первых, если энергетика изомеров продуктов хорошо разделена, то максимальная поступательная энергия E_{\max} может быть использована для идентификации природы продуктов. По закону сохранения энергии после реакционного столкновения E_{\max} для тех продуктов, образованных без внутренней энергии (а она превышает энергию основного состояния молекулы и может

проявляться в колебательном, вращательном или электронном возбуждении), равна сумме энергии столкновения E_C и энергии реакции. Поэтому, если вычесть энергию столкновения E_C из экспериментально определенной E_{max} , можно получить экзотермичность реакции. Сравнение экспериментальной энергии реакции с теоретическими энергиями на основе расчетов электронной структуры позволяет идентифицировать конкретный изомер продукта реакции. Во-вторых, в наиболее благоприятном случае максимум распределения $P(E_T)$ отражает высоту барьера в выходном канале. Если $P(E_T)$ достигает пика в нуле или близко к нулю, то разрыв связи не имеет или имеет лишь небольшой выходной барьер, называемый «нежестким» или «рыхлым». Колебательные моды вблизи такого переходного состояния имеют низкие частоты, что говорит о слабой разрываемой связи. С другой стороны, $P(E_T)$ может демонстрировать выраженный максимум вдали от нулевой поступательной энергии. Это свидетельствует о «жестком» переходном состоянии, когда происходит значительное изменение геометрии, а также электронной плотности при переходе от распадающегося интермедиата к продуктам. Колебательные моды вблизи такого переходного состояния имеют высокие частоты, что указывает на сильную разрываемую связь и ограниченную подвижность атомов. В-третьих, стоит исследовать долю энергии, выделяемой в поступательные степени свободы. Доля примерно в 30-40% часто подразумевает, что динамика химической реакции определяется образованием ковалентно связанного интермедиата в результате реакции первичных и вторичных реагентов, тогда как более высокая доля часто характерна для динамики одношаговой реакции [75, 102].

Информация об углах рассеяния продуктов в $I(\theta, u)$ дает информацию о $T(\theta)$ и имеет фундаментальное значение для выяснения динамики химической реакции участвующих интермедиатов. В данном случае направление первичного пучка определяется как 0° , а направление вторичного пучка – как 180° . Существует несколько форм распределения потока. Во-первых, если $T(\theta)$ и $I(\theta, u)$ показывают симметричный профиль относительно 90° , это означает, что интенсивность распределения потока одинакова при углах θ и $180^\circ - \theta$ в системе ЦМ. Такое

симметричное относительно ЦМ поведение характерно для динамики многошаговой бимолекулярной реакции $A+BC \rightarrow AB+C$, которая проходит через интермедиат $[ABC]^*$ на рисунке 1.1, обладающий временем жизни, превышающим период его вращения. В этом случае комплекс живет достаточно долго (порядка пикосекунд), чтобы несколько раз повернуться и «забыть» направление реагентов. С другой стороны, симметричное распределение относительно 90° можно интерпретировать таким образом, что реакция протекает через «симметричное» выходное переходное состояние. В этом случае в распадающемся интермедиате, например, отрываемый Н может отлетать под углами θ и $180^\circ-\theta$ с равной вероятностью. Никакой информации о времени жизни интермедиата получить нельзя. В то время как симметрия является существенным требованием, точная форма $T(\theta)$ определяется распределением полного углового момента, на которое влияют корреляции между начальным и конечным угловым моментом и конечным вращательным состоянием продуктов. Во-вторых, угловое распределение потока продуктов может быть асимметричным относительно 90° : часто поток при 0° больше, чем при 180° . В простейшем сценарии это предполагает так называемую модель «осциллирующего или соприкасающегося комплекса». Реакция по-прежнему является многошаговой и протекает через образование интермедиата, но время жизни последнего сопоставимо с периодом вращения, и множественные вращения не могут произойти, чтобы полностью «забыть» о начальном направлении реагентов (первый случай). Другое возможное объяснение этой формы заключается в том, что химическая динамика определяется двумя микроканалами, т.е. одним симметричным относительно ЦМ и вторым, вносящим больший вклад в рассеяние вперед (второй случай). Увеличение энергии столкновения и наблюдение за изменением углового распределения в системе ЦМ может помочь различить оба случая. Во многих экспериментах переход от симметричного относительно ЦМ к более ориентированному вперед распределению с увеличением энергии столкновения можно связать с моделью «осциллирующего или соприкасающегося комплекса», тогда как обратная тенденция, т.е. менее выраженный пик рассеяния вперед по мере увеличения

энергии столкновения, поддерживает второй случай. В-третьих, угловое распределение потока продуктов в системе ЦМ может демонстрировать преобладающий поток только в прямом направлении, т.е. поток достигает пика при 0° и равен нулю при больших углах («динамика срыва»), или только в обратном направлении, т.е. угловое распределение потока показывает максимум при 180° и падает до нуля при меньших углах (динамика рикошетирования»). В этих случаях реакция является одношаговой и протекает либо через очень короткоживущий, сильно вращательно-колебательно возбужденный интермедиат со временем жизни менее 0,1 пс, либо через переходное состояние без участия интермедиата (рисунок 1.1). Одношаговые реакции связаны с отталкивающими или слабо притягивающими ППЭ, тогда как в многошаговых реакциях с участием долгоживущих интермедиатов наблюдаются глубокие потенциальные ямы [75, 102].

1.2 Описание кинетических расчетов

В общем случае потенциальная энергия молекулы в основном состоянии как совокупности атомов при их взаимном расположении и взаимодействии может быть представлена потенциальной гиперповерхностью. Эта гиперповерхность зависит от такого числа координат, которое необходимо для определения относительного положения всех атомов в молекуле. Такая гиперповерхность имеет потенциальные ямы, соответствующие устойчивым соединениям, или интермедиатам реакции (локальные минимумы). Они отделены друг от друга барьерами, через которые молекулярная система переходит из одной ямы в другую. Если переходное состояние (вершина барьера, локальный максимум) характеризуется низкой вероятностью возврата к реагентам, то оно служит подходящей точкой для оценки скорости реакции через этот барьер. Как правило, реакция может происходить по нескольким путям, имеющим свой уникальный механизм. Скорость реакции определяется суммированием скоростей по всем таким путям. Нередко можно выделить один из путей реакции, характеризующийся гораздо более низким барьером по сравнению с остальными каналами, поэтому для упрощения описания кинетики протеканием реакции по путям с более высокими

барьерами можно пренебречь. В этом случае путь через наименьший барьер отвечает доминирующему (скорость-определяющему) механизму реакции [103].

Конфигурация системы на локальном максимуме по определению представляет собой активированный комплекс, или переходное состояние реакции. Переходное состояние во многих отношениях похоже на обычные молекулы, но у него есть уникальная особенность: внутренняя поступательная степень свободы, которая соответствует движению через энергетический барьер. Если активированный комплекс действительно представляет собой такую точку на гиперповерхности, где система, достигнув ее, не может вернуться в исходное состояние, то количество систем, проходящих барьер в одном направлении, не зависит от количества систем, проходящих его в обратном направлении. Это связано с тем, что активированные комплексы находятся далеко за пределами взаимного влияния друг на друга, и их поведение не зависит от того, что происходит с другими системами. По этой причине скорость превращения реагентов в продукты в состоянии равновесия не зависит от наличия продуктов в системе. Это позволяет считать, что скорость реакции в состоянии равновесия совпадает со скоростью в неравновесном состоянии, если единственной причиной отклонения от равновесия является удаление продуктов из системы. Путь наискорейшего (градиентного) спуска в обе стороны от стационарной точки на потенциальной гиперповерхности называется координатой реакции. Реальные траектории реакций, преодолевающие барьер, как правило, не полностью совпадают с координатой реакции, а статистически распределены в ее окрестности [103].

На рисунке 1.2 изображен профиль потенциальной гиперповерхности вдоль координаты реакции. Для активированного комплекса сверху показана лишь одна параболическая потенциальная кривая, ориентированная перпендикулярно координате реакции, хотя каждой колебательной степени свободы соответствует своя парабола.

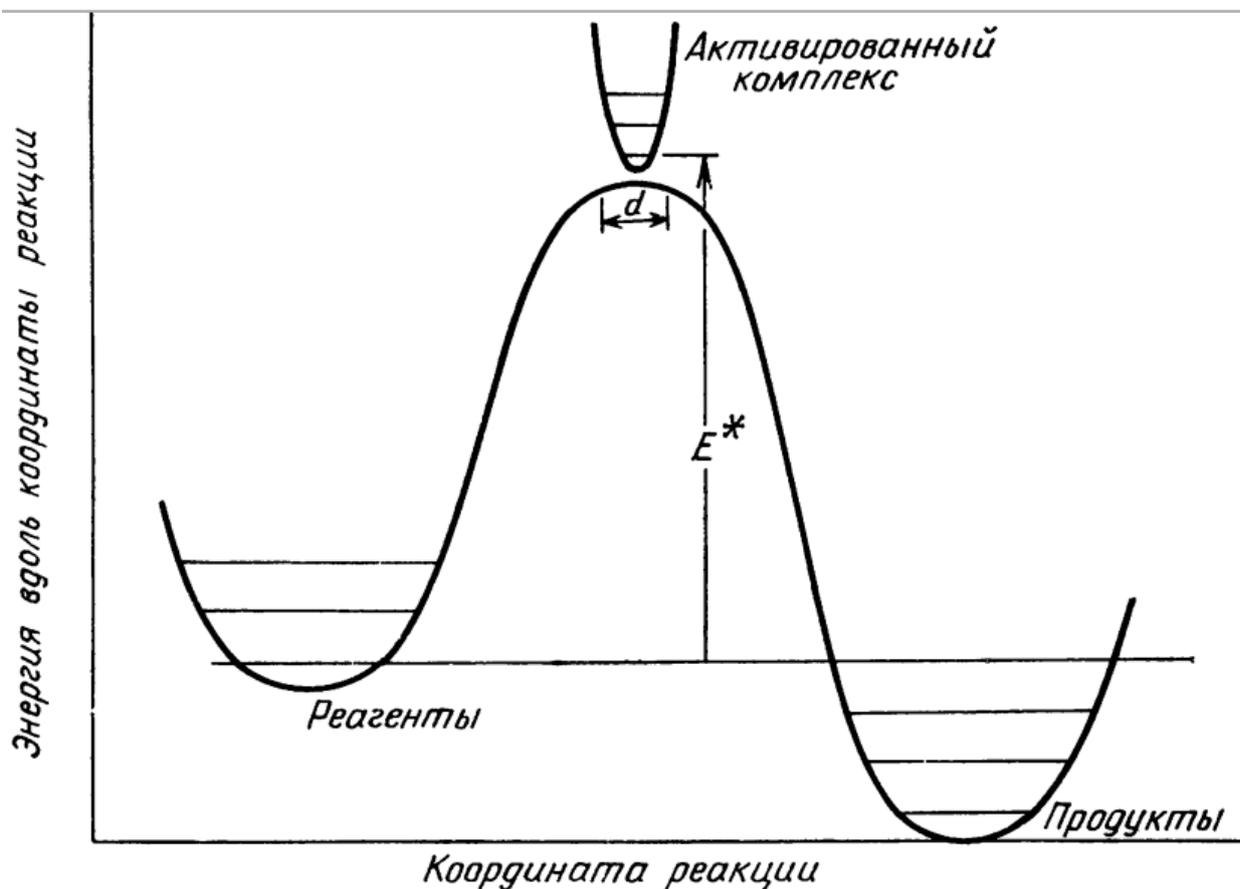


Рисунок 1.2 – общий вид профиля гиперповерхности

Теория переходного состояния (ТПС) в ее исходной форме [105] предназначена для описания реакций, протекающих при фиксированной температуре, и позволяет получить выражение для константы скорости, усредненное по тепловому распределению энергий реагентов. Для константы мономолекулярного распада нелинейной молекулы, состоящей из n атомов, мы имеем следующее выражение:

$$k = \frac{c^* \sigma}{\sigma^*} \sqrt{\frac{A^* B^* C^*}{ABC}} \prod_{i=1}^{3n-7} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^*}{kT}\right) \right)^{-1} \prod_{i=1}^{3n-6} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right)^{-1} \times \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (1.1)$$

где все помеченные звездочкой параметры относятся к активированному состоянию молекулы, а иначе соответствующий символ без звездочки относится к начальному состоянию молекулы:

c^* – концентрация молекул в активированном состоянии;

σ – фактор симметрии молекулы;

A , B и C – моменты инерции молекулы;

ν_i – колебательные частоты молекулы;

E_0 – энергия активации молекулы.

Теперь раскроем физический смысл каждого множителя в формуле (1.1):

$\frac{\sigma}{\sigma^*}$ показывает, как изменяется симметрия при переходе от исходного

состояние молекулы к активированному;

$\sqrt{\frac{A^* B^* C^*}{ABC}}$ учитывает вклад вращательных степеней свободы;

$\prod_{i=1}^{3n-7} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^*}{kT}\right) \right)^{-1}$ учитывает вклад колебательных степеней свободы

активированного состояния молекулы. Использование произведения Π в данном случае связано с независимым вкладом каждой колебательной степени свободы в энергию системы. Для нелинейной молекулы, содержащей n атомов, число колебательных степеней свободы равно $3n-6$ с учетом трех поступательных и трех вращательных степеней свободы. В активированном состоянии молекулы одна колебательная степень свободы (та, что соответствует мнимой частоте переходного состояния) становится реакционной координатой, описывающей путь через энергетический барьер, который молекула должна преодолеть для осуществления реакции. Поэтому общее число колебательных степеней свободы для нелинейного активированного комплекса равно $3n-7$;

$\prod_{i=1}^{3n-6} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right)^{-1}$ учитывает вклад колебательных степеней свободы

основного состояния молекулы;

$\frac{kT}{h}$ учитывает вклад поступательных степеней свободы. Это частота

столкновений в системе;

$\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)$ – экспоненциальный множитель, связанный с энергией активации

E_0 , описывающий вероятность преодоления энергетического барьера.

Интересно также рассмотреть теории реакций, в которых распределение реагентов по энергии значительно отличается от теплового. Распад молекулярных ионов на фрагменты в масс-спектрометре при их возбуждении до высокоэнергетического состояния, в более широком смысле, разнообразные реакции «горячих» атомов и радикалов в фотохимии, ядерной и радиационной химии являются очевидными примерами реакций, где необходимо использование более гибкой формы теории. Таким образом, появилась возможность рассчитать скорость распада изолированной молекулы с заданной энергией E благодаря естественному расширению теории переходного состояния, используя скорости прохождения системами микроканонического ансамбля через энергетические барьеры ППЭ в конфигурационном пространстве [106, 107].

Поведение изолированной системы можно охарактеризовать с использованием концепции микроканонического ансамбля. Этот ансамбль состоит из систем, которые равномерно распределены по всем возможным состояниям с энергиями, лежащими в диапазоне от E до $E+dE$ [108, 109]. Допустим, что скорость перехода отдельной системы между различными состояниями настолько высока, что реакция, ведущая к изменению конфигурации, практически не влияет на распределение по состояниям не вступивших в реакцию систем. В общем случае можно выбрать координату реакции и активированный комплекс, определяемые локальным максимумом барьера на ППЭ. Это позволяет рассматривать изменение координаты реакции, описывающее движение системы через максимум барьера, как поступательное движение.

Обозначим через $dW(E)$ число состояний системы с энергией в интервале от E до $E+dE$ при ее исходной конфигурации. Если это число достаточно большое, его можно выразить через плотность состояний $\rho(E)$, считая $dW(E)=\rho(E)dE$. Активированное состояние определяется полной энергией в интервале от E до $E+dE$, энергией активации E_0^\ddagger и кинетической энергией вдоль координаты реакции

в интервале от ε_t до $\varepsilon_t + d\varepsilon_t$. Соответствующее число активированных состояний определяется выражением $\rho^\ddagger(E - E_0^\ddagger - \varepsilon_t) dE \cdot \rho_t(\varepsilon_t) d\varepsilon_t$, где величина $E - E_0^\ddagger - \varepsilon_t$ соответствует энергии, распределенной по колебательным и вращательным степеням свободы. То есть общее число активированных состояний есть произведение плотности состояний $\rho^\ddagger(E - E_0^\ddagger - \varepsilon_t) dE$, связанных с внутренними степенями свободы, и плотности состояний $\rho_t(\varepsilon_t) d\varepsilon_t$, связанных с поступательным движением вдоль координаты реакции. Это важно, так как движение через активированный комплекс можно рассматривать как поступательное движение. Если воспользоваться обычным выражением для энергии поступательного движения $\varepsilon_t = n^2 h^2 / 8\mu^\ddagger l^2$, где n – главное квантовое число, μ – эффективная «приведенная масса» поступательного движения, а l – путь, пройденный вдоль координаты реакции, то плотность поступательных состояний вдоль координаты реакции можно записать в виде:

$$\rho_t(\varepsilon_t) = \frac{dn}{d\varepsilon_t} = \frac{l}{h} \sqrt{\frac{2\mu^\ddagger}{\varepsilon_t}}. \quad (1.2)$$

Частота пересечения барьера γ^\ddagger при скорости v_t , вдоль координаты реакции ($\varepsilon_t = \mu^\ddagger v_t^2 / 2$) равна

$$\gamma^\ddagger = \frac{v_t}{l} = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{2\varepsilon_t}{\mu^\ddagger}}. \quad (1.3)$$

Чтобы получить константу скорости мономолекулярной реакции $k(E)$, нужно взять половину отношения числа активированных состояний к числу исходных состояний молекул, умножить на частоту пересечения барьера и фактор симметрии σ и проинтегрировать по всем возможным значениям поступательной энергии вдоль координаты реакции. С учетом формул (1.2) и (1.3) это дает:

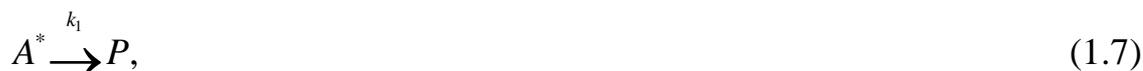
$$\begin{aligned} k(E) &= \int_0^{E - E_0^\ddagger} \sigma \cdot \frac{\gamma^\ddagger}{2} \cdot \frac{\rho^\ddagger(E - E_0^\ddagger - \varepsilon_t) dE \cdot \rho_t(\varepsilon_t) d\varepsilon_t}{\rho(E) dE} = \\ &= \frac{\sigma}{h} \cdot \frac{1}{\rho(E)} \int_0^{E - E_0^\ddagger} \rho^\ddagger(E - E_0^\ddagger - \varepsilon_t) d\varepsilon_t, \end{aligned} \quad (1.4)$$

где отношение $\rho^\ddagger(E - E_0^\ddagger - \varepsilon_i) dE \cdot \rho_i(\varepsilon_i) d\varepsilon_i / \rho(E) dE$ показывает, какая доля состояний системы при энергии E соответствует активированному комплексу с учетом поступательного движения. Множитель $1/2$ обусловлен равной вероятностью поступательного движения в противоположных направлениях при равновесии. Фактор симметрии σ учитывает симметрию молекулы и определяет, сколько эквивалентных ориентаций или способов перехода существует для молекулы при ее движении через активированный комплекс. Воспользовавшись соотношением между полным числом состояний $W(E)$ и плотностью состояний $\rho(E) = dW(E)/dE$, можно переписать выражение (1.4) в виде:

$$k(E) = \frac{\sigma}{h} \cdot \frac{W^\ddagger(E - E_0^\ddagger)}{\rho(E)}, \quad (1.5)$$

где $W^\ddagger(E - E_0^\ddagger)$ – полное число состояний активированного комплекса для рассматриваемой системы при любых энергиях вплоть до $E - E_0^\ddagger$. Таким образом, расчет (1.5) микроканонической константы скорости мономолекулярной реакции сводится к поиску $W^\ddagger(E - E_0^\ddagger)$ и $\rho(E)$ [110, 111].

Все современные теории мономолекулярных реакций основываются на схеме Линдемана [112]:



где A – исходная молекула в невозбужденном состоянии, A^* – возбужденная (активированная) молекула, M – партнер по столкновению, а P – продукт. В уравнении (1.6) прямая реакция представляет собой процесс возбуждения (активации) исходной молекулы в результате столкновения, а обратная реакция – возврат (деактивация) активированной молекулы в основное состояние в результате столкновения [103].

С учетом реакций (1.6) и (1.7) скорость исчезновения возбужденных молекул A^* определяется уравнением:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_2[A][M] - k_{-2}[A^*][M] - k_1[A^*], \quad (1.8)$$

а скорость образования продукта уравнением:

$$\frac{d[P]}{dt} = v = k_1[A^*], \quad (1.9)$$

где $[X]$ обозначает концентрацию вещества X .

Применяя к активированным молекулам A^* приближение квазистационарных концентраций:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0, \quad (1.10)$$

$$k_2[A][M] - k_{-2}[A^*][M] - k_1[A^*] = 0, \quad (1.11)$$

$$[A^*] = \frac{k_2[A][M]}{k_1 + k_{-2}[M]}. \quad (1.12)$$

Подставляя выражение (1.12) в уравнение (1.9), получим:

$$v = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_1 + k_{-2}[M]}. \quad (1.13)$$

Если $M=A$, т.е. в реагирующей системе находится только вещество A , выражение (1.13) принимает вид:

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_1 + k_{-2}[A]}. \quad (1.14)$$

При достаточно высоких давлениях, когда выполняется условие $k_{-2}[A] \gg k_1$, скорость образования продуктов имеет вид:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-2}} [A] = k_\infty [A], \quad (1.15)$$

где $k_\infty = k_1 k_2 / k_{-2}$ – константа скорости реакции первого порядка, соответствующая высоким давлениям.

При столкновении двух молекул одна из них может случайно получить достаточно энергии, чтобы превратиться в продукт без необходимости дополнительной энергии. Такую молекулу называют активированной. Если

превращение активированных молекул в продукты происходит медленнее, чем их дезактивация и активация, то между процессами активации и дезактивации быстро устанавливается равновесие. В этом случае равновесная концентрация активированных молекул оказывается пропорциональной концентрации исходных молекул. Пропорциональная концентрации активированных молекул скорость реакции также становится пропорциональной концентрации исходных молекул, и реакция следует кинетике первого порядка [103].

Выражение (1.13) позволяет определить константу скорости реакции первого порядка следующим образом:

$$v = k^{(1)} [A], \quad (1.14)$$

$$k^{(1)} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_1 + k_{-2} [M]} = \frac{k_\infty}{1 + k_1/k_{-2} [M]}, \quad (1.15)$$

где k_∞ можно определить экспериментальным путем.

Несоответствие теоретической k_2 и зависящей от нее общей константы $k^{(1)}$ реакции первого порядка экспериментальным наблюдениям при высоких давлениях привело к необходимости модернизации схемы Линдемана. В теории РРКМ схема Линдемана записывается следующим образом:



где A^* – активированная молекула, а A^\ddagger – активированный комплекс.

Считается, что в активированной молекуле A^* доступная энергия распределяется равномерно по всем колебательным степеням свободы. В активированном комплексе A^\ddagger нормальные колебания могут свободно обмениваться энергией, что позволяет поддерживать равновесие между степенями свободы. Константа скорости k_1 зависит от энергии активированной молекулы, тогда как k_2 зависит от энергий активированной молекулы и активированного комплекса, что отражает способность активированной молекулы преодолевать энергетический барьер и участвовать в дальнейших превращениях.

С учетом этого формулу (1.5) можно переписать в виде:

$$k(E^*) = \frac{\sigma}{h} \cdot \frac{W^\ddagger(E^* - E_0^\ddagger)}{\rho(E^*)}, \quad (1.17)$$

где:

$\rho(E^*)$ – это уже плотность состояний активированной молекулы с энергией E^* ;

$W^\ddagger(E^* - E_0^\ddagger)$ – число состояний активированного комплекса с энергией E_0^\ddagger .

Для данного диссертационного исследования статистический расчет РРКМ проходил с помощью кода Unimol [62, 113], представляющий собой обновленную версию программного кода по вычислению зависящих от энергии констант скорости для мономолекулярных реакций со множеством локальных минимумов и реакционных каналов в условиях одиночного столкновения в пределах гармонического приближения и для решения системы кинетических уравнений первого порядка. В гармоническом приближении колебательные, вращательные и электронные степени свободы молекулы рассматриваются как независимые. Это позволяет разделить вклад каждой степени свободы в общую энергию молекулы и, соответственно, в плотность состояний активированного комплекса, зависящей от энергетических уровней молекулы. В этом приближении расчет общего числа и плотности состояний происходит с помощью метода прямого подсчета [114]. В расчетах числа состояний для переходных состояний были учтены туннельные поправки, используя схему Миллера, где форма барьера аппроксимируется либо параболическим потенциалом, либо потенциалом Экарта [115]. Следует отметить, что в случае большой энергии возбуждения и существования низкочастотных мод, гармоническое приближение будет неточным для низкочастотных мод при расчете общего числа и плотности состояний и может внести определенные ошибки. Для учета ангармоничности требуются более сложные расчеты по теории РРКМ [113].

Запишем следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{d[C_i]}{dt} = \sum_{j=1}^m k_j [C_j] - \sum_{i=1}^n k_i [C_i], \quad (1.18)$$

где:

$[C]$ – это концентрации различных интермедиатов (активированных молекул) или продуктов реакции;

k – это зависящие от энергии интермедиатов и переходных состояний микроквантовые константы скорости реакции, определяемые выражением (1.17).

В формуле (1.18) первая сумма характеризует скорость образования интермедиатов или продуктов, а вторая сумма – скорость распада интермедиатов. Так как рассматривается мономолекулярный распад активированной молекулы, то после образования продукта распада уже не происходит обратной реакции, возвращающей систему в состояние интермедиата. Это связано с тем, что внутренняя энергия активированной молекулы используется для преодоления энергетического барьера на разрыв химических связей, ведущий к образованию продукта, поэтому у продукта недостаточно энергии для обратной реакции. Кроме того, при экзотермической реакции выделенная энергия передается окружающей среде, что делает обратный процесс термодинамически неблагоприятным. Это связано с тем, что продукты имеют меньшую энергию, чем реагенты, и для возвращения системы в исходное состояние требуется поглощение энергии из окружающей среды, что противоречит второму закону термодинамики в закрытой системе, ограничивающейся двумя молекулярными пучками с заданной энергией столкновения с учетом экспериментов в скрещенных молекулярных пучках в Гавайском университете и моделировании их условий при расчете кинетических констант в используемом мною коде Unimol. Более того, после образования продукта часть выделившейся энергии переходит в кинетическую энергию продукта, то есть в его поступательное и/или вращательное движение.

В качестве наглядного примера рассмотрим следующую упрощенную версию ППЭ, представленную рисунком 1.3. Это типичный пример тех реакций, которые изучены мною в данном диссертационном исследовании.

После столкновения реагентов R1 и R2 в результате бимолекулярной реакции образуются два начальных интермедиата $i1$ и $i2$ (аддукта реакции), причем считается, что это происходит без входных барьеров ввиду высокой реакционной способности одного из реагентов R1, являющийся радикалом, то есть молекулой с

одним неспаренным электроном (открытая оболочка) в дублетном состоянии, а второй реагент R2 – молекула с закрытой оболочкой (все электроны спарены) в синглетном состоянии. Можно привести примеры других возможных реакций, которые не рассматривались в диссертации. Во-первых, в качестве R могут быть оба радикала, образующие интермедиаты, а затем продукты в результате их рекомбинации также без входного барьера. Во-вторых, если смотреть на такие реагенты, как углерод C, диуглерод C₂, которые могут находиться как в синглетном, так и триплетном состоянии, или триуглерод C₃ в синглетном состоянии, то все три в определенном смысле ведут себя как радикалы [35]. Например, реакции C и C₂ с ненасыщенными углеводородами происходят без входного барьера, образуя при этом высоко реакционноспособные РССР радикалы. Реакции синглетного C₃ с радикалами, такими как пропаргил (CH₂CCH) [116], также происходит без входного барьера, тогда как обычно в реакциях пропаргила с синглетными углеводородами существует входной барьер.

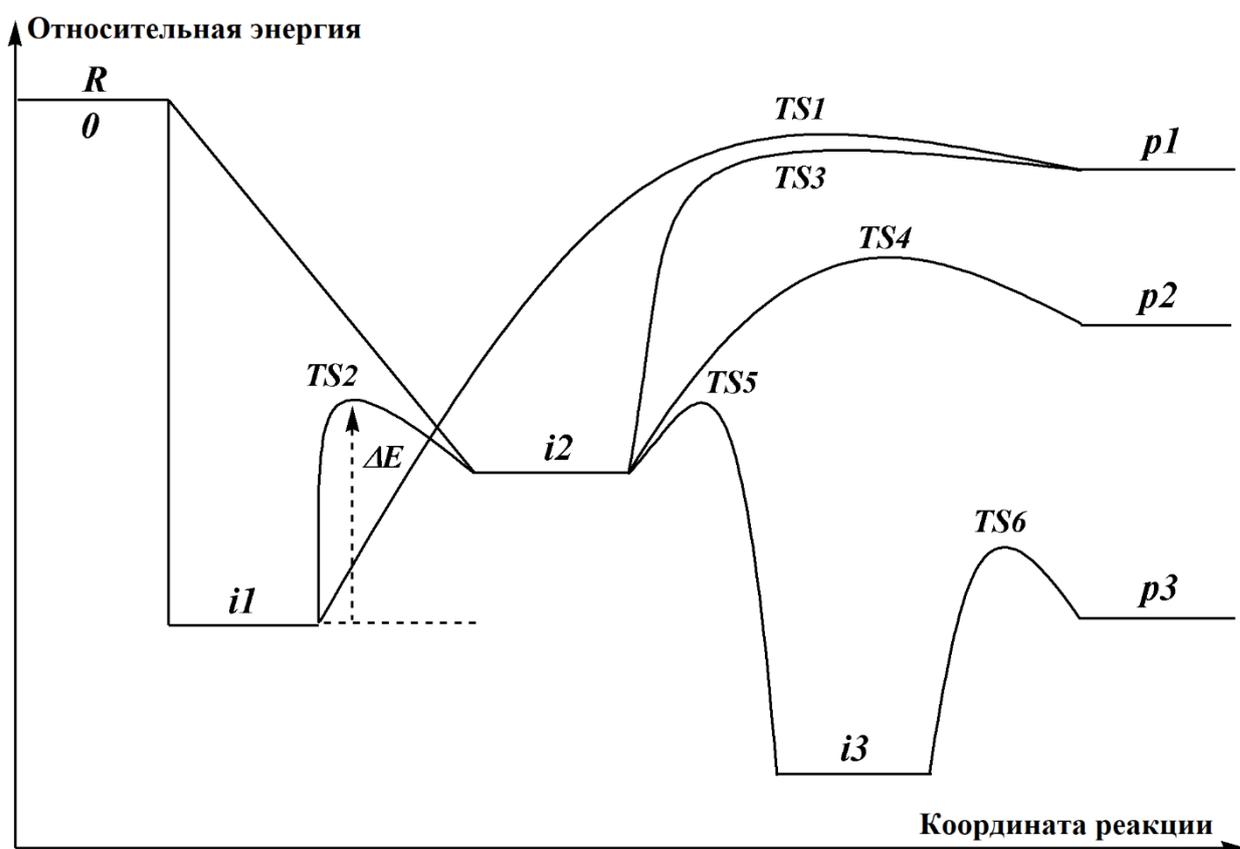


Рисунок 1.3 – пример ППЭ для расчет кинетических констант в Unimol

Вернемся к описанию реакции на рисунке 1.3. В расчете РРКМ за отправные точки принимаются аддукты бимолекулярной реакции, рассматриваемые в качестве активированных молекул для дальнейших мономолекулярных преобразований. Для Unimol реагенты с определенной энергией столкновения нужны только для того, чтобы рассчитать относительные энергии всех интермедиатов, переходных состояний и продуктов. Важность отсутствия входного барьера для образования аддуктов реакции будет рассмотрена ниже.

Для упрощения рассмотрим такую ситуацию, когда все продукты образуются только через канал отрыва H. Интермедиат $i1$ может либо распадаться на продукты $p1+H$ через переходное состояние $TS1$, либо изомеризоваться до $i2$ через переходное состояние $TS2$. В свою очередь, интермедиат $i2$ способен как к формированию продуктов $p1+H$ или $p2+H$ через переходные состояния $TS3$ и $TS4$, так и к превращению в $i3$ через переходное состояние $TS5$. Последний интермедиат $i3$ ведет лишь к продукту $p3+H$ через переходное состояние $TS6$. Однако, $TS2$ характеризует константы прямой $k_{i1 \rightarrow i2}$ и обратной $k_{i2 \rightarrow i1}$ реакции. Аналогично для $TS5$: $k_{i2 \rightarrow i3}$ – для прямой реакции и $k_{i3 \rightarrow i2}$ – для обратной реакции. Все остальные переходные состояния $TS1$, $TS3$, $TS4$ и $TS6$ отражают лишь реакции в прямом направлении с константами $k_{i1 \rightarrow p1}$, $k_{i2 \rightarrow p1}$, $k_{i2 \rightarrow p2}$ и $k_{i3 \rightarrow p3}$.

Тогда с помощью формулы (1.18) запишем систему дифференциальных уравнений первого порядка для всех участвующих интермедиатов, причем с одним допущением, что только $i1$ – начальный интермедиат:

$$\begin{cases} \frac{d[i2]}{dt} = k_{i1 \rightarrow i2} [i1] + k_{i3 \rightarrow i2} [i3] - k_{i2 \rightarrow i1} [i2] - k_{i2 \rightarrow p1} [i2] - k_{i2 \rightarrow p2} [i2]; \\ \frac{d[i3]}{dt} = k_{i2 \rightarrow i3} [i2] - k_{i3 \rightarrow i2} [i3] - k_{i3 \rightarrow p3} [i3]. \end{cases} \quad (1.19)$$

Для продуктов:

$$\begin{cases} \frac{d[p1]}{dt} = k_{i1 \rightarrow p1} [i1] + k_{i2 \rightarrow p1} [i2]; \\ \frac{d[p2]}{dt} = k_{i2 \rightarrow p2} [i2]; \\ \frac{d[p3]}{dt} = k_{i3 \rightarrow p3} [i3]. \end{cases} \quad (1.20)$$

Для решения систем дифференциальных уравнений (1.19) и (1.20) применим приближение стационарного состояния (концентраций) [113]. Любая реакция выходит на стационарный режим, если идет непрерывный поток исходных интермедиатов. Данный подход используется в случаях формирования в ходе реакции неустойчивых интермедиатов со скоростью распада, значительно превышающей скорость их образования. Концентрация таких интермедиатов в любой момент времени остается низкой по сравнению с концентрацией аддуктов. Поскольку концентрация неустойчивых интермедиатов мала, скорость изменения концентрации также невелика и, в первом приближении, может быть принята равной нулю. Это позволяет считать концентрацию интермедиатов стационарной, то есть постоянной во времени. Это условие стационарности позволяет выразить концентрацию всех интермедиатов, следующих за аддуктами реакции, через концентрации этих аддуктов, что значительно упрощает кинетические уравнения, переходя от дифференциальных уравнений к алгебраическим. Стационарное приближение в теории тесно связано с реакциями без входного барьера, так как оно предполагает, что концентрация аддуктов остается постоянной. Так как всего два аддукта $i1$ и $i2$ на ППЭ (рисунок 1.3), то будет два независимых расчета РРKM. В каждом расчете лишь один из интермедиатов $i1$ или $i2$ считается начальным с единичной концентрацией, свидетельствующей о 100% образовании одного из двух аддуктов при столкновении двух реагентов R1 и R2, при этом на второй аддукт и все последующие интермедиаты приходится 0%. Эти аддукты могут быть результатом разных механизмов реакции, например, присоединение радикала R1 к двойной C=C или тройной C≡C связи ненасыщенного углеводорода R2 или внедрение радикала R1 в одинарные C-C или C-H σ-связи в R2.

В первом расчете в качестве начального интермедиата взят $i1$, поэтому в системе (1.19) нет уравнения для скорости изменения его концентрации, так как всегда идет непрерывный поток $i1$. С учетом приближения стационарных концентраций система (1.19) для интермедиатов превращается из дифференциального вида в алгебраический:

$$\begin{cases} k_{i1 \rightarrow i2} [i1] + k_{i3 \rightarrow i2} [i3] - k_{i2 \rightarrow i1} [i2] - k_{i2 \rightarrow p1} [i2] - k_{i2 \rightarrow p2} [i2] = 0; \\ k_{i2 \rightarrow i3} [i2] - k_{i3 \rightarrow i2} [i3] - k_{i3 \rightarrow p3} [i3] = 0. \end{cases} \quad (1.21)$$

Выразим концентрацию $i2$ через $i3$ во втором уравнении системы (1.21) и подставим в первое уравнение этой системы:

$$[i2] = \frac{k_{i3 \rightarrow i2} + k_{i3 \rightarrow p3}}{k_{i2 \rightarrow i3}} [i3]; \quad (1.22)$$

$$(k_{i2 \rightarrow i1} + k_{i2 \rightarrow p1} + k_{i2 \rightarrow p2}) [i2] - k_{i3 \rightarrow i2} [i3] = k_{i1 \rightarrow i2} [i1]; \quad (1.23)$$

$$\frac{(k_{i2 \rightarrow i1} + k_{i2 \rightarrow p1} + k_{i2 \rightarrow p2})(k_{i3 \rightarrow i2} + k_{i3 \rightarrow p3}) - k_{i3 \rightarrow i2} k_{i2 \rightarrow i3}}{k_{i2 \rightarrow i3}} [i3] = k_{i1 \rightarrow i2} [i1]; \quad (1.24)$$

Таким образом, концентрации всех интермедиатов можно выразить через концентрацию начального интермедиата $i1$:

$$[i3] = \lambda_1 [i1], \quad (1.25)$$

$$[i2] = \lambda_2 [i1], \quad (1.26)$$

где:

$$\lambda_1 = \frac{k_{i1 \rightarrow i2} k_{i2 \rightarrow i3}}{(k_{i2 \rightarrow i1} + k_{i2 \rightarrow p1} + k_{i2 \rightarrow p2})(k_{i3 \rightarrow i2} + k_{i3 \rightarrow p3}) - k_{i3 \rightarrow i2} k_{i2 \rightarrow i3}},$$

$$\lambda_2 = \frac{(k_{i3 \rightarrow i2} + k_{i3 \rightarrow p3}) k_{i1 \rightarrow i2}}{(k_{i2 \rightarrow i1} + k_{i2 \rightarrow p1} + k_{i2 \rightarrow p2})(k_{i3 \rightarrow i2} + k_{i3 \rightarrow p3}) - k_{i3 \rightarrow i2} k_{i2 \rightarrow i3}}.$$

Например,

$$k_{i1 \rightarrow i2} = k(E_{i1}) = \frac{\sigma}{h} \cdot \frac{W^\ddagger (E_{i1} - E_{ts2})}{\rho(E_{i1})},$$

где:

$$E_{i1} = E_C - E_{i1}^{omh} - \text{внутренняя энергия интермедиата } i1,$$

$E_{ts2} = E_C - E_{ts2}^{omh}$ – внутренняя энергия переходного состояния TS2,

E_C – энергия столкновения двух реагентов,

E_{i1}^{omh} , E_{ts2}^{omh} – относительные энергии интермедиата i1 и переходного состояния TS2 на ППЭ.

Таким образом, можно сказать, что:

$$W^\ddagger(E_{i1} - E_{ts2}) = W^\ddagger(E_C - E_{i1}^{omh} - (E_C - E_{ts2}^{omh})) = W^\ddagger(E_{ts2}^{omh} - E_{i1}^{omh}) = W^\ddagger(\Delta E),$$

$\Delta E = E_{ts2}^{omh} - E_{i1}^{omh} > 0$ есть величина энергетического барьера, которую нужно преодолеть, чтобы перейти из состояния i1 в состояние i2.

Подставим найденные выражения (1.25) и (1.26) в систему (1.20):

$$\begin{cases} \frac{d[p1]}{dt} = (k_{i1 \rightarrow p1} + k_{i2 \rightarrow p1} \lambda_2)[i1] = k_1[i1]; \\ \frac{d[p2]}{dt} = k_{i2 \rightarrow p2} \lambda_2 [i1] = k_2[i1]; \\ \frac{d[p3]}{dt} = k_{i3 \rightarrow p3} \lambda_1 [i1] = k_3[i1]. \end{cases} \quad (1.27)$$

Из системы (1.20) можно извлечь общие константы k_1 , k_2 и k_3 скорости образования каждого продукта p1, p2 и p3:

$$\begin{cases} k_1 = (k_{i1 \rightarrow p1} + k_{i2 \rightarrow p1} \lambda_2); \\ k_2 = k_{i2 \rightarrow p2} \lambda_2; \\ k_3 = k_{i3 \rightarrow p3} \lambda_1. \end{cases} \quad (1.28)$$

Коэффициенты ветвления каждого продукта можно рассчитать, используя формулу:

$$\chi_i = \frac{k_i}{\sum_{j=1}^n k_j}. \quad (1.29)$$

Второй расчет делается по аналогии, но уже все уравнения сводятся к зависимости от концентрации i2.

1.3 Использование теоретических подходов в текущей работе

Для оптимизации геометрий всех реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний на дублетных ППЭ диссертационного исследования был использован гибридный метод теории функционала плотности (ТФП) ω B97X-D [117] совместно с валентно-расщепленным базисным набором Попла 6-311G(d,p) [118, 119]. Метод ω B97X-D включает дисперсионную поправку Гримме, учитывающую Лондоновские дальнедействующие дисперсионные взаимодействия, которые не всегда хорошо описываются стандартными функционалами плотности.

Эти дублетные ППЭ – C_5H_7 , C_6H_9 , C_7H_{11} , C_8H_7 , C_8H_{11} и C_9H_9 – раскрывали динамику следующих реакций: метинового радикала ($:CH$) с 1,3-бутадиеном ($CH_2-CH=CH-CH_2$; C_4H_6); 1-пропинильного радикала ($\cdot C\equiv CCH_3$; C_3H_3) с пропеном ($CH_2=CH-CH_3$; C_3H_6), 2-метилпропеном ($(CH_3)_2C=CH_2$; C_4H_8), 1-метил-1,3-бутадиеном (1,3-пентадиеном, $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$, C_5H_8) и 2-метил-1,3-бутадиеном (изопреном, $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, C_5H_8); 1-бутадиинильного радикала ($\cdot C\equiv CCH$, C_4H) с 1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном.

