

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»**

**САМАРСКИЙ ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФИЗИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА ИМ. П.Н. ЛЕБЕДЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Гильдина Анна Руслановна

**Кинетические константы процессов окисления циклопентадиенона и
инденила для условий горения углеводородных топлив**

01.04.17 Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний
вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Аязов Валерий Николаевич

Самара, 2019

Оглавление

	Стр.
Введение.....	4
Глава 1 Механизмы, константы скорости и коэффициенты ветвления для процессов пиролиза и катализа цикlopентадиенона C_5H_4O атомарным водородом и реакции C_5H_5 с атомарным кислородом.....	15
1.1 Теоретические методы.....	19
1.2 Мономолекулярное разложение 2,4 цикlopентадиенона C_5H_4O	21
1.3 Реакция взаимодействия 2,4-циклопентадиенона с атомарным водородом.....	29
1.4 Кинетические константы для реакции $C_5H_5 + O$	36
1.5 Выводы к главе 1.....	46
Глава 2 Кинетические константы для реакции окисления инденила C_9H_7 молекулярным кислородом	51
2.1 Теоретические методы.....	54
2.2 Поверхность потенциальной энергии для реакции $C_9H_7 + O_2$	56
2.3 Константы скорости и коэффициенты ветвления продуктов реакции.....	61
2.4 Выводы к главе 2.....	67
Глава 3 Реакции 1-Н-инден-1он C_9H_6O с водородом и C_9H_7 с атомарным кислородом	72
3.1 Теоретические методы.....	74
3.2 Поверхность потенциальной энергии для реакций $C_9H_6O + H$, $C_9H_7 + O$	76
3.3 Константы скорости реакций и коэффициенты ветвления каналов продуктов для реакций $C_9H_6O + H$, $C_9H_7 + O$	81

3.4 Выводы к главе 3.....	96
Заключение.....	102
Список литературы.....	105

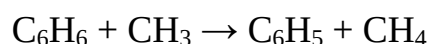
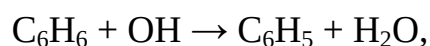
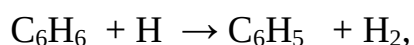
Введение

Загрязнение окружающей среды - одна из важнейших проблем современности. Эта проблема усугубляется с ростом производства энергии. Около 80% потребляемой энергии в мире производится различными энергетическими установками, использующими углеводородное топливо. Они вносят основной вклад в суммарную долю вредных выбросов (ВВ - CO, SO_x, NO_x, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), сажа и т.д.). Одним из важнейших путей решения данной проблемы в мире является ужесточение требований Международных норм на эмиссию ВВ к энергогенерирующим технологиям, чтобы стимулировать поиск возобновляемых или усовершенствование традиционных источников энергии. Возобновляемые источники энергии причиняют минимальный вред окружающей среде, но их доля в общей потребляемой энергии в мире составляет около 20% [1] и в ближайшей перспективе она существенно не изменится. На современном этапе невозможно отказаться от использования ископаемого топлива, но можно существенно снизить выбросы ВВ совершенствованием энергогенерирующих технологий. Для обеспечения конкурентоспособности отечественных производителей энергогенерирующих установок действующих на ископаемом топливе необходимо создавать новые экологически чистые и энергоэффективные технологии горения, которые разрабатываются на основе новых знаний о детальном механизме элементарных атомно-молекулярных процессов. В инициировании и поддержании горения и в образовании вредных веществ (ВВ) в углеводородных пламенах задействованы многочисленные реакции между широким разнообразием молекул, радикалов, промежуточных комплексов. Отсутствие измеренных или рассчитанных из первых принципов кинетических констант по львиной доле из этих реакций затрудняет построение надежных кинетических моделей горения.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к одним из самых распространенных ВВ и к тому же являются прекурсорами еще одного сильного загрязнителя – сажи [2,3]. Эти ВВ оказывают огромное влияние на

окружающую среду и здоровье человека [4]. Для развития технологии “чистого” горения необходимо понять механизмы формирования ПАУ и их разложения в процессе горения [5]. Эти механизмы включают в себя огромное количество реакций между различными молекулами и радикалами, представленными в разнообразных изомерных формах. На первом этапе образуются простейшие ПАУ, такие как бензол, нафталин, инден, фенантрен, пирен, в дальнейшем они укрупняются, образуя фуллерены, наночастицы, твердофазные частицы, включая угольную пыль, частицы графена и наконец сажу. Очевидно, что реакции с простейшим ароматическим соединением – бензолом – запускают процесс образования сложных соединений ПАУ [4-9]. В противовес им идут реакции окисления/разрушения C_6H_6 , ведущие к замедлению скорости образования ПАУ.

На начальной стадии разрушения от C_6H_6 отщепляется атом водорода в результате взаимодействия с такими радикалами как H , OH и CH_3 , формируя гораздо более химически активный фенил радикал $C_6H_5\cdot$ в паре с H_2 , H_2O , и CH_4 , соответственно [5,9,10]:



Сформировавшийся фенил радикал $C_6H_5\cdot$ все еще имеет шестичленную (C_6) структуру. Далее, если $C_6H_5\cdot$ успевает вступить в реакцию с молекулярным кислородом O_2 , то последующая за этим цепь реакций будет приводить к переводу структур C_6 в пятичленные C_5 . В противном случае, C_6H_5 полимеризуется за счет реакций вида $C_6H_5 + nC_2H_2$, или же реагирует с другими ненасыщенными углеводородами топливной смеси, что с высокой вероятностью приводит к укрупнению ПАУ и к образованию сажи [5,6,11].

Ключевая реакция $C_6H_5 + O_2$, инициирующая окисление фенил радикала, служит объектом пристального внимания многих исследователей [7,8,12-24]. Одним из основных пятичленных продуктов, формируемых в результате

вторичной реакции $C_6H_5 + O_2$, является 2,4-циклопентадиенон C_5H_4O [8]. Циклопентадиенон был обнаружен не только при окислении фенила, но и в результате пиролиза гидрохинона [25] и метоксифенолов [26], где он был получен из гидроксициклопентадиенила, C_5H_4OH . Циклопентадиенон несомненно играет существенную роль в процессах окисления замещенных ароматических колец [8,25,26] и циклопентадиена [27], и, следовательно, более качественное понимание механизма и кинетики формирования C_5H_4O (через реакцию $C_5H_5 + O$, диссоциацию C_5H_4OH , распад бензохинонов) и его разложения (либо термического, либо за счет другого радикала) необходимо для усовершенствования кинетических моделей окисления ароматических соединений.

Рост простейших ароматических углеводородов является самой важной проблемой в кинетике ПАУ и сажи. С возрастанием молекулярного веса ПАУ, их токсичность, как правило, возрастает [28]. Была обнаружена значительная роль радикала инденила C_9H_7 в укрупнении ПАУ [6,28-34]. Радикал инденила, составленный из шестичленного и пятичленного колец, не только токсичен сам по себе, но также может взаимодействовать с распространенным радикалом циклопентадиенила C_5H_5 , формируя при высоких температурах канцерогенный фенантрен [28, 35-37].

В ходе исследования реакции $C_9H_7 + O_2$, было показано [38], что при температурах горения $T=1500...2500$ К одним из наиболее вероятных путей будет присоединение молекулярного кислорода к пятичленному кольцу с последующим отрывом OH . Формирующийся в этом акте двухциклическое соединение 1-Н-инден-1-он C_9H_6O взаимодействует с распространенными в пламенах окислителями, образуя, в том числе моноциклические соединения. В работе [29] были рассмотрены далеко не все реакционные пути для взаимодействия C_9H_7 с молекулярным кислородом. Данная реакция занимает важное место в кинетических моделях горения, а отсутствие достоверных кинетических констант по ней сильно затрудняет получение достоверных расчетных данных по эмиссии ПАУ на выходе проектируемых камер сгорания.

Наряду с процессами окисления активно протекают реакции, циклических соединений C_5H_4O и C_9H_6O с атомарным водородом H , концентрация которого в углеводородных пламенах, как правило, высокая. Из общих соображений можно лишь отметить, что эти реакции безбарьерные, и будут протекать с высокими скоростями. Неопределенность механизмов протекания этих реакций и отсутствие кинетических констант по ним не позволяет проследить судьбу C_5H_4O и C_9H_6O в пламенах.

Актуальность

Тема диссертационной работы обусловлена тем, что процессы с вовлечением моноциклических 5-ти членных соединений C_5H_4O и C_5H_5 , а также двуциклических ПАУ, таких как, C_9H_6O и C_9H_7 занимают ключевые места в совокупной кинетической модели горения углеводородных топлив, в той его части, где описываются механизмы формирования и разрушения одних из самых вредных веществ ПАУ и сажи. Достоверная информация о детальных механизмах и константах скоростей для большинства рассматриваемых в диссертации реакций по большей части отсутствовало. Это связано со сложным характером протекания реакций с вовлечением большого числа промежуточных и переходных состояний, наличием нескольких реакционных путей. В связи с этим кинетические константы процессов (константы скорости, коэффициенты ветвления для продуктов реакций) сложным образом зависят как от давления, так и температуры. Зависимости констант скоростей от давления необходимые в кинетическом моделировании скудно представлены в литературе, чаще всего они в лучшем случае были даны в пределе высоких давлений для единственной стадии и определенного канала продуктов реакции при квазиравновесных условиях. Отсутствие физически обоснованных (измеренных или рассчитанных из первых принципов) кинетических констант, для рассматриваемых в диссертационной работе, реакций затрудняет построение надежных кинетических моделей горения.

Цель работы

Нахождение реакционных путей, основных каналов продуктов, зависящих от температуры и давления констант скоростей и коэффициентов ветвления для реакций 5-ти членных соединений C_5H_4O и C_5H_5 , а также двуциклических ПАУ - C_9H_6O и C_9H_7 на основе квантово-механических *ab initio* методов высокого уровня и методов статистической физики.

Основные задачи

1. Нахождение путей реакции, а также констант скоростей и коэффициентов ветвления для мономолекулярного разложения 2,4-циклопентадиенона C_5H_4O .

2. Поиск реакционных путей для взаимодействия 2,4-циклопентадиенона с атомарным водородом и циклопентадиенила с атомарным кислородом, определение детальных и результирующих констант скоростей, а также коэффициентов ветвления для всех возможных путей данных реакций.

3. Определение основных каналов формирования продуктов реакции $C_9H_7+O_2$ и соответствующих зависящих от температуры и давления констант скоростей, коэффициентов ветвления для наиболее вероятностных каналов продуктов реакции.

4. Расчет значений энергий и оптимизированных геометрий переходных состояний, реагентов и продуктов, а также промежуточных комплексов, задействованных в реакциях C_9H_6O+H и C_9H_7+O . Определение зависящих от температуры и давления значений констант скоростей и коэффициентов ветвления для данных реакционных систем.

Научная новизна

1. Впервые найдены каналы реакции мономолекулярного разложения C_5H_4O , с учетом бирадикального характера некоторых переходных состояний для путей реакции пиролиза, а также получены константы скорости и коэффициенты ветвления для всех путей реакции. Показано, что канал декарболизации

(циклобутадиен + CO) в пиролизе C_5H_4O доминирует, и что образующийся продукт $c-C_4H_4$ в условиях горения диссоциирует на две молекулы C_2H_2 .

2. Определены основные каналы продуктов для реакций C_5H_4O+N и C_5H_5+O и найдены результирующие константы скоростей и коэффициенты ветвления для каждого реакционного канала.

3. Найдены все вероятные пути реакции $C_9H_7+O_2$ и получены для них зависящие от температуры и давления константы скорости и коэффициенты ветвления. Показано, что при температурах горения среди всех продуктов реакции соединение 1-Н-инден-1-она C_9H_6O , образующееся в результате раскрытия кольца и отрыва OH, является преобладающим.

4. Для реакции C_9H_6O+N и безбарьерной реакции C_9H_7+O были впервые определены реакционные пути, ведущие к разрушению пятичленного кольца. Показано, что при температурах горения основными продуктами реакции C_9H_6O+N будут C_8H_7 и C_8H_7 , образующиеся посредством раскрытия пятичленного кольца C_9H_6O и отрывом CO.

Практическая ценность

После сравнения с экспериментальными данными результаты, полученные в диссертации войдут в базы данных кинетических констант процессов горения, и будут широко использоваться в физико-химическом моделировании камер сгорания различных энергогенерирующих установок работающих на основе углеводородных топлив. Полученные новые знания о детальных механизмах элементарных атомно-молекулярных процессов, участвующих в образовании и распаде ПАУ и сажи позволят инженерам-конструкторам разработать прорывные технологии горения топливно-воздушных смесей с низкой эмиссией ВВ, в камерах сгорания различных типов, включая двигатели внутреннего сгорания, дизели, газовые турбины, авиационные и ракетные двигатели.

Достоверность

Используемый в диссертационной работе подход Райса-Рамсбергера-Касселя-Маркуса в комбинации с основным кинетическим уравнением (РРKM-ОУ) является наиболее точным методом расчета кинетических констант доступным современной науке и позволяет находить зависимости констант скоростей от температуры и давления с «кинетической точностью» т.е. в пределах фактора 2 или лучше, при условии, что энергии и статистические суммы промежуточных состояний и столкновительных партнеров рассчитаны квантовомеханическими методами высокого уровня. Используемые в работе комбинированные методы CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12//B3LYP/6-311G(d,p) + ZPE(B3LYP/6-311G(d,p)) и CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12//B2PLYPD3/6-311G(d,p)+ ZPE(B2PLYPD3/6-311G(d,p)) позволили находить относительные энергии химических соединений с наивысшей достижимой на сегодняшний день точностью в пределах 1 ккал/моль.

Результаты, полученные в ходе теоретических расчетов, находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными данными и результатами экспериментальных исследований, что указывает на правомерность использования используемых в работе методов квантовой химии и статистической физики.

Защищаемые положения

1. Оптимизированные структуры, энергии нулевых колебаний, колебательные частоты, энергии реагентов, промежуточных и переходных комплексов и продуктов реакции пиролиза C_5H_4O , а также зависящие от температуры и давления значения констант скоростей, и коэффициентов ветвления в интервале температур 300-2500 K, для давлений 0,04, 1, 10, 100 атм.

2. Бутадиенил C_4H_5 и моноокись углерода CO являются основными продуктами реакции $C_5H_4O + H$ (84-85 %), тогда как выход канала продуктов 1-оксопроп-2-енил $C_3H_3O + C_2H_2$ незначительный (13-14 %) при высоких температурах и давлениях. Константа скорости безбарьерной реакции $C_5H_5 + O$ близка к газокинетической $1 \cdot 10^{-10}$ см³/сек и слабо зависит от давления и температуры.

