

УДК 547.749

Изменение ароматичности и химических свойств пенталена и его производных, образующихся при горении органического топлива, под воздействием ультрафиолетового облучения и ионизации

Ю.А. Дьяков^{1,2}, С.О. Адамсон¹, Г.В. Голубков^{1,3}, Ш.Ш. Набиев³,
О.С. Андриенко⁴, А.А. Асратян⁵, С.М. Казарян⁵, Д.П. Губанова^{6,7},
М.А. Казарян⁸, М.Г. Голубков^{1*}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

²Genomic Reseach Center, Academia Sinica
11529, Taipei, Academia Road, Sect. 2, Taiwan

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123098, г. Москва, пл. Академика Курчатова, стр. 113, Россия

⁴Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

⁵Научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи
123098, г. Москва, ул. Гамалеи, 18, Россия

⁶Институт физики атмосферы им. Обухова РАН
119017, г. Москва, Пыжевский пер., 3, Россия

⁷Институт физической химии им. Л.Я. Карпова
105064, г. Москва, пер. Обуха, 3, Россия

⁸Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
119991, г. Москва, Ленинский пр., 53, Россия

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

Рассмотрены химические свойства пенталена и его изомеров, а также их катионов. Пентален и его производные играют важную роль в процессах образования и разрушения полиароматических углеводородов – основных компонентов микрочастиц сажи, образующихся в процессе сгорания органического топлива. Также обсуждается явление изменения ароматических/антиароматических свойств пенталена и двух его основных изомеров при ионизации (изменении количества π -электронов).

Ключевые слова: пентален, бензоциклобутадиеи, фенилацетилен, ароматичность, константы скоростей химических реакций, расчеты РРКМ; pentalene, benzocyclobutadiene, phenylacetylene, aromaticity, reaction rate constants, RRKM calculations.

Введение

Гипотеза о том, что микрочастицы различного состава, в большом количестве присутствующие в воздухе городов и промышленных центров, чрезвычайно

токсичны и являются причиной возникновения множества наиболее распространенных заболеваний была экспериментально подтверждена знаменитым исследованием влияния загрязнения атмосферы микрочастицами на здоровье населения в шести крупных американских [1] и – позже – 15 европейских городах.

Наиболее опасны для организма микрочастицы размером менее 2,5 мкм [2]. Они беспрепятственно проникают через стенки капилляров легких в кровь и способны негативно воздействовать на все органы человека. Как было установлено позже в опытах на животных, химических экспериментах и с помощью теоретических расчетов [3, 4], наиболее токсичны микрочастицы сажи, состоящие в основном

* Юрий Алексеевич Дьяков (yuri_dyakov@mail.ru); Сергей Олегович Адамсон (sergey.o.adamson@gmail.com); Геннадий Валентинович Голубков (kolupanovo@gmail.com); Шавкат Шарифович Набиев (nss2k7@yandex.ru); Олег Семенович Андриенко (aos@iao.ru); Арпик Ашотовна Асратян (zasratyan@yahoo.com); Серине Мишиковна Казарян (serikazar@yahoo.com); Дина Петровна Губанова (digubanova@gmail.com); Мишик Айразатович Казарян (kazarmishik@yahoo.com); Максим Геннадиевич Голубков (golubkov@chph.ras.ru).

из смеси полиароматических углеводородов (ПАУ), причем чем меньше их размер, тем сильнее потенциальное воздействие на организм. Обладая высокой химической активностью, они стали одной из причин бурного роста респираторных, сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний, наблюдаемый в последние годы. Эти частицы также интенсивно взаимодействуют с другими веществами, содержащимися в атмосфере, вызывая образование ядовитых веществ, смога, тумана и т.п. Поэтому задача уменьшения выбросов этих частиц в атмосферу в результате работы двигателей и других устройств, действие которых основано на сжигании органического топлива, а также разрушения или нейтрализации уже образовавшихся частиц – одна из ключевых с точки зрения медицины, экологии и контроля климата.

Одна из основных стадий синтеза и разрушения ПАУ – образование пяти- и шестизвенных фрагментов ароматических молекул. Они являются либо радикалами, либо химически активными так называемыми антиароматическими соединениями, у которых число π -электронов равно $4n$, где n – любое целое число. В последние годы было проведено большое количество теоретических и экспериментальных исследований, доказывающих ключевую роль этого механизма в реакциях синтеза и разрушения ненасыщенных углеводородов, в частности ПАУ [5–20].

