

## ФОРМИРОВАНИЕ ДВУХКОЛЬЦЕВЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ РЕКОМБИНАЦИИ БЕНЗИЛ И ПРОПАРГИЛ РАДИКАЛОВ В УСЛОВИЯХ ОКОЛОЗВЕЗДНЫХ ОБОЛОЧЕК ЗВЕЗД АСИМПТОТИЧЕСКОЙ ВЕТВИ ГИГАНТОВ

© 2022 г. В. С. Красноухов<sup>1, 2, \*</sup>, П. С. Пивоваров<sup>2</sup>, М. В. Загидуллин<sup>1</sup>,  
В. Н. Аязов<sup>1</sup>, А. М. Мебель<sup>3</sup>, А. Н. Морозов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Самарский филиал Физического института им П.Н. Лебедева РАН, Самара, 443011, Россия

<sup>2</sup> Самарский университет, Самара, 443086, Россия

<sup>3</sup> Кафедра химии и биохимии, Международный университет Флориды, Майами, Флорида 33199, США

\*E-mail: vkrasnoukhov@fian.smr.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 26.05.2022 г.

Принята к публикации 21.06.2022 г.

Механизмы и кинетика образования двухкольцевых полициклических ароматических углеводородов при рекомбинации радикалов бензила ( $C_7H_7$ ) и пропаргила ( $C_3H_3$ ) в условиях околозвездных оболочек богатых углеродом звезд асимптотической ветви гигантов, а также их горения уточнены на основе высокоточных методов квантовой химии и развитой теории переходного состояния. На основе построенных диаграмм поверхности потенциальных энергий и расчетных зависимостей кинетических констант процессов от температуры и давления выявлены реакционные пути и их относительные вклады в состав конечных продуктов. Показано, что в условиях околозвездных оболочек звезд асимптотической ветви гигантов стабилизации начальных комплексов  $C_{10}H_{10}$ , в отличие от пламени горения, не происходит, что способствует росту выхода двуциклических продуктов реакции.

**Ключевые слова:** рекомбинация, радикал,  $C_7H_7$ ,  $C_3H_3$ , полициклический ароматический углеводород, ПАУ, оболочка звезды, асимптотическая ветвь гигантов

**DOI:** 10.31857/S0004629922090079

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) — органические молекулы, состоящие из конденсированных бензольных колец, вместе с их (де)гидрированными [1], алкилированными [2, 3], протонированными [4, 5] и ионизированными [6] производными считаются присутствующими повсюду в межзвездном пространстве и в околозвездных оболочках. При этом до 20% углеродного баланса в нашей Галактике приписывается как раз молекулам этого класса [1, 7–9]. Также была выдвинута гипотеза, что они представляют собой недостающее звено между малыми молекулами углерода и углеродсодержащими наночастицами [10, 11]. Некоторые из наблюдаемых диффузионных межзвездных полос [1, 2, 4, 5, 12, 13], которые представляют собой дискретные полосы поглощения, наложенные на кривую межзвездного поглощения в диапазоне от ~ 400 нм (видимая область) до 1.2 мкм (ближняя инфракрасная область), а также неидентифицирован-

ные полосы инфракрасного излучения в диапазоне 3–14 мкм [10, 14, 15], могут быть приписаны ПАУ. Наиболее прямым свидетельством существования ПАУ в межзвездном пространстве является их обнаружение в углеродистых хондритах, таких как Murchison, Allende и Orgueil [16–19], где изотопный анализ  $^{13}C/^{12}C$  и D/H подтверждает их околозвездное происхождение [18], а также в кометах [20] и марсианских метеоритах [21]. Недавно ароматическая молекула бензонитрил ( $C_6H_5CN$ ) была идентифицирована в молекулярном облаке ТМС-1 [22].

Предполагается, что ПАУ образуются в результате роста из небольших ароматических молекул, таких как бензол и толуол, например, в оболочках богатых углеродом звезд асимптотической ветви гигантов (АВГ) и планетарных туманностях [23, 24], через процессы роста молекулярной массы. Механизм “отрыв водорода — присоединение углерода (НАСА)” [25–28], заимствованный из кинетической теории образо-

вания и роста ПАУ на Земле, при горении углеводородного топлива [26, 29–34], был первоначально привлечен для предсказания содержания ПАУ в оболочках звезд [25, 27]. В последнее время [9] на основе экспериментальных и расчетных данных был предложен целый ряд новых реакционных путей, ведущих к укрупнению ПАУ в космических условиях. В отличие от НАСА, где к фенилу последовательно присоединяются две молекулы ацетилен, прежде чем образуется двухкольцевой ПАУ, в новом механизме [23] “отрыв водорода – присоединение винилацетилена” (НАВА) для этого достаточно одного столкновения с молекулой винилацетилена  $C_4H_4$ . В обзоре Кайзера и Хансена [9], кроме НАСА и НАВА, детально описываются известные к настоящему времени механизмы роста ПАУ “добавление фенила–дегидроциклизация” [35] (РАС), “радикал–радикальные реакции” [36] (RRR), “добавление метилидина–циклизация–ароматизация” [37] (МАСА). Поиски новых реакционных путей, ведущих к росту молекулярной массы ПАУ, продолжают вестись во многих лабораториях мира. В работе Френкляха и Фейгельсона [25] отмечается, что результаты по моделированию выхода ПАУ в оболочке звезд АВГ весьма чувствительны к большому числу химических и астрофизических параметров, значения которых в большинстве случаев только грубо оцениваются. Эта проблема решается, в том числе, за счет разработки кинетических схем, учитывающих наиболее важные и значительные реакционные пути, ведущие к формированию и росту ПАУ, а также нахождения точных значений кинетических констант вовлеченных элементарных процессов.

Особую роль в процессах роста ПАУ могут играть метилзамещенные и, в более общем случае, алкилированные ПАУ, молекулой-прототипом которых является толуол. В высокотемпературных средах, например, в околозвездных оболочках или при горении, они могут образовываться в результате процессов метилирования/алкилирования, т.е. в результате реакций преодоления  $CH_3$ /алкил-радикала на H, которые требуют значительных барьеров [38–42]. Бензил радикал образуется из толуола путем отрыва атома H от метильной группы.

В данной работе рассматривается один из возможных путей образования ПАУ в реакции комбинации бензил ( $C_7H_7$ ) и пропаргил ( $C_3H_3$ ) радикалов, являющейся потенциально важной стадией образования второго ароматического кольца. По аналогии с реакцией  $C_3H_5 + C_3H_3$ , ведущей к образованию бензола, нафталин может образовываться в реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  и последующих реакциях, как предложено Колкетом и Сири [43], а затем Мариновым и соавт. [44]. Механизм реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  ранее изучался в рабо-

те Мацуги и Миёси методами квантовой химии и теоретической химической кинетики [45]. Принимая во внимание последние достижения в развитии теории переходного состояния, механизм и кинетика этой важной реакции заслуживают нового рассмотрения, направленного на уточнение значений констант скоростей реакционных каналов, ведущих к различным продуктам, и их относительных выходов в зависимости от температуры и давления. В данном исследовании константы скорости реакции радикалов бензила и пропаргила, зависящие от температуры и давления, рассчитывались методом Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса и основного кинетического уравнения (РПКМ–ОУ), тогда как константы скорости в пределе высокого давления для безбарьерных входных и выходных каналов, соответственно, оценивались с использованием теории переходного состояния с варьируемой координатой реакции (VRC–TST) и теории фазового пространства. Уточненные константы будут полезны при построении более надежных кинетических моделей образования нафталина и роста ПАУ как в астрохимии, так и в химии горения.

## 2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

### 2.1. Расчет поверхности потенциальной энергии

Были применены *ab initio* расчеты для исследования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции бензил + пропаргил. На первом этапе были оптимизированы геометрии реагентов, продуктов, всех локальных минимумов  $C_{10}H_{10}$  и переходных состояний с использованием метода теории функционала плотности (ТФП) V3LYP [46–48] с базисным набором 6-311G\*\*. Частоты колебаний и энергия нулевых колебаний (ZPE) рассчитывались с использованием того же уровня теории. Окончательное уточнение одноатомных энергий было выполнено в рамках подхода модельной химии [49–51] G3(MP2,CC), где общая энергия рассчитывается как

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

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

Механизм реакции включает несколько бирадикальных соединений (синглетов с открытыми оболочками), для которых оптимизация геомет-

рии и расчеты частот колебаний выполнены с использованием неограниченного подхода UB3LYP/6-311G\*\*, а полные энергии уточнены в рамках композитного триплет-синглетно-щелевого метода [45, 52]:

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

где  $E^T[G3(MP2,CC)]$  – энергия G3(MP2,CC) триплетного состояния без ZPE при оптимизированной геометрии с открытой оболочкой,  $\Delta E^{S-T}(CASPT2(10,10)/cc-pVTZ)$  – разница энергий синглетного и триплетного состояний, рассчитанная с использованием многоконфигурационного метода теории возмущений второго порядка CASPT2 [53, 54] с активным пространством, состоящим из 10 электронов, распределенных по 10 орбиталям и с базисом cc-pVTZ [55],  $ZPE^S$  – ZPE синглетного состояния. Расчеты электронной структуры проведены с использованием пакетов программ Gaussian 09 [56] и Molpro 2015 [57].