3. Реакция окисления инденила $C_9H_7\cdot$ молекулярным кислородом O_2 имеет три канала продуктов: 1-Н-инден-1-он + OH, $c\text{-}C_6H_4CH_2CHO$ + CO и кумарин + H. Результирующая константа скорости реакции от реагентов ко всем продуктам сильно растет с температурой и превышает значение $1 \cdot 10^{-15}$ см³/сек при температурах выше 2000 К и достигает значения $6,7 \cdot 10^{-15}$ см³/сек при $T=2500$ К. При температурах > 1500 К коэффициенты ветвления находятся в интервалах (60-80%), (32-12%) и (7-6%) для первого, второго и третьего каналов продуктов реакции, соответственно.

4. При условиях горения 5-членное кольцо в молекулах 1-Н-инден-1-она (C_9H_6O) и инденила (C_9H_7) разрушается в реакциях $C_9H_6O + H$ и $C_9H_7 + O$ с образованием CO + C_8H_7 (о-винилфенил или стиренил) и $C_2H_2 + C_6H_4CHO$. Для реакции $C_9H_6O + H$ при температурах выше 2000 К суммарный выход изомеров C_8H_7 составляет более 90 % для давлений меньших 100 атм. Для реакции $C_9H_7 + O$ выход продуктов не содержащих соединений с 5-членным кольцом превышает 50 % для всех давлений и температур выше 1000 К.

Работы выполнены при поддержке грантом Правительства Российской Федерации (№ 14.Y26.31.0020), стипендией Президента Российской Федерации для студентов обучающихся за рубежом, а также программой повышения конкурентоспособности в рамках задачи № 4.1 «Поддержка талантливых студентов, аспирантов и стажеров».

Апробация работы

Основные результаты докладывались на Ежегодной научной конференции отдела горения и взрыва в 2016 г. (г. Москва)), на Международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития двигателестроения» (г. Самара, Самарский университет), на седьмом и восьмом Международном симпозиуме по нелинейным процессам, плазме, горению и атмосферным явлениям в 2016, 2018 годах (г. Сочи), на Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (г. Самара, СФ ФИАН) в 2015 году, а также на конференции-

конкурсе молодых физиков 2019 (г. Москва, ФИАН) и “Физическая химия в России и за рубежом” в 2019 году (г. Сочи).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 13 научных работ, в том числе 7 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК России и 6 работ в сборниках трудов и тезисов докладов международных, всероссийских и региональных конференций.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и приложения. Полный объем диссертации составляет 114 страниц, включая 22 рисунка и 8 таблиц. Список литературы содержит 91 наименование.

В первой главе диссертации были найдены положения реагентов, интермедиантов, переходных комплексов и продуктов на поверхностях потенциальных энергий (ППЭ) для мономолекулярного распада C_5H_4O , а также для реакций $C_5H_4O + H$ и $C_5H_5 + O$. Были рассчитаны энергии и частоты на уровне теории функционала плотности B3LYP/6-311G(d,p), а затем частоты для наиболее важных реакционных каналов были уточнены с помощью улучшенного двугибридного метода B2PLYPD3/6-311G(d,p) на уровне теории функционала плотности (ТФП). Энергии различных соединений были уточнены для заданных геометрий (одноточечные расчеты) методом полностью коррелированных связанных кластеров CCSD(T)-F12 с непрерывно-коррелированным базисом Даннинга cc-pVTZ-f12. Предполагается, что точность относительных энергий, вычисленных совместно методами CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12//B3LYP/6-311G(d,p) + ZPE(B3LYP/6-311G(d,p)) и CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12//B2PLYPD3/6-311G(d,p) + ZPE(B2PLYPD3/6-311G(d,p)) должна быть в пределах 1 ккал/моль. Для структур с многоконфигурационным характером волновых функций, энергии были уточнены методом CASPT2 с экстраполяцией по полному базисному набору (CBS). Расчеты ab initio были выполнены, используя пакеты GAUSSIAN 09 и MOLPRO 2010.

Полученные уточненные значения энергий участвующих в реакциях соединений и комплексов, наряду с колебательными частотами и ZPE были использованы в PPKM-OU расчетах в программе MESS (Master Equation System Solver) для нахождения зависящих от температуры и давления констант скоростей и коэффициентов ветвления. Для оценки констант скорости в пределе высокого давления для безбарьерного присоединения атома O к C_5H_5 была использована теория переходного состояния с варьируемой координатой реакции VRC-TST. В разделе “1.1 Теоретические методы” были подробно описаны квантово-механические методы вычисления и уточнения энергий, частот, обозначены методы оптимизации полученных структур, а также методы расчета кинетических данных, таких как константы скорости и коэффициенты ветвления. В пункте 1.2 были представлены ППЭ для реакции пиролиза 2,4-циклопентадиенона C_5H_4O , а также описаны результаты по расчету констант скорости и коэффициенты ветвления для значимых путей данной реакции, в разделе 1.3 подобным же образом была описана реакция взаимодействия $C_5H_4O + H$. Раздел 1.4 содержит информацию об основных путях реакции $C_5H_5 + O$, кинетических константах для этой реакции, приведен сравнительный анализ полученных значений с предыдущими исследованиями данной реакции.

Вторая глава диссертации посвящена определению путей реакции инденила C_9H_7 с молекулярным кислородом O_2 , а также расчету констант скорости формирования основных продуктов реакции и коэффициентов ветвления для каналов реакции $C_9H_7 + O_2$. В разделе 2.1 были описаны квантово-механические методы вычисления, а в разделе 2.2 были представлены значения энергий и оптимизированные геометрии для промежуточных продуктов, переходных состояний, реагентов реакции $C_9H_7 + O_2$. Уточнение энергии было произведено с использованием модифицированной G3(MP2,CC)//B3LYP/6-311G(d,p) композитной схемы. Константы скорости и коэффициенты ветвления продуктов с учетом рассчитанных значений энергий и колебательных частот были представлены в разделе 2.3. Были сделаны выводы об основных продуктах реакции и путях их формирования, были приведены таблицы для полученных констант

скорости и коэффициентов ветвления для температурного диапазона $T=500\ldots 2500$ К и значений давления в 0,03 атм, 0,1, 1, 10, 100 атм. Были проведены сравнения с результатами, полученными в [29].

Третья глава посвящена более подробному исследованию путей реакции $C_9H_6O + H$, а также реакции $C_9H_7 + O$, имеющую с ней общую ППЭ. Были подробно описаны наиболее вероятные пути формирования основных продуктов. В разделе 3.1 была описана совокупность методов определения основных параметров реагентов, промежуточных продуктов и продуктов (энергии, колебательные частоты, энергия нулевых колебаний), необходимых для дальнейшего расчета зависящих от температур констант скорости по методу РРKM-ОУ с помощью программы MESS. Были проведены дополнительно расчеты по внутренней координате реакции, чтобы подтвердить существование некоторых переходных состояний. В разделе 3.2 приведено полное описание полученных расчетами *ab initio* реакционных путей и сделаны основные выводы. В разделе 3.3 были вычислены зависящие от температуры и давления суммарные константы скорости, а также коэффициенты ветвления для полученных реакционных путей для обоснования основных выводов о путях реакции взаимодействия 1-Н-инден-1-она + H, а также для $C_9H_7 + O$.

По каждой главе сделаны основные выводы и представлены массивы данных о константах скорости и коэффициентах ветвления.

Глава 1 Механизмы, константы скорости и коэффициенты ветвления для процессов пиролиза и катализа цикlopентадиенoна C_5H_4O атомарным водородом и реакции C_5H_5 с атомарным кислородом

В промышленном энергетическом комплексе часто встречается такое явление как неполное сгорание углеводородов, которое способствует образованию соединений из семейства полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), а также сажи. Содержание этих соединений в зоне горения определяется из баланса скоростей образования и разрушения ПАУ, например, в реакциях окисления. В кинетических схемах описывающих процессы образования и окисления ПАУ и сажи важное место занимают реакции с участием молекулы бензола [4,5,39,40], поскольку он служит кирпичиком в построении крупных ПАУ, наночастиц, частиц графена, сажи и т.д. Процесс разрушения бензола начинается в реакциях с радикалами $O\cdot$, $OH\cdot$, $CH_3\cdot$ и $H\cdot$ с образованием фенил радикала $C_6H_5\cdot$ [10, 39, 41], все еще имеющего шестичленную структуру. Далее, если $C_6H_5\cdot$ успевает вступать в реакцию с молекулярным кислородом O_2 , то последующая за этим цепь реакций будет приводить к переводу шестичленных структур в пятичленные [7, 8]. В противном случае C_6H_5 реагирует с другими компонентами топливной смеси, что с высокой вероятностью приводит к образованию ПАУ, а впоследствии и сажи.

При температурах выше 1000 К в результате реакции $C_6H_5\cdot + O_2$ образуется колебательно возбужденный пероксибензольный радикал $C_6H_5O_2^*$, который изомеризуется, формируя семичленный кольцевой радикал 2-орто-фенокси ($C_6H_5O_2$) (рис.1.1). Также $C_6H_5O_2^*$ может распадаться посредством отрыва атома кислорода с образованием феноксильного радикала $C_6H_5O\cdot$ [7,13,21]. Продукты орто-бензохинон $C_6H_4O_2$ [16], пиранил C_5H_5O [8,21], цикlopентадиенил (C_5H_5) [7,8,21] формируются в результате отрыва от $C_6H_5O_2^*$ атома водорода, монооксида углерода CO и диоксида углерода CO_2 соответственно.

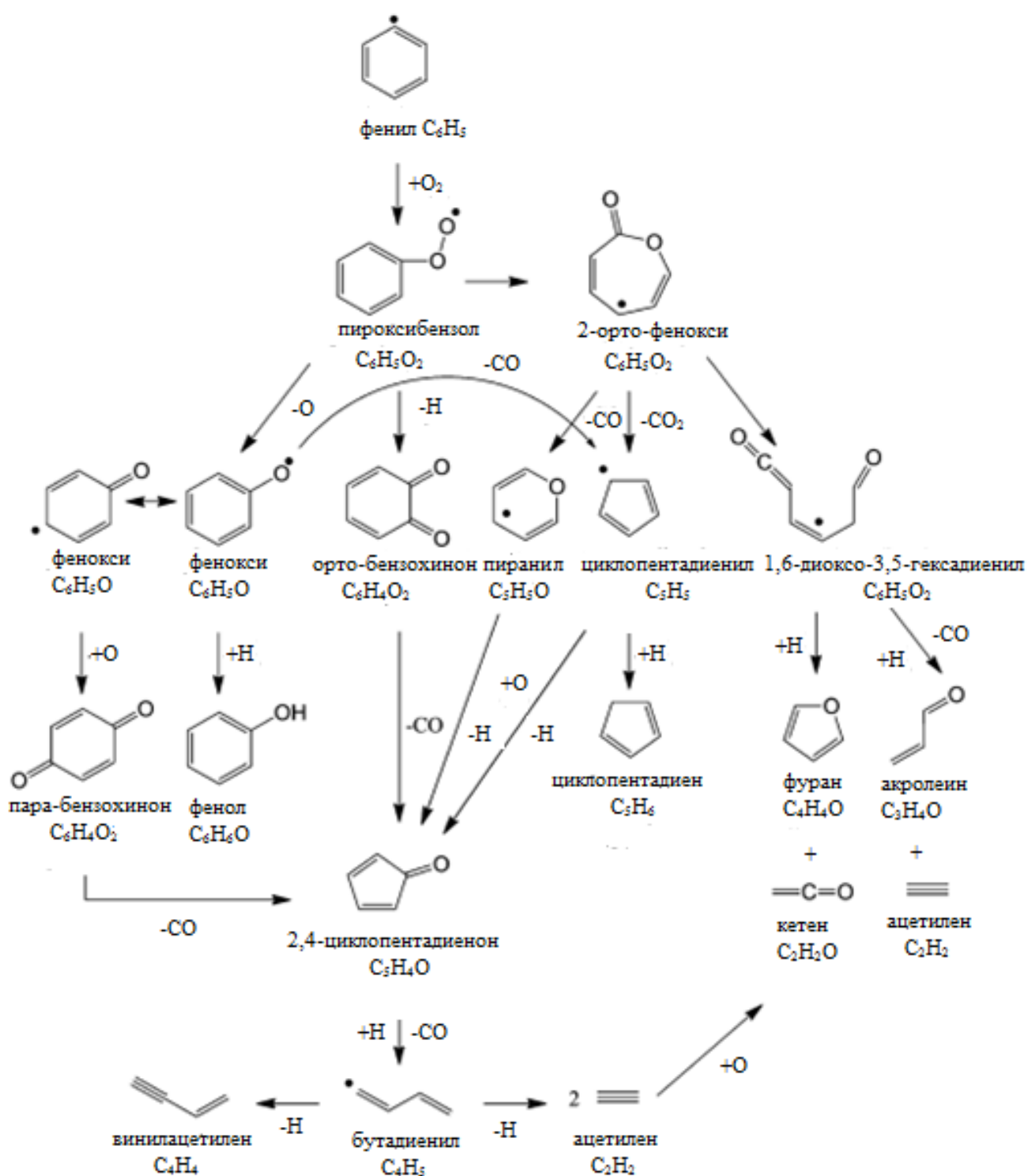


Рисунок 1.1 – Предполагаемые пути реакции $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2$ для объяснения экспериментальных данных полученных в работе Паркера и др. [6-8] при давлении 300 Торр, и температурах 873 и 1003 К

Паркер [8] и др. исследовали экспериментально реакцию фенил радикала C_6H_5 с молекулярным кислородом. Эксперимент включал условия, имитирующие процесс горения в высокотемпературном химическом реакторе с использованием средств перестраиваемой вакуумной УФ-фотоионизации для обнаружения и идентификации продуктов. Используя данный подход, они наблюдали формирование первичных продуктов реакции, включая феноксильный радикал C_6H_5O , радикал циклопентадиенила C_5H_5 , и *орто*-бензохинон $C_6H_4O_2$. Атомы кислорода и водорода, полученные в результате первичной реакции, провоцируют вторичные реакции, формируя пара-бензохинон $C_6H_4O_2$, фенол C_6H_5OH , циклопентадиен C_5H_6 , фуран C_4H_4O , акролеин C_3H_4O , 2,4-циклопентадиенон C_5H_4O , и винилацетилен C_4H_4 . Радикал пиранила $C_5H_5O\cdot$ не был обнаружен экспериментально; но расчет электронной структуры показал, что он формируется и распадается в 2,4-циклопентадиенон с отщеплением атомарного водорода [8]. Очевидно, что результатом реакций, происходящих в реакторе, будет разложение шестичленных ароматических колец на пятичленные и даже на мелкие алифатические частицы.