Понятия «ароматичность» и «антиароматичность» были введены Хюккелем в 1931 г. [21] для определения стабильности циклических плоских ненасыщенных углеводородных соединений и их реакционной способности. Ароматическими соединениями он назвал плоские циклически сопряженные системы, содержащие $4n + 2$ π -электронов; обычно они химически стабильны. Антиароматические соединения содержат $4n$ π -электронов и, напротив, химически очень активны.

Пентален представляет собой типичный антиароматический полициклический углеводород, состоящий из двух сцепленных циклопентадиеновых колец. Он имеет химическую формулу C_8H_6 с семью π -электронами ($4n$ π -электронов, $n = 2$). Химически он крайне активен и в чистом виде в природе не встречается, однако является ключевым интермедиатом во многих реакциях и играет важную роль в процессах образования и разрушения ПАУ – основных компонентов микрочастиц сажи, образующихся в процессе сгорания органического топлива и являющихся наиболее опасными для здоровья человека антропогенными аэрозольными загрязнителями атмосферы. Он имеет два других известных изомера: фенилацетилен и бензоциклобутadiен. Фенилацетилен, в отличие от пенталена, представляет собой типичный ароматический углеводород, содержащий бензольное кольцо с ацетиленовым фрагментом вместо одного из атомов водорода. Это вещество широко используется в химической и фармацевтической промышленности, и его фотохимические свойства хорошо изучены [22, 23]. Бензоциклобутadiен – промежуточный изомер, который содержит как ароматическое бензольное коль-

цо, так и антиароматический четырехзвенный циклобутadiеновый цикл.

Пентален в настоящее время изучен недостаточно из-за нестабильности и высокой химической активности. Но, как было сказано выше, он является важным звеном в различных химических реакциях как при синтезе и разрушении ПАУ, так и в реакциях на поверхности микрочастиц, содержащихся в атмосфере. Пентален также считается одним из многообещающих промежуточных продуктов в синтезе новых химических веществ и лекарств в фармацевтической промышленности.

Поскольку фотовозбуждение и фотоионизация играют важную роль в химии процессов, происходящих в атмосфере с участием ПАУ-содержащих микрочастиц и солнечной радиации, в настоящей статье мы рассмотрим основные фотохимические свойства пенталена и двух его изомеров, а также изменение этих свойств при ионизации. Наше исследование также представляет фундаментальный научный интерес, так как ионизация меняет число сопряженных π -электронов и, следовательно, нарушает «ароматичность» либо «антиароматичность» данных молекул. Это неизбежно должно сказаться на их химических свойствах, что и будет показано в работе.

Методы расчетов

Механизмы диссоциации и изомеризации изучаемых молекул были определены с помощью квантово-химических расчетов профилей поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) основных электронных состояний исходных молекул и их фрагментов вдоль предполагаемых путей химических реакций с последующим нахождением констант скоростей и относительного выхода продуктов реакций методом Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (RRKM) [24, 25] и микроканоническим методом вариационного переходного состояния (VTST) [26]. Примеры использования метода VTST приведены также в [6, 27, 28]. Расчеты геометрии молекул и их фрагментов проводились с помощью стандартной комбинированной вычислительной схемы G3(MP2, CCSD), согласно которой вначале производится оптимизация геометрии максимумов и минимумов ППЭ методом B3LYP/6-31G*, а затем значения энергий пересчитываются по специальной схеме методами CCSD(T)/6-31G* и MP2 с разными базами, в результате чего компенсируется ошибка, возникающая из-за использования недостаточно сложного базиса в расчетах CCSD(T). Детали метода изложены в [29, 30].

При рассмотрении возможных каналов реакций с участием нейтральных молекул было предварительно проверено, что синглетные состояния основных изомеров и интермедиатов имеют более низкие энергии, чем триплетные, являясь энергетически более выгодными. Поэтому в настоящей статье приводятся данные только по каналам реакций в синглетном состоянии. Все квантово-химические расчеты были выполнены с использованием программного пакета GAUSSIAN 09 [31].

Результаты и обсуждение

Диссоциация электрически нейтральных изомеров пенталена

На рис. 1 схематично приведены ППЭ вдоль вероятных каналов реакций изомеризации и диссоциации, соответственно, нейтральной и однократно

ионизированной молекулы пенталена. Из этой схемы видно, что наиболее низкая энергия у молекулы фенилацетилена. Энергия пенталена на 92,1 кДж/моль, а бензоциклобутадиена на 70,3 кДж/моль выше, чем у фенилацетилена. Следовательно, фенилацетилен – энергетически более выгодное соединение. Эти результаты полностью соответствуют феноменологическому правилу Хюккеля для ароматических

