

УДК 544.431

## КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ 1- И 2-НАФТИЛА С МЕТИЛАЦЕТИЛЕНОМ И 1,2-ПРОПАДИЕНОМ

А. Д. Олейников<sup>1,2</sup>, А. М. Мебель<sup>1,3</sup>, В. Н. Азязов<sup>1,2</sup>

*В работе с применением ab-initio квантово-механических расчетов исследовался механизм роста полициклических ароматических углеводородов в реакциях 1- и 2-нафтилов с метилацетиленом и 1,2-пропадиеном. Показано, что при температурах  $< 1000$  К в основном образуются стабильные изомеры  $C_{13}H_{11}$ . При температурах выше  $1000$  К выход трициклических бимолекулярных продуктов  $C_{13}H_{10} + H$  и  $C_{12}H_8 + CH_3$  достигает 70%. Полные константы скорости реакций находятся в диапазоне  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с при температурах  $1000$ – $2500$  К.*

**Ключевые слова:** 1-нафтил, 2-нафтил,  $C_{10}H_7$ , 1,2-пропадиен, метилацетилен,  $C_3H_4$ , константы скорости реакции, ароматические углеводороды.

*Введение.* За последние годы экспериментальные исследования, проведенные с использованием скрещенных молекулярных пучков [1] и высокотемпературных микрореакторов [2], и подкрепленные теоретическими расчетами, привели к пониманию механизмов образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Известные механизмы НАСА – отрыв водорода и добавление ацетилена [3] и НАВА – отрыв водорода и добавление винилацетилена [4] объясняют рост ПАУ во многих реагирующих системах. Однако механизмы присоединения к ПАУ пятичленного кольца, способствующего формированию неплоских структур ПАУ с последующим формированием шапечных наноструктур и сажи, остаются в большой степени неисследованными. Реакции ацетилена, 1,2-пропадиена и метилацетилена с ароматическими радикалами могут приводить к присоединению 5-членного углеводородного кольца к существующему 6-членному кольцу, по аналогии с реакцией фенильного радикала с метилацетиленом и

<sup>1</sup> Самарский национальный исследовательский университет им. С. П. Королева, 443086 Россия, Самара, Московское шоссе, 34; e-mail: artem.oleynikov@gmail.com.

<sup>2</sup> Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, 443011 Россия, Самара, Ново-Садовая ул., 221.

<sup>3</sup> Флоридский международный университет, 11200 ЮВ 8 улица, Майами, 33199 США.

1,2-пропадиеном  $C_6H_5 + C_3H_4$  [5]. В настоящей работе приведены результаты исследований реакций 1- и 2-нафтилов с 1,2-пропадиеном и метилацетиленом, устанавливающих механизм роста от двучлеческих углеводородов к тричлеческим через образование 5-членного кольца.

*Методы численного расчета.* Геометрии и частоты колебаний молекул реагентов, продуктов, промежуточных изомеров и переходных состояний на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для системы  $C_{14}H_{13}$  были оптимизированы с помощью гибридного функционала электронной плотности B3LYP с базисным набором функций 6-311G\*\* [6]. Энергия отдельных точек на ППЭ уточнялась с использованием композитного метода G3 с применением схемы:  $E_0[G3(MP2, CC)] = E[CCSD(T)/6-311G^{**}] + \Delta E_{MP2} + E(ZPE)$ , где  $\Delta E_{MP2} = E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}]$  представляет собой поправку на базис, а  $E(ZPE)$  – энергия нулевых колебаний [7],  $MP2$  – теория возмущения Меллера–Плессе второго порядка,  $CCSD(T)$  – метод связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений и учетом трехкратных возбуждений по теории возмущений. Константы скорости реакции рассчитывались с применением теории переходного состояния РРКМ (Райса, Рамспергера, Касселя и Маркуса) в комбинации с решением основного кинетического уравнения [8].

