

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 547.749

ДИССОЦИАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

© 2020 г. Ю. А. Дьяков^{1*}, А. А. Пузанков², С. О. Адамсон¹, Г. В. Голубков^{1, 3}, И. И. Морозов¹,
О. А. Ольхов¹, В. Л. Шаповалов¹, Д. В. Шестаков¹, М. Г. Голубков¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Национальный Тайбэйский университет по уходу за больными и науке о здоровье, Тайбэй, Тайвань

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: yuri_dyakov@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2020;

после доработки 07.05.2020;

принята в печать 20.05.2020

Фенилацетилен и его химически активный изомер пентален играют важную роль в процессах образования и разрушения полиароматических углеводородов — основных компонентов микрочастиц сажи, образующихся в процессе сгорания органического топлива и являющихся наиболее опасными для здоровья человека антропогенными аэрозольными загрязнителями атмосферы. Рассмотрены вероятные механизмы распада фенилацетилена и его изомеров при ионизации электронным ударом. Показано, что потеря электронов в процессе ионизации изменяет свойства ароматичности/антиароматичности фенилацетилена и его изомеров на противоположные.

Ключевые слова: фенилацетилен, пентален, бензоциклобутadiен, ароматичность, диссоциация электронным ударом, расчеты РРKM.

DOI: 10.31857/S0207401X20100040

1. ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные исследования, проведенные в последние десятилетия, доказывают, что бурный рост числа респираторных и онкологических заболеваний, особенно в крупных городах, вызван загрязнением атмосферы микрочастицами сажи и других биологически активных соединений. При этом наиболее опасными для организма являются частицы с размером менее 2.5 мкм. Они беспрепятственно проникают через стенки капилляров легких в кровь и воздействуют на все органы и ткани человека [1, 2]. Микрочастицы сажи состоят в основном из смеси полиароматических углеводородов (ПАУ), образующихся при сжигании органического топлива. Причем чем меньше их размер, тем сильнее потенциальное воздействие на организм.

Микрочастицы сажи также интенсивно взаимодействуют с другими веществами, содержащимися в атмосфере, вызывая образование ядовитых веществ, смога, тумана и др. Это, в свою очередь, является одним из факторов, мешающих работе глобальных навигационных спутниковых систем [3, 4], и создает проблемы для пассивной спутниковой локации поверхности Земли [5].

Важнейшая стадия синтеза и разрушения ПАУ — образование пяти- и шестизвенных фрагментов ароматических молекул, являющихся либо радикалами, либо антиароматическими соединениями, свойства которых подчиняются правилу Хюккеля и число π -электронов у которых равно $4n$, где n — любое натуральное число. Они химически очень активны и запускают цепочки дальнейших превращений, приводящих в конечном итоге к синтезу различных вредных для здоровья веществ. В последние годы было проведено большое количество теоретических и экспериментальных исследований, доказывающих ключевую роль данного механизма в реакциях синтеза и разрушения ненасыщенных углеводородов, в частности ПАУ [6–12].

Одним из наиболее известных веществ, ответственных за образование сажевых частиц в процессе горения органического топлива, является фенилацетилен. Он представляет собой стабильный ароматический углеводород C_8H_6 , содержащий бензольное кольцо с ацетиленовым фрагментом вместо одного из атомов водорода. Бензольное кольцо содержит шесть π -электронов, т.е. эта молекула соответствует критерию Хюккеля для химически стабильных ароматических соединений:

число π -электронов должно быть равно $4n + 2$. В случае фенилацетилена $n = 1$. Это вещество широко используется в химической и фармацевтической промышленности. Фотохимические свойства фенилацетилена рассматривались в работе [13]. В атмосфере он в значительном количестве присутствует в сажевых микрочастицах. В промежуточных реакциях синтеза и разрушения ПАУ фенилацетилен, как правило, не участвует, но легко преобразуется в химически нестабильные и крайне активные бензоциклобутadiен и пентален [14]. Последний представляет собой типичный антиароматический углеводород с числом π -электронов, равным 8 ($4n$, $n = 2$), который участвует в большинстве промежуточных реакций образования ПАУ [7–10].