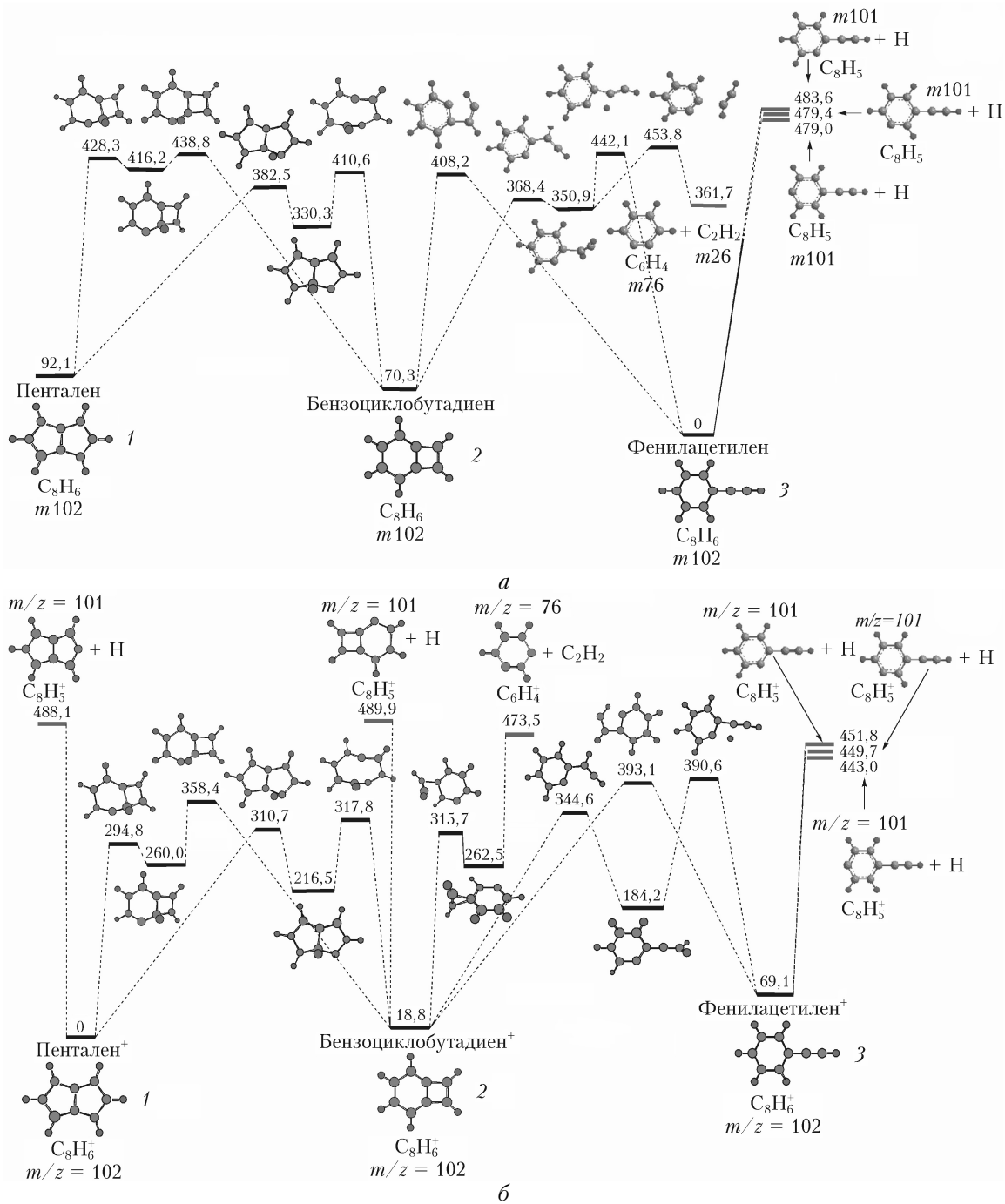


Рис. 1. Схематичное изображение поверхностей потенциальной энергии вдоль вероятных путей реакций изомеризации и диссоциации: а – электрически нейтральных; б – однократно ионизированных молекул пенталена, фенилацетилена и бензоциклобутадиеена; массы молекул (m) представлены в атомных единицах массы (дальтонах), заряды (z) – в элементарных зарядах, энергия – в кДж/моль

и антиароматичных соединений, изложенному выше. Высоты барьеров реакций изомеризации ниже по энергии, чем барьеры каналов диссоциации, но сопоставимы с ними по высоте. Это означает, что изомеры могут переходить друг в друга перед распадом, но при низких энергиях возбуждения молекул переходы из одного изомера в другой затруднены или невозможны. Каналы отрыва атомов водорода от молекул пенталена и бензоциклобутана, а также образования других фрагментов слишком высокие по энергии и на схеме не показаны.