Гармонические колебательные частоты для всех оптимизированных стационарных точек были вычислены на том же уровне ω B97X-D/6-311G(d,p). Вычисления частот, во-первых, позволили характеризовать все структуры либо как локальные минимумы, у которых все частоты только вещественные положительные числа; либо как переходные состояния, у которых первая частота мнимое число, а все остальные частоты вещественные положительные числа. Природа переходных состояний была также подтверждена расчетами внутренней координаты реакции (IRC). Во-вторых, полусумма всех колебательных частот (за исключением мнимой частоты для переходного состояния) дает поправку на энергию нулевых колебаний (ZPE). В-третьих, колебательные частоты необходимы в статистических расчетах РРКМ при вычислении плотности состояний интермедиатов и суммы состояний критической конфигурации (аналог переходного состояния), где под критической конфигурацией подразумевается семейство структур на пути реакции, которые имеют достаточно энергии, чтобы

разложиться на продукты. В свою очередь, плотность и сумма состояний используются при расчете кинетических констант, зависящих от внутренних энергий интермедиата или переходного состояния. ТФП и, в частности, ω B97X-D достаточно хорошо подходит для определения геометрий структур: в пределах 0,01-0,02 Å для длин связей и 1-2° для валентных углов.

Однако, точность относительных энергий, полученных методом ω B97X-D/6-311G(d,p), составляет около 10 кДж/моль, что, однозначно, не достигает химической точности в 4 кДж/моль (1 ккал/моль). Для вычислительной химии достижение в расчетах химической точности в 1 ккал/моль, связанной с типичной ошибкой термодинамических экспериментов, означает соответствие или превосходство над экспериментальной точностью, когда можно утверждать о реалистичных химических прогнозах. В зависимости от размера молекулярной системы, то есть от общего числа электронов в ней, непосредственно влияющей на вычислительную сложность расчета с точки зрения времени и памяти суперкомпьютера, а также размера ППЭ для уточнения относительных энергий было выбрано два подхода. Для дублетных ППЭ C_5H_7 (C_4H_6+CH), C_6H_9 ($C_3H_6+C_3H_3$), C_7H_{11} ($C_4H_8+C_3H_3$), C_8H_7 ($C_4H_6+C_4H$) был выбран метод явно коррелированных связанных кластеров с однократными и двукратными электронными возбуждениями, рассчитанными вариационным методом, и трехкратными возбуждениями, рассмотренными с помощью теории возмущения, CCSD(T)-F12 [120, 121], с корреляционно-согласованным базисным набором Даннинга cc-pVTZ-f12 [122]. Для дублетных ППЭ C_8H_{11} ($C_5H_8+C_3H_3$) и C_9H_9 ($C_5H_8+C_4H$) была использована композитная G3(MP2,CC) схема расчета, в которой энергия связанных кластеров CCSD(T)/6-311G(d,p) суммируется с поправкой на базисный набор до базисного набора G3Large, вычисленной на уровне теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка (MP2) [123-125]:

$$E[G3(MP2,CC)] = E[CCSD(T)/6-311G(d,p)] + \Delta E_{MP2} + ZPE[\omega B97X-D/6-311G(d,p)],$$

$$\text{где: } \Delta E_{MP2} = E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G(d,p)].$$

Ожидается, что первая теоретическая схема CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p)+ZPE[ω B97X-D/6-311G(d,p)] обеспечивает точность в пределах 4 кДж/моль или даже лучше [126], а второй теоретический подход G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p)+ZPE(ω B97X-D/6-311G(d,p)), как известно, имеет точность в пределах 5-10 кДж/моль или лучше, если рассматривать углеводородные структуры [124, 125]: среднее абсолютное отклонение от эксперимента в общем случае составило 1,27 ккал/моль или 5 кДж/моль, а для углеводородов – 0,71 ккал/моль или 3 кДж/моль. Для всех расчетов электронной структуры использовались квантово-химические программные пакеты Gaussian 09 [127] и Molpro 2015 [128].

Статистическая теория РРKM [103, 129, 130] была применена для расчета микроканонических констант скорости всех шагов мономолекулярных стадий бимолекулярных реакций на дублетных ППЭ C₅H₇, C₆H₉, C₇H₁₁, C₈H₇, C₈H₁₁ и C₉H₉. Вычисление в пределах гармонического приближения микроканонических констант скорости, зависящих от внутренней энергии интермедиата или переходного состояния, производилось после начальной рекомбинации реагентов в каждой реакции в результате их одиночного столкновения, то есть после образования аддукта, или столкновительного комплекса, претерпевающего в дальнейшем мономолекулярные превращения. Внутренняя энергия каждой структуры на ППЭ считалась как сумма энергии столкновения рассматриваемой реакции и энергии химической активации, причем последняя определялась как отрицательное значение относительной энергии конкретной структуры на ППЭ по отношению к разделенным реагентам. Статистические расчеты предполагали предел нулевого давления, тем самым имитируя условия одиночного столкновения в скрещенных молекулярных пучках, связанные со средой глубокого космоса. Для расчета констант скорости был использован код Unimol [62, 113]. Имея все константы скорости, коэффициенты ветвления продуктов вычисляются путем решения кинетических уравнений первого порядка в приближении стационарного состояния.

Глава 2 Газофазные реакции метина и бутадиенила с молекулами 1,3-бутадиена

Молекула циклопентадиена (C_5H_6) является важным предшественником ароматических молекул, содержащих пятичленные кольца, таких как инден и радикал индена 1-инденил (C_9H_7). Циклопентадиен и инден представляют собой молекулярные строительные блоки, ведущие к образованию неплоских, чашеобразных ароматических углеводородов, к которым относятся кораннулен ($C_{20}H_{10}$) и наночаши ($C_{40}H_{10}$), представленные на рисунке 2.1 [131, 132]. Однако детальное понимание процессов роста молекулярной массы до неплоских ароматических углеводородов должно начинаться с выяснения ключевого пути к самому основному строительному блоку – циклопентадиену – из ациклических предшественников. Отсутствие подтвержденных газофазных путей образования циклопентадиена привело к тому, что современные астрохимические модели не в состоянии объяснить его повсеместное присутствие в молекулярном облаке Тельца ТМС-1, при этом астрохимические модели предсказывают относительную распространенность на три порядка ниже астрономических наблюдений [15]. Следовательно, ключевые пути синтеза циклопентадиена в низкотемпературных условиях молекулярного облака Тельца при 10 К явно отсутствуют, но являются основополагающими для астрохимических сообществ, чтобы в конечном итоге раскрыть преобладающие механизмы роста молекулярной массы, приводящие к образованию сложных ПАУ и впоследствии фуллеренов (C_{60} и C_{70}) и углеродных зерен.

В предыдущем экспериментальном исследовании [86] реакции 1,3-бутадиена с радикалом СН при энергии столкновения реагентов 20,8 кДж/моль циклопентодиен не был обнаружен в качестве основного продукта реакции, при этом детектировались другие изомеры C_5H_6 – цис- и транс-3-винил-циклопропены. Новое экспериментальное исследование проводилось с пониженной энергией столкновения реагентов в 6,2 кДж/моль. Принимая во внимание проведенные в диссертации всеобъемлющие квантово-химические исследования реакций радикала СН с изомерами C_4H_6 – 1,3-бутадиеном, 1,2-бутадиеном, 2-бутином и 1-

бутином [82-84, 86], для текущего исследования [76] в качестве референсной была взята самая полная дублетная C_5H_7 ППЭ реакции 1-бутина+СН [83], где относительные энергии были пересчитаны относительно необходимого нулевого уровня – 1,3-бутадиен+СН. Таким образом, кинетические расчеты констант скоростей и выходов продуктов были проведены точнее.

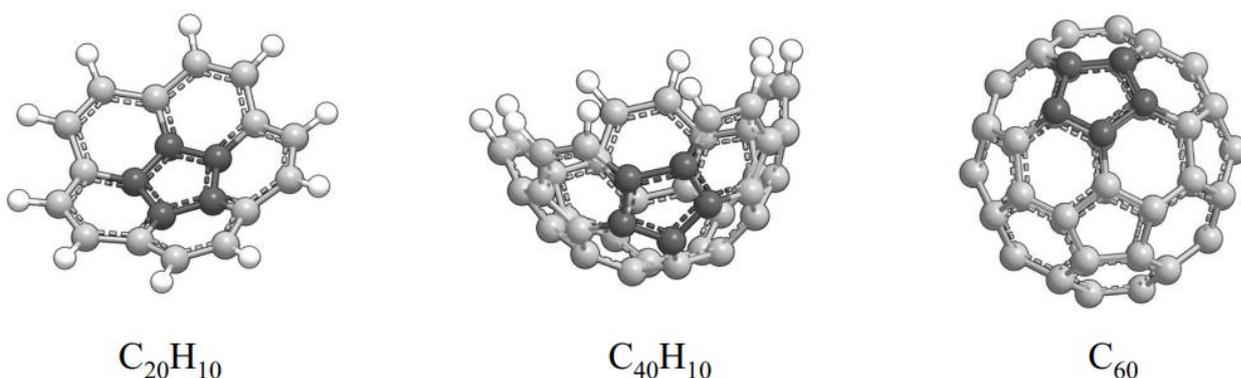


Рисунок 2.1 – молекулярные структуры трехмерных углеродных наноструктур.

Молекулярные структуры кораннулена ($C_{20}H_{10}$), С40-наночаши ($C_{40}H_{10}$) и бакминстерфуллерена (C_{60}). Атомы С циклопентадиенового фрагмента выделены черным цветом; остальные атомы С и Н окрашены в серый и белый цвета

Помимо образования первого пятичленного циклопентадиенового кольца было рассмотрено формирование шестичленного кольца, относящегося к классу арилацетиленов. В отличие от первой части газофазного исследования с участием простейшего метинового радикала вторая часть главы посвящена более сложному радикалу – бутадиинилу ($HCCSS$; $X^2\Sigma^+$). Изученные мною реакции бутадиинила с 1,3-бутадиеном ($CH_2CHCHCH_2$; X^1A_g) (реакция 2.1) и 2-метил-1,3-бутадиеном (изопрен; $CH_2C(CH_3)CHCH_2$; X^1A') (реакция 2.2) представляют собой элегантный и потенциально мощный радикальный механизм, фактически объединяющий реакции кросс-сочетания и циклоприсоединения-ароматизации в едином процессе для синтеза арилацетиленов из ациклических реагентов посредством образования двух новых связей $C(sp^2)-C(sp^2)$ (рисунок 2.2(В)). Эти данные подтверждают универсальный безбарьерный механизм циклоприсоединения-ароматизации в реакциях алкинильных радикалов с сопряженными диенами. В конечном счете,

вторая часть исследования также приводит к циклообразованию, но уже шестичленных циклов, причем с простейшими замещенными функциональными группами, такими как C_2H и CH_3 .

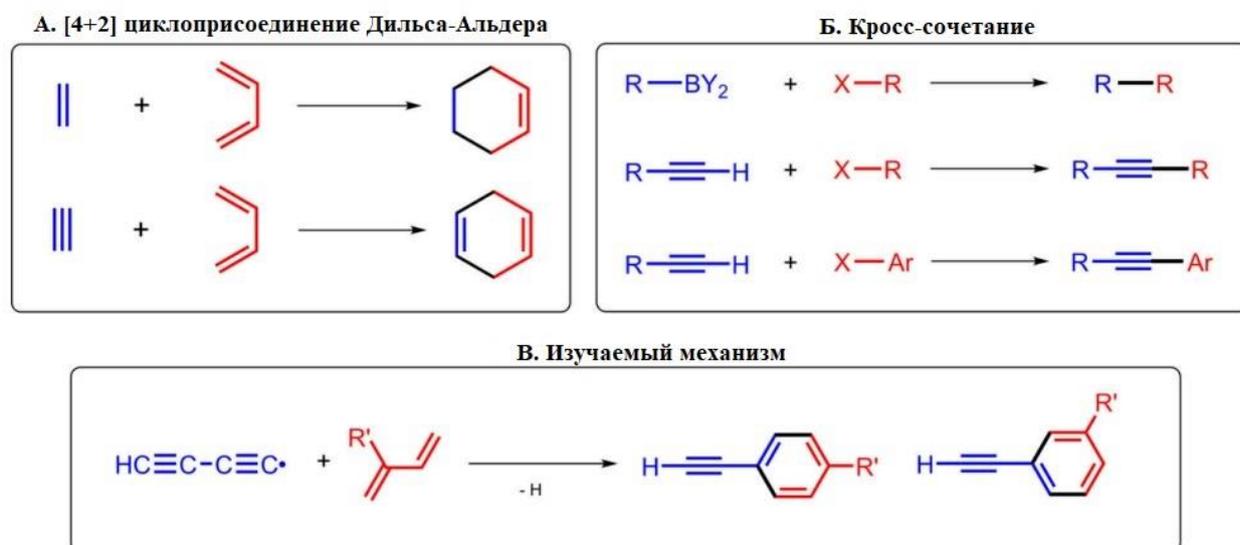


Рисунок 2.2 – Схемы реакций для: (А) реакции Дильса-Альдера; (Б) различных реакций кросс-сочетания (сверху вниз: Сузуки-Мияуры, Соногаширы и Кастро-Стивенса); (В) результаты текущей работы

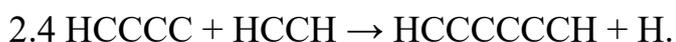
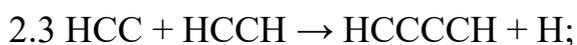
Известно, что технология препаративного органического синтеза основывается на двух важных классах реакций, первый из которых – классическая реакция Дильса-Альдера [133], представляющая перициклическое [4+2]-циклоприсоединение. В этом механизме 4π -электроны s-цис-сопряженного диена и 2π -электроны диенофила (алкена или алкина) участвуют в согласованном образовании двух новых С-С σ -связей, завершающемся формированием шестичленного цикла (рисунок 2.2(А)). Трудно переоценить значение реакции Дильса-Альдера для биохимии [134], синтетической органической химии [135], материаловедения [136], полимеров [137] и фармацевтической промышленности [138].

Второй класс реакций, определивших развитие современной синтетической химии, включает реакции кросс-сочетания. В этом механизме две функциональные группы, например, арильная и алкинильная, соединяются посредством вновь

образованной С-С связи (рисунок 2.2(Б)). Знаменитая реакция Сузуки-Мияуры [139] стала второй по частоте использования в химии разработки лекарственных препаратов [140]. Популярность реакций кросс-сочетания, включая Соногашину [141] и Кастро-Стивенса [142], объясняется, в частности, возможностью синтезировать арилацетилены – ключевые π -сопряженные системы, используемые в качестве фундаментальных строительных блоков для получения биологически активных молекул [143], гетероциклов [144], молекулярной электроники [145] и сопряженных полимеров [146].

Однако «идеальная» препаративная реакция все еще остается неразработанной, поскольку современные подходы сталкиваются с такими проблемами, как циклизация без ароматизации, трудоемкая подготовка соответствующих органогалогенидных прекурсоров, недоступность желаемых синтонов (упрощенные структурные блоки, которые помогают химикам планировать синтез сложных молекул), а также высокие температуры реакции.

В условиях одиночных столкновений данные реакции синтезируют молекулы фенилацетилена и его метил-замещенный аналог в газовой фазе, нестандартно изгибая линейный бутадиинильный радикал за счет его включения в π Хюккелевский ароматический бензольный фрагмент. Способность бутадиинильного радикала участвовать в безбарьерной реакции ароматизации с одновременным изменением гибридизации двух атомов С с sp на sp^2 и переходом линейной углеродной структуры (180°) в изогнутую (120°) (реакции 2.1 и 2.2) ставит под сомнение классические представления об «ожидаемой» реакционной способности газозависимых алкинильных радикалов, предполагающей цепное продолжение с образованием линейных полиацетиленов (реакции 2.3 и 2.4).



Фактически, превращение полиацетиленов в ароматические структуры, такие как бензол, в условиях низких температур (10 К) МЗС (например, холодное

молекулярное облако Тельца) и богатых углеводородами атмосфер планет и их спутников (например, Титан), а также в высокотемпературных пламенах (около 1000 К) связывает два ранее «разделенных» структурных подхода (удлинение углеводородной цепи и ароматизации) и углеродные источники (sp и sp^2). Синтез первого ароматического кольца в таких экстремальных условиях представляет собой ключевой этап в кинетических моделях образования и роста ПАУ. Алкинильные радикалы широко распространены в этих средах, и это исследование раскрывает универсальный безбарьерный путь инициирования молекулярного роста ПАУ через синтез фенилацетиленовых структур. Кроме того, данная часть исследования предлагает нетрадиционный атомно-экономичный газофазный метод синтеза арилацетиленов – одних из наиболее распространенных многофункциональных синтонов в органическом синтезе, химической биологии и материаловедении.

2.1 Формирование циклопентадиена в реакции метина и 1,3-бутадиена

В Гавайском университете на Маноа были проведены эксперименты в скрещенных молекулярных пучках для реакций CH ($X^2\Pi$) и дейтерированного CD ($d1$ -метина, $X^2\Pi$) с C_4H_6 (X^1A_g). После столкновения реагентов были измерены интенсивности сигналов ионизированных продуктов с разными m/z : 67 ($C_5H_7^+/^{13}CC_4H_6^+$), 66 ($C_5H_6^+/^{13}CC_4H_5^+$) и 65 ($C_5H_5^+/^{13}CC_4H_4^+$). Для $m/z=67$ был обнаружен слабый сигнал, интенсивность которого составляла лишь $7\pm 2\%$ от интенсивности сигнала при $m/z=66$, что обусловлено изотопом углерода ^{13}C в реагентах. ВП спектры для всех трех m/z были масштабированы, то есть приведены к одному масштабу по интенсивности. Интенсивность сигналов умножалась на разные коэффициенты, чтобы их было удобно сравнивать по форме, а не по абсолютной величине, то есть чтобы скомпенсировать различия в эффективности детектирования иона или в его образовании. Все три спектра после масштабирования перекрывались, что свидетельствовало о практически идентичной форме этих спектров, что все эти ионы (с $m/z=67$, 66 и 65) происходили из одного и того же источника и имели одинаковое распределение скоростей. Сигнал при $m/z=65$ получался не напрямую из реакции, а из того, что молекулы

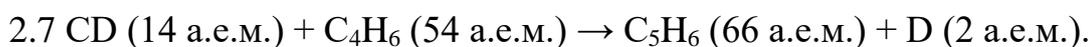
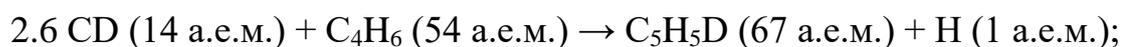
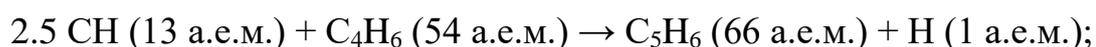
C_5H_6 , образовавшиеся в реакции, фрагментировались при ионизации в масс-спектрометре. Сигнал $m/z=66$ для обнаружения основного продукта реакции C_5H_6 оказался довольно слабым, с интенсивностью в 45% от интенсивности сигнала для его фрагмента $m/z=65$. Поэтому следующим шагом было измерение сигнала от фрагмента $m/z=65$, чтобы получить больше информации о реакции. Построенное для $m/z=65$ угловое распределение в лабораторной системе отсчета оказалось широким и симметричным, что говорило о многошаговой реакции C_4H_6+CH через образование интермедиатов C_5H_7 , которые распадались до продуктов C_5H_6+H . Теперь осталось выяснить, откуда происходит отрыв H в интермедиате C_5H_7 , от метиновой или 1,3-бутадиеновой части.

В следующем эксперименте радикал CH был заменен на его дейтерированный аналог – CD. После столкновения реагентов так же измеряли интенсивности ионных сигналов с разными m/z , которые соответствовали продуктам, содержащим разное количество атомов D и ^{13}C :

1. 68 ($C_5H_6D^{+13}CC_4H_5D^{+}$);
2. 67 ($C_5H_5D^{+13}CC_4H_4D^{+13}CC_4H_6^{+}$);
3. 66 ($C_5H_4D^{+}/C_5H_6^{+13}CC_4H_3D^{+13}CC_4H_5^{+}$);
4. 65 ($C_5H_3D^{+}/C_5H_5^{+13}CC_4H_2D^{+13}CC_4H_4^{+}$).

Лучшее соотношение сигнал/шум было получено для $m/z = 66$. Интенсивности сигналов для $m/z=67$ и 65 составили примерно 51% и 17% от интенсивности сигнала для $m/z = 66$. После масштабирования ВП спектры для всех m/z практически совпали, поэтому все эти ионы происходили из одного и того же источника, как и в случае реакции с CH. Сопоставление отношений интенсивностей $(m/z=67)/(m/z=66)$ в реакции $CD+C_4H_6$ и $(m/z=66)/(m/z=65)$ в реакции $CH+C_4H_6$ говорило о том, что в основном происходил обмен D из CD на H из C_4H_6 с образованием молекулы C_5H_5D ($m/z=67$), при этом H отрывался от C_4H_6 . Отрыв D от CD, если и происходил, то в очень незначительной степени. Наличие сигналов при $m/z=68$, 66 и 65 объяснялось естественной распространенностью изотопа ^{13}C и фрагментацией молекулы C_5H_5D при ионизации, как и в случае с недеитерированным CH. Лабораторное угловое распределение продуктов по ВП

спектрам для $m/z=66$ оказалось симметричным относительно ЦМ, что указывало на образование долгоживущего интермедиата C_5H_6D . Для реакции $CN+C_4H_6$ было установлено, что наилучшее соответствие экспериментальным данным достигалось, если предположить, что происходил только канал отрыва H (реакция 2.5). Попытки объяснить данные, предполагая отрыв H_2 , не увенчались успехом. Это подтверждало, что образуется только изомер C_5H_6 в результате отрыва H. Для реакции $CD+C_4H_6$ было рассмотрено оба возможных канала (реакции 2.6 и 2.7): отрыв H от C_4H_6 и отрыв D от CD. Оказалось, что экспериментальные данные хорошо описывались, если предположить только отрыв H. Вклад отрыва D очень мал (не более 7%), поэтому им можно пренебречь. Таким образом, для обеих реакций наилучшие результаты получались, если рассматривать только канал отрыва H.



После определения основного канала реакции были определены функции $P(E_T)$ и углов $T(\theta)$ для продуктов в системе ЦМ (рисунок 2.3). Максимальная высвобождаемая кинетическая энергия E_{\max} составляла примерно 352 ± 22 кДж/моль для реакции с CN и 357 ± 23 кДж/моль для реакции с CD. Используя E_{\max} , энергия реакции оказалась примерно 346 кДж/моль для реакции с CN (реакция 2.5) и 350 кДж/моль для реакции с CD (реакция 2.6). Эти значения хорошо согласовались с теоретическими расчетами для образования циклопентадиена при отрыве H.

$P(E_T)$ достигает максимума не при нулевой энергии, а при 85 кДж/моль, то есть распад интермедиатов C_5H_7 и C_5H_6D проходил через «жесткие» выходные переходные состояния. Средняя поступательная энергия продуктов составила примерно 131 кДж/моль, поэтому около 37% всей доступной энергии переходило в движение продуктов. Так как $T(\theta)$ было симметрично относительно ЦМ, продукты многошаговой реакции разлетались во всех направлениях одинаково. Это также означало, что энергия, запасенная в интермедиате, распределялась

случайным образом между различными колебательными и вращательными модами, и вероятность распада по определенному каналу зависела только от статистического веса этого канала, а не от деталей начального столкновения. $T(\theta)$ достигало максимума при 90° . Это означало, что H или D в основном отрывались перпендикулярно плоскости вращения распадающегося интермедиата.

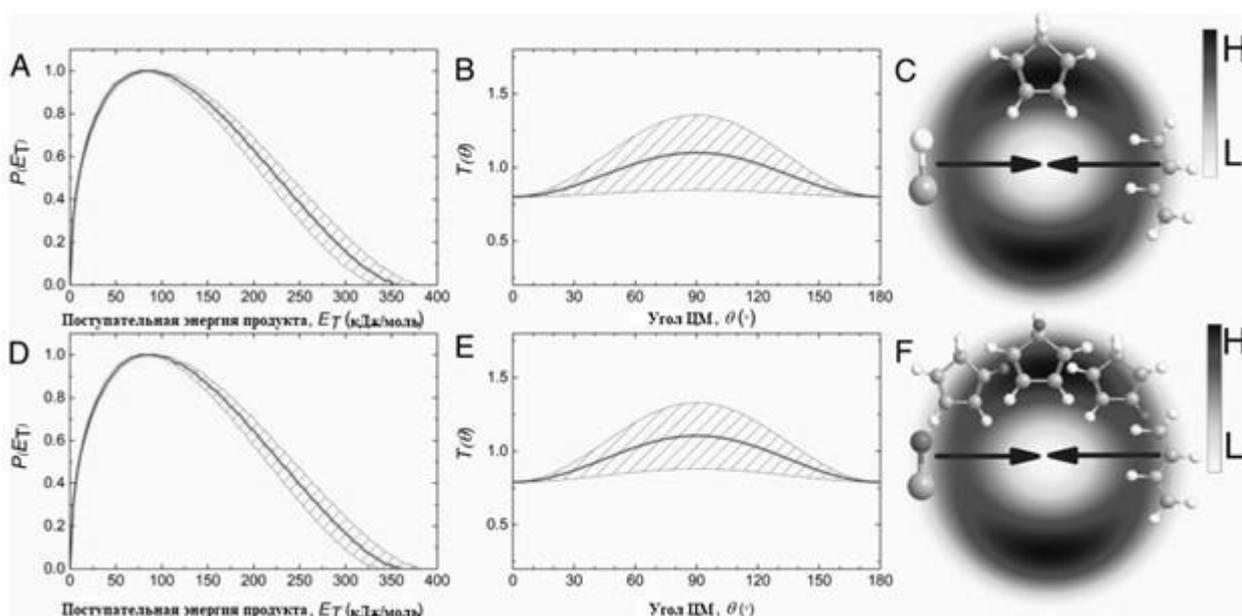


Рисунок 2.3 – Распределение поступательной энергии $P(E_T)$, угловое распределение $T(\theta)$ и соответствующая контурная карта потока продуктов в системе ЦМ для реакции C_4H_6 с CH (A-C) и CD (D-F). Сплошные линии представляют собой наилучшее соответствие, а заштрихованная область отображает пределы погрешности

После того как было определено, что в реакциях образуются изомеры C_5H_6 и C_5H_5D и что происходил отрыв H от C_4H_6 , нужно было выяснить, какие именно изомеры образуются и каким образом. Для этого экспериментальные данные были объединены с результатами теоретических расчетов электронной структуры. Дополнительно были проведены статистические расчеты РРKM для прогнозирования кинетических констант. 1,3-бутадиен может существовать в двух основных формах: s-транс и s-цис/гош. s-Транс- C_4H_6 энергетически стабильнее s-цис/гош примерно на 12 кДж/моль. Переход между этими формами требует

преодоления энергетического барьера около 23,5 кДж/моль. В экспериментальных условиях практически весь 1,3-бутадиен (99.6%) находился в более стабильной s-транс-форме. Экспериментально измеренная энергия реакции (346 ± 22 кДж/моль) хорошо согласуется с теоретически рассчитанной энергией реакции (349 ± 8 кДж/моль) для образования термодинамически наиболее стабильного изомера C_5H_6 циклопентадиена (p1). Нельзя полностью исключить возможность образования двух других менее стабильных, но важных с экспериментальной точки зрения изомеров – транс- (p2) и цис-3-винил-циклопропена (p3), лежащих на 135 и 130 кДж/моль выше p1, поскольку их вклад может быть скрыт на фоне основного продукта p1 в низкоэнергетической части распределения $P(E_T)$ [86]. На рисунке 2.4 продемонстрирован подробный механизм реакции $CH + C_4H_6$, приводящей к p1-p3.

Реакция начинается с того, что радикал CH присоединяется к молекуле C_4H_6 . Существует пять основных способов такого присоединения, не требующих преодоления энергетического барьера:

1. Присоединение к одному из концевых атомов C (способ I);
2. Присоединение к одной из двойных $C=C$ связей (способ II);
3. Внедрение в одну из четырех терминальных $C-H$ связей (способ III);
4. Внедрение в одинарную $C-C$ связь (способ IV).

Эти пути приводят к образованию пяти различных аддуктов с энергиями, варьирующимися от -130 до -489 кДж/моль относительно энергии реагентов:

1. i1 с энергией -130 кДж/моль, формируется способом I;
2. i2 с энергией -489 кДж/моль, формируется способом III или IV;
3. i3 с энергией -480 кДж/моль, формируется способом III или IV;
4. i4 с энергией -332 кДж/моль, формируется способом II;
5. i5 с энергией -335 кДж/моль, формируется способом II.

Аддукт i1 является метастабильным, поскольку переходное состояние для переноса [1,2]-H с образованием i3, найденное на уровне ТФП при оптимизации геометрии, оказалось на 7 кДж/моль ниже i1 на более высоком уровне теории. С другой стороны, замыкание трехчленного цикла, ведущее от i1 к i5, требует преодоления энергетического барьера в 72 кДж/моль. Закрытие трехчленного

кольца в i_2 с барьерами 351 и 219 кДж/моль приводит к i_4 или i_5 , которые связаны через низкий барьер в 5 кДж/моль.

Начальный интермедиат i_2 может изомеризоваться через барьер 43 кДж/моль в i_3 через вращение одной из нетерминальных С-С связей, проявляющих частично двойной порядок связи из-за резонансной делокализации электронов («полуторные» связи). В свою очередь, i_3 связан с i_4 через барьер 215 кДж/моль при замыкании трехчленного цикла. Учитывая эти процессы изомеризации среди пяти начальных аддуктов i_1 - i_5 энергетически предпочтительные пути могут включать образование равновесных смесей i_2/i_3 и i_4/i_5 . i_3 предпочтительно претерпевает транс-цис изомеризацию в i_5 через вращение нетерминальной «полуторной» связи с барьером в 34 кДж/моль, а не замыкание четырехчленного цикла в i_{12} через барьер в 168 кДж/моль. Последующая циклизация в i_{16} с барьером в 129 кДж/моль и отрыв Н из метиленового фрагмента CH_2 в i_{16} с барьером в 187 кДж/моль дают p_1 . Что касается i_5 , последовательность изомеризации в i_6 и i_7 , включающая вращения вокруг одинарных связей С-С, может протекать через низкие барьеры всего в 13 и 6 кДж/моль. После образования i_7 может раскрыть трехчленный цикл до ациклического интермедиата i_{15} через барьер в 57 кДж/моль. Следовательно, в целом два различных пути соединяют i_3 и i_5 с i_{15} и, в конечном итоге, с p_1 . Это $i_5 \rightarrow i_6 \rightarrow i_7 \rightarrow i_{15} \rightarrow i_{16} \rightarrow p_1 + \text{H}$ и $i_3 \rightarrow i_{15} \rightarrow i_{16} \rightarrow p_1 + \text{H}$.

Результаты для системы $\text{CD-C}_4\text{H}_6$ обеспечивают дополнительные ограничения на основные механизмы реакции (рисунок 2.5). Радикал CD может быть использован для отслеживания атомов D в различных интермедиатах реакции, то есть в каких функциональных группах он находится, каким образом может происходить его отрыв и насколько он вероятен.

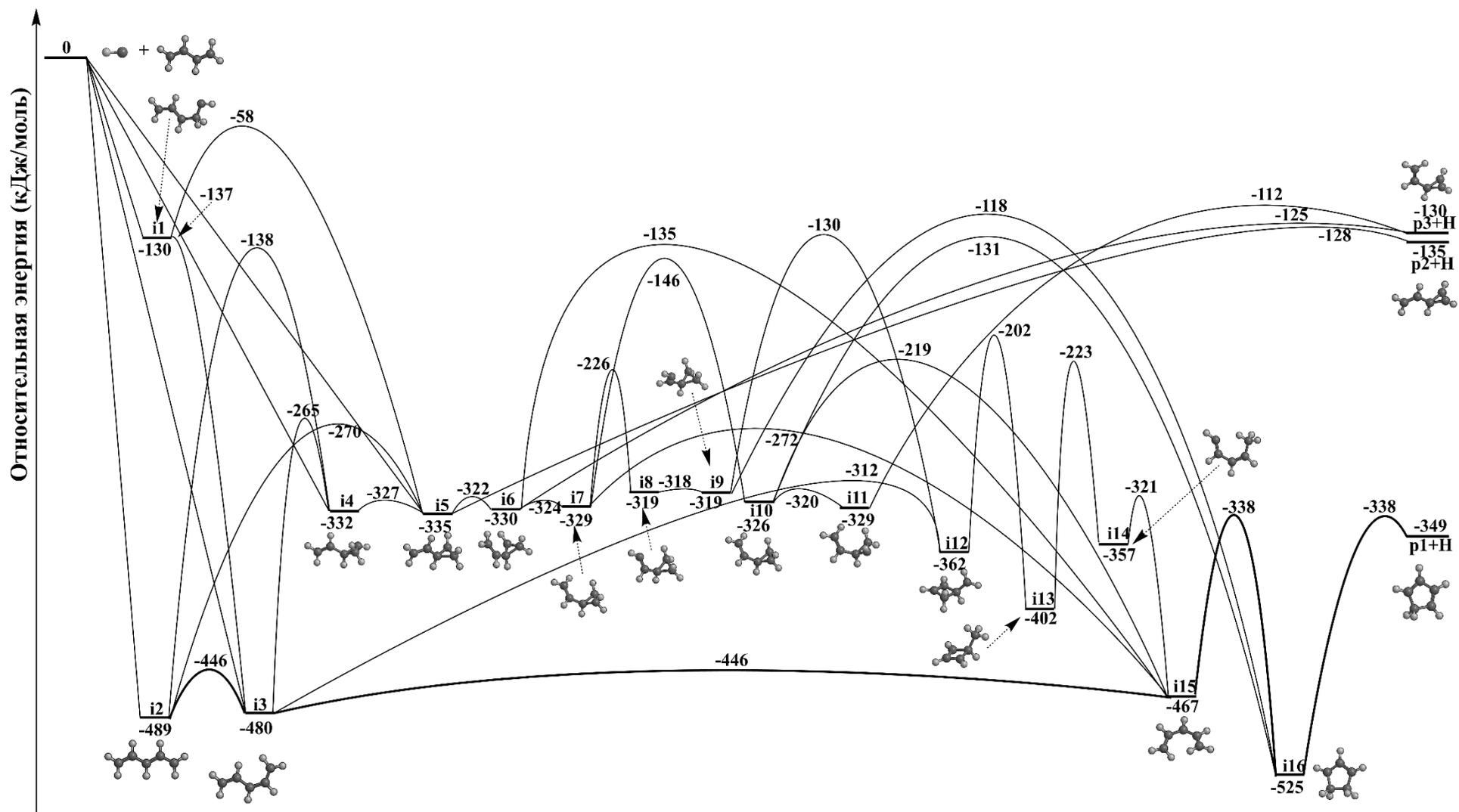


Рисунок 2.4 – ППЭ бимолекулярной реакции $\text{CH} + \text{C}_4\text{H}_6$, ведущей к цикlopentadiену (p1), транс- (p2) и цис-3-винилциклопропену (p3). Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии приведены в кДж/моль

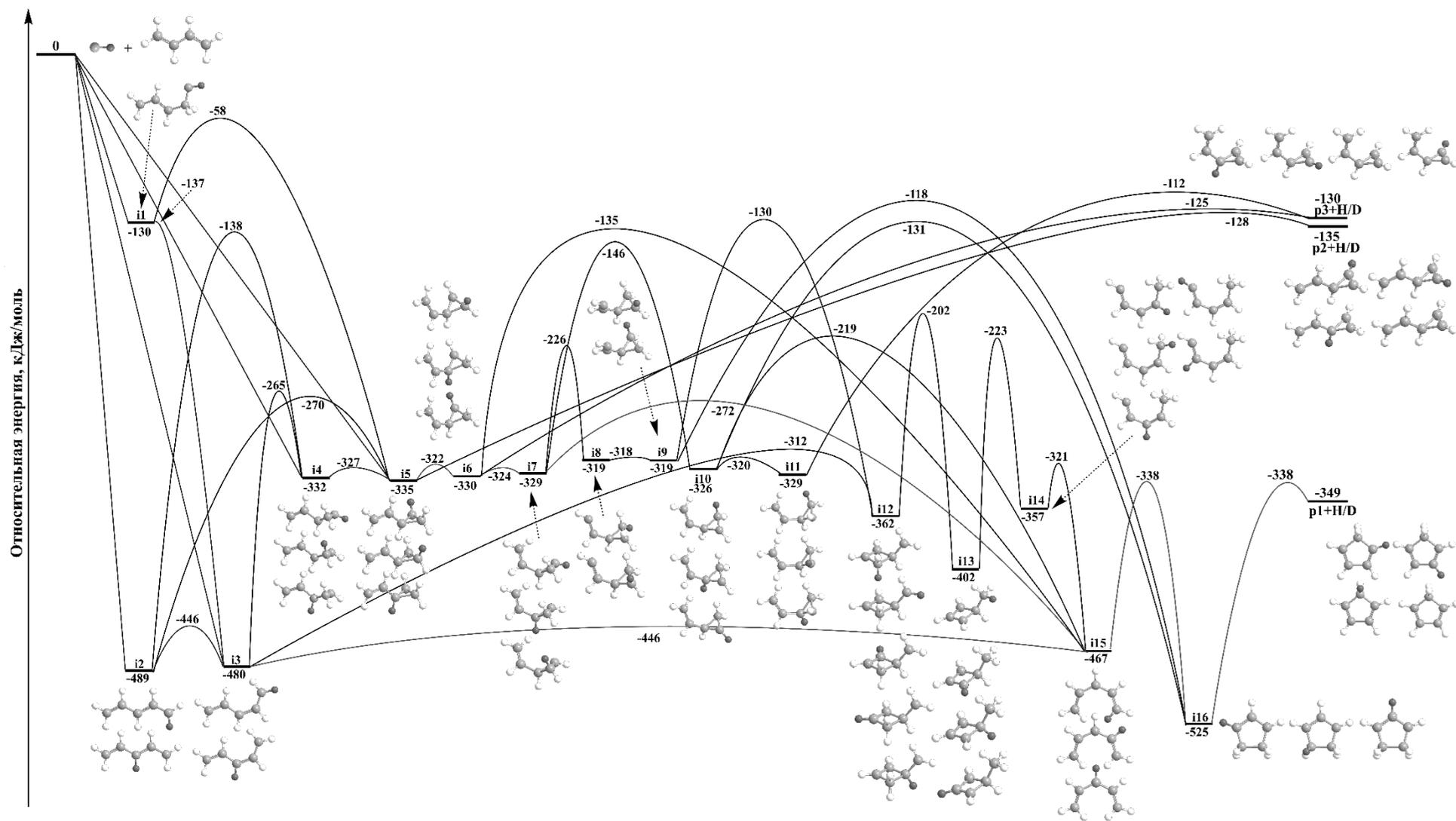


Рисунок 2.5 – ППЭ для бимолекулярной реакции $CD + C_4H_6$: пути до продуктов p1, p2 и p3. Относительные энергии идентичны тем, что на рисунке 2.4

Пути присоединения или внедрения CD фактически включают D в трехчленное кольцо (i4/i5), терминальные группы CD (i1) или CHD (i2/i3) и центральную группу CD (i2/i3). Последний способ может быть реализован только при внедрении CD в одинарную C-C связь в C₄H₆, что менее вероятно, чем внедрение CD в одинарную C-H связь.

Последовательная изомеризация в конечном итоге дает три различных изотомера i16, которые затем подвергаются мономолекулярному распаду через отрыв H или D с образованием различных изотопомеров p1. D может быть оторван только из группы CHD в i16; H может быть оторван из 11 положений в метиленовых группах CH₂, учитывая три различных изотомера i16. Следовательно, в статистических пределах только 8% циклопентадиена, как ожидается, будет образовано путем отрыва D, в то время как 92% достигается за счет отрыва H. Это хорошо подтверждается лабораторными данными в системе CD-C₄H₆, показывающими верхние пределы отрыва D только в 7%. Продукты p2 и p3 также могут быть образованы путем отрыва H или D из группы CH₂ или CHD трехчленных колец i5, i6 или i11 со статистическим соотношением 1:5 для D и H, т.е. 17% винилциклопропена образуется путем отрыва D, что уже не подтверждается экспериментальными данными в 7%.

Таким образом, циклопентадиен (C₅H₆) и d1-циклопентадиен (C₅H₅D) образуются с участием двух путей i3 → i15 → i16 → p1+H и i5 → i6 → i7 → i15 → i16 → p1+H. Эти результаты полностью подтверждаются статистическими расчетами, выполненными для пяти начальных интермедиатов (i1-i5) в предположении полной рандомизации энергии. При энергии столкновения 6,2 кДж/моль p1 является доминирующим продуктом с вкладом 75%; снижение энергии столкновения до 0 кДж/моль оказывает лишь незначительное влияние на выход p1 (77%). Остальные 25% приходятся на ациклические продукты. Эти вычисления далее показывают, что, начиная с i1 до i3, 98% p1 образуется через путь i3 → i15 → i16 → p1+H (таблица 2.1), то есть через долгоживущие интермедиаты. Для i4 и i5 вклад этого пути снижается до 70%.