В процессе ионизации высокоэнергетическими электронами и ионами либо при сильном нагреве (горении) или облучении ПАУ ультрафиолетом фенилацетилен теряет электроны и из ароматического соединения превращается в антиароматическое. При этом наиболее химически стабильным изомером становится уже пентален, хотя в реакциях его распада ввиду специфического профиля поверхности потенциальной энергии (ППЭ) ключевую роль продолжает играть ион фенилацетилена [14]. Другими словами, реакция диссоциации разбивается на два этапа: на первом этапе происходит отрыв молекулы ацетилена с образованием фрагмента $C_8H_6^+$ или его изомеров, а на втором — распад самого этого фрагмента. Процессы распада фенильного радикала, его ионов и их производных рассматривались ранее в работах по фотодиссоциации малых ароматических молекул [15–24].

В настоящей работе подробно рассмотрены реакции, протекающие с участием фенилацетилена и основных его изомеров после ионизации электронным ударом. Проведен анализ теоретически предсказанных масс-спектров их катионов и дикатионов. Указаны основные элементарные фотохимические процессы, приводящие к формированию соответствующих масс-спектров.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Оптимизация геометрии поверхностей потенциальной энергии ионов и образующихся фрагментов была осуществлена методом V3LYP/6-31G*. Затем энергии в точках минимумов и максимумов были пересчитаны с помощью метода G3(MP2,CCSD) [25, 26]. Величины энергий нулевых колебаний были использованы без корректирующего коэффициента. Константы скоростей реакций и конечный выход продуктов были рассчитаны с помощью статистического метода Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРKM) [27] и микроканонического метода вариационного переходного состояния [28]. Квантовохимические расчеты выполнены с

помощью пакета программ GAUSSIAN 09 [29]. Практическое применение метода РРKM и метода вариационного переходного состояния для каскадной диссоциации молекул подробно описано в работах [30–35].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана упрощенная схема реакции диссоциации катиона фенилацетилена, на основании которой был рассчитан выход конечных продуктов. Реакции отрыва атома водорода от фенилацетилена и молекулы ацетилена от фрагмента $C_8H_6^+$ на конечном этапе являются безбарьерными. Вероятность протекания этих реакций рассчитывалась по теории вариационного переходного состояния [28]. Предварительные оценки показали, что в случае, если реакция распада начитается с пенталена, практически единственным ее каналом является образование ацетилена, так как высоты энергетических барьеров между бензоциклобутadiеном и фенилацетиленом относительно велики, а безбарьерная реакция по каналу вариационного переходного состояния ВПС1 протекает достаточно быстро. Поэтому здесь мы не рассматриваем этот процесс. Кроме того, фенилацетилен является стабильным нейтральным изомером, и при его возбуждении электронным ударом или другим видом высокоэнергетического воздействия реакция распада начнется именно с него.

На рис. 2 показан относительный выход продуктов диссоциации катиона фенилацетилена, а на рис. 3 — масс-спектр фенилацетилена, полученный после воздействия электронным ударом и взятый из базы данных NIST Chemistry Webbook. Видно, что при низких значениях внутренней колебательной энергии молекулы основным каналом реакции является отрыв атома водорода, дающий фрагмент $C_8H_5^+$ с отношением массы к заряду $m/z = 101$ (см. рис. 2). При высоких значениях внутренней энергии интенсивность этого канала падает и основной становится реакция образования ацетилена и фрагмента $C_6H_4^+$ ($m/z = 76$).