Как видно из рис. 1, *a*, наиболее низкий барьер у реакции отрыва ацетилена (453,8 кДж/моль). Исходной точкой этой реакции является бензоциклобутан. Отрыв атома водорода от молекулы фенилацетилена с образованием двух радикалов происходит без барьера с энергиями продуктов распада 479,0; 479,4 и 483,6 кДж/моль. В этом случае для расчета констант скоростей реакций требуется метод VTST. Расчет вероятностей выхода продуктов реакций для каналов образования ацетилена и отрыва водорода при разных значениях внутренней энергии показал (рис. 2), что оба этих канала конкурируют между собой. Такой результат существенно отличается от механизма распада насыщенных циклических углеводородов, содержащих пятичленные кольца, например циклопентанона и пирролидина [32–34], в которых наблюдаются только процессы разрыва кольца, а отрыв атомов водорода не играет никакой роли в общем распределении продуктов реакций.

На рис. 2 показан относительный выход продуктов диссоциации данных изомеров в зависимости от величины внутренней колебательной энергии молекул, если исходные реагенты – пентален, бензоциклобутан и фенилацетилен. Распад первых двух изомеров практически не отличается друг от друга и дает в наиболее значимом диапазоне энергий 550–1300 кДж/моль только 10–15% атомов водорода, уменьшаясь до 3–5% при низких и высоких значениях энергии. Это означает, что разница в энергиях активации двух конкурирующих каналов реакции играет ключевую роль при диссоциации этих соединений. Если же реакция начинается с фенилацетилена, распределение продуктов распада выглядит совершенно иным. Образование ацетилена при малых значениях энергии возбуждения молекулы также является доминирующим процессом, но быстро убывает с ростом энергии и в конечном итоге становится незначительным. Это объясняется тем, что отрыв атома водорода от молекулы фенилацетилена – одностадийный процесс, в то время как для образования ацетилена требуется преодолеть несколько барьеров, что при высоких значениях внутренней энергии молекул уменьшает вероятность такого процесса. Это было хорошо продемонстрировано, например, в [31–34]. Кажущийся странным факт, что относительное положение кривой канала отрыва атома водорода из пара-положения лежит ниже кривых, соответствующих мезо- и орто-положениям, тогда как энергетически этот канал