## 2.2. Кинетические расчеты

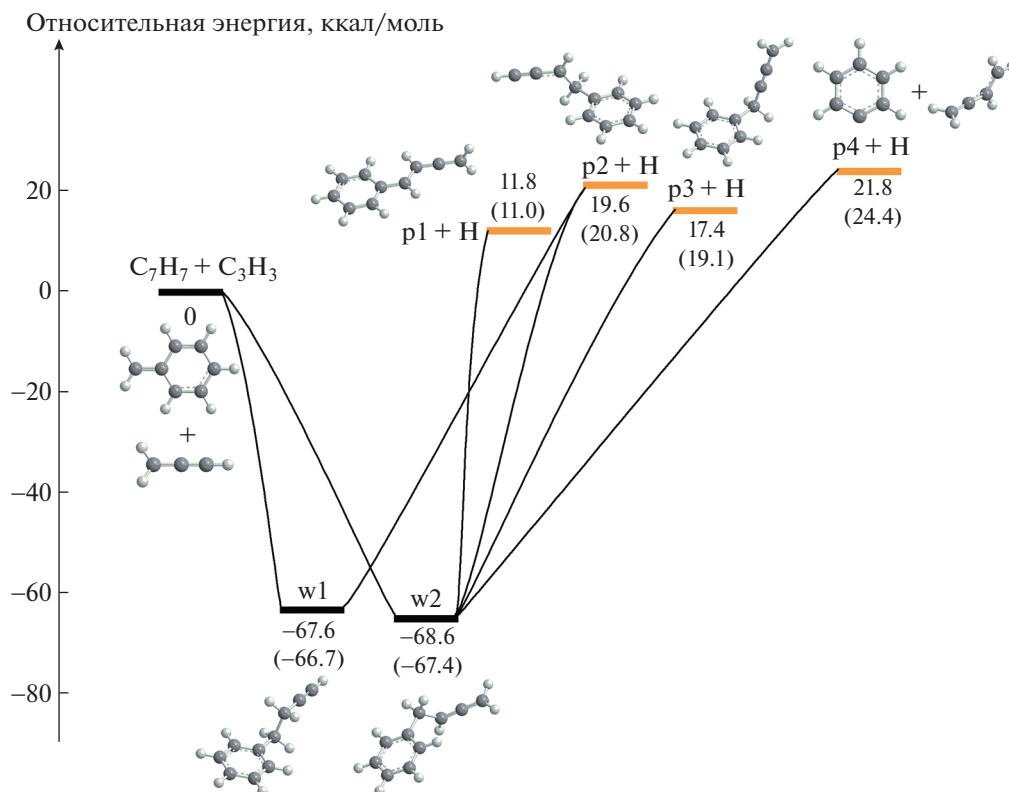
Рассчитанные относительные энергии реагентов, продуктов, промежуточных и переходных состояний на ППЭ реакции и их молекулярные параметры в дальнейшем использовали в статистических расчетах констант скорости реакции и коэффициентов ветвления продуктов. В частности, константы скорости, зависящие от энергии и углового момента ( $E, J$ -разрешенные), оценивались в рамках теории РРKM [58]. Модель гармонического осциллятора – жесткого ротора (RRHO) использовалась для вычисления количества состояний для переходных состояний и плотностей состояний для соответствующих локальных минимумов. В расчетах переходного состояния применялась туннельная поправка Экарта [59]. Функции распределения внутренних роторов рассматривались в рамках приближения заторможенного ротора, где потенциалы внутреннего вращения были взяты из расчетов UB3LYP/6-311G\*\* Мацуги и Миёси [45]. Константа скорости, разрешенная по  $E, J$  для начальной безбарьерной ассоциации бензил и пропаргил радикалов, была рассчитана с использованием теории переходного состояния с варьируемой координатой реакции (VRC-TST) [60–62]. Для многочисленных безбарьерных реакций диссоциации, приводящих к различным продуктам  $C_{10}H_9 + H$  и  $C_6H_5 + C_4H_5$ , теория фазового пространства [63] была использована для оценки  $E, J$ -разрешенных констант скорости их обратных реакций бимолекулярной ассоциации в пределе высокого давления (ВД). Показатели степени и префакторы для потенциалов в расчетах теории фазового про-

странства были подобраны так, чтобы константы скорости при ВД соответствовали константам скорости наиболее схожих аналогичных реакций-прототипов, оцененных в работе Клиппенштейна и др. [64], а также в нашей предыдущей публикации [65], в рамках наиболее точных VRC-TST расчетов. Выбор реакции-прототипа для каждого конкретного случая обсуждается ниже.

Зависимые от  $T$  и  $p$  (температуры и давления) феноменологические константы скорости были рассчитаны с использованием подхода одномерного основного кинетического уравнения [66] (ОУ), реализованного в пакете MESS [67]. Параметры Леннарда-Джонса,  $(\epsilon/\text{см}^{-1}, \sigma/\text{Å}) = (390, 4.46)$ , и столкновительной передачи энергии,  $n = 0.62$ ,  $\alpha_{300} = 424 \text{ см}^{-1}$ , для расчетов ОУ были взяты из предыдущего исследования систем [68]  $C_9H_x/Ag$  и использовались в “экспоненциально убывающей” [69] модели столкновительной передачи энергии для температурной зависимости параметра разброса  $\alpha$  деактивирующей части функции передачи энергии  $\alpha(T) = \alpha_{300}(T/300 \text{ K})^n$ .

## 2.3. VRC-TST расчеты

Теория VRC-TST [60–62] была применена для исследования входных каналов реакции бензил + пропаргил. В этом методе используется такое приближение, что внутримолекулярные степени свободы взаимодействующих фрагментов не активны в реакции рекомбинации. Поэтому реактивный поток определяется межмолекулярными модами взаимодействующих фрагментов, тогда как внутривфрагментарные моды сохраняются. Реакционный поток оценивается путем вариационной оптимизации числа состояний в классическом фазовом пространстве, определяемом поверхностью раздела между взаимодействующими фрагментами [61]. Взаимодействующие комплексы со случайной ориентацией на поверхности раздела были получены с использованием структур, не изменяющих свои геометрические свойства при взаимодействии с молекулами (“жесткие” структуры), бензила и пропаргила, рассчитанные для минимального энергетического пути (МЭП) на разделяющей поверхности. Использование в расчетах “жестких” структур подтверждается приближением “сохраняющихся” мод. Оптимизация структур МЭП для входных каналов реакции бензил + пропаргил проводилась на уровне теории CASSCF [70] (12e,12o)/DZP [71, 72] с уравновешенным усреднением состояния волновой функции по двум нижним дублетам. МЭП сканировался путем фиксирования соответствующего расстояния C–C, в то время как другие степени свободы были оптимизированы. Активное пространство (12e,12o) включало  $\pi$ -системы как пропаргила, так и бензила, а также электроны,



**Рис. 1.** Диаграмма потенциальной энергии для начальных каналов реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$ . Все относительные энергии указаны в ккал/моль по отношению к реагентам. Значения в скобках представлены для сравнения с работой Мацуги и Миёси [37].

участвующие в разрыве/образовании связи. Для сходимости интегралов фазового пространства для каждой точки, разделяющей поверхности с помощью одноточечных расчетов на уровне CASPT2(12e,12o)/cc-pVDZ, были оценены энергии около 5000 конформаций “жестких” бензил + пропаргил комплексов. Вычисленная энергия была дополнительно уточнена с помощью специальных одномерных поправок на полный базисный набор (ПБН) следующим образом:

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

где  $E_{\text{жесткий}}$  – энергия одиночной точки CASPT2(12e,12o)/cc-pVDZ структуры на разделяющей поверхности, состоящей из взаимодействующих “жестких” фрагментов. Поправка ПБН рассчитывалась с использованием энергий CASPT2(12e,12o)/cc-pVnZ [53, 54] ( $n = D, T, Q$ ) “жестких” МЭП-структур:

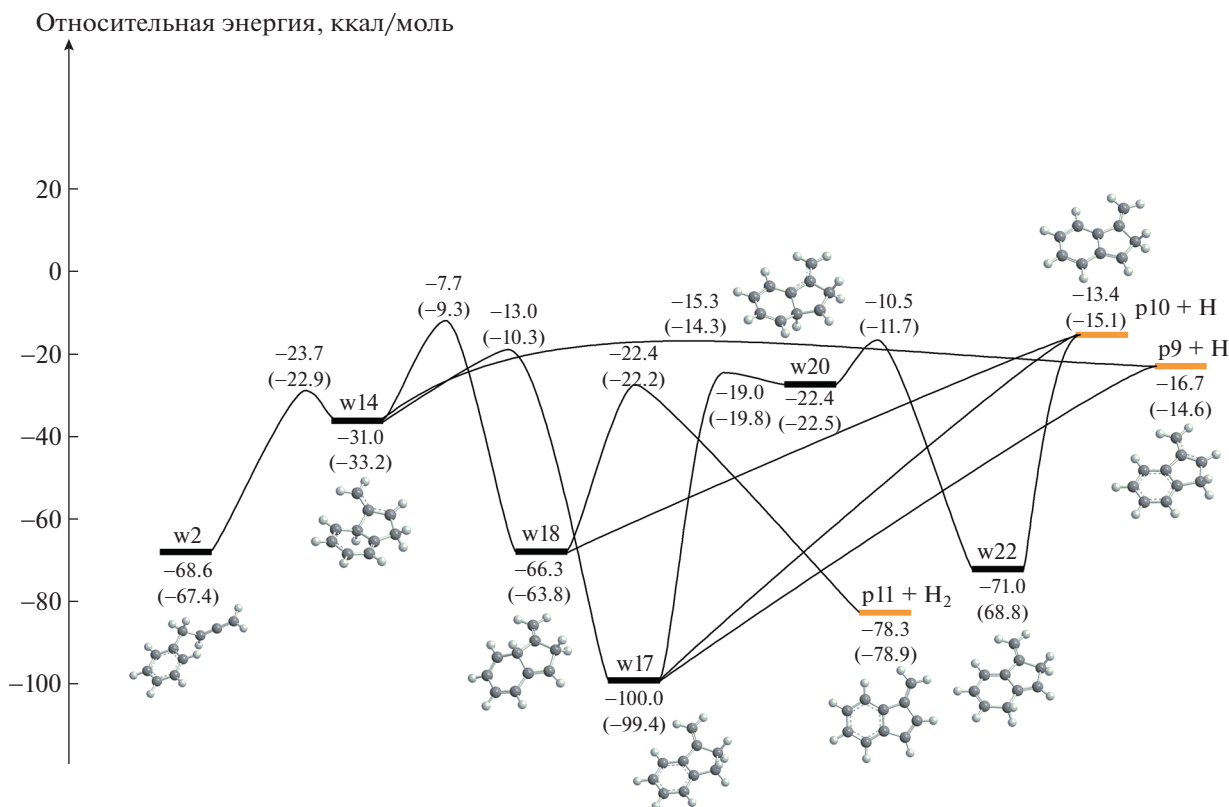
$$\begin{aligned} \Delta E[\text{ПБН}] = & E_{\text{жесткий}}[\text{CASPT2/cc-pVQZ}] - \\ & - E_{\text{жесткий}}[\text{CASPT2/cc-pVDZ}] + \\ & + 0.69377(E_{\text{жесткий}}[\text{CASPT2/cc-pVQZ}] - \\ & - E_{\text{жесткий}}[\text{CASPT2/cc-pVTZ}]). \end{aligned}$$

Поправки вычислялись в явном виде только для структур МЭП, а их зависимость от расстояния, соответствующего образующейся связи C–C, интерполировалась с помощью сплайнов.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Поверхность потенциальной энергии

Рисунки 1–5 иллюстрируют построенные диаграммы потенциальной энергии, показывающие относительные энергии локальных минимумов, переходных состояний и продуктов по отношению к реагентам  $C_7H_7 + C_3H_3$ , а также их трехмерную геометрию. Вычисленные здесь энергии приведены вместе со значениями, полученными в предыдущем исследовании Мацуги и Миёси [45] на уровне CBS-QB3 для структур с закрытой оболочкой и с использованием композитного триплет-синглетно-щелевого метода для синглетов с открытой оболочкой. Видно, что относительные энергии, полученные в настоящей работе, весьма близки к тем, о которых сообщают Мацуги и Миёси [45], причем различия не превышают 3 ккал/моль, а в большинстве случаев находятся в пределах 1–2 ккал/моль.

