

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АНТРАЦЕНА И ФЕНАНТРЕНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПОСРЕДСТВОМ УКРУПНЕНИЯ

Красноухов В.С.^{1,2}, Азязов В.Н.^{1,2}

¹Самарский филиал ФИАН, г. Самара, ukrasnoukhov@fian.smr.ru

²Самарский университет, г. Самара

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, ПАУ, горение, химическая кинетика, астрофизика, *ab initio* расчеты

Исследование механизмов реакций ароматических и резонансно-стабилизованных радикалов имеет ключевое значение для понимания процессов молекулярного роста массы, ведущих к образованию полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и углеродных наночастиц в различных астрофизических условиях, таких как молекулярные облака, околовзвездные оболочки, а также в системах горения. В данной работе представлено исследование газофазной реакции между радикалами метила ($\text{CH}_3\bullet$) и флуоренила ($\text{C}_{13}\text{H}_9\bullet$), проведенное с использованием фотоэлектронно-фотоионной корреляционной спектроскопии (PEPICO) при высоких температурах в химическом микрореакторе. Среди продуктов реакции были изомер-селективно выявлены антрацен и фенантрен, что позволило предложить два различных механизма их образования, основанных на рекомбинации радикалов и расширении пятичленных циклов, что представляет особую важность для понимания процессов роста ПАУ и формирования углеродных структур в экстремальных условиях.

Экспериментальная часть исследования проводилась научной группой профессора Р.И. Кайзера на установке Swiss Light Source (PSI, Швейцария) с использованием молекулярного пучка, связанного с резистивно нагреваемым карбидокремниевым микрореактором, и визуализации скоростного распределения (VMI) фотоэлектронно-фотоионной корреляционной спектрометрии. Реакция осуществлялась при температуре 1700 ± 100 К, где метильный радикал генерировался из ацетона, а флуоренильный радикал — из 9-бромфлуорена. Продукты реакции детектировались с помощью масс-спектрометрии, а их идентификация проводилась по кривым эффективности фотоионизации (PIE) и пороговым фотоэлектронным спектрам (ms-TPE). Для теоретического анализа механизмов реакции использовались квантово-химические расчеты на уровне G3(MP2,CC)/ωB97XD/6-311G(d,p), включая оптимизацию геометрии, частотный анализ и оценку энергий активации. Вычисления позволили построить потенциальные энергетические профили возможных путей реакции и сравнить их относительную вероятность при заданных условиях.

Теоретические расчеты показали, что фенантрен преимущественно образуется через типичный механизм рекомбинации радикалов, в котором метильный радикал присоединяется к центру радикала флуоренила в положении C9, приводя к последовательности превращений, включающей отрыв водорода, трех- и пятичленные циклические перестройки. Этот путь характеризуется относительно невысоким энергетическим барьером (~235 кДж/моль) и термодинамической устойчивостью конечного продукта. В то же время, образование антрацена происходит через менее очевидный механизм, в котором метильный радикал взаимодействует с атомом углерода C4a флуоренила. Такой нестандартный путь также включает несколько этапов, в том числе отщепление водорода, закрытие и раскрытие колец, однако его энергетический барьер (~286 кДж/моль) выше, чем у пути к фенантрену, что объясняет меньшую долю антрацена среди продуктов реакции (~17%). Экспериментально эти продукты были подтверждены с помощью анализа PIE-кривых и ms-TPE спектров, демонстрирующих соответствие эталонным спектрам антрацена и фенантрена. Наблюдение дополнительных пиков в спектрах указывает на возможное участие других изомеров, таких

как транс-/цис-1-винилаценафтилен, 1-/3-фульвенил[*a*]нафталин и 1-фульвенил[*b*]нафталин, которые также могут быть получены через водород-опосредованную изомеризацию фенантрена. Таким образом, экспериментальная и теоретическая части исследования дополняют друг друга, позволяя уточнить механизм реакции и ее роль в формировании полиароматических структур.