На масс-спектре (см. рис. 3) линия при $m/z = 101$ практически отсутствует. При этом количество нераспавшегося фенилацетилена ($m/z = 102$) велико. Это означает, что количество получаемой при электронном ударе внутренней энергии не превосходит 120 ккал/моль, поскольку значение энергии активации процесса диссоциации данного иона лежит в диапазоне 110–120 ккал/моль. Причем энергии, полученной при электронном ударе, едва хватает на диссоциацию исходных катионов ($m/z = 102$). В противном случае они распались бы все. Вероятность того, что все эти фрагменты претерпели вторичный распад (и из-за этого линия $m/z = 101$ отсутствует), крайне мала,

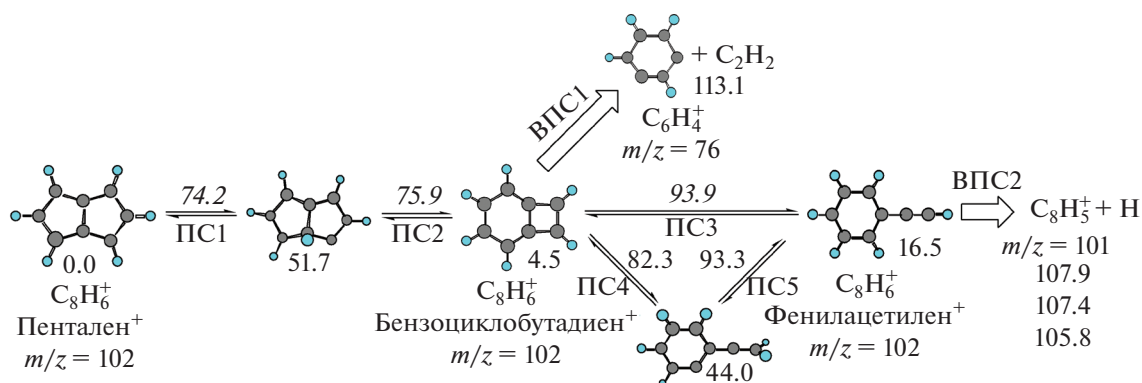


Рис. 1. Упрощенная принципиальная схема реакции диссоциации катиона фенилацетилена. Представлены три основных изомера и промежуточные минимумы (интермеидаты). Стрелками обозначены переходные состояния (ПС) и вариационные (безбарьерные) переходные состояния (ВПС). Энергии (цифры на схеме) даны в ккал/моль. Курсивом указаны высоты барьеров, обычным шрифтом – энергии минимумов ППЭ. Параметр m/z на схеме есть отношение массы молекулы к ее заряду (в а. е.). В случае однократно ионизированных фрагментов $z = 1$. В правой части рисунка даны значения энергии для трех изомеров $C_8H_5^+$.

поскольку хорошо известно (см., например, [6–9, 11–13]), что энергии активации реакций вторичного распада данных фрагментов имеют величину, близкую к 100 ккал/моль.

Линии при $m/z = 74, 75$ и 76 , напротив, являются достаточно интенсивными, а следовательно, канал образования ацетилена практически единственный. Этот факт плохо согласуется с предположением, что реакция происходит на нижнем электронном уровне однократно ионизированной молекулы. Однако линия с $m/z = 63$ – это фрагмент $C_5H_3^+$, который, согласно работе [14] и предварительным расчетам, образуется после двукратного отщепления молекулы ацетилена от исходного катиона, что требует большого избытка

имеющейся внутренней энергии. Линия с $m/z = 50$ соответствует фрагменту $C_4H_2^+$, образуемому после изомеризации фенилацетилена в пентален с последующим распадом.

