

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ РЕАКЦИИ СТИРОЛ + СН

Галимова Г.Р.<sup>1</sup>, Аязов В.Н.<sup>1,2</sup>, Мебель А.М.<sup>1,3</sup><sup>1</sup>Самарский университет, г. Самара, [gagara.sam@mail.ru](mailto:gagara.sam@mail.ru)<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Самара<sup>3</sup>Международный университет Флориды, г. Майами

*Ключевые слова:* стирол, метилидиновый радикал, горение, ПАУ (полициклические ароматические углеводороды), ППЭ (поверхность потенциальной энергии), сажа, *ab initio*

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются продуктом неполного сгорания ископаемых видов топлива. Механизмы формирования ПАУ до конца не изучены и исследование элементарных реакций, происходящих в условиях горения, являются актуальной задачей в настоящее время [1].

Важной задачей понимания роста и укрупнения ПАУ является формирование первых пяти- и шестичленных углеводородных колец. Целью настоящего исследования является изучение реакции между молекулой стирола ( $C_6H_5C_2H_3$ ) и метилидиновым радикалом (СН).

Для исследования реакции стирол + СН были применены неэмпирические расчёты электронной структуры. Геометрии продуктов, реагентов, промежуточных и переходных состояний, участвующих в реакции стирол + СН на поверхности  $C_9H_9$ , были оптимизированы с использованием гибридного функционала плотности B3LYP/6-311G(d,p) [2], Колебательные частоты вычислялись на том же уровне теории. Для различных изомеров  $C_9H_9$  производилось уточнение одноточечных энергий с использованием модифицированной комбинированной схемы G3(MP2,CC)/B3LYP [3]. Точность значений относительных энергий, вычисленных этим методом, составляет 3–6 кДж/моль. Вычисления *ab initio* выполнялись с использованием программных пакетов GAUSSIAN 09 [4] и MOLPRO 2010 [5].

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для системы  $C_6H_5C_2H_3 + СН$  приведена на рис. 1 и 2. Реакция взаимодействия метилидинового радикала и молекулы стирола может происходить двумя способами: безбарьерное присоединение СН к  $\pi$  электронной плотности двойной углеродной связи виниловой составляющей (рис.1) и присоединение СН к бензольному кольцу (рис.2).

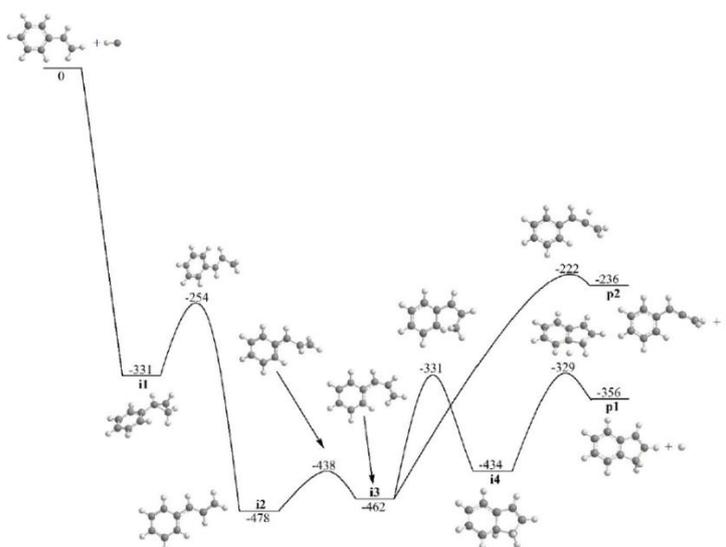


Рис.1 – ППЭ реакции  $C_6H_5C_2H_3 + СН$ . Относительная энергия продуктов, реагентов, промежуточных и переходных состояний выделена курсивом (кДж/моль)