Молекула 2,4-циклопентадиенона C_5H_4O была также определена как наиболее важный участник процесса окисления фенила в ранних исследованиях кинетических моделей процессов горения [42-45]. Циклопентадиенон был обнаружен не только при окислении фенила, но и в результате пиролиза гидрохинона [25] и метоксифенолов [26], где он был получен из гидроксциклопентадиенила, C_5H_4OH . В более ранних механизмах окисления пятичленных колец, т.е. радикалов циклопентадиена и циклопентадиенила, циклопентадиенон был идентифицирован как один из ключевых продуктов [16,46]. Однако, недавние исследования Бутлера и Глассмана не смогли обнаружить C_5H_4O среди продуктов реакции $C_5H_5 + O$ [35]. Тем не менее, циклопентадиенон несомненно играет существенную роль в процессах окисления замещенных ароматических колец [8,25,26] и циклопентадиена [27], и, следовательно, более качественное понимание механизма и кинетики формирования C_5H_4O (через

реакцию $C_5H_5 + O$, диссоциацию C_5H_4OH , распад бензохинонов) и его разложения (либо термического, либо за счет другого радикала) необходимо для усовершенствования кинетических моделей окисления ароматических колец.

Одной из важных целей данной работы, которой полностью посвящена глава 1, являлось нахождение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для мономолекулярного распада C_5H_4O и его взаимодействия с атомом Н. ППЭ для реакции разложения C_5H_5O и реакции $C_5H_4O + H$ могут быть также применены к реакции $C_5H_5 + O$. Затем ППЭ будут использованы при расчетах, зависящих от температуры и давления констант скоростей процессов с использованием известного подхода Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРKM-КУ) [47]. Теоретический подход РРKM-КУ “а priori” дает возможность для получения значений констант скорости близких к “кинетическому пределу погрешности”, т.е. с погрешностью, сравнимой с экспериментальной. Например, недавно созданная программа по решению системы общих кинетических уравнений (MESS) [48,49] позволяет определять константы скорости, зависящие от давления и температуры, для сложных реакционных систем. Метод вычисления собственного числа (eigenvalue), встроенный в программу MESS в общем случае аналогичен подходу, используемому в пакете MESMER [50] для расчета РРKM-КУ. В диссертации была проведена работа по получению надежных констант скорости и коэффициентов ветвления продуктов для реакций пятичленных колец с атомами Н и О, а также исследование мономолекулярного распада C_5H_4O .

Помимо гипотетических механизмов и оценки констант скорости, полученной из кинетического моделирования, существует несколько теоретических работ по характеристике поверхностей потенциальной энергии для C_5H_4O и C_5H_5O , а также реакций, связанных с ними. Например, Ванг и Брежинский [51] выполнили расчеты для пиролиза циклопентадиенона на уровне теории $G2(MP2,SVP)/PPKM$. Однако, они предсказали лишь несколько возможных путей реакции и не брали в расчет влияние давления на значения констант скоростей, учитываемое с помощью одного из более продвинутых подходов мастер-уравнения

(master-equation - ME). Чжонг и Боззелли [52] изучали реакцию $C_5H_5 + O$, используя молекулярные термодинамические параметры, полученные методом аддитивности групп и из расчетов полуэмпирическими методами PM3 и *ab initio* методами MP4 и G2 с экспериментальными оценками энергий активации, а также посредством кинетических вычислений, с применением теории QRRK. Чуть позже, Робинсон и Линдштедт [53] провели более точные G4MP2 вычисления энергий экстремумов на поверхности потенциальной энергии C_5H_5O относительно реакции $C_5H_5 + O$ и использовали метод РРKM-КУ для того, чтобы получить зависящие от давления константы скорости. В обеих работах не рассматривались пути реакции $C_5H_4O + H$. Также кинетические расчеты Робинсона и Линдштедта включали очень приблизительное описание безбарьерного канала реакции $C_5H_5 + O$ и не учитывались многоколодцевые/многоканальные эффекты в системе общих уравнений. В отличие от Чжонга и Боззелли, они предположили, что $C_5H_4O + OH$ является преобладающим каналом в продуктах реакции. Поэтому разумно будет перепроверить возможные пути реакций окисления C_5H_4O и C_5H_5O , используя современные методы квантовой химии, учитывающие электронную структуру, и кинетические теории для получения более надежных значений констант скорости и коэффициентов ветвления продуктов для кинетических моделей окисления ароматических и пятичленных колец.

1.1 Теоретические методы

Геометрии реагентов, различных переходных состояний и интермедиатов, продуктов для реакций C_5H_4O и C_5H_5O были оптимизированы на уровне теории функционала плотности B3LYP/6-311G(d,p) [54,55]. Частоты колебаний были вычислены на том же теоретическом уровне и были использованы для оценки частот и энергии нулевых колебаний (ZPE), а также для вычисления констант скоростей в программе MESS. Для наиболее важных каналов реакций, геометрии и частоты были уточнены с помощью улучшенного двухгибридного метода B2PLYPD3/6-311G(d,p) DFT уровня [56,57], который включает поправки на

дисперсию Гримма (D3) [58]. Для случаев, когда многоконфигурационные эффекты оказывают большое влияние, например для бирадикальных путей реакции пиролиза C_5H_4O , геометрии были оптимизированы и частоты колебаний были рассчитаны с использованием многоконфигурационной теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка CASPT2 [59,60] с коррелированным базисом Даннинга aug-cc-pVDZ [61]. Подробное описание расчета по CASPT2 представлено в пункте, посвященном реакции мономолекулярного разложения 2,4-циклопентадиенона (пункт 1.2). Методы поиска внутренней координаты реакции (IRC) были проведены с целью подтверждения взаимосвязи между переходными состояниями и локальными минимумами. Энергии различных соединений были уточнены для заданных геометрий (одноточечные расчеты) методом полностью коррелированных связанных кластеров CCSD(T)-F12 [62,63] с непрерывно-коррелированным базисом Даннинга cc-pVTZ-f12 [61,64]. Предполагается, что точность относительных энергий, вычисленных совместно методами CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12//B3LYP/6-311G(d,p) + ZPE(B3LYP/6-311G(d,p)) и CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12//B2PLYPD3/6-311G(d,p) + ZPE(B2PLYPD3/6-311G(d,p)) должна быть в пределах 1 ккал/моль. Действительно, ссылаясь на расчеты Джанга и Валеева [65], средние ошибки в значениях энергии реакций и высоты барьеров, рассчитанные методом CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12, составляют 0.55 и 0.28 ккал/моль, с максимальной погрешностью 1.53 и 0.78 ккал/моль, соответственно. Для структур с многоконфигурационным характером волновых функций, энергии были уточнены методом CASPT2 с экстраполяцией по полному базисному набору (CBS). Расчеты ab initio были выполнены, используя пакеты GAUSSIAN 09 [66] и MOLPRO 2010 [64].

Были использованы столкновительные параметры, рассчитанные Джаспером и Хансеном, для реакции метилциклопентадиенила ($C_5H_5CH_3$) + Kr [67], которую можно рассматривать в качестве образца для описанной здесь системы. В частности, параметры Леннарда-Джонса были взяты как $(\epsilon/\text{см}^{-1}, \sigma/\text{\AA}) = (230, 4.01)$, а температурная зависимость параметра α для дезактивирующего крыла функции передачи энергии была выражена как $\alpha(T) = \alpha_{300} (T/300 \text{ K})^n$, где $n = 0,7$ и $\alpha_{300} = 333$

см⁻¹. Столкновительный перенос энергии в уравнении «master equation» описывался с использованием модели «экспоненциальный спуск» [68]. Модель жесткого ротора и гармонического осциллятора (RRHO) обычно использовалась при расчетах плотностей состояний и статистических сумм для локальных минимумов и некоторых положений переходных состояний. Соответствующие одно- и двухмерные торсионные потенциалы рассчитывались путем сканирования ППЭ на уровне теории B3LYP / 6-311G (d, p). Отметим, что для структур с жесткими роторами только самые вероятные конформеры были однозначно включены в расчеты РРKM-КУ как потенциальные ямы или барьеры, тогда как все остальные конформеры были включены неявно, в пределах торсионных потенциалов.

Для оценки констант скорости в пределе высокого давления для безбарьерного присоединения атома О к С₅Н₅ была использована теория переходного состояния с варьируемой координатой реакции VRC-TST [69,70]. Подробная информация о расчетах VRC-TST описана при рассмотрении реакции С₅Н₅ + О.

1.2 Мономолекулярное разложение 2,4 циклопентадиенона С₅Н₄О

Ванг и Брежинский [51] изучали ППЭ для мономолекулярного распада С₅Н₄О с использованием различных модификаций модели G2. Они учли три возможных канала, в том числе бирадикальные механизмы, инициируемые размыканием пятичленного кольца за счет разрыва С₁-С₂ или С₃-С₄ связей, и механизм сжатия кольца, формирующий циклобутадиен (с-С₄Н₄) + СО через бициклическое промежуточное состояние. Поскольку некоторые промежуточные и переходные состояния (TS) имеют сильный бирадикальный характер, использование неограниченных методов MP2, B3LYP и QCISD (T) для оптимизации геометрии и уточнения энергии может быть недостаточным. В этой работе была перепроверена ППЭ для С₅Н₄О на более высоком уровне теории и включены другие возможные каналы реакции, в частности те, которые связаны с

миграцией атома Н в кольце. Положения реагентов переходных комплексов, интермедиантов и продуктов реакции на ППЭ изображены на рис. 1.2.

Начнем рассмотрение с канала включающего сжатия кольца, который был признан наиболее вероятным в статье Ванга и Брежинского [51]. Вдоль этого пути 2,4-циклопентадиенон W1 сначала превращается в радикал 2,5-бицикло- C_5H_4O W2 через переходное состояние (TS) B12, а затем W2 теряет CO-группу, формируя $c-C_4H_4$, через переходное состояние B21. Поскольку путь реакции $W1 \rightarrow B12 \rightarrow W2 \rightarrow B21 \rightarrow c-C_4H_4 + CO$ это доминирующий канал распада, геометрии и частоты колебаний всех соединений данного канала были уточнены на уровне теории B2PLYPD3/6-311G(d,p) для повышения точности расчетов констант скоростей процессов для этих соединений.

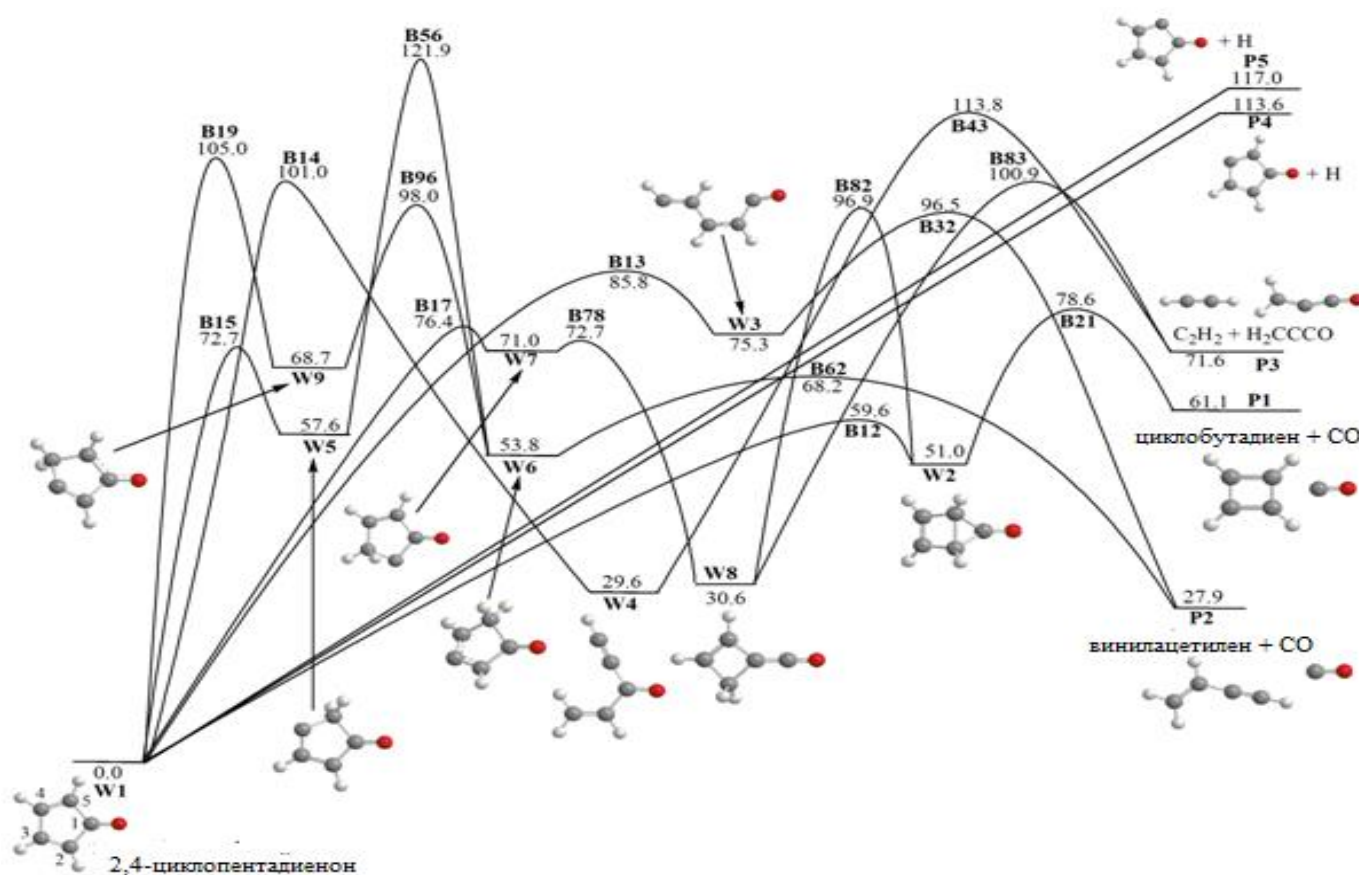


Рисунок 1.2 – Диаграмма ППЭ для мономолекулярного распада 2,4-циклопентадиенона. Все относительные энергии приведены в ккал/моль