Таблица 2.1 – Вклады путей реакции C_4H_6+CH в продукты C_5H_6 (p1)+H из аддуктов i1-i5 при энергии столкновения $E_C=6.2$ кДж/моль

Реакционный путь	Аддукт				
	i1	i4	i1	i4	i5
$i3 \rightarrow i15 \rightarrow i16 \rightarrow p1 + H$	98,2%	98,3%	98,3%	71,4%	70,5%
$i7 \rightarrow i15 \rightarrow i16 \rightarrow p1 + H$	1,21%	1,21%	1,21%	27,17%	27,99%
$i14 \rightarrow i15 \rightarrow i16 \rightarrow p1 + H$	0,44%	0,43%	0,43%	0,32%	0,32%
$i10 \rightarrow i15 \rightarrow i16 \rightarrow p1 + H$	0,05%	0,05%	0,05%	1,11%	1,14%
$i30 \rightarrow (i16) \rightarrow p1 + H$	0,04%	0,04%	0,04%	0,03%	0,03%
$i21 \rightarrow i16 \rightarrow p1 + H$	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
$i6 \rightarrow i15 \rightarrow i16 \rightarrow p1 + H$	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
$i10 \rightarrow i16 \rightarrow p1 + H$	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
$i9 \rightarrow i16 \rightarrow p1 + H$	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

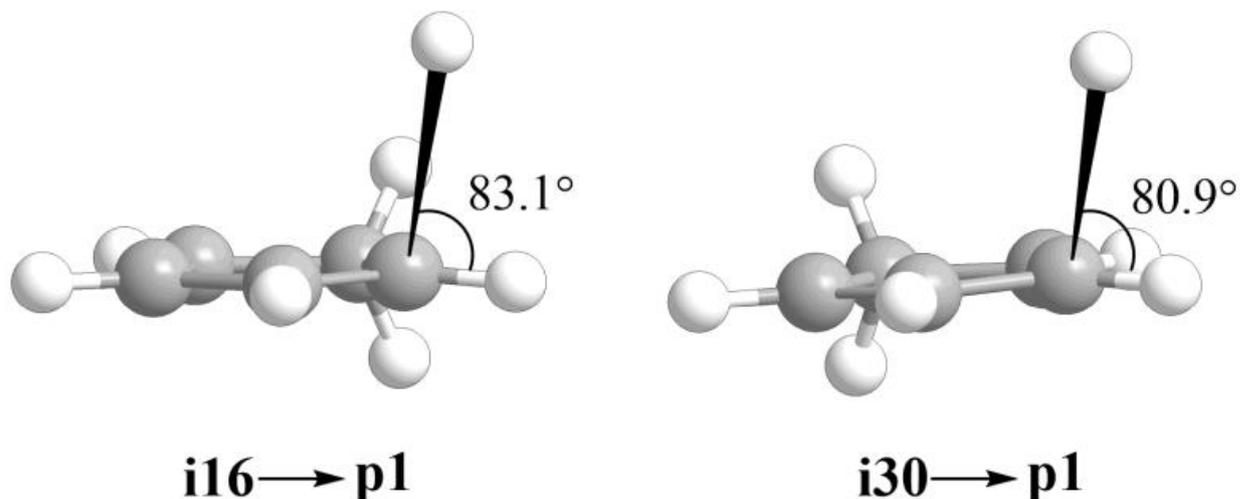


Рисунок 2.6 – Оптимизированные геометрии выходных переходных состояний, ведущих к p1

Найденное «жесткое» выходное переходное состояние подтверждается экспериментальными результатами, т.е. угловым распределением продуктов в системе ЦМ с пиком вдали от нулевой поступательной энергии. Кроме того,

боковое рассеяние, отраженное в угловом распределении продуктов в системе ЦМ, также очевидно из оптимизированной структуры переходного состояния, связанного с $i16 \rightarrow p1 + H$, в котором H испускается почти перпендикулярно плоскости вращения распадающегося интермедиата при 83° на рисунке 2.6.

Важно отметить, что результат реакций резко меняется с энергией столкновения. При энергии столкновения 20,8 кДж/моль были обнаружены только продукты $p2$ и $p3$ [86]. Не-РРКМ поведение при повышенных энергиях столкновения можно объяснить тем, что время жизни интермедиатов в реакциях слишком мало, чтобы произошла полная рандомизация энергии. Эти результаты предполагают различные, зависящие от энергии столкновения типы химической динамики, способствующие замыканию цикла и эффективному и безбарьерному образованию циклопентадиена по мере падения энергии столкновения.

С учетом теории РРКМ (таблица 2.2) данную реакцию можно продемонстрировать в виде диаграммы на рисунке 2.7. Для удобства просмотра нумерация на рисунке отличается от той, что на рисунке 2.4. С учетом таблицы 2.3, время реакции $i2 \rightarrow i3 \rightarrow i9 \rightarrow i10 \rightarrow p1$ или $i3 \rightarrow i9 \rightarrow i10 \rightarrow p1$ при энергии столкновения 6,2 кДж/моль составляет порядка 10^{-10} с.

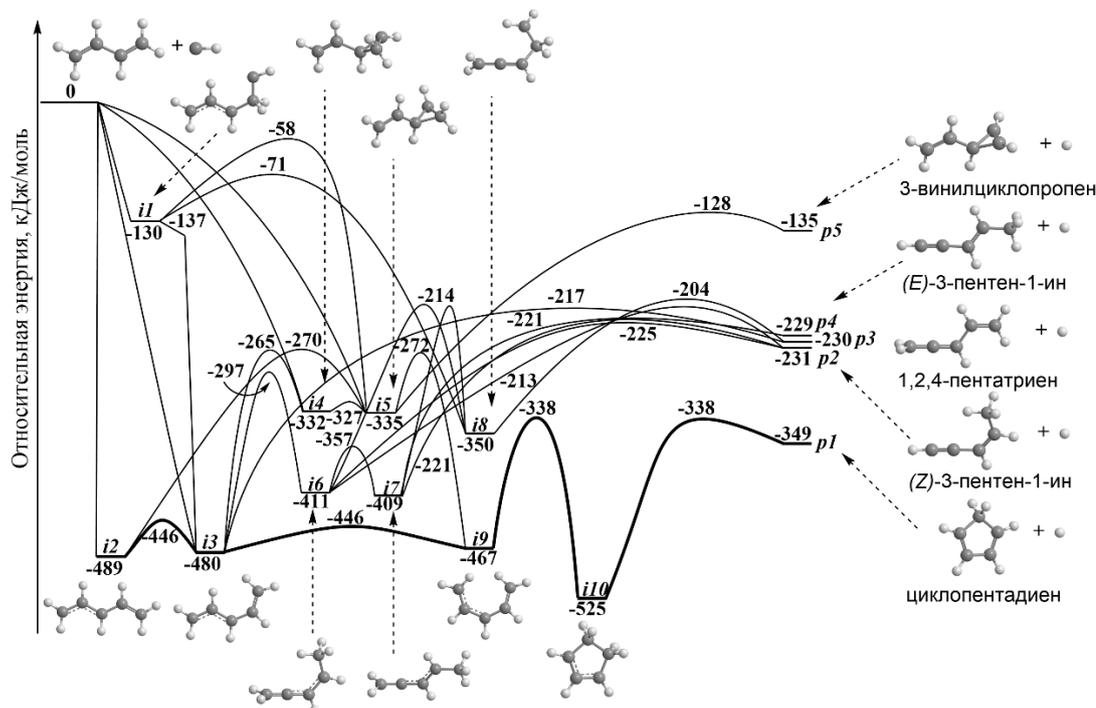


Рисунок 2.7 – диаграмма ППЭ реакции $C_4H_6 + CH$, ведущая к основному продукту на основе теории РРКМ

Таблица 2.2 – Относительные выходы продуктов p1-p5 в реакции $\text{CN}+\text{C}_4\text{H}_6$

E_c , кДж/моль	0,0	6,2
Продукт	Относительный выход, %	
p1	76,9	75,3
p2	7,7	8,2
p3	7,3	8,0
p4	6,9	7,2
p5	0,0	0,0

Таблица 2.3 – константы (c^{-1}) основных мономолекулярных преобразований реакции $\text{CN}+\text{C}_4\text{H}_6$ на рисунке 2.7

Стадия	$k(E)$, c^{-1}	Стадия	$k(E)$, c^{-1}	Стадия	$k(E)$, c^{-1}	Стадия	$k(E)$, c^{-1}
i1 – i3	$1,62 \times 10^{13}$	i5 – i2	$4,11 \times 10^{11}$	i5 – i9	$4,08 \times 10^{11}$	i10 – i9	$2,41 \times 10^{10}$
i3 – i1	$1,06 \times 10^5$	i3 – i4	$2,12 \times 10^8$	i9 – i5	$9,11 \times 10^8$	i10 – p1	$8,61 \times 10^{10}$
i1 – i5	$6,67 \times 10^8$	i4 – i3	$3,26 \times 10^{11}$	i6 – i7	$1,97 \times 10^{12}$	i6 – p2	$1,59 \times 10^{10}$
i5 – i1	$6,42 \times 10^3$	i3 – i6	$2,21 \times 10^9$	i7 – i6	$2,64 \times 10^{12}$	i3 – p3	$5,74 \times 10^8$
i1 – i8	$3,52 \times 10^9$	i6 – i3	$1,73 \times 10^{10}$	i6 – i8	$2,95 \times 10^8$	i6 – p3	$3,04 \times 10^9$
i8 – i1	$7,07 \times 10^2$	i3 – i9	$2,45 \times 10^{12}$	i8 – i6	$1,15 \times 10^9$	i7 – p3	$4,40 \times 10^9$
i2 – i3	$5,30 \times 10^{12}$	i9 – i3	$5,14 \times 10^{12}$	i7 – i8	$2,95 \times 10^8$	i8 – p3	$2,91 \times 10^9$
i3 – i2	$3,44 \times 10^{12}$	i4 – i5	$1,03 \times 10^{13}$	i8 – i7	$1,15 \times 10^9$	i7 – p4	$2,36 \times 10^{10}$
i2 – i5	$2,16 \times 10^8$	i5 – i4	$9,84 \times 10^{12}$	i9 – i10	$2,05 \times 10^{10}$	i5 – p5	$6,53 \times 10^8$

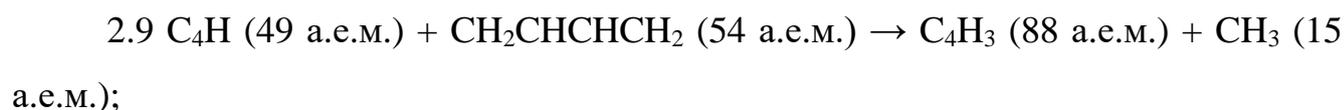
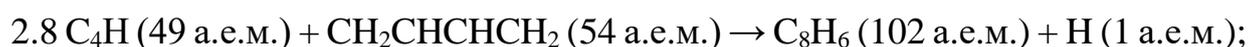
Наряду с вышеуказанными экспериментальными и теоретическими исследованиями для системы C_4H_6 было выполнено астрохимическое моделирование, предсказывающее пиковую концентрацию C_3H_6 в молекулярном облаке Тельца ТМС-1 в пределах 20% от наблюдаемых содержаний. Радикал CN обнаружен в молекулярном облаке Тельца ТМС-1 с высокой относительной концентрацией $(3,0 \pm 1,0) \times 10^{-8}$ [147]. Основным источником CN в ТМС-1, вероятно, является диссоциативная рекомбинация углеводородных ионов, в частности CN_3^+ : $\text{CN}_3^+ + e^- \rightarrow \text{CN} + \text{N}_2$ и $\text{CN}_3^+ + e^- \rightarrow \text{CN} + 2\text{N}$. $\text{CN}_2 + \text{N} \rightarrow \text{CN} + \text{N}_2$ также представляет собой основной путь образования [147]. Фотолиз метана может быть важен в этих процессах [148]. На данный момент было показано, что реакции CN_3 и CN_2 в их дублетном и триплетном электронных основных состояниях с углеводородами не доступны в молекулярном облаке Тельца из-за значительных входных барьеров [102]. Во-вторых, возможные пути $\text{C}_2 + \text{C}_3$ к циклопентадиену, включая $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$, $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_4$, $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_3$ и $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}$, были исследованы

экспериментально и теоретически, но циклопентадиен представляет собой не основной продукт в реакции $C_2H+C_3H_6$ [81], а остальные реакции оказались не доступными в низкотемпературных условиях, учитывая высокий входной барьер [102, 149]. Благодаря одновременному предсказанию и, следовательно, воспроизведению относительных концентраций около 20 углеводородов вместе с их нитрилами, астрохимическая модель обеспечивает критические ограничения на ключевые пути реакций с участием циклопентадиена, таким образом обеспечивая концептуальное изменение для преобразования ациклических углеводородов в углеводородные кольца в холодных молекулярных облаках [150]. Исследование системы $CN+C_4H_6$ также привлекательно с точки зрения физической органической химии. Газофазный путь к циклопентадиену представляет собой универсальный шаблон для образования замещенных циклопентадиенов (C_5H_5R), где R является органической группой, такой как CN и CSH, путем реакций CN с замещенными 1,3-бутадиенами (C_4H_5R). Полные диаграммы ППЭ бимолекулярной системы C_4H_6+CN можно найти в статьях и соответствующих файлах для вспомогательной информации [76, 81-84, 86].

2.2 Формирование (метилзамещенного) фенилацетилен в реакциях бутадиинила с 1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном

Сигнал для продуктов единичного неупругого столкновения (C_4H ; 49 а.е.м.) и 1,3-бутадиена (C_4H_6 ; 54 а.е.м.) наблюдался при $m/z=102$ ($C_8H_6^+$) и 76 ($C_6H_4^+$) (в результате эксперимента в скрещенных пучках на установке в Гавайском университете на Маноа). ВП спектры, полученные при этих m/z , перекрывались после масштабирования, то есть $m/z=76$ происходил в результате диссоциативной ионизации электронным ударом продукта C_8H_6 (реакция 2.8). Фоновый сигнал при $m/z=88$ в первичном пучке препятствовал обнаружению потенциального канала отрыва метила (реакция 2.9). Сигнал при $m/z=88$ ($C_4H_3^{37}Cl^+$) происходил от 1,4-дихлор-2-бутина ($C_4H_4Cl_2$), используемого в синтезе диацетилен (C_4H_2), т.е. фотолитического предшественника бутадиинила (C_4H). Для реакции бутадиинила (C_4H ; 49 а.е.м.) с 2-метил-1,3-бутадиеном (C_5H_8 ; 68 а.е.м.) сигнал

наблюдался при $m/z=116$ ($C_9H_8^+$) и 115 ($C_9H_7^+$). ВП спектры при $m/z=115$ и 116 перекрывались после масштабирования, то есть $m/z=115$ происходил в результате диссоциативной ионизации электронным ударом продукта C_9H_8 (реакции 2.10). Сигнал при $m/z=102$ не был обнаружен, что предполагает отсутствие возможного канала отрыва метила (реакция 2.11).



Соответствующие лабораторные угловые распределения для реакций бутадиинила с 1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном были записаны при $m/z=102$ и 116 . В обеих системах угловые распределения следуют одной и той же закономерности: они охватывают около 30° углового диапазона и характеризуются симметрией относительно ЦМ. Эти результаты предполагают, что реакции бутадиинила с 1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном включают долгоживущие интермедиаты C_8H_7 и C_9H_9 , которые затем подвергаются мономолекулярному распаду путем отрыва H (реакции 2.8 и 2.10). Чтобы получить информацию о механизмах реакции, используется процедура прямой свертки для преобразования лабораторных данных в систему отсчета ЦМ (рисунок 2.8). Каждая система с единственно возможным каналом реакции 2.8 или 2.10 аппроксимировалась зависимостью сечения реакции от энергии столкновения E_C в степени $-2/3$, что отражало безбарьерные реакции, определяемые дальнедействующими диполь-дипольными взаимодействиями.

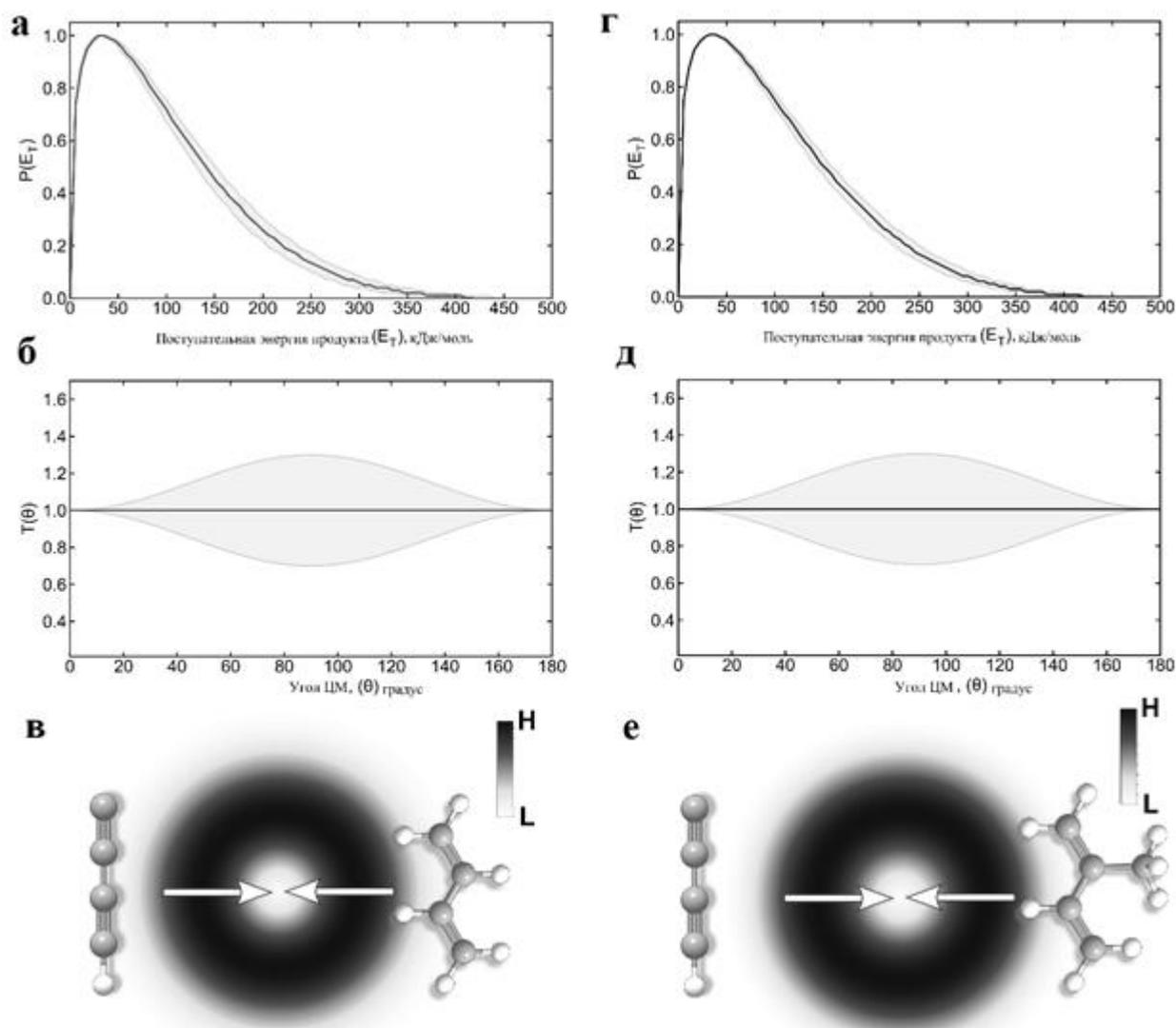


Рисунок 2.8 – (а) Распределение поступательной энергии $P(E_T)$, (б) угловое распределение $T(\theta)$ и (в) соответствующая контурная карта потока продуктов в системе ЦМ для реакции бутадиинил+1,3-бутадиен. (г) Распределение поступательной энергии, (д) угловое распределение и (е) соответствующая контурная карта потока продуктов в системе ЦМ для реакции бутадиинил+2-метил-1,3-бутадиен. Для $T(\theta)$ направление пучка 1,3-бутадиинил-радикала определено как 0° , а направление диенов – как 180° . Сплошные линии представляют наилучшее соответствие, а заштрихованные области указывают на пределы погрешности

Функции $P(E_T)$ и $T(\theta)$ для продуктов в системе ЦМ представлены на рисунке 2.7. Для систем бутадиинил+1,3-бутадиен и бутадиинил+2-метил-1,3-бутадиен E_{\max}

оказался 406 ± 29 и 415 ± 22 кДж/моль. Следовательно, энергии реакции были определены как -383 ± 30 и -392 ± 23 кДж/моль для реакций 2.8 и 2.10 с учетом энергий столкновения 23 и 24 кДж/моль. Кроме того, оба $P(E_T)$ показывают ярко выраженные максимумы, находящиеся при 30-38 кДж/моль, вдали от нулевой поступательной энергии. Данный результат указывает на «жесткое» выходное переходное состояние. Наконец, средние поступательные энергии 102 ± 7 и 107 ± 6 кДж/моль предполагают, что около 26% от общей энергии направляется на кинетическую энергию продукта. Распределения $T(\theta)$ являются изотропными, что вместе с предыдущим фактом распределения энергии свидетельствуют о динамике многошаговых реакций, включающих интермедиаты C_8H_7 и C_9H_9 со временем жизни, превышающим периоды их вращения.

Для системы бутадиинил+1,3-бутадиен теоретические расчеты показывают газофазное образование одного циклического (p1) и трех ациклических (p4-p6) изомеров продукта C_8H_6 (рисунок 2.9) через каналы отрыва H. Реакция начинается с безбарьерного присоединения бутадиинила его радикальным центром к одной из двух химически неэквивалентных позиций C1 и C2 сопряженной π -электронной системы 1,3-бутадиена с формированием i4 и i1. Оба аддукта могут быстро превращаться друг в друга. Интермедиат i1 изомеризуется путем замыкания кольца через замещенные циклопропанильные радикальные интермедиаты i2 и i3 при барьерах в 55 и 44 кДж/моль с последующим раскрытием кольца до i4 и i6 при одинаковых барьерах в 15 кДж/моль. Мономолекулярный распад i1 до 3-метиленоокта-1-ен-4,6-диена (p6) через отрыв H менее конкурентоспособен, учитывая высокий энергетический барьер в 132 кДж/моль по сравнению с барьерами, участвующими в переходах от i1 к i2 и i3. Далее внутреннее вращение в 64 кДж/моль в интермедиате i4, резонансно стабилизированном свободном радикале аллильного типа, приводит к i5 с последующим [1,2-H]-переходом для формирования i6. Другой путь образования i6 включает одноступенчатый [1,2-H]-перенос в i4. Оба перехода H i5 \rightarrow i6 и i4 \rightarrow i6 имеют схожие барьеры 160-165 кДж/моль. Кроме того, в i5 можно реализовать два дополнительных переноса H. Во-первых, переход H в пределах 1,3-бутадиенового фрагмента приводит к i8 через

барьер 129 кДж/моль. Во-вторых, [1,2-Н]-перенос от атома С1 1,3-бутадиенового фрагмента к бутадиинильному фрагменту соединяет i5 и i9 через барьер 201 кДж/моль. В интермедиате i5 может также происходить легкое замыкание кольца в 95 кДж/моль, образуя шестичленный циклический интермедиат i7, и последующий перенос Н в 164 кДж/моль внутри углеродного кольца образует i12. В свою очередь, интермедиат i8 изомеризуется по двум конкурирующим путям: цис-транс-изомеризация в i10 с барьером в 80 кДж/моль и переход Н в 163 кДж/моль с получением i9. Впоследствии интермедиат i9 испытывает s-цис-диеновую конформацию, позволяющую замкнуть шестичленное кольцо в i12 с низким барьером в 24 кДж/моль. В другом случае в i9 может происходить переход Н до структуры i11 с последующим замыканием шестичленного кольца до i13 с низкими барьерами, составляющими всего 63 и 27 кДж/моль. Циклический интермедиат i12 может превращаться в i13 путем перехода Н через высокий барьер в 198 кДж/моль. Наконец, в i12 и i13 отрывается Н, что сопровождается ароматизацией структуры до фенилацетилен (p1) с общей экзотермичностью реакции в -397 кДж/моль относительно реагентов. Альтернативные каналы отрыва Н термодинамически менее выгодны. Транс- и цис-нона-1,3-диен-5,7-диины (p4 и p5) могут быть образованы из широкого спектра промежуточных соединений: i4-i6, i8 и i10 → p4/p5+Н и i9 → p5+Н, в то время как p6 может быть образован только из i1.

Сравнение экспериментально полученной энергии реакции -383 ± 30 кДж/моль с численными энергиями реакции предполагает, что, по крайней мере, образуется термодинамически наиболее стабильный p1 (-397 ± 5 кДж/моль). Менее экзотермичные продукты p4-p6 могут быть скрыты в низкоэнергетической части $P(E_T)$ в системе ЦМ (рисунок 2.8(a)). Согласно расчетам РРКМ (таблица 2.4), p1 является одним из основных продуктов реакции, вносящим вклад в общий выход продуктов от 23-25% при экспериментальной энергии столкновения 23 кДж/моль до 37-39% при нулевой энергии столкновения, при этом к другим преобладающим продуктам относятся ациклические p4 и p5.

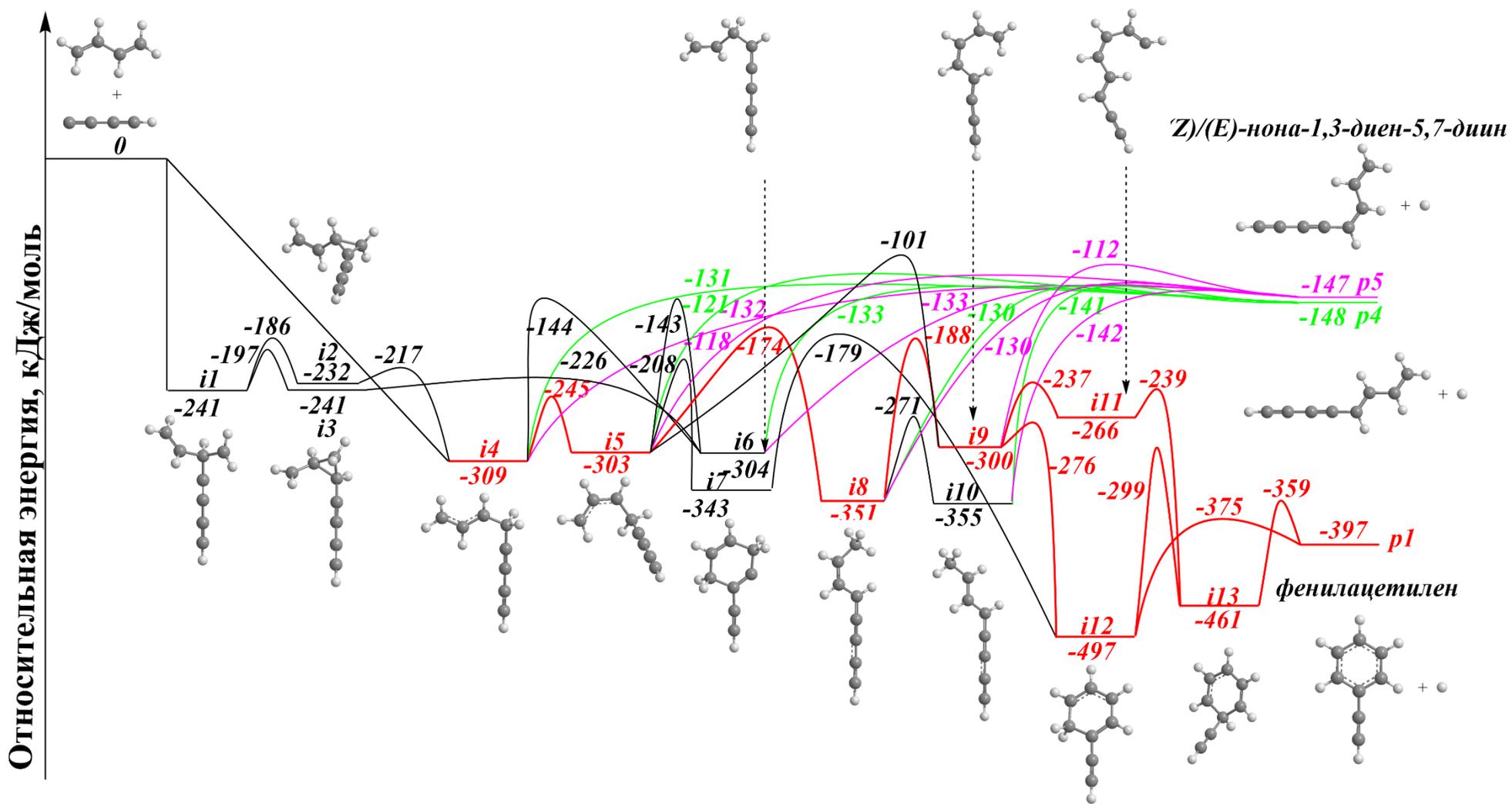


Рисунок 2.9 – ППЭ бимолекулярной реакции бутадиинил+1,3-бутадиен, приводящей к изомерам C_8H_6+H . Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии приведены в кДж/моль

Учитывая участвующие в реакции барьеры, три пути, включающие ациклический интермедиат i_5 , вероятно, участвуют в газофазном синтезе p_1 (реакционные пути 2.12-2.14). Задействованные барьеры предполагают, что пути (2.12) и (2.13) в реакции должны доминировать. Эта гипотеза также подтверждается расчетами РРKM (таблица 2.5). Пути (2.12) и (2.13), включающие интермедиат i_9 с *s*-цис диеновой конформацией, имеют равные коэффициенты ветвления 45% и составляют более 90% образования p_1 . Для сравнения, путь (2.14), в котором i_5 замыкает шестичленное кольцо до i_7 за один шаг, имеет коэффициент ветвления всего 10%.

В целом, реакция бутадиинила с 1,3-бутадиеном начинается с безбарьерного присоединения радикального центра бутадиинила к сопряженной π -электронной системе 1,3-бутадиена с последующей серией этапов изомеризации, включающих конформационные изменения путем вращений вокруг одинарных С-С связей, циклизацию и переходы Н перед отрывом Н, дополненных ароматизацией с образованием фенилацетилена.

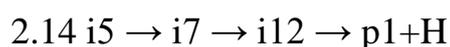
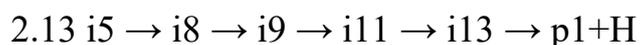
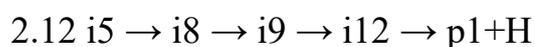


Таблица 2.4 – Статистические коэффициенты ветвления (%) для реакции бутадиинил+1,3-бутадиена с i_1 и i_4 в качестве начальных интермедиатов при различных энергиях столкновения (E_c , кДж/моль)

E_c	0	23	0	23
Аддукт	i_1		i_4	
p_1+H	37.1	23.0	39.1	25.1
p_4+H	29.9	36.1	28.9	35.1
p_5+H	26.3	31.1	26.3	31.5
p_6+H	1.6	2.0	1.4	1.7

Таблица 2.5 – Статистические коэффициенты ветвления (%) для трех выбранных каналов, приводящих к фенилацетилену (p1), для реакции 1,3-бутадиена с бутадиинилом при i1 и i4 в качестве начальных интермедиатов при различных энергиях столкновения при исключении всех других продуктов

Энергия столкновения, кДж/моль	0		23	
	Аддукт			
Основные выходные каналы	i1	i4	i1	i4
i5 → i8 → i9 → i12 → p1	45.6	45.6	46.0	46.0
i5 → i8 → i9 → i11 → i13 → p1	44.6	44.6	44.5	44.5
i5 → i7 → i12 → p1	9.8	9.8	9.5	9.5

Для системы бутадиинил+2-метил-1,3-бутадиен, учитывая экспериментальную энергию реакции -392 ± 23 кДж/моль, численные результаты подтверждают газофазный синтез ароматических продуктов *m*- и *p*-толилацетиленов (метилфенилацетилен; p2 и p3; -391 ± 5 кДж/моль) плюс атом Н в условиях одиночного столкновения. Эти результаты также согласуются со статистическими расчетами, показывающими, что образование обоих изомеров метилфенилацетилена p2 и p3 доминирует в химическом механизме с коэффициентами ветвления до 70% (таблица 2.6). Расчеты РРKM показывают, что включение метильной группы не оказывает существенного влияния на общие коэффициенты ветвления, таким образом классифицируя метильную группу как «наблюдателя» (не участвует в реакции) с коэффициентами ветвления p7 и p8, не превышающими 5%. Три пути могут привести к ароматическим продуктам, связанные с присоединения радикала к фрагментам C1=C2 (пути 2.15-2.17) и C3=C4 (пути 2.18-2.20). По сути, исследования РРKM подтверждают важность путей с низкоэнергетическими барьерами, включающие *s*-цис диеновые интермедиаты i22 и i37 для более чем 97% всех образованных ароматических соединений (таблицы 2.7 и 2.8).

Таблица 2.6 – Статистические коэффициенты ветвления (%) для реакции бутадиинил+2-метил-1,3-бутадиена с i14, i17, i29 и i32 в качестве начальных интермедиатов при различных энергиях столкновения (E_c , кДж/моль)

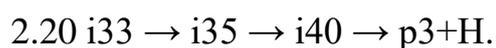
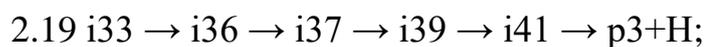
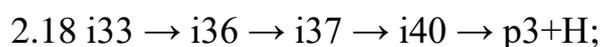
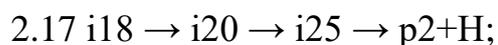
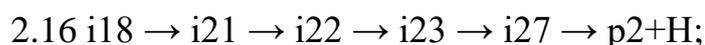
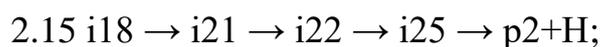
Аддукт	i14		i17		i29		i32	
	0	24	0	24	0	24	0	24
E_c	0	24	0	24	0	24	0	24
p2+H	79.0	69.0	79.5	70.0	0.0	0.0	0.0	0.0
p3+H	0.0	0.0	0.0	0.0	58.0	41.4	61.6	46.3
p7+H	2.0	1.9	2.0	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0
p8+H	4.9	5.2	5.0	5.3	0.0	0.0	0.0	0.0
p9+H	9.9	16.2	9.8	16.0	0.0	0.0	0.0	0.0
p10+H	3.3	5.9	3.2	5.6	0.0	0.0	0.0	0.0
p11+H	0.0	0.0	0.0	0.0	13.2	16.8	14.0	18.8
p12+H	0.0	0.0	0.0	0.0	9.9	12.9	10.5	14.5
p13+H	0.0	0.0	0.0	0.0	4.6	6.7	2.9	3.9
p14+H	0.0	0.0	0.0	0.0	3.3	5.3	2.1	3.1

Таблица 2.7 – Статистические коэффициенты ветвления (%) для трех выбранных каналов, приводящих к m-толилацетилену (p2), для реакции 2-метил-1,3-бутадиена с бутадиинилом при i14 и i17 в качестве начальных интермедиатов при различных энергиях столкновения при исключении всех других продуктов

Энергия столкновения, кДж/моль	0		24	
	Аддукт			
Основные выходные каналы	i14	i17	i14	i17
i18 → i21 → i22 → i25 → p2	49.9	49.9	50.2	50.2
i18 → i21 → i22 → i23 → i27 → p2	48.2	48.2	47.9	47.9
i18 → i20 → i25 → p2	1.9	1.9	1.9	1.9

Таблица 2.8 – Статистические коэффициенты ветвления (%) для трех выбранных каналов, приводящих к р-толилацетилену (р3), для реакции 2-метил-1,3-бутадиена с бутадиинилом при i29 и i32 в качестве начальных интермедиатов при различных энергиях столкновения при исключении всех других продуктов

Энергия столкновения, кДж/моль	0		24	
	Аддукт			
Основные выходные каналы	i29	i32	i29	i32
i33 → i36 → i37 → i40 → p3	49.0	49.0	49.1	49.1
i33 → i36 → i37 → i39 → i41 → p3	48.1	48.1	47.9	47.9
i33 → i35 → i40 → p3	2.9	2.9	3.0	3.0



Квантово-химические расчеты системы бутадиинил+2-метил-1,3-бутадиен хорошо коррелируют с механизмами реакции, полученными в системе бутадиинил+1,3-бутадиен. Расчеты электронной структуры показали 28 основных интермедиатов реакции (i14-i41), связанных через 36 переходных состояний (рисунки 2.9 и 2.10) на путях к отрыву H. По сравнению с системой бутадиинил+1,3-бутадиен метильный заместитель в диеновой цепи нарушает симметрию, что приводит к увеличению числа химически неэквивалентных атомов C в диеновой цепи. Поэтому обсуждение механизмов реакции разделено на две части: присоединение бутадиинила к C1=C2 (рисунок 2.10) и C3=C4 (рисунок 2.11) в 2-метил-1,3-бутадиене. Оба пути показывают маловероятность канала отрыва H

из аддуктов i_{14} и i_{29} ; этот вывод аналогичен отсутствию пути $i_1 \rightarrow p_{6+N}$ в системе бутадиинил+1,3-бутадиен, составляющего не более 2%.

Что касается радикального присоединения к $C_1=C_2$, основным отличием является отсутствие путей от i_{32} и i_{33} к i_{34} по аналогии с i_4 и i_5 в i_6 для 1,3-бутадиена. Для путей присоединения к $C_3=C_4$ основной отличительной особенностью является наличие дополнительного канала, включающего отрыв H из метильной группы во фрагменте 2-метил-1,3-бутадиена после циклизации. Эти пути приводят к этинил-замещенным производным метиленциклогексадиена p_7 и p_8 . В частности, бутадиинил-радикал может безбарьерно присоединяться к любому из четырех атомов C двойных связей $C_1=C_2$ и $C_3=C_4$ в 2-метил-1,3-бутадиене. Его присоединение к положениям C_2 или C_3 образует аддукты i_{14} или i_{29} . Эти структуры могут изомеризоваться путем двух различных замыканий циклопропанильного кольца. В первом типе замыкание происходит внутри диеного фрагмента с образованием C_2-C_4 ($i_{14} \rightarrow i_{16}$) или C_1-C_3 ($i_{29} \rightarrow i_{31}$) σ -связей через барьеры в 46 и 30 кДж/моль с последующим раскрытием кольца до i_{19} и i_{34} через барьеры в 13 и 9 кДж/моль. Во время замыкания кольца второго типа σ -связь образуется между атомами C_4 или C_1 и ближайшим атомом C бутадиинильного фрагмента, приводя к i_{15} и i_{30} через барьеры в 53 и 45 кДж/моль с последующим раскрытием кольца до i_{17} и i_{32} через барьеры в 16 и 15 кДж/моль. Аддукты i_{17} и i_{32} также могут быть получены непосредственно путем присоединения бутадиинила к C_4 и C_1 в 2-метил-1,3-бутадиене. Интермедиат i_{32} далее может проходить через цепочку превращений подобно тому, как i_4 проходил этапы изомеризации в механизме реакции бутадиинил+1,3-бутадиен, доходя до i_{33} - i_{41} , которые можно рассматривать как метилзамещенные аналоги для i_5 - i_{13} . В конечном итоге, после присоединения к двойной $C_1=C_2$ связи в процессе мономолекулярного распада путем отрыва H могут быть образованы пять различных продуктов: p -толилацетилен (p_3 ; -391 кДж/моль) из i_{40} и i_{41} ; (E)-3-метилнона-1,3-диен-5,7-диин (p_{11} ; -151 кДж/моль) из i_{32} , i_{33} , i_{36} и i_{38} ; (Z)-3-метилнона-1,3-диен-5,7-диин (p_{12} ; -149 кДж/моль) из i_{32} , i_{33} , i_{36} , i_{37} и i_{38} ; (Z)- и (E)-4-метилнона-1,3-диен-5,7-диин (p_{13} и p_{14} ; -148 и -142 кДж/моль) из i_{34} .

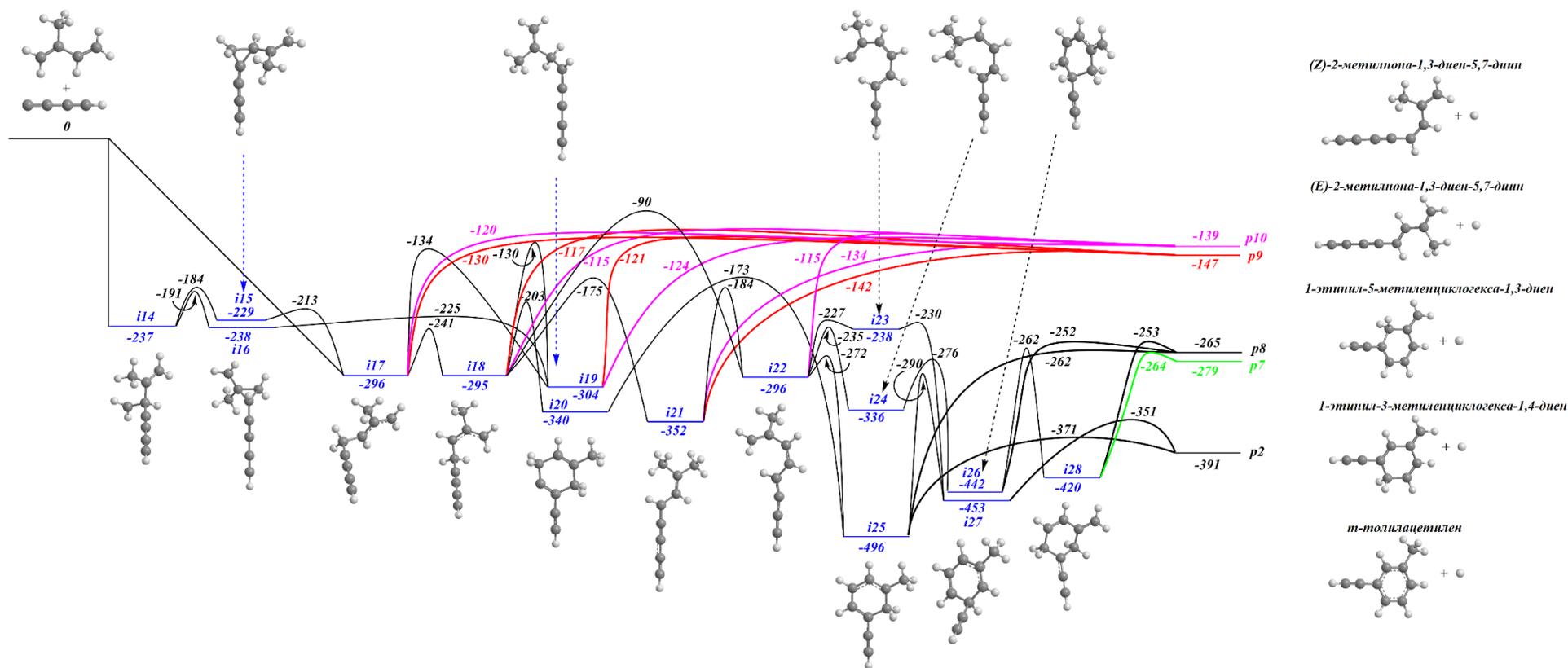


Рисунок 2.10 – ППЭ для бимолекулярной реакции бутадиенила с 2-метил-1,3-бутадиеном, приводящей к изомерам $C_9H_8 + H$. Уровень теории: G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии приведены в кДж/моль. Часть I

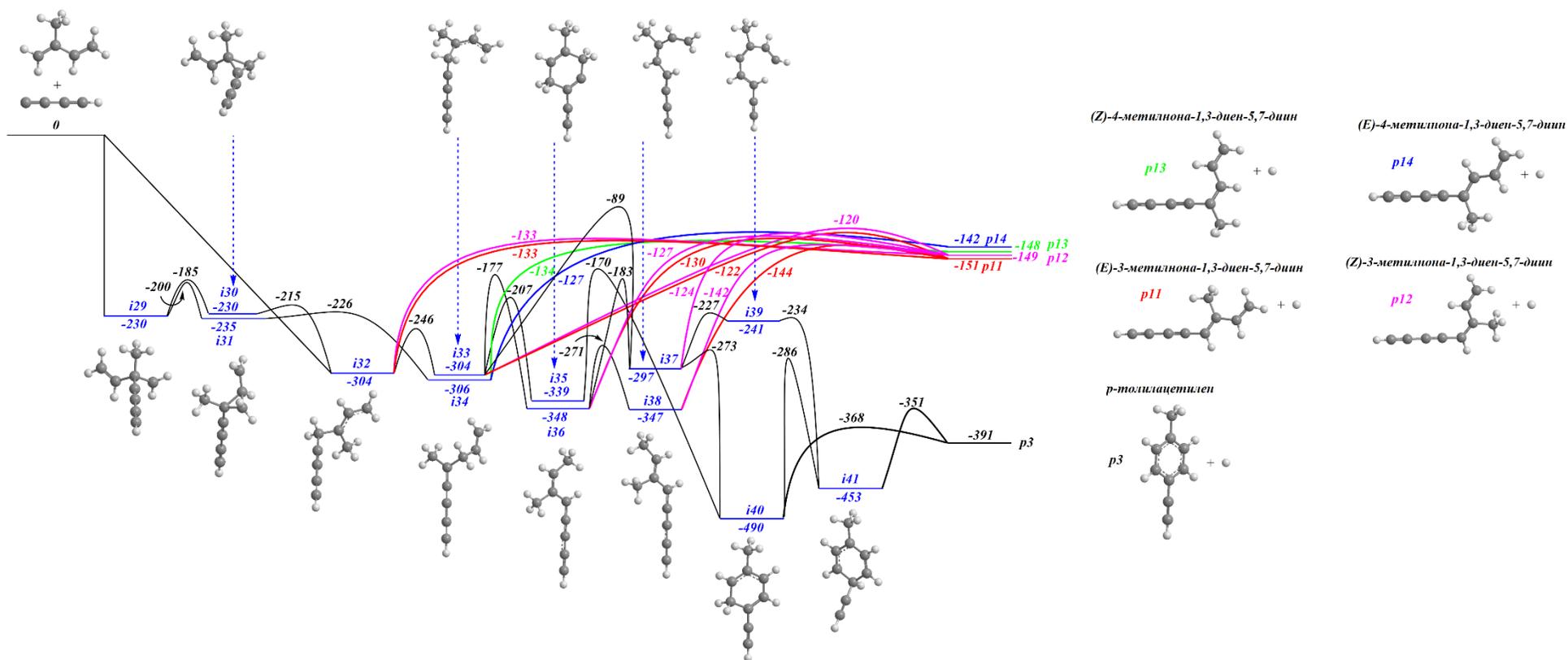


Рисунок 2.11 – ППЭ для бимолекулярной реакции бутадиенила с 2-метил-1,3-бутадиеном, приводящей к изомерам C₉H₈+H. Уровень теории: G3(MP2,CC)//ωB97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии приведены в кДж/моль. Часть II

В случае радикального присоединения к $C3=C4$ поведение интермедиата $i17$ можно сопоставить с поведением интермедиата $i4$ в механизме реакции бутадиинил+1,3-бутадиен, но с двумя отличиями. Во-первых, основным отличием является наличие нового канала, который приводит к производным метиленциклогексадиена $p7$ и $p8$, химическому классу продуктов, который отсутствует даже на полной ППЭ для системы бутадиинил+1,3-бутадиен, и этот класс не может быть образован при добавлении бутадиинила к $C1=C2$ диена. Во-вторых, отсутствие этапа цис/транс изомеризации для $i21$ вокруг двойной связи $C3=C4$, просто потому, что вокруг этой связи недостаточно различных групп заместителей, тогда как для 1,3-бутадиена существует переход $i8 \rightarrow i10$, а для 2-метил-1,3-бутадиена $i35 \rightarrow i38$ при присоединении радикала к $C1=C2$. Новый путь к $p7$ и $p8$ был открыт благодаря особенности структуры $i22$ (гомолог для $i9$, изомер для $i37$). Внутримолекулярные вращения в $i22$ вокруг одинарных связей позволяют осуществить низкобарьерный (64 кДж/моль) переход H из метильной группы диенового фрагмента на бутадиинил для образования РССР $i24$ с последующим замыканием шестичленного кольца в $i26$ через барьер 60 кДж/моль, в котором далее еще один раз происходит перенос H из ипсо-позиции относительно этильнильной части в орто-положение для получения $i28$ через барьер 180 кДж/моль.

