

УДК 544.452.5+621.453.3

ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ОКИСЛЕНИЯ ИНДЕНИЛА C_9H_7

А. Р. Гильдина^{1,2}, А. М. Мебель^{1,3}, В. Н. Азязов^{1,2}

Локальные энергетические экстремумы, включающие в себя влияние реагентов, интермедиатов, переходных состояний и продуктов реакций, на поверхности потенциальной энергии реакции $C_9H_7 + O_2$, играющей значительную роль в окислении полициклических ароматических углеродов в условиях горения, получены с использованием ab initio квантово-механических методов. В результате были определены пути реакции, ведущие к образованию следующих продуктов – радикала стиренила $C_8H_7 + CO_2$, ортовинил фенил радикала $C_8H_7 + CO_2$ и 1-Н-инден-1-она $C_9H_6O + OH$. Реакционный путь с последними продуктами реакции – доминирующий.

Ключевые слова: инденил, горение, ab initio, уровень теории ВЗЛур/6-311G(d,p), поверхность потенциальной энергии, полициклические ароматические углеводороды.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), формирующиеся в условиях неполного сгорания ископаемых видов топлива и гниения биомассы, входят в группу вредных веществ в атмосфере. ПАУ являются прекурсорами сажи, также входящей в число вредных выбросов. Химический механизм формирования и окисления ПАУ в условиях горения включает большое разнообразие реакций между молекулами и радикалами в различных изомерических формах [1–5]. Процесс укрупнения простейших ароматических углеводородов является связующим звеном в формировании больших ПАУ. С ростом молекулярного веса ПАУ их токсичность возрастает [4]. Одновременно с процессами роста, благодаря присутствию таких распространенных в зоне горения веществ как O_2 , O , и OH , на краях ПАУ и сажи происходят процессы окисления [2,

¹ Самарский национальный исследовательский университет, 443086 Россия, Самара, Московское шоссе, 34; e-mail: azyazov@rambler.ru.

² Самарский филиал ФИАН, 443011 Россия, Самара, Ново-Садовая, 221.

³ Международный Университет Флориды, SW 8-я улица, Майами, 33199, США.

3]. В процессе формирования ПАУ значительная роль отводится радикалу инденила C_9H_7 [4]. При его взаимодействии с радикалом циклопентаденила C_5H_5 формируется канцерогенный фенантрен. Кроме того радикал инденила, состоящий из двух ароматических колец, сам по себе токсичен. На данный момент реакционные пути взаимодействия радикала инденила с молекулярным кислородом в условиях горения недостаточно исследованы. Цель работы – нахождение локальных энергетических экстремумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и наиболее вероятных реакционных путей для системы $C_9H_7+O_2$ с использованием квантово-механических *ab initio* методов.

Структуры, геометрии и энергии исходных реагентов, промежуточных (W) и переходных состояний (TS), а также конечных продуктов (P), задействованных на различных этапах протекания реакции $C_9H_7+O_2$, определялись с использованием наиболее точных квантово-механических методов, реализованных в программных пакетах Gaussian 09 [7] и MOLPRO 2010 [8]. Геометрии структур оптимизировались на уровне теории функционала плотности B3LYP/6-311G (d,p). На этом же уровне теории находились вращательные частоты и энергии нулевых колебаний (ZPE). В некоторых случаях вычислялись профили значений энергий между найденными W и TS вдоль внутренних координат реакции IRC, подтверждающих существование реакционного пути между этими состояниями. Модифицированная схема G3(MP2,CC)//B3LYP [9, 10] использовалась для уточнения значений энергии изомеров $C_9H_7O_2$ согласно выражению:

$$E_0[G3(MP2,CC)] = E[(CCSD(T)/6-311G^{**})] + \Delta E_{MP2} + E(ZPE). \quad (1)$$