Таким образом, для корректного описания кинетики процессов, протекающих с участием фенилацетилена и его изомеров после ионизации электронным ударом, необходимо также включить в рассмотрение двукратно и трехкратно ионизованные молекулы. На рис. 4 приведена упрощенная схема диссоциации дикатионов данных соединений. Согласно эмпирическому правилу Хюккеля, потеря двух электронов (вероятнее всего, π -электронов) должна изменить свойства ароматичности или антиароматичности данных изо-

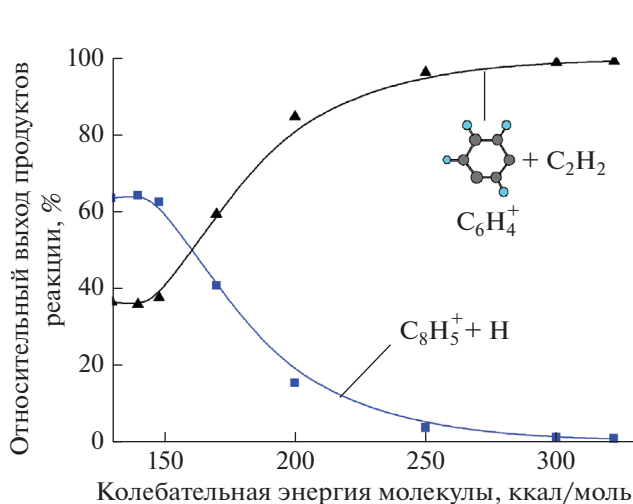


Рис. 2. Относительный выход продуктов реакции диссоциации катиона фенилацетилена.

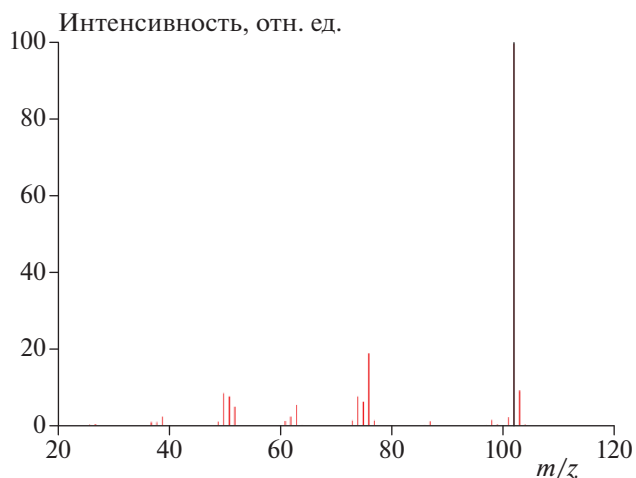


Рис. 3. Масс-спектр фенилацетилена, взятый из базы данных NIST Chemistry Webbook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>).

электрически нейтральной форме пентален имеет 8π -электронов (т.е. $4n$, где $n = 2$), что, согласно эмпирическому правилу Хюккеля, делает его химически очень нестабильным антиароматическим соединением. Кольцевой фрагмент фенилацетилен имеет 6π -электронов (т.е. $4n + 2$, где $n = 1$), поэтому он является стабильным ароматическим соединением. Бензоциклобутadiен проявляет промежуточные свойства, так как содержит одновременно и ароматическую, и антиароматическую части. При однократной, а тем более двойной ионизации потеря электронов изменяет свойства ароматичности/антиароматичности данных изомеров на противоположные. Поэтому важную роль в процессе диссоциации фенилацетилен после однократной и двойной ионизации начинают играть два других его изомера: пентален и бензоциклобутadiен. Вследствие этого реакции изомеризации между этими тремя изомерами практически полностью управляют процессами диссоциации в зависимости от величины внутренней колебательной энергии молекулы.