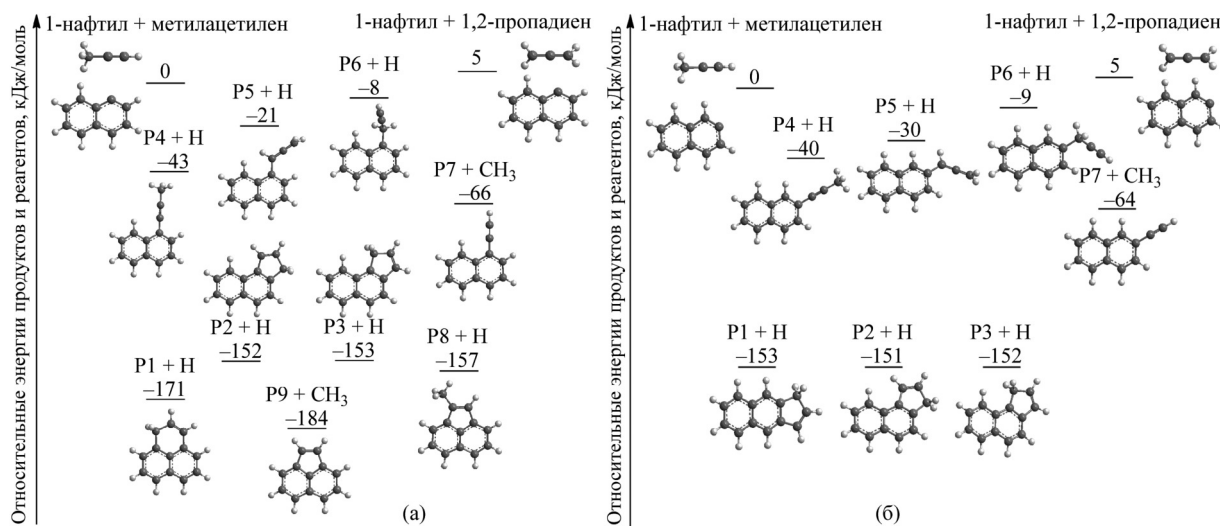


Рис. 1: Реагенты и продукты реакций 1-нафтила с 1,2-пропадиеном и метилацетиленом (а), 2-нафтила с 1,2-пропадиеном и метилацетиленом (б); значения энергии приведены в кДж/моль относительно реагентов 1-нафтил + метилацетилен (а) или 2-нафтил + метилацетилен (б).

*Результаты и их обсуждение.* Механизм реакции включает в себя формирование мономолекулярного комплекса  $C_{13}H_{10}$  через небольшой входной барьер, после этого происходит серия сдвигов атомов водорода и выход на бимолекулярные продукты через отрыв водорода или метила. В работе для краткости не представлен весь механизм, а только структуры реагентов и полученных продуктов. На рис. 1(а) представлены исходные реагенты и продукты реакции 1-нафтила с изомерами  $C_3H_4$  метилацетиленом и 1,2-пропадиеном. Относительные энергии комплексов указаны в кДж/моль по отношению к реагентам 1-нафтил + метилацетилен (левый верхний угол). В правом верхнем углу рис. 1(а) представлены реагенты 1-нафтил и 1,2-пропадиен. Обе реакции объединены в один рисунок, поскольку 1,2-пропадиен и метилацетилен являются изомерами и имеют одинаковые продукты P1-P9. Образование трициклических углеводородов определяется вкладом в реакционный выход продуктов P1-P3, P8 и P9, который рассмотрен далее.

В ходе исследования были получены кинетические константы, а именно, зависящие от температуры константы скоростей и коэффициенты ветвления продуктов реакций. Для реакции 1-нафтил + метилацетилен выход на трициклические продукты наиболее высок в диапазоне температур 700–1400 К, где наибольший вклад дает P9 с пиком 49% при 1000 К. При температурах около 1000 К преобладают продукты P9 (49%), P8 (12%), остальное – стабилизированные изомеры ( $C_{13}H_{10}$ ) в глубоких потенциальных ямах на ППЭ. По мере роста температуры доля P9 сокращается (24% при 1500 К, 7% при 2000 К и 2% при 2500 К). При высоких температурах начинают преобладать другие продукты P4 (26% при 1500 К, 48% при 2500 К), P7 (17% при 1500 К, 31% при 2500 К) и P5 (6% при 1500 К, 13% при 2500 К).

В реакции между 1-нафтилом и 1,2-пропадиеном также наблюдается значительный выход трициклических продуктов. Выход на P9 составил менее 1%, однако повысился вклад от продукта P1 (33% при 1000 К, 17% при 2000 К и 7% при 2500 К). Основными продуктами такой реакции будут P6 (9% при 1500 К, 31% при 2000 К и 53% при 2500 К), P7 (16% при 1000 К, 25% при 2000 К и 16% при 2500 К).

Реагенты и продукты двух других рассмотренных реакций 2-нафтила с изомерами  $C_3H_4$  метилацетиленом и 1,2-пропадиеном представлены на рис. 1(б). Количество обнаруженных продуктов в данном случае семь: P1-P7. Для реакции 2-нафтила и метилацетилена преобладающими продуктами будут P4 (25% при 1000 К, 63% при 1500 К и 2000 К, 61% при 2500 К), трициклический P7 (11% при 1000 К, 27% при 1500 К, 29% при 2000 К, 31% при 2500 К), а также P5 (3% при 1000 К, 7% при 1500 К, 2000 К и 2500 К).

Для реакции 2-нафтил + 1,2-пропадиен основными продуктами будут Р6 (3% при 1000 К, 33% при 1500 К, 71% при 2000 К, 82% при 2500 К), Р5 (5% при 1500 К, 8% при 2000 К и 2500 К) и Р7 (6% при 1500 К, 8% при 2000 К и 5% при 2500 К).