Здесь $\Delta E_{MP2} = E[MP2/G3Large] - E[\frac{MP2}{6} - 311G^{**}]$ – поправка на суперпозиционную ошибку базисного набора и $E[CCSD(T)/6-311G^{**}]$ – энергия, полученная при помощи ограниченного метода связанных кластеров с одно- и двукратными возбуждениями и с учётом метода тройных возбуждений MP4, молекулярные орбитали для расчёта которых предварительно были определены с использованием ограниченного метода Хартри–Фока для открытых оболочек (RHF – RCCSD(T)), $\Delta E_{MP2} = E[MP2/G3Large] - E[\frac{MP2}{6} - 311G^{**}]$ – коррекция, обусловленная применением более широкого базиса и рассчитываемая на основе неограниченной теории возмущений Мёллера–Плессета (UMP2). Точность значений относительных энергий, вычисленных в этих реакциях, составляет 1–2 ккал/моль.

Исходная структура реагентов – радикала инденила и молекулярного кислорода – представлена на рис. 1. После присоединения O_2 в позицию C2 в пятичленном кольце инденила образуется интермедиат W1 через низкий барьер 2.8 ккал/моль (все энергии даны относительно исходных реагентов). Были идентифицированы три возможных

пути реакции. Первый – атом O1 мигрирует к C3, формируя изомер W2 (рис. 2). Полученное соединение изомеризуется раскрытием кольца C2-C3 через переходное состояние TS2-3 (барьер в 23.5 ккал/моль), формируя W3, находящийся в глубокой потенциальной яме в 81.5 ккал/моль. После преодоления критического барьера реакция легко протекает через цепочку последовательных шагов – закрытие шестичленного кольца, содержащего атом кислорода (W4); миграцию атома Н от C2 к атому О, находящемуся вне кольца (W5); раскрытие кольца (W6) и присоединение атома Н к стороне цепочки C₂H₂ (W7). На уровне теории G3(MP2,CC) вычисленные значения энергий показали нестабильность изомера W6, следовательно, результирующая потенциальная кривая этого реакционного пути может не включать барьер TS5-6 и формирование W6, тогда реакция проходит от W5 напрямую к W7, проходя через TS6-7, имеющий относительную энергию – 50.2 ккал/моль. В конце концов, изомер W7 распадается на радикал ортовинил фенила и CO₂. Все относительные энергии даны в ккал/моль для метода CCSD(T)/6-311G(d,p) (первое число, выделенное жирным шрифтом) и G3(MP2,CC) (второе – выделено курсивом).

Второй реакционный путь инициируется также присоединением O₂ в позицию C2, но после изомеризации в W1 атом О переходит в позицию C1 в кольце через барьер TS1-9 (18.6 ккал/моль), который на 5 ккал/моль выше по энергии, чем TS1-2 (рис. 2). После того как формируется изомер W8, он перестраивается за счет разрыва кольца C1-C2 в изомер W9, который находится в глубокой потенциальной яме (–63.7 ккал/моль).

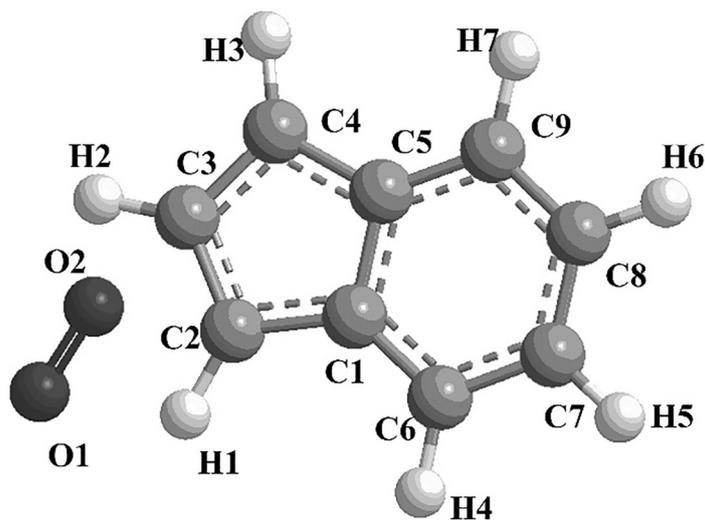


Рис. 1: Обозначение атомов в химической структуре индена+O₂.

