

ЭНЕРГИИ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОЕДИНЕНИЙ, ЗАДЕЙСТВОВАННЫХ В РЕАКЦИИ $\text{CH} + 1,3\text{-БУТАДИЕН}$

Николаев А.А., Галимова Г.Р., Самарский университет, г. Самара,
nikolayev_tolya57@inbox.ru

Аязов В.Н., Самарский университет, г. Самара, Филиал ФИАН, г. Самара
Мебель А.М., Международный университет Флориды, Майами, США

Ключевые слова: горение, 1,3-бутадиен, 1,3-циклопентадиен, полициклические ароматические углеводороды

Формирование полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) начинается с образования пяти- и шестичленных колец. Циклопентадиен является одной из основных структур, играющих важную роль в кинетике образования сажи [1]. Целью данной работы является раскрытие механизмов образования пятичленных соединений в реакции 1,3-бутадиена C_4H_6 с радикалом CH . Для всех стационарных и промежуточных состояний системы $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{CH}$ были найдены оптимальные геометрии, частоты колебаний и получены значения потенциальных энергий продуктов реакции с использованием квантовохимических расчётов. Основные каналы реакции $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{CH}$, полученные методами CCSD(T)-F12 // B3LYP/63111G** [2-3], продемонстрированы на рисунке 1. Все квантовохимические расчёты проводились с использованием программного пакета Гауссиан версии 9 [2].

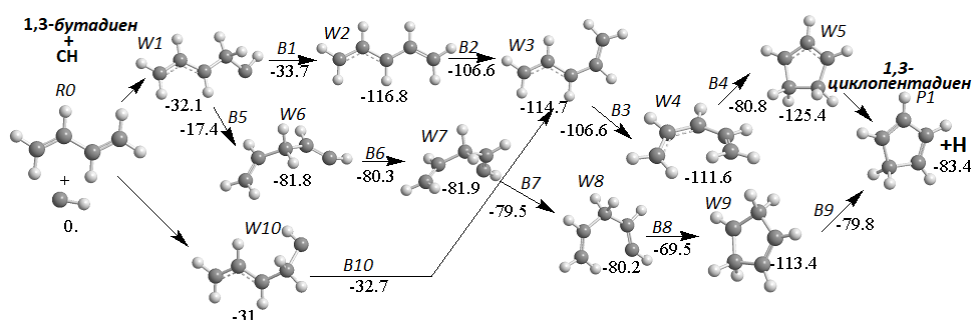


Рис.1 – Основные каналы реакции $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{CH}$. Энергии соединений представлены в ккал/мол

На рисунке 1 все полученные энергии промежуточных и переходных состояний, а также конечного продукта были рассчитаны относительно суммарной энергии реагентов, то есть молекулы 1,3-бутадиена и радикала CH . Здесь рассмотрено два наиболее выгодных канала, один из которых проходит через промежуточное состояние $W1$, а другой – $W10$. Третий канал, идущий через $W6$, энергетически менее выгоден. Образование пятичленного кольца в первом канале начинается с перехода водорода от четвертого углерода к пятому,

если считать слева направо, при этом образуется промежуточное состояние W2, более стабильное, чем предыдущее. Далее с помощью двух поворотов, то есть изменением двугранных углов до 90^0 между плоскостями, образующимися в первом случае последними четырьмя углеродами (формирование интермедиата W3), во втором случае первыми четырьмя углеродами (формирование интермедиата W4), можно прийти к закрытию кольца W5. Последним этапом является отрыв одного из двух водородов со связью Н-С-Н с образованием 1,3-циклопентадиена. Были рассмотрены энергетически менее выгодные каналы, ведущие к продукту P1.

Таким образом, изучая различные каналы реакции 1,3-бутадиена C_4H_6 с радикалом СН, была построена поверхность потенциальных энергий. Были рассчитаны значения энергий и констант скорости реакции всех найденных промежуточных и переходных состояний, получены выходы продуктов в процентном соотношении. Анализируя каналы данной реакции, можно сделать вывод, что наиболее выгодным с точки зрения энергии является канал, идущий от интермедиата W10 к конечному продукту – циклопентадиену.

Список литературы

1. Frenklach M. Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames // PCCP. - 2002. - № 4. - P. 2028–2037.
 2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, revision B.01, Gaussian, Inc.: Wallingford. CT - 2010.
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>.
- УДК 621.431