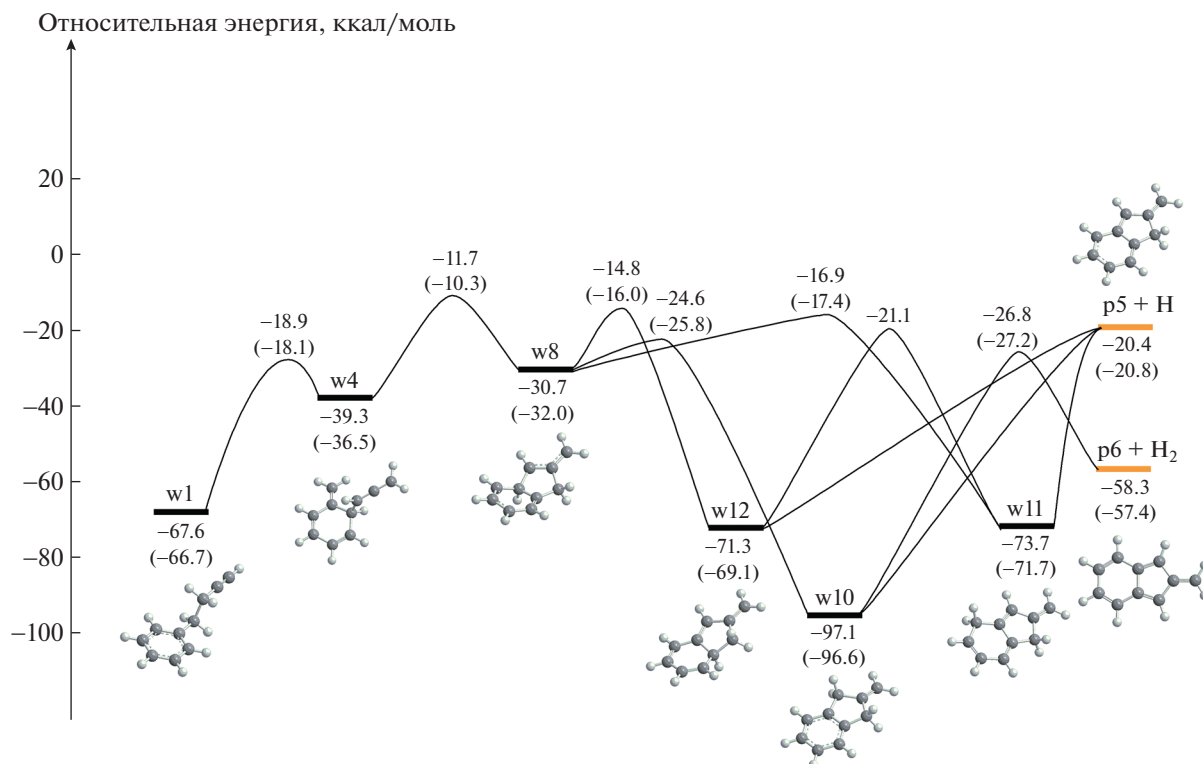


**Рис. 2.** Диаграмма потенциальной энергии каналов реакций изомеризации и разложения начального интермедиата w2. Все относительные энергии указаны в ккал/моль по отношению к реагентам  $C_7H_7 + C_3H_3$ . Значения в скобках представлены для сравнения с работой Мацуги и Миёси [37].

Во входном канале, в зависимости от того, присоединяется ли пропаргил к внекольцевой группе  $CH_2$  бензила своим  $CH_2$ - или  $CH$ -концом, могут образовываться два разных начальных комплекса: 3-бутинилбензол (w1) или 2,3-бутадиенилбензол (w2), соответственно, см. рис. 1. Эта часть диаграммы потенциальной энергии показывает наиболее короткие реакционные пути, в которых за первоначальным образованием связи сразу следует разрыв другой связи  $C-N$  или  $C-C$ , приводящий к продуктам p1–p4. Все эти каналы являются эндотермическими. Наименее эндотермическим из них является образование 1-фенил-2,3-бутадиенил радикала (p1) + H, лежащего на 11.8 ккал/моль выше реагентов. Другие продукты с потерей H включают 1-бензилпропаргил (p2) и 1-бензилалленил (p3) с более высокой относительной энергией 19.6 и 17.4 ккал/моль соответственно. Продукт фенил (p4) + *i*- $C_4H_5$ , образующийся при разрыве внешней связи  $C-C$  рядом с кольцом, имеет самую высокую относительную энергию 21.8 ккал/моль. Хотя продукты p1–p4 не являются энергетически выгодными, ведущие к ним каналы предпочтительны с точки зрения энтропии, что увеличивает вероятность их образования при высоких температурах. Данное заклю-

чение проверяется, в частности, путем расчета полных энтропий продуктов p3 и p4 при 1000 К (176.57 и 213.29 Кал/Моль/К соответственно) в сравнении с, например, энтропией переходного состояния  $w14 \rightarrow p9 + H$  (163.17 Кал/Моль/К). Количественно подтверждается, что энтропии реакций безбарьерного распада, как правило, выше, чем энтропии активации реакций, идущих через переходные состояния.

Далее мы рассматриваем энергетически выгодные каналы, ведущие к метиленинданил радикалам (p5, p9 и p10) + H и метиленинденам (p6 и p11) +  $H_2$ . Пути к p9, p10 и p11, начинающиеся с w2, показаны на рис. 2. Боковая цепь в w2 может замкнуться в пятичленное кольцо с группой  $CH_2$  вне кольца, образуя w14, с которого может оторваться атом водорода с переходом к p9, 1-метилен-2-инданил радикалу, лежащему на 16.7 ккал/моль ниже исходных реагентов. Вышнее по энергии переходное состояние по пути  $w2 \rightarrow w14 \rightarrow p9 + H$  находится на 15.3 ккал/моль ниже реагентов. Альтернативно, w14 может изомеризоваться в w17 за счет 1,3-H миграции в пятичленном кольце, а w17 может потерять атом H из двух разных положений с образованием p9 или



**Рис. 3.** Диаграмма потенциальной энергии каналов реакций изомеризации и распада начального интермедиата w1. Все относительные энергии указаны в ккал/моль по отношению к реагентам  $C_7H_7 + C_3H_3$ . Значения в скобках представлены для сравнения с работой Маугуи и Миёси [37].

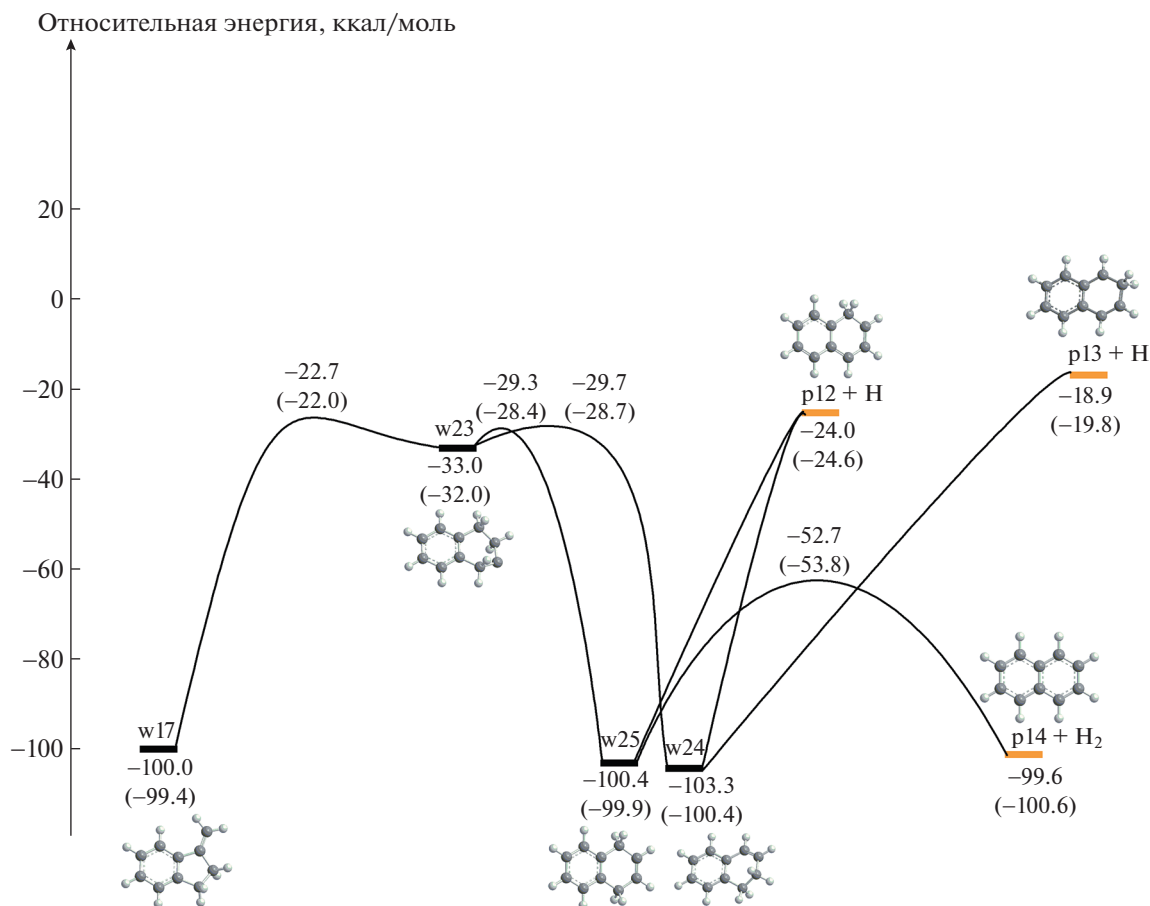
p10 (3-метилен-1-инданил, 13.4 ккал/моль ниже энергии реагентов) без переходных состояний. 1,2-Н сдвиг в w14 приводит к w18, и последний может потерять либо Н с образованием p10, либо  $H_2$  с образованием 1-метилениндена. Хотя продукт p11 +  $H_2$  в целом является сильно экзотермическим (на 78.3 ккал/моль), переходное состояние с отрывом  $H_2$  требует высоких энтропийных затрат и находится на 22.4 ккал/моль ниже реагентов, но на 55.9 ккал/моль выше продукта. Интермедиат w17 также может изомеризоваться в w22 через w20 за счет последовательных 1,2-Н миграций внутри шестичленного кольца, при этом w22 в конечном итоге диссоциирует в p10 + Н. По-видимому, исход реакции должен контролироваться переходными состояниями, соединяющими w14 и p9 + Н, w17 и w18, соответственно, находящимися на 15.3, 13.0 и 7.7 ккал/моль ниже по энергии исходных реагентов  $C_7H_7 + C_3H_3$ .

Замыканию пятичленного кольца в другом начальном интермедиате w1,  $w1 \rightarrow w4 \rightarrow w8$  предшествует 1,2-Н сдвиг от боковой цепи к шестичленному кольцу (рис. 3). Бициклический интермедиат w8 может далее изомеризоваться посредством трех различных 1,2-Н миграций с образованием w10, w11 или w12, среди которых путь к w10 явно предпочтительнее из-за его зна-

чительно более низкой высоты барьера. Все три промежуточных соединения w10–w12 могут отсоединять атом водорода без перевала с образованием 2-метилен-1-инданила p5, лежащего на 20.4 ккал/моль ниже реагентов. Кроме того, w10 может отстрелить молекулярный водород с образованием 2-метилениндена, но этот шаг реакции имеет высокий выходной барьер.