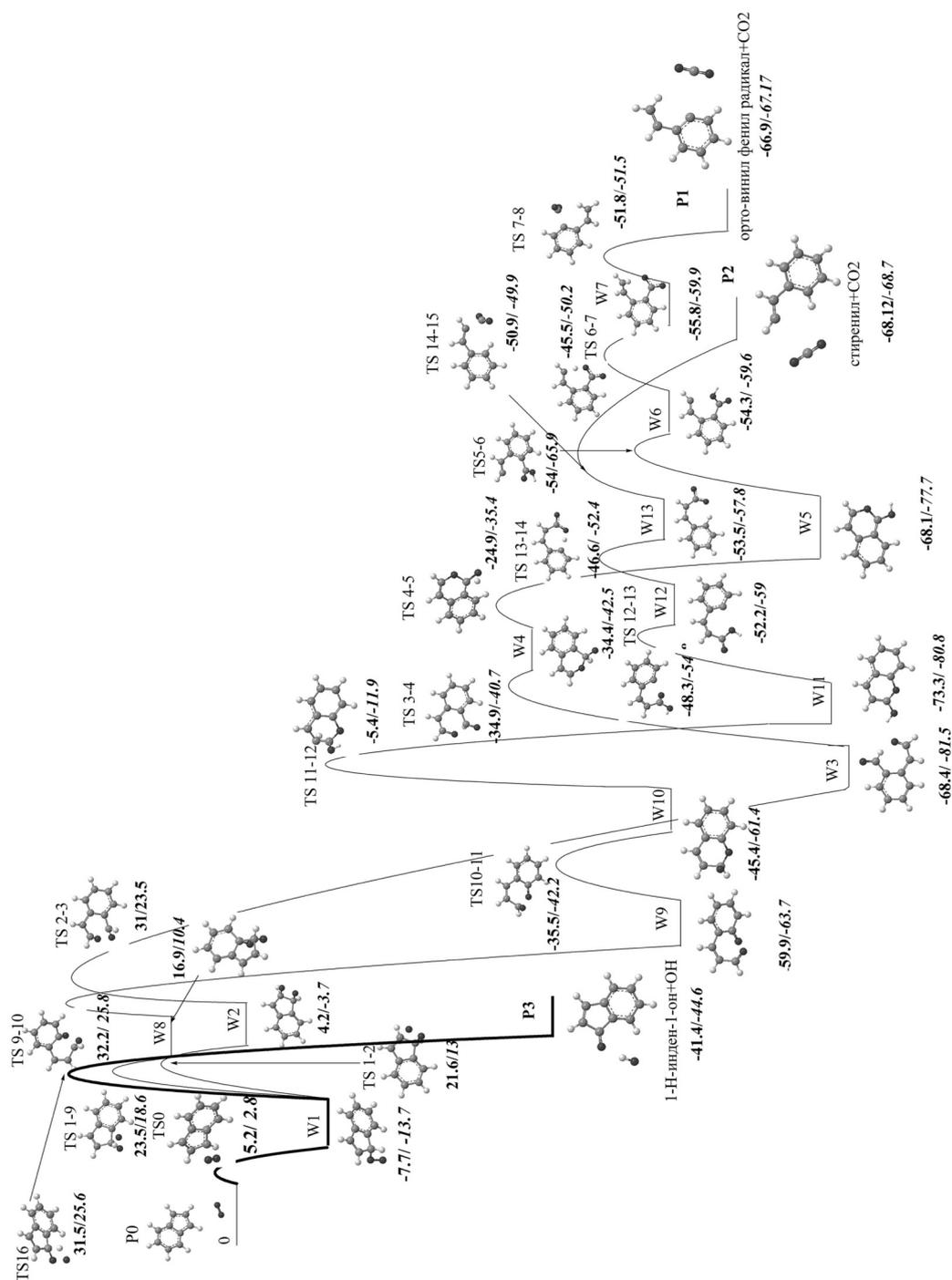


Рис. 2: Реакционные пути для $C_9H_7 + O_2$, ведущие к формированию ортовинил фенил радикала $C_8H_7 + CO_2$, радикала стиренила $C_8H_7 + CO_2$ и 1-Н-инден-1-она $C_9H_6O + OH$. Пояснения в тексте.

