

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Евсеев М.М.¹, Асташова А.В.²

¹Филиал ФИАН, г. Самара, mihail.evseev.2011@mail.ru

²Самарский университет, г. Самара

Ключевые слова: квантовая химия, реакции радикального замещения.

Загрязнение окружающей среды - одна из важнейших проблем современности. Большой процент потребляемой человеком энергии в мире производится различными энергетическими установками, использующими углеводородное топливо. В современном мире растущее энергопотребление в основном за счет углеводородного топлива провоцирует глобальное потепление и ухудшение экологии. Методом борьбы с этими угрозами является ужесточение Международных норм по содержанию в выбросах энергогенерирующих установок вредных веществ (окислы азота, углерода и серы, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), сажа и т.д.). Для развития технологии “чистого” горения необходимо понять механизмы формирования их в процессе горения.

Целью данной работы является теоретическое исследование реакций радикального замещения, приводящих к росту молекулярной массы алифатических углеводородов.

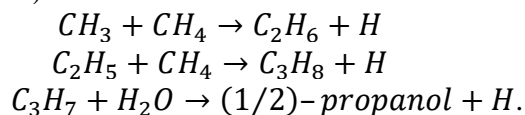
Молекулярные параметры реагентов, продуктов, локальных минимумов и переходных состояний были оптимизированы на уровне теории функционала плотности с трёхпараметрическим функционалом Бекке и корреляционным функционалом Ли–Янга–Парра B3LYP и базисным набором Попла 6-311G(d,p). На этом же уровне теории были рассчитаны гармонические колебательные частоты и энергии нулевых колебаний. Для подтверждения предполагаемой связности найденных интермедиатов через соответствующие переходные комплексы проводились расчёты, основанные на понятии внутренней координаты реакции (IRC). Уточнение относительных электронных энергий производилось методами связанных кластеров с одиночными, двойными и тройными (в рамках теории возмущений) возбуждениями CCSD(T) и теории возмущений второго порядка Меллера–Плессета MP2. Окончательная электронная энергия вычислялась по композитной схеме G3(MP2,CC) [1]:

$$E[G3(MP2,CC)] = E[CCSD(T)/6 - 311G(d,p)] + E[MP2/G3Large] - \\ - E[MP2/6 - 311G(d,p)] + ZPE[B3LYP/6 - 311G(d,p)].$$

Композитная схема G3(MP2,CC) обеспечивает химическую точность 0,01–0,02 Å для длин связей, 1–2° для валентных углов и 3–6 кДж/моль для относительных энергий углеводородов, их радикалов, энергий реакции, высот барьеров по средним абсолютным отклонениям.

Для проведения ab initio расчётов электронной структуры использовались программные пакеты GAUSSIAN 09 и MOLPRO 2015.

В рамках настоящей работы были построены поверхности потенциальной энергии для ряда реакций, в частности (рис. 1):



Полученные данные свидетельствуют о том, что данные реакции могут протекать в условиях горения и приводить к росту молекулярной массы алифатических углеводородов, что, в свою очередь, может способствовать образованию ПАУ и сажи.

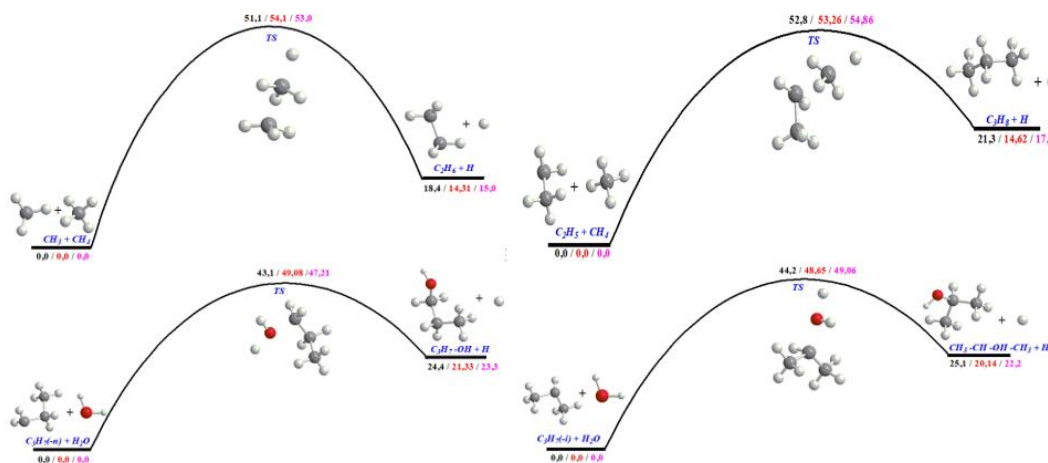


Рисунок 1 – Поверхности потенциальной энергии для реакций образования этана, пропана и (1/2)-пропанолов. Приведены относительные энергии на уровнях теории B3LYP/6-311G(d,p), CCSD(T)/6-311G(d,p) и G3(MP2,CC). Энергии приведены в кКал/моль

Список литературы

1. 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.

Сведения об авторах

Евсеев М.М., аспирант. Область научных интересов: квантовая химия, горение, кинетика, механизм НАВА, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), газофазная химия; двойная модель Джейнса-Каммингса, сверхпроводящие кубиты, атомное перепутывание.

Асташова А.В., студент. Область научных интересов: физика и химия горения, химическая физика, квантовая химия.

THEORETICAL STUDY OF GAS-PHASE REACTIONS OF RADICAL SUBSTITUTION

Evseev M.M.¹, Astashova A.V.²

¹FIAN branch, Samara, mihail.evseev.2011@mail.ru

²Samara University, Samara

Keywords: quantum chemistry, reactions of radical substitution.

Environmental pollution is one of the most important problems of our time. In the modern world, the growing energy consumption, mainly due to hydrocarbon fuels, provokes global warming and environmental degradation. The method of combating these threats is the tightening of International standards on the content of harmful substances in the emissions of power generating installations (nitrogen, carbon and sulfur oxides, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), soot, etc.). To develop the technology of "clean" combustion, it is necessary to understand the mechanisms of their formation in the combustion process. The purpose of this work is a theoretical study of radical substitution reactions leading to an increase in the molecular weight of aliphatic hydrocarbons. The molecular parameters of reactants, products, local minima, and transition states were optimized at the level of density functional theory B3LYP/6-311G(d,p). The refined electronic energies were calculated using the G3(MP2,CC) composite scheme. In this work, potential energy surfaces were constructed for a number of reactions. The data obtained indicate that these reactions can proceed under combustion conditions and lead to an increase in the molecular weight of aliphatic hydrocarbons, which, in turn, can contribute to the formation of PAHs and soot.