На рис. 4 показаны пути дальнейших превращений интермедиата w17 (образованного из w2, рис. 2), ведущих в нафталин (p14) или в его непосредственных предшественников. Внекольцевая группа  $CH_2$  в w17 может внедряться в пятичленное кольцо, образуя w23. Последний затем может подвергнуться 1,2-Н миграции из групп  $CH_2$  в новом шестичленном кольце к соседнему “голому” (безводородному) атому углерода, что приводит к орто- и параизомерам дигидронафталина w24 и w25 соответственно. Как w24, так и w25 могут терять атом Н, не встречая на своем пути перевалов при движении вверх по “ложбине”, образуя 1Н-нафталинил радикал p12. Промежуточное соединение w24 также может разлагаться до 2Н-нафталинила p13 + Н, тогда как w25 может отсоединить  $H_2$  с образованием нафталина p14, проходя через перевал. Хотя пути от w17 к продуктам p12–p14 довольно выгодны с энергетической точки зре-





**Рис. 4.** Диаграмма потенциальной энергии каналов реакций изомеризации и разложения интермедиата w17 на Н-нафталинил радикалы и нафталин. Все относительные энергии указаны в ккал/моль по отношению к реагентам  $C_7H_7 + C_3H_3$ . Значения в скобках представлены для сравнения с работой Мацуги и Миёси [37].

ния, они гораздо более требовательны к энтропии, чем простые потери H от этого промежуточного состояния, производящие p9 или p10.

Наконец, мы также исследовали возможность протекания реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  в триплетном электронном состоянии (рис. 5). Здесь два радикала могут рекомбинировать через барьер в 15.0 ккал/моль с образованием начального интермедиата w1<sup>T</sup>, в котором пропаргил присоединен к  $CH_2$ -группе бензила  $CH_2$ -концом. w1<sup>T</sup> находится на 17.4 ккал/моль ниже реагентов по энергии и далее может подвергаться замыканию шестичленного цикла, приводящему к промежуточному соединению w2<sup>T</sup>, расположенному на уровне -11.3 ккал/моль, через переходное состояние, расположенное на 9.9 ккал/моль выше  $C_7H_7 + C_3H_3$ . Таким образом, циклоприсоединение  $C_7H_7 + C_3H_3$  с образованием w2<sup>T</sup> является ступенчатым, а не одношаговым, как в случае недавно изученного нами циклоприсоединения бензил + бензил в триплетном состоянии [73]. Несмотря

на тщательный поиск, нам не удалось найти переходное состояние для одношагового циклоприсоединения  $C_3H_3$  к  $C_7H_7$ . Промежуточное соединение w2<sup>T</sup> теряет атом H в месте соединения двух колец с образованием продукта  $C_{10}H_9$  p15, лежащего на 6.1 ккал/моль выше реагентов через переходное состояние, расположенное на 14.3 ккал/моль выше реагентов. Затем p15 может служить предшественником образования нафталина, который может быть образован миграцией H от  $CH_2$  к соседнему свободному атому C с последующей потерей H из другой группы  $CH_2$ ; реакция p15 → нафталин + H является экзотермической на 3.5 ккал/моль и ожидается, что она будет быстрой в условиях горения. Мы также попытались найти путь от w2<sup>T</sup> к 1H-нафталенилу p12 через миграцию H с последующей потерей атома водорода, но все попытки найти переходное состояние для миграции H в w2<sup>T</sup> сходятся к переходному состоянию для потери H, соединяющему w2<sup>T</sup> с p15.

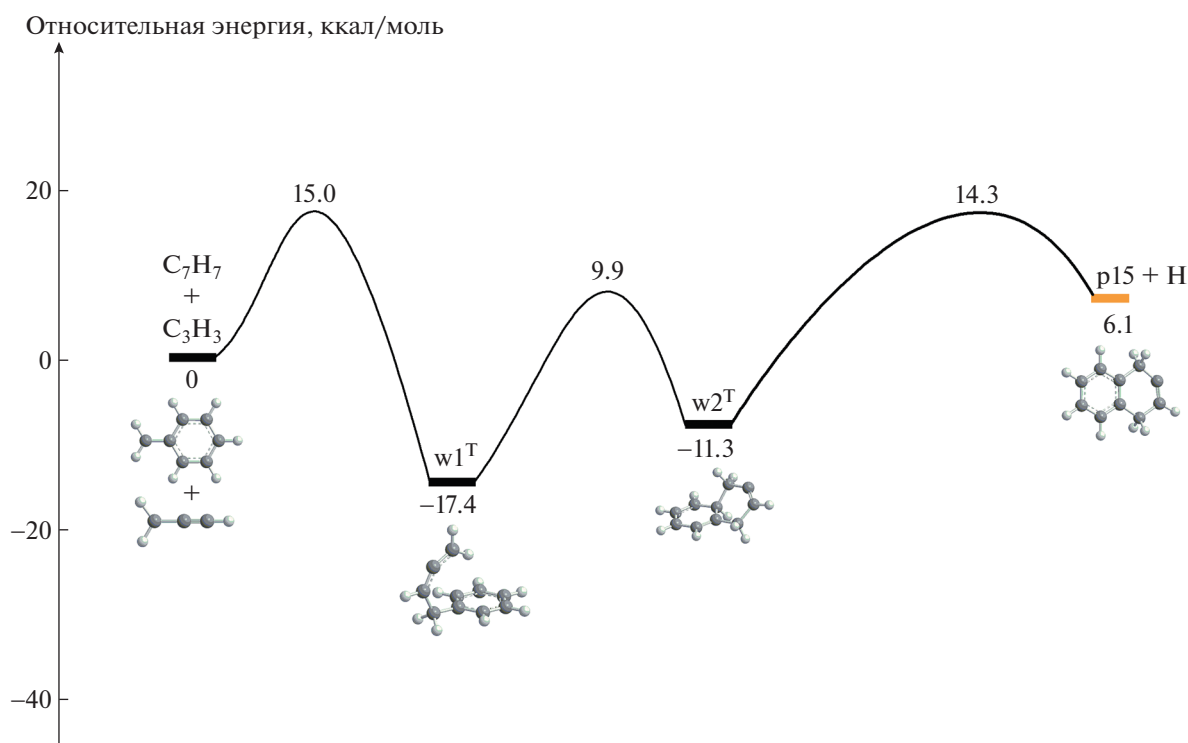


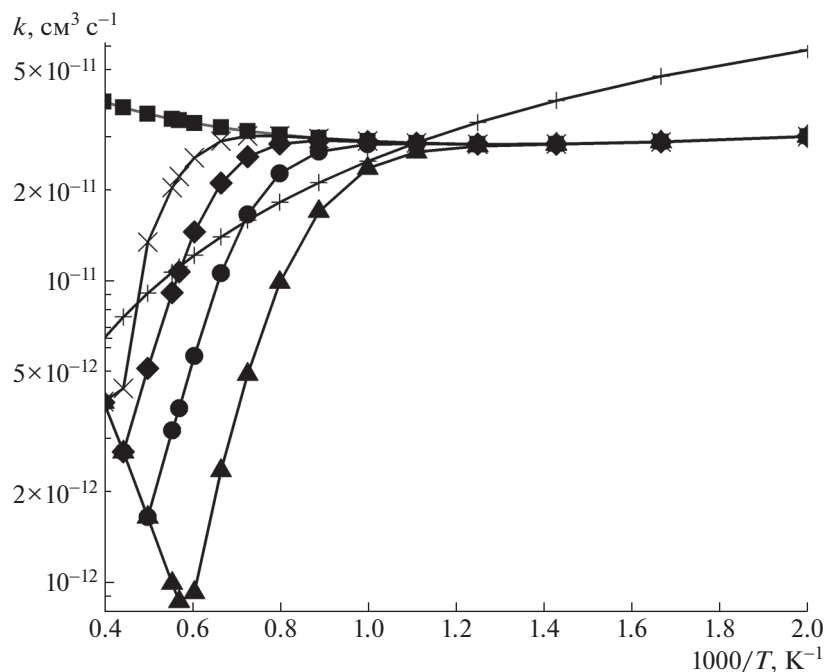
Рис. 5. Диаграмма потенциальной энергии реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  в триплетном электронном состоянии. Все относительные энергии указаны в ккал/моль по отношению к реагентам.

Обратимся теперь к выбору прототипных реакций радикальной рекомбинации, подобных обратным реакциям для безбарьерного разложения промежуточных соединений  $C_{10}H_{10}$  при разрыве одинарной связи. Константы скорости в пределе ВД для этих прототипных реакций, рассчитанные в ранних [65, 66] работах с использованием подхода VRC-TST, используются здесь в наших расчетах РПКМ-ОУ. В частности, из-за сходства радикалов  $i-C_4H_5$  и аллила константа скорости ( $C_6H_5$ )  $p4 + H$  была подогнана в рамках теории фазового пространства к константе скорости  $C_6H_5 +$  аллил [58], деленной на 2, с учетом различия в симметричном факторе для пути реакции. Константа скорости  $p1 + H$  принималась равной константе скорости  $H +$  аллила [59], также разделенную на 2. Для  $p2 + H \rightarrow w1/w2$  в качестве прототипов были соответственно выбраны [59] реакции  $H + CH_3CHCCN \rightarrow CH_3CH_2CCN$  и  $H + CH_3CHCCN \rightarrow CH_3CHCCN_2$ . Константа скорости  $H + CH_3CHCCN \rightarrow CH_3CHCCN_2$  также использовалась для  $p3 + H \rightarrow w2$ . Для реакций, обратных образованию изомеров метиленинданил радикалов, в том числе  $p5 + H \rightarrow w10/w11/w12$ ,  $p9 + H \rightarrow w17$  и  $p10 \rightarrow w17/w18$ , мы использовали константу скорости  $C_5H_5 + H$  [59], деленную на коэффициент 5 для каждого канала, исходя из того, что присоединение  $H$  происходит к ароматическому  $\pi$ -радикалу.

### 3.2. Константы скорости

На рис. 6 показана общая константа скорости реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  в пределе ВД, рассчитанная здесь с использованием теории VRC-TST, в сравнении с константой скорости, полученной Мацуги и Миёси [45] в рамках микроканонического вариационного TST (VTST) метода. Отчетливые различия видны как в значениях, так и в температурной зависимости рассчитанных констант скорости. Константа скорости, рассчитанная в подходе VTST, показывает отрицательную температурную зависимость во всем диапазоне температур 500–2000 К, рассматриваемом Мацуги и Миёси [45], уменьшаясь от  $5.8 \times 10^{-11}$  до  $9.1 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Константа скорости VRC-TST показывает более сложную температурную зависимость, отрицательную при низких температурах и положительную при более высоких температурах, с минимальным значением  $2.8 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , достигаемым около 800 К. Такое поведение типично для реакций между двумя резонансно стабилизированными радикалами. Константы скорости VRC-TST и VTST близки при 900 К, но VTST значение превышает текущий VRC-TST результат в 1.93 раза при 500 К. Разница еще больше при высоких температурах, где константы скорости VRC-TST выше, чем VTST в 3.9 и 6.1 раза при 2000 и 2500 К соответственно. Отметим, что для 2500 К мы экстраполировали выражение, выведенное