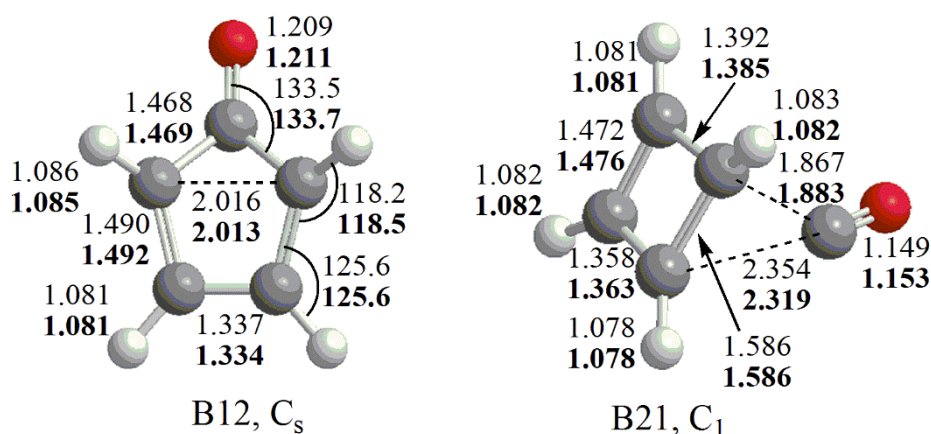


Рисунок 1.3 – Геометрии переходных состояний, участвующих в сжатии кольца (B12) и отрыве CO (B21) C_5H_4O , оптимизированные на уровне теории B3LYP/6-311G(d,p) (обычный шрифт) и методом B2PLYPD3/6-311G(d,p) (жирный шрифт). Длины связей приведены в ангстремах (Å), величины углов в градусах

Необходимо заметить, что геометрии, рассчитанные B3LYP и B2PLYPD3 отличаются незначительно, как показано на рис. 1.3, иллюстрирующем оптимизированные геометрии переходных состояний. Различия в структурах изомеров W1 и W2, оптимизированных по B3LYP и B2PLYPD3 незначительны. Кроме того, уточненные относительные энергии CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12, рассчитанные с оптимизированными структурами B3LYP и B2PLYPD3, отличаются только на доли ккал/моль. Переходное состояние B12 ведущее к сокращению кольца, судя по всему, имеет характер синглета с открытой оболочкой. Используемые методы B3LYP и B2PLYPD3 не позволили нам найти двухступенчатый путь отрыва CO от 2,5-бицикло- C_5H_4O , предложенный в [51]; но был найден только одноступенчатый механизм потери CO через барьер B21. Энергии задействованных соединений в канала сжатия кольца/отрыва CO, рассчитанные здесь на уровне теории CCSD (T) -F12/cc-pVTZ-f12// B2PLYPD3/6-311G (d, p), несколько отличаются от результатов, полученных Вангом и Брежинским методом G2 (MP2, SVP). Относительные энергии B12, W2, B21 и P1 составляют 59,6, 51,0, 78,6 и 61,1 ккал/моль на более точном уровне теории в

сравнении с 64,4, 50,6, 85,6 и 58,8 ккал/моль, соответственно, полученные в более ранних расчетах. Можно увидеть значительное уменьшение высоты барьера, что впоследствии существенно отразится на рассчитанных значениях констант скоростей реакций.

Бирадикальные механизмы включают в себя два пути раскрытия кольца с разрывом связей C₁-C₂ или C₃-C₄. Из-за открытой оболочки синглетного состояния и, следовательно, многоконфигурационного характера волновых функций, геометрия переходных и промежуточных состояний, открывающих цепочку реакций этих каналов, были оптимизированы на уровне теории CASPT2 (2,2)/aug-ss-pVDZ с активным конфигурационным пространством, включающим 2 электрона на 2 орбиталях. Колебательные частоты, были рассчитаны на этом же уровне теории. Затем относительные энергии были уточнены более масштабными расчетами CASPT2 с большим активным пространством (10,9), включающим все π электроны и соответствующие им π и π*-орбитали, а также все p-электроны и p-орбитали атома О. Расчеты энергий для оптимизированных геометрий проводились методом CASPT2 (10,9) с использованием базисных наборов Даннинга ss-pVTZ и базисного набора ss-pVQZ [61], с последующей экстраполяцией к пределу CBS с использованием двухточечного выражения:

$$E_{\text{CBS}} = E_{\text{ss-pVQZ}} + (E_{\text{ss-pVQZ}} - E_{\text{ss-pVTZ}}) \times 0,69377.$$

Следует отметить, что расчеты CCSD(T)-F12 для бирадикальных структур дают диагностический параметр программы при расчете переходных состояний в диапазоне 0,15-0,16, что соответствует очень сильному многоконфигурационному взаимодействию и, следовательно, энергии, рассчитанные методом связанных кластеров, недостаточно достоверны. Разрыв связи C₁-C₂ приводит к формированию промежуточного комплекса W3, •CHCHCHCH•O, через переходное состояние B13 с барьером 85,8 ккал/моль. Затем сдвиг атома Н 1 → 3 в изомере W3 через барьер B32 дает метастабильное промежуточное соединение CH₂CHCCHCO, которое самопроизвольно распадается на винилацетилен + СО (P2). Структура

CH₂CHCCHCO оптимизируется до локального минимума по B3LYP, но его энергия, рассчитанная по CCSD(T)-F12 несколько выше, чем у переходного состояния для отрыва CO, и, следовательно, мы заключаем, что система сразу переходит к продуктам CH₂CHCCH + CO после прохождения барьера B32. Наивысший барьер на пути W1 → B13 → W3 → B32 → P2 - 96,5 ккал/моль относительно исходного реагента W1, находится в точке B32. Ожидалось, что расщепление связи C₃-C₄ приведет к формированию другого бирадикального промежуточного продукта •CHCHC(O)CHC•H. Однако во время оптимизации по методу CASPT2 (2,2) произошел спонтанный сдвиг атома Н 1→4, что привело к образованию промежуточного продукта W4 с закрытой оболочкой CH₂CHC(O)CCH, с энергией выше на 29,6 ккал/моль по сравнению с циклопентадиеноном W1. Следующим шагом реакции является миграция атома Н 1→3 в изомере W4, сопровождающаяся отрывом молекулы ацетилена с образованием H₂CCCO, пропadiensала (P3). Оба барьера (B14 и B43) в реакционном канале W1 → B14 → W4 → B43 → C₂H₂ + H₂CCCO (P3) имеют высокие значения, 101,0 и 113,8 ккал/моль, соответственно. Таким образом, настоящие расчеты подтверждают заключение Ванга и Брежинского [51] о том, что каналы бирадикального раскрытия кольца вряд ли будут конкурентоспособны при мономолекулярном разложении циклопентадиенона.

Пути реакции, предполагающие миграцию атомов Н, никогда не рассматривались ранее. Здесь мы изучили все три возможных сдвига атома Н в изомере W1 и последующие пути формирования продуктов. Например, смещение атома Н1→2 от C₄ до C₅ дает циклический изомер W5 через барьер B15. Затем происходит другой сдвиг атома Н в W5 (1→2 от C₃ до C₄), ведущий к изомеру W6 через барьер B56, и кольцо W6 легко открывается в метастабильное промежуточное соединение CH₂CHCCHCO, которое, как обсуждалось ранее, сразу распадается на винилацетилен + CO. Весь путь может быть записан как W1 → B15 → W5 → B56 → W6 → B62 → P2, с кинетическим узким местом, представляющим собой барьер B56 - 121,9 ккал/моль выше по энергии, чем реагент.

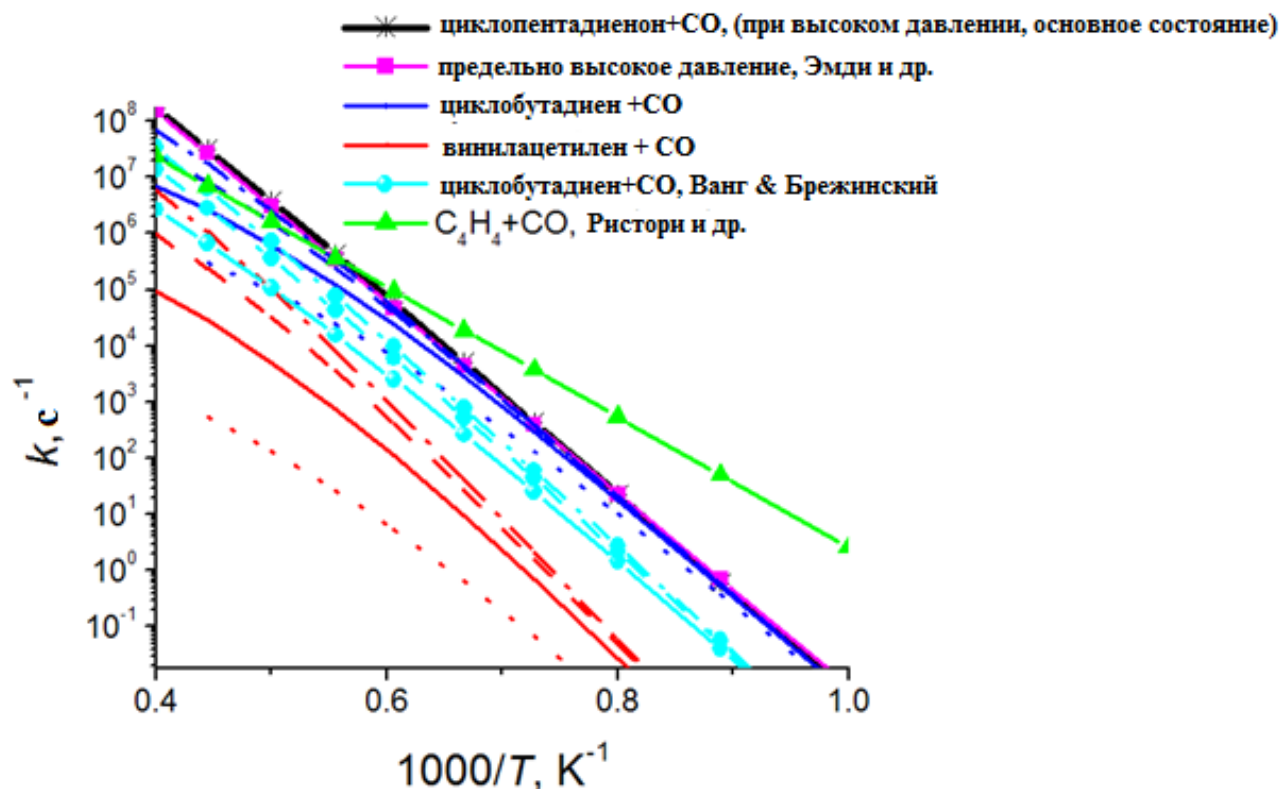


Рисунок 1.4 – Суммарная константа скорости и константы скорости формирования продуктов реакции для мономолекулярного распада 2,4-циклопентадиенона. Пунктирные, сплошные, штриховые и штрихпунктирные линии показывают константы скорости, рассчитанные для давлений 30 Торр, 1, 10 и 100 атм, соответственно. Константы скорости, предложенные Эмди [71], Вангом и Брежинским [51], а также Ристори [45] показаны для сравнения

В другом канале перенос H от C₂ до C₃ образует пятичленный кольцевой интермедиат W7, который может перегруппироваться в четырехчленную кольцевую структуру W8, вытесняя группу CO за пределы соединения. Затем атом водорода мигрирует из CH₂ к атому C (CO), и группа CO перемещается в “мостиковое” положение над связью C-C, ведущей к бициклическому промежуточному продукту W2 через B82. Как обсуждалось ранее, W2 в дальнейшем дополнительно распадается до циклобутadien + CO. Путь реакции W1

→ B17 → W7 → B78 → W8 → B82 → W2 является альтернативой формирования изомера W2, но здесь определяющий барьер это B82, 96,5 ккал/моль выше по энергии, чем W1, он намного больше, чем барьер B12 для прямого канала сжатия кольца W1 → B12 → W2. W8 может также диссоциировать на пропadiенал + ацетилен через барьер B83, расположенный на 100,9 ккал/моль выше по энергии, чем W1. Наконец, миграция H от C₃ до C₄ приводит к тому, что изомер W9 преодолевает барьер с высоким значением энергии 105,0 ккал/моль (B19). Затем W9 подвергается второму сдвигу C₄-C₅, предоставляя тем самым другой путь к W6, предшественнику продуктов винилацетилена+CO.

Безбарьерные каналы отрыва атома H, образующие циклические изомеры C₅H₃O, P4 и P5, являются высоко эндотермическими, со значениями соответственно 113,6 и 117,0 ккал/моль. Подводя итог, можно сказать, что хотя канал формирования продуктов циклобутадиен + CO: W1 → B12 → W2 → B21 → c-C₄H₄ + CO (P1) не является благоприятным термодинамически, но гораздо предпочтительнее за счет меньшей высоты критического барьера (78,6 ккал/моль). Еще два благоприятных канала, ведущих к винилацетилену + CO, это W1 → B13 → W3 → B32 → H₂CCHCCN + CO (P2) и W1 → B19 → W9 → B96 → W6 → B62 → P2, они имеют критические высоты барьеров 96,5 и 105,0 ккал/моль, соответственно. Путь реакции формирования пропadiенала + ацетилен, W1 → B17 → W7 → B78 → W8 → B83 → H₂CCCO + C₂H₂ (P3), имеет самый высокий барьер 100,9 ккал / моль.

На рис.1.4 представлены константы скорости для распада 2,4-циклопентадиенона на различные продукты при давлении в 30 Торр, 1, 10, и 100 атм в температурном диапазоне 500-2500 К. Результирующая константа скорости образования продуктов c-C₄H₄ + CO в пределе высокого давления (ВД) была найдена нами с использованием скоростей элементарных процессов в цепочке W1 → W2, W2 → W1, и W2 → P1 также в пределе ВД в стационарном приближении. Вычисленные константы скорости в пределе ВД для W1 → c-C₄H₄ + CO хорошо согласуются, в пределах 30%, с расчетными приведенными в статье Эмди [71],

который предложил значение энергии активации 78,0 ккал/моль, почти совпадающую с нашей расчетной высотой критического барьера на пути сжатия/отрыва СО. Выражение для константы скорости, используемое Ристори в кинетическом механизме окисления бензола [45], отличаются на фактор из диапазона 3.7-0.84 от текущих констант скорости в пределе ВД в диапазоне температур 1500-1800 К. Вне этого интервала отклонение значительно выше, потому что в они использовали значительно более низкое значение энергии активации 53 ккал/моль. Кроме того, из-за значительной разницы в рассчитанных высотах барьеров наши вычисления заметно отклоняются от расчетных значений Ванга и Брежинского [51]. Например, при 1 атм данные значения выше, чем те, которые были получены Вангом и Брежинским в 10,9 раз при 1500 К и 7,9 при 1800 К. Спад в зависимостях в пределе ВД умеренный при температурах присущих горению. Например, при 1500 К значения отношений $k_{ВД}/k_{30 \text{ Торр}}$, $k_{ВД}/k_{1 \text{ атм}}$, $k_{ВД}/k_{10 \text{ атм}}$, $k_{ВД}/k_{100 \text{ атм}}$ составляют 5,12, 1,80, 1,29 и 1,15 соответственно. Константы скорости для высокой температуры 2500 К демонстрируют гораздо более сильное падение. Например, значение при 30 Торр на два порядка ниже, чем значение при высоком давлении. Однако рассматривать такую высокую температуру не целесообразно, поскольку приведенные здесь соединения разрушились в низкотемпературных областях.