В итоге, после присоединения бутадиинила к двойной $C3=C4$ связи пять изомеров C_9H_8 могут быть получены путем отрыва H: m-толилацетилен ($p2$; -391 кДж/моль) из $i25$ и $i27$; 1-этинил-3-метиленциклогекса-1,4-диен ($p7$; -279 кДж/моль) из $i28$; 1-этинил-5-метиленциклогекса-1,3-диен ($p8$; -265 кДж/моль) из $i25$, $i26$ и $i28$; (E)-2-метилнона-1,3-диен-5,7-диин ($p9$; -147 кДж/моль) из $i17$, $i18$, $i19$ и $i21$; (Z)-2-метилнона-1,3-диен-5,7-диин ($p10$; -139 кДж/моль) из $i17$, $i18$, $i19$ и $i22$.

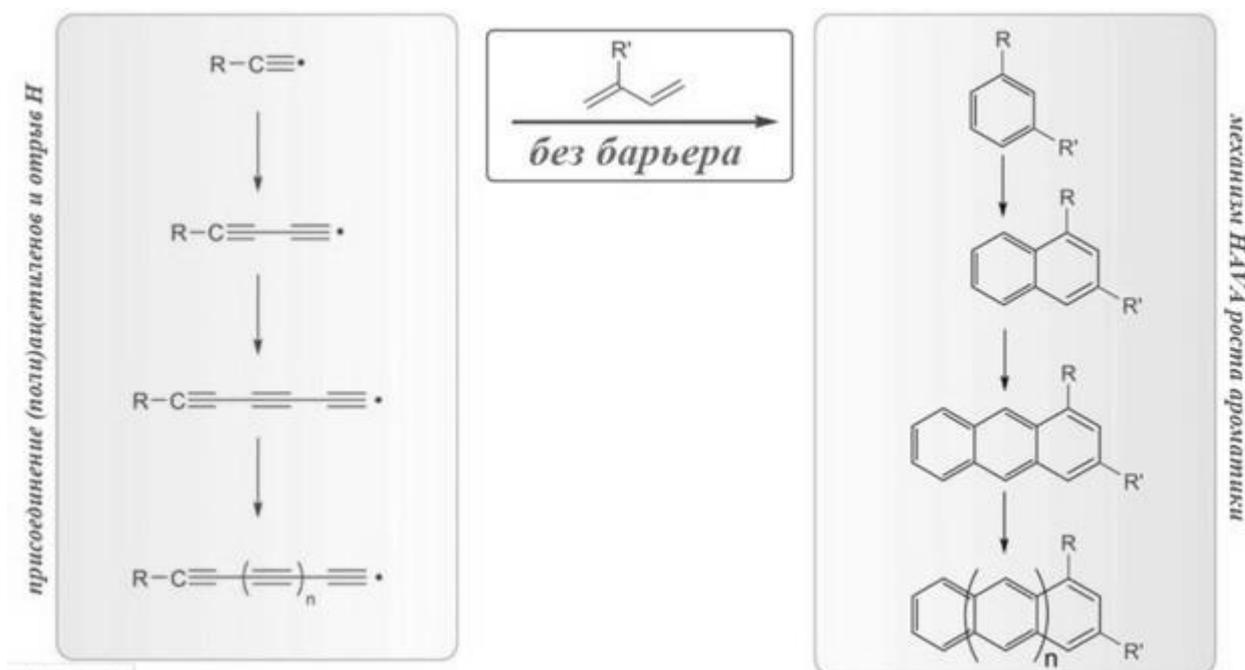
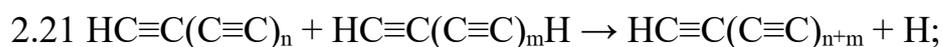


Рисунок 2.12 – Универсальный алкин-диеновый класс безбарьерных реакций циклоприсоединения-ароматизации может связать два прежде изолированных механизма: роста ароматичности и полиацетиленов

Более того, этот механизм циклоприсоединения-ароматизации связывает два ранее разделенных пути роста молекулярной массы в газовой фазе до полиацетиленов и ПАУ в низкотемпературных средах, таких как холодные молекулярные облака, например, молекулярное облако Тельца, и в богатых углеводородами атмосферах планет и их спутников, таких как Титан (рисунок 2.12). Полиацетилены синтезируются путем последовательности простых этапов радикального присоединения и отрыва (поли)ацетиленильных радикалов ($\text{HC}\equiv\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_n$) с ацетиленом ($m=0$) и полиацетиленами меньшей массы ($\text{HC}\equiv\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_m\text{H}$) (реакция 2.21), таким образом наращивая линейные, углеродные цепи, на концах которых атомарные H [102, 151, 152].



С другой стороны, механизм НАВА безбарьерно образует ароматические молекулы при низких температурах в условиях одиночного столкновения, создавая «одно кольцо за раз» (например, реакции 2.22 и 2.23), приводя к нафталину ($C_{10}H_8$) и антрацену/фенантрону ($C_{14}H_{10}$). Недавно открытый механизм кросс-сочетания и циклоприсоединения-ароматизации эффективно связывает углеродный резервуар полиацетиленов и их радикалов с углеродным резервуаром ароматики, таким образом запуская сложную цепь бимолекулярных столкновений, начинающуюся с реакции радикалов 1,3-бутадиенила с 1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном в низкотемпературных средах. В конечном итоге, этинильные [10, 61] и полиацетиленильные радикалы, в которых атом водорода замещен, например, метильными или фенильными группами, могут образовывать высокозамещенные ароматические структуры в безбарьерных, экзотермических реакциях с 1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном независимо от природы заместителя в полиацетиленильном реагенте. Важно отметить, что в плотных, богатых углеводородами атмосферах планет и их спутников, таких как Титан, фотохимически (144-255 нм) активированный триплетный диацетилен ($C_4H_2^*$) может реагировать с 1,3-бутадиеном с образованием фенилацетилена [153]. Однако этот механизм не может работать в холодных молекулярных облаках из-за релаксации триплетного диацетилена. Новый механизм кросс-сочетания и циклоприсоединения-ароматизации представляет собой универсальный путь ароматизации, открывая путь к замещенным бензолам, таким образом обеспечивая ароматизацию и процессы низкотемпературного роста молекулярной массы в нашей Вселенной.

Полные диаграммы ППЭ бимолекулярных систем $C_4H+C_4H_6/C_5H_8$ можно найти в статье и соответствующем файле для вспомогательной информации [77].

2.3 Выводы к главе 2

В данной главе были экспериментально и теоретически методами CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12// ω B97X-D/6-311G(d,p) или G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p) (в зависимости от размера молекулярной системы) описаны реакции в скрещенных молекулярных пучках метинового радикала с 1,3-бутадиеном при энергии столкновения 6,2 кДж/моль, а также бутадиинильного радикала с 1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном при энергиях столкновения 23 и 24 кДж/моль. Обе экзотермические реакции не имеют входного барьера и проходят по многостадийному сценарию, то есть через долгоживущие интермедиаты со временем жизни, превышающим период их вращения.

Для первой бимолекулярной системы C_4H_6+CH при энергии столкновения 6,2 кДж/моль циклопентадиен является доминирующим продуктом с выходом 75%, а дальнейшее снижение энергии столкновения до 0 кДж/моль оказывает лишь незначительное влияние на его выход (77%). РРКМ вычисления также показывали, что, начиная с $i1$ до $i3$, 98% $p1$ образуется через путь $i3 \rightarrow i15 \rightarrow i16 \rightarrow p1+H$, тогда как начиная с $i4$ и $i5$, выход этого пути снижается до 70%. Результат реакций резко меняется с энергией столкновения. При энергии столкновения 20,8 кДж/моль экспериментально были обнаружены только продукты $p2$ и $p3$. Не-РРКМ поведение при повышенных энергиях столкновения можно объяснить тем, что время жизни промежуточных соединений в реакциях слишком мало, чтобы произошла полная рандомизация энергии.

Для второй бимолекулярной системы $C_4H+C_4H_6$ с учетом теории РРКМ фенилацетилен является одним из основных продуктов реакции, вносящим вклад в общий выход продуктов от 23-25% при экспериментальной энергии столкновения 23 кДж/моль до 37-39% при нулевой энергии столкновения. Пути, включающие интермедиат $i9$ с *s*-цис диеновой конформацией, имеют равные коэффициенты ветвления 45% и составляют более 90% образования фенилацетилена. Для бимолекулярной системы $C_4H+C_5H_8$ статистические расчеты уже показывают больший выход (по сравнению с системой $C_4H+C_4H_6$) образования обоих изомеров *m*- и *p*-толилацетиленов, доминирующих в химическом механизме с

коэффициентами ветвления до 70%. Включение метильной группы не оказывает существенного влияния на общие коэффициенты ветвления, таким образом классифицируя метильную группу как «наблюдателя». Исследования РРКМ также подтверждают важность путей с низкоэнергетическими барьерами, включающие s-цис диеновые интермедиаты i22 и i37 для более чем 97% всех образованных ароматических соединений.

Изученный механизм реакций бутадиинильного радикала с 1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном фактически объединяет две ранее не связанные концепции кросс-сочетания и циклоприсоединения-ароматизации в одиночном столкновении путем образования двух новых связей C(sp²)-C(sp²) и изгиба линейного бутадиинильного радикала из обычного состояния в 180° на 60°-120°, изменяя при этом гибридизацию вовлеченных атомов углерода с sp на sp². Динамика реакции определяется безбарьерным присоединением бутадиинильного радикала к диеновой группе с последующей обширной серией изомеризации. Она включает в себя переходы H и замыкание шестичленного кольца преимущественно через s-цис диеновые конформеры до мономолекулярного распада с отрывом H, сопровождаемым ароматизацией до арилацетиленов и их замещенных аналогов в экзотермической реакции.

Глава 3 Реакция 1-пропина с молекулой пропена в условиях единичных столкновений

1-пропинильный радикал можно рассматривать как алкилзамещенный этинильный радикал (C_2H , $X^2\Sigma^+$). В этом случае все реакции 1-пропинильного радикала (CH_3CC), изученные в условиях одиночных столкновений (рисунок 3.1), можно разделить на две группы: метильная группа 1-пропина действует как «наблюдатель» и метильная группа активно участвует в динамике реакции и, следовательно, в механизме реакции. К первой группе относятся реакции с ацетиленом ($HCCN$; X^2A_1) [60], этиленом (H_2CCN_2 ; X^1A_{1g}) [63], метилацетиленом (CH_3CCN ; X^1A_1) [62], 1,3-бутадиеном ($CH_2CHCHCH_2$; X^1A_g) [61] и бензолом (C_6H_6 ; X^1A_{1g}) [64]. Эти бимолекулярные реакции приводят преимущественно к образованию метилдиацетилена (CH_3CCCCN), 1-пентен-3-ина ($CH_2CHCCCH_3$), диметилдиацетилена ($CH_3CCCCCH_3$), толуола ($C_6H_5CH_3$) и 1-фенил-пропина ($C_6H_5CCCH_3$). Образующиеся молекулы являются метил-замещенными аналогами продукта соответствующей реакции этинила [10, 33, 153, 154]. С другой стороны, реакцию 1-пропинильного радикала с алленом (CH_2CCN_2 ; X^1A_1) можно отнести ко второй группе [62].

ППЭ для бимолекулярной реакции 1-пропинильного радикала с алленом включает каналы, которые могут привести к 11 различным продуктам реакции. Пути к ациклическим продуктам статистически более предпочтительны, хотя два из трех изначально образованных аддукта C_6H_7 имеют две низкоэнергетических колебательных мод, которые увеличивают их время жизни и способствуют перестроению в один и тот же интермедиат. Это динамически сужает все возможные пути к одному результату, где фульвен статистически доминирует, что и наблюдалось экспериментально [62]. Аналогичная реакция этинила с алленом приводит только к ациклическим продуктам, т.е. этинилаллену ($CHCCNCH_2$) и 1,4-пентадину ($CHCCN_2CCN$) [32].

Недавнее обнаружение метилзамещенного пропена – 2-метилпропена (изобутилена; C_4H_8 ; $(CH_3)_2CCN_2$) – в молекулярном облаке G+0.693 поднимает вопросы о его химии и его роли в химической эволюции холодных облаков [156].

Химические реакции с участием изомеров C_4H_8 в условиях однократных столкновений остаются в значительной степени неизученными. Реакции изомеров C_4H_8 с этинильным радикалом (C_2H) была экспериментально изучена при 79 К с использованием кинетики реакции в равномерном сверхзвуковом потоке [157]. Эта система была также исследована теоретически с помощью *ab initio* расчетов B3LYP/6-31+G(d,p), дополненных статистическими расчетами [158].

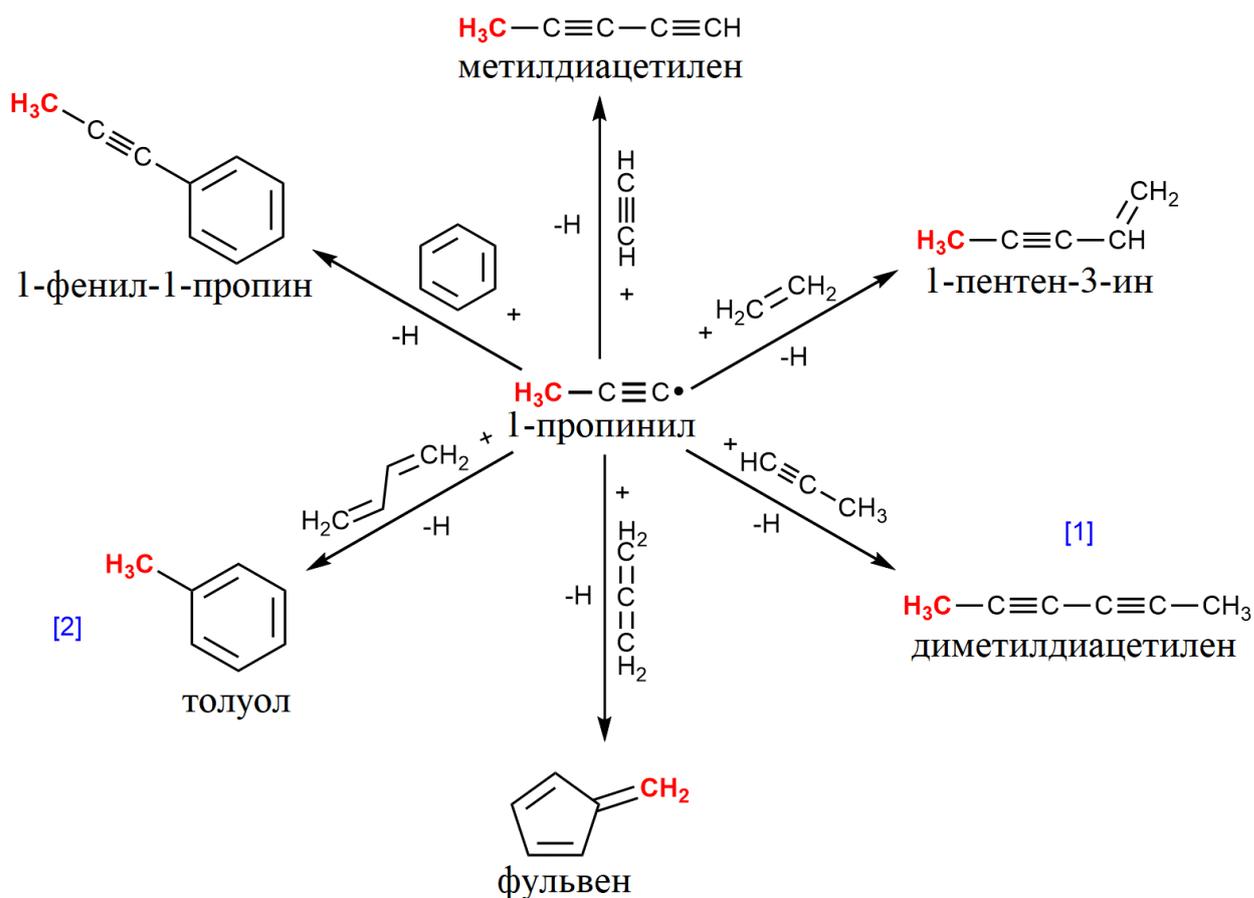


Рисунок 3.1 – простейшие реакции 1-пропинила в условиях одиночного столкновения: [1] 1-пропинилаллен также образуется в соотношении диметилдиацетилена к 1-пропинилаллену 9:0.1; [2] 1,3-гептадиен-5-ин, 5-метилен-1,3-циклогексадиен и 3-метилен-1-гексен-4-ин также образуются в качестве второстепенных продуктов

В этой главе будут представлены результаты экспериментального и теоретического исследования образования 1,4-диметилвинилацетилена (2-гексен-4-ина) и 1,2,4-триметилвинилацетилена (2-метилгекс-2-ен-4-ина) в условиях

одиночных столкновений путем простейших газофазных реакций 1-пропинильного радикала ($\text{CH}_3\text{CC}\cdot$; X^2A_1) с пропеном (CH_3CHCH_2 ; X^1A') и 2-метилпропеном ($(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$; X^1A') с использованием метода скрещенных молекулярных пучков. Также будет обсуждение потенциальных путей реакции 1,4-диметилвинилацетилена и 1,2,4-триметилвинилацетилена, реализующих механизм НАВА, приводящий к образованию метил-, диметил- и триметилзамещенных производных нафталина в МЗС, тем самым расширяя наше представление о том, как алкилированные ПАУ могут формироваться в глубоком космосе. В астрохимии молекулы, содержащие сопряженную двойную и тройную связь (рисунок 3.2), называются «винилацетиленами», в то время как в синтетической органической химии этот компонент обозначается как структура «1,3-енин». В препаративной органической химии замещенные 1,3-енины широко используются в биологически активных молекулах [24], функциональных материалах [159] и реакциях, усложняющих молекулярные структуры [160], а также в синтезе фурана [161] и пиридина [162]. Он присутствует как в природных, так и в искусственных биологически активных соединениях, таких как дофаминомиметические препараты [163].

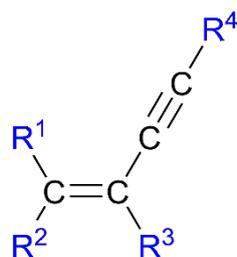
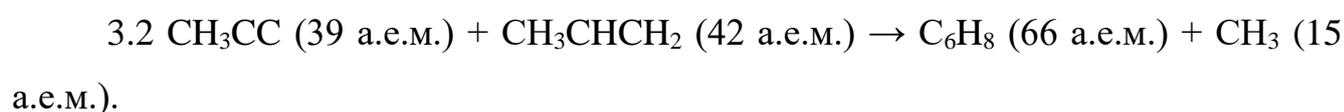
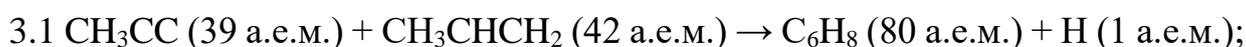


Рисунок 3.2 – молекулярная структура замещенных 1,3-енинов
(винилацетиленов)

3.1 Образование 1,4-диметилвинилацетилена в реакции 1-пропина с пропеном

Сигнал для продуктов единичного неупругого столкновения 1-пропинильного радикала ($\text{CH}_3\text{CC}\cdot$; 39 а.е.м.) с пропеном (CH_3CHCH_2 ; 42 а.е.м.) наблюдался при $m/z=80$ (C_6H_8^+), 79 (C_6H_7^+) и 78 (C_6H_6^+) (в результате эксперимента

в скрещенных пучках на установке в Гавайском университете на Маноа). ВП спектры, полученные при всех трех значениях m/z , перекрываются после масштабирования, что предполагает, что сигналы от $m/z = 80, 79$ и 78 происходят из одного и того же реакционного канала, образующего тяжелый продукт (C_6H_8 , 80 а.е.м.) и атомарный водород (H , 1 а.е.м.) (реакция 3.1). Следовательно, сигнал при $m/z=79$ и 78 возникает из-за диссоциативной ионизации электронным ударом продукта C_6H_8 в электронном ионизаторе. Фоновые помехи при $m/z=66$ и 65 препятствовали обнаружению возможного отрыва метила (реакция 3.2).



Наилучшее отношение сигнал/шум было обнаружено при $m/z=79$; поэтому $m/z=79$ использовалось для сбора ВП спектров в угловом диапазоне от $16,25^\circ$ до $41,25^\circ$ с шагом $2,5^\circ$. ВП спектры были скорректированы с учетом зависимости от угла рассеяния в системе центра масс для получения лабораторного углового распределения. Нормировка проводилась путем деления интенсивности каждого ВП спектра на соответствующий угол ЦМ. Ширина лабораторного углового распределения оказалась не менее 25° , и само распределение симметрично относительно угла ЦМ $28,5^\circ \pm 0,3^\circ$, что свидетельствовало об образовании продуктов C_6H_8 через интермедиаты C_6H_9 , а не напрямую через реагенты.

Лабораторные данные для единственно возможного канала реакции 3.1 аппроксимировались зависимостью сечения реакции от E_C в степени $-1/3$ для реакций без входного барьера с доминирующим дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием. Функции наилучшего соответствия в системе ЦМ представлены на рисунке 3.3. Высокоэнергетический порог распределения кинетической энергии $P(E_T)$ может быть определен для тех молекул, которые рождаются без внутреннего возбуждения (колебательного, вращательного или электронного), через закон сохранения энергии: $E_{\max} = E_C - \Delta_r G$, где E_C и $\Delta_r G$ представляют собой энергию столкновения и энергию реакции.

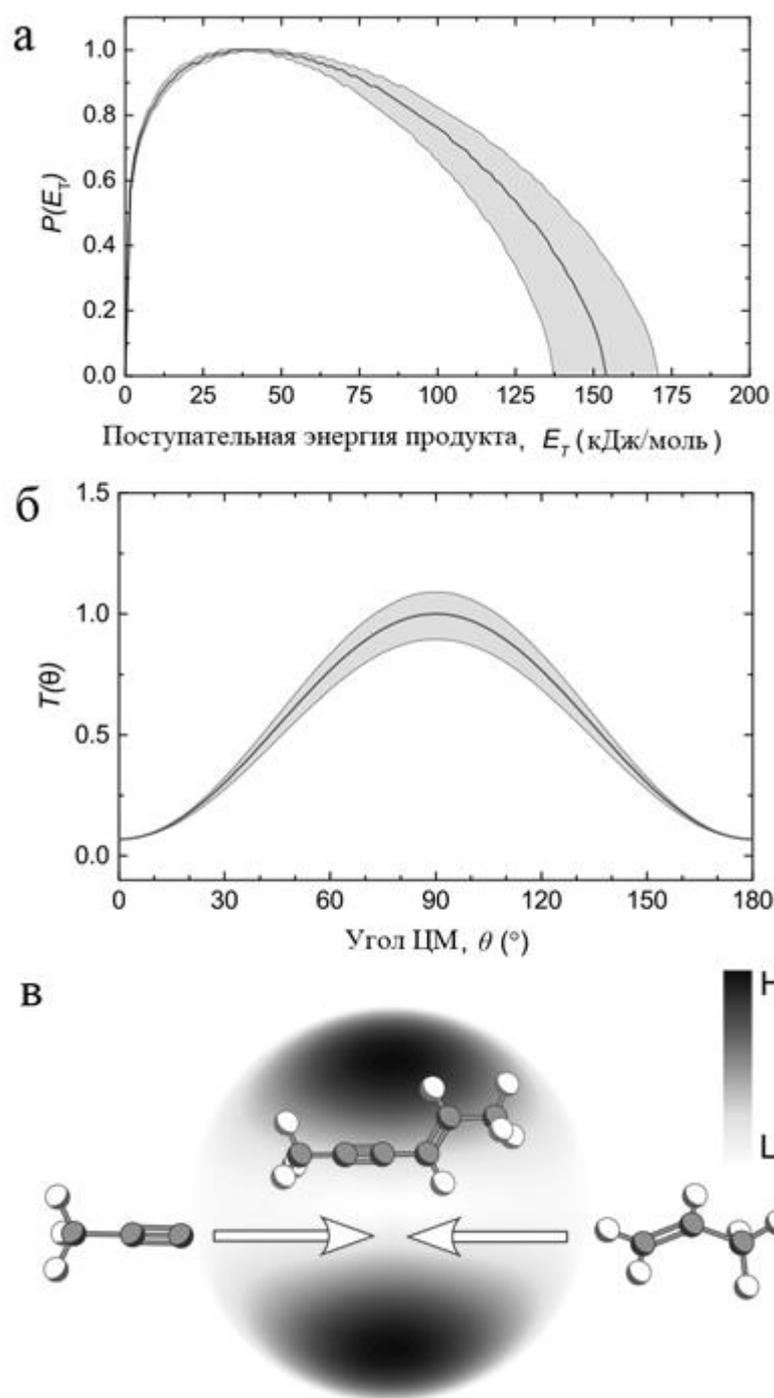


Рисунок 3.3 – Распределение кинетической энергии поступательного движения (а), угловое распределение (б) и соответствующая контурная карта потока (в) для образования $C_6H_8 + H$ в результате реакции 1-пропинильного радикала с пропеном.

Сплошные серые области представляют собой области удовлетворительного согласия

Для полученного на рисунке 3.3(а) распределения $P(E_T)$ E_{max} составляет 154 ± 17 кДж/моль. Вычитая энергию столкновения, равную 37 ± 1 кДж/моль, можно получить энергию реакции, равную 117 ± 18 кДж/моль для продукта отрыва Н. Кроме того, максимум распределения $P(E_T)$ в диапазоне 29-52 кДж/моль указывает на «жесткое» выходное переходное состояние и, следовательно, на значительное изменение электронной структуры при распаде интермедиатов C_6H_9 в продукты реакции. Средняя поступательная энергия 66 ± 7 кДж/моль предполагает, что $43 \pm 9\%$ общей энергии реакции направляется в кинетическую энергию поступательного движения продукта.

Дополнительную информацию о динамике реакции можно получить, исследуя угловое распределение в системе ЦМ $T(\theta)$ на рисунке 3.3(б). $T(\theta)$ показывает симметрию в прямом и обратном направлении и ненулевую интенсивность от 0 до 180° . Эти результаты указывают на динамику рассеяния через интермедиаты C_6H_9 , время жизни которых больше, чем период их вращения. Более того, максимум $T(\theta)$ при 90° подчеркивает геометрические ограничения распадающегося интермедиата – «боковое рассеяние», показывая, что атом Н отрывается почти перпендикулярно плоскости распадающегося интермедиата и почти параллельно вектору полного углового момента. Эти выводы также подтверждаются контурной картой потока на рисунке 3.3(в), которая показывает общую картину реакции и процесса рассеяния.

Согласно результатам РРКМ (таблица 3.1), канал отрыва метила должен доминировать в этой реакции, однако его экспериментальное обнаружение было затруднено фоновыми помехами. Энергетически более предпочтительный продукт $p7$ образуется мгновенно при отрыве CH_3 группы по механизму β -расщепления от начального интермедиата $i1$ с энергией переходного состояния немного ниже (13 кДж/моль), чем для отрывов Н. Сокращенная на основе РРКМ расчетов ППЭ приведена на рисунке 3.4.

Таблица 3.1 – Статистические коэффициенты ветвления (%) основных (с точки зрения теории и эксперимента) продуктов реакции 1-пропинил+пропен с аддуктами i1 и i4/i5 при экспериментальной энергии столкновения и в нулевом приближении (E_c , кДж/моль)

Аддукт	i1		i4/i5	
	E_c		E_c	
E_c	0	37	0	37
p1	0.4	0.6	0.4	0.5
p2	4.3	4.6	5.4	7.7
p3	6.0	6.5	7.6	11.0
p4	0.9	1.4	1.2	2.4
p5	2.1	3.5	2.7	5.8
p6	0.0	0.0	0.0	0.0
p7	86.1	83.1	82.5	72.1

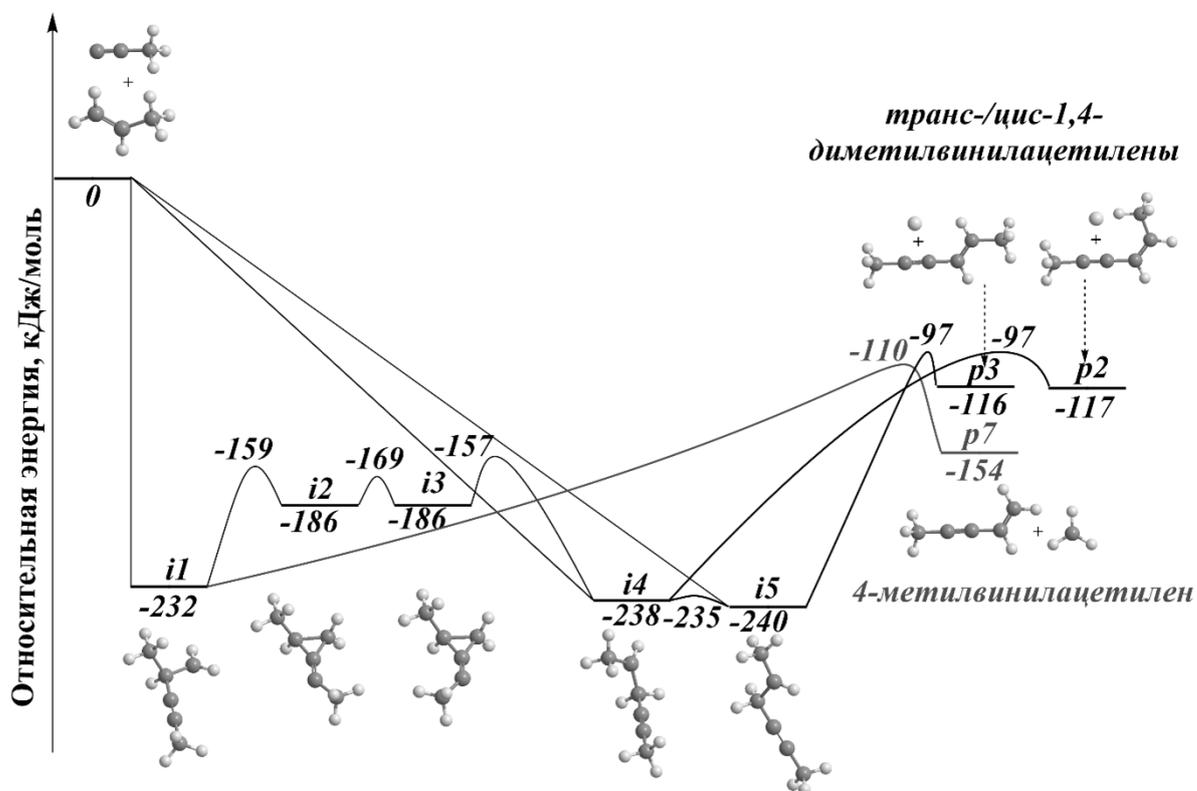


Рисунок 3.4 – Сокращенная на основе РРKM ППЭ бимолекулярной реакции 1-пропинил+пропен. Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии приведены в кДж/моль

Это отлично согласуется с одним из предыдущих исследований, посвященному реакции этинил+пропен, где на основе статистических расчетов также доминировал канал отрыва метила с образованием винилацетилена, тогда как продукты канала отрыва H – изомеры 1-метилвинилацетилена – считались вторыми по значимости. Несмотря на то что реакция $C_2H+C_3H_6$ подходит под тематику текущего диссертационного исследования реакционной динамики радикалов C_nR с алкенами, однако я не буду подробно останавливаться на этой реакции, краткая ППЭ которой изображена на рисунке 3.5 [81]. Подобие реакций легко объяснить, если рассматривать 1-пропинил радикал $H_3CCC\cdot$ как метил-замещенный этинил радикал $HCC\cdot$.

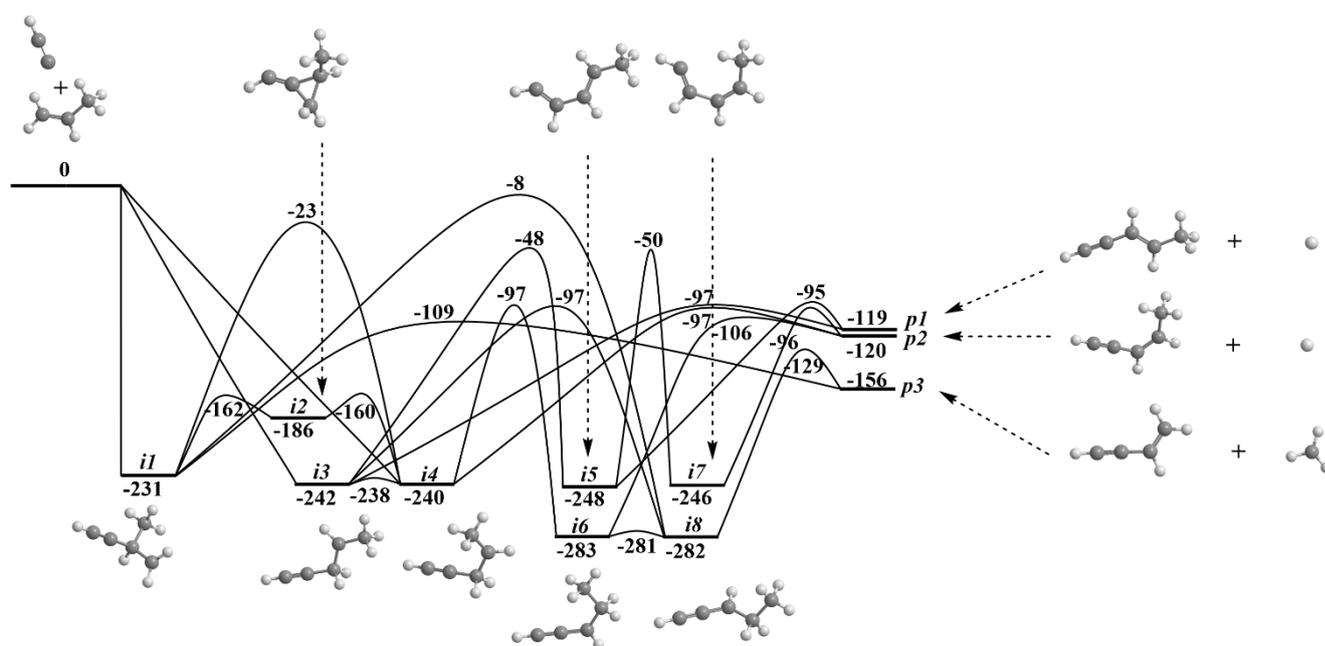


Рисунок 3.5 – Сокращенная на основе РПКМ ППЭ бимолекулярной реакции этинил+пропен. Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии приведены в кДж/моль

Возвращаясь снова к реакции 1-пропинил+пропен, основной целью ее исследования, представленной уже другим рисунком 3.6, является изучение процесса роста молекулярной массы, то есть потенциального образования продуктов p1-p6 с отрывом атомарного H, что вместе составляет до 17% от общего выхода продукта. Энергии образования продуктов 2-метилпент-1-ен-3-ина (p1, -

117 кДж/моль), цис- (p2, -117 кДж/моль) и транс-2-гексен-4-ина (p3, -116 кДж/моль) хорошо согласуются с экспериментально полученной энергией реакции -117 ± 18 кДж/моль. Нельзя также исключать формирование изомера 1-метил-2-винилиденциклопропана (p6; -28 кДж/моль) и двух конформеров 1-гексен-4-ина (p4/p5, -95/-92 кДж/моль), поскольку они могут быть скрыты в низкоэнергетической части распределения кинетической энергии поступательного движения в системе ЦМ (рисунок 3.3(a)).

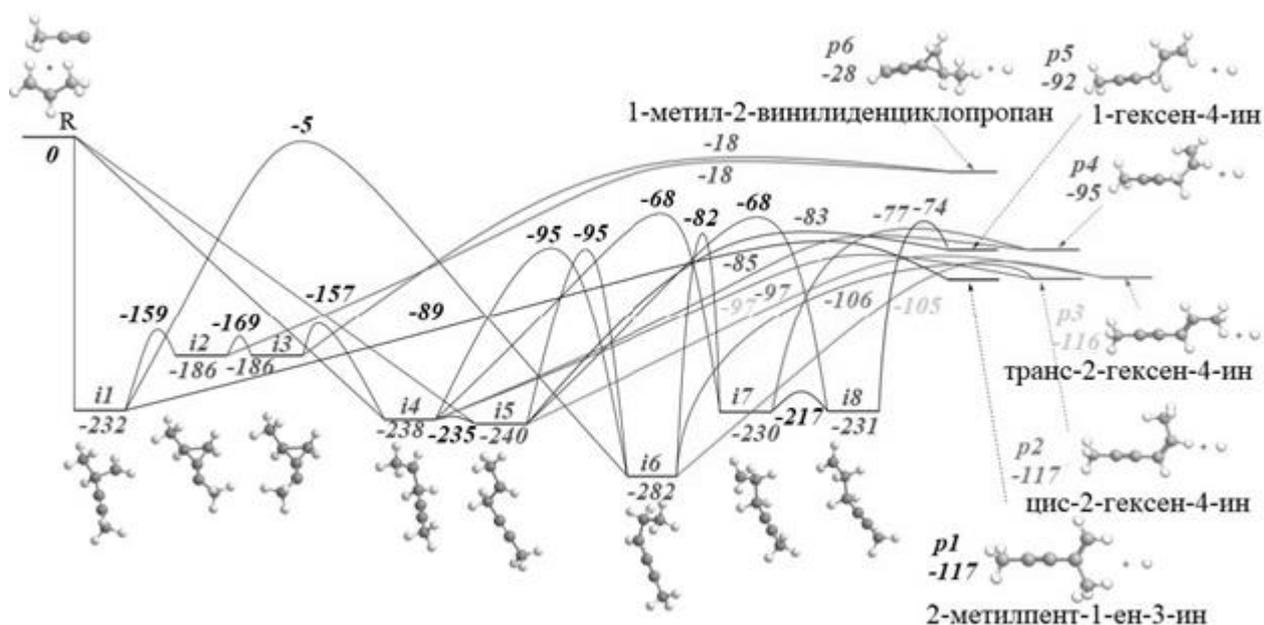


Рисунок 3.6 – сокращенная ППЭ бимолекулярной реакции 1-пропинил+пропен, ведущей к основным продуктам $C_6H_8 + H$ с точки зрения эксперимента в скрещенных пучках. Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии приведены в кДж/моль

Расчеты электронной структуры показывают, что реакция имеет три безбарьерных входных канала через присоединение 1-пропинильного радикала к двойной C=C связи пропена (${}^{\gamma}CH_3-{}^{\beta}CH={}^{\alpha}CH_2$) в α - или β -положениях, приводящих либо к аддуктам i4/i5, либо к аддукту i1. В аддукте i1 может происходить перенос 1-пропинильной группы из β - в α -положение через структуры с трехчленными циклами (i2 и i3) к i4 с барьерами 73 кДж/моль на закрытие циклопропанового кольца в i2 и i3 и 29 кДж/моль на открытие этого же кольца в другой C-C позиции. С другой

стороны, в начальном интермедиате $i1$ может происходить γCH_3 перенос к αC атому с образованием $i6$, проходя через гораздо более высокое переходное состояние, расположенное всего на 5 кДж/моль ниже энергии разделенных реагентов. Изомеры $i4/i5$ могут легко превращаться друг в друга через свободное вращение C-C σ -связи (низкоэнергетический барьер всего в 3 кДж/моль) или образовывать $i7/i8$ путем перехода атома H от γCH_3 к βCH в пропенном фрагменте через барьеры в 170 и 172 кДж/моль. Интермедиат $i6$ также может быть образован путем переноса H от αCH_2 к βCH в пропенном фрагменте интермедиатов $i4/i5$ через барьеры в 143 и 145 кДж/моль. На следующем этапе $i7$ может формироваться путем перехода H от терминальной метильной группы атома γC к CH группе атома αC в интермедиате $i6$ через барьер в 200 кДж/моль. В свою очередь, $i7$ может изомеризоваться в $i8$ через барьер 13 кДж/моль свободного вращения C-C σ -связи.

