

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РЕАКЦИИ ФЕНИЛОВОГО И БЕНЗИЛОВОГО РАДИКАЛОВ

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

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет,

Россия, Самара, Московское шоссе, 34, 443086, [Zond2010@mail.ru](mailto:Zond2010@mail.ru)

<sup>2</sup>Florida International University, 11200 SW 8th St, Miami, Florida, USA, 33199

<sup>3</sup>Самарский филиал ФИАН, Россия, Самара, ул. Ново-Садовая, 221, 443011

*Ключевые слова:* поверхность потенциальной энергии, радикалы, фенил, бензил.

Одним из основных источников энергии на сегодняшний день остаются реакции сгорания различных углеводородных топлив. В результате неоптимальных условий образуются продукты неполного сгорания топлива, в частности полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые ведут к образованию сажи – сильного экологического загрязнителя. Для решения данной проблемы необходимо понимать механизмы формирования и роста ПАУ. На этапе образования третьего кольца значимую роль играет представленная реакция радикалов бензила ( $C_7H_7$ ) и фенила ( $C_6H_5$ ), ведущая к флуорену ( $C_{13}H_{10}$ ) – простейшему ПАУ, содержащему пятичленное кольцо [1].

Исследование данной реакции выполнено *ab initio* методами квантовой химии. Геометрии реагентов, интермедиатов, переходных состояний и продуктов рассчитывались методом В3LYP/6-311G\*\*, на этом же уровне теории получены значения колебательных частот и энергии нулевых колебаний, а также оценочные энергии входящих в реакцию молекулярных систем. Уточнение энергий для достижения химической точности в 2 Ккал/моль проведено по схеме G3(MP2, CC)//В3LYP.

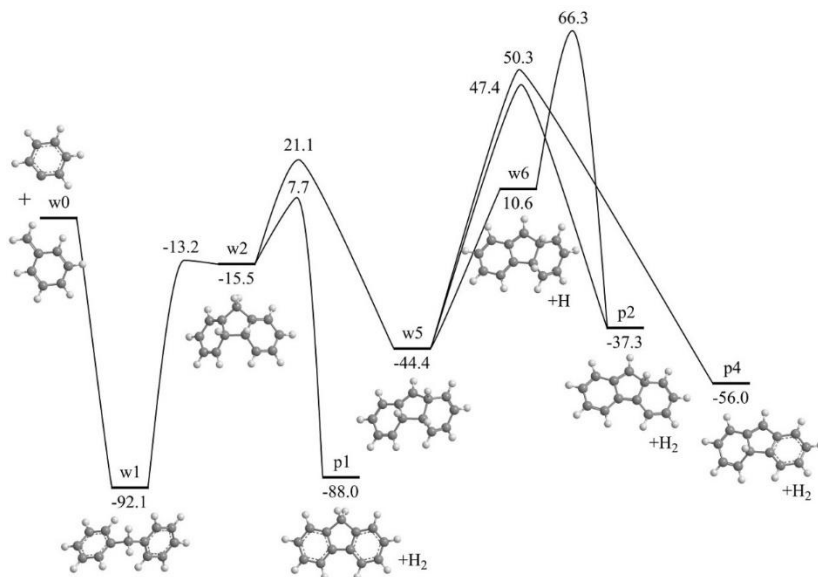


Рисунок 1 - Один из возможных механизмов реакции. Энергии представлены в Ккал/моль относительно энергии реагентов

Рассматривается соединение радикальными центрами, в результате чего получается интермедиат w1, замыкающийся в кольцо с образованием w2. Отрыв молекулярного водорода сразу приводит к образованию флуорена с довольно низким барьером в 7.7 Ккал/моль. После миграции водорода в пятичленном кольце (w4) можно получить два изомера флуорена, однако в таком случае энергии переходов получаются почти на порядок выше.

### Список литературы

1. Mansurov Z.A. Formation of PAH and Soot in Rich Hydrocarbon Flames // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2005. – V. 41. – P. 727-744.

### Сведения об авторах

Пивоваров П.С., аспирант. Область научных интересов: квантовая химия.

Мебель А.М., ведущий научный сотрудник. Область научных интересов: квантовая химия, химическая кинетика, горение.

Аязов В.Н., ведущий научный сотрудник. Область научных интересов: лазерная физика, спектроскопия, химическая кинетика, горение.

## THEORETICAL INVESTIGATION OF THE POTENTIAL ENERGY SURFACE OF THE REACTION BETWEEN BENZYL AND PROPARGYL RADICALS

Pivovarov P.S.<sup>1</sup>, Mebel A.M.<sup>1,2</sup>, Azyazov V.N.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Samara National Research University. 443086, Samara, Moskovskoye shosse, 34.,  
[Zond2010@mail.ru](mailto:Zond2010@mail.ru)

<sup>2</sup>Florida International University, 11200 SW 8th St, Miami, Florida, USA, 33199

<sup>3</sup>Lebedev Physical Institute. 443011, Samara, Novo-Sadovaya, 221

*Keywords: potential energy surface, radicals, benzyl, phenyl.*

Combustion reactions of various hydrocarbon fuels remains one of the main sources of energy today. As a result of suboptimal conditions, incomplete fuel combustion products are formed polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particular, which lead to the formation of soot – a strong environmental pollutant. To solve this problem, it is necessary to understand the mechanisms of formation and growth of PAHs. At the stage of formation of the third ring, the presented reaction of benzyl (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>) and phenyl (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) radicals plays a significant role, leading to fluorene (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>) – the simplest PAH containing a five-membered ring [1].

The study of this reaction was carried out by *ab initio* methods of quantum chemistry. The geometries of reagents, intermediates, transition states and products were calculated using the B3LYP/6-311G\*\* method, at the same level of theory, the values of vibrational frequencies and zero vibration energies, as well as the estimated energies of the molecular systems entering the reaction, were obtained. The refinement of the energies to achieve chemical accuracy of 2 Kcal/mol was carried out according to the composite scheme G3(MP2, CC)//B3LYP.