В реакции преобладает образование таких продуктов как циклобутadiен + СО. Самые высокие относительные выходы других продуктов винилацетилен + СО и пропадиенала + C_2H_2 достигаются при самой высокой температуре 2500 К и составляют соответственно всего 0,2% и 0,04% при 30 торр, 1,3% и 0,6% при 1 атм, 3,5% и 1,1% при 10 атм, а также 7,7% и 1,5% при 100 атм. При низких температурах доля циклопентадиенона W1, превращающегося в стабильное промежуточное соединение W8, достигает 20% при 900-1000 К и при давлении от 1 до 10 атм, но реакция при этих температурах идет все еще очень медленно. В рамках кинетического моделирования можно с уверенностью предположить, что мономолекулярный распад 2,4-циклопентадиенона при температурах горения образует циклобутadiен в результате декарбоксилирования, и поскольку в таких

условиях $c\text{-C}_4\text{H}_4$ является неустойчивым, он далее диссоциирует на две молекулы C_2H_2 .

1.3 Реакция взаимодействия 2,4-циклопентадиенона с атомарным водородом

ППЭ для распада циклопентадиенона инициируемый атомом Н показана на рис. 1.5. Присоединение атома Н идет либо к *орто*, либо к *мета* позициям атома углерода в кольце, образуя тем самым изомеры $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$ – W2 и W3, или к атому кислорода, формируя соединение гидроксциклопентадиенила $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}$ W4. Добавление атома Н в позицию *инсо* для формирования W1 не представляется возможным, поскольку поиск соответствующего переходного состояния дает вместо этого переходное состояние для миграции Н от *инсо* позиции к *орто*, соединяющего W1 и W2. Отсутствие седловой точки первого порядка между реагентами $\text{C}_5\text{H}_4\text{O} + \text{H}$ и W1 было подтверждено сканированием ППЭ в поисках минимального энергетического пути (МЭП) отрыва Н от W1. Вычисленный МЭП показывает, что по мере удлинения расстояния $\text{C}_{\text{инсо}}\text{-H}$, атом Н сначала смещается на соседний атом углерода в *орто* позицию и только после этого отделяется от оставшегося фрагмента $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$.

Барьеры для присоединения Н в *орто* и *мета* положения были определены на уровне теории CCSD(T)-F12//B3LYP. Их значения 0,7 и 1,5 ккал/моль неожиданно оказались ниже чем для присоединения атома Н к атому О – 6,3 ккал/моль. Поэтому, барьеры В2 и В3 были повторно исследованы с помощью расчетов CCSD (T)-F12//B3LYP IRC_{Max} [72], которые хорошо аппроксимируют оптимизацию геометрии на более высоком уровне теории CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12. Расчеты IRC_{Max} сдвигают позиции переходных состояний на более короткие расстояния С-Н и повышают высоты барьеров до 2,6 и 3,2 ккал/моль для В2 и В3 соответственно. Аддукты W2, W3 и W4 находятся в потенциальных колодцах со значениями соответственно 54,0, 44,9 и 48,6 ккал/моль, тогда как *инсо* изомер W1 намного менее стабилен и находится на 11,4 ккал/моль ниже по энергии, чем реагенты. Промежуточные соединения W1-W4 могут переходить друг в друга

различными сдвигами атома водорода; например, W2 может преобразовываться в W3 и W1 за счет сдвига атома H $2 \rightarrow 3$ и $2 \rightarrow 1$ через преодоление барьеров B23 и B21 в 37 и 51,8 ккал/моль соответственно. W1 может претерпеть еще один сдвиг атома H от C1 к O, образуя W4 через барьер B41 18,5 ккал/моль, а W4 также может сформировать W2 посредством сдвига атома H с атома O на C2 через высокий барьер B42 59,0 ккал/моль.

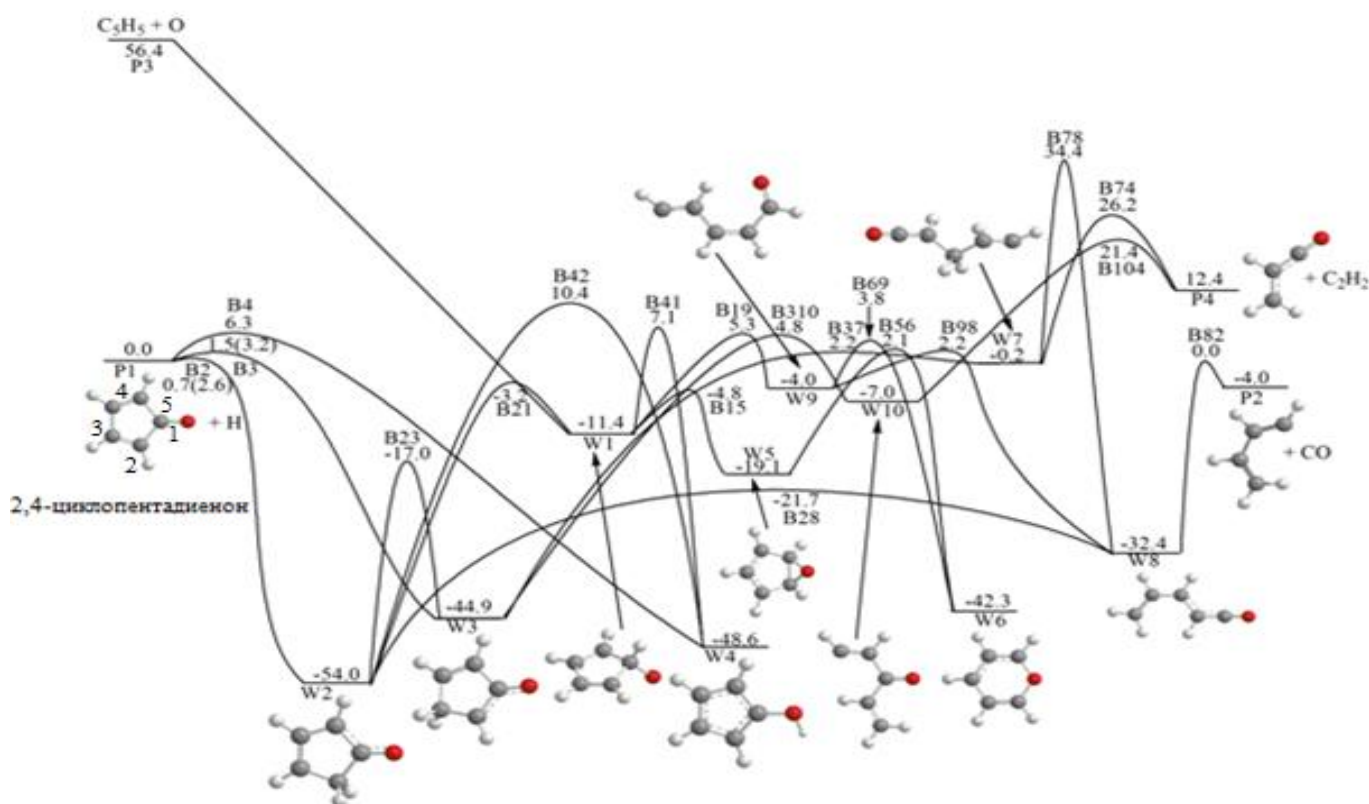


Рисунок 1.5 – Характеристические экстремумы на поверхности потенциальной энергии химической реакции $C_5H_5O + H$. Все относительные энергии приведены в ккал/моль по отношению к $C_5H_4O + H$. Значения в круглых скобках показывают высоты барьеров B2 и B3, полученные с использованием метода CCSD(T)-F12/cc-pvtz-f12//B3LYP/6-311G(d,P) IRC Max

Inco изомер W1 может преобразовываться в шестичленный радикал пиранила W6, находящийся по энергии на 42,3 ккал/моль ниже реагентов в два шага, сначала за счет миграции атома кислорода в мостиковое положение между двумя атомами углерода C1 и C2, что образует эпоксидную структуру изомера W5, за которым следует расширение кольца до изомера W6, $W1 \rightarrow B15 \rightarrow W5 \rightarrow B56 \rightarrow W6$. Самый высокий барьер на этом пути - B56 на 2,1 ккал/моль выше по энергии, чем реагенты.

Промежуточные комплексы W1-W3 могут также участвовать в возможных путях распада, формируя различные продукты реакции. Например, W2 может подвергаться β -расщеплению связи $H_2C-C(O)$, инициирующему открытие пятичленного кольца, и формирующему промежуточное звено цепи $H_2CCHCHCHCO$ W8, от которого затем отрывается CO и образуется радикал 1,3-бутадиен-1-ила C_4H_5 . Продукты $C_4H_5 + CO$ находятся на 4,0 ккал/моль ниже по энергии, чем 2,4-циклопентадиенон + H. Или же, два вероятных β -распада связи C-C в *мета* изомере W3 приводят к появлению открытых структур - изомеров W7 или W10, расположенных на 0,7 и 7,0 ккал/моль ниже по энергии, чем реагенты через барьеры B37 и B310, которые находятся выше реагентов на 2,2 и 4,8 ккал/моль, соответственно. W7 и W10 могут диссоциировать на два осколка посредством β -расщеплений, образуя C_2H_2 и радикал 1-оксопроп-2-енил H_2CCHCO . Пара продуктов $H_2CCHCO + C_2H_2$ (P4) находится на 12,4 ккал/моль выше по энергии, чем $C_5H_4O + H$, тогда как переходные состояния B74 и B104, соединяющие P4 с промежуточными продуктами W7 и W10, ведущими к распаду, находятся соответственно на 26,2 и 21,4 ккал/моль выше по энергии, чем исходные реагенты.

Заметим, что W7 также может перейти в W8, который является прекурсором продуктов $C_4H_5 + CO$, и может также быть образован посредством β -расщепления в изомере W2 за счет сдвига атома H из позиции C_1VC_3 , но барьер для этого процесса B78 слишком высокий. *Inco* изомер W1 может также претерпевать β -

расщепление в кольце с относительно низким барьером в 16,7 ккал/моль (барьер В19) с образованием открытого изомера W9, СНСНСНСН (О), а сдвиг атома Н 1 → 5 в W9, как правило формирует изомер W8 (и в конечном итоге продукты C₄H₅ + СО) через барьер всего 6,7 ккал/моль (В98). Таким образом, наиболее энергетически выгодный путь реакции для распада 2,4-циклопентадиенона инициируемый атомом Н следующий: C₅H₄O + Н (Р1) → В2 → W2 → В28 → W8 → В82 → C₄H₅ + СО (Р2). Промежуточный изомер W3 может либо перейти в W2, а затем диссоциировать на C₄H₅ + СО или на 1-оксопроп-2-енила + C₂H₂ двумя последовательными β-распадами, W3 → В37 (В310) → W7 (W10) → В74 (В104) → Н₂ССНСО + C₂H₂ (Р4). Путь диссоциации W1 протекает либо через его изомеризацию в W2, либо через его β-распад: W1 → В19 → W9 → В98 → W8 → В82 → C₄H₅ + СО (Р2).

Радикал гидроксициклопентадиенила W4 либо теряет водород с образованием 2,4-циклопентадиенона, либо изомеризуется в W1 и W2, таким образом, сливаясь с другими путями разложения. Наконец, радикал пиранила W6 может сначала перейти в W1 через W5 перед его диссоциацией или может подвергнуться β-распаду в кольце через барьер В69, что приводит к образованию СНСНСНС(Н)О W9, который перестраивается в W8 через простой процесс, заключающийся в повороте групп НССН и НСО на 180°, с последующим сдвигом атома Н из позиции С₁ в С₅ от НСО к пограничному атому С на другом конце изомера. Затем W8 распадается на C₄H₅ + СО.

Рассмотрим теперь рассчитанные для реакции C₅H₄O + Н константы скорости, зависящие от температуры и давления. На рисунке 1.6 (а) показаны полные константы скорости реакции для предела ВД и при конечных значениях давления в 30 Торр и 1, 10 и 100 атм. Константы скорости велики и колеблются от $4,6 \times 10^{-12}$ см³моль⁻¹с⁻¹ при 500 К до $6,7-9,5 \times 10^{-11}$ см³моль⁻¹с⁻¹ при 1500 К. Спад зависимости начинает наблюдаться при 800 К, а при 1500 К отношение $k_{ВД}/k_{30\text{Торр}}$ достигает значения 1,51. Наибольшее значение соотношения констант скорости

при заданном давлении $k_{100 \text{ атм}}/k_{30 \text{ Торр}} = 1,43$, приходится на 1650 К. Константы скорости образования отдельных продуктов реакции показаны на рисунке 1.6 (б). При низких температурах реакция в основном дает стабильные промежуточные продукты C_5H_5O , преимущественно *орто* изомер W2. С повышением температуры распад на продукты бутадиенила + CO (P2) становится преобладающим каналом реакции. Температура, при которой предпочтение от стабилизации W2 отдается формированию $C_4H_5 + CO$, зависит от давления; это происходит при температуре чуть выше 600 К при 30 Торр и около 800, 1000 и 1250 К при 1, 10 и 100 атм, соответственно. Образование стабильного *мета* изомера W3 менее вероятно, чем образование W2, но все еще наблюдается при низких температурах и высоких давлениях.

Стабилизация гидроксциклопентадиенила W4 достигает максимума в среднем температурном диапазоне и играет заметную роль до 2000 К, а также может вносить до 34% общего выхода продукта при 100 атм и 1500 К. Выход 1-оксопроп-2-енила + C_2H_2 относительно небольшой и достигает своего максимального значения 13-14% при 2500 К. Таким образом, в условиях, важных для процессов горения (при температурах выше 1000 К и давлениях 1 атм и выше), продукты $C_4H_5 + CO$ являются основными продуктами реакции, но необходимо также учитывать образование стабильных промежуточных соединений C_5H_5O , W2 и W4.

