

СИНТЕЗ МАЛЫХ И СРЕДНИХ АЦЕНОВ, ФЕНАЦЕНОВ И ГЕЛИЦЕНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПО МЕХАНИЗМУ НАУА

Евсеев М.М.^{1,2}

¹Самарский университет, г. Самара, mihail.evseev.2011@mail.ru

²СФ ФИАН, г. Самара

Ключевые слова: поверхность потенциальной энергии, ПАУ, горение, астрохимия.

Тетрацен, хризен и [4]-гелицен, выделенные почти столетие назад, являются простейшими представителями трех ключевых классов полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) — аценов, фенаценов и гелиценов — структурных изомеров ароматических систем, различающихся линейным, зигзагообразным и орто-конденсированным расположением конденсированных бензольных колец. Эти виды привлекли значительное внимание в качестве молекулярных трассеров при распутывании основных процессов роста молекулярной массы, приводящих к образованию ПАУ в системах сгорания и в межзвездной среде (ISM) на самом фундаментальном, микроскопическом уровне. Хотя присутствие ПАУ было надежно установлено в углеродистых хондритах, таких как Альенде и Мурчисон, причем ПАУ, возможно, составляют до 20% космического углеродного бюджета, основные механизмы их образования, помимо антрацена и фенантрена в глубоком космосе и в системах сгорания, остаются в значительной степени неясными.

В настоящей работе [1] рассматривается изомер-селективный, универсальный механизм реакции, приводящий к газофазному синтезу аценов, гелиценов и фенаценов в реакциях ароматических радикалов с винилацетиленом, на примере образования простейших представителей классов ПАУ: тетрацена, хризена и [4]-гелицена. В отличие от традиционных путей синтеза ПАУ с участием НАСА, данное исследование элементарных реакций отдельных антраценильных и фенантренильных радикалов с винилацетиленом демонстрирует безбарьерные пути через первоначальное образование дальнедействующих ван-дер-ваальсовых комплексов во входных каналах с последующей изомеризацией посредством присоединения ароматического радикала с участием погруженного барьера, что приводит к резонансно стабилизированным свободным радикалам. Последующие миграции водорода, замыкание кольца и ароматизация через потерю атомарного водорода приводят к образованию простейших ПАУ посредством целенаправленного, поэтапного расширения кольца с участием промежуточных продуктов свободнорадикальной реакции. Этот путь представляет собой универсальный реакционный механизм для синтеза аценов, гелиценов и фенаценов в низкотемпературных межзвездных средах вплоть до 10 К посредством элементарных газофазных реакций арильных радикалов с винилацетиленом.

Исследование проводилось с использованием программных пакетов Gaussian 09 [2] и MOLPRO 2015 [3]. Геометрии реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний оптимизировались на уровне теории функционала плотности с использованием метода B3LYP и базисного набора 6-311G(d,p). Для уточнения электронных энергий применялась композитная расчетная схема G3(MP2, CC)//B3LYP/6-311G(d,p). На рис. 1 представлена одна из полученных поверхностей потенциальной энергии для рассмотренных реакций.

В заключение, данное теоретическое исследование дает убедительные доказательства существования единого механизма синтеза простейших ароматических аценов, фенаценов и гелиценов. Поскольку все исследованные реакции являются безбарьерными и экзоэргическими, эти элементарные реакции могут также способствовать образованию ПАУ

в холодных молекулярных облаках, таких как молекулярное облако Тельца - 1 (ТМС-1) при температурах до 10 К, таким образом, обеспечивая до сих пор неуловимый процесс роста молекулярной массы при низкой температуре для сложных ПАУ, несущих четыре шестичленных кольца.