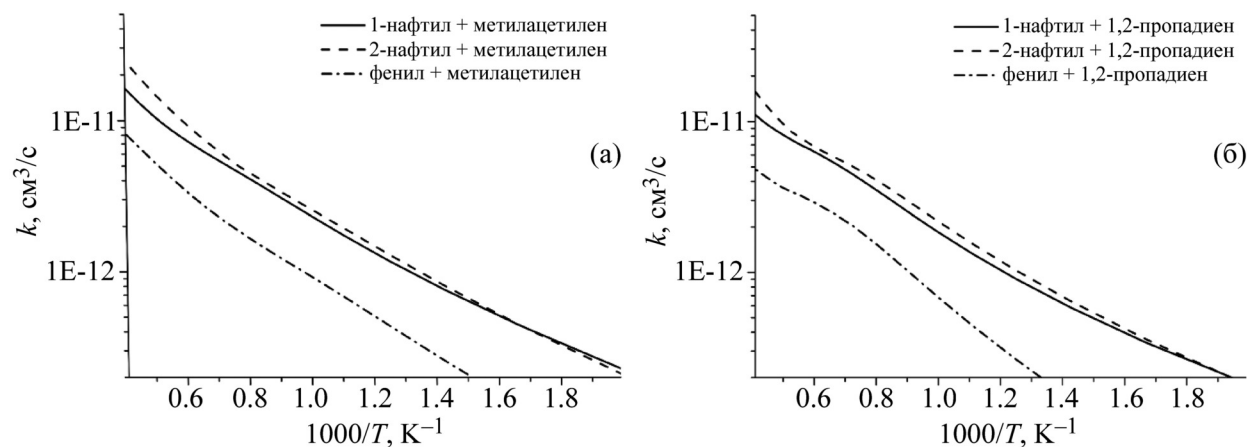


Рис. 2: Полные константы скорости реакций: (а) метилацетилен с 1-нафтилом (сплошная линия), метилацетилен с 2-нафтилом (штриховая линия) и метилацетилен с фенильным радикалом (штрихпунктирная линия); (б) 1,2-пропадиена с 1-нафтилом (сплошная линия), 1,2-пропадиена с 2-нафтилом (штриховая линия) и 1,2-пропадиена с фенильным радикалом (штрихпунктирная линия), рассчитанных при давлении 1 атм в температурном диапазоне 500–2500 К.

На рис. 2(а) и 2(б) представлены константы скорости от реагентов ко всем продуктам в зависимости от температуры при давлении 1 атм. На рис. 2(а) представлены рассчитанные константы скорости реакций метилацетилена с 1- и 2-нафтилами, а также даны для сравнения значения из [5] для реакции метилацетилена и фенильного радикала  $C_6H_5$ . На рис. 2(б) аналогично приведены рассчитанные константы скорости реакций для 1,2-пропадиена с 1- и 2-нафтилами, а также константы для реакции 1,2-пропадиена с фенильным радикалом  $C_6H_5$ , взятые из [5].

*Заключение.* В работе раскрыт механизм добавления третьего углеводородного кольца к 1- и 2-нафтилам через взаимодействие с 1,2-пропадиеном и метилацетиленом. Часть полученных в исследовании продуктов реакции 2-нафтил + метилацетилен / 1,2-пропадиен была обнаружена в недавнем эксперименте в высокотемпературном химическом микрореакторе [9]. Сравнение констант скорости реакций со значениями для фенильного радикала показало, что реакции с 1- и 2-нафтилами протекают быстрее и составляют порядка  $10^{-12}$ – $10^{-11}$   $cm^3/s$ . Это связано с более низкими входными барье-

рами для реакций 1- и 2-нафтилов + C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>. Расчеты констант скорости для отдельных продуктов реакции и коэффициентов ветвления показали, что выход ароматических трициклических продуктов наиболее высок в реакциях с 1,2-пропадиеном.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, грант № 14.Y26.31.0020.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] X. Yang, D. H. Zhang, Acc. Chem. Res. **41**(8), 981 (2008); DOI: 10.1021/ar700258g.
- [2] K. N. Urness, Q. Guan, A. Golan, et al., J. Chem. Phys. **139**(12), 124305 (2013); DOI: 10.1063/1.4821600.
- [3] M. Frenklach, H. Wang, Proc. Combust. Inst. **23**(1), 1559 (1991); DOI: 10.1016/S00820784(06)80426-1.
- [4] L. Zhao, R. I. Kaiser, B. Xu, et al., Nature Astronomy **2**(12), 973 (2018); DOI: 10.1038/s41550-018-0585-y.
- [5] D. S. Parker, F. Zhang, R. I. Kaiser, et al., Chem. Asian J. **6**(11), 3035 (2011); DOI: 10.1002/asia.201100535.
- [6] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993); DOI:10.1063/1.464913.
- [7] P. L. Fast, M. L. Sánchez, and D. G. Truhlar, Chem. Phys. Lett. **306**(5-6), 407 (1999); DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00493-5.
- [8] Y. Georgievskii, J. A. Miller, M. P. Burke and S. J. Klippenstein, J. Phys. Chem. A **117**(46), 12146 (2013); DOI:10.1021/jp4060704.
- [9] L. Zhao, M. Prendergast, R. I. Kaiser, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **21**(30), 16737 (2019); DOI: 10.1039/C9CP02930C.

Поступила в редакцию 28 января 2020 г.

После доработки 2 февраля 2020 г.

Принята к публикации 11 февраля 2020 г.

*Публикуется по рекомендации XVII Всероссийского молодежного Самарского конкурса-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (Самара).*