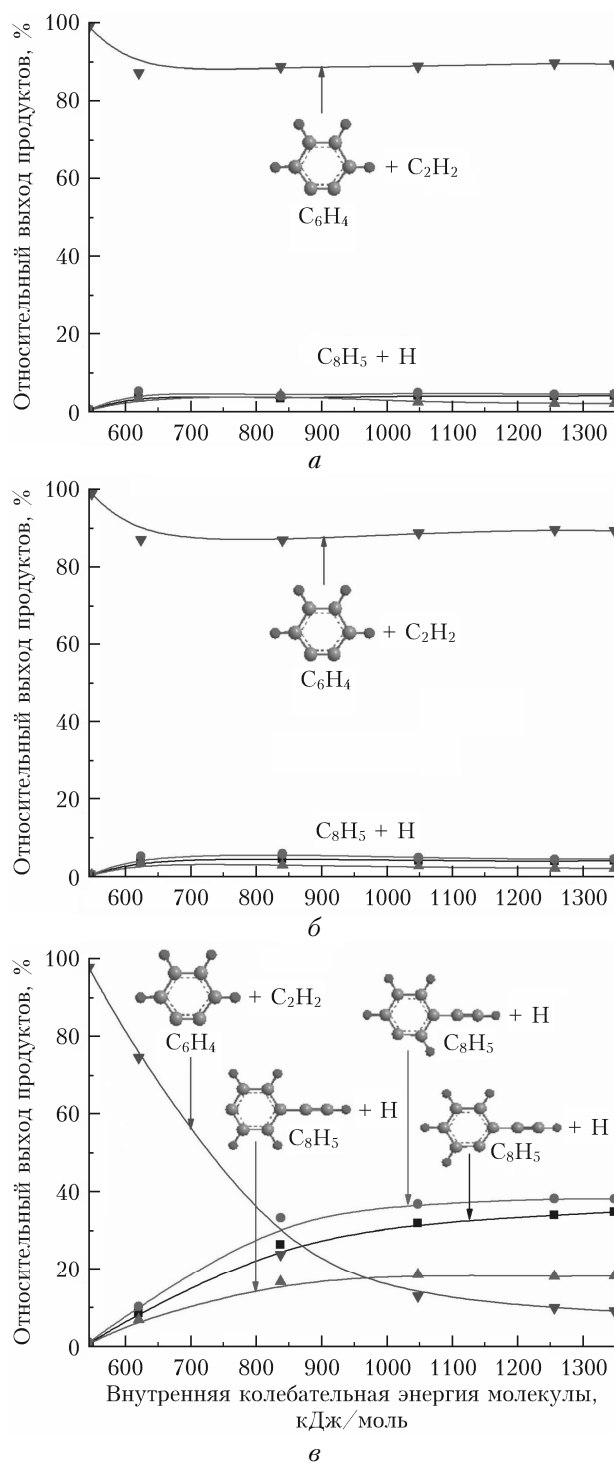


Рис. 2. Относительный выход продуктов реакций диссоциации электрически нейтральных пенталена и его изомеров, если реакция начинается: *a* – с пенталена; *b* – бензоциклобутана; *v* – фенилацетилена

должен быть выгоднее остальных, объясняется тем, что в пара-положении коэффициент симметрии (число равнозначных с точки зрения симметрии молекулы каналов реакции) равен 1, тогда как в двух других положениях он равен 2.

Диссоциация однократно ионизированных изомеров пенталена

На рис. 1, б схематично показана ППЭ катионов исследуемых нами соединений вдоль предполагаемых каналов реакций. Ионизация молекул уменьшает количество π -электронов и изменяет свойства «ароматичности» и «антиароматичности», что существенно меняет относительные энергии веществ. Как видно из схемы, пентален становится энергетически наиболее выгодным изомером, тогда как энергия фенилацетилена становится выше пенталена на 69,1 кДж/моль. Общая высота барьеров уменьшается, особенно для реакции изомеризации пентален-бензоциклобутадием (410,6 кДж/моль в нейтральной форме против 317,8 кДж/моль у катионов). Энергия реакции отрыва атома водорода от фенилацетилена снижается относительно энергии образования ацетилена (443,0 против 473,5 кДж/моль), путь реакции изменяется и приводит к другому изомеру $C_6H_4^+$. Теперь оба процесса происходят без барьера, поэтому их константы скоростей должны рассчитываться по методу VTST. Энергии отрыва атомов водорода от молекул пенталена и циклобутадиема также снижаются, и они включаются в расчет выхода продуктов реакции.

На рис. 3 аналогично рис. 2 показан относительный выход продуктов диссоциации катионов пенталена, бензоциклобутадиема и фенилацетилена в зависимости от величины внутренней колебательной энергии молекул. Очевидно, что характер химических процессов, если реакция начинается с фенилацетилена, аналогичен электрически нейтральному варианту, только процент выхода атомов водорода в ионизированной молекуле значительно выше, как и следовало ожидать, из-за более высокой энергии образования ацетилена в катионе. Если реакция начинается с наиболее энергетически стабильного катиона — пенталена, то процентное соотношение реакции отрыва атома водорода в сравнении с образованием ацетилена становится намного выше, чем в случае электрически нейтрального соединения против 30–40% в катионе), и растет, исходя из графика на рис. 3, а, с увеличением внутренней колебательной энергии молекул. При высоких значениях энергии становится также заметным непосредственный отрыв атома водорода от катиона пенталена. Вариант, когда реакция начинается с катиона бензоциклопентадиена, носит промежуточный характер по сравнению с пенталеном и фенилацетиленом.

В случае двукратной ионизации система пентален-бензоциклопентадиен-фенилацетилен теоретически, по правилу Хюккеля, должна изменить энергетическую стабильность, а также, вероятнее всего, свои основные химические свойства на противоположные относительно нейтральных молекул. Дикацион пенталена будет иметь шесть π -электронов и станет, по правилу Хюккеля, ароматической молекулой, а фенилацетилен потеряет два электрона и превратится в 4π -электронную антиароматическую систему. К сожалению, детальное описание кинетики