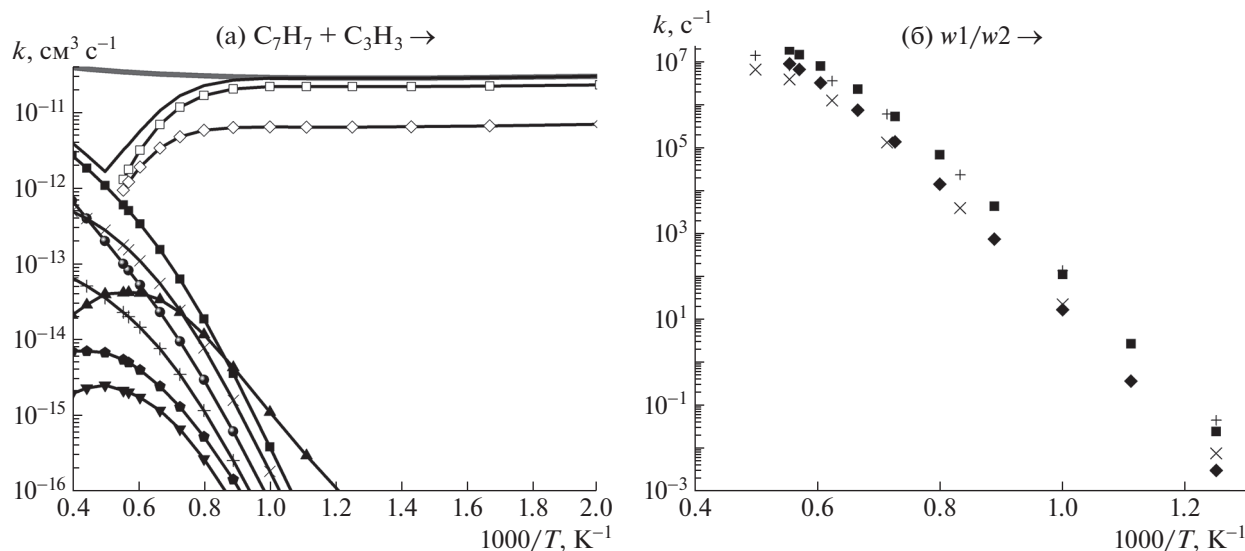


**Рис. 6.** Суммарная константа скорости реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$ , рассчитанная на пределе ВД (■) и при конечных давлениях: (●) — 1 атм, (▲) — 30 Торр, (◆) — 10 атм, (×) — 100 атм, (+) — результаты работы Мацуги и Миёси [37] для ВД.

Мацуги и Миёси [45] в температурном интервале 500–2000 К. Спад общей константы скорости, рассчитанной при различных конечных давлениях, определяется балансом между столкновительной стабилизацией исходных интермедиатов  $w_1$  и  $w_2$ , их разложением обратно на реагенты и диссоциацией на бимолекулярные продукты путем отщепления H или  $i-C_4H_5$ . В диапазоне температур, где преобладает столкновительная стабилизация, до 800, 1000, 1125 и 1375 К при давлениях 30 Торр, 1, 10 и 100 атм, соответственно, константы скорости при конечных давлениях по величине очень близки к пределу ВД. При более высоких температурах распад  $w_1$  и  $w_2$  обратно в  $C_7H_7 + C_3H_3$  становится значительным и наблюдается резкое уменьшение полной константы скорости в диапазонах 800–1750 К (30 Торр), 1000–2000 К (1 атм), 1125–2250 К (10 атм) и 1375–2500 К (100 атм). При высоких температурах вступают в действие каналы, ведущие к образованию бимолекулярных продуктов, и константы полной скорости при конечном давлении показывают положительную температурную зависимость, при 2500 К их значения сливаются. Следует отметить, что мы повторили наши расчеты РРКМ-ОУ с параметрами Леннарда-Джонса и передачи энергии, использованными Мацуги и Миёси [45], но значения констант скорости изменились относительно мало, с наибольшими различиями до 13–52%, которые наблюдаются вблизи температур, при которых отрицательная температурная зави-

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

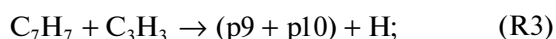
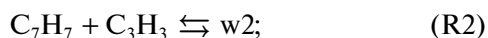
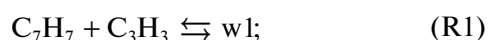
Анализ расчетных констант скоростей показывает, что прямая реакция преимущественно образует стабилизированные столкновениями комплексы  $w_1$  и  $w_2$ . В частности, на  $w_1$  и  $w_2$  приходится более 90% общего выхода продукта до 1375, 1650, 1800 и 2000 К при 30 Торр, 1, 10 и 100 атм соответственно. Соотношение выходов  $w_1/w_2$  остается между 3.3 при 500 К и 1.4 при самых высоких температурах, когда оба промежуточных соединения все еще существуют в виде стабильных химических соединений; это соотношение регулируется константами скорости в пределе ВД для присоединения пропаргила к бензилу по концам  $CH_2$  и  $CH$  соответственно. При высоких температурах начинают преобладать бимолекулярные продукты, включающие  $p_3 + H$ ,  $C_6H_5$  ( $p_4$ ) +  $i-C_4H_5$ ,  $p_2 + H$ ,  $p_9 + H$ ,  $p_1 + H$ ,  $p_5 + H$  и  $p_{10} + H$ . Основной вклад вносят  $p_3$ ,  $p_4$  и  $p_2$ , за которыми следует  $p_9$ , выход которого при 1 атм достигает максимума 2.4% при 2000 К. Зависящие от давления константы скорости отдельных каналов продуктов реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  показаны на рис. 7(а) для давления 1 атм. Как видно на рис. 7(б),  $w_1$  и  $w_2$  в основном разлагаются обратно на реагенты с константами скоростей, практически не зависящими от давления, за исключением низких температур, где их значения слишком малы и поэто-



**Рис. 7.** Константы скорости для основных каналов продуктов для  $C_7H_7 + C_3H_3$  при давлении 1 атм: ( $\square$ ) –  $w_1$ , ( $\diamond$ ) –  $w_2$ , ( $+$ ) –  $p_1$ , ( $\bullet$ ) –  $p_2$ , ( $\blacksquare$ ) –  $p_3$ , ( $\times$ ) –  $p_4$ , ( $\blacklozenge$ ) –  $p_5$ , ( $\blacktriangle$ ) –  $p_9$ , ( $\blacktriangledown$ ) –  $p_{10}$ , а также общие константы для 1 атм (—) и предела высокого давления (—) (а); на панели (б) сравнение констант скоростей мономолекулярного распада  $w_1/w_2$  ( $\blacksquare$  для  $w_1$ ,  $\blacklozenge$  для  $w_2$ ) с работой Маугуи и Миёси [37] ( $+$  для  $w_1$ ,  $\times$  для  $w_2$ ) при 1 атм.

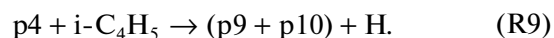
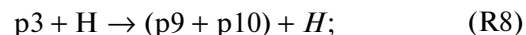
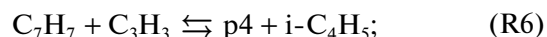
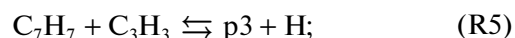
му незначительны. Константы скорости мономолекулярного разложения  $w_1$  и  $w_2$  до бензила + пропаргила быстро растут с температурой и становятся выше  $10^2 \text{ c}^{-1}$  при 1000 и 1125 К и  $10^5 \text{ c}^{-1}$  при 1250 и 1500 К соответственно. Это указывает на то, что при температурах, соответствующих горению, вероятно, устанавливается равновесие между  $C_7H_7 + C_3H_3$  и  $w_1/w_2$ . Метиленинданильные продукты  $p_9$  и  $p_{10}$  известны как вероятные предшественники нафталина [46, 61]. Маловероятно, что обратные реакции ( $p_1$ – $p_4$ ) + Н дадут существенный вклад в формирование нафталина.

Маугуи и Миёси [45] предложили следующий упрощенный механизм образования метиленинданил радикалов  $p_9$  и  $p_{10}$ , которые затем переходят к образованию нафталина  $p_{14}$  и его метиленинденового изомера  $p_{11}$ :

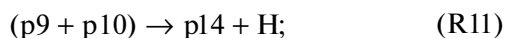
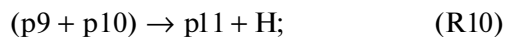
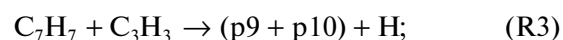


Наши расчеты дают более высокие относительные выходы  $p_3$  и  $p_4$  и более низкие выходы  $p_9$  и  $p_{10}$ . Разница возникает из-за разной обработки выходных безбарьерных каналов с использованием VTST в работе Маугуи и Миёси и в рамках теории фазового пространства (соответствующей подходящим результатам VRC-TST) в настоящей работе. Ввиду этого различия и нынешних результатов мы предлагаем несколько расширен-

ный вариант этой упрощенной модели, который должен включать, помимо (R1)–(R4), обратные реакции (R3) и (R4), а также:



Модифицированные выражения Аррениуса для констант скоростей этих реакций, рассчитанные при различных давлениях, представлены в табл. 1. Кроме того, еще более упрощенный механизм, предложенный Маугуи и Миёси [45] для высокотемпературных условий, ( $T/K$ )  $> 100 \times \log_{10}(p/\text{атм}) + 1400$  в диапазоне давлений 0.01–100 атм, включая вторичные реакции с образованием нафталина и метилениндена,



по-прежнему, вероятно, адекватно описывает кинетику образования нафталина, инициированную рекомбинацией бензила с пропаргилом.

Сравнение констант скоростей различных реакций, рассчитанных в данной работе, в работе Мебеля и др. [68] и Маугуи и Миёси [45] показа-

ло, что для (R3) наша константа скорости ниже значений Мацуги и Миёси при низких температурах от 8 раз при 500 К, 2 раз при 1000 К, до 40–50% около 1400–1500 К. Однако константы скорости практически совпадают при температурах выше 1600 К, т.е. в температурном режиме, наиболее подходящем этому механизму. Константы скорости для (R1) и (R2) как в прямом, так и в обратном направлениях в целом оказались весьма схожи. Например, при 1000 К константы скоростей в прямом направлении различаются на 40–45%, а в обратном на 22–34%. Однако есть два основных отличия: во-первых, коэффициент ветвления  $w1/w2$ , контролируемый константами скорости входного канала, заметно выше в настоящих расчетах, и, во-вторых, константы скорости прямой реакции, рассчитанные Мацуги и Миёси, быстро падают до очень малых значений при температурах выше 1500 К. Наши результаты показывают, что прямые константы скоростей для образования  $w1$  и  $w2$  относительно мало уменьшаются с температурой и остаются высокими (выше  $10^{-12}$  см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>) до 1800 К. Выше этой температуры наши расчеты показывают, что  $w1$  и  $w2$  становятся нестабильными и превращаются в продукты их разложения, в основном  $C_7H_7 + C_3H_3$ . При сравнении констант скоростей мономолекулярного распада метиленинданил радикалов  $p9$  и  $p10$  на метиленинден ( $p11$ ) и нафталин ( $p14$ ), полученными Мебелем и др. в 2016 г. [68] и Мацуги и Миёси [45], обнаружилось существенные различия. Наши константы скорости образования  $p11$  в целом более чем на порядок превышают значения Мацуги и Миёси, тогда как для образования  $p14$  различия меньше и уменьшаются с 8.5 раза при 800 К до 1.4 раза при 2000 К. Кроме того, наши расчеты предсказывали гораздо более высокий выход метилениндана по сравнению с нафталином, тогда как Мацуги и Миёси предсказывали обратное. Различия в константах скорости бимолекулярной реакции Н-стимулированной изомеризации метилениндана в нафталин (R12) менее выражены. Константы скорости, рассчитанные в 2016 г., выше при низких температурах от 4.7 раза при 500 К до 1.8 при 1000 К. При более высоких температурах значения Мацуги и Миёси немного выше, но различия находятся в пределах 30%. Подводя итог, можно сказать, что, хотя настоящие расчеты кинетики реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  качественно подтверждают механизм, предложенный Мацуги и Миёси, количественные различия в рассчитанных константах скорости требуют их включения в обновленный подробный кинетический механизм образования двуциклических продуктов, включая нафталин.