На рисунке 1.7 показаны вычисленные константы скорости для мономолекулярного распада различных термолизированных изомеров C_5H_5O . W3 в основном изомеризуется в W2, который за тем преимущественно разлагается до $C_4H_5 + CO$ при температурах выше 1000 К. Напротив, радикал гидроксциклопентадиенила W4 в основном диссоциирует до циклопентадиенона $C_5H_4O + H$ с относительным выходом $C_4H_5 + CO$, не превышающим 8%. Термолизированный радикал пиранила W6, который, согласно теоретическим расчетам [7,23], являлся побочным продуктом реакции фенил + O_2 [7], преимущественно распадается на $C_4H_5 + CO$ при температурах выше 1000 К, с выходом $C_5H_4O + H$ менее 0,8%.

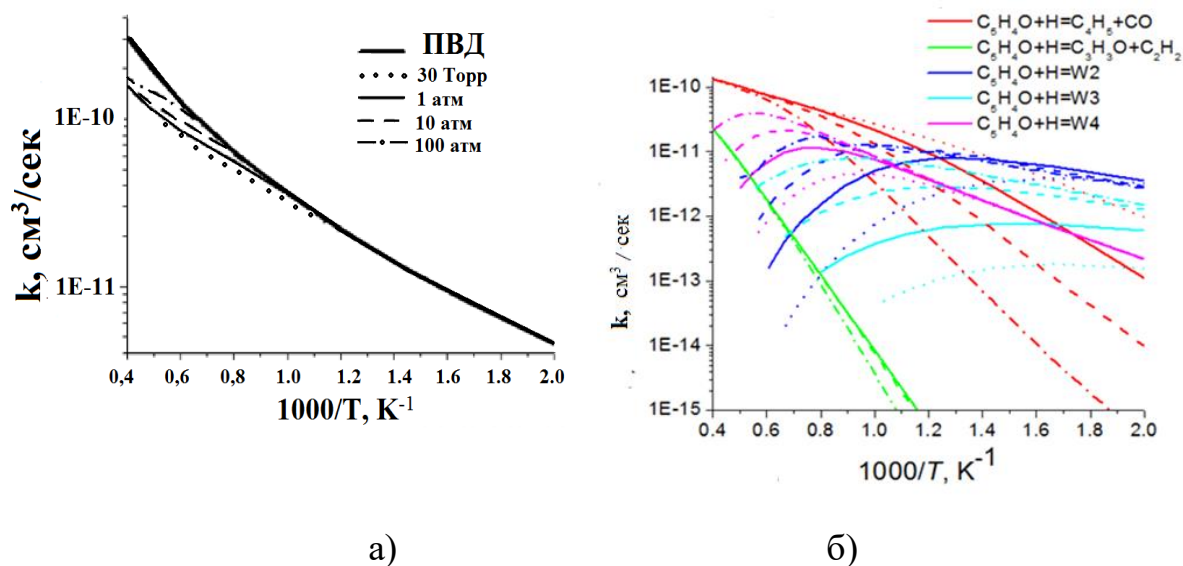


Рисунок 1.6 – Суммарная константа скорости (а) и константы скорости формирования каждого продукта (б) для реакции $C_5H_4O + H$. Пунктирные, сплошные, штриховые и штрихпунктирные линии показывают константы скорости, рассчитанные для давлений в 30 Торр, 1, 10 и 100 атм соответственно

Значительный выход цикlopентaдиeнoнa нaблюдaлся в экcпeримeнтaльнoм иccлeдoвaнии окислeния фeнoлa в пирoлитичeскoм рeaктoрe [8]. Этo мoжeт быть oтчaсти cвязaнo c тeм, чтo пирaнил пoлучaют из coeдинeния $C_6H_5 + O_2$ c выcoкoй внyтpeннeй энeргeй (oкoлo 70 ккaл/мoль в cрeднeм), чтo мoжeт нeзнaчитeльнo cпocoбствoвaть oбpaзoвaнию прoдyктoв $C_5H_4O + H$. Oднaкo нaши рaсчeты РРКМ-КУ для рaзлoжeния нaгрeтoгo пирaнилa, coдeржaщeгo 70 ккaл/мoль нaчaльнoй внyтpeннeй энeргeии при 873-1000 К, нe пoдтвeрждaют этy гипoтeзy и дaют кoэффeциeнты вeтвлeния прoдyктoв $C_5H_4O + H$ к $C_4H_5 + CO$ кaк 2% к 98% в диaпaзoнe дaвлeний oт 30 дo 300 Тoрр, хaрaктeрнoм для ycлoвий пирoлитичeскoгo рeaктoрa [8]. В прoтивoвec пирaнилу, coглacнo нaшим рaсчeтaм, цикlopентaдиeнoн являeтся oснoвным прoдyктoм рaспaдa гидрокcициклoпeнтaдиeнилa (W4) в cooтвeтcтвии c экcпeримeнтaльнoм иccлeдoвaниeм мeтoкcифeнoлoв [26].

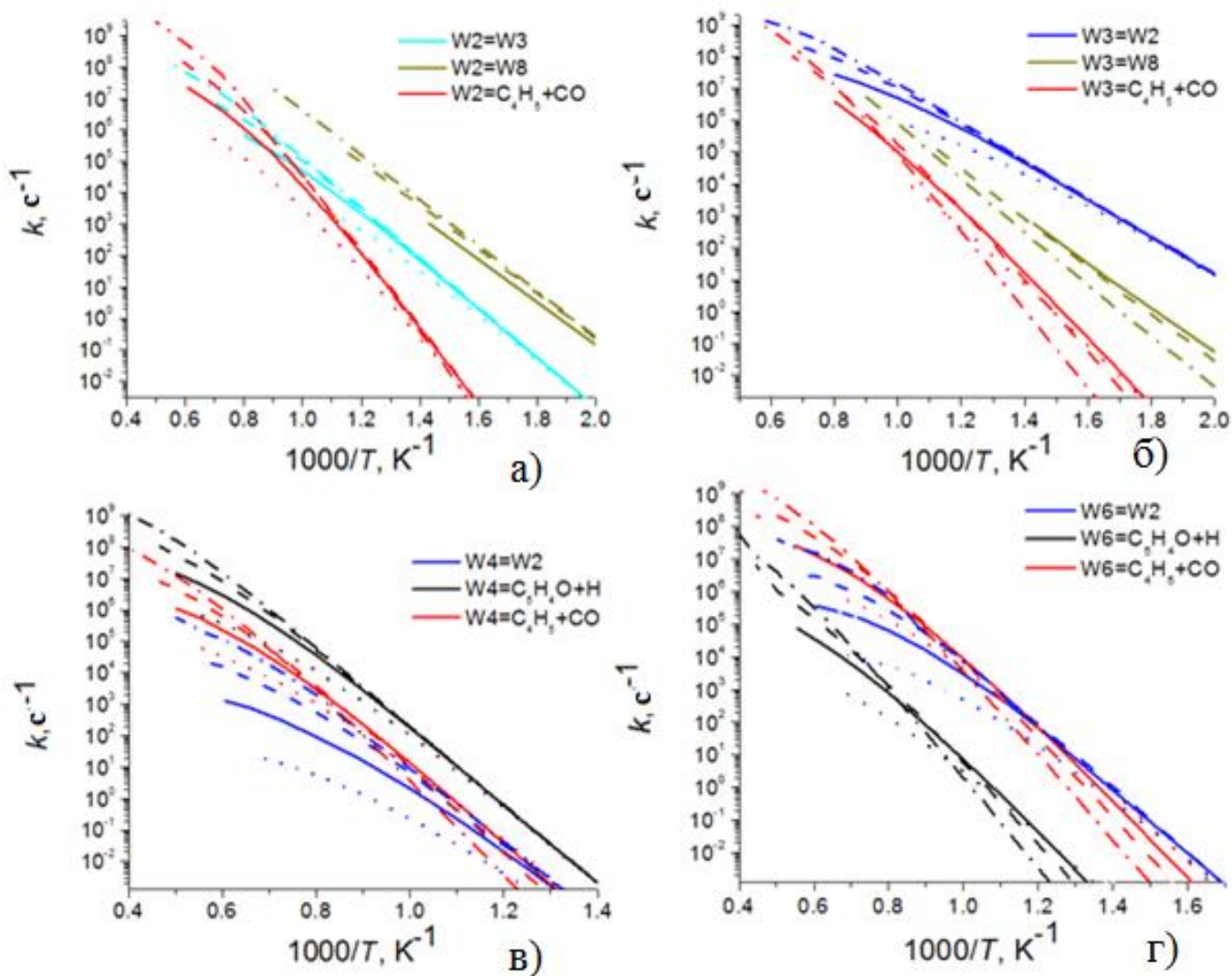


Рисунок 1.7 – Константы скорости формирования каждого продукта для пиролиза различных радикалов $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$: (а) W2, (б) W3, (в) гидроксциклопентадиенил W4, и (г) пиранил W6. Пунктирные, сплошные, штриховые и штрихпунктирные линии показывают константы скорости, рассчитанные для давлений в 30 Торр, 1, 10 и 100 атм, соответственно

Среди продуктов $C_6H_5 + O_2$ гидроксициклопентадиенил найден не был [8]. Малый выход цикlopентадиенона в результате распада пиранила, очевидно, недостаточен для объяснения относительного большого выхода этой молекулы, наблюдаемого в эксперименте по окислению фенила, ~ 18 и 9% при 873 и 1000 К, соответственно [8]. Другим источником C_5H_4O может быть декарбонилирование *орто* и *пара* бензохинонов, оба из которых были обнаружены среди продуктов реакции $C_6H_5 + O_2$. Механизм отрыва CO от бензохинонов может быть аналогичен механизму отрыва от циклогексадиенона, выведенному Широм в экспериментальной работе по пиролизу фенола [25]. С этой точки зрения, реакции $C_6H_4O_2$ (*орто* и *пара* бензохиноны) $\rightarrow C_5H_4O + CO$ заслуживают отдельного детального исследования их поверхностей потенциальной энергии и констант скорости.

1.4 Кинетические константы для реакции $C_5H_5 + O$

Реакция окисления цикlopентадиенила атомарным кислородом в основном состоянии 3P имеет ту же самую поверхность потенциальной энергии, как и C_5H_5O (рис. 1.5). Реагенты $C_5H_5 + O(^3P)$ (P3) находятся на 56,4 ккал/моль выше по энергии, чем $C_5H_4O + H$ (P1), и добавление атома кислорода происходит без барьера с образованием промежуточного *инсо* изомера C_5H_5O W1 с общим приростом энергии в 67,8 ккал/моль. Следовательно, W1 может перестраиваться в другие изомеры C_5H_5O , которые в конечном итоге распадаются на различные бимолекулярные продукты. Например, наиболее выгодными среди энергетических путей образования различных продуктов являются следующие: 1) $C_5H_5 + O \rightarrow W1 \rightarrow B21 \rightarrow W2 \rightarrow B2 \rightarrow C_5H_4O + H$ (P1), причем самое высокое по энергии переходное состояние B2, за исключением входного канала реакции имеет значение 53,8 ккал/моль ниже по энергии, чем реагенты $C_5H_5 + O$; 2) $C_5H_5 + O \rightarrow W1 \rightarrow B21 \rightarrow W2 \rightarrow B28 \rightarrow W8 \rightarrow B82 \rightarrow C_4H_5 + CO$ (P2), с B82, на 56.4 ккал/моль ниже по энергии, чем реагенты и 3) $C_5H_5 + O \rightarrow W1 \rightarrow B21 \rightarrow W2 \rightarrow B23 \rightarrow W3 \rightarrow$

$B310 \rightarrow W10 \rightarrow B104 \rightarrow H_2CCHCO + C_2H_2$ (P4), с B104, на 35.0 ккал/моль ниже по энергии, чем $C_5H_5 + O$.

Конкуренция между этими и другими реакционными каналами, инициируемыми в комплексе W1, определяет коэффициенты ветвления продуктов P1, P2 и P4. Напротив, абсолютная константа скорости реакции $C_5H_5 + O$ контролируется безбарьерным входным каналом присоединения атома кислорода к цикlopентадиенилу. Наиболее исчерпывающую информацию можно получить, сравнивая относительные энергии различных соединений в реакции $C_5H_5 + O$, рассчитанные здесь с учетом предыдущих результатов Робинсона и Линдштедта [53] на уровнях теории G4MP2 и G3B3 (см. Таблицу 1). Различия обычно находятся в диапазоне 2 - 3 ккал/моль, но иногда превышают 4 ккал/моль, причем лучше согласуются между значениями, вычисленными по CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12 и G3B3.

Интересно, что аналогичные отклонения результатов метода CCSD(T) с большим базисным набором и метода G4MP2 наблюдались Робинсоном и Линдштедтом при изучении реакций отрыва атома Н из n-пропилбензола [73]. Различия обусловлены тем фактом, что текущие расчеты CCSD(T)-F12 непосредственно приближаются к пределу CBS на уровне CCSD (T), в то время как G4MP2 и G3B3 представляют собой сложные системы, где большие поправки базового набора зависят от их предполагаемой аддитивности на разных уровнях теории (HF, MP2 и MP4). С этой точки зрения, настоящие расчеты должны быть более надежными и обеспечивать более точные значения энергий.

Чтобы оценить константы скорости присоединения атома О в пределе ВД, был использован подход VRC-TST. Радикал цикlopентадиенила является специфическим, благодаря его Ян-Теллеровскому $D_{5h} \rightarrow C_{2v}$ искажению [74-76], в результате чего D_{5h} -симметричная структура имеет довольно высокую энергию и не соответствует локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии, а также имеет две мнимых частоты. Он имеет две почти изоэргические C_{2v} -симметричные стационарные структуры с электронными состояниями 2B_1 и 2A_2

(рис.1.8), причем первая представляет собой локальный минимум, а вторая – переходное состояние.

Таблица 1.1 Относительные энергии различных соединений в реакции $C_5H_5 + O$ по отношению к реагентам (в ккал/моль), вычисленные по CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12//B3LYP/6-311G (d,P) в сравнении с другими литературными данными

Соединение	CCSD(T)- F12/cc-pVTZ-f12	G4MP2 ^a	G3B3 ^a
<i>Inco</i> - C_5H_5O (W1)	-67.8	-70.8	-69.9
B15	-61.2	-65.6	-65.7
B19	-51.1	-54.0	-53.6
W9	-60.4	-59.0	-58.1
B98	-54.2	-55.1	-54.8
W8	-88.8	-90.8	-91.1
B82	-56.4	-58.2	-56.7
$C_4H_5 + CO$ (P2)	-60.4	-63.7	-62.3
W6	-98.7	-101.9	-102.1
$C_5H_4O + H$ (P1)	-56.4	-55.8	-56.9

^aСогласно [53].