Продукт $p1$ может быть получен путем отрыва H из $i1$ в β -положении с выходным барьером 143 кДж/моль, в то время как $p6$ синтезируется из $i2$ и $i3$ путем отрыва H от метильной группы 1-пропинильного радикала через идентичные выходные барьеры в 168 кДж/моль. Мономолекулярный распад $i2$ и $i3$ имеет скорее «нежесткие» выходные переходные состояния, расположенные всего на 10 кДж/моль выше разделенных продуктов. Следует отметить, что образование $p1$ и $p6$ может быть только результатом присоединения 1-пропина к менее стерически доступному βC пропена.

Пути, ведущие к образованию $p2$ - $p5$, более разнообразны и начинаются с присоединения 1-пропина к α -положению в молекуле пропена. Интересно, что пути, ведущие к цис/транс-2-гексен-4-ину $p2/p3$, могут включать отрыв H от $i6$ – резонансно-стабилизированного вторичного (радикальный центр всегда на тех атомах C, которые связаны с двумя другими C) радикала, который представляет собой глобальный минимум на ППЭ C_6H_9 рисунка 3.6. Рассчитанные геометрии выходных переходных состояний, ведущих к $p2$ и $p3$, показывают, что атом водорода испускается под углами от 82 до 84° по отношению к плоскости вращения распадающихся интермедиатов (рисунок 3.7), что согласуется с экспериментально наблюдаемым боковым рассеянием, изображенным в распределении $T(\theta)$.

Продукты p2 и p3 образуются из i4 и i5 отрывом H от $^{\alpha}\text{CH}_2$ группы через барьеры 141 и 143 кДж/моль, а из i6 отрывом H от $^{\beta}\text{C}$ атома CH_2 группы через барьеры 176 и 177 кДж/моль. Продукты p4 и p5 формируются из i4 и i5 отрывом H от $^{\gamma}\text{CH}_3$ группы через барьеры 153 и 157 кДж/моль, а из i7 и i8 отрывом H от $^{\beta}\text{C}$ атома CH_2 группы через барьеры 153 и 157 кДж/моль.

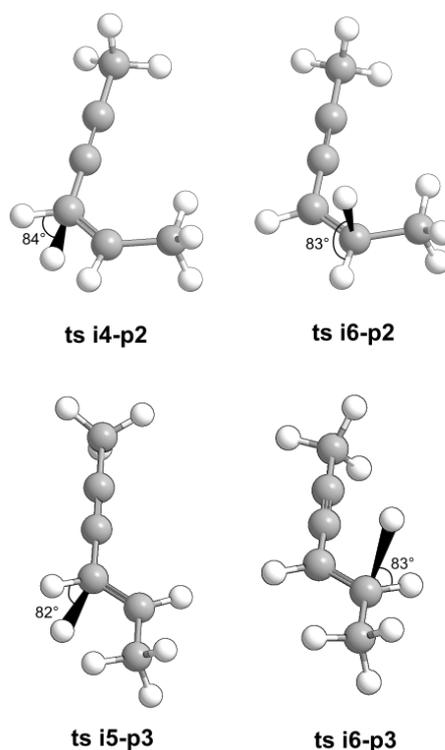
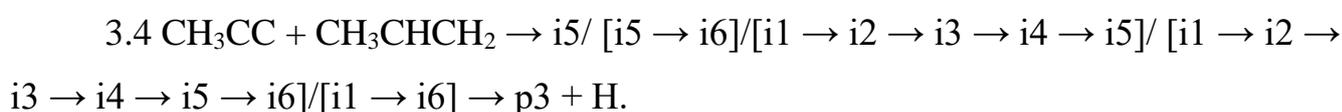
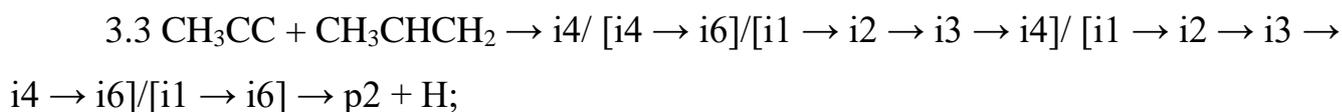


Рисунок 3.7 – Геометрии выходных переходных состояний от интермедиатов i4, i5 и i6, ведущих к цис- (p2) и транс- (p3) изомерам гекс-2-ен-4-ина. Угол для каждого испускаемого водорода указан относительно плоскости вращения распадающегося интермедиата

Присоединение электрофильного 1-пропинильного радикала к терминальному С пропена предпочтительнее из-за стереохимически более благоприятной реакционной области в окрестности этого С (меньший стерический эффект со стороны метильной группы) и повышенного отрицательного заряда -0.42 у $^{\alpha}\text{C}$ по сравнению с 0.0 у $^{\beta}\text{C}$ [164]. Таким образом, p2 и p3 должны быть доминирующими продуктами через реакции 3.3 и 3.4. Это подтверждается расчетами РРКМ при энергии столкновения 37 кДж/моль, если рассматривать

только каналы отрыва H, с предсказанными выходами 2-гексен-4-ина в 67% и 1-гексен-4-ин с 30%. Выход 2-метилпент-3-ен-1-ина составляет 3%, тогда как у 1-метил-2-винилиденциклопропана 0%.

Следует отметить, что 2-гексен-4-ин (1,4-диметилвинилацетилен) был охарактеризован как главный продукт канала отрыва H в реакции 1-пропина с пропенем в реакторе с медленным потоком при 300 К с помощью кривых эффективности фотоионизации [165]. Вышеупомянутые экспериментальные результаты согласуются с результатами реакции D1-этина C₂D с пропенем в условиях одиночных столкновений [81]. В системе этинил+пропен цис/транс-3-пентен-1-ин (3-метилвинилацетилен) – моно-метил замещенный гомологичный аналог – представляет собой доминирующий продукт канала отрыва H. Это явно говорит о том, что метильная группа 1-пропинильного радикала действует исключительно как «наблюдатель» в реакции с пропенем.



В глубоком космосе пропен был обнаружен в молекулярном облаке Тельца с относительной распространенностью 2×10^{-9} [42], в то время как 1-пропинил, весьма вероятно, также присутствует, поскольку его предшественник метилацетилен имеет высокую относительную концентрацию в этом объекте до 1×10^{-8} [65]. Следовательно, можно предполагать, что 1,4-диметилвинилацетилен может быть образован в молекулярном облаке Тельца. Аналогичные безбарьерные реакции этинильного радикала с относительной распространенностью 5×10^{-9} в молекулярном облаке Ориона А (ОМС-1) [166] с пропенем [81] и 1-пропина с этиленом [60], обнаруженном в планетарной туманности Вестбрука (CRL 618), могут происходить в холодных молекулярных облаках.

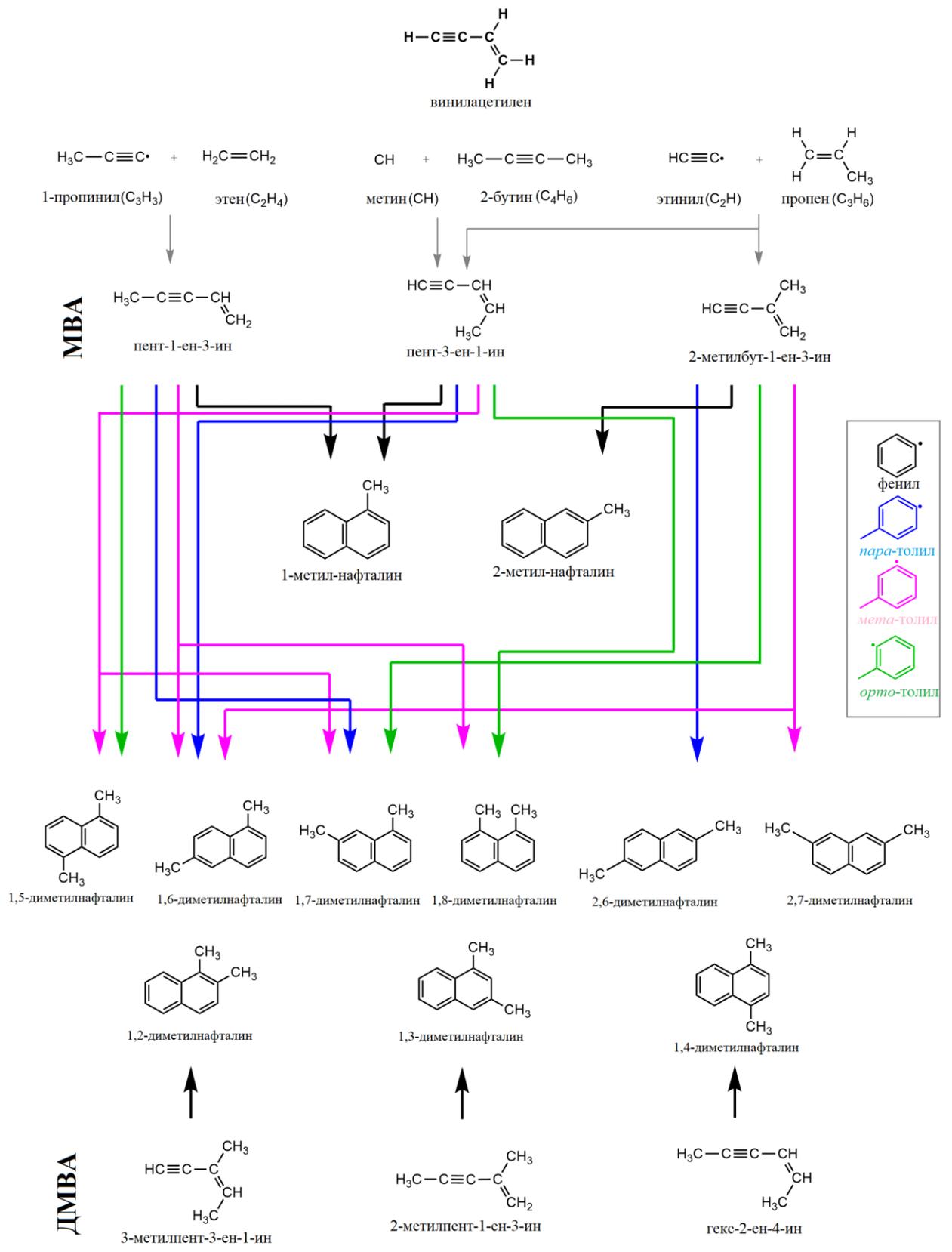


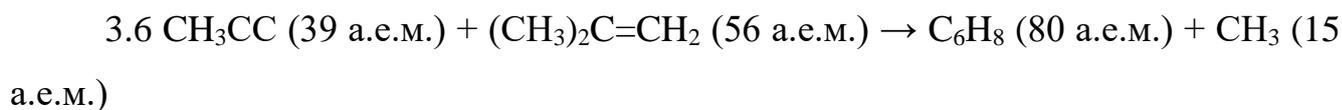
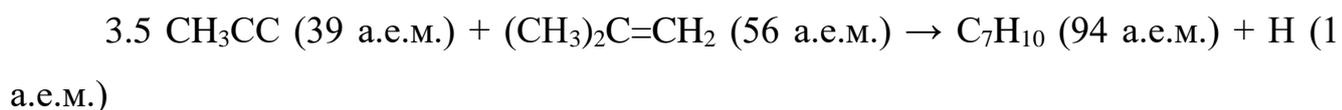
Рисунок 3.8 – Реакционные пути, ведущие к образованию метил-замещенных нафталинов: синтез строительных блоков для этих реакций циклообразования метил- (MBA) и диметил-(DMBA) винилацетилен показан в верхней и нижней части схемы

После того как образуются метил- и диметилпроизводные винилацетилена, эти полиненасыщенные углеводороды могут участвовать в фундаментальных процессах роста молекулярной массы в реакциях с фенильными радикалами (C_6H_5) и толильными радикалами ($CH_3C_6H_5$) [21] через безбарьерный механизм HAVA (рисунок 3.8), приводящий к образованию метил- и диметилнафталинов, тем самым обеспечивая универсальный путь к метилзамещенным ароматическим соединениям.

Полные диаграммы ППЭ бимолекулярной системы $C_3H_3 + C_3H_6$ можно найти в нашей статье [23] и в дополнительном файле к нему.

3.2 Образование 1,2,4-триметилвинилацетилена в реакции 1-пропина с 2-метилпропеном

Сигнал от продуктов единичного неупругого столкновения 1-пропинильного радикала (CH_3CC ; 39 а.е.м.) с 2-метилпропеном ($(CH_3)_2C=CH_2$; 56 а.е.м.) наблюдался при $m/z = 94$ ($C_7H_{10}^+$) и 93 ($C_7H_9^+$) (в результате эксперимента в скрещенных пучках на установке в Гавайском университете на Маноа). ВП спектры, полученные при этих двух значениях m/z , перекрываются после масштабирования, что указывает на то, что оба m/z происходят из одного и того же канала реакции, формирующего продукт $C_7H_{10} + H$ (реакция 3.5). Следовательно, сигнал при $m/z = 93$ возникает из-за диссоциативной ионизации электронным ударом продукта C_7H_{10} . Наличие фоновых помех при $m/z = 80, 79$ и 78 препятствовало обнаружению потенциального канала отрыва метила (реакция 3.6).



Наилучшее отношение сигнал/шум было обнаружено при $m/z=93$; поэтому $m/z=93$ использовалось для сбора ВП спектров в угловом диапазоне от $27,25^\circ$ до $47,25^\circ$ с шагом $2,5^\circ$. ВП спектры были скорректированы с учетом зависимости от

угла рассеяния в системе центра масс для получения лабораторного углового распределения. Нормировка проводилась путем деления интенсивности каждого ВП спектра на соответствующий угол ЦМ. Ширина лабораторного углового распределения оказалась не менее 20° , и само распределение симметрично относительно угла ЦМ $32,6^\circ \pm 0,4^\circ$, что свидетельствовало об образовании продуктов C_7H_{10} через интермедиаты C_7H_{11} , а не напрямую через реагенты.

Лабораторные данные для единственно возможного канала реакции 3.5 аппроксимировались зависимостью сечения реакции от E_C в степени $-2/3$ для реакций без входного барьера с доминирующим дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием. Функции наилучшего соответствия в системе ЦМ представлены на рисунке 3.9.

Высокоэнергетический порог распределения кинетической энергии $P(E_T)$ может быть определен для тех молекул, которые рождаются без внутреннего возбуждения (колебательного, вращательного или электронного), через закон сохранения энергии: $E_{max} = E_C - \Delta_r G$, где E_C и $\Delta_r G$ представляют собой энергию столкновения и энергию реакции. Для полученного на рисунке 3.9(а) распределения $P(E_T)$ E_{max} составляет 150 ± 29 кДж/моль. Вычитая энергию столкновения, равную 38 ± 3 кДж/моль, можно получить энергию реакции, равную 112 ± 32 кДж/моль для продукта отрыва H. Кроме того, максимум распределения $P(E_T)$ в диапазоне 36-45 кДж/моль указывает на «жесткое» выходное переходное состояние и, следовательно, на значительное изменение электронной структуры при распаде интермедиатов C_7H_{11} в продукты реакции. Средняя поступательная энергия 57 ± 11 кДж/моль предполагает, что 38% общей энергии реакции направляется в кинетическую энергию поступательного движения продукта.

Дополнительную информацию о динамике реакции можно получить, исследуя угловое распределение в системе ЦМ $T(\theta)$ на рисунке 3.9(б). «Расплюснутый» вид функции $T(\theta)$ свидетельствует о том, что после столкновения продуктов реакции их разлет происходит во всех направлениях с одинаковой вероятностью, что соответствует изотропному рассеянию. $T(\theta)$ показывает симметрию относительно ЦМ и ненулевую интенсивность от 0 до 180° . Эти

результаты указывают на динамику многошаговой реакции через интермедиаты C_7H_{11} , время жизни которых больше, чем период их вращения. Эти выводы также подтверждаются контурной картой потока на рисунке 3.8(в), которая показывает общую картину реакции и процесса рассеяния.

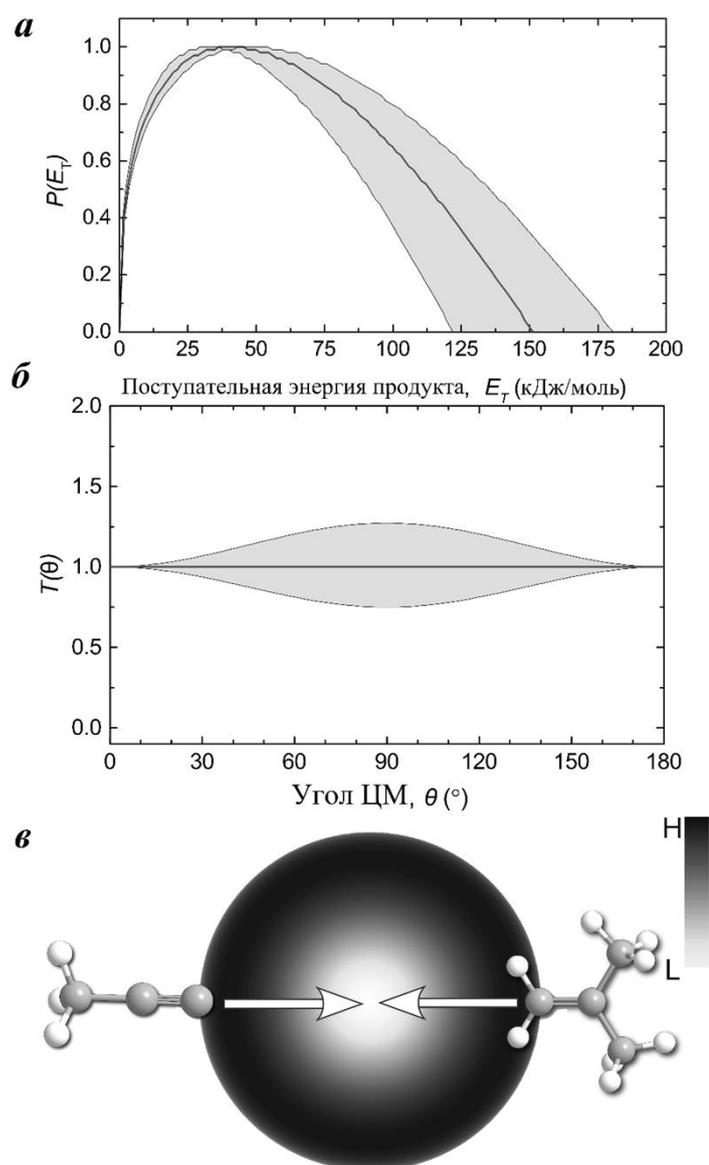


Рисунок 3.9 – Распределение кинетической энергии поступательного движения (а), угловое распределение (б) и соответствующая контурная карта потока (в) для образования $C_7H_{10}+H$ в результате реакции 1-пропинильного радикала с 2-метилпропеном. Сплошные серые области представляют собой пределы погрешности. Для $T(\theta)$ направление 1-пропинильного пучка определяется как 0° , а для 2-метилпропенового пучка – 180°

На рисунках 3.10 и 3.11 реакция открывает каналы к трем основным (p1-p3) и трем второстепенным (*цис/транс*-p4 и p7) ациклическим продуктам путем отрыва H, CH₃ и C₃H₆ через шесть интермедиатов (i1-i6), связанных пятью переходными состояниями.

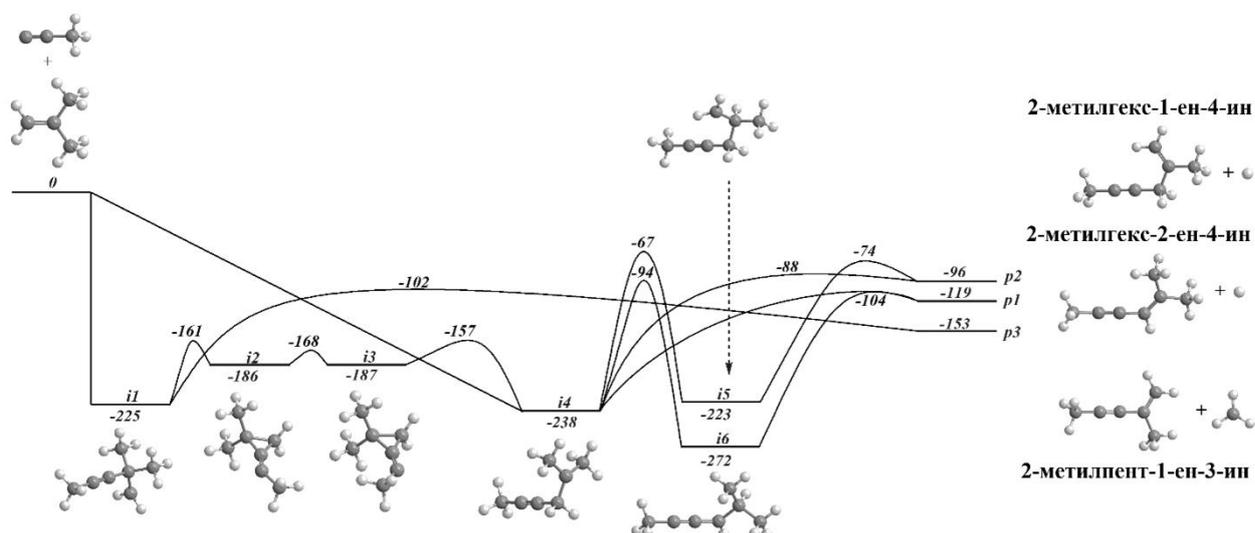


Рисунок 3.10 – ППЭ реакции 1-пропина с 2-метилпропеном, ведущей к основным продуктам (p1-p3). Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии приведены в кДж/моль

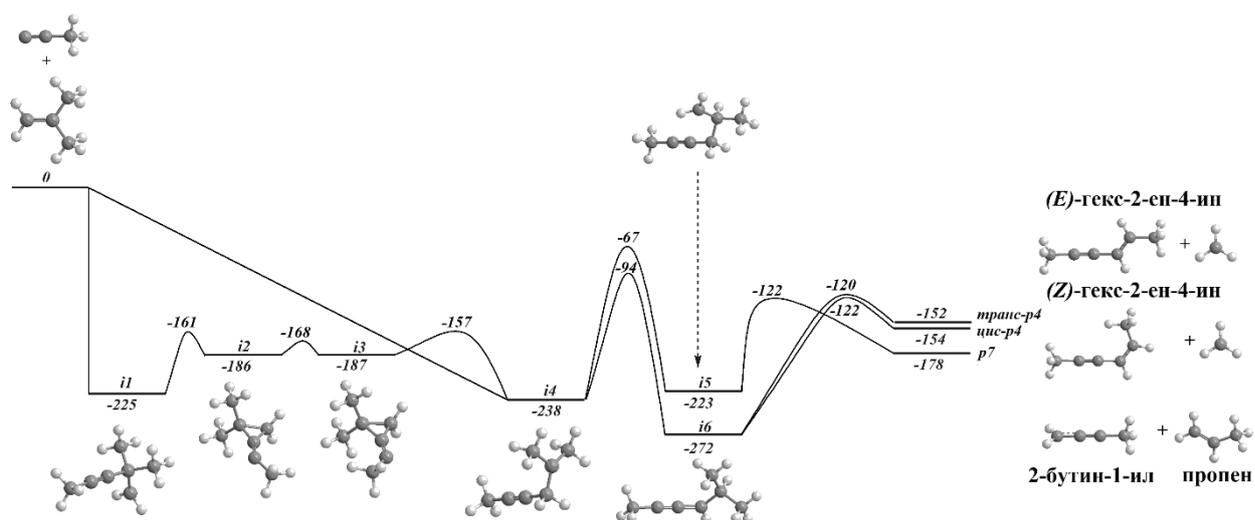


Рисунок 3.11 – ППЭ реакции 1-пропина с 2-метилпропеном, ведущей к второстепенным продуктам (*цис/транс*-p4 и p7). Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии приведены в кДж/моль

Реакция начинается с безбарьерного присоединения 1-пропина к своим радикальным центрам к любому из двух химически неэквивалентных атомов С1 и С2 двойной С=С связи 2-метилпропена. Это приводит к образованию интермедиатов $i1$ и $i4$, стабилизированных на 225 и 238 кДж/моль относительно разделенных реагентов. Оба интермедиата $i1$ и $i4$ могут превращаться друг в друга через $i2$ и $i3$, представляющие собой циклопропановые производные, через низколежащие переходные состояния 64 кДж/моль на образование дополнительной С-С связи в циклопропановом интермедиате $i2$ и 30 кДж/моль на разрыв С-С связи в другой позиции в циклопропановом интермедиате $i3$. С другой стороны, мономолекулярный распад $i1$ путем отрыва метила образует $p3$ при выделении энергии в 153 кДж/моль, включающий барьер 123 кДж/моль, почти в два раза выше, чем предпочтительный путь изомеризации $i1$ в $i4$ (64 кДж/моль). Отрыв Н в интермедиате $i4$ приводит к $p1$ и $p2$ с высвобождением энергии 119 и 96 кДж/моль через барьеры в 134 и 150 кДж/моль. Более того, $i4$ может изомеризоваться путем двух различных [1,2-Н]-переходов, конкурирующих с отрывами Н в $i4$: от любой из двух CH_3 групп или от CH_2 группы в 2-метилпропеновом фрагменте $i4$ до $i5$ или $i6$ через барьеры в 171 и 144 кДж/моль. На рисунке 3.10 отрывы Н с барьерами 149 и 168 кДж/моль в $i5$ и $i6$ приводят к $p2$ и $p1$, тогда как на рисунке 3.11 разрыв $\text{CH}-\text{CH}_2$ связи в 2-метилпропеновом фрагменте в $i5$ приводит к продуктам $\text{C}_4\text{H}_5+\text{C}_3\text{H}_6$ ($p7$) с выделением энергии 178 кДж/моль через барьер 101 кДж/моль и отрыв любой из двух CH_3 групп в 2-метилпропеновой структуре в $i6$ ведет к (*Z*)/(*E*)-гекс-2-ен-4-ину (*цис/транс*- $p4$, -154 и -152 кДж/моль) через барьеры 150 и 152 кДж/моль. Метильная группа 1-пропина не участвует в механизме реакции («наблюдатель»).

Расчеты РРКМ в таблице 3.2 предсказывают, что канал отрыва Н является преобладающим (более 70%), в то время как отщепление CH_3 вносит вклад лишь около 20%. Наиболее вероятным продуктом является сопряженный 1,3-энин $p1$ (2-метилгекс-2-ен-4-ин) с общим выходом более 60%, в то время как $p2$ (2-метилгекс-1-ен-4-ин) составляет меньшую долю, около 10%. Экспериментально полученная энергия реакции 112 ± 32 кДж/моль для каналов отрыва Н подтверждает

образование $p1$ и $p2$ (119 ± 4 и 96 ± 4 кДж/моль). В процессах β -разрыва аддукты $i1$ и $i4$ формируют сопряженную систему с закрытой оболочкой между двойной $C=C$ и тройной $C \equiv C$ связью, то есть структурный фрагмент винилацетилена. В целом, разрыв одинарной $C-C$ связи и, следовательно, отрыв CH_3 с образованием $p3$ должны быть термодинамически выгодными, и поэтому канал метильного отщепления должен доминировать. Однако наличие двух метильных групп в 2-метилпропене вызывает стерический эффект, следовательно, приводит к стереохимически менее благоприятной реакционной области в окрестности этих групп для присоединения 1-пропина к центральному C в 2-метилпропене с образованием $i1$. Этот эффект оказывает меньшее влияние на присоединение 1-пропина к CH_2 в 2-метилпропене, поэтому $i4$ является наиболее вероятным аддуктом реакции. Кроме того, даже если $i1$ образуется, этот интермедиат путем «легкой» изомеризации превращается в $i4$. Отрыв CH_3 имеет более высокую энергию переходного состояния. Таким образом, в $i4$ предпочтительнее происходит отрыв (95%), а не переход (5%) H , хотя оба пути ведут к $p1$ и $p2$.

Таблица 3.2 – Статистические коэффициенты ветвления (%) для реакции 2-метилпропен+1-пропинил с аддуктами $i1$ и $i4$ при экспериментальной энергии столкновения и в нулевом приближении (E_c , кДж/моль)

Аддукт	$i1$		$i4$	
	E_c		E_c	
E_c	0	38	0	38
$p1+H$	65,2	59,2	66,4	63,1
$p2+H$	8,7	12,2	8,8	13,0
$p3+CH_3$	22,4	25,3	21,0	20,4
<i>цис</i> - $p4+CH_3$	2,2	1,9	2,2	2,0
<i>транс</i> - $p4+CH_3$	1,4	1,3	1,5	1,4
$p7+C_3H_6$	0,1	0,1	0,1	0,1

Следует отметить, что в тех же экспериментальных условиях научной группой Кайзера были исследованы реакции 1-пропина с *цис*-2-бутеном ($CH_3CHCHCH_3$; X^1A_1) – 1-метилпропеном. При $m/z=94$ и 93 , ответственных за

возможные отрывы Н и Н₂, не было обнаружено сигнала, в то время как идентификации канала отрыва СН₃ препятствовал высокий фоновый сигнал при m/z=80, 79 и 78. Для объяснения этого результата мною были проведены расчеты электронной структуры и статистические расчеты для простого одношагового процесса радикального присоединения-отрыва в реакциях 1-пропина с *цис*- и *транс*-2-бутеном, представленные рисунком 3.12 и таблицами 3.3 и 3.4.

Полные диаграммы ППЭ бимолекулярных систем C₃H₃+C₄H₈ можно найти в статье и соответствующем файле со вспомогательной информацией [79].

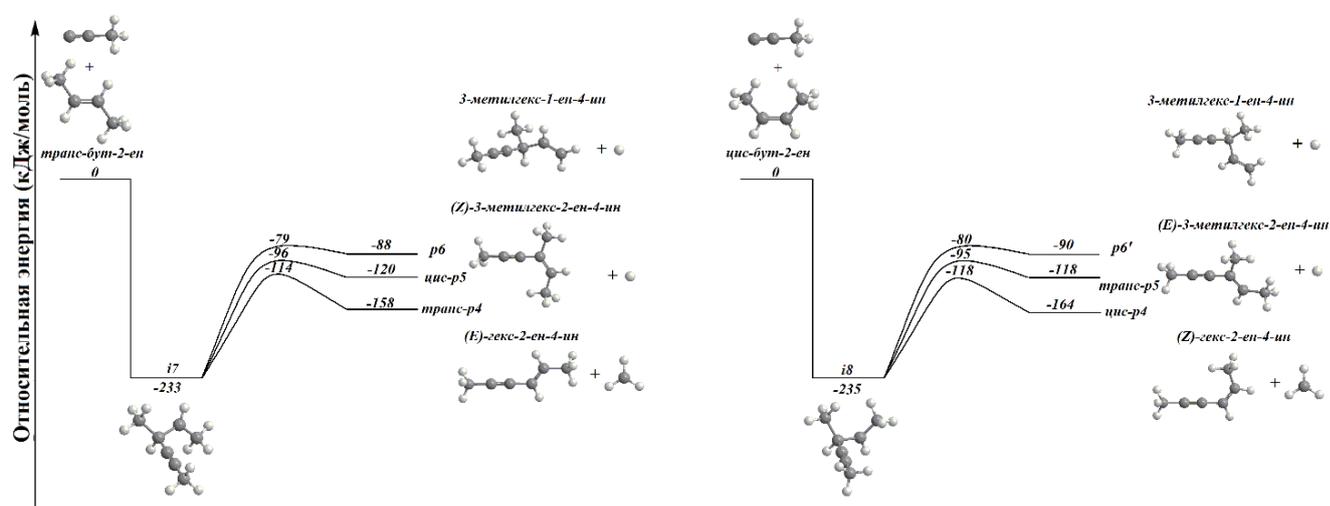


Рисунок 3.12 – Сокращенные ППЭ реакции *цис*- и *транс*-бут-2-ена с 1-пропином. Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p).

Относительные энергии приведены в кДж/моль

Таблица 3.3 – Статистические коэффициенты ветвления (%) для реакции *транс*-бут-2-ен+1-пропилил с аддуктом i7 при экспериментальной энергии столкновения и в нулевом приближении (E_C, кДж/моль)

Аддукт	i7	
	0	38
E _C	0	38
<i>транс</i> -p4+CH ₃	97,4	95,8
<i>цис</i> -p5+H	2,3	3,5
r6+H	0,3	0,7

Таблица 3.4 – Статистические коэффициенты ветвления (%) для реакции *цис*-бут-2-ен+1-пропинил с аддуктом *i8* при экспериментальной энергии столкновения и в нулевом приближении (E_C , кДж/моль)

Аддукт	<i>i8</i>	
	E_C	
E_C	0	38
<i>цис</i> - <i>p4</i> +CH ₃	96,8	94,4
<i>транс</i> - <i>p5</i> +H	3,0	5,1
<i>p6'</i> +H	0,2	0,5

В данных реакциях оба С двойной С=С связи химически эквивалентны, и поэтому только один аддукт реакции может быть образован в результате безбарьерного присоединения 1-пропина – *i7* и *i8*. После их образования следуют два конкурирующих канала отрыва Н и СН₃ до продуктов *p4*-*p6*. Интересно отметить, что в отличие от реакции 1-пропинил+2-метилпропен, где преобладает канал отрыва Н, результаты РРКМ для реакции 1-пропинил+1-метилпропен (2-бутен) показывают, что каналы отрыва СН₃, образующие *транс*- и *цис*-*p4*, являются наиболее вероятными путями распада *i7* и *i8*, превышающими 90% в реакциях с обоими изомерами 2-бутена, так как для этих каналов характерны более низкие барьеры распада от 117 до 119 кДж/моль, на 18-38 кДж/моль более выгодные по сравнению с конкурирующими путями отрыва Н. Это отражает отсутствие сигнала ионов на отрыв Н в эксперименте. Положение замещенной СН₃ группы в одном из реагентов значительно влияет на исход реакции. Эти результаты согласуются с предыдущими исследованиями химически родственных систем. Статистические расчеты уже рассмотренной в этой главе системы 1-пропинил+пропен выявили доминирующий канал отрыва СН₃ (61±15%). Объединенное экспериментальное и теоретическое исследование реакции этинила (С₂Н) с 2-бутеном (С₄Н₈) предсказало 100% для отрыва СН₃ [158]. Таким образом, динамика реакций моно- и дизамещенных этиленов, определяемой регио- и стереоселективностью из-за стереохимически более благоприятной реакционной области наименее замещенного атома С двойной С=С связи, к которому присоединяется радикал, и более низкого барьера отрыва СН₃ по сравнению с Н.

Поскольку реакция 1-пропинильного радикала с 2-метилпропеном не имеет входного барьера, является экзотермичной, и все участвующие переходные состояния расположены ниже энергии разделенных реагентов, бимолекулярные столкновения могут образовывать триметилзамещенный 1,3-энин (p1) путем одиночного столкновения даже при температурах до 10 К, преобладающих в холодных молекулярных облаках, таких как G+0.693, в котором был обнаружен 2-метилпропен [156]. 1-Пропинил, вероятно, присутствует в тех же холодных молекулярных облаках, поскольку его потенциальный предшественник метилацетилен имеет высокую относительную концентрацию $1,3 \times 10^{-8}$ [167].

Следовательно, основываясь на объединенном экспериментальном и теоретическом исследовании, 1,2,4-триметилвинилацетилен (2-метилгекс-2-ен-4-ин; p1), вероятно, образуется в G+0.693. Образование этого триметилзамещенного винилацетилена является возможной отправной точкой для фундаментальных процессов роста молекулярной массы, приводящих к ди- и триметилзамещенным нафталинам при реакциях с фенильными (C_6H_5) и толильными радикалами ($CH_3C_6H_5$) [21] (рисунок 3.13) посредством безбарьерного механизма НАВА.

Традиционно механизм НАВА заканчивается отрывом H из положения R1 или R2 в винилацетилене (рисунок 3.2). Однако в 1,2,4-триметилвинилацетилене (2-метилгекс-2-ен-4-ине; p1) нет H ни в R1, ни в R2, и реакция может завершиться только путем отрыва CH_3 группы. Это обеспечило бы диметилзамещенные нафталины в реакции 1,2,4-триметилвинилацетилена (2-метилгекс-2-ен-4-ина; p1) с фенильным радикалом и триметилзамещенные нафталины при реакции с толильными радикалами (рисунок 3.13). Тем не менее, еще важно проверить, сохранится ли безбарьерный характер присоединения винилацетилена его концевым винильным атомом углерода к (замещенным) фенильным радикалам с метильными заместителями в R1 или R2 из-за стерических эффектов этих объемных функциональных групп.

В целом, все реакции 1-пропинильного радикала с (метилзамещенными) алкенами, изученные научной группой Кайзера, являются безбарьерными и дают

метилзамещенные 1,3-энины в качестве доминирующих продуктов (рисунок 3.14) [23, 60].

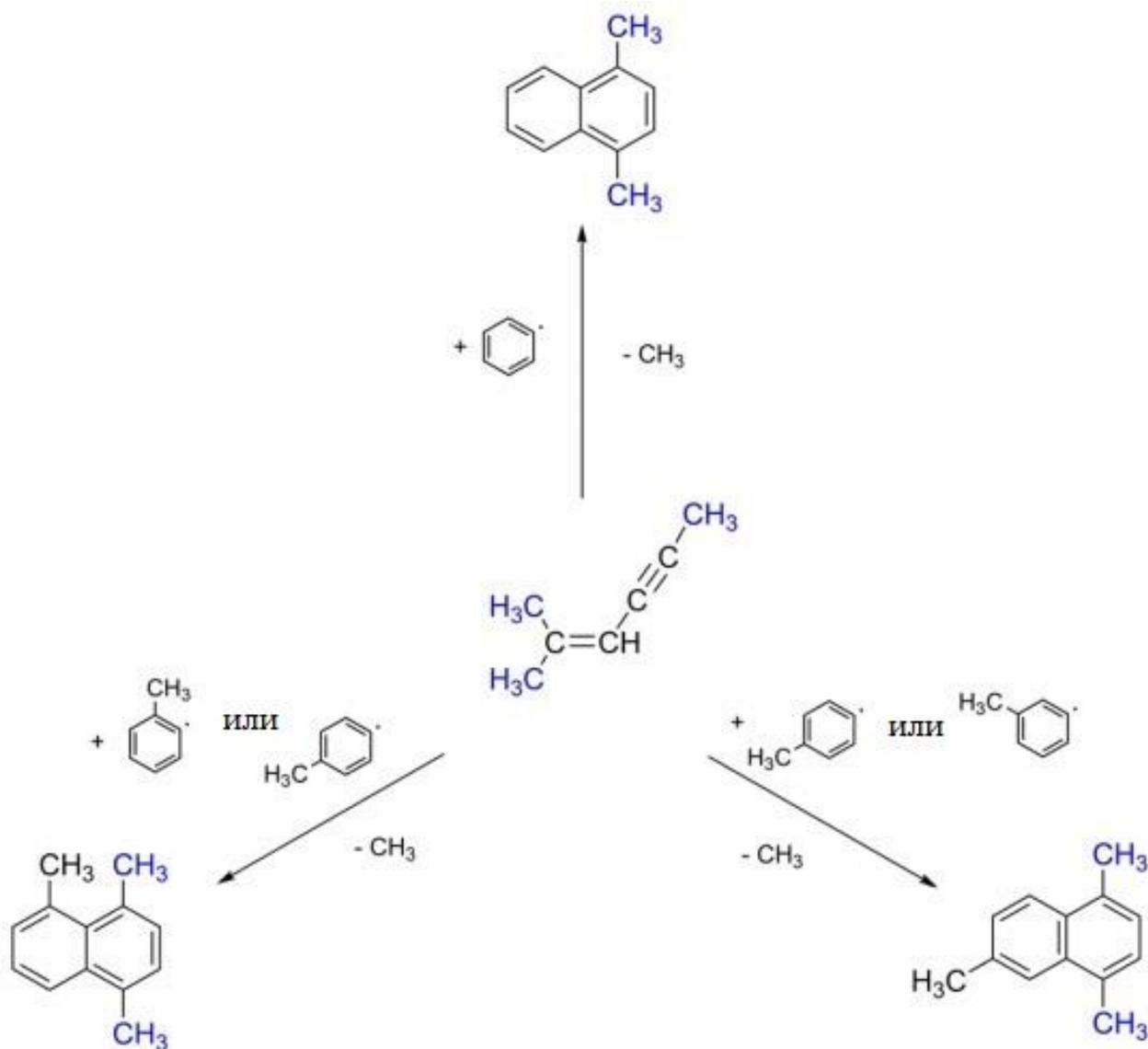


Рисунок 3.13 – Реакционные пути, ведущие к образованию отдельных метилзамещенных нафталинов через механизм HABA

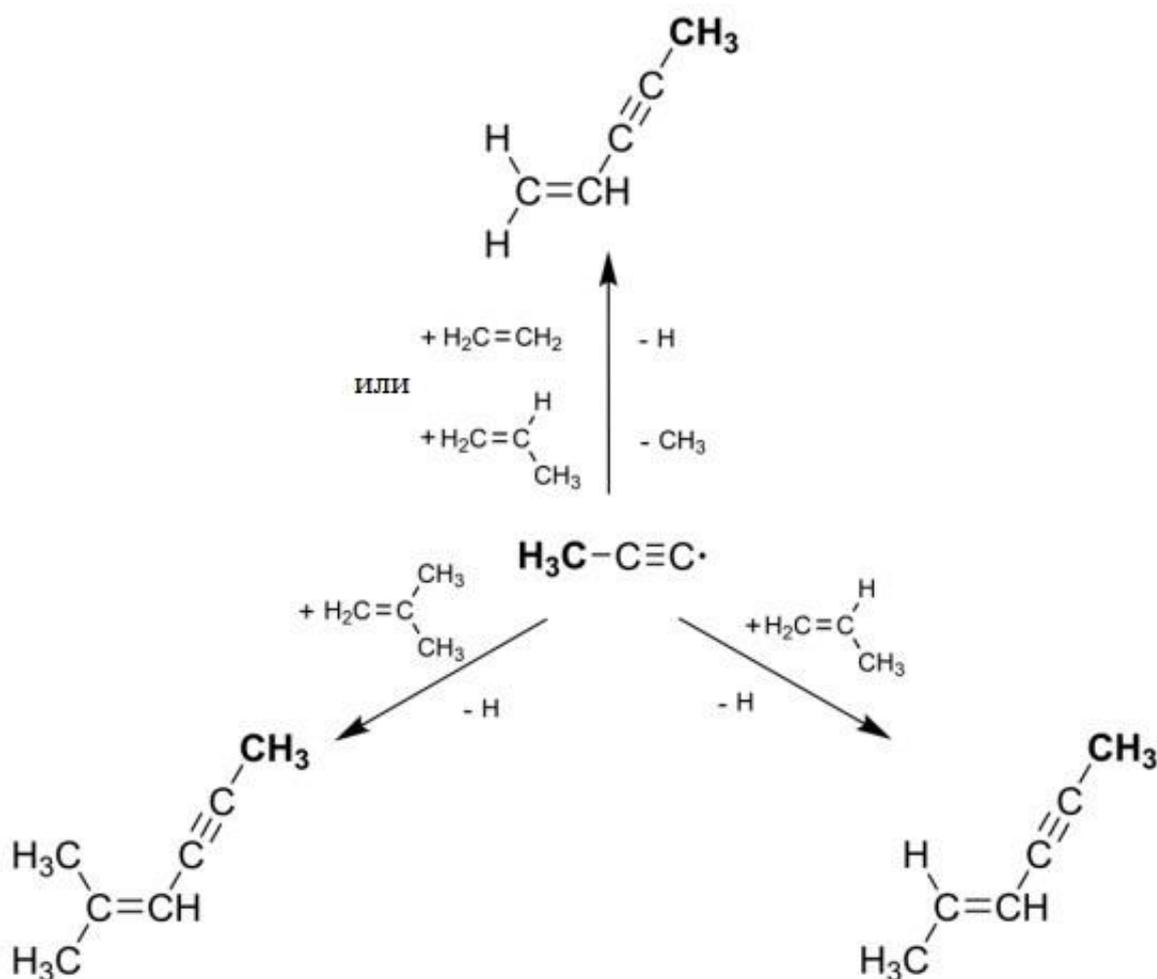


Рисунок 3.14 – Бимолекулярные реакции 1-пропина с замещенными алкенами, изученными в условиях одиночного столкновения

3.3 Выводы к главе 3

В данной главе были экспериментально и теоретически (CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12// ω B97X-D/6-311G(d,p)) описаны реакции в скрещенных молекулярных пучках 1-пропина с молекулами пропена и 2-метилпропена при энергиях столкновения 37 ± 1 и 38 ± 3 кДж/моль. Обе экзотермические реакции не имеют входного барьера и проходят по многостадийному сценарию, то есть через долгоживущие интермедиаты со временем жизни, превышающим период их вращения.