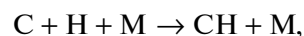
Наконец, мы обращаемся к возможной роли триплетного электронного состояния в реакции бензил + пропаргил. На рис. 8 сравниваются константы скорости образования возможных пред-

шественников нафталина  $p9$  и  $p10$  в реакции через синглетную  $C_{10}H_{10}$  ППЭ и  $p15$  через триплетную поверхность. Очевидно, что преобладает образование  $p9$  и что роль триплетного пути является незначительной, поскольку рассчитанная константа скорости  $C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow p15 + H$  на 3–4 порядка ниже, чем для образования  $p9$  и примерно на 2 порядка ниже константы скорости образования  $p10$ . Несмотря на то что реакция в триплетном состоянии непосредственно приводит к образованию нафталинового каркаса, реакция тормозится относительно высоким барьером и наличием интермедиатов, разложение которых обратно на реагенты конкурирует с образованием продуктов.

### 3.3 Кинетика реакции $C_7H_7 + C_3H_3$ в условиях оболочек звезд АВГ

Рассмотрим зависимости констант скоростей реакции бензил + пропаргил от давления и температуры присущих околозвездным оболочкам звезд АВГ. На рис. 9 приводятся температурные зависимости суммарной константы скорости реакций ведущих к двуциклическим продуктам  $p9 + p10$  при давлениях  $1.04 \times 10^{-6}$  Торр,  $1.04 \times 10^{-4}$  Торр,  $1.04 \times 10^{-1}$  Торр, а также более высоких давлений 30 Торр и 1 атм. Показано, что при высоких температурах, стремящихся к 2500 К, константы скоростей образования данных метиленинданил радикалов для присущих давлений в оболочках звезд АВГ [25, 27] находятся на уровне около  $2.31 \times 10^{-14}$  см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>. Однако при уменьшении температуры и давления скорость образования ( $p9 + p10$ ) увеличивается на порядки, что указывает на очевидное ослабление стабилизации начальных комплексов  $w1$  и  $w2$  и рост выхода двуциклических продуктов реакции. Таким образом, в оболочке звезд АВГ выход двуциклических соединений в реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  растет с удалением от центра звезды, где температура и давление монотонно падают.

Важную роль в процессах роста ПАУ могут играть метилзамещенные и, в более общем случае, алкилированные ПАУ, молекулой-прототипом которых является толуол, как на некоторых космических объектах [9, 34, 37, 73, 74], так и в горении [75, 76]. Отмечается [74], что СН радикал в оболочках звезд АВГ формируется в рекомбинационном процессе



где  $M$  – третья частица, или в элементарном процессе



имеющем два канала продуктов реакции. В дальнейших столкновениях атомарного водорода с

**Таблица 1.** Параметры модифицированных выражений Аррениуса  $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$  или  $k = A_1 T^{n_1} \times \exp(-E_a^1/RT) + A_2 T^{n_2} \exp(-E_a^2/RT)$  для рассмотренных реакций. Предэкспоненциальные множители  $A$  приведены в  $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$  для бимолекулярных реакций и в  $\text{с}^{-1}$  для мономолекулярных реакций,  $E_a$  даны в  $\text{кал моль}^{-1}$

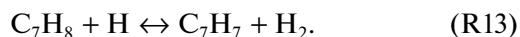
Реакция	$p$	$A_1$	$n_1$	$E_a^1$	$A_2$	$n_2$	$E_a^2$	$T, \text{K}$
$\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{w1}$	30 Торр	-8.93E+94	-24.809	33636	5.70E+73	-18.313	24736	500–1500
	1 атм	1.28E+107	-27.068	59203	1.83E+44	-9.709	11303	500–1800
	10 атм	6.70E+93	-22.922	56043	7.70E+36	-7.3731	8868.3	500–2000
	100 атм	2.50E+73	-16.9	46525	2.79E+25	-3.8193	4617.2	500–2000
$\text{w1} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3$	30 Торр	-7.25E+62	-14.372	81402	1.00E+52	-10.936	77705	500–1500
	1 атм	2.48E+108	-26.473	1.24E+05	1.43E+50	-10.383	79688	500–1800
	10 атм	1.49E+94	-22.094	1.19E+05	1.35E+43	-8.1597	77364	500–2000
$\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{w2}$	100 атм	1.59E+76	-16.78	1.11E+05	4.50E+33	-5.2046	73915	500–2000
	30 Торр	2.10E+113	-29.31	59212	4.09E+49	-11.593	13080	500–1650
	1 атм	54680	2.3973	-3260.8	-1.23E+35	-5.7493	28537	500–1800
$\text{w2} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3$	10 атм	1.75E+83	-19.915	52172	2.89E+29	-5.2333	6272.4	500–2000
	100 атм	8.04E+75	-17.585	52248	1.60E+24	-3.5836	4435.7	500–2250
	30 Торр	3.62E+115	-28.957	1.26E+05	8.63E+54	-12.101	82528	500–1650
$\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow (\text{p9} + \text{p10}) + \text{H}$	1 атм	1.84E+12	1.2236	67123	-3.61E+48	-8.5394	104550	500–1800
	10 атм	8.24E+84	-19.458	1.18E+05	2.17E+36	-6.2187	76321	500–2000
	100 атм	4.28E+75	-16.618	1.16E+05	3.51E+31	-4.7109	74677	500–2250
	1.04 × 10 <sup>-6</sup> Торр	2.20E+57	-14.205	1.56E+04	8.30E+22	-3.6679	3582.8	500–2500
$\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow (\text{p9} + \text{p10}) + \text{H}$	1.04 × 10 <sup>-4</sup> Торр	1.91E+69	-17.453	2.52E+04	1.33E+30	-5.5803	11740	500–2500
	1.04 × 10 <sup>-1</sup> Торр	4.69E+38	-7.1394	35358	3.70E+41	-7.2932	52967	500–2500
	30 Торр	1.12E+62	-14.179	43583	7.19E+91	-25.372	38601	500–2500
	1 атм	5.24E+15	-1.4309	15522	6.51E+74	-17.459	62385	500–2500
	10 атм	1.79E+08	0.70467	13997	1.19E+72	-16.48	68323	500–2500
	100 атм	3.67E-04	4.1014	10673	1.32E+62	-13.566	68593	500–2500
	30 Торр	1.12E+62	-14.179	43583	7.19E+91	-25.372	38601	500–2500
$(\text{p9} + \text{p10}) + \text{H} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3$	1 атм	5.24E+15	-1.4309	15522	6.51E+74	-17.459	62385	500–2500
	10 атм	1.79E+08	0.70467	13997	1.19E+72	-16.48	68323	500–2500
	100 атм	3.67E-04	4.1014	10673	1.32E+62	-13.566	68593	500–2500
	30 Торр	9.57E+72	-16.131	63017	4.49E+99	-26.38	56615	500–2500
$\text{w2} \rightarrow (\text{p9} + \text{p10}) + \text{H}$	1 атм	3.70E+25	-3.0819	34269	4.37E+85	-19.382	81767	500–2500
	10 атм	2.04E+18	-1.0132	32802	2.24E+82	-18.25	87277	500–2500
	100 атм	3.67E+06	2.4061	29493	4.32E+72	-15.402	87779	500–2500
$(\text{p9} + \text{p10}) + \text{H} \rightarrow \text{w2}$	30 Торр	1.08E+96	-24.173	1.07E+05	4.70E+34	-7.092	62181	500–1650
	1 атм	1.01E-01	4.0166	49114	-6.53E+21	-2.0438	74872	500–1800
	10 атм	6.15E+68	-15.828	98771	1.07E+22	-3.0821	58080	500–2000
$\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{p3} + \text{H}$	100 атм	3.59E+79	-18.512	1.15E+05	2.36E+21	-2.728	59312	500–2250
	30 Торр	7.42E+101	-25.663	57623	9.05E+39	-8.4865	11661	500–1650
	1 атм	293.33	3.1861	-2094.1	-2.23E+24	-2.5979	23429	500–1800
$\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{p3} + \text{H}$	10 атм	3.71E+76	-17.826	51535	7.31E+24	-3.7105	6682.9	500–2000
	100 атм	1.96E+82	-19.103	64302	5.72E+21	-2.619	6824.1	500–2250
	30 Торр	4.29E+39	-6.9536	44315	3.91E+22	-8.249	-2982.8	500–2500
$\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{p3} + \text{H}$	1 атм	-9.38E+62	-14.021	56419	1.57E+38	-6.4631	45769	500–2500
	10 атм	1.37E+10	1.2209	32036	6.47E+64	-13.527	76788	500–2500
	100 атм	8.0561	3.9003	29818	1.42E+63	-12.84	84002	500–2500

Таблица 1. Окончание

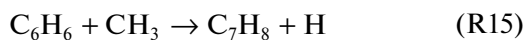
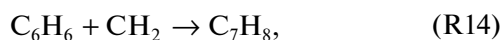
Реакция	$p$	$A_1$	$n_1$	$E_a^1$	$A_2$	$n_2$	$E_a^2$	$T, K$
$p3 + H \rightarrow$ $\rightarrow C_7H_7 + C_3H_3$	30 Торр	1.02E+46	-8.8226	27411	1.99E+29	-9.855	-17535	500–2500
	1 атм	-3.14E+65	-14.719	37615	7.00E+44	-8.4131	28799	500–2500
	10 атм	1.85E+16	-0.58032	14970	1.19E+71	-15.366	59776	500–2500
	100 атм	1.23E+07	2.0833	12777	1.65E+69	-14.625	66806	500–2500
$C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow$ $\rightarrow p4 + i-C_4H_5$	30 Торр	1.13E+42	-7.8662	44222				500–2500
	1 атм	-7.66E+67	-15.615	58386	2.05E+43	-8.1257	47768	500–2500
	10 атм	2.11E+16	-0.76155	34494	3.42E+70	-15.353	79532	500–2500
$p4 + i-C_4H_5 \rightarrow$ $\rightarrow C_7H_7 + C_3H_3$	100 атм	1.16E+06	2.2237	31805	7.31E+67	-14.395	85953	500–2500
	30 Торр	1.56E+41	-7.6696	23178				500–2500
	1 атм	-1.77E+64	-14.549	36106	5.19E+43	-8.2906	27236	500–2500
$p4 + i-C_4H_5 \rightarrow$ $\rightarrow C_7H_7 + C_3H_3$	10 атм	1.90E+15	-0.51828	13302	1.06E+70	-15.254	58733	500–2500
	100 атм	1.11E+05	2.46	10627	1.37E+67	-14.237	64941	500–2500
	30 Торр	5.40E+46	-9.1633	36993	3.48E+15	-0.35084	18675	500–2500
$p3 + H \rightarrow$ $\rightarrow p4 + i-C_4H_5$	1 атм	7.16E+49	-9.7203	45944	4.37E+67	-16.955	38315	500–2500
	10 атм	7.62E+12	0.36256	22293	6.10E+63	-13.402	62795	500–2500
	100 атм	1.18E+06	2.3236	21196	5.05E+64	-13.424	71627	500–2500
$p4 + i-C_4H_5 \rightarrow$ $\rightarrow p3 + H$	30 Торр	1.62E+37	-6.4235	31525	39131	2.7294	12375	500–2500
	1 атм	1.29E+43	-7.7902	42184	1.09E+56	-13.506	32720	500–2500
	10 атм	6.73E+05	2.3692	18206	7.58E+56	-11.427	58916	500–2500
$p3 + H \rightarrow (p9 +$ $+ p10) + H$	100 атм	7.29E-02	4.3798	17056	9.29E+57	-11.496	67869	500–2500
	30 Торр	1.51E+43	-8.7983	22729				500–2500
	1 атм	-8.93E+64	-15.313	34996	2.28E+44	-9.0396	26066	500–2500
$p4 + i-C_4H_5 \rightarrow$ $\rightarrow (p9 + p10) + H$	10 атм	1.07E+15	-0.98967	11791	9.44E+70	-16.088	58027	500–2500
	100 атм	2.36E+05	1.8134	9411.6	3.95E+68	-15.207	64895	500–2500
	30 Торр	2.82E+42	-8.7796	21469				500–2500
$\rightarrow (p9 + p10) + H$	1 атм	-2.87E+63	-15.055	33471	3.33E+43	-8.9921	24737	500–2500
	10 атм	2.84E+14	-1.0312	10475	1.00E+70	-15.991	57083	500–2500
	100 атм	5520.2	2.0835	7593.3	4.62E+66	-14.857	63140	500–2500