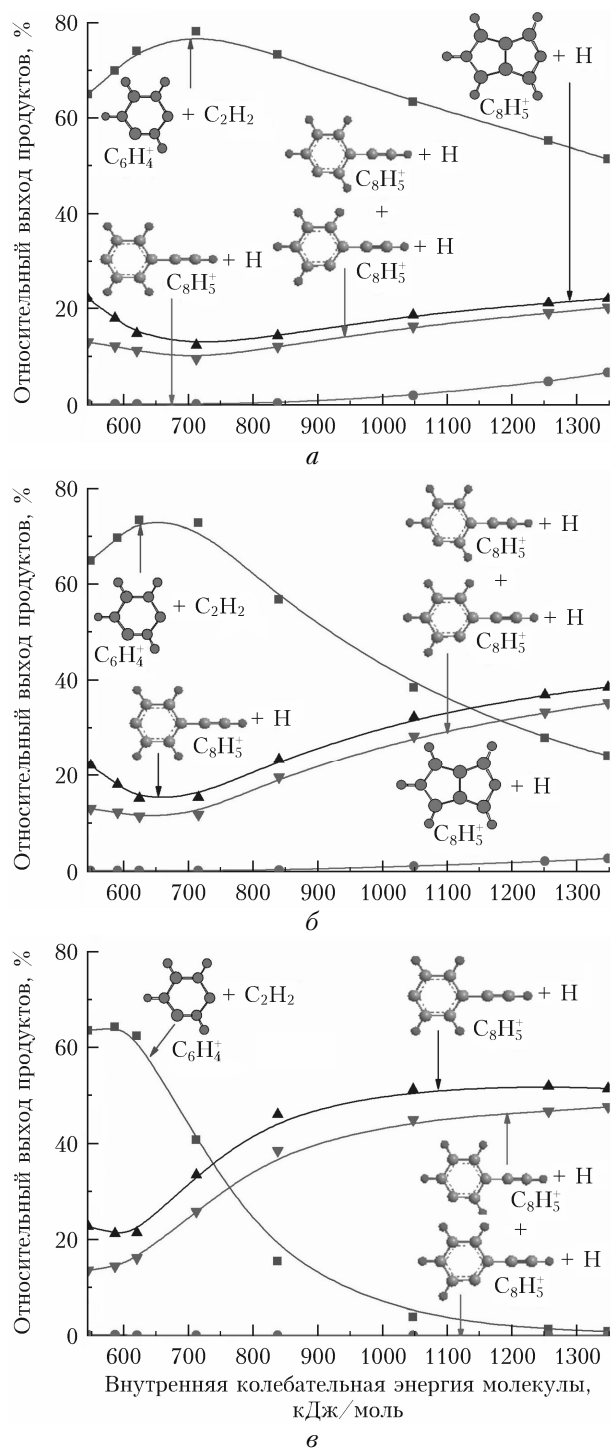


Рис. 3. Относительный выход продуктов реакций диссоциации (в процентах) катионов пенталена и его изомеров в зависимости от имеющейся внутренней колебательной энергии молекулы, если реакция начинается: а — с пенталена; б — бензоциклобутадиема; в — фенилацетилена

химических реакций в данном случае возможно только на качественном уровне. Дело в том, что дважды ионизированные молекулы подвергаются внутреннему воздействию сильного электрического поля, увеличивающего внутримолекулярное отталкивание (вплоть до «кулоновского взрыва» [35, 36]),

что приводит к образованию двух однократно заряженных фрагментов вместо распада на дикатион и нейтральный фрагмент. В грубом приближении схема реакций изомеризации и диссоциации дикатионов данных соединений приведена в работе [20]. Необходимо дополнительно принять во внимание вторичный каскадный распад продуктов реакции. Это — тема отдельного исследования, поэтому в настоящей статье мы не касаемся кинетики распада дикатионов этих молекул.

Заключение

Результаты, полученные в настоящей работе, а также в более ранней [20] по каналам диссоциации дикатионов пенталена, подтвердили применимость правила Хюккеля для ионов и дикатионов полициклических ненасыщенных углеводородов: энергетическая стабильность пенталена и, следовательно, основные химические свойства его и основных его изомеров меняются на противоположные при потере электронов (ионизации). При этом можно выявить несколько основных закономерностей, характерных для реакций с данными соединениями.

1. Реакции отрыва атомов водорода как в нейтральной, так и в катионной форме играют заметную роль только после изомеризации в фенилацетилен.

2. Барьеры реакций изомеризации достаточно высоки, поэтому молекула должна поглотить достаточно большой квант энергии для начала процесса диссоциации, иначе реакции протекают по каталитическому механизму.

3. Ацетилен в обоих случаях образуется только после изомеризации в бензоциклобутadiен.

4. Образование ацетилена в электрически нейтральной молекуле происходит с довольно высоким обратным барьером (92,1 кДж/моль). Вероятность этого процесса быстро убывает с ростом внутренней колебательной энергии молекулы в пользу процесса отрыва атома водорода, что говорит о важности радикалов, образовавшихся после отрыва атома водорода, в дальнейших химических превращениях, а также о малой вероятности синтеза ПАУ из электрически нейтральных низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов при относительно низких температурах.