Если в будущем расширить круг изучаемых процессов, то в средней атмосфере следует также рассматривать реакции распада фенилацетилен за счет диссоциативной рекомбинации и фотодиссоциации [37]. При этом следует учитывать, что процессом диссоциативной рекомбинации можно управлять с помощью поля внешнего лазерного излучения [38–41].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер АААА–А19–119010990034–5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dockery D.W., Pope C.A., Xu X. et al.* // New Engl. J. Med. 1993. V. 329. № 24. P. 1753.
2. *Miller F.J., Gardner D.E., Graham J.A. et al.* // J. Air Poll. Contr. Assoc. 1979. V. 29. № 6. P. 610.
3. *Голубков Г.В., Манжелей М.И., Лушников А.А.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 101.
4. *Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 1. С. 5.
5. *Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 33.
6. *Richter H., Howard J.B.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 11. P. 2038.
7. *Dyakov Y.A., Ni C.K., Lin S.H. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 39. P. 8774.
8. *Dyakov Y.A., Ni C.K., Lin S.H. et al.* // J. Chinese Chem. Soc. 2006. V. 53. № 1. P. 161.
9. *Dyakov Y.A., Ni C.K., Lin S.H. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. № 12. P. 1404.
10. *Kislov V.V., Mebel A.M.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 38. P. 9532.
11. *Ni C.K., Tseng C.M., Lin M.F. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 44. P. 12631.
12. *Lin M.F., Tseng C.M., Dyakov Y.A. et al.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 24. 241104.
13. *Sorkhabi O., Qi F., Rizvi A.H. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 4. P. 671.
14. *Dyakov Y.A., Adamson S.O., Golubkov G.V. et al.* // Proc. XIV Intern. Conf. Pulsed Lasers and Laser Applications. Proc. SPIE: Intern. Soc. Opt. Eng., 2019. V. 11322. 113221Q.
15. *Dyakov Y.A., Bagchi A., Lee Y.T. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 1. 014305.
16. *Yang Y.L., Dyakov Y.A., Lee Y.T. et al.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. № 3. 034314.
17. *Mebel A.M., Landera A.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 23. 234305.
18. *Tseng C.M., Dyakov Y.A., Huang C.L. et al.* // J. Chinese Chem. Soc. 2006. V. 53. № 1. P. 33.
19. *Hsu H.C., Tsai M.T., Dyakov Y. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 18. P. 8313.
20. *Hsu H.C., Tsai M.T., Dyakov Y.A. et al.* // Intern. Rev. Phys. Chem. 2012. V. 31. № 2. P. 201.
21. *Zhao L., Kaiser R.I., Xu B. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. № 10. P. 2620.
22. *Dyakov Y.A., Mebel A.M., Lin S.H. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 38. P. 9591.
23. *Bagchi A., Dyakov Y.A., Ni C.K.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. № 24. 244309.
24. *Dyakov Y.A., Tsai S.T., Bagchi A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 52. P. 14987.
25. *Baboul A.G., Curtiss L.A., Redfern P.C. et al.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 16. P. 7650.
26. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 314. № 1–2. P. 101.
27. *Eyring H., Lin S.H., Lin S.M.* Basic Chemical Kinetics. New York: JohnWiley & Sons, 1980.
28. *Steinfeld J.I., Francisco J.S., Hase W.L.* Chemical kinetics and dynamics. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999.
29. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* Gaussian 09, Rev. A.02. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
30. *Sharifi M., Kong F., Chin S.L. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 38. P. 9405.
31. *Zyubina T.S., Dyakov Y.A., Lin S.H. et al.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 13. 134320.
32. *Mebel A.M., Zyubina T.S., Dyakov Y.A. et al.* // Intern. J. Quant. Chem. 2005. V. 102. № 5. P. 506.

33. Wang Q.Q., Wu D., Jin M.X. et al. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. № 20. 204302.
34. Wang Q.Q., Wu D., Jin M.X. et al. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 27. P. 11805.
35. Wang Q.Q., Dyakov Y.A., Wu D. et al. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 586. P. 21.
36. Голубков Г.В., Иванов Г.К., Голубков М.Г. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 9. С. 3.
37. Ivanov G.K., Golubkov G.V. // Z. Phys. D. 1986. V. 1. № 2. P. 199.
38. Голубков Г.В., Голубков М.Г., Романов А.Н. // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. Вып. 3. С. 573.
39. Golubkov G.V., Golubkov M.G., Romanov A.N. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 15. P. 3174.
40. Адамсон С.О., Бюнкер Р.Дж., Голубков Г.В. и др. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 4. С. 26.
41. Голубков Г.В., Голубков М.Г., Бюнкер Р.Дж. // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. Вып. 2. С. 221.