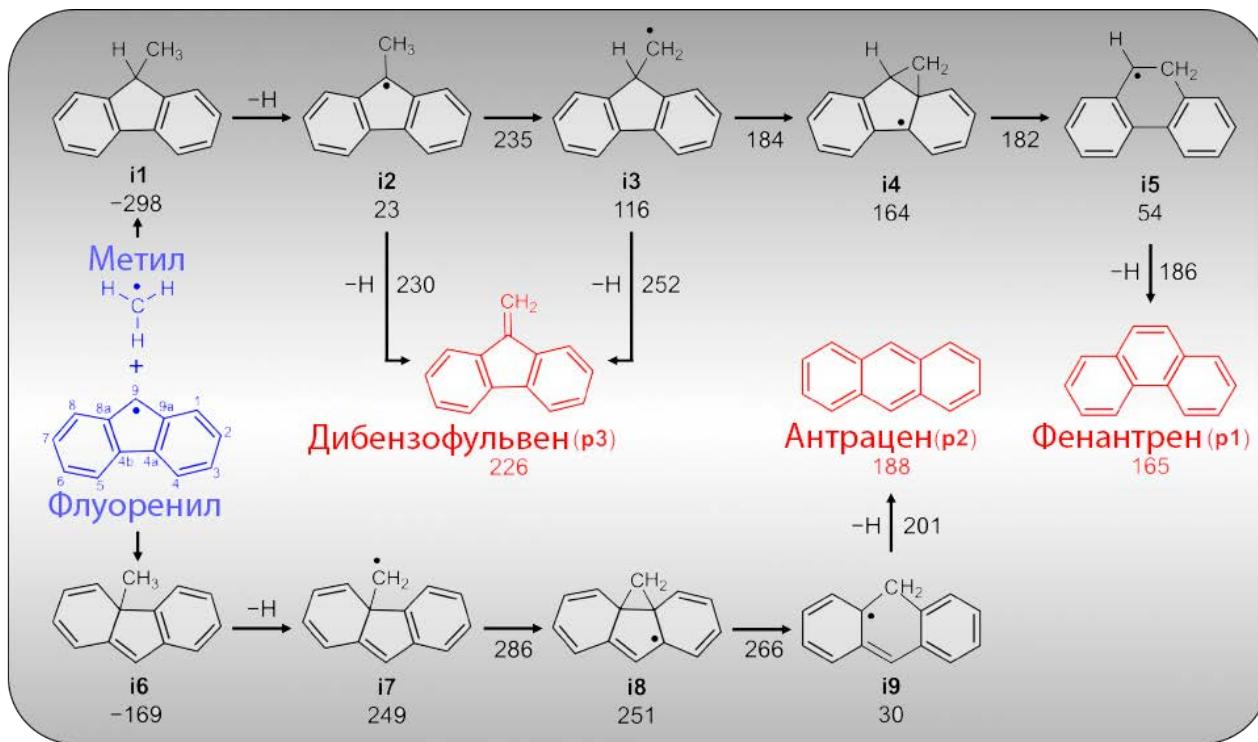


Рис. 1 – Диаграмма поверхности потенциальной энергии реакции $\text{C}_{13}\text{H}_9 + \text{CH}_3$.
Энергии представлены в кДж/моль и рассчитаны на уровне
 $\text{G3}(\text{MP2},\text{CC})/\omega\text{B97XD}/6-311\text{G}(d,p)$

Объединяя экспериментальное наблюдение и теоретическое моделирование, данная работа показала возможность реализации двух различных механизмов образования антрацена и фенантрена в результате газофазной реакции метильного и флуоренильного радикалов. Обнаружено, что помимо классического механизма рекомбинации радикалов, существует и менее ожидаемый путь, связанный с добавлением метила к участку флуоренила с малой спиновой плотностью, что раскрывает новые области в познании реакционной способности резонансно-стабилизованных радикалов. Полученные данные подтверждают важность реакций радикальной рекомбинации и расширения пятичленных колец в процессах роста ПАУ, особенно в условиях высоких температур, характерных для околозвездных оболочек и процессов горения. Эти выводы имеют значение не только для химии горения и астрохимии, но и для материаловедения, поскольку раскрывают возможности синтеза сложных ароматических соединений и наноуглеродных структур.

Список литературы

1. Mayer P. M. Threshold photoelectron study of naphthalene, anthracene, pyrrene, 1,2-dihydronaphthalene, and 9,10-dihydroanthracene / P. M. Mayer, V. Blanchet, C. Joblin // *J. Chem. Phys.* — 2011. — Т. 134. — С. 244312.
2. Sattasathuchana T. Generalized analytic approach for determination of multidimensional Franck–Condon factors: Simulated photoelectron spectra of polynuclear aromatic hydrocarbons / T. Sattasathuchana, J. S. Siegel, K. K. Baldridge // *J. Chem. Theory Comput.* — 2020. — Т. 16. — С. 4521.

Сведения об авторах

Красноухов Владислав Сергеевич, кандидат физико-математических наук, высококвалифицированный научный сотрудник ЦЛА СФ ФИАН, ассистент кафедры физики Самарского университета, область научных интересов: химия горения, астрофизика, химическая кинетика, квантово-химические расчеты.

Азязов Валерий Николаевич, доктор физико-математических наук, доцент, директор СФ ФИАН, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, область научных интересов: лазерная физика, спектроскопия, химическая кинетика, горение.

ANTHRACENE AND PHENANTHRENE FORMATION IN THE GAS PHASE VIA MOLECULAR GROWTH

V.S. Krasnoukhov^{1,2}, V.N. Azyazov^{1,2}

¹Samara Branch of LPI, Samara, Russia, vkrasnoukhov@fian.smr.ru

²Samara University, Samara, Russia

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs, combustion, chemical kinetics, astrophysics, ab initio calculations

The study of aromatic and resonance-stabilized radicals reaction mechanisms is crucial for understanding molecular mass growth processes that lead to the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonaceous nanoparticles under various astrophysical conditions, such as molecular clouds and circumstellar envelopes as well as in combustion systems. This work presents an investigation of the gas-phase reaction between the methyl radical ($\text{CH}_3\bullet$) and the fluorenyl radical ($\text{C}_{13}\text{H}_9\bullet$), carried out using photoelectron photoion coincidence spectroscopy (PEPICO) at high temperatures in a chemical microreactor. Among the reaction products, anthracene and phenanthrene were identified in an isomer-selective manner, allowing the proposal of two distinct formation mechanisms based on radical recombination and expansion of five-membered rings. These findings are of particular importance for understanding PAH growth and carbon structure formation under extreme conditions.