Дальнейший механизм реакции сходен с первым реакционным путем – закрытие кольца помещением атома О в мостовую позицию (W10) через низкий барьер TS10-11 в 18.5 ккал/моль, а затем миграцию атома Н от С2 к О, с преодолением барьера TS11-12 в 49.5 ккал/моль. Последующее раскрытие кольца (через TS12-13 в 26 ккал/моль) ведет к формированию W12 и к дальнейшей последовательности низкобарьерных быстрых реакционных шагов, включающих миграцию атома Н, с последующей диссоциацией на стиренил C_8H_7 и CO_2 .

Третий путь реакции инденил+ O_2 , ведет к формированию продукта 1-Н-инден-1-она C_9H_6O , через отрыв ОН (рис. 2). Этот путь реакции включает формирование W1, так же как и в предыдущих путях. IRC расчет подтвердил формирование продукта 1-Н-инден-1-она C_9H_6O ; барьер, ведущий к образованию этого продукта, составил 26.5 ккал/моль (TS16).

Таким образом, в результате исследования реакции $C_9H_7+O_2$ ab initio расчетными методами идентифицированы три продукта: ортовинил фенил радикал C_8H_7 , стиренил C_8H_7 и 1-Н-инден-1-она C_9H_6O , полученные в ходе многоступенчатых преобразований и заканчивающихся отсоединением CO_2 или ОН. Расчет энергий с использованием выражения (1) позволяет получить наиболее точные значения энергий. Полученная энергетическая схема показана на рис. 2. Она показывает три возможных пути реакции $C_9H_7+O_2$. Наиболее энергетически эффективный путь реакции – это формирование 1-Н-инден-1-она C_9H_6O через отщепление ОН от $C_9H_7O_2$. В образовании других продуктов реакции – радикалов стиренила и ортовинил фенила – задействовано значительно большее число преобразований.

Весьма вероятно существуют другие дополнительные энергетически эффективные реакционные пути для системы $C_9H_7+O_2$, исходящие из глубоких потенциальных ям W3 и W9. Поиск этих путей может являться целью новых исследований. Полученные в данной работе относительные энергии, колебательные частоты и энергии нулевых колебаний W, TS, исходных реагентов и конечных продуктов будут в дальнейшем использованы в расчетах методом Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРКМ) кинетических констант, зависящих от температуры, для исследуемой реакции.

Работы в Самарском университете поддержаны Министерством образования и науки Российской Федерации (грант №14.Y26.31.0020), а в Международном университете Флориды – частично Министерством энергетики США (грант № De-FG02-04ER15570).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. R. Ghildina, A. D. Oleinikov, V. N. Azyazov, and A. M. Mebel, *Combustion and Flame* **183**, 181 (2017).
- [2] M. Frenklach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2028 (2002).
- [3] B. S. Haynes and H. G. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **133**, 201 (1982).
- [4] L. Zhu, X. Shi, Y. Sun, and Q. Zhang, *Chemosphere* **189**, 265 (2017).
- [5] I. Tokmakov, G.-S. Kim, V. V. Kislov, et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 6114 (2005).
- [6] A. D. Oleinikov, V. N. Azyazov, and A. M. Mebel, *Combustion and Flame* **191**, 309 (2018).
- [7] M. J. Frisch, G. W. Trucks, and H. B. Schlegel, *GAUSSIAN 09 Revision A.1* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009).
- [8] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, et al., *MOLPRO*, version 2010.1, a package of ab initio programs, <http://www.molpro.net>.
- [9] A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **110**, 7650 (1999).
- [10] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, et al., *Chem. Phys. Lett.* **314**, 101 (1999).

По материалам международной конференции “Физика и химия горения” (International Conference Combustion Physics and Chemistry), Самара, 2018.

Поступила в редакцию 19 сентября 2018 г.