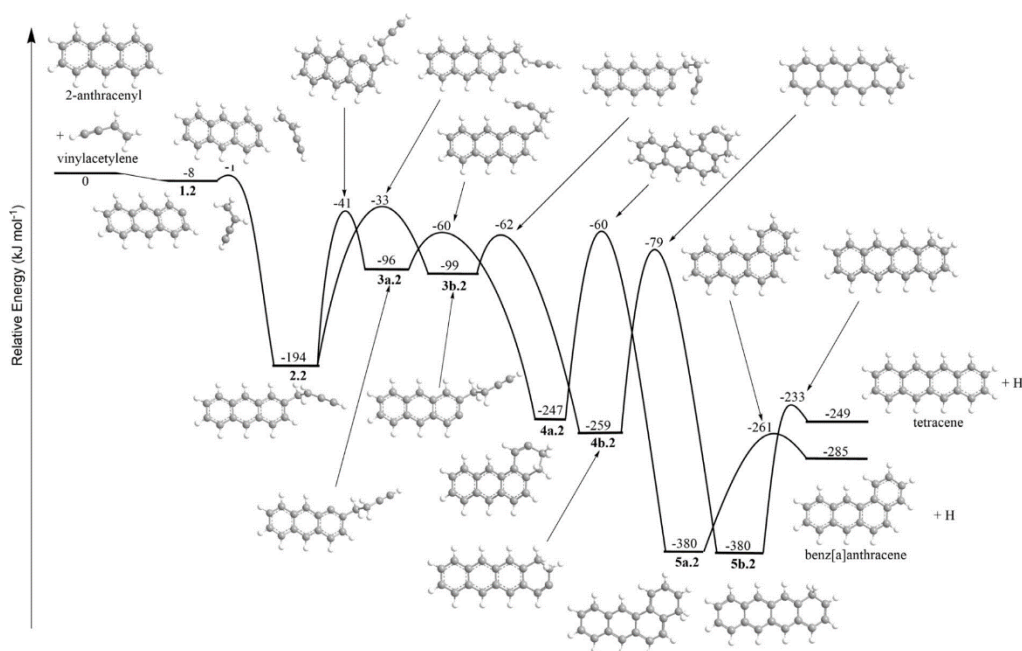


Рис. 1 – Поверхность потенциальной энергии реакции.

Список литературы

1. Zhao L. et al. A unified mechanism on the formation of acenes, helicenes, and phenacenes in the gas phase // *Angewandte Chemie*. – 2020. – Т. 132. – №. 10. – С. 4080-4087.
2. Frisch M., Clemente F. MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G // Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, HP Hratchian, AF Izmaylov, J. Bloino and G. Zhe, Gaussian. – 2009. – Т. 9.
3. Werner H. J. et al. MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs // University of Cardiff Chemistry Consultants (UC3): Cardiff, Wales, UK. – 2015.

Сведения об авторах

Евсеев М.М., аспирант ФИАН. Область научных интересов: квантовая химия, горение, кинетика, полициклические ароматические углеводороды, ПАУ, астрохимия.

GAS-PHASE SYNTHESIS OF SMALL AND MEDIUM ACENES, PHENACENES AND HELICENES BY THE HAVA MECHANISM

M.M. Evseev¹

¹ Samara Branch of LPI, Samara, Russia, mihail.evseev.2011@mail.ru

Keywords: potential energy surface, PAH, combustion, astrochemistry.

A unified low-temperature reaction mechanism on the formation of acenes, phenacenes, and helicenes—polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) that are distinct via the linear, zigzag, and ortho-condensed arrangements of fused benzene rings—is revealed. This mechanism is mediated through a barrierless, vinylacetylene mediated gas-phase chemistry utilizing tetracene, [4]phenacene, and [4]helicene as benchmarks contesting established ideas that molecular mass growth processes to PAHs transpire at elevated temperatures. This mechanism opens up an isomer-selective route to aromatic structures involving submerged reaction barriers, resonantly stabilized free-radical intermediates, and systematic ring annulation potentially yielding molecular wires along with racemic mixtures of helicenes in deep space.