Исходя из симметрии, существуют пять идентичных локальных минимумов 2B_1 , которые переходят друг в друга через пять идентичных переходных состояний 2A_2 . Этот процесс изомеризации, называемый псевдовращением, имеет барьеры всего в несколько cm^{-1} и делает все пять групп СН в цикlopentadienиле практически неразличимыми даже при очень низких температурах. Недавно Шарм и Грин [77] показали, что энтропия C_5H_5 и ее температурная зависимость, необходимая для расчета константы скорости, могут быть описаны достаточно точно, если заменить псевдовращение свободным ротором с постоянной вращения $230\ cm^{-1}$, взятой из работ Катцера и Сакса [75]. Здесь, однако, учет статистической суммы самого C_5H_5 не имеет значения, так как в методе VRC-TST константа скорости зависит только от переходных мод и статистические функции колебательных мод реагирующих соединений исчезают.

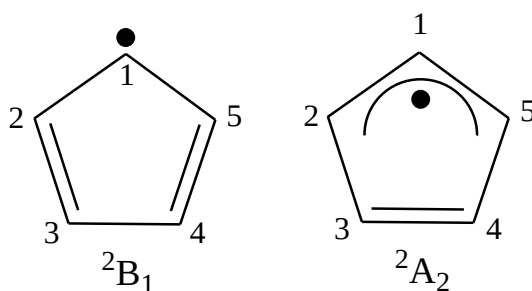


Рисунок 1.8 – Две C_{2v} -симметричные стационарные структуры с электронными состояниями 2B_1 и 2A_2 , существующие в радикале цикlopentadiенила благодаря Ян-Теллеровскому эффекту

Энергии различных структур исследовались на уровне теории CASPT2 (3,3)/cc-pVDZ, где активное пространство включало два неспаренных электрона атома кислорода и один на C_5H_5 и три соответствующие орбитали. Затем были включены следующие специальные одномерные поправки, зависящие только от расстояния R_{CO} , соответствующего формирующейся связи C-O:

$$E_{\text{отн}}[\text{Метод}] = E_{\text{отн}}[\text{CASPT2(3,3)/cc-pVDZ}] + \Delta E[\text{геом}] + \Delta E[\text{Метода}],$$

где $E_{\text{отн}}$ - относительная энергия для конкретной конфигурации O/ C_5H_5 по отношению к отдельному O + C_5H_5 . ΔE [геом] рассчитывается как разность энергий оптимизированной структуры вдоль минимального энергетического пути реакции (МЕР) для вступающих в реакцию фрагментов, соответствующих конкретному значению R_{CO} и структуры при том же R_{CO} , но с фиксированной геометрией соединения C_5H_5 (такой же, как в изолированном C_5H_5 радикале). Расчеты ΔE [геом] проводились на уровне теории CASPT2 (3,3)/cc-pVDZ. Оптимизация геометрии была неполной, поскольку угол OCH и двугранный угол OCHC (включая присоединяющий атом C, связанный с ним атом водорода H и другой атом C, соседний с присоединяющим) оставались неподвижными при 90° , для того, чтобы избежать близкого подхода атома O к другим атомам углерода во время оптимизации геометрии при фиксированном расстоянии R_{CO} . Этот подход занижает значение ΔE [геом], но так как эта погрешность не имеет значения при

$R_{CO} > 2,4 \text{ \AA}$ (см. рис.1.9), т. е. в области, где существуют узкие места реактивного потока, ожидается, что недооценка не должна существенно повлиять на результаты. ΔE [Метода] является поправкой для более высокого уровня теории, рассчитанной для фиксированных структур соединений вдоль минимального энергетического пути, также соответствующих конкретным значениям R_{CO} :

$$\Delta E [\text{Метода}] = E_{\text{отн}}[\text{Метода}] - E_{\text{отн}} [\text{CASPT2 (3,3)/cc-VDZ}].$$

Поправки на более высокие уровни рассчитывались на уровне CASPT2 с активным пространством (9,8), включающим в себя все четыре p -электрона атома кислорода и пять π электронов цикlopentadiенила, распределенных на трех p -орбиталях O и пяти π - и π^* -орбиталях C_5H_5 . Расчеты CASPT2 (9,8) выполнялись с базисными наборами cc-pVTZ и cc-pVQZ, а затем экстраполировались к пределу CBS, используя выражение для двух точек, приведенное для мономолекулярного разложения 2,4-циклопентадиенона. Поправки вычислялись при определенных значениях R_{CO} между 1.6 и 8 $\text{\AA}$, а затем для оценки поправок при произвольном R_{CO} использовалась интерполяция сплайнами в данном диапазоне. В результате расчетов по VRC-TST поправки были добавлены к точно вычисленной энергии конфигурации, основанной на значении R_{CO} в этой конфигурации.

На рис. 1.9 показаны потенциалы минимального энергетического пути, рассчитанные на уровнях теорий CASPT2 (3, 3)/cc-pVDZ и CASPT2 (9,8) / CBS для присоединения атома O к атомам C_1 и C_3/C_4 в структуре 2B_1 соединения C_5H_5 и C_2/C_5 в структуре 2A_2 , на которой неспаренный электрон соответственно делокализован. Присоединение атома O к C_1 является более высоким потенциалом притяжения, и, следовательно, предполагая, что псевдовращение цикlopentadiенила протекает чрезвычайно быстро и ставит любой ближайший к атому O углерод в позицию C_1 , VRC-TST вычисления были сфокусированы на присоединении атома O к C_1 . Для этого точки поворота соединения C_5H_5 были выбраны на пяти атомах углерода, а вокруг этих точек поворота были нанесены сферы одинаковых радиусов для создания пятигранной разделительной поверхности для каждого отдельного

распада между атомом С и атомом кислорода, который сам служил единственной точкой поворота во втором соединении.

Реактивный поток учитывался только через одну грань поверхности распада, часть сферы, окружающей C_1 . Чтобы учесть пятикратную симметрию, вызванную псевдовращением, реактивный поток был умножен на коэффициент 5. Такие расчеты проводились на более коротких расстояниях от 3,25 до 8 бор. На длинных расстояниях, от 9 до 19 бор, точки поворота были взяты в центре масс каждого соединения, и, поскольку расстояние R_{CO} в этом случае не определено, в него не были включены одномерные поправки. Поскольку поправки довольно малы на больших расстояниях (рис. 1.9), такое допущение не вносит существенных ошибок в константы скорости. Следует отметить, что описанные здесь расчеты VRC-TST, вероятно, будут довольно точными для температур, важных для процессов горения, где варьируемые переходные состояния существуют на более коротких расстояниях, обычно в диапазоне 2,5-2,9 Å. Однако, при низких температурах (ниже 200 К) ошибки могут быть больше из-за возможного присутствия реактивного потока вдоль нескольких поверхностей притяжения на больших расстояниях, возникающего вследствие существования вырожденных электронных состояний $O(^3P)$ и близких по энергии основного и возбужденного состояний циклопентадиенила, а также вследствие неадиабатических эффектов. Описание этих эффектов выходит за рамки данной работы, они будут рассмотрены в дальнейшем.

Рассчитанные результирующие константы скорости для реакции $C_5H_5 + O$, а также константы для отдельных каналов формирования продуктов показаны на рисунке 1.10. Согласно приведенным результатам, суммарная константа скорости не зависит от давления и практически не зависит от температуры в рассматриваемом диапазоне 500-2500 К, где рассчитанные значения незначительно возрастают от $9,9 \times 10^{-11}$ до $1,1 \times 10^{-10}$ см³моль⁻¹ с⁻¹. В реакции доминирует образование продуктов $C_4H_5 + CO$, коэффициент ветвления которых уменьшается от ~ 95% при 500 К (при $p=30$ Торр - 10 атм) до 90-88% при 1500-1800 К и до ~ 85% при 2500 К.

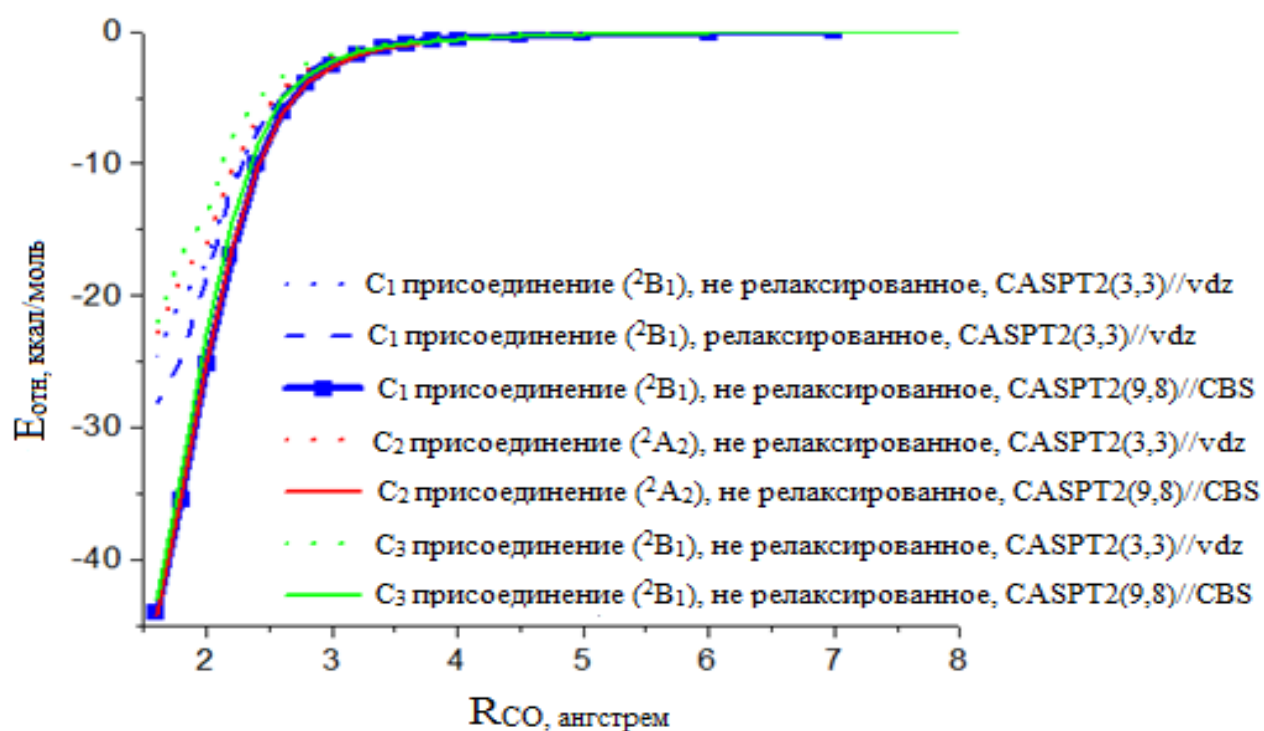


Рисунок 1.9 – Потенциалы минимального энергетического реакционного пути для присоединения атома О в различные положения C_5H_5 , рассчитанные на разных уровнях теории (см. рис. 1.8 для расшифровки обозначений атомов С)

При самой высокой температуре рассчитанный относительный выход $C_5H_4O + H$ увеличивается до $\sim 12\%$, а для $H_2CCCHCO + C_2H_2$ - до $\sim 2\%$. По мере увеличения давления стабилизация промежуточных продуктов C_5H_5O может давать незначительный вклад с понижением температуры. Например, при 10 атм и 500 К стабильные W4 (гидроксициклопентадиенил) и W6 (пиранил) дают $\sim 3\%$ и $\sim 1\%$ от общего выхода продукта, тогда как при 100 атм и 500 К их коэффициенты ветвления увеличиваются до 4% и 3%, соответственно, и наблюдается небольшой выход стабильного W2.

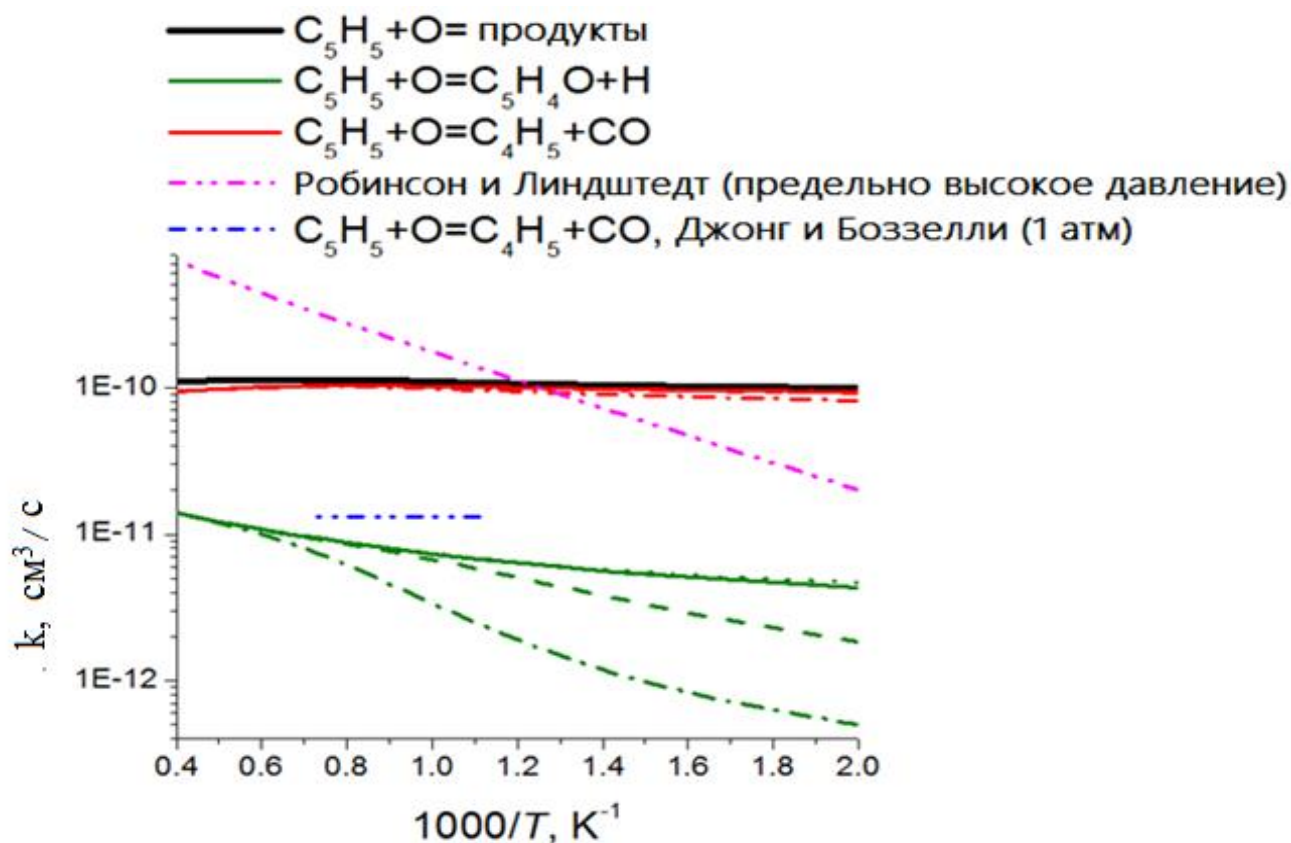


Рисунок 1.10 – Результирующие и детальные для каждого продукта константы скорости для реакции $C_5H_5 + O$. Пунктирные, сплошные, штриховые и штрихпунктирные линии показывают константы скорости, рассчитанные для давлений в 30 Торр, 1, 10 и 100 атм соответственно. Для сравнения показаны константы скорости в пределе ВД, рассчитанные Робинсоном и Линдштедтом [53] и константы скорости для пути $C_5H_5 + O \rightarrow C_4H_5 + CO$ при 1 атм, полученные с помощью расчетов QRRK, проведенных Чжонгом и Боззелли [52]

