

ОКИСЛЕНИЕ 1-Н-ФЕНАЛЕНИЛА $C_{13}H_9$ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В УСЛОВИЯХ ГОРЕНИЯ

Гильдина А.Р.¹, Мебель А.М.², Аязов В.Н.^{1,3}

¹Самарский университет, г.Самара, primitive23@yandex.ru

²Международный университет Флориды, г.Майами, mebela@fiu.edu

³Самарский филиал ФИАН, г.Самара

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, окисление, феналенил, горение.

Константы скорости окисления феналенила необходимы не только для торможения процессов роста ПАУ, но и для уменьшения путей, приводящих к аккумуляции больших частиц сажи [1-3].

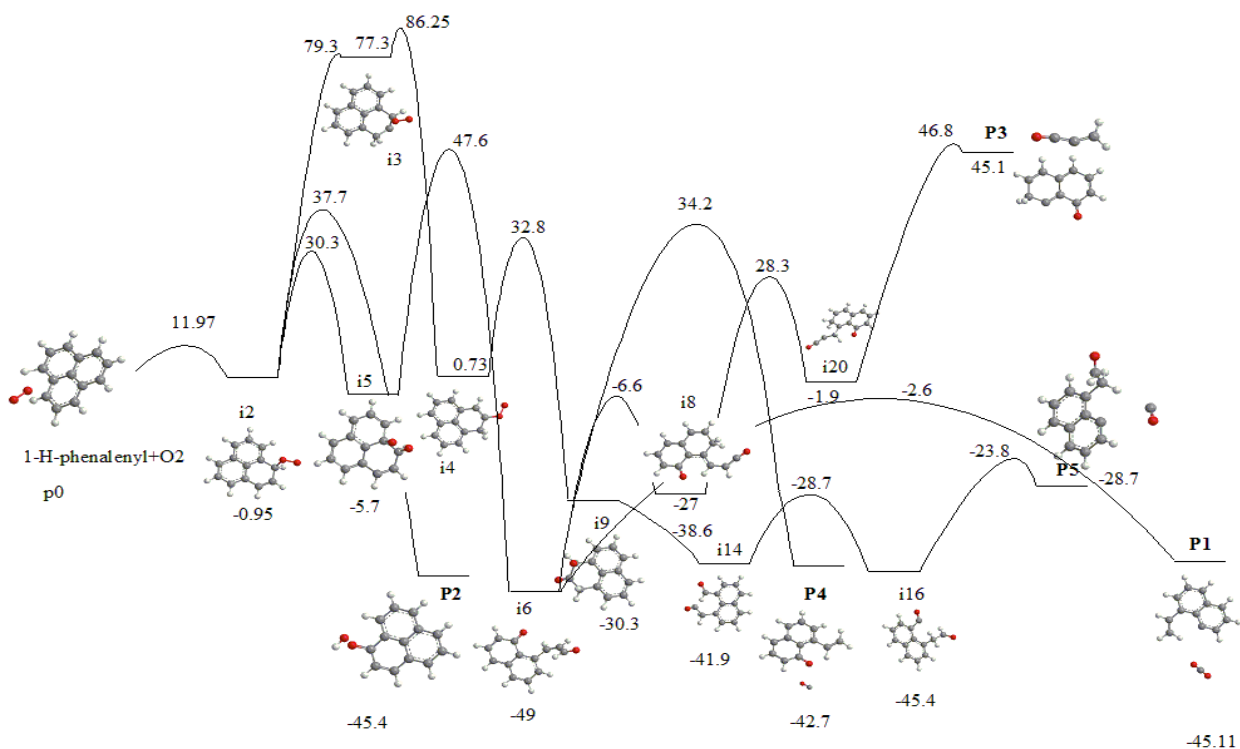


Рис. 1 – Поверхность потенциальной энергии для реакции $C_{13}H_9 + O_2$

На рис.1 изображена поверхность потенциальной энергии для реакции $C_{13}H_9 + O_2$, рассчитанная с применением теории функционала плотности B3LYP [4]. Реакция инициирована присоединением одного из атомов кислорода O на позицию углерода в одном из шестичленных колец радикала 1-Н-феналенила, оно требует 11.9 ккал/моль. Потом происходит переход $ts\ i2 \rightarrow P2$ через барьер 38.6 ккал/моль и полученный изомер $C_{13}H_9O_2$ распадается на фенален-1-он $C_{13}H_8O$ и OH (**P2**). Энергетически это наиболее выгодный путь. Другие продукты реакции: $C_{12}H_9 + CO_2$ (**P1**), сформированный за счет разрыва связи C-C в шестичленном кольце и распада на $C_{12}H_9$ и CO_2 ; $C_{10}H_7O$ и пропадиенон C_3H_2O (**P3**) сформированный за счет разрыва связи C-C и последующего отрыва пропадиенона C_3H_2O – считаются побочными путями реакции, но они также были включены в РРКМ-ОУ расчеты.

Расчеты в программе MESS констант скорости по теории РРКМ-ОУ [5] показывают, что выход продукта $C_{10}H_7O$ и C_3H_2O (**P3**) незначителен. На пути реакции к **P3** есть два энергетически невыгодных барьера $ts\ i5 \rightarrow i6$ и $i20 \rightarrow P3$. Вклад $C_{12}H_9 + CO_2$ (**P1**) является значительным только

при низких давлениях ($p=0.01\dots 1$ атм) и при высоких температурах (выше 2000 К) – в этих условиях коэффициент ветвления для формирования P1 может превышать 10%.