5. Образование ацетилена в катионной форме происходит без барьера и является доминирующим процессом в широком диапазоне рассматриваемых внутренних колебательных энергий молекул, что может свидетельствовать о важности реакций с участием ионизированных молекул при синтезе полициклических ПАУ в результате горения топлива, а также в атмосфере при облучении ультрафиолетовым излучением.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ АААА—А19—119010990034—5).

1. Dockery D.W., Pope C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G., Speizer F.E. An asso-

- ciation between air pollution and mortality in six U.S. cities // N. Engl. J. Med. 1993. V. 329. P. 1753–1759.
2. Miller F.J., Gardner D.E., Graham J.A., Lee Jr.R.E., Wilson W.E. Bachmann J.D. Size considerations for establishing a standard for inhalable particles // J. Air Pollut. Control Assoc. 1979. V. 29. P. 610–615.
3. Siegmann K., Siegmann H.C. Molecular precursor of soot and quantification of the associated health risk // Current problems in condensed matter. New York: Plenum Press, 1998. P. 143–60.
4. Richter H., Howard J.B. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames // Prog. Energy Comb. Sci. 2000. V. 26. P. 565–608.
5. Richter H., Howard J.B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 2038–2055.
6. Dyakov Y.A., Ni C.K., Lin S.H., Lee Y.T., Mebel A.M. Photodissociation of azulene at 193 nm: *Ab initio* and RRKM study // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 8774–8784.
7. Dyakov Y.A., Ni C.K., Lin S.H., Lee Y.T., Mebel A.M. Acetylene elimination processes from neutral and positively charged azulene: *Ab initio* and RRKM study // J. Chinese Chem. Soc. 2006. V. 53, N 1. P. 161–168.
8. Dyakov Y.A., Ni C.K., Lin S.H., Lee Y.T., Mebel A.M. *Ab initio* and RRKM study of photodissociation of azulene cation // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 1404–1415.
9. Kislov V.V., Mebel A.M. The formation of naphthalene, azulene, and fulvalene from cyclic C₃ species in combustion: An *ab initio*/RRKM study of 9-H-fulvalenyl (C₅H₅–C₅H₄) radical rearrangements // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 9532–9543.
10. Ni C.K., Tseng C.M., Lin M.F., Dyakov Y.A. Photodissociation dynamics of small aromatic molecules studied by multimass ion imaging // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 12631–12642.
11. Lin M.F., Tseng C.M., Dyakov Y.A., Ni C.K. Photostability of amino acids: Internal conversion versus dissociation // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. Art. N 241104.
12. Mebel A.M., Kislov V.V. Can the C₅H₅ → C₃H₅/C₁₀H₁₀ → C₁₀H₉ + H/C₁₀H₈ + H₂ reaction produce naphthalene? An *ab initio*/RRKM study // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 9825–9833.
13. Dyakov Y.A., Bagchi A., Lee Y.T., Ni C.K. Photodissociation dynamics of benzoic acid // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. Art. N 014305.
14. Yang Y.L., Dyakov Y., Lee Y.T., Ni C.K., Sun Y.L., Hu W.P. Photodissociation dynamics of hydroxybenzoic acids // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. Art. N 034314.
15. Mebel A.M., Landera A. Product branching ratios in photodissociation of phenyl radical: A theoretical *ab initio*/Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus study // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. Art. N 234305.
16. Hsu H.C., Tsai M.T., Dyakov Y.A., Ni C.K. Energy transfer of highly vibrationally excited molecules studied by crossed molecular beam/time-sliced velocity map ion imaging // Int. Rev. Phys. Chem. 2012. V. 31. P. 201–233.
17. Galimova G.R., Azyazov V.N., Mebel A.M. Reaction mechanism, rate constants, and product yields for the oxidation of cyclopentadienyl and embedded five-member ring radicals with hydroxyl // Combust. Flame. 2018. V. 187. P. 147–164.
18. Zhao L., Kaiser R.I., Xu B., Ablikim U., Ahmed M., Zagidullin M.V., Azyazov V.N., Howlader A.H.,

