

скоростей реакций проводился посредством программного пакета MESS методом RRKM в диапазоне температур 300-3000 К и давления 0,01 – 100 атм.

В результате проведенного исследования построены поверхности потенциальной энергии взаимодействия 2-фенантрила с ацетиленом и 2-этинилфенантрила с ацетиленом, рассчитаны константы скоростей реакций в широких диапазонах температур и давлений, показано, что наиболее вероятным продуктом согласно НАСА механизму является хризенил.

Список литературы

1. Mebel A. M., Georgievskii Y., Jasper A. W., Klippenstein S. J. Temperature- and pressure-dependent rate coefficients for the НАСА pathways from benzene to naphthalene. // Proceedings of Combustion Institute Vol.36, pp. 919-926 (2017).
2. Kislov V.V., Sadovnikov A.I., Mebel A.M. Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbonsb the second aromatic ring // J. Phys. Chem. A, Vol. 117, No. 23, pp. 4794-4816 (2013).
3. M. Frenklach , D.W. Clary , W.C. Gardiner , S.E. Stein , Proc. Comb. Inst. No.20, pp. 887–901 (1984).

УДК 621.45

РЕАКЦИЯ 1-ПРОПИНИЛА С БЕНЗОЛОМ В УСЛОВИЯХ ГОРЕНИЯ

Галимова Г.Р., Самарский университет, г. Самара, Международный университет Флориды, г. Майами

Красноухов В.С., Самарский университет, г. Самара

Аязов В.Н., Самарский университет, г. Самара, Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, г. Самара

Мебель А.М., Самарский университет, г. Самара, Международный университет Флориды, г. Майами

Ключевые слова: 1-пропинил, бензол, горение, ПАУ (полициклические ароматические углеводороды), ППЭ (поверхность потенциальной энергии), сажа, ab initio

Одним из основных вредных веществ, образующихся при сжигании углеводородного топлива, являются частицы сажи, представляющие собой в основном агрегаты соединений углерода: графен, фуллерен, графит, и т.д.,

предшественниками которых служат полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [1,2]. Формирование сажи включает в себя ряд последовательных этапов [1-3]: образование ПАУ, их укрупнение и образование зародышей (крупные ПАУ с массой 500-1000 а.е.м.). Механизмы роста сажи до сих пор являются малоизученными. Цель работы поиск основных каналов реакции $C_6H_6 + C_3H_3$, ведущих к образованию продуктов.

Для исследования реакции окисления структур 1-пропина с бензольным кольцом были применены неэмпирические расчёты электронной структуры. Геометрии реагентов, продуктов, различных промежуточных и переходных состояний, участвующих в реакции $C_6H_6 + C_3H_3$ на поверхности C_9H_9 , были оптимизированы с использованием гибридного функционала плотности B3LYP/6-311G (d, p) [4,5]. Колебательные частоты вычислялись на том же уровне теории и использовались при расчетах поправок энергий нулевых колебаний (ZPE). Для различных изомеров C_9H_9 уточнение одноточечных энергий проводилось с использованием модифицированной комбинированной схемы G3(MP2,CC)//B3LYP [6,7], где энергии вычисляли как:

$$E_0[G3(MP2,CC)] = E[CCSD(T)/6-311G^{**}] + \Delta E_{MP2} + E(ZPE)$$

где $\Delta E_{MP2} = E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}]$ - коррекция базисного набора, а $E(ZPE)$ - энергия нулевых колебаний. Точность значений относительных энергий, вычисленных в этих реакциях, составляет 1-2 ккал/моль. Все вычисления *ab initio* были выполнены с использованием программных пакетов GAUSSIAN 09 [8] и MOLPRO 2010 [9].

На рис.1 приведен главный канал реакции $C_6H_6 + C_3H_3$. Суммарная энергия реагентов принята за 0 ккал/моль. Результатом взаимодействия бензольного кольца и 1-пропина является формирование интермедиата i1 с энергией -49.7 ккал/моль ниже энергии реагентов. Большой интерес представлял канал реакции, ведущий к образованию продуктов p2 + H, однако из-за высокого барьера ts2 образование пятичленного кольца на краю шестичленного является маловероятным. Основным каналом реакции стало формирование продуктов p1 + H: i1→ts1→p1. Здесь образование p1 происходит через отрыв атома водорода от углерода, к которому произошло присоединение 1-пропинильной группы.

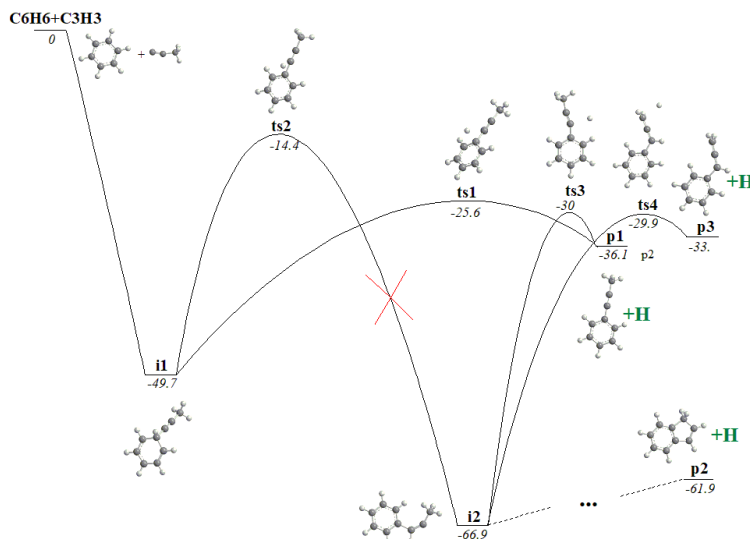


Рис.1 – Главный канал реакции $C_6H_6 + C_3H_3$. Относительная энергия реагентов, продуктов, переходных и промежуточных состояний выделена курсивом (ккал/моль)

Список литературы

1. Frenklach M. Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames // PCCP. — 2002. — № 4. - P. 2028-2037.
2. Richter H., Howard J. B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways // Progress in Energy and Combustion Science. – 2000. – V.4, № 26. – P. 565-608.
3. Haynes B. S., Wagner, H. G. Soot Formation. // Prog. Energy Combust. Sci. 7. – 1981. – P. 229.
4. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange/ J. Chem. Phys. – 1993 – V. 98 – P. 5648-5652.
5. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density/ C. Lee, W. Yang, R.G. Parr// Phys. Rev. B – 1988 – V. 37 – P. 785-789.
6. Baboul A.G., Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-3 theory using density functional geometries and zeropoint energies // J. Chem. Phys. – 1999 – V.110 – P.7650-7657.
7. 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.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, revision B.01, Gaussian, Inc.: Wallingford. CT – 2010.
9. 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>.