В условиях, характеризующих горение – $T=1500 \dots 1800$ К и $p=1$ атм основной продукт реакции – фенолен-1-он $C_{13}H_8O + OH$ (P2) с коэффициентами ветвления от 10.6% ($k=6.2 \times 10^{-22}$ см³/с) при 1000 К до 96% при 2500 К ($k=3.7 \times 10^{-16}$ см³/с) для $p=1$ атм. С понижением температуры до 1375 К вклад интермедиата i5, сформированного в результате столкновительной стабилизации становится сопоставимым с основным реакционным продуктом P2, и дальнейшее падение температуры делает i5 наиболее вероятным продуктом реакции с константой скорости $k=1.8 \times 10^{-19}$ см³/с при $p=1$ атм и $T=1375$ К.

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

Список литературы

1. Johansson K.O., Head-Gordon M.P., Schrader P.E., Wilson K.R., Michelsen H.A. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth/ *Science*, 2018. V. 361. pp. 997–1000.
2. Pofiriev D.P., Azyazov V.N., Mebel A.M. Conversion of acenaphthalene to phenalene via methylation: A theoretical study/ *Combustion and Flame*, 2020. V.213. pp. 302-313.
3. Zhao L., Kaiser R.I., Lu W., Ahmed M., Oleinikov A.D., Azyazov V.N., Mebel A.M., Howlader A.H., Wnuk S. F. Gas phase formation of phenalene via 10 π -aromatic, resonantly stabilized free radical intermediates/ *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020. V.22. pp. 15381-15388.
4. Becke A.D. Perspective on “Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”/ *J. Chem. Phys.*, 1993. V.98. pp. 5648–5652.
5. Miller J. A., Pilling M. J., Troe J. Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions/ *Proc. Combust. Inst.*, 2005. V.30. pp.43–88.

Сведения об авторах

Гильдина Анна Руслановна, к.ф.-м.н., младший научный сотрудник. Область научных интересов: квантово-химические расчеты, горение.

Мebel Александр Моисеевич, д.х.н., профессор. Область научных интересов: исследования в области квантовой химии, кинетика и механизм химических реакций на основе квантовой механики.

Азызов Валерий Николаевич, д.х.н., профессор. Область научных интересов: лазерная физика, спектроскопия, химическая кинетика, горение.

THE OXIDATION OF 1-H-PHENALENYL $C_{13}H_9$ BY MOLECULAR OXYGEN IN THE COMBUSTION CONDITIONS

Ghildina A.R.¹, Mebel A.M.², Azyazov V.N.^{1,3}

¹Samara National Research University, Samara, primitive23@yandex.ru

²Florida International University, Miami, USA, mebel@fiu.edu

³Lebedev Physical Institute, Samara

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, oxidation, phenalenyl, combustion

Rate constants for the oxidation of phenalenyl are essential not only for the hindering of PAH growth processes, but also for reduction of pathways, leading to large soot moieties.