

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛОВ БЕНЗИЛА И ПРОПАРГИЛА

Пивоваров П. С.<sup>1</sup>, Мебель А. М.<sup>1,3</sup>, Аязов В. Н.<sup>1,2</sup>, Порфирьев Д. П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Самарский университет, г. Самара, [Zond2010@mail.ru](mailto:Zond2010@mail.ru)

<sup>2</sup>Самарский филиал ФИАН, г. Самара

<sup>3</sup>Международный университет Флориды, г. Майами

*Ключевые слова:* пропаргил, бензил, горение, ПАУ (полициклические ароматические углеводороды), диаграмма потенциальной энергии, сажа, *ab initio*

Одним из основных загрязнителей окружающей среды является сажа или же полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Механизмы их роста до сих пор слабо изучены, что не позволяет в должной мере учитывать экологический фактор при проектировании систем. Исследуемая в данной работе реакция  $C_3H_3 + C_7H_7$  является одним из возможных шагов роста ПАУ, а именно образования второго бензольного кольца. Экспериментальные исследования на углеводородном пламени [1] и пиролизе толуола при низком давлении [2] показали значительный вклад этой реакции в образование нафталина.

Целью работы является построение диаграммы поверхности потенциальных энергий (ППЭ) реакции  $C_3H_3 + C_7H_7$ . Геометрии и колебательные частоты реагентов, барьеров, промежуточных состояний и продуктов рассчитывались по теории функционала плотности методом B3LYP/6-311G\*\*. Также на этом же уровне теории проводились IRC расчёты. Энергии уточнялись по схеме CASPT2(10e, 10o)/cc-pVDZ//CCSD(T)/6-311G\*\* в случае бирадикалов, и комбинированной схеме G3(MP2, CC)//B3LYP в случае остальных состояний. B3LYP расчёты проводились в программном пакете GAUSSIAN, а MP2, CCSD(T) и CASPT2 — в пакете MOLPRO.

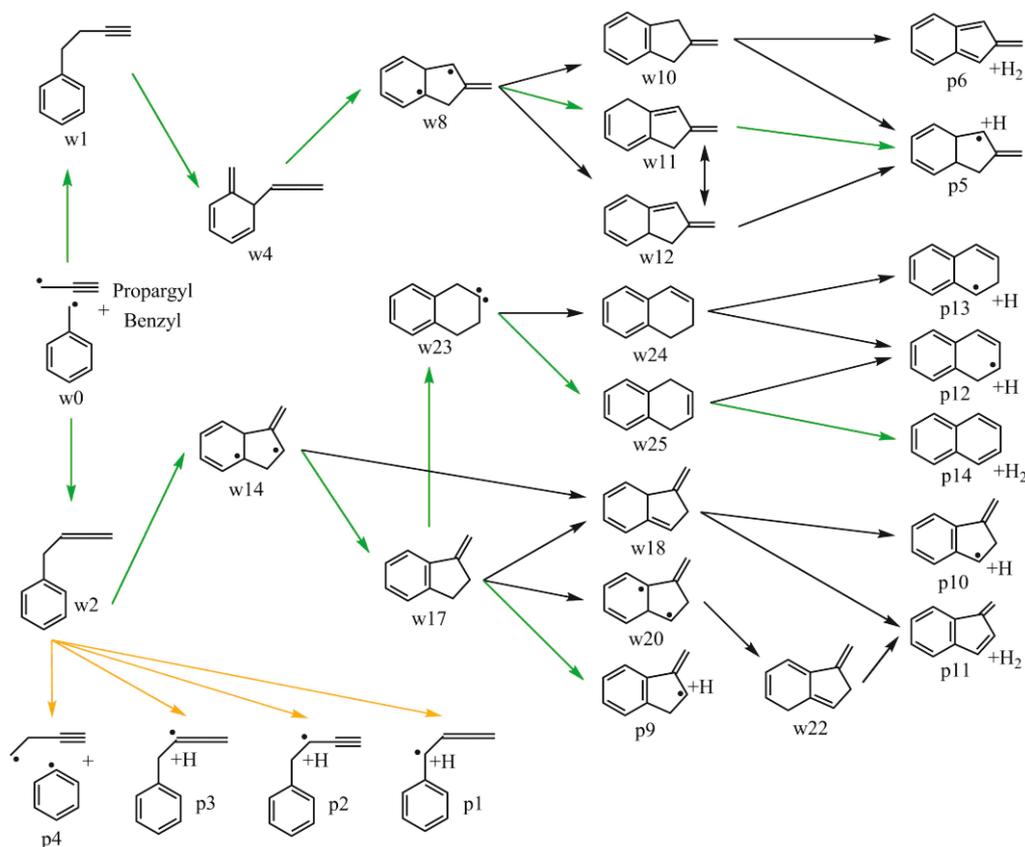


Рис. 1 — Упрощённая схема реакции

На рис. 1 представлена итоговая схема реакции. В зависимости от изомеризации пропаргила реакция может пойти по двум каналам, почти не связанными между собой. Присоединение идёт к концевой группе  $\text{CH}_2$ ; остальные пути неблагоприятны вследствие потери ароматичности. Верхний канал приводит к замыканию пятичленного кольца, и по относительным энергиям барьеров можно предположить, что основным продуктом будет p5. Нижний канал сразу приводит к четырём продуктам, что довольно выгодно по энтропийному критерию. Реакционные пути, начинающиеся с w2 на w14, также ведут к замыканию в пятичленное кольцо (наиболее выгодный продукт p9) и к формированию шестичленного кольца через w17-w23 (наиболее выгодный продукт p14 — нафталин).

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

### Список литературы

1. Blanquart, G.; Pepiot-Desjardins, P.; Pitsch, H. // Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors / Combust Flame - 2009, 156, 588–607.
2. Zhang, L.; Cai, J.; Zhang, T.; Qi, F. // Kinetic modeling study of toluene pyrolysis at low pressure / Combust Flame -2010, 157, 1686–1697.

### Сведения об авторах

Пивоваров Павел Сергеевич, лаборант-исследователь. Область научных интересов: квантовая химия.

Мебель Александр Моисеевич, ведущий научный сотрудник. Область научных интересов: квантовая химия.

Аязов Валерий Николаевич, ведущий научный сотрудник. Область научных интересов: квантовая химия.

Порфирьев Денис Петрович, старший научный сотрудник. Область научных интересов: квантовая химия.