СН или СН<sub>2</sub> производится метил радикал СН<sub>3</sub>. Существует ряд других реакционных путей, в продуктах которых наличествует СН<sub>3</sub>. Метан, присутствующий в оболочках звезд АВГ, реагируя с такими активными компонентами как Сl, О, Н, ОН и т.д., также вносит вклад в баланс СН<sub>3</sub>.

Бензил радикал С<sub>7</sub>Н<sub>7</sub> в оболочках звезд АВГ образуется в реакциях толуола, например,



В свою очередь С<sub>7</sub>Н<sub>8</sub> формируется из бензола в реакциях

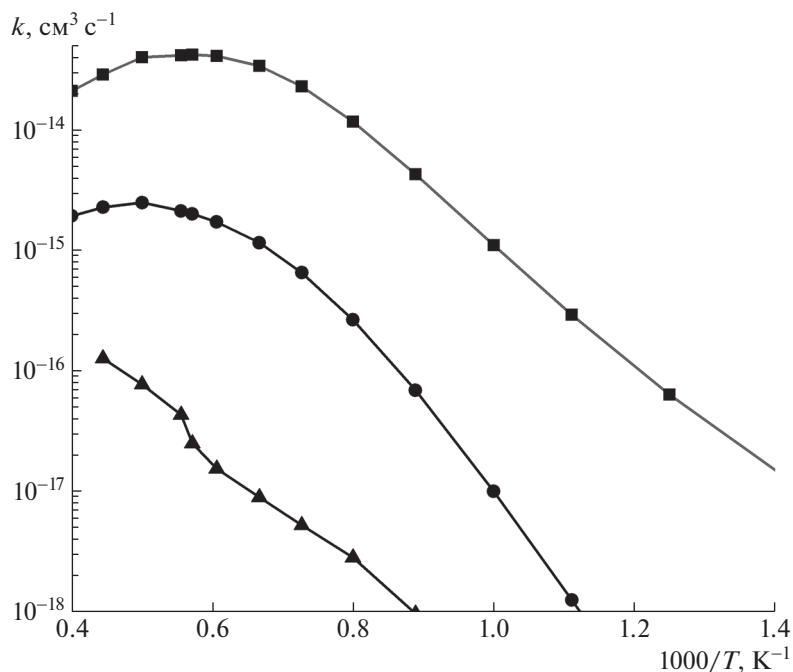


или из фенил радикала в реакции

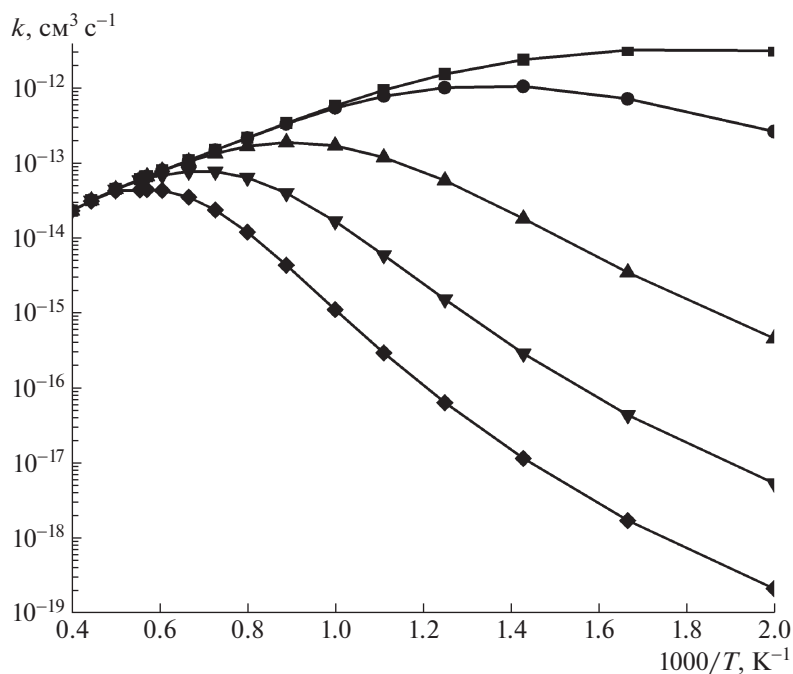


В недавнем обзоре [75] приведены разнообразные реакционные пути, ведущие к С<sub>7</sub>Н<sub>7</sub> и С<sub>7</sub>Н<sub>8</sub> в пламенах. Пути образования бензола и фенил радикала в оболочках звезд АВГ подробно описаны, например, в работе Шершнеф и др. [27]. Второй компонент изучаемой реакции пропаргил радикал С<sub>3</sub>Н<sub>3</sub> присутствует в оболочках звезд АВГ в концентрациях (см., например, рис. 6–8 из работы Шершнеф [77]) на 4–5 порядков выше, чем для фенил радикала, в скелет которого достраивается второе ароматическое кольцо в механизме НАСА.

Хотя пока не имеется данных о содержании толуола в оболочках звезд АВГ, во многих пламенах отношение концентраций толуол/бензол варьируется в пределах 0.1–0.5 (см. табл. 2 из работы Руве и др. [76]). Исходя из схожести углеводородных процессов в горении и оболочках богатых углеродом звезд АВГ можно предположить, что в



**Рис. 8.** Сравнение констант скорости каналов реакции  $C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow p9/p10 + H$  на синглетной ППЭ (■ для p9, ● для p10) и  $C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow p15 + H$  (▲ для p15) на триплетной поверхности, рассчитанных при 1 атм.



**Рис. 9.** Константы скорости реакции  $C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow (p9 + p10) + H$ , рассчитанные при различных давлениях. Обозначения для представленных давлений: (■) –  $1.04 \times 10^{-6}$  Торр, (●) –  $1.04 \times 10^{-4}$  Торр, (▲) –  $1.04 \times 10^{-1}$  Торр, (▼) – 30 Торр, (◆) – 1 атм.

некоторых из этих звездных объектов содержание толуола будет сравнимо с бензолом и, исходя из этого, реакцию  $C_7H_7 + C_3H_3$  целесообразно включать в кинетическую модель, описывающую рост

молекулярной массы ПАУ в оболочках звезд АВГ. Определение вклада данной реакции в кинетику ПАУ не является целью данной работы. Отметим только его очевидное преимущество перед меха-



низмом НАСА, где второе кольцо добавляется к бензолу в последовательности: отрыв водорода — присоединение ацетиленов — отрыв водорода — присоединение ацетиленов. Тогда как из толуола последовательность существенно короче: отрыв водорода — присоединение пропаргила. Это обстоятельство может иметь решающее значение в конкуренции двух реакционных путей, ведущих к двухкольцевым ПАУ.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В текущем исследовании были пересмотрены механизм и кинетика реакции  $C_7H_7 + C_3H_3$  с использованием развитых методов теории переходного состояния для оценки критических констант скорости безбарьерных входных и выходных каналов реакции. Расчеты подтверждают механизм реакции, предложенный в более ранней работе Мацуги и Миёси [45], но предлагают уточненные количественные данные. Расчеты кинетических констант показали три различных температурных режима, границы которых зависят от давления. При более низких температурах в реакции преобладает столкновительная стабилизация двух начальных промежуточных соединений, 3-бутинилбензола w1 и 2,3-бутадиенилбензола w2, где образование w1 является предпочтительным из-за более высокой константы скорости соответствующего входного канала. В промежуточном температурном интервале w1 и w2 эффективно разлагаются обратно до реагентов, что приводит к резкому падению зависимой от давления полной константы скорости реакции. В высокотемпературном режиме w1 и w2 перестают быть стабильными, и реакция протекает в прямом направлении, без стабилизации интермедиатов  $C_{10}H_{10}$  и с образованием бимолекулярных продуктов. К таковым относятся “быстрые” продукты, образующиеся при непосредственном разрыве связи C—H в w1/w2 с образованием изомеров  $C_{10}H_9$  p1–p3, состоящих из бензольного кольца с боковой цепью, вместе с атомом водорода, или при разрыве связи C—C с образованием фенил радикала  $C_6H_5$  (p4) +  $i-C_4H_5$ . Более продолжительные пути ведут к предшественникам нафталина, метиленинданил радикалам p9 и p10 + H, и включают замыкание боковой цепи C4 на пятичленное кольцо перед потерей атома H. Наиболее вероятные бимолекулярные продукты включают p3 + H и p4 +  $i-C_4H_5$ , за которыми следуют p9 + H, p2 + H, p1 + H и p10 + H. Последующие изомеризация и разложение p9 и p10 ведут к образованию бензофульвена и нафталина, где первый также может перегруппировываться во второй посредством изомеризации с помощью присоединения атома водорода. Важно отметить, что в условиях оболочек звезд АВГ, где давление газа намного меньше 1 Торр, процесс стабилиза-

ции начальных комплексов w1 и w2 сильно замедлен, что способствует росту выхода двуциклических ПАУ в продуктах реакции.