Первая реакция 1-пропинил+пропен начинается предпочтительно с присоединения 1-пропина своим радикальным центром к двойной C=C связи терминальной $^{\circ}\text{CH}_2$ группы пропена из-за меньшего стерического эффекта со

стороны метильной группы. Результаты РРКМ для этой реакции предполагают, что канал отрыва CH_3 должен доминировать с коэффициентом ветвления, превышающим 80%, но его экспериментальное обнаружение было затруднено фоновыми помехами. Поэтому для интерпретации экспериментального исследования нужно было объяснить механизмы выходных каналов отрыва H с выходом до 17% от общего выхода продукта с целью изучения процессов роста молекулярной массы. В этих процессах в образованном аддукте C_6H_9 происходит либо отрыв H , либо [1,2- H]-переход от группы $^\alpha\text{CH}_2$ к $^\beta\text{C}$ с последующим отрывом H для образования основного продукта реакции – цис/транс-2-гексен-4-ина или цис/транс-изомеров 1,4-диметилвинилацетилена. Метильная группа 1-пропина остается «наблюдателем» на протяжении всей реакции.

Вторая реакция 1-пропинил+2-метилпропен (то есть метилзамещенный пропен) начинается предпочтительно с присоединения 1-пропина своим радикальным центром к двойной $\text{C}=\text{C}$ связи в положении C1 CH_2 группы 2-метилпропена также из-за меньшего стерического эффекта со стороны уже двух метильных групп. В образованном аддукте C_7H_{11} происходит либо отрыв H , либо [1,2- H]-переход от CH_3 или CH_2 к центральному C с последующим отрывом H для образования основного продукта реакции – 2-метилгекс-2-ен-4-ина или 1,2,4-триметилвинилацетилена. В отличие от первой реакции результаты РРКМ для этой реакции, где происходит метильное замещение реагента, показывают, что уже доминирует канал отрыва H с коэффициентом ветвления, превышающим 70%. Как и в первой реакции, метильная группа 1-пропина остается «наблюдателем» на протяжении всей реакции. Более того, изменение позиции метильного замещения в пропене с C2 на C1 существенно влияла на результат реакции. В ходе реакций 1-пропинил+цис/транс-2-бутен (1-метилпропен) преобладал продукт цис/транс-2-гексен-4-ин в основном канале отрыва CH_3 с коэффициентом ветвления более, чем в 94%.

Глава 4 Механизмы газофазных реакций 1-пропина с изомерами C₅H₈

С момента первого получения в чистом виде ксилолов – *o*-, *m*- и *p*-диметилзамещенных бензолов (1-3; C₆H₄-(CH₃)₂; рисунок 4.1) Огюстом Кауром в 1850 году как компонентов древесной смолы, механизмы их образования в газовой фазе и роль различных изомеров ксилола в пламенах горения и в МЗС вызывают повышенный интерес в области химии горения и астрохимии [168], промышленной химии и физической органической химии [169]. Эти изомеры являются простейшими представителями диалкилзамещенных бензолов с CH₃ группами, усиливающими реакционную способность по отношению к электрофильному замещению (S_EAr) [170] и радикальному замещению (S_RAr) в ароматических соединениях [170] по сравнению с обычным бензолом.

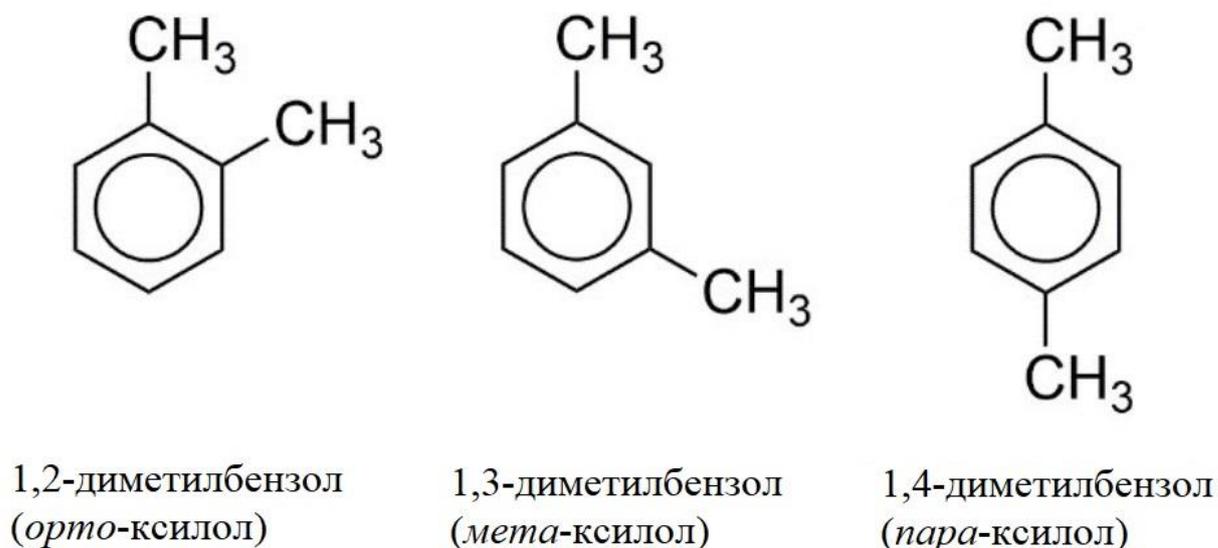


Рисунок 4.1 – Структура изомеров ксилола

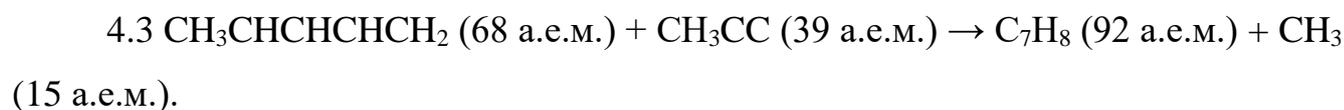
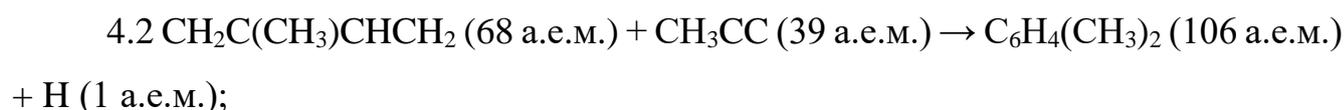
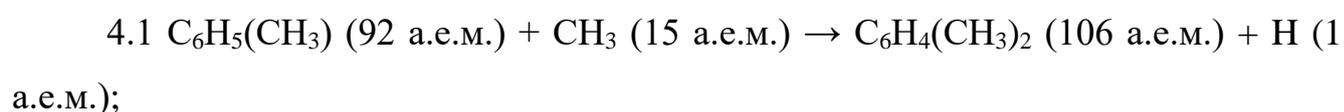
В метилзамещенных бензолах С-Н σ -связь в CH₃ группе слабее на 100 кДж/моль по сравнению с «ароматической» С-С связью [171, 172]. Гомолитическое расщепление С-Н σ -связи на sp³-гибридизированном атоме С приводит к образованию высокостабильных ксилильных (метилбензильных) радикалов [173]. Данная повышенная стабильность может быть объяснена делокализацией радикального центра с помощью π -системы бензольного кольца, позволяющей формировать четыре резонансные структуры. Эти РССР радикалы

рассматриваются как важные строительные блоки в процессах роста молекулярной массы ПАУ, что в конечном итоге приводит к образованию углеродных наночастиц (сажи, пыли) через пятичленные ароматические кольца [30, 168, 174] в системах горения и в глубоком космосе [4, 35, 175]. Традиционно в моделях горения сажеобразующих углеводородных пламен, таких как бензол, предполагается, что ксилолы могут синтезироваться в газовой фазе путем реакции толуола ($C_6H_5(CH_3)$) с CH_3 радикалом, преодолевая значительный энергетический барьер реакции в 38 кДж/моль [176], через механизм радикального замещения (реакция 4.1).

Существующий входной барьер эффективно препятствует образованию изомеров ксилола в низкотемпературных средах, таких как холодные молекулярные облака (10 К) и богатые углеводородами атмосферы планет и их спутников, например, Титана (94 К). Поэтому фундаментальные реакционные пути к ксилолам в низкотемпературных внеземных средах до сих пор полностью не изучены. Не резонансно-стабилизированный 1-пропинильный радикал (CH_3CC) – высокореакционноспособный высокоэнергетический изомер резонансно-стабилизированного пропаргильного радикала (H_2CCCH), привлек значительное внимание из-за его роли в процессах роста молекулярной массы в богатых углеродом внеземных средах [23, 59-64]. Высокая реакционная способность и присоединение 1-пропинильного радикала к двойным и тройным связям углеводородов обеспечивают пути без входного реакционного барьера к толуолу в реакции 1,3-бутадиена и 1-пропина [61] наряду с полиненасыщенными углеводородами [23, 60-64], осуществимые даже при низких температурах (10 К).

Данная глава посвящена газофазному пути образования изомеров ксилола без входного реакционного барьера путем реакции 1-пропинильного радикала (CH_3CC ; X^2A_1) с 2-метил-1,3-бутадиеном (изопреном; X^1A' ; C_5H_8), эффективно включающей две CH_3 группы в молекулу бензола за одно столкновение, происходящее с участием двух ациклических молекул-предшественников (реакция 4.2). Эта система является прототипом реакции для исследования формирования дизамещенной ароматической молекулы через реакцию присоединения радикала, а также последующей изомеризацией, включающей замыкание кольца и перенос

атомов Н, в которой оба CH_3 заместителя выступают как «наблюдатели» и изначально включены в каждый из реагентов. Поскольку реакция (путь 4.3) с другим изомером – 1-метил-1,3-бутадиеном (1,3-пентадиеном; X^1A' ; C_5H_8) – не приводит к образованию ксилолов, это исследование позволяет проследить влияние положения CH_3 группы в различных изомерах C_5H_8 на динамику реакции, тем самым выявляя изомерно-селективную стереохимию на молекулярном уровне. Учитывая, что ксилолы уже были обнаружены на комете 67P/Чурюмова-Герасименко [177] и в метеоритах, таких как Мурчисон [178], настоящее объединенное экспериментальное и теоретическое исследование предоставляет новые возможные пути образования ксилолов во Вселенной.



4.1 Экспериментальное исследование в скрещенных молекулярных пучках

Сигнал для продуктов единичного неупругого столкновения 1-пропинильного радикала (CH_3CC ; X^2A_1 ; 39 а.е.м.) с 2-метил-1,3-бутадиеном ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2$; X^1A' ; 68 а.е.м.) (реакция 3.2) наблюдался при $m/z=91$ (C_7H_7^+) и $m/z=106$ ($\text{C}_8\text{H}_{10}^+$) (в результате эксперимента в скрещенных пучках на установке в Гавайском университете на Маноа). ВП спектры при $m/z=106$ и 91 после масштабирования совпадали, поэтому сигнал при $m/z=91$ связан с фрагментацией нейтрального продукта C_8H_{10} под действием электронного удара в ионизаторе детектора. Эти результаты явно отличаются от реакции 1-пропинильного радикала (CH_3CC ; X^2A_1 ; 39 а.е.м.) с изомером 1,3-пентадиена ($\text{CH}_3\text{CHCHCHCH}_2$; X^1A' ; 68 а.е.м.) (реакция 4.3). В данном случае не наблюдался сигнал при $m/z=106$, ВП спектры были получены только при $m/z=92$ и 91. Эти ВП

спектры после масштабирования также совпадали, свидетельствуя о фрагментации нейтрального продукта (C_7H_8 ; 92 а.е.м.) под действием электронного удара в ионизаторе. Для обеих систем наилучшее отношение сигнал/шум было при $m/z=91$. Для реакции 1-пропинил+2-метил-1,3-бутадиен лабораторное угловое распределение охватывает диапазон в не менее 35° и отражает симметрию в прямом и обратном направлении движения реагентов с найденным углом ЦМ в $35,4^\circ \pm 1,2^\circ$. Таким образом, реакция идет через промежуточные соединения C_8H_{11} , которые затем подвергаются мономолекулярному распаду путем отрыва H (реакция 4.2). Однако для системы 1-пропинил+1,3-пентадиен в лабораторном угловом распределении нет подобной симметрии в прямом и обратном направлении движения реагентов с найденным углом ЦМ в $35,9^\circ \pm 0,9^\circ$. Это уже свидетельствует о том, что реакция протекает через относительно короткоживущие промежуточные соединения C_8H_{11} , которые испускают CH_3 радикал (реакция 4.3).

Для раскрытия механизмов этих двух реакций, лабораторные данные (ВП, угловое распределение) преобразуются в систему координат ЦМ с использованием процедуры прямой свертки: эта процедура создает распределение по кинетическим энергиям поступательного движения ($P(E_T)$) и угловое распределение ($T(\theta)$) продуктов в системе центра масс (рисунок 4.2). Эти функции затем могут быть использованы для получения дифференциального сечения реакции $I(\theta, u) \sim P(u) \times T(\theta)$, потока как функцию угла рассеяния в центре масс θ и скорости u . Полученные распределения $P(E_T)$ показывают максимальные кинетические энергии (E_{max}) в 393 ± 28 и 188 ± 37 кДж/моль для систем 1-пропинил+2-метил-1,3-бутадиен и 1-пропинил+1,3-пентадиен. Согласно закону сохранения энергии для молекул, рожденных без внутреннего возбуждения, E_{max} представляет собой сумму энергии столкновения (E_C) плюс энергии реакции. Следовательно, энергии реакции были определены как -350 ± 30 кДж/моль и -145 ± 39 кДж/моль для реакций 3.2 и 3.3. Для системы 1-пропинил+2-метил-1,3-бутадиен максимум распределения $P(E_T)$ 61 ± 4 кДж/моль удален от нулевой кинетической энергии, тогда как для системы 1-пропинил+1,3-пентадиен максимум распределения $P(E_T)$ 5 ± 1 кДж/моль близок к нулевой энергии.

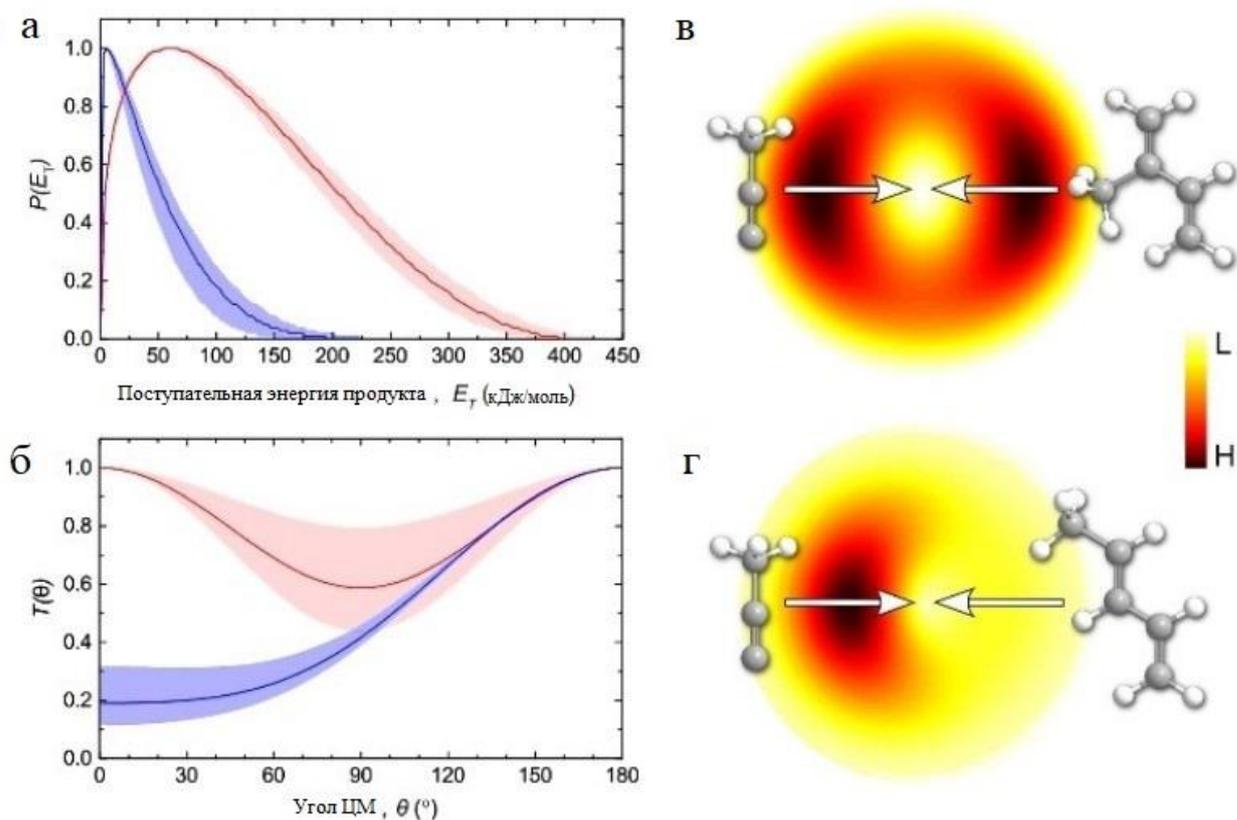


Рисунок 4.2 – (а) Распределения кинетической энергии поступательного движения ($P(E_T)$) и (б) угловые распределения ($T(\theta)$) продуктов в системе центра масс для реакций 1-пропинильного радикала с изопреном (красный цвет) и 1,3-пентадиеном (синий цвет). Сплошные линии представляют собой наилучшее соответствие, а заштрихованные области обозначают пределы погрешностей. Для $T(\theta)$ направление пучка 1-пропинала определяется как 0° , а пучков углеводородов с закрытой оболочкой (2-метил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен) как 180° . (в и г) Соответствующие контурные карты потока для реакций 1-пропинильного радикала с 2-метил-1,3-бутадиеном (в) и 1,3-пентадиеном (г)

Для первой системы этот факт указывает на «жесткое» выходное переходное состояние, то есть мономолекулярный распад интермедиатов, включающий значительную перестройку электронной плотности (реакция 4.2), а для второй системы уже говорит о «нежестком» выходном переходном состоянии, то есть простой процесс разрыва связи (реакция 4.3). С одной стороны, в системе 1-пропинил+2-метил-1,3-бутадиен виден ненулевой поток $T(\theta)$ для всех углов, и это распределение симметрично в прямом и обратном направлении движения

реагентов по отношению к 90° . Этот результат предполагает механизм реакции с участием долгоживущих промежуточных состояний C_8H_{11} , имеющих время жизни больше, чем период их вращения. Минимум потока при 90° предполагает геометрические ограничения, когда интермедиат C_8H_{11} испускает атом Н в плоскости вращения распадающегося интермедиата. С другой стороны, в системе 1-пропинил+1,3-пентадиен $T(\theta)$ в системе центра масс для пути отрыва CH_3 радикала показывает выраженное рассеяние в обратном направлении по отношению к пучку 1-пропинильного радикала. Это предполагает, что по крайней мере один канал реакции протекает путем рассеяния в обратном направлении через механизм «отскока» или через чрезвычайно короткоживущие интермедиаты C_8H_{11} , испускающие CH_3 радикал.

4.2 Образование *m*- и *p*-ксилолов в реакциях 1-пропинала с 2-метил-1,3-бутадиеном

Расчеты электронной структуры бимолекулярной реакции 1-пропинильного радикала с 2-метил-1,3-бутадиеном показали девять основных циклических и ациклических изомеров продукта C_8H_{10} (p1-p9), образующихся через отрыв Н (рисунки 4.3 и 4.4). 1-Пропинильный радикал может безбарьерно присоединяться своим радикальным центром, расположенным на ацетиленовом терминальном атоме углерода, к любому из четырех химически неэквивалентных атомов углерода на двойных связях $C1=C2$ или $C3=C4$ 2-метил-1,3-бутадиена. Эти начальные шаги присоединения приводят к четырем дублетным аддуктам $i1$, $i3$, $i9$ и $i11$, стабилизированным до 217, 273, 206 и 281 кДж/моль относительно энергии разделенных реагентов. Аддукты $i1$ и $i9$ быстро путем замыкания изомеризуются (барьеры 40 и 27 кДж/моль) трехчленного кольца через замещенные циклопропанильные интермедиаты $i2$ и $i10$ с последующим раскрытием (барьеры 13 и 12 кДж/моль) трехчленного кольца уже в другой С-С позиции, в конечном итоге открывая путь к $i3$ и $i11$. Эти интермедиаты $i3$ и $i11$ можно рассматривать как замещенные резонансно-стабилизированные аллильные радикалы, в которых в дальнейшем может происходить отрыв Н от $i3$ до $p4$ и $p5$ через барьеры в 167 и 177 кДж/моль и от $i11$ до $p7$ и $p8$ через барьеры в 171 и 172 кДж/моль.

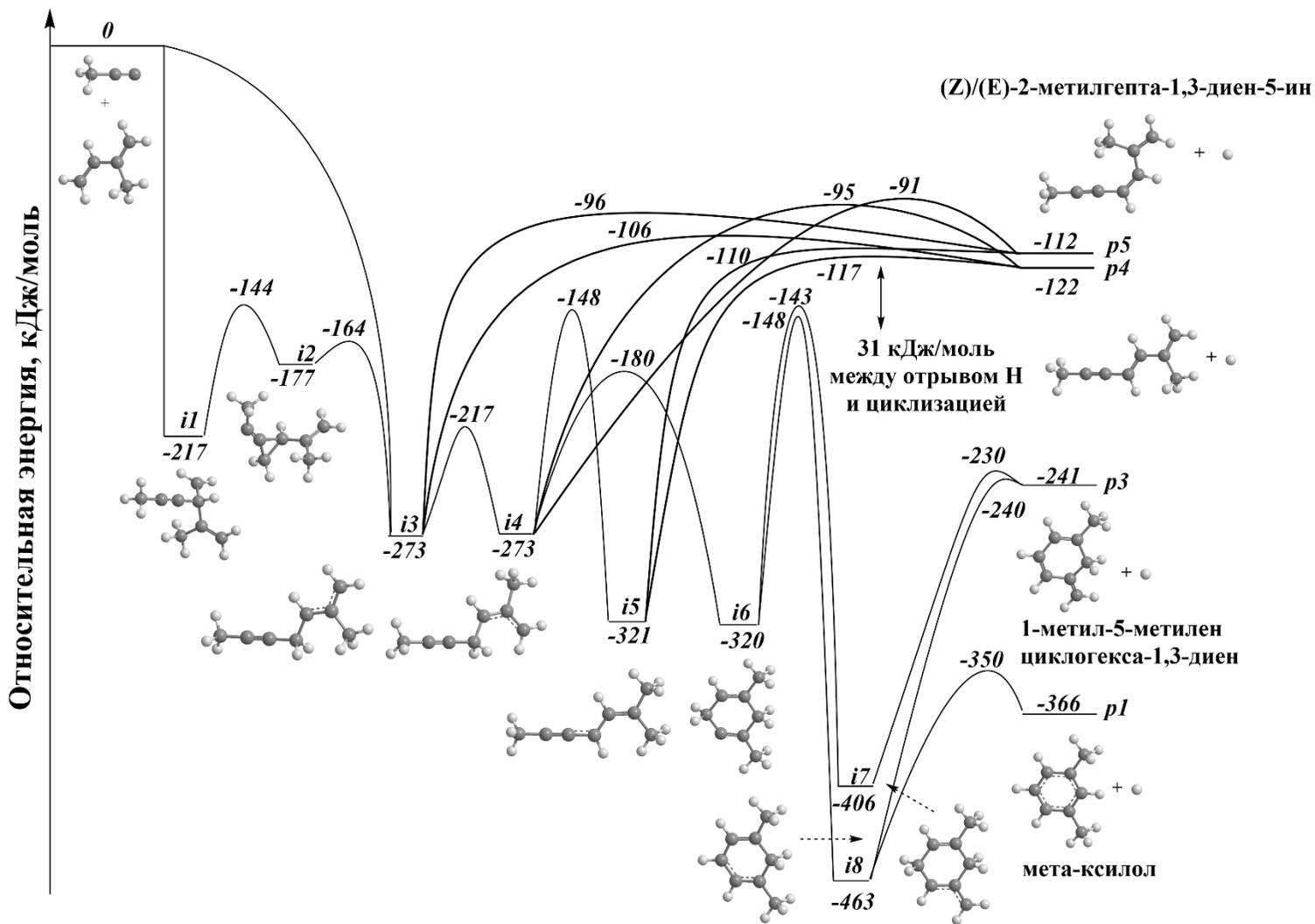


Рисунок 4.3 – Сокращенная ППЭ бимолекулярной реакции 1-пропинил+2-метил-1,3-бутадиен, идущей к $C_8H_{10}+H$ (присоединение к связи $C_3=C_4$). Уровень теории: G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии в кДж/моль. Часть I

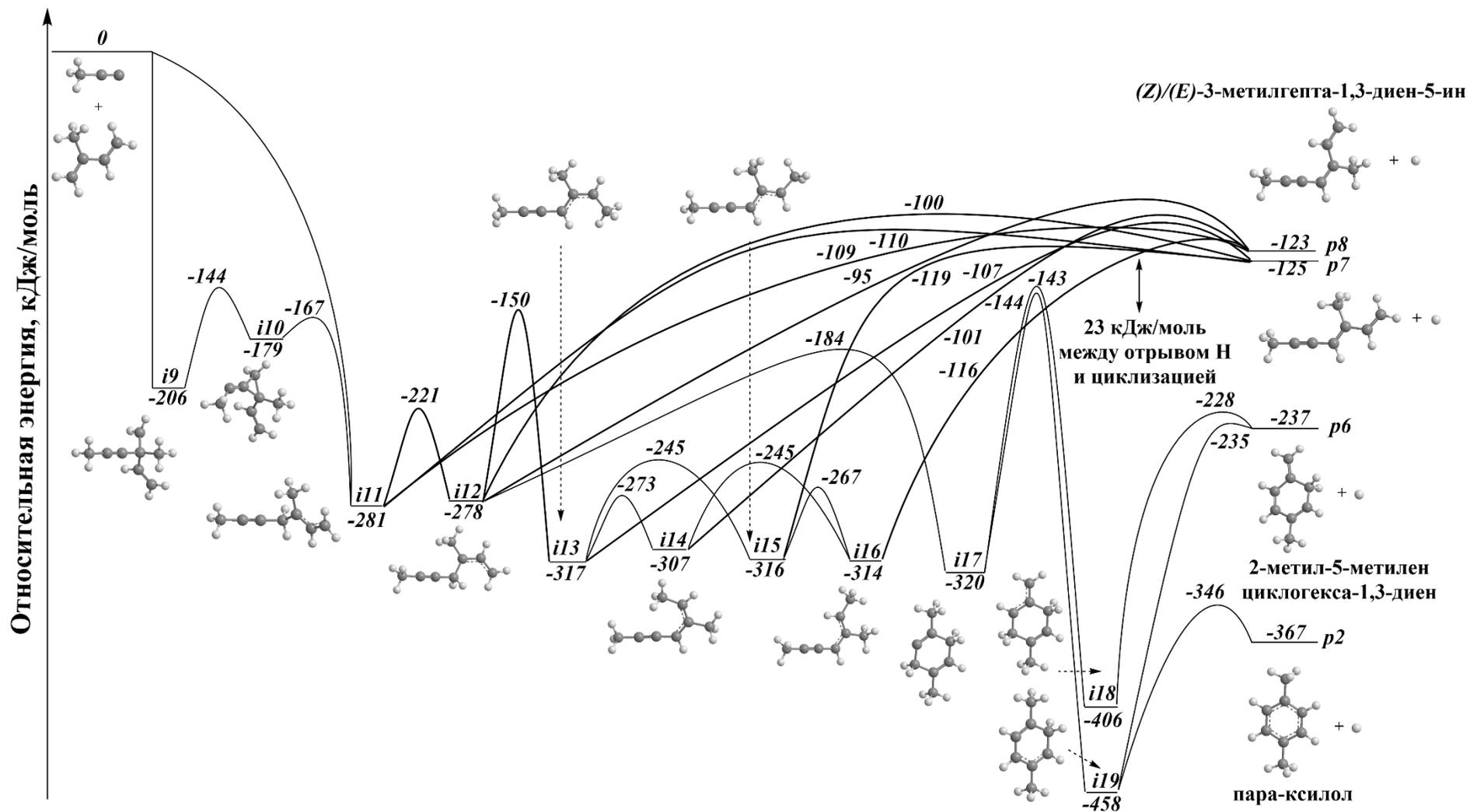


Рисунок 4.4 – Сокращенная ППЭ бимолекулярной реакции 1-пропинил+2-метил-1,3-бутадиен, идущей к $C_8H_{10}+H$ (присоединение к связи $C1=C2$). Уровень теории: G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии в

кДж/моль. Часть II

С другой стороны, эти же структуры могут проходить через серию преобразований, включающих цис/транс-изомеризацию: $i3 \rightarrow i4$ (барьер 56 кДж/моль) и $i11 \rightarrow i12$ (барьер 60 кДж/моль), $i13 \rightarrow i14$ (барьер 44 кДж/моль), $i13 \rightarrow i15$ (барьер 72 кДж/моль), $i14 \rightarrow i16$ (барьер 62 кДж/моль), $i15 \rightarrow i16$ (барьер 49 кДж/моль); и переносы Н: $i4 \rightarrow i5$ (барьер 125 кДж/моль) и $i12 \rightarrow i13$ (барьер 128 кДж/моль), завершающихся отрывами Н, дающими ациклические продукты $p4$, $p5$ и $p7$ - $p9$ с экзотермичностью реакций от -94 до -125 кДж/моль: от $i4$ до $p4$ и $p5$ (барьеры 178 и 182 кДж/моль), от $i5$ до $p4$ и $p5$ (барьеры 204 и 211 кДж/моль); от $i12$ до $p7$, $p8$ и $p9$ (барьеры 178, 183 и 186 кДж/моль), от $i13$ и $i15$ до $p7$ (барьеры 210 и 197 кДж/моль) и от $i14$ и $i16$ до $p8$ (барьеры 206 и 198 кДж/моль).

Расчеты электронной структуры также выявили пути реакции к четырем циклическим продуктам реакции: *m*- и *p*-ксилолам ($p1$ и $p2$) и 1- и 2-метил-5-метиленциклогекса-1,3-диенам ($p3$ и $p6$). Ароматические ксилолы $p1$ и $p2$ термодинамически стабильнее на 130 кДж/моль по сравнению с метиленовыми производными $p3$ и $p6$. Чтобы получить $p1$ и $p2$, аддукты $i3$ и $i11$ аллильного типа изомеризуются в $i4$ и $i12$ через вращения вокруг «полуторной» С-С связи с последующей циклизацией в карбеновые интермедиаты с шестичленными кольцами $i6$ и $i17$ через барьеры 93 и 94 кДж/моль. Далее через перенос Н к карбеновому С образуются низкоэнергетические циклические интермедиаты: $i7$ и $i18$ при переходе Н от близлежащей CH_3 группы через одинаковые барьеры в 177 кДж/моль, а также $i8$ и $i19$ при переходе Н от смежной CH_2 группы через барьеры в 172 и 176 кДж/моль. Интермедиаты $i7$ и $i18$ могут только фрагментироваться до $p3$ и $p6$ путем отрывов Н от CH_2 группы в шестичленном кольце через барьеры в 176 и 178 кДж/моль, в то время как $i8$ и $i19$ предлагают два различных выходных канала отрыва Н до $p3$ и $p6$ через одинаковые барьеры в 223 кДж/моль, а также $p1$ и $p2$ через барьеры в 113 и 112 кДж/моль.

Экспериментально полученная энергия реакции -350 ± 30 кДж/моль находится в хорошем согласии с теоретическими расчетами для *m*- ($p1$; -366 кДж/моль) и *p*-ксилольных ($p2$; -367 кДж/моль) изомеров через «жесткие» выходные переходные состояния, расположенные на 16-21 кДж/моль выше

разделенных продуктов через реакцию с долгоживущими интермедиами. Термодинамически менее выгодные продукты p3-p9 могут быть скрыты в низкоэнергетической части распределения кинетической энергии поступательного движения в системе центра масс (рисунок 4.2 (а)). Статистические расчеты РРKM показывают, что доминирует канал отрыва H, в то время как отрыв CH₃ не играет значительной роли. Образование ациклических изомеров (p4, p5 и p7-p9) составляет до 80% от общего выхода, если система ведет себя статистически, при этом также образуется значительная часть изомеров ксилола (p1 и p2) до 15% (таблицы 4.1-4.6) с учетом средней погрешности вычисленных энергий через схему G3(MP2,CC)//ωB97X-D/6-311G(d,p) в 5 кДж/моль для углеводородов при варьировании относительных энергий ключевых переходных состояний в расчетах РРKM [125, 126].

Таблица 4.1 – Статистические коэффициенты ветвления (%) основных продуктов реакции 2-метил-1,3-бутадиен+пропинил с начальными интермедиами i1, i3, i9 и i11 при экспериментальной энергии столкновения реагентов, а также в нулевом приближении (E_c, кДж/моль) без изменения энергий переходных состояний

Аддукт	i1		i3		i9		i11	
	0	43	0	43	0	43	0	43
E _c	0	43	0	43	0	43	0	43
p1	3,7	1,5	3,7	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0
p2	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7	1,6	3,8	1,7
p3	3,2	1,4	3,2	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0
p4	66,5	64,9	67,0	66,7	0,0	0,0	0,0	0,0
p5	25,0	28,7	25,2	29,5	0,0	0,0	0,0	0,0
p6	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6	1,5	3,6	1,6
p7	0,0	0,0	0,0	0,0	74,4	70,2	75,4	74,3
p8	0,0	0,0	0,0	0,0	14,8	15,6	15,0	16,5
p9	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	3,2	1,3	3,3

Учитывая погрешность в 5 кДж/моль для схемы G3(MP2,CC)//ωB97X-D/6-311G(d,p), были рассмотрены следующие вариации относительных энергий на переходные состояния, контролирующие исход реакции: энергии $i4 \rightarrow i5$ и $i6 \rightarrow i7$ понижены на 5 кДж/моль вдоль оси относительной энергии, а энергия $i6 \rightarrow i8$ повышена на 5 кДж/моль (таблица 4.2):

1 $E[i4 \rightarrow i5] := (-148+5)$ кДж/моль = -143 кДж/моль для уменьшения вклада ациклических продуктов p4 и p5 относительно вклада p1 и p3;

2 $E[i6 \rightarrow i7] := (-143+5)$ кДж/моль = -138 кДж/моль для уменьшения вклада метиленового циклического продукта p3 относительно вклада p1;

3 $E[i6 \rightarrow i8] := (-148-5)$ кДж/моль = -153 кДж/моль для увеличения вклада p1.

Таблица 4.2 – Статистические коэффициенты ветвления (%) основных продуктов реакции 2-метил-1,3-бутадиен+1-пропинил с начальными интермедиами $i1$ и $i3$ при экспериментальной энергии столкновения реагентов, а также в нулевом приближении (E_c , кДж/моль) с учетом изменения энергий переходных состояний

Аддукт	$i1$		$i3$	
	E_c		E_c	
E_c	0	43	0	43
p1	8,4	3,6	8,5	3,7
p3	1,9	1,0	1,9	1,0
p4	64,2	63,8	64,7	65,5
p5	24,0	28,0	24,2	28,7

Аналогичным образом были рассмотрены вариации для других относительных энергий на переходные состояния: энергии $i5 \rightarrow p4$ и $i5 \rightarrow p5$ повышены на 5 кДж/моль вдоль оси относительной энергии для уменьшения вклада ациклических продуктов p4 и p5 относительно вклада p1 и p3 (таблица 4.3):

4 $E[i5 \rightarrow p4] := (-117+5)$ кДж/моль = -112 кДж/моль;

5 $E[i5 \rightarrow p5] := (-110+5)$ кДж/моль = -105 кДж/моль.

Более того, все изменения относительных энергий, предшествующие таблице 4.2, также учитываются в этих вычислениях.

Таблица 4.3 – Статистические коэффициенты ветвления (%) основных продуктов реакции 2-метил-1,3-бутадиен+1-пропинил с начальными интермедиами i1 и i3 при экспериментальной энергии столкновения реагентов, а также в нулевом приближении (E_c, кДж/моль) с учетом изменения энергий переходных состояний

Аддукт	i1		i3	
	0	43	0	43
p1	14,1	4,6	14,2	4,9
p3	3,1	1,3	3,1	1,4
p4	59,4	62,8	59,8	64,5
p5	21,3	26,9	21,5	27,5

Для второго канала реакции с аддуктами i9 и i11 была проделана та же процедура по вариации относительных энергий: энергии i12→i13 и i17→i18 понижены на 5 кДж/моль вдоль оси относительной энергии, а энергия i17→i19 повышена на 5 кДж/моль (таблица 4.4):

1 $E[i12 \rightarrow i13] := (-150+5) \text{ кДж/моль} = -145 \text{ кДж/моль}$ для уменьшения вклада ациклических продуктов p7 и p8 относительно вклада p2 и p6;

2 $E[i17 \rightarrow i18] := (-143+5) \text{ кДж/моль} = -138 \text{ кДж/моль}$ для уменьшения вклада метиленового циклического продукта p6 относительно вклада p2;

3 $E[i17 \rightarrow i19] := (-144-5) \text{ кДж/моль} = -149 \text{ кДж/моль}$ для увеличения вклада p2.