- Wnuk S.F., Mebel A.M. VUV photoionization study of the formation of the simplest polycyclic aromatic hydrocarbon: Naphthalene (C₁₀H₈) // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. P. 2620–2626.
19. Hsu H.C., Tsai M.T., Dyakov Y., Ni C.K. Energy transfer of highly vibrationally excited phenanthrene and diphenylacetylene // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 8313–8321.
 20. Dyakov Y.A., Adamson S.O., Golubkov G.V., Gubanova D.P., Kazaryan M.A., Kazaryan S.M., Andrienko O.S., Golubkov M.G. Changing the aromaticity properties of small organic molecules after the ionization // Proc. SPIE. 2019. V. 11322. Art. N 113221Q.
 21. Hückel E. Quantum-theoretical contributions to the benzene problem. I. The electron configuration of benzene and related compounds // Z. Phys. 1931. V. 70. P. 204–286.
 22. Philis J., Drougas E., Kosmas A.M. The (L_b)S₁ ← S₀ transition of phenylpropyne and phenylacetylene: An experimental and *ab initio* study // Chem. Phys. 2004. V. 306. P. 253–263.
 23. Sorkhabi O., Qi F., Rizvi A.H., Suits A.G. The ultraviolet photochemistry of phenylacetylene and the enthalpy of formation of 1,3,5-hexatriyne // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 671–676.
 24. Eyring H., Lin S.H., Lin S.M. Basic Chemical Kinetics. New York: Wiley, 1980.
 25. Robinson P.J., Holbrook K.A. Unimolecular Reactions. New York: Wiley, 1972.
 26. Steinfeld J.I., Francisco J.S., Hase W.L. Chemical Kinetics and Dynamics. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1999.
 27. Kislov V.V., Nguyen T.L., Mebel A.M., Lin S.H., Smith S.C. Photodissociation of benzene under collision-free conditions: An *ab initio*/Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus study // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 7008–7017.
 28. Sharifi M., Kong F., Chin S.L., Mineo H., Dyakov Y., Mebel A.M., Chao S.D., Hayashi M., Lin S.H. Experimental and theoretical investigation of high-power laser ionization and dissociation of methane // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 9405–9416.
 29. Baboul A.G., Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. N 16. P. 7650–7657.
 30. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Baboul A.G., Pople J.A. Gaussian-3 theory using coupled cluster energies // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 314, N 1-2. P. 101–107.
 31. 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., Maurenicchi A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini 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, Revision A.02. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2009.
 32. Wang Q.Q., Wu D., Jin M.X., Liu F.C., Hu F.F., Cheng X.H., Liu H., Hu Z., Ding D.J., Mineo H., Dyakov Y.A., Mebel A.M., Chao S.D., Lin S.H. Experimental and theoretical investigations of ionization/dissociation of cyclopentanone molecule in a femtosecond laser field // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. Art. N 204302.
 33. Wang Q.Q., Wu D., Jin M.X., Liu F.C., Hu F.F., Cheng X.H., Liu H., Hu Z., Ding D.J., Mineo H., Dyakov Y.A., Mebel A.M., Chao S.D., Lin S.H. Ionization and dissociation processes of pyrrolidine in intense femtosecond laser field // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 11805–11815.
 34. Wang Q.Q., Dyakov Y.A., Wu D., Zhang D.D., Jin M.X., Liu F.C., Liu H., Hu Z., Ding D.J., Mineo H., Teramishi Y., Chao S.D., Lin S.H., Cheng X.H., Kosheleva O.K., Mebel A.M. Ionization/dissociation processes of methyl-substituted derivatives of cyclopentanone in intense femtosecond laser field // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 586. P. 21–28.
 35. Zyubina T.S., Dyakov Y.A., Lin S.H., Bandrauk A.D., Mebel A.M. Theoretical study of isomerization and dissociation of acetylene dication in the ground and excited electronic states // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. Art. N 134320.
 36. Mebel A.M., Zyubina T.S., Dyakov Y.A., Bandrauk A.D., Lin S.H. Potential energy surfaces in coulomb explosion of polyatomic molecules: Benzene and cyclohexane trications and acetylene dication // Int. J. Quant. Chem. 2005. V. 102. P. 506–519.

Yu.A. Dyakov, S.O. Adamson, G.V. Golubkov, S.S. Nabiev, O.S. Andrienko, A.A. Asratyan, S.M. Kazaryan, D.P. Gubanova, M.A. Kazaryan, M.G. Golubkov. **Changes in the aromaticity and chemical properties of pentalene and its derivatives formed by burning of organic fuel under the UV radiation and ionization.**

The chemical properties of pentalene and its isomers, as well as their cations, are considered. Pentalene is a chemically active compound that plays an important role in the formation and destruction of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), which are the main components of soot microparticles. They arise during the combustion of fossil fuels and are considered as the most dangerous for human health anthropogenic aerosol atmospheric pollutants. The phenomenon of shift of aromatic/anti-aromatic properties of pentalene and its derivatives upon ionization (changes in the number of π -electrons) is also discussed.