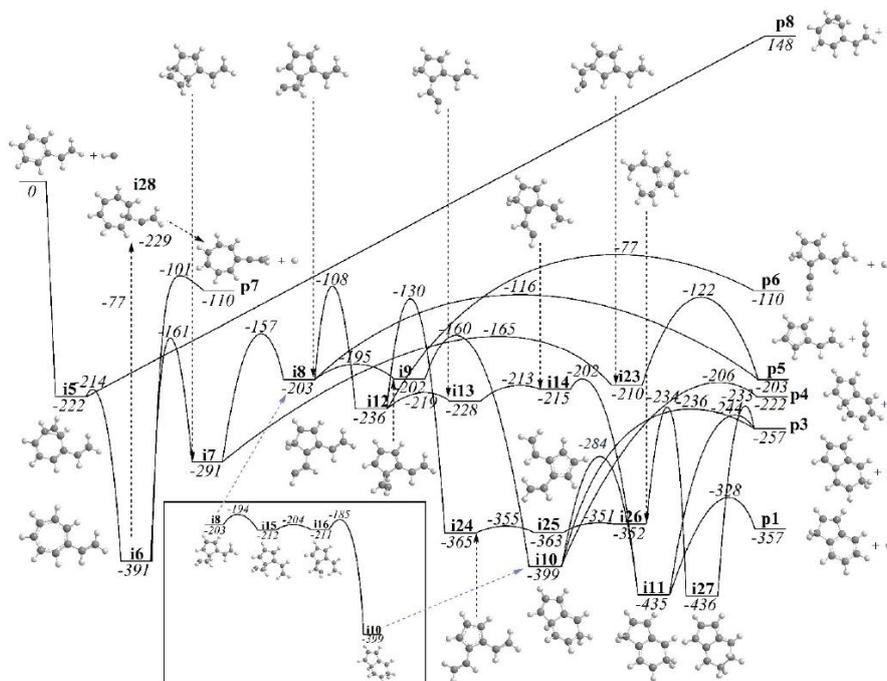


Рис.2 – ППЭ реакции  $C_6H_5C_2H_3 + CH$ . Относительная энергия продуктов, реагентов, промежуточных и переходных состояний выделена курсивом (кДж/моль)

При взаимодействии двух реагентов формируются входные интермедиаты *i1* (рис.1) и *i5* (рис.2). Формирование интермедиата *i1* ведёт к образованию двух возможных продуктов *p1* и *p2*. Формирование индена (*p1*) является энергетически более выгодным. Интермедиат *i5*, в свою очередь, может образовывать шесть возможных продуктов, где продукты инден + H (*p1*) лежат на 357 кДж/моль ниже энергии реагентов и являются основными продуктами, образующимися из *i5*.

Обнаруженный механизм формирования пятичленного кольца на шестичленном кольце объясняет один из возможных сценариев роста и укрупнения ПАУ в условиях горения. Данный механизм представляет собой простейший прототип для формирования пятичленного кольца на углеводородной поверхности. Рост и укрупнение углеводородных молекул через данный механизм могут приводить к образованию более сложных ПАУ, например, таких как кораннулен ( $C_{20}H_{10}$ ) и фуллерен ( $C_{60}$ ).

Работа поддержана грантом №14.Y26.31.0020 Министерства образования и науки Российской Федерации.

### Список литературы

- 4) Frenklach M. Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames // PCCP. — 2002. – № 4. – P. 2028-2037.
- 5) Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange/ J. Chem. Phys. – 1993 – V. 98 – P. 5648-5652.
- 6) 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 – P. 101-107.
- 7) Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, revision B.01, Gaussian, Inc.: Wallingford. CT – 2010.
- 8) MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs, Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R., Schütz M. and others // <http://www.molpro.net>.

### Сведения об авторах

Галимова Галия Рафаэлевна, аспирант кафедры физики Самарского университета. Область научных интересов: химия горения, астрохимия, химическая физика.

Аязов Валерий Николаевич, главный научный сотрудник НИЛ-101. Область научных интересов: химия горения, кинетика, химия, астрономия, химическая инженерия, материаловедение.

Мebel Александр Моисеевич, ведущий ученый НИЛ-101. Область научных интересов: физика, химия, астрономия, химическая инженерия, материаловедение, генетическая и молекулярная биология, биохимия, медицина.

## QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF THE STYRENE + CH REACTION

Galimova G.R.<sup>1</sup>, Azyazov V.N.<sup>1,2</sup>, Mebel A.M.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Samara National Research University, Samara, Russia, [gagara.sam@mail.ru](mailto:gagara.sam@mail.ru)

<sup>2</sup>Physical Institute named after P.N. Lebedeva, Samara, Russia

<sup>3</sup>Florida International University, Miami, Florida, USA

*Keywords: potential energy surface (PES), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), astrochemistry*

The styrenemethylidyne reaction was studied. It is significant in combustion physics and chemistry, and in astrochemistry as PAH growth understanding begins with the formation of the first five- and six-membered hydrocarbon rings.