По сравнению с предыдущими результатами Мацуги и Миёси [45], настоящие расчеты показывают более сложную температурную зависимость общей константы скорости в пределе высокого давления, а также более высокие относительные выходы p3 и p4 по сравнению с p9. В связи с этим мы предлагаем обновить кинетическую схему образования нафталина, инициированного реакцией бензил + пропаргил, за счет включения каналов  $C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow p3 + H/p4 + i-C_4H_5$  и вторичных каналов  $p3 + H/p4 + i-C_4H_5$ , которые могут производить p9 + H. Количественные изменения констант скорости, основанные на настоящих расчетах и представленные в табл. 1, предлагаются для уточненных кинетических моделей образования нафталина и роста ПАУ в околозвездных оболочках звезд АВГ и в пламенах горения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90137 в Самарском университете, а также при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-597) в Самарском филиале Физического института имени П.Н. Лебедева.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. G. Rawlings, A. J. Adamson, C. C. M. Marshall, and P. J. Sarre, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.* **485**, 3398 (2019).
2. R. Ruiterkamp, T. Halasinski, F. Salama, B. H. Foing, L. J. Allamandola, W. Schmidt, and P. Ehrenfreund, *Astron. and Astrophys.* **390**, 1153 (2002).
3. M. Tsuge, C.-Y. Tseng, and Y.-P. Lee, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 5344 (2018).
4. N. L. J. Cox, J. Cami, A. Farhang, J. Smoker, A. Monreal-Ibero, R. Lallement, P. J. Sarre, C. C. M. Marshall, K. T. Smith, and C. J. Evans, *Astron. and Astrophys.* **606**, A76 (2017).
5. R. Ruiterkamp, N. L. J. Cox, M. Spaans, L. Kaper, B. H. Foing, F. Salama, and P. Ehrenfreund, *Astron. and Astrophys.* **432**, 515 (2005).
6. C. Boersma, J. Bregman, and L. J. Allamandola, *Astrophys. J.* **858**, 67 (2018).
7. A. G. Tielens, *Rev. of Mod. Phys.*, **85**, 1021 (2013).
8. M. Kalpana, E. Babu, D. Mani, R. Tripathi, and N. Bhandari, *Plan. and Space Sci.* **198**, 105177 (2021).
9. R. I. Kaiser and N. Hansen, *The Journal of Physical Chemistry A* **125**, 3826 (2021).
10. A. Leger and J. L. Puget, *Astron. and Astrophys.* **137**, L5 (1984).
11. R. I. Kaiser, D. S. N. Parker, and A. M. Mebel, *Annual Reviews of Physical Chemistry* **66**, 43 (2015).

12. *W. W. Duley*, Faraday Discussions **133**, 415 (2006).
13. *N. L. J. Cox, J. Cami, L. Kaper, P. Ehrenfreund, B. H. Foring, B. B. Oehsendorf, S. H. M. van Hooff, and F. Salama*, Astron. and Astrophys. **569**, A117 (2014).
14. *M. Tsuge, M. Bahou, Y.-J. Wu, L. Allamandola, and Y.-P. Lee*, Astrophys. J. **825**, 96 (2016).
15. *H.-S. Kim, D. R. Wagner, and R. J. Saykally*, Phys. Rev. Lett. **86**, 5691 (2001).
16. *R. Zenobi, J.-M. Philippoz, R. N. Zare, and P. R. Buseck*, Science **246**, 1026 (1989).
17. *Y. Wang, Y. Huang, C. M. O. D. Alexander, M. Fogel, and G. Cody*, Geochimica et Cosmochimica Acta **69**, 3711 (2005).
18. *A. G. Tielens*, Ann. Rev. Astron. and Astrophys. **46**, 289 (2008).
19. *A. Bergantini and R. I. Kaiser*, Chem **1**, 822 (2016).
20. *S. A. Sanford, J. Aléon, C. M. Alexander, T. Araki, S. Bajt, G. A. Baratta, J. Borg, J. P. Bradley, D. E. Brownlee, J. R. Brucato, and M. J. Burchell*, Science **314**, 1720 (2006).
21. *D. S. McKay, E. K. Gibson Jr., K. L. Thomas-Keppta, H. Vali, C. S. Romanek, S. J. Clemett, X. D. Chillier, C. R. Maechling, and R. N. Zare*, Science **273**, 924 (1996).
22. *B. A. McGuire, A. M. Burkhardt, S. Kalenskii, C. N. Shingledecker, A. J. Remijan, E. Herbst, and M. C. McCarthy*, Science **359**, 202 (2018).
23. *D. S. N. Parker, F. Zhang, Y. S. Kim, R. I. Kaiser, A. Landera, V. V. Kislov, A. M. Mebel, and A. G. Tielens*, Proceedings of the National Academy of Science **109**, 53 (2012).
24. *A. M. Mebel, A. Landera, R. I. Kaiser*, The Journal of Physical Chemistry A **121**, 901 (2017).
25. *M. Frenklach and E. D. Feigelson*, Astrophys. J. **341**, 372 (1989).
26. *M. Frenklach*, Physical Chemistry Chemical Physics **4**, 2028 (2002).
27. *I. Cherchneff, J. R. Barker, and A. G. Tielens*, Astrophys. J. **401**, 269 (1992).
28. *I. Cherchneff*, EAS Publications Series **46**, 177 (2011).
29. *M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner Jr., and S. E. Stein*, Symposium (International) on Combustion **20**, 887 (1985).
30. *M. Frenklach*, Proceedings of the Combustion Institute **22**, 1075 (1988).
31. *V. V. Kislov, N. I. Islamova, A. M. Kolker, S. H. Lin, and A. M. Mebel*, Journal of Chemical Theory and Computation **1**, 908 (2005).
32. *A. M. Mebel, Y. Georgievskii, A. W. Jasper, and S. J. Klippenstein*, Proceedings of the Combustion Institute **36**, 919 (2017).
33. *M. Frenklach, R. I. Singh, and A. M. Mebel*, Proceedings of the Combustion Institute **37**, 969 (2019).
34. *L. Zhao, R. I. Kaiser, W. Lu, B. Xu, M. Ahmed, A. N. Morozov, A. M. Mebel, A. H. Howlader, and S. F. Wnuk*, Nature Communications **10**, 3689 (2019).
35. *B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, and M. Koshi*, The Journal of Physical Chemistry A **112**, 2362 (2008).
36. *V. S. Krasnoukhov, D. P. Porfiriev, I. P. Zavershinskiy, V. N. Azyazov, and A. M. Mebel*, The Journal of Physical Chemistry A **121**, 9191 (2017).
37. *S. Doddipatla, G. R. Galimova, H. Wei, A. M. Thomas, C. He, Z. Yang, A. N. Morozov, C. N. Shingledecker, A. M. Mebel, and R. I. Kaiser*, Science Advances **7**, eabd4044 (2021).
38. *P. M. Holt and J. A. Kerr*, International Journal of Chemical Kinetics **9**, 185 (1977).
39. *D. Robaugh and W. Tsang*, The Journal of Physical Chemistry **90**, 4159 (1986).
40. *I. V. Tokmakov and M. C. Lin*, International Journal of Chemical Kinetics **33**, 633 (2001).
41. *J. Park and M. C. Lin*, International Journal of Chemical Kinetics **33**, 803 (2001).
42. *V. V. Kislov and A. M. Mebel*, The Journal of Physical Chemistry A **111**, 3922 (2007).
43. *M. B. Colket and D. J. Seery*, Proceedings of the Combustion Institute **25**, 883 (1994).
44. *N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A. E. Lutz, A. M. Vincitore, and S. M. Senkan*, Proceedings of the Combustion Institute **27**, 605 (1998).
45. *A. Matsugi and A. Miyoshi*, International Journal of Chemical Kinetics **44**, 206 (2011).
46. *C. T. Lee, W. T. Yang, and R. G. Parr*, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
47. *A. D. Becke*, The Journal of Chemical Physics **98**, 5648 (1993).
48. *R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople*, The Journal of Chemical Physics **72**, 650 (1980).
49. *L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople*, The Journal of Chemical Physics **109**, 7764 (1998).
50. *L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, A. G. Baboul, and J. A. Pople*, Chemical Physics Letters **314**, 101 (1994).
51. *A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari*, The Journal of Chemical Physics **110**, 7650 (1999).
52. *J. A. Miller, S. J. Klippenstein, Y. Georgievskii, L. B. Harding, W. D. Allen, and A. C. Simmonett*, The Journal of Physical Chemistry A **114**, 4881 (2010).
53. *P. Celani and H.-J. Werner*, The Journal of Chemical Physics **112**, 5546 (2000).
54. *T. Shiozaki, G. Werner, P. Celani, and H.-J. Werner*, The Journal of Chemical Physics **135**, 081106 (2011).
55. *T. H. Dunning*, The Journal of Chemical Physics **90**, 1007 (1989).
56. *M. J. Frisch et al.*, Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
57. *H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, and M. Schutz*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science **2**, 242 (2012).
58. *R. A. Marcus*, The Journal of Chemical Physics **20**, 359 (1952).
59. *W. H. Miller*, Journal of the American Chemical Society **101**, 6810 (1979).
60. *S. J. Klippenstein*, The Journal of Chemical Physics **96**, 367 (1992).

61. *Y. Georgievskii, J. A. Miller, and S. J. Klippenstein*, Physical Chemistry Chemical Physics **9**, 4259 (2007).
62. *Y. Georgievskii and S. J. Klippenstein*, The Journal of Chemical Physics **118**, 5442 (2003).
63. *S. J. Klippenstein and J. I. Cline*, The Journal of Chemical Physics **103**, 5451 (1995).
64. *L. B. Harding, S. J. Klippenstein, and Y. Georgievskii*, The Journal of Physical Chemistry A **111**, 3789 (2007).
65. *A. N. Morozov and A. M. Mebel*, The Journal of Physical Chemistry A **123**, 1720 (2019).
66. *Y. Georgievskii, J. A. Miller, M. P. Burke, and S. J. Klippenstein*, The Journal of Physical Chemistry A **117**, 12146 (2013).
67. *Y. Georgievskii and S. J. Klippenstein*, <https://tcg.cse.anl.gov/papr> (2015).
68. *A. M. Mebel, Y. Georgievskii, A. W. Jasper, and S. J. Klippenstein*, Faraday Discussions **195**, 637 (2016).
69. *J. Troe*, The Journal of Chemical Physics **66**, 4745 (1977).
70. *P. E. M. Siegbahn, J. Almlof, A. Heiberg, and B. O. Roos*, The Journal of Chemical Physics **74**, 2384 (1981).
71. *T. H. Dunning Jr.*, The Journal of Chemical Physics **53**, 2823 (1970).
72. *T. H. Dunning and P. J. Hay*, *Methods of Electronic Structure Theory* (Springer, Boston, MA, 3, 1, 1977).
73. *R. I. Kaiser, L. Zhao, W. Lu, M. Ahmed, V. S. Krasnoukhov, V. N. Azyazov, and A. M. Mebel*, Nature Communications **13**, 786 (2022).
74. *G. Santoro, L. Martínez, K. Lauwaet, M. Accolla, G. Tajuero-Castilla, P. Merino, J. M. Sobrado, R. J. Peláez, V. J. Herrero, I. Tanarro, and Á. Mayoral*, Astrophys. J. **895**, 97 (2020).
75. *C. W. Zhou, A. Farooq, L. Yang, and A. M. Mebel*, Progress in Energy and Combustion Science **90**, 100983 (2022).
76. *L. Ruwe, K. Moshhammer, N. Hansen, and K. Kohse-Höinghaus*, Combustion and Flame **175**, 34 (2017).
77. *I. Cherchneff*, Astron. and Astrophys. **545**, A12 (2012).