Усиливая предыдущие вычисления, были проделаны следующие вариации: энергии i15→p7 и i16→p8 повышены на 5 кДж/моль вдоль оси относительной энергии, а энергия i17→i19 повышена на 5 кДж/моль для уменьшения вклада ациклических продуктов p7 и p8 относительно вклада p2 и p6 (таблица 4.5):

4 $E[i15 \rightarrow p7] := (-119+5) \text{ кДж/моль} = -114 \text{ кДж/моль}$;

5 $E[i16 \rightarrow p8] := (-116+5) \text{ кДж/моль} = -111 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 4.4 – Статистические коэффициенты ветвления (%) основных продуктов реакции 2-метил-1,3-бутадиен+1-пропинил с начальными интермедиами i9 и i11 при экспериментальной энергии столкновения реагентов, а также в нулевом приближении (E_c , кДж/моль) с учетом изменения энергий переходных состояний

Аддукт	i9		i11	
E_c	0	43	0	43
p2	8,6	3,7	8,7	3,9
p6	2,1	1,0	2,1	1,1
p7	70,4	65,7	71,3	69,4
p8	15,2	17,0	15,3	17,9
p9	1,5	4,0	1,6	4,2

Таблица 4.5 – Статистические коэффициенты ветвления (%) основных продуктов реакции 2-метил-1,3-бутадиен+1-пропинил с начальными интермедиами i9 и i11 при экспериментальной энергии столкновения реагентов, а также в нулевом приближении (E_c , кДж/моль) с учетом изменения энергий переходных состояний

Аддукт	i9		i11	
E_c	0	43	0	43
p2	9,7	3,9	9,9	4,1
p6	2,4	1,1	2,4	1,2
p7	71,1	66,8	72,0	70,7
p8	12,6	15,3	12,7	16,1
p9	1,7	4,2	1,7	4,5

Последние изменения относительных энергий во втором канале включают в себя: повышение энергий $i11 \rightarrow p7$, $i11 \rightarrow p8$ и $i13 \rightarrow p7$ на 5 кДж/моль вдоль оси относительной энергии для уменьшения вклада ациклических продуктов p7 и p8 относительно вклада p2 и p6 (таблица 4.6):

$$6 E[i11 \rightarrow p7] := (-110+5) \text{ кДж/моль} = -105 \text{ кДж/моль};$$

$$7 E[i11 \rightarrow p8] := (-109+5) \text{ кДж/моль} = -104 \text{ кДж/моль};$$

$$8 E[i13 \rightarrow p7] := (-107+5) \text{ кДж/моль} = -102 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 4.6 – Статистические коэффициенты ветвления (%) основных продуктов реакции 2-метил-1,3-бутадиен+1-пропинил с начальными интермедиами i9 и i11 при экспериментальной энергии столкновения реагентов, а также в нулевом приближении (E_c , кДж/моль) с учетом изменения энергий переходных состояний

Аддукт	i9		i11	
	0	43	0	43
E_c	0	43	0	43
p2	14,4	5,1	14,5	5,4
p6	3,5	1,4	3,6	1,5
p7	62,0	62,2	62,8	65,8
p8	14,5	16,0	14,7	16,9
p9	2,5	5,5	2,6	5,7

4.3 Канал отрыва метила в реакции 1-пропина и 1,3-пентадиена как препятствие формированию изомеров ксилола

Расчеты электронной структуры показывают, что результат бимолекулярной реакции 1-пропинильного радикала с 1,3-пентадиеном существенно отличается от реакции с изопреном. В целом, было обнаружено 10 основных интермедиагов (i20-i29), которые связаны между собой через 16 переходных состояний. Если говорить подробнее, 1-пропинил может безбарьерно присоединиться к любому из четырех химически неэквивалентных атомов углерода двойных связей C1=C2 и C3=C4 (рисунки 4.5 и 4.6). Присоединение 1-пропина к C2 или C3 создает аддукты i20 или i24 с sp^3 -гибридизированным атомом углерода в центре. Эти структуры могут изомеризоваться путем замыкания трехчленного кольца (барьеры 71 и 67 кДж/моль) через циклические интермедиагы i21 и i25 с последующим раскрытием трехчленного кольца (барьеры 10 и 8 кДж/моль) в другой C-C позиции до резонансно-стабилизированных радикалов i22 и i26 аллильного типа. Аддукты i22 и i26 также могут быть получены путем присоединения 1-пропина к C1 и C4 1,3-пентадиена.

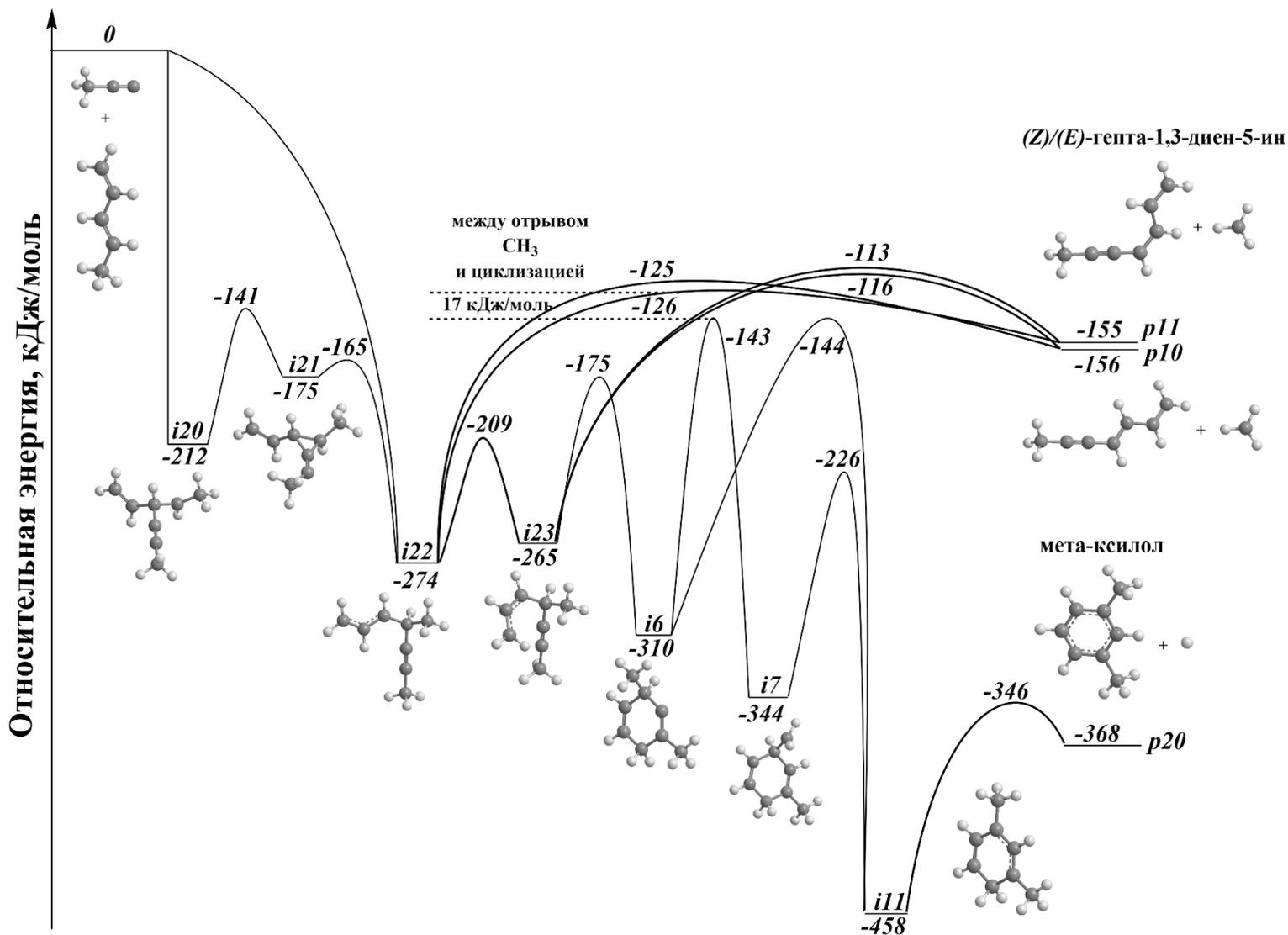


Рисунок 4.5 – Сокращенная ППЭ бимолекулярной реакции 1-пропинил+1,3-пентадиен. Уровень теории: G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии в кДж/моль. Часть I

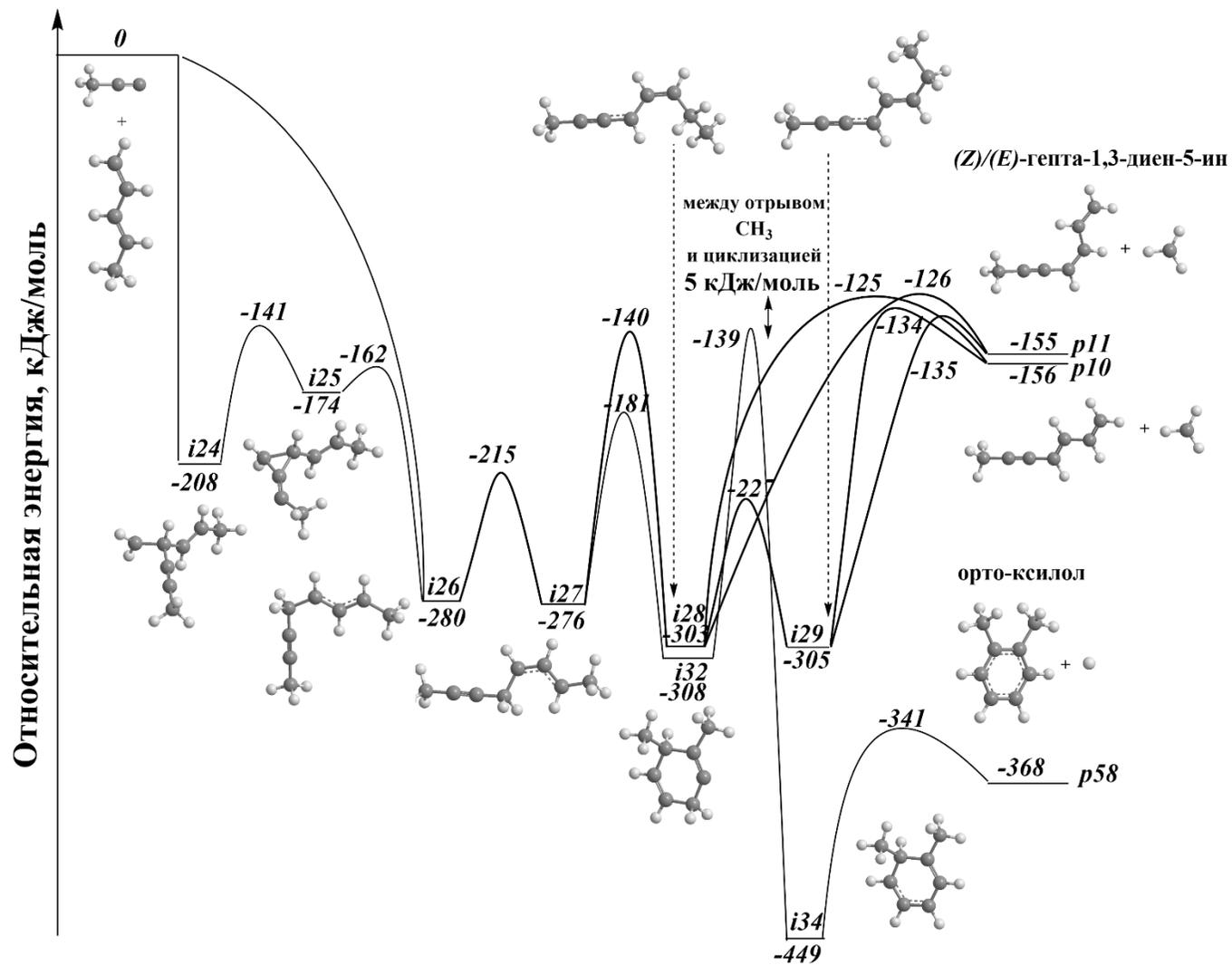


Рисунок 4.6 – Сокращенная ППЭ бимолекулярной реакции 1-пропинил+1,3-пентадиен. Уровень теории: G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p). Относительные энергии в кДж/моль. Часть II

В конечном итоге, аддукты i22 и i26 изомеризуются до i23 и i27-i29 с барьерами 65 кДж/моль для i22→i23 и i26→i27, 136 кДж/моль для i27→i28 и 76 кДж/моль для i28→i29, подвергаясь мономолекулярному распаду путем отрыва СН₃ группы через барьеры от i22 с 148 и 149 кДж/моль, от i23 с 149 и 152 кДж/моль, от i28 с 178 и 177 кДж/моль и i29 с 171 и 170 кДж/моль до (*E*)- и (*Z*)-гепта-1,3-диен-5-ина (p10 и p11) с общей экзотермичностью реакции от -140 до -156 кДж/моль. Эти энергии хорошо согласуются с экспериментальными энергиями реакции в 145±39 кДж/моль, что действительно предполагает образование ациклических продуктов p10 и p11 плюс СН₃ радикал в условиях одиночного столкновения.

Эти термодинамические результаты также согласуются со статистическими расчетами РРКМ в таблице 4.7, показывающими, что каналы отрыва СН₃ составляют до 90% от общего выхода продукта, в то время как пути отрыва H, исходящие из i24 и i26, приводят лишь к незначительным продуктам C₈H₁₀.

Таблица 4.7 – Статистические коэффициенты ветвления (%) основных продуктов реакции 1-пропинил+1,3-пентадиен с i1, i3, i8 и i11 как аддукты при экспериментальной энергии столкновения реагентов, а также в нулевом приближении (E_c, кДж/моль)

Аддукт	i20		i22		i24		i26	
	0	43	0	43	0	43	0	43
p10	25,0	25,4	25,1	25,7	28,1	23,3	28,8	24,8
p11	72,7	71,1	72,8	72,2	58,2	44,5	59,3	47,4
p20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p58	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Отличия в исходах реакции 1-пропинильного радикала с двумя изомерами C₅H₈, вероятно, является прямым следствием молекулярной структуры начальных комплексов столкновения, образующихся в этих процессах. Полученные замещенные аллильные интермедиаты восстанавливают сопряженную π-систему через β-расщепления C-H или C-C σ-связей. В системе 1-пропинил+2-метил-1,3-бутадиен преобладает разрыв C-H σ-связи с i3 и i11 как начальные интермедиаты,

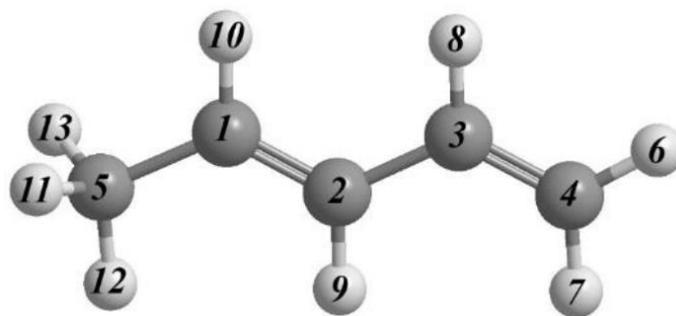
а С-С σ -связи в β -положении или отсутствуют, как в i11, или же расщепление образует термодинамически менее стабильную замещенную алленовую структуру вместе с CH_3 , если рассматривать i3.

Учитывая ППЭ 1-пропинил+1,3-пентадиена, все переходные состояния, связанные с разрывом С-С σ -связей, ниже, чем для разрыва С-Н σ -связей. Это явно указывает на доминирующие каналы отрыва CH_3 , как было установлено экспериментально. Наблюдаемое обратное рассеяние лучше всего объясняется динамическим предпочтением исходного канала присоединения по отношению к короткоживущему i22 со временем жизни 3 нс, в то время как i26 со временем жизни 161 нс необходимо преодолеть относительно высокий барьер в 136 кДж/моль на пути к i28 перед отрывом CH_3 , что привело бы к рассеянию в прямом и обратном направлении через долгоживущий интермедиат. Времена жизни аддуктов обеих реакций 1-пропинала с изомерами C_5H_8 указаны в таблице 4.8. При анализе естественных зарядов 1,3-пентадиена в таблице 4.9 заряд -0,60 на атоме С5 CH_3 группы выше по сравнению со всеми другими атомами С1-С4. Таким образом, электрофильный радикальный центр $\text{CH}_3\text{C}\dot{\text{C}}$ может притягиваться высокой электронной плотностью области С1-С5 1,3-пентадиена, предпочтительно присоединяясь к С1 с образованием i22. Стерический эффект CH_3 группы атома С5, то есть влияние пространственного объема молекул на протекание химических реакций, может быть компенсирован большим потенциалом сил притяжения из-за высокой электронной плотности. Эта картина хорошо объясняет канал быстрого отрыва CH_3 в системе 1-пропинил+1,3-пентадиен.

Таблица 4.8 – Рассчитанные времена жизни для всех аддуктов реакций 1-пропинала с 2-метил-1,3-бутадиеном и 1,3-пентадиеном

1-пропинил+2-метил-1,3-бутадиен				
Аддукт	i1	i3	i9	i11
Время жизни, нс	0,72	98,94	0,25	41,06
1-пропинил+1,3-пентадиен				
Аддукт	i20	i22	i24	i26
Время жизни, нс	0,46	3,05	0,11	160,59

Таблица 4.9 – Анализ естественных зарядов 1,3-пентадиена



Атом	Естественный заряд
C1	-0.14496
C2	-0.23605
C3	-0.20426
C4	-0.36267
C5	-0.60189
H6	0.18865
H7	0.18054
H8	0.19192
H9	0.19093
H10	0.18309
H11	0.20723
H12	0.20023
H13	0.20724
Итого	0

Анализ естественных зарядов – это метод вычисления эффективных атомных зарядов в молекуле, основанный на теории естественных связывающих орбиталей. Это один из способов получить представление о распределении электронной плотности в молекуле. Величина естественного заряда указывает на степень, с которой атом «отдает» или «принимает» электроны по сравнению с нейтральным состоянием. Отрицательный заряд означает избыток электронов, а положительный – недостаток. Для большего понимания реакционной способности молекул

распределение зарядов помогает предсказать, какие атомы будут подвержены электрофильной или нуклеофильной атаке. Атомы с большим отрицательным зарядом будут привлекать электрофилы, а с большим положительным – нуклеофилы. Атомные заряды – это концептуальные величины, которые нельзя измерить экспериментально. Они являются инструментом для интерпретации электронных свойств молекул.

Поскольку все барьеры для изомеризации и образования продукта расположены значительно ниже энергии разделенных реагентов, реакция 1-пропинильного радикала и 2-метил-1,3-бутадиена может производить ксилолы не только в высокотемпературных средах, таких как пламена горения и околозвездные оболочки богатых углеродом звезд асимптотической ветви гигантов (АВГ), но и в низкотемпературных холодных молекулярных облаках (10 К) и в богатых углеводородами атмосферах планет и их спутников, таких как Тритон и Титан. В высокотемпературных средах горения и околозвездных средах последовательные процессы изомеризации с участием атома водорода могут также преобразовывать ациклические продукты реакции, такие как p4, p5 и p7-p9, в ксилолы, тем самым усиливая общее преобразование 1-пропинильного радикала в ароматические структуры путем его присоединения к диеновой части 2-метил-1,3-бутадиена.

Эти исследования также подчеркивают необходимость исследований динамики реакций с селективностью по изомерам, поскольку смещение CH_3 группы с положения C2 (в 2-метил-1,3-бутадиене) на положение C1 (в 1,3-пентадиене) оказывает сильное влияние на результат реакции, не только фактически предотвращая ароматизацию, но и открывая выходные каналы отрыва метила. Статистические расчеты показали, что канал отрыва CH_3 составляет до 90% от общего выхода продукта, в то время как пути отрыва H, исходящие из i24 и i26, приводят лишь к незначительным продуктам C_8H_{10} .

Замена любой CH_3 группы в 1-пропинильном радикале или в 2-метил-1,3-бутадиене на алкильную группу, может привести к более сложным, дизамещенным изомерам помимо уже исследованных ксилолов в газовой фазе (рисунок 4.7), что обеспечивает путь к универсальному получению сложных ароматических

органических молекул даже при сверхнизких температурах глубокого космоса. Эти пути могут объяснить более высокие концентрации *мета/пара* по отношению к *орто*-изомерам ксилолов, обнаруженных в углеродистых хондритах Оргей и Мурчисон, а также диэтилбензола в оболочке кометы 67P/Чурюмова-Герасименко [177].

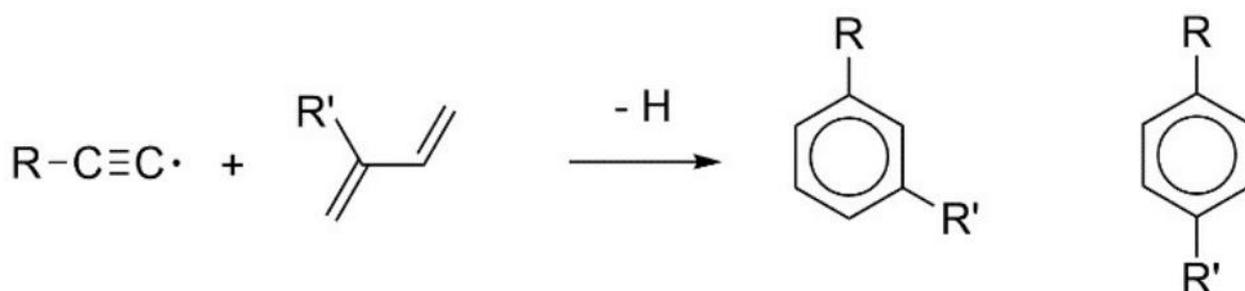


Рисунок 4.7 – Безбарьерный синтез дизамещенных бензолов в реакциях алкилированных (R – алкильная функциональная группа) радикалов этинильного типа с C2-замещенными диенами

Эти алкилзамещенные ароматические молекулы играют фундаментальную роль в сложных процессах роста молекулярной массы, как это продемонстрировано на примере метилзамещенных бензольных структурах (рисунок 4.8). Отрыв H может образовывать замещенный радикал бензильного типа, участвующий: дважды в механизме МАСА при присоединении радикала CH (сначала к радикальному центру CH_2), замыкании в новое пятичленное кольцо с последующим отрывом H ; в механизме НАСА при присоединении C_2H_2 , замыкании в новое конденсированное пятичленное кольцо с последующим отрывом H ; в механизме РАВА при присоединении пропаргильного радикала ($CH_2C\equiv CH$) и образовании нового конденсированного бензольного кольца; саморекомбинации [179], приводя к образованию аннелированных пяти- и шестичленных колец одновременно с флуореновыми структурами [180], тем самым подчеркивая значение алкилзамещенных бензольных структур в ароматической вселенной, в которой мы живем.

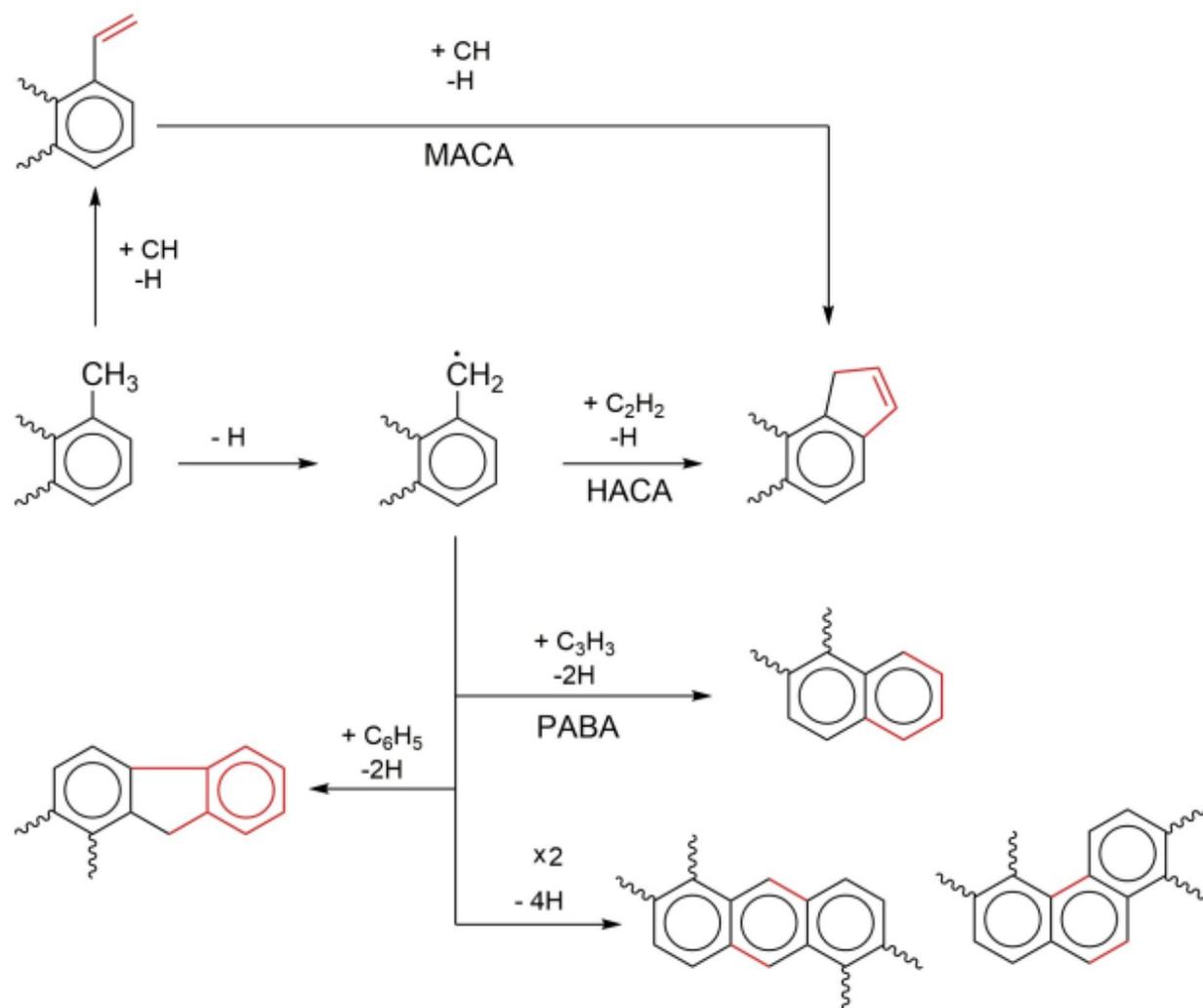


Рисунок 4.8 – Фундаментальные пути роста молекулярной массы метилзамещенных ПАУ через аннелирование пяти- и шестичленных колец, саморекомбинацию радикалов и образование флуореновых структур

Полные диаграммы ППЭ бимолекулярных систем $C_3H_3 + C_5H_8$ можно найти в статье и соответствующем файле для вспомогательной информации [78].

4.4 Выводы к главе 4

В данной главе были экспериментально и теоретически (G3(MP2,CC)//ωB97X-D/6-311G(d,p)) описаны реакции в скрещенных молекулярных пучках 1-пропина (C_3H_3) с молекулами C_5H_8 1,3-пентадиена и изопрена, которые представляют собой 1- и 2-метил-1,3-бутадиены. Расчеты электронной структуры показали, что результаты этих бимолекулярных реакций существенно отличаются друг от друга. Отличия в исходах реакции является

прямым следствием молекулярной структуры начальных комплексов столкновения, образующихся в этих процессах.

Полученные замещенные аллильные интермедиаты восстанавливают сопряженную π -систему через β -расщепления C-H или C-C σ -связей. В системе 1-пропинил+изопрен преобладает разрыв C-H σ -связи с $i3$ и $i11$ как начальные интермедиаты, а C-C σ -связи в β -положении или отсутствуют, как в $i11$, или же расщепление образует термодинамически менее стабильную замещенную алленовую структуру вместе с CH_3 , если рассматривать $i3$. Для системы 1-пропинил+1,3-пентадиен все переходные состояния, связанные с разрывом C-C σ -связей, ниже, чем для разрыва C-H σ -связей. Это явно указывает на доминирующие каналы отрыва CH_3 .

Только первая система 1-пропинил+изопрен могла вести к двум изомерам диметилбензола – *m*- и *p*-ксилолам. Динамика этой реакции обусловлена безбарьерным присоединением 1-пропинильного радикала к диеновой части 2-метил-1,3-бутадиена с последующей обширной изомеризацией путем переносов H и замыкания кольца перед мономолекулярным распадом через отрыв H, сопровождаемым ароматизацией с выделением энергии. Статистические расчеты подтвердили, что доминирует канал отрыва H, в то время как отрыв CH_3 не играет значительной роли. Хотя образование ациклических изомеров составляет до 80% от общего выхода, если система ведет себя статистически, на образование изомеров ксилола ($p1$ и $p2$) приходится до 15%. Полученные результаты обеих систем подчеркивают необходимость исследований динамики реакций с селективностью по изомерам, поскольку смещение метильной группы с положения C2 (в 2-метил-1,3-бутадиене) на положение C1 (в 1,3-пентадиене) оказывает сильное влияние на результат реакции, не только фактически предотвращая ароматизацию, но и открывая выходные каналы отрыва CH_3 . Статистические расчеты для реакции с 1,3-пентадиеном показали, что канал отрыва CH_3 составляет до 90% от общего выхода продукта, в то время как пути отрыва H приводят лишь к незначительным продуктам.

Заключение

В диссертационной работе методами *ab initio* вычислительной квантовой физической химии (CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12// ω B97X-D/6-311G(d,p) или G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p) в зависимости от размера молекулярной системы) и статистической физики (РРKM) было изучено шесть реакций в скрещенных молекулярных пучках, следующих динамике многошаговых реакций, то есть интермедиаты, времена жизни которых больше периода их вращения. Квантово-химические методы позволили найти все стационарные точки на дублетных ППЭ (оптимизация геометрий), определить и уточнить в пределах химической точности в 4 кДж/моль (5-10 кДж/моль для больших молекулярных систем) их относительные энергии, рассчитать колебательные частоты. С помощью метода статистической физики РРKM были оценены кинетические константы (константы скорости и коэффициенты ветвления продуктов).

Соответствующие дублетным ППЭ – C₅H₇, C₆H₉, C₇H₁₁, C₈H₇, C₈H₁₁ и C₉H₉, раскрывали динамику следующих реакций: метинового радикала (:CH) с 1,3-бутадиеном (CH₂–CH=CH–CH₂; C₄H₆); 1-пропинильного радикала (\cdot CCCH₃; C₃H₃) с пропеном (CH₂=CH–CH₃; C₃H₆), 2-метилпропеном ((CH₃)₂–C=CH₂; C₄H₈), 1-метил-1,3-бутадиеном (1,3-пентадиеном, CH₃–CH=CH–CH=CH₂, C₅H₈) и 2-метил-1,3-бутадиеном (изопреном, CH₂=C(CH₃)–CH=CH₂, C₅H₈); 1-бутадиинильного радикала (\cdot CCCCH, C₄H) с 1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном. Для всех шести реакций было проведен подробнейший анализ, включающий многочисленные ППЭ, не только относящиеся к основным, но и другим возможным продуктам реакции.

1 Впервые был раскрыт и исчерпывающе изучен полный механизм бимолекулярной системы C₄H₆+CH, полная ППЭ которой включает рассмотрение всех четырех изомеров C₄H₆ (1,3-бутадиена, 1,2-бутадиена, 2-бутина и 1-бутина). Для реакции 1,3-бутадиен+CH при энергии столкновения 6,2 кДж/моль циклопентадиен – первого пятичленного кольца – является доминирующим продуктом с выходом 75%, а дальнейшее снижение энергии столкновения до 0 кДж/моль оказывает лишь незначительное влияние на его выход (77%). РРKM

вычисления также показывали, что, начиная с $i1$ до $i3$, 98% $p1$ образуется через путь $i3 \rightarrow i15 \rightarrow i16 \rightarrow p1+H$, тогда как начиная с $i4$ и $i5$, выход этого пути снижается до 70%. Результат реакций резко меняется с энергией столкновения. При энергии столкновения 20,8 кДж/моль экспериментально были обнаружены только продукты $p2$ и $p3$. Не-РРКМ поведение при повышенных энергиях столкновения можно объяснить тем, что время жизни промежуточных соединений в реакциях слишком мало, чтобы произошло статистическое распределение энергии по всем колебательным степеням свободы.

2 Впервые был выявлен и подробно рассмотрен «экзотический» механизм реакций бутадиинильного радикала (C_4H) с 1,3-бутадиеном (C_4H_6) и 2-метил-1,3-бутадиеном (C_5H_8), объединяющий две ранее не связанные концепции кросс-сочетания и циклоприсоединения-ароматизации в одиночном столкновении путем образования двух новых связей $C(sp^2)-C(sp^2)$ и изгиба линейного бутадиинильного радикала из обычного состояния в 180° на $60^\circ-120^\circ$, изменяя при этом гибридизацию вовлеченных атомов углерода с sp на sp^2 . С учетом теории РРКМ фенилацетилен является одним из основных продуктов реакции бутадиинильного радикала с 1,3-бутадиеном, вносящим вклад в общий выход продуктов от 23-25% при экспериментальной энергии столкновения 23 кДж/моль до 37-39% при нулевой энергии столкновения. Пути, включающие интермедиат $i9$ с s -цис диеновой конформацией, имеют равные коэффициенты ветвления 45% и составляют более 90% образования фенилацетилена. Для бимолекулярной системы $C_4H+C_5H_8$ статистические расчеты уже показывают больший выход (по сравнению с системой $C_4H+C_4H_6$) образования обоих изомеров m - и p -толилацетилена, доминирующих в химическом механизме с коэффициентами ветвления до 70%. Включение CH_3 группы не оказывает существенного влияния на общие коэффициенты ветвления, таким образом классифицируя CH_3 группу как «наблюдателя». Динамика обеих реакций определяется безбарьерным присоединением бутадиинильного радикала к диеновой группе с последующей обширной серией изомеризаций. Она включает в себя переходы H и замыкание шестичленного кольца преимущественно через s -цис диеновые конформеры до

мономолекулярного распада с отрывом H, сопровождаемым ароматизацией до арилацетиленов и их замещенных аналогов в экзотермической реакции. Фенилацетилен и его метилзамещенные аналоги являются важными предшественниками ПАУ, так как отрывы H в C₂H и CH₃ группах приводят к ароматическим радикалам, участвующим в росте ПАУ.

3 Были впервые определены и исследованы механизмы для пяти реакций 1-пропина (C₃H₃) с молекулами пропена (C₃H₆), 1- и 2-метилпропенов (C₄H₈) и 1- и 2-метил-1,3-бутадиенов (C₅H₈). Механизмы всех реакций определялись стерическим эффектом CH₃ групп ненасыщенных углеводородов, затрудняя присоединение 1-пропина к C=C связям в реагентах C₃H₆, C₄H₈ и C₅H₈, смежным к CH₃ фрагменту, делая предпочтительным присоединение к C=C связям, удаленным от CH₃ групп. CH₃ группа 1-пропина является «наблюдателем» во всех реакциях.

Результаты РРKM расчетов для реакции 1-пропинил+пропен предполагают, что канал отрыва CH₃ с продуктом пент-1-ен-3-ином (3-метилвинилацетиленом) должен доминировать с коэффициентом ветвления, превышающим 80%. Для интерпретации экспериментального исследования нужно было объяснить механизмы выходных каналов отрыва H с выходом до 17%: в этих процессах в образованном аддукте C₆H₉ происходит либо отрыв H, либо [1,2-H]-переход от группы αCH₂ к βC с последующим отрывом H для образования продукта реакции – цис/транс-2-гексен-4-ина или цис/транс-изомеров 1,4-диметилвинилацетилена. Результаты РРKM для реакции 1-пропинил+2-метилпропен показывают, что уже доминирует канал отрыва H с коэффициентом ветвления, превышающим 70%. В образованном аддукте C₇H₁₁ происходит либо отрыв H, либо [1,2-H]-переход от CH₃ или CH₂ к центральному C с последующим отрывом H для образования основного продукта реакции – 2-метилгекс-2-ен-4-ина или 1,2,4-триметилвинилацетилена. Более того, изменение позиции метильного замещения в пропене с C2 на C1 существенно влияла на результат реакции. В ходе реакций 1-пропинил+цис/транс-2-бутен (1-метилпропен) преобладал продукт цис/транс-2-гексен-4-ин (1,4-диметилвинилацетилены) в основном канале отрыва CH₃ с

коэффициентом ветвления более, чем в 94%. Образующиеся в результате реакции метил-, диметил и триметилзамещенные винилацетилены представляют собой основные строительные блоки в механизме НАВА, приводящему к метил-, диметил- и триметилзамещенным ПАУ.

В последних двух реакциях только система 1-пропинил+изопрен могла вести к двум изомерам диметилбензола – *m*- и *p*-ксилолам. Статистические расчеты подтвердили, что доминирует канал отрыва H, в то время как отрыв CH₃ не играет значительной роли. Хотя образование ациклических изомеров составляет до 80% от общего выхода, если система ведет себя статистически, на образование изомеров ксилола (*p*1 и *p*2) приходится до 15%. Для системы 1-пропинил+1,3-пентадиен все переходные состояния, связанные с разрывом C-C σ-связей, ниже, чем для разрыва C-H σ-связей. Это явно указывает на доминирующие каналы отрыва CH₃. Полученные результаты обеих систем подчеркивают необходимость исследований динамики реакций с селективностью по изомерам, поскольку смещение CH₃ группы с положения C2 (в 2-метил-1,3-бутадиене) на положение C1 (в 1,3-пентадиене) оказывает сильное влияние на результат реакции, не только фактически предотвращая ароматизацию, но и открывая выходные каналы отрыва CH₃. Статистические расчеты для реакции с 1,3-пентадиеном показали, что канал отрыва CH₃ составляет до 90% от общего выхода продукта, в то время как пути отрыва H приводят лишь к незначительным продуктам. В метилзамещенных бензолах C-H σ-связь в CH₃ группе слабее на 100 кДж/моль по сравнению с «ароматической» C-C связью. Отрывы H в CH₃ группах приводит к образованию высокостабильных ксилильных (метилбензильных) РССР радикалов, активно участвующих в реакциях как саморекombинации, так и рекомбинации с другими радикалами, в том числе РССР.

Список литературы

- 1 Harding, M. Large-Scale Coupled-Cluster Calculations: дис. ... д-ра хим. наук / M. Harding. – 2008. – 130 p.
- 2 Friesner, R.A. Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications / R.A. Friesner // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2005. – V. 102, № 19. – P. 6648-6653.
- 3 Endres, C.P. The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS, in the Virtual Atomic and Molecular Data Centre, VAMDC / C.P. Endres, S. Schlemmer, P. Schilke, J. Stutzki, H.S.P. Müller // J. Mol. Spectrosc. – 2016. – V. 327. – P. 95-104.
- 4 Kaiser, R.I. An Aromatic Universe – A Physical Chemistry Perspective / R.I. Kaiser, N. Hansen // J. Phys. Chem. A. – 2021. – V. 125, № 18. – P. 3826-3840.
- 5 Ricks, A.M. The Infrared Spectrum of Protonated Naphthalene and its Relevance for the Unidentified Infrared Bands / A.M. Ricks, G.E. Douberly, M.A. Duncan // Astrophys. J. – 2009. – V. 702, № 1. – P. 301.
- 6 Duley, W.W. Polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon nanoparticles and the diffuse interstellar bands / W.W. Duley // Faraday Discuss. – 2006. – V. 133. – P. 415-425.
- 7 Thaddeus, P. Laboratory and astronomical identification of cyclopropenylidene, C_3H_2 / P. Thaddeus, J.M. Vrtilik, C.A. Gottlieb // Astrophys. J. Lett. – 1985. – V. 299. – P. L63-L66.
- 8 Cernicharo, J. Pure hydrocarbon cycles in TMC-1: Discovery of ethynyl cyclopropenylidene, cyclopentadiene, and indene / J. Cernicharo, M. Agúndez, C. Cabezas, B. Tercero, N. Marcelino, J.R. Pardo, P. De Vicente // Astron. Astrophys. – 2021. – V. 649. – P. L15.
- 9 Cernicharo, J. Discovery of benzyne, o- C_6H_4 , in TMC-1 with the QUIJOTE line survey / J. Cernicharo, M. Agúndez, R.I. Kaiser, C. Cabezas, B. Tercero, N. Marcelino, J.R. Pardo, P. de Vicente // Astron. Astrophys. – 2021. – V. 652. – P. L9.
- 10 Jones, B.M. Formation of benzene in the interstellar medium / B. M. Jones, F. Zhang, R. I. Kaiser, A. Jamal, A. M. Mebel, M. A. Cordiner, S. B. Charnley // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2011. – V. 108, № 2. – P. 452-457.

11 Kaiser, R.I. Gas-phase synthesis of racemic helicenes and their potential role in the enantiomeric enrichment of sugars and amino acids in meteorites / R.I. Kaiser, L. Zhao, W. Lu, M. Ahmed, M.M. Evseev, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R.K. Mohamed, F.R. Fischer, X. Li // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022. – V. 24, № 41. – P. 25077-25087.

12 McCarthy, M.C. Interstellar detection of the highly polar five-membered ring cyanocyclopentadiene / M.C. McCarthy, K.L.K. Lee, R.A. Loomis, A.M. Burkhardt, C.N. Shingledecker, S.B. Charnley, M.A. Cordiner, E. Herbst, S. Kalenskii, E.R. Willis, C. Xue, A.J. Remijan, B.A. McGuire // *Nat. Astron.* – 2021. – V. 5, № 2. – P. 176-180.

13 McGuire, B.A. Detection of the aromatic molecule benzonitrile ($c\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$) in the interstellar medium / B.A. McGuire, A.M. Burkhardt, S. Kalenskii, C.N. Shingledecker, A.J. Remijan, E. Herbst, M.C. McCarthy // *Science*. – 2018. – V. 359, № 6372. – P. 202-205.

14 Sita, M.L. Discovery of interstellar 2-cyanoindene ($2\text{-C}_9\text{H}_7\text{CN}$) in GOTHAM observations of TMC-1 / M.L. Sita, P.B. Changala, C. Xue, A.M. Burkhardt, C.N. Shingledecker, K.L.K. Lee, R.A. Loomis, E. Momjian, M.A. Siebert, D. Gupta, E. Herbst, A.J. Remijan, M.C. McCarthy, I.R. Cooke, B.A. McGuire // *Astrophys. J. Lett.* – 2022. – V. 938, № 2. – P. L12.

15 McGuire, B.A. Detection of two interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons via spectral matched filtering / B.A. McGuire, R.A. Loomis, A.M. Burkhardt, K.L.K. Lee, C.N. Shingledecker, S.B. Charnley, I.R. Cooke, M.A. Cordiner, E. Herbst, S. Kalenskii, M.A. Siebert, E.R. Willis, C. Xue, A.J. Remijan, M.C. McCarthy // *Science*. – 2021. – V. 371, № 6535. – P. 1265-1269.

16 Cernicharo, J. Discovery of two isomers of ethynyl cyclopentadiene in TMC-1: Abundances of CCH and CN derivatives of hydrocarbon cycles / J. Cernicharo, M. Agúndez, R.I. Kaiser, C. Cabezas, B. Tercero, N. Marcelino, J.R. Pardo, P. de Vicente // *Astron. Astrophys.* – 2021. – V. 655. – P. L1.

17 Loru, D. Detection of ethynylbenzene in TMC-1 and the interstellar search for 1,2-diethynylbenzene / D. Loru, C. Cabezas, J. Cernicharo, M. Schnell, A.L. Steber // *Astron. Astrophys.* – 2023. – V. 677. – P. A166.

18 Tielens, A.G. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules / A.G. Tielens // *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* – 2008. – V. 46, № 1. – P. 289-337.

19 Frenklach, M. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar envelopes / M. Frenklach, E.D. Feigelson // *Astrophys. J.* – 1989. – V. 341. – P. 372-384.

20 Joblin, C. The formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in evolved circumstellar environments / C. Joblin, A.G. Tielens, I. Cherchneff // *Eur. Astron. Soc. Publ. Ser.* – 2011. – V. 46. – P. 177-189.

21 Goettl, S.J. Molecular Mass Growth Processes to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons through Radical–Radical Reactions Exploiting Photoionization Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometry / S.J. Goettl, M. Ahmed, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *Acc. Chem. Res.* – 2025. – V. 58. – P. 2682-2694.

22 Parker, D.S. An experimental and theoretical study on the formation of 2-methylnaphthalene ($C_{11}H_{10}/C_{11}H_3D_7$) in the reactions of the para-tolyl (C_7H_7) and para-tolyl- d_7 (C_7D_7) with vinylacetylene (C_4H_4) / D.S. Parker, B.B. Dangi, R.I. Kaiser, A. Jamal, M.N. Ryazantsev, K. Morokuma, A. Korte, W. Sander // *J. Phys. Chem. A.* – 2014. – V. 118, № 15. – P. 2709-2718.

23 Medvedkov, I.A. A combined experimental and computational study on the reaction dynamics of the 1-propynyl (CH_3CC , X^2A_1)-propylene (CH_3CHCH_2 , X^1A') system: formation of 1,3-dimethylvinylacetylene ($CH_3CCCHCHCH_3$, X^1A') under single collision conditions / I.A. Medvedkov, A.A. Nikolayev, C. He, Z. Yang, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *Mol. Phys.* – 2024. – V. 122, № 7-8. – P. e2234509.

24 Lecasble, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites can be used as tracers of both pre-accretion and secondary processes / M. Lecasble, L. Remusat, J.C. Viennet, B. Laurent, S. Bernard // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2022. – V. 335. – P. 243-255.

25 Kalpana, M.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mukundpura (CM2) Chondrite / M. S. Kalpana, E.V. Babu, D. Mani, R.P. Tripathi, N. Bhandari // *Planet. Space Sci.* – 2021. – V. 198. – P. 105177.

26 Kwok, S. Mixed aromatic-aliphatic organic nanoparticles as carriers of unidentified infrared emission features / S. Kwok, Y. Zhang // *Nature*. – 2011. – V. 479, № 7371. – P. 80-83.

27 Kwok, S. The mystery of unidentified infrared emission bands / S. Kwok // *Astrophys. Space Sci.* – 2022. – V. 367, № 2. – P. 1-16.

28 Mebel, A.M. Formation mechanisms of naphthalene and indene: From the interstellar medium to combustion flames / A.M. Mebel, A. Landera, R.I. Kaiser // *J. Phys. Chem. A*. – 2017. – V. 121, № 5. – P. 901-926.

29 Parker, D.S. On the formation of nitrogen-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) in circumstellar and interstellar environments / D.S. Parker, R.I. Kaiser // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46, № 2. – P. 452-463.

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

31 Yang, T. Formation of 5- and 6-methyl-1H-indene (C₁₀H₁₀) via the reactions of the para-tolyl radical (C₇H₇) with allene (C₃H₄) and methylacetylene (C₃H₄) under single-collision conditions / T. Yang, D.S. Parker, B.B. Dangi, R.I. Kaiser, A.M. Mebel // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17, № 16. – P. 10510-10519.

32 Zhang, F. A crossed molecular beams study of the reaction of the ethynyl radical (C₂H (X²Σ⁺)) with allene (H₂CCCH₂ (X¹A₁)) / F. Zhang, S. Kim, R.I. Kaiser // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – V. 11, № 23. – P. 4707-4714.

33 Zhang, F. Crossed molecular beams study on the formation of vinylacetylene in Titan's atmosphere / F. Zhang, Y.S. Kim, R.I. Kaiser, S.P. Krishtal, A.M. Mebel // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – V. 113, № 42. – P. 11167-11173.

34 Dangi, B.B. A combined crossed beam and ab initio investigation of the gas phase reaction of dicarbon molecules (C₂; X¹Σ_g⁺/a³Π_u) with propene (C₃H₆; X¹A') : identification of the resonantly stabilized free radicals 1- and 3-vinylpropargyl / B.B. Dangi, S. Maity, R.I. Kaiser, A.M. Mebel // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – V. 117, № 46. – P. 11783-11793.

35 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. – V. 34, № 4. – P. 461-514.

36 Parker, D.S. On the formation of resonantly stabilized C_5H_3 radicals: A crossed beam and ab initio study of the reaction of ground state carbon atoms with vinylacetylene / D.S. Parker, F. Zhang, Y.S. Kim, R.I. Kaiser, A.M. Mebel // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 115, № 5. – P. 593-601.

37 Vuitton, V. Rapid association reactions at low pressure: Impact on the formation of hydrocarbons on Titan / V. Vuitton, R.V. Yelle, P. Lavvas, S.J. Klippenstein // *The Astrophysical Journal*. – 2011. – V. 744, № 1. – P. 11.

38 Zhang, F. On the formation of ortho-benzyne ($o-C_6H_4$) under single collision conditions and its role in interstellar chemistry / F. Zhang, D. Parker, Y.S. Kim, R.I. Kaiser, A.M. Mebel // *The Astrophysical Journal*. – 2011. – V. 728, № 2. – P. 141.

39 Parker, D.S. Formation of 6-Methyl-1,4-dihydronaphthalene in the Reaction of the p-Tolyl Radical with 1,3-Butadiene under Single-Collision Conditions / D.S. Parker, B.B. Dangi, R.I. Kaiser, A. Jamal, M. Ryazantsev, K. Morokuma // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – V. 118, № 51. – P. 12111-12119.

40 Lovas, F.J. Millimeter emission lines in Orion A / F.J. Lovas, D.R. Johnson, D. Buhl, L.E. Snyder // *Astrophysical Journal*. – 1976. – V. 209. – P. 770-777.

41 Hickson, K.M. Methylacetylene (CH_3CCH) and propene (C_3H_6) formation in cold dense clouds: A case of dust grain chemistry / K.M. Hickson, V. Wakelam, J.C. Loison // *Molecular Astrophysics*. – 2016. – V. 3. – P. 1-9.

42 Marcelino, N. Discovery of interstellar propylene (CH_2CHCH_3): Missing links in interstellar gas-phase chemistry / N. Marcelino, J. Cernicharo, M. Agúndez, E. Roueff, M. Gerin, J. Martín-Pintado, R. Mauersberger, C. Thum // *The Astrophysical Journal*. – 2007. – V. 665, № 2. – P. L127-L130.

43 Teanby, N.A. Titan's stratospheric C_2N_2 , C_3H_4 , and C_4H_2 abundances from Cassini/CIRS far-infrared spectra / N.A. Teanby, P.G.J. Irwin, R. de Kok, A. Jolly, B. Bézard, C.A. Nixon, S.B. Calcutt // *Icarus*. – 2009. – V. 202, № 2. – P. 620-631.

44 Agúndez, M. Discovery of interstellar ketenyl (HCCO), a surprisingly abundant radical / M. Agúndez, J. Cernicharo, M. Guélin // *Astronomy & Astrophysics*. – 2015. – V. 577. – P. L5.

45 Nixon, C.A. Detection of propene in Titan's stratosphere / C.A. Nixon, D.E. Jennings, B. Bézard, S. Vinatier, N.A. Teanby, K. Sung, T.M. Ansty, P.G.J. Irwin, N. Gorius, V. Cottini, A. Coustenis, F.M. Flasar // *The Astrophysical Journal Letters*. – 2013. – V. 776, № 1. – P. L14.

46 Cernicharo, J. Discovery of CH₂CHCCH and detection of HCCN, HC₄N, CH₃CH₂CN, and, tentatively, CH₃CH₂CCH in TMC-1 / J. Cernicharo, M. Agúndez, C. Cabezas, N. Marcelino, B. Tercero, J.R. Pardo, J.D. Gallego, F. Tercero, J.A. López-Pérez, P. de Vicente // *Astronomy & Astrophysics*. – 2021. – V. 647. – P. L2.

47 Loison, J.C. Rate constants and the H atom branching ratio of the reactions of the methylidyne CH (X²Π) radical with C₂H₂, C₂H₄, C₃H₄ (methylacetylene and allene), C₃H₆ (propene) and C₄H₈ (trans-butene) / J.C. Loison, A. Bergeat // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – V. 11, № 4. – P. 655-664.

48 Ribeiro, J.M. Reaction mechanism and product branching ratios of the CH + C₃H₆ reaction: A theoretical study / J.M. Ribeiro, A.M. Mebel // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – V. 120, № 11. – P. 1800-1812.

49 Parker, D.S. The role of isovalency in the reactions of the cyano (CN), boron monoxide (BO), silicon nitride (SiN), and ethynyl (C₂H) radicals with unsaturated hydrocarbons acetylene (C₂H₂) and ethylene (C₂H₄) / D.S. Parker, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43, № 8. – P. 2701-2713.

50 Hansen, N. Photoionization mass spectrometric studies and modeling of fuel-rich allene and propyne flames / N. Hansen, J.A. Miller, C.A. Taatjes, J. Wang, T.A. Cool, M.E. Law, P.R. Westmoreland // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2007. – V. 31, № 1. – P. 1157-1164.

51 Yang, B. Identification of combustion intermediates in isomeric fuel-rich premixed butanol-oxygen flames at low pressure / B. Yang, P. Oßwald, Y. Li, J. Wang, L. Wei, Z. Tian, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus // *Combustion and Flame*. – 2007. – V. 148, № 4. – P. 198-209.

52 Lindstedt, R.P. Benzene formation chemistry in premixed 1,3-butadiene flames / R.P. Lindstedt, G. Skevis // Symposium (International) on Combustion. – 1996. – V. 26, № 1. – P. 703-709.

53 Lockhart, J.P. An experimental and theoretical study of the thermal decomposition of C₄H₆ isomers / J.P. Lockhart, C.F. Goldsmith, J.B. Randazzo, B. Ruscic, R.S. Tranter // The Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – V. 121, № 20. – P. 3827-3850.

54 Romanzin, C. Methane photochemistry: A brief review in the frame of a new experimental program of Titan's atmosphere simulations / C. Romanzin, M.-C. Gazeau, Y. Bénilan, E. Hébrard, A. Jolly, F. Raulin, S. Boyé-Péronne, S. Douin, D. Gauyacq // Advances in Space Research. – 2005. – V. 36, № 2. – P. 258-267.

55 Gupta, H. A survey of C₄H, C₆H, and C₆H⁻ with the Green Bank Telescope / H. Gupta, C.A. Gottlieb, M.C. McCarthy, P. Thaddeus // The Astrophysical Journal. – 2009. – V. 691, № 2. – P. 1494.

56 Silva, R. H elimination and metastable lifetimes in the UV photoexcitation of diacetylene / R. Silva, W.K. Gichuhi, C. Huang, M.B. Doyle, V.V. Kislov, A.M. Mebel, A.G. Suits // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2008. – V. 105, № 35. – P. 12713-12718.

57 Hansen, N. A combined ab initio and photoionization mass spectrometric study of polyynes in fuel-rich flames / N. Hansen, S.J. Klippenstein, P.R. Westmoreland, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, J. Wang, T.A. Cool // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – V. 10, № 3. – P. 366-374.

58 Krestinin, A.V. Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis / A.V. Krestinin // Combustion and Flame. – 2000. – V. 121, № 3. – P. 513-524.

59 Doddipatla, S. Low-temperature gas-phase formation of indene in the interstellar medium / S. Doddipatla, G.R. Galimova, H. Wei, A.M. Thomas, C. He, Z. Yang, A.N. Morozov, C.N. Shingledecker, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // Science Advances. – 2021. – V. 7, № 1. – P. eabd4044.

60 Thomas, A.M. A combined experimental and computational study on the reaction dynamics of the 1-propynyl (CH₃CC)-acetylene (HCCH) system and the

formation of methyldiacetylene (CH_3CCCCH) / A.M. Thomas, L. Zhao, C. He, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2018. – V. 122, № 33. – P. 6663-6672.

61 Thomas, A.M. Combined experimental and computational study on the reaction dynamics of the 1-propynyl (CH_3CC)-1,3-butadiene ($\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$) system and the formation of toluene under single collision conditions / A.M. Thomas, C. He, L. Zhao, G.R. Galimova, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – V. 123, № 19. – P. 4104-4118.

62 He, C. Elucidating the chemical dynamics of the elementary reactions of the 1-propynyl radical (CH_3CC ; X^2A_1) with methylacetylene (H_3CCCH ; X^1A_1) and allene (H_2CCCH_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. – V. 123, № 26. – P. 5446-5462.

63 He, C. A combined experimental and computational study on the reaction dynamics of the 1-propynyl radical (CH_3CC ; X^2A_1) with ethylene (H_2CCH_2 ; X^1A_{1g}) and the formation of 1-penten-3-yne ($\text{CH}_2\text{CHCCCH}_3$; X^1A') / C. He, L. Zhao, A.M. Thomas, G.R. Galimova, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – V. 21, № 40. – P. 22308-22319.

64 Thomas, A.M. A barrierless pathway accessing the C_9H_9 and C_9H_8 potential energy surfaces via the elementary reaction of benzene with 1-propynyl / A.M. Thomas, S. Doddipatla, R.I. Kaiser, G.R. Galimova, A.M. Mebel // *Scientific Reports*. – 2019. – V. 9, № 1. – P. 17595.

65 Gratier, P. A new reference chemical composition for TMC-1 / P. Gratier, L. Majumdar, M. Ohishi, E. Roueff, J.C. Loison, K.M. Hickson, V. Wakelam // *The Astrophysical Journal Supplement Series*. – 2016. – V. 225, № 2. – P. 25.

66 Ryazantsev, M.N. Global investigation of potential energy surfaces for the pyrolysis of C_1 - C_3 hydrocarbons: Toward the development of detailed kinetic models from first principles / M.N. Ryazantsev, A. Jamal, S. Maeda, K. Morokuma // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17, № 41. – P. 27789-27805.

67 Мурга, М.С. Эволюция углеродных частиц от стадии звёзд асимптотической ветви гигантов до планетарных туманностей: наблюдения,

эксперименты, теория / М.С. Мурга // Успехи физических наук. – 2024. – Т. 194, №. 10. – С. 1017-1045.

68 Frenklach, M. Prenucleation chemistry of aromatics: a two-ring precursor? / M. Frenklach, A.M. Mebel // Proceedings of the Combustion Institute. – 2023. – V. 39. – №. 1. – P. 825-833.

69 Wenzel, G., Detection of interstellar 1-cyanopyrene: A four-ring polycyclic aromatic hydrocarbon / G. Wenzel, I.R. Cooke, P.B. Changala, E.A. Bergin, S. Zhang, A.M. Burkhardt, B.A. McGuire // Science. – 2024. – V. 386. – №. 6723. – P. 810-813.

70 McCarthy, M.C. Aromatics and Cyclic Molecules in Molecular Clouds: A New Dimension of Interstellar Organic Chemistry / M.C. McCarthy, B.A. McGuire // J. Phys. Chem. A. – 2021. – V. 125, № 16. – P. 3231-3243.

71 Zuo, H., Record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from prehistoric sediments and human activity in the Lubei plain of China / H. Zuo, Z. Tan, Y.M. Han, L. Mao, S. Zheng, Q. Zhang, S. Li // Scientific Reports. – 2025. – V. 15, № 1. – P. 7347.

72 Gerasimov, I.E. Flame Structure at Elevated Pressure Values and Reduced Reaction Mechanisms for the Combustion of CH₄/H₂ Mixtures / I.E Gerasimov, T.A. Bolshova, K.N. Osipova, A.M. Dmitriev, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov // Energies. – 2023. – V. 16, № 22. – P. 7489.

73 Drakon, A. The Influence of Biofuels Addition on Shock-Induced Ignition and Combustion of Methane–Hydrogen Mixtures / A. Drakon, A. Eremin // Fire. – 2023. – V. 6, № 12. – P. 460.

74 Кирсанова, М.С. Происхождение и перенос воды во Вселенной / М.С Кирсанова, П.В Бакланов, Е.О Васильев, А.И Васюнин, Д.З Вибе, С.А Дроздов, Т.И Ларченкова, С.Ф Лихачёв, А.В Моисеев, Я.Н Павлюченков, П.С Созинова, А.П Топчиева, И.В Третьяков, Г.С Федосеев, А.В Худченко, Н.Н Шахворостова // Успехи физических наук. – 2025. – Т. 195, № 3. – С. 294-310.

75 Metya, S. Gas-phase Synthesis of Germanium Monosulfide (GeS, X¹Σ⁺) via the Elementary Reaction of Atomic Germanium (Ge, ³P) with Hydrogen Sulfide (H₂S, X¹A₁) / S. Metya, S.J. Goettl, I.A. Medvedkov, M.O. Alves, B.R. Galvão, R.I. Kaiser // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2025. – V. 16. – P. 4780-4787.

76 Yang, Z. Low-temperature gas-phase formation of cyclopentadiene and its role in the formation of aromatics in the interstellar medium / Z. Yang, I.A. Medvedkov, S.J. Goettl, A.A. Nikolayev, A.M. Mebel, X. Li, R.I. Kaiser // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2024. – V. 121, № 51. – P. e2409933121.

77 Medvedkov, I.A. Binding the Power of Cycloaddition and Cross-Coupling in a Single Mechanism: An Unexpected Bending Journey to Radical Chemistry of Butadiynyl with Conjugated Dienes / I.A. Medvedkov, Z. Yang, A.A. Nikolayev, S.J. Goettl, A.K. Eckhardt, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2025. – V. 16. – P. 658-666.

78 Medvedkov, I.A. One Collision – Two Substituents: Gas-phase Preparation of Xylenes under Single-Collision Conditions / I.A. Medvedkov, A.A. Nikolayev, Z. Yang, S.J. Goettl, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // Angewandte Chemie. – 2024. – V. 136, № 5. – P. e202315147.

79 Medvedkov, I.A. Elucidating the chemical dynamics of the elementary reactions of the 1-propynyl radical (CH_3CC ; X^2A_1) with 2-methylpropene ($(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$; X^1A_1) / I.A. Medvedkov, A.A. Nikolayev, Z. Yang, S.J. Goettl, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – V. 26, № 7. – P. 6448-6457.

80 Goettl, S.J. Exploring the Chemical Dynamics of Phenylethynyl Radical ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CC}$; X^2A_1) Reactions with Allene (H_2CCCH_2 ; X^1A_1) and Methylacetylene (CH_3CCH ; X^1A_1) / S.J. Goettl, Z. Yang, S. Kollotzek, D. Paul, R.I. Kaiser, A. Somani, A. Portela-Gonzalez, W. Sander, A.A. Nikolayev, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // The Journal of Physical Chemistry A. – 2023. – V. 127, № 27. – P. 5723-5733.

81 Goettl, S.J. Gas-phase Study of the Elementary Reaction of the D1-Ethynyl Radical (C_2D ; $X^2\Sigma^+$) with Propylene (C_3H_6 ; X^1A') under Single-Collision Conditions / S.J. Goettl, C. He, D. Paul, A.A. Nikolayev, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // The Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – V. 126, № 11. – P. 1889-1898.

82 He, C. A Chemical Dynamics Study of the Reaction of the Methylidyne Radical (CH , $X^2\Pi$) with Dimethylacetylene (CH_3CCCH_3 , X^1A_{1g}) / C. He, K. Fujioka, A.A. Nikolayev, L. Zhao, S. Doddipatla, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R. Sun, R.I. Kaiser // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – V. 24, № 1. – P. 578.

83 Nikolayev, A.A. Theoretical Study of the Reaction of the Methylidyne Radical (CH; X²Π) with 1-Butyne (CH₃CH₂CCH; X¹A') / A.A. Nikolayev, V.N. Azyazov, R.I. Kaiser, A.M. Mebel // The Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – V. 125, № 43. – P. 9536-9547.

84 He, C. Gas-Phase Formation of C₅H₆ Isomers via the Crossed Molecular Beam Reaction of the Methylidyne Radical (CH; X²Π) with 1,2-Butadiene (CH₃CHCCH₂; X¹A') / C. He, A.A. Nikolayev, L. Zhao, A.M. Thomas, S. Doddipatla, G.R. Galimova, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // The Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – V. 125, № 1. – P. 126-138.

85 Yang, Z. On the Synthesis of the Astronomically Elusive 1-Ethynyl-3-Silacyclopropenylidene (c-SiC₄H₂) Molecule in Circumstellar Envelopes of Carbon-rich Asymptotic Giant Branch Stars and Its Potential Role in the Formation of the Silicon Tetracarbide Chain (SiC₄) / Z. Yang, S. Doddipatla, R.I. Kaiser, A.A. Nikolayev, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // The Astrophysical Journal Letters. – 2021. – V. 908, № 2. – P. L40.

86 He, C. Gas-phase Synthesis of 3-Vinylcyclopropene via the Crossed Beam Reaction of the Methylidyne Radical (CH; X²Π) with 1,3-Butadiene (CH₂CHCHCH₂; X¹A_g) / C. He, L. Zhao, S. Doddipatla, A.M. Thomas, A.A. Nikolayev, G.R. Galimova, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // ChemPhysChem. – 2020. – V. 21, № 12. – P. 1295-1309.

87 Николаев, А.А. Квантово-механические расчеты гетероатомных молекулярных соединений в твердой и газовой фазах в условиях глубокого космоса / А.А. Николаев, Л.И. Крикунова, А.А. Кузнецова, П.С. Пивоваров, Д.П. Порфирьев // Физическое образование в ВУЗах. – 2023. – Т. 29, № 1. – С. 37-41.

88 Николаев, А.А. Теоретический анализ механизмов реакций непредельных углеводородов C₄H₆ с высоко реакционным радикалом СН / А.А. Николаев, В.Н. Азязов // Физическое образование в ВУЗах. – 2021. – Т. 27, № S4. – С. 24-26.

89 Николаев, А. Квантово-химическое исследование газофазной реакции винильного радикала с молекулой триуглерода / А. Николаев, В.Н. Азязов // XXII

Всероссийская молодежная Самарская конкурс–конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы. – 2024. – С. 93-94.

90 Nikolayev, A. Gas-phase synthesis of phenylacetylene in the reaction of 1,3-butadiene with the butadiynyl radical / A. Nikolayev, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // 3d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments. – 2024. – P. 93.

91 Николаев, А. Квантово-химическое исследование газофазной реакции винильного радикала с молекулой триуглерода / А. Николаев // IX Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых». – 2024. – С. 405.

92 Николаев, А. Механизм НАVA: синтез метилзамещенных ПАУ / А. Николаев, В.Н. Аязов // 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ. – 2024. – С. 91-92.

93 Николаев, А. Образование простейших метил-замещенных циклических ароматических углеводородов в реакциях с участием 1-пропинил радикала / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // XXI Всероссийская молодежная Самарская конкурс–конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы, посвященная 300-летию РАН. – 2023. – С. 115-116.

94 Николаев, А. Теоретическое исследование диаграммы поверхности потенциальной энергии химической реакции этинил-радикала с молекулой пропена в условиях скрещенных молекулярных пучков / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ. – 2021. – С. 44-45.

95 Николаев, А. Квантово-механическое исследование механизмов химических реакций изомеров C_4H_6 с метиновым радикалом / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // Молодежная конференция по теоретической и экспериментальной физике (МКТЭФ–2021). – 2021. – С. 66.

96 Николаев, А. Изучение диаграмм поверхностей потенциальной энергии молекулярных систем C_4H_6+CH / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // XIX Всероссийский молодежный Самарский конкурс–конференция научных работ по оптике и лазерной физике. – 2021. – С. 76-82.

97 Николаев, А. Исследование поверхности потенциальной энергии реакции 1-бутина и метилидинового радикала / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель //

Международная научно–техническая конференция «Проблемы и перспективы развития двигателестроения». – 2021. – Т. 2. – С. 249-250.

98 Николаев, А. Поверхность потенциальной энергии реакции метилидинового радикала с 1,2-бутадиеном / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // XVIII Всероссийский молодежный Самарский конкурс–конференция научных работ по оптике и лазерной физике. – 2020. – С. 313-319.

99 Nikolayev, A.A. Energies and molecular parameters involved in the reaction of $\text{CH} + 1,3\text{-butadiene}$ / A.A. Nikolayev, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // The 2nd International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments. – Самара: Самарский университет, 24-31 июля 2020.

100 Николаев, А. Энергии и молекулярные параметры соединений, задействованных в реакции $\text{CH} + 1,3\text{-бутадиен}$ / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // XVII Всероссийский молодежный Самарский конкурс–конференция научных работ по оптике и лазерной физике. – 2019. – С. 331-338.

101 Николаев, А. Энергии и молекулярные параметры соединений, задействованных в реакции $\text{CH} + 1,3\text{-бутадиен}$ / А. Николаев, Г.Р. Галимова, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // XI Всероссийская научно–техническая конференция с международным участием «Процессы горения, теплообмена и экологии тепловых двигателей». – 2019. – С. 75-76.

102 Kaiser, R.I. Experimental investigation on the formation of carbon-bearing molecules in the interstellar medium via neutral-neutral reactions / R.I. Kaiser // Chemical Reviews. – 2002. – V. 102, № 5. – P. 1309-1358.

103 Eyring, H. Basic chemical kinetics / H. Eyring, S.H. Lin. – John Wiley & Sons, Inc., 1980.

104 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. – V. 147. – P. 429-478.

105 Eyring, H. The activated complex in chemical reactions / H. Eyring // The Journal of Chemical Physics. – 1935. – V. 3, № 2. – P. 107-115.

106 Rosenstock, H.M. Absolute rate theory for isolated systems and the mass spectra of polyatomic molecules / H.M. Rosenstock, M.B. Wallenstein, A.L. Wahrhaftig, H. Eyring // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1952. – V. 38, № 8. – P. 667-678.

107 Marcus, R.A. The Kinetics of the Recombination of Methyl Radicals and Iodine Atoms / R.A. Marcus, O.K. Rice // The Journal of Physical Chemistry. – 1951. – V. 55, № 6. – P. 894-908.

108 Eyring, H. Statistical Mechanics and Dynamics / H. Eyring, D. Henderson, B.J. Stover, E.M. Eyring. – Wiley–Interscience, 1964.

109 Tolman, R.C. The Principles of Statistical Mechanics / R.C. Tolman. – Oxford University Press, New York, 1938.

110 Tou, J.C. A numerical comparison of methods for computing statistical complexions of harmonic oscillators / J.C. Tou // The Journal of Physical Chemistry. – 1967. – V. 71, № 8. – P. 2721-2723.

111 Forst, W. Comparative Test of Approximations for Calculation of Energy-Level Densities / W. Forst, Z. Prášil // The Journal of Chemical Physics. – 1969. – V. 51, № 7. – P. 3006-3012.

112 Laidler, K.J. Theories of Chemical Reaction Rates / K.J. Laidler. – McGraw-Hill, New York, 1969.

113 Kislov, V.V. Photodissociation of benzene under collision-free conditions: An ab initio/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus study / V.V. Kislov, T.L. Nguyen, A.M. Mebel, S.H. Lin, S.C. Smith // The Journal of Chemical Physics. – 2004. – V. 120, № 15. – P. 7008-7017.

114 Stein, S.E. Accurate evaluation of internal energy level sums and densities including anharmonic oscillators and hindered rotors / S.E. Stein, B.S. Rabinovitch // The Journal of Chemical Physics. – 1973. – V. 58, № 6. – P. 2438-2445.

115 Miller, W.H. Tunneling corrections to unimolecular rate constants, with application to formaldehyde / W.H. Miller // Journal of the American Chemical Society. – 1979. – V. 101, № 23. – P. 6810-6814.

- 116 Mebel, A.M. Elucidating the formation of ethynylbutatrienyldiene (HCCCHCCC; X^1A') in the Taurus Molecular Cloud (TMC-1) via the gas-phase reaction of tricarbon (C_3) with the propargyl radical (C_3H_3) / A.M. Mebel, M. Agúndez, J. Cernicharo, R.I. Kaiser // *The Astrophysical Journal Letters*. – 2023. – V. 945, № 2. – P. L40.
- 117 Chai, J.-D. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections / J.-D. Chai, M. Head-Gordon // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – V. 10, № 44. – P. 6615-6620.
- 118 Becke, A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange / A.D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V. 98, № 7. – P. 5648-5652.
- 119 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. – V. 37, № 2. – P. 785-789.
- 120 Knizia, G. Simplified CCSD(T)-F12 methods: Theory and benchmarks / G. Knizia, T.B. Adler, H.J. Werner // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – V. 130, № 5. – P. 054104.
- 121 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. – V. 127, № 22. – P. 221106.
- 122 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. – V. 90, № 2. – P. 1007-1023.
- 123 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. – V. 109, № 18. – P. 7764-7776.
- 124 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. – V. 314, № 1-2. – P. 101-107.

125 Baboul, A.G. Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies / A.G. Baboul, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – V. 110, № 16. – P. 7650-7657.

126 Zhang, J. Prediction of Reaction Barriers and Thermochemical Properties with Explicitly Correlated Coupled-Cluster Methods: A Basis Set Assessment / J. Zhang, E.F. Valeev // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2012. – V. 8, № 9. – P. 3175-3186.

127 Frisch, M.J. Gaussian 09, Revision A.1 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

128 Werner, H.-J. MOLPRO, Revision 2015.1, A Package of Ab Initio Programs / H.-J. Werner, P.J. Knowles, R. Lindh, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, R.D. Amos, A. Bernhardsson. – University of Cardiff, Cardiff, UK, 2015.

129 Steinfeld, J.I. *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2nd ed. / J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, W.L. Hase. – Pearson: Upper Saddle River, NJ, 1998.

130 Robinson, P.J. *Unimolecular Reactions* / P.J. Robinson, K.A. Holbrook. – John Wiley and Sons: New York, 1972.

131 Yang, Z. Gas-phase formation of the resonantly stabilized 1-indenyl ($C_9H_7\bullet$) radical in the interstellar medium / Z. Yang, G.R. Galimova, C. He, S.J. Goettl, D. Paul,

W. Lu, M. Ahmed, A.M. Mebel, X. Li, R.I. Kaiser // *Science Advances*. – 2023. – V. 9, № 36. – P. eadi5060.

132 He, C. Exotic reaction dynamics in the gas-phase preparation of anthracene ($C_{14}H_{10}$) via spiroaromatic radical transients in the indenyl-cyclopentadienyl radical-radical reaction / C. He, R.I. Kaiser, W. Lu, M. Ahmed, Y. Reyes, S.F. Wnuk, A.M. Mebel // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – V. 145, № 5. – P. 3084-3091.

133 Norton, J.A. The Diels-Alder Diene Synthesis / J.A. Norton // *Chemical Reviews*. – 1942. – V. 31, № 2. – P. 319-523.

134 Stork, G. Cantharidin. A stereospecific total synthesis / G. Stork, E.E. Van Tamelen, L.J. Friedman, A.W. Burgstahler // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – V. 73, № 9. – P. 4501-4501.

135 Funel, J.A. Industrial applications of the Diels-Alder reaction / J.A. Funel, S. Abele // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – V. 52, № 14. – P. 3822-3863.

136 Zydziak, N. Diels-Alder Reactions for Carbon Material Synthesis and Surface Functionalization / N. Zydziak, B. Yameen, C. Barner-Kowollik // *Polymer Chemistry*. – 2013. – V. 4, № 15. – P. 4072-4086.

137 Briou, B. Trends in the Diels-Alder Reaction in Polymer Chemistry / B. Briou, B. Améduri, B. Boutevin // *Chemical Society Reviews*. – 2021. – V. 50, № 19. – P. 11055-11097.

138 Fringuelli, F. The Diels-Alder Reaction: Selected Practical Methods / F. Fringuelli, A. Taticchi. – John Wiley & Sons, 2002.

139 Miyaura, N. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds / N. Miyaura, A. Suzuki // *Chemical Reviews*. – 1995. – V. 95, № 7. – P. 2457-2483.

140 Boström, J. Expanding the Medicinal Chemistry Synthetic Toolbox / J. Boström, D.G. Brown, R.J. Young, G.M. Keserü // *Nature Reviews Drug Discovery*. – 2018. – V. 17, № 10. – P. 709-727.

141 Sonogashira, K. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines / K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara // *Tetrahedron Letters*. – 1975. – V. 16, № 50. – P. 4467-4470.

142 Stephens, R.D. The Substitution of Aryl Iodides with Cuprous Acetylides. A Synthesis of Tolanes and Heterocyclics / R.D. Stephens, C.E. Castro // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1963. – V. 28, № 12. – P. 3313-3315.

143 Bonne, D. Modulating the Reactivity of α -Isocyanoacetates: Multicomponent Synthesis of 5-Methoxyoxazoles and Furopyrrolones / D. Bonne, M. Dekhane, J. Zhu // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46, № 14. – P. 2485-2488.

144 Vasilevsky, S.F. Alkyl, Aryl, and Hetaryl Acetylenes: Highly Reactive Multifunctional Compounds (A Review) / S.F. Vasilevsky, A.A. Stepanov // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2023. – V. 93, № 10. – P. 2417-2492.

145 Silvestri, F. Acetylene-Based Materials in Organic Photovoltaics / F. Silvestri, A. Marrocchi // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2010. – V. 11, № 4. – P. 1471-1508.

146 Lam, J.W.Y. Functional Polyacetylenes / J.W.Y. Lam, B.Z. Tang // *Accounts of Chemical Research*. – 2005. – V. 38, № 9. – P. 745-754.

147 Suutarinen, A. CH abundance gradient in TMC-1 / A. Suutarinen, W.D. Geppert, J. Harju, A. Heikkilä, S. Hotzel, M. Juvela, T.J. Millar, C. Walsh, J.G.A. Wouterloot // *Astronomy & Astrophysics*. – 2011. – V. 531. – P. A121.

148 Gans, B. Photolysis of methane revisited at 121.6 nm and at 118.2 nm: quantum yields of the primary products, measured by mass spectrometry / B. Gans, S. Boyé-Péronne, M. Broquier, M. Delsaut, S. Douin, C.E. Fellows, P. Halvick, J.-C. Loison, R.R. Lucchese, D. Gauyacq // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – V. 13, № 18. – P. 8140-8152.

149 Bouwman, J. On the formation of cyclopentadiene in the $C_3H_5+C_2H_2$ reaction / J. Bouwman, A. Bodi, J. Oomens, P. Hemberger // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. – P. 20508-20514.

- 150 Agúndez, M. Aromatic cycles are widespread in cold clouds / M. Agúndez, N. Marcelino, B. Tercero, J. Cernicharo // *Astronomy & Astrophysics*. – 2023. – V. 677. – P. L13.
- 151 Sun, Y.-L. Formation of Octatetrayne (HC_8H) from the Reaction of Butadiynyl (C_4H) with Butadiyne (HC_4H) / Y.-L. Sun, W.-J. Huang, S.-H. Lee // *Chemical Physics Letters*. – 2017. – V. 690. – P. 147-152.
- 152 Gu, X. Chemical Dynamics of Triacetylene Formation and Implications to the Synthesis of Polyynes in Titan's Atmosphere / X. Gu, Y.S. Kim, R. Kaiser, A.M. Mebel, M. Liang, Y. Yung // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2009. – V. 106. – P. 16078-16083.
- 153 Glicker, S. Photochemistry of Diacetylene / S. Glicker, H. Okabe // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – V. 91, № 2. – P. 437-440.
- 154 Kaiser, R.I. Astrobiology – the final frontier in chemical reaction dynamics / R.I. Kaiser, N. Balucani // *International Journal of Astrobiology*. – 2002. – V. 1, № 1. – P. 15-23.
- 155 Stahl, F. Reactions of ethynyl radicals as a source of C_4 and C_5 hydrocarbons in Titan's atmosphere / F. Stahl, P.V.R. Schleyer, H.F. Schaefer III, R.I. Kaiser // *Planetary and Space Science*. – 2002. – V. 50, № 7-8. – P. 685-692.
- 156 Fatima, M. Millimetre and submillimetre spectroscopy of isobutene and its detection in the molecular cloud G+0.693 / M. Fatima, H.S.P. Müller, O. Zingsheim, F. Lewen, V.M. Rivilla, I. Jiménez-Serra, J. Martín-Pintado, S. Schlemmer // *Astronomy & Astrophysics*. – 2023. – V. 680. – P. A25.
- 157 Bouwman, J. Reaction Rate and Isomer-Specific Product Branching Ratios of $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_4\text{H}_8$: 1-Butene, cis-2-Butene, trans-2-Butene, and Isobutene at 79 K / J. Bouwman, M. Fournier, I.R. Sims, S.R. Leone, K.R. Wilson // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – V. 117. – P. 5093-5105.
- 158 Woon, D.E. Modeling chemical growth processes in Titan's atmosphere 2. Theoretical study of reactions between C_2H and ethene, propene, 1-butene, 2-butene, isobutene, trimethylethene, and tetramethylethene / D.E. Woon, J.-Y. Park // *Icarus*. – 2009. – V. 202. – P. 642-655.

159 Chen, G. Highly π -Extended TTF Analogues with a Conjugated Macrocyclic Enyne Core / G. Chen, L. Wang, D.W. Thompson, Y. Zhao // *Organic Letters*. – 2008. – V. 10. – P. 657-660.

160 Bao, X. 2-Activated 1,3-enynes in enantioselective synthesis / X. Bao, J. Ren, Y. Yang, X. Ye, B. Wang, H. Wang // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2020. – V. 18. – P. 7977-7986.

161 Liu, F. Diastereo- and Enantioselective Gold(I)-Catalyzed Intermolecular Tandem Cyclization/[3+3]Cycloadditions of 2-(1-Alkynyl)-2-alken-1-ones with Nitrones / F. Liu, D. Qian, L. Li, X. Zhao, J. Zhang // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – V. 49. – P. 6669-6672.

162 Wang, Z. trans-Hydroalkynylation of Internal 1,3-Enynes Enabled by Cooperative Catalysis / Z. Wang, C. Zhang, J. Wu, B. Li, A. Chrostowska, P. Karamanis, S.-Y. Liu // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – V. 145. – P. 5624-5630.

163 Dörfler, M. Novel D₃ Selective Dopaminergics Incorporating Enyne Units as Nonaromatic Catechol Bioisosteres: Synthesis, Bioactivity, and Mutagenesis Studies / M. Dörfler, N. Tschammer, K. Hamperl, H. Hübner, P. Gmeiner // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2008. – V. 51. – P. 6829-6838.

164 Balucani, N. Formation of three C₄H₃N isomers from the reaction of CN ($X^2\Sigma^+$) with allene, H₂CCCH₂ (X^1A_1), and methylacetylene, CH₃CCH (X^1A_1): a combined crossed beam and ab initio study / N. Balucani, O. Asvany, R.I. Kaiser, Y. Osamura // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2002. – V. 106, № 17. – P. 4301-4311.

165 Kirk, B.B. Molecular weight growth in Titan's atmosphere: branching pathways for the reaction of 1-propynyl radical (H₃CC≡C·) with small alkenes and alkynes / B.B. Kirk, J.D. Savee, A.J. Trevitt, D.L. Osborn, K.R. Wilson // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17, № 32. – P. 20754-20764.

166 Blake, G.A. Molecular abundances in OMC-1-The chemical composition of interstellar molecular clouds and the influence of massive star formation / G.A. Blake, E.C. Sutton, C.R. Masson, T.G. Phillips // *The Astrophysical Journal*. – 1987. – V. 315. – P. 621-645.

167 Bizzocchi, L. Propargylimine in the laboratory and in space: millimetre-wave spectroscopy and its first detection in the ISM / L. Bizzocchi, D. Prudenzeno, V.M. Rivilla, A. Pietropolli-Charmet, B.M. Giuliano, P. Caselli, J. Martín-Pintado, I. Jiménez-Serra, S. Martín, M.A. Requena-Torres, F. Rico-Villas, S. Zeng, J.-C. Guillemin // *Astronomy & Astrophysics*. – 2020. – V. 640. – P. A98.

168 Galimova, G.R. The role of methylaryl radicals in the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons: The formation of five-membered rings / G.R. Galimova, I.A. Medvedkov, A.M. Mebel // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2022. – V. 126, № 7. – P. 1233-1244.

169 Hirsch, F. The gas-phase infrared spectra of xylyl radicals / F. Hirsch, M. Flock, I. Fischer, S. Bakels, A.M. Rijs // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – V. 123, № 44. – P. 9573-9578.

170 Bruckner, R. *Organic Mechanisms: Reactions, Stereochemistry and Synthesis* / R. Bruckner, P. Wender. – Springer: Berlin, 2010.

171 Li, S.H. Theoretical prediction of rate constants for hydrogen abstraction by OH, H, O, CH₃, and HO₂ radicals from toluene / S.H. Li, J.J. Guo, R. Li, F. Wang, X.Y. Li // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – V. 120, № 20. – P. 3424-3432.

172 Xue, X.S. The essential role of bond energetics in C-H activation/functionalization / X.S. Xue, P. Ji, B. Zhou, J.P. Cheng // *Chemical Reviews*. – 2017. – V. 117, № 13. – P. 8622-8648.

173 Da Costa, I. Direct observation of the rate of H-atom formation in the thermal decomposition of Ortho-, Meta-, and Para-xylene behind shock waves between 1300 and 1800 K / I. Da Costa, R.A. Eng, A. Gebert, H. Hippler // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2000. – V. 28, № 2. – P. 1537-1543.

174 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. – V. 195. – P. 637-670.

175 Johansson, K.O. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth / K.O. Johansson, M.P. Head-Gordon, P.E.

Schrader, K.R. Wilson, H.A. Michelsen // *Science*. – 2018. – V. 361, № 6406. – P. 997-1000.

176 Lai, L. Thermochemistry and kinetics of intermolecular addition of radicals to toluene and alkylaromatics / L. Lai, W.H. Green // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – V. 123, № 14. – P. 3176-3184.

177 Hänni, N. Identification and characterization of a new ensemble of cometary organic molecules / N. Hänni, K. Altwegg, M. Combi, S.A. Fuselier, J. De Keyser, M. Rubin, S.F. Wampfler // *Nature Communications*. – 2022. – V. 13, № 1. – P. 3639.

178 Studier, M.H. Origin of organic matter in early solar system – V. Further studies of meteoritic hydrocarbons and a discussion of their origin / M.H. Studier, R. Hayatsu, E. Anders // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1972. – V. 36, № 2. – P. 189-215.

179 Kaiser, R.I. Unconventional excited-state dynamics in the concerted benzyl (C_7H_7) radical self-reaction to anthracene ($C_{14}H_{10}$) / R.I. Kaiser, L. Zhao, W. Lu, M. Ahmed, V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // *Nature Communications*. – 2022. – V. 13, № 1. – P. 786.

180 He, C. Unconventional Pathway in the Gas-phase Synthesis of 9H-Fluorene ($C_{13}H_{10}$) via the Radical-Radical Reaction of Benzyl (C_7H_7) with Phenyl (C_6H_5) / C. He, R.I. Kaiser, W. Lu, M. Ahmed, P.S. Pivovarov, O.V. Kuznetsov, M.V. Zagidullin, A.M. Mebel // *Angewandte Chemie*. – 2023. – V. 135, № 6. – P. e202216972.