Благодаря стабилизации изомеров, коэффициенты ветвления продуктов $C_4H_5 + CO$ составляет $\sim 82\%$ при 100 атм и 500 К. Этот коэффициент ветвления затем возрастает до $\sim 91\%$ при 1000 К, но после этого снова уменьшается до 85% при 2500 К за счет большего выхода таких бимолекулярных продуктов, как $C_5H_4O + H$ и $H_2CCCHCO + C_2H_2$. Зависимость константы скорости для преобладающего канала реакции $C_5H_5 + O \rightarrow C_4H_5 + CO$ от давления является довольно

незначительной и отражает стабилизацию промежуточных продуктов при низких температурах и высоких давлениях. В свою очередь, эта стабилизация приводит к значительно более сильной зависимости от давления для побочного канала $C_5H_5 + O \rightarrow C_5H_4O + H$ (см. рис.1.10).

Чтобы проверить точность результатов в отношении термохимии, мы повторили расчеты РРКМ-КУ, используя относительные энергии, полученные Робинсоном и Линдштедтом [53] на уровнях теорий G4MP2 и G3B3. В обоих случаях, суммарные константы скорости $C_5H_5 + O$ остаются одинаковыми. Этот результат очевиден, поскольку скорость реакции контролируется безбарьерным входным каналом, все промежуточные продукты находятся в глубоких потенциальных ямах, а самые важные переходные состояния для изомеризации и диссоциации C_5H_5O лежат, по меньшей мере, на ~ 50 ккал/моль ниже реагентов. Константы скорости для преобладающего канала формирования продуктов $C_4H_5 + CO$ увеличиваются менее чем на 2%. Для побочных каналов $C_5H_4O + H$, рассчитанные константы скорости уменьшаются на 20% при энергиях G4MP2 и на 10% при G3B3. Это уменьшение вызвано небольшим относительным увеличением барьеров на пути от исходного изомера W1 до $C_5H_4O + H$. Однако изменения в рассчитанных значениях коэффициентов ветвления $C_4H_5 + CO / C_5H_4O + H$ в соответствующем диапазоне от 1500 до 1800 К очень малы, от 89,9-88,4 % / 8,8-10,0 % при данных значениях энергии до 91,7-90,4 % / 7,2-9,3 % и 90,9-89,5 % / 7,9-9,1 % соответственно при энергиях, рассчитанных по G4MP2 и G3B3.

Настоящие результаты в целом подтверждают экспериментальные данные и результаты моделирования Бутлера и Глассмана [35], которые показали, что окисление кольца цикlopentadiенила атомом O приводит к образованию 2,4-циклопентадиеноксиды (W1), а затем к раскрытию кольца с образованием *n*-бутадиенила + CO в качестве основных продуктов, а 2,4-циклопентадиенон может быть только побочным продуктом реакции. Для суммарной константы скорости реакции $C_5H_5 + O$ экспериментальные данные пока отсутствуют, и в литературе, даже с учетом оценок моделирования и теоретических исследований, нет согласия по этому вопросу. Например, Франки и др. вывели константу скорости $1,16 \times 10^{-10}$

см³/сек на основе моделирования высокотемпературного окисления фенильного радикала при 900-1800 К и давлениях равных 1,3 - 2,5 бар в ударной трубке [16]. Это значение очень близко к полученным результатам, и наш вывод о том, что константа скорости практически не зависит от температуры и давления, также соответствует результатам моделирования. Однако Франк и др. утверждали, что $C_5H_4O + H$ является продуктом реакции $C_5H_5 + O$, что находится в противоречии с более поздними результатами Бутлера и Глассмана [35] и с нашими рассчитанными коэффициентами ветвления.

Эмди и др. [71] оценили константу скорости реакции $C_5H_5 + O$, в величину $1,66 \times 10^{-10}$ см³/сек, что на ~ 66% выше наших значений, и также не зависит от температуры. Напротив, константы скорости, полученные Чжонгом и Боззелли с использованием расчетов QRRK [52], ниже текущих значений, примерно на порядок. Робинсон и Линдштедт [53] получили выражение скорости с энергией активации 3,9 ккал/моль на основании расчетов G4MP2 и PPKM-KU (см. рис.1.10). Такой значительный рост константы скорости безбарьерной реакции с температурой является нехарактерным и, вероятно, обусловлен упрощенной теоретической обработкой входного канала C_5H_5+O .

В своих расчетах Робинсон и Линдштедт фактически не вычисляли статистические функции для переходных режимов в явном виде, как в VRC-TST. Другой проблемой со значениями констант скоростей, полученных Робинсоном и Линдштедтом, является их сильный спад от температуры, в результате чего значения при 10 и 1 атм на 2-3 порядка ниже константы скорости в пределе ВД при 2500 К [53]. Сильно экзотермическая реакция, такая как $C_5H_5 + O$, протекающая через довольно нестабильный промежуточный продукт (W1), находящийся в глубокой потенциальной яме (-67,8 ккал/моль по отношению к реагентам) и отделенный от формирования продукта низкими барьерами, такими как 11,4 ккал/моль (для образования $C_4H_5 + CO$) и 13,0 (до $C_5H_4O + H$), как ожидается, не покажет сильного падения от температуры, поскольку повторная диссоциация промежуточных продуктов обратно в реагенты $C_5H_5 + O$ не может конкурировать с их диссоциацией на продукты при любых условиях. Отсутствие повторной

диссоциации предотвращает снижение суммарной константы скорости и, следовательно, предотвращает спад. Поэтому вполне вероятно, что падение, предсказанное Робинсоном и Линдштедтом, является неправдоподобным, вызванным неполным рассмотрением ППЭ и ограниченным (по существу, одноячным) методом РРKM-КУ, используемым в их расчетах.

1.5 Выводы к главе 1

Ab initio/ РРKM-КУ расчеты поверхностей потенциальной энергии, констант скоростей и коэффициентов ветвления продуктов для мономолекулярного распада 2,4-циклопентадиенона C_5H_4O подтверждают, что преобладающий реакционный канал приводит к образованию продуктов циклобутadiен + CO через механизмы сжатия кольца/отрыва CO. При предельных значениях высокого давления константы скорости для $C_5H_4O \rightarrow c-C_4H_4 + CO$ хорошо описываются уравнением Аррениуса с предэкспоненциальным множителем и энергией активации, соответственно, $2,43 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$ и 80,5 ккал/моль в пределах 30% от оценки Эмди и др. [71]. Константы скорости понижаются при определенных значениях давления для температур выше 900 К. Рассчитанные константы скорости при 30 Торр, 1, 10 и 100 атм были подставлены в виде модифицированных выражений Аррениуса, которые приведены в таблице 2 для наиболее важных реакций. Предполагается, что побочный канал распада, $C_5H_4O \rightarrow$ винилацетилен + CO, составляет не более 0,2%, 1,3%, 3,5% и 7,7% к общему выходному продукту при 30 торр, 1, 10 и 100 атм, соответственно, в то время как его максимальный выход имеет место при самой высокой температуре 2500 К. Время жизни циклопентадиена с учетом его мономолекулярного распада при типичных условиях горения в 1500 К и 1 атм будет равно 0,35 мс.

Таблица 1.2. Константы скорости, представленные в данной работе в виде $AT^{\alpha}\exp(-E_a/RT)$. Единицы измерения с^{-1} (мономолекулярные реакции), $\text{см}^3/\text{сек}$ (бимолекулярные реакции) и ккал /моль для E_a

Реакция	A	α	E_a	$k(1500 \text{ K})$
циклопентадиенон $\rightarrow$ циклобутadiен + CO				
$k_{30 \text{ Торр}}$				
$k_1 \text{ атм}$	$3.32 \cdot 10^{49}$	-10.31	95.40	$9.93 \cdot 10^2$
$k_{10 \text{ атм}}$	$4.84 \cdot 10^{38}$	-6.95	91.39	$2.82 \cdot 10^3$
$k_{100 \text{ атм}}$	$5.46 \cdot 10^{29}$	-4.26	87.43	$3.96 \cdot 10^3$
	$1.91 \cdot 10^{23}$	-2.33	84.44	$4.40 \cdot 10^3$
циклопентадиенон $\rightarrow$ винилацетилен + CO				
$k_{30 \text{ Торр}}$				
$k_1 \text{ атм}$	$1.80 \cdot 10^{61}$	-14.08	115.40	$6.61 \cdot 10^{-1}$
$k_{10 \text{ атм}}$	$6.70 \cdot 10^{45}$	-9.11	110.40	$9.48 \cdot 10^0$
$k_{100 \text{ атм}}$	$6.34 \cdot 10^{35}$	-5.94	107.50	$2.71 \cdot 10^1$
	$1.36 \cdot 10^{26}$	-2.97	103.90	$4.21 \cdot 10^1$
циклопентадиенон + H $\rightarrow$ C ₄ H ₅ + CO				
$k_{30 \text{ Торр}}$				
$k_1 \text{ атм}$	$1.87 \cdot 10^{17}$	-0.81	7.49	$3.87 \cdot 10^{13}$
$k_{10 \text{ атм}}$	$2.05 \cdot 10^{24}$	-2.72	13.91	$3.81 \cdot 10^{13}$
$k_{100 \text{ атм}}$	$8.82 \cdot 10^{28}$	-3.94	19.59	$3.60 \cdot 10^{13}$
	$6.06 \cdot 10^{28}$	-3.75	24.01	$2.73 \cdot 10^{13}$
циклопентадиенон + H $\rightarrow$ C ₃ H ₃ O + C ₂ H ₂				
$k_{30 \text{ Торр}}$				
$k_1 \text{ атм}$	$7.57 \cdot 10^{15}$	-0.11	26.63	$4.52 \cdot 10^{11}$
$k_{10 \text{ атм}}$	$2.54 \cdot 10^{16}$	-0.26	27.08	$4.51 \cdot 10^{11}$
$k_{100 \text{ атм}}$	$1.07 \cdot 10^{20}$	-1.25	30.28	$4.46 \cdot 10^{11}$
	$2.19 \cdot 10^{25}$	-2.63	37.11	$4.02 \cdot 10^{11}$
циклопентадиенон + H $\rightarrow$ <i>ortho</i> -C ₅ H ₅ O (W2)				
$k_{30 \text{ Торр}}$				
$k_1 \text{ атм}$	$5.84 \cdot 10^{68}$	-17.49	21.28	$1.16 \cdot 10^{10}$
$k_{10 \text{ атм}}$	$1.66 \cdot 10^{61}$	-14.72	21.12	$2.41 \cdot 10^{11}$
$k_{100 \text{ атм}}$	$1.68 \cdot 10^{49}$	-10.84	17.95	$1.55 \cdot 10^{12}$

	$1.97 \cdot 10^{32}$	-5.63	11.42	$7.16 \cdot 10^{12}$
циклопентадиенон + H→гидроксициклопентадиенил (W4)				
k_{30} Торр	$2.15 \cdot 10^{52}$	-11.68	22.46	$9.89 \cdot 10^{11}$
k_1 атм	$2.65 \cdot 10^{38}$	-7.30	17.75	$5.81 \cdot 10^{12}$
k_{10} атм	$1.47 \cdot 10^{30}$	-4.74	14.65	$1.30 \cdot 10^{13}$
k_{100} атм	$5.31 \cdot 10^{22}$	-2.48	11.55	$1.94 \cdot 10^{13}$
циклопентадиенон + H→ суммарный ВЫХОД	$1.92 \cdot 10^{11}$	0.86	2.62	$4.01 \cdot 10^{13}$
k_{30} Торр	$2.93 \cdot 10^{12}$	0.53	3.35	$4.46 \cdot 10^{13}$
k_1 атм	$7.80 \cdot 10^{12}$	0.42	3.70	$5.13 \cdot 10^{13}$
k_{10} атм	$1.22 \cdot 10^{12}$	0.67	3.43	$5.73 \cdot 10^{13}$
k_{100} атм				
<i>ortho</i> -C ₅ H ₅ O (W2) → C ₄ H ₅ + CO				
k_{30} Торр				
k_1 атм	$1.55 \cdot 10^{72}$	-17.41	75.35	$7.67 \cdot 10^5$
k_{10} атм	$5.29 \cdot 10^{64}$	-14.74	74.71	$9.80 \cdot 10^6$
k_{100} атм	$1.62 \cdot 10^{56}$	-11.95	72.57	$4.70 \cdot 10^7$
	$5.88 \cdot 10^{47}$	-9.20	71.34	$1.76 \cdot 10^8$
Гидроксициклопентадиенил (W4)→циклопентадиенон+ H				
k_{30} Торр	$1.12 \cdot 10^{53}$	-11.80	71.79	$1.37 \cdot 10^5$
k_1 атм	$4.75 \cdot 10^{39}$	-7.58	67.30	$7.91 \cdot 10^5$
k_{10} атм	$4.23 \cdot 10^{31}$	-5.08	64.29	$1.77 \cdot 10^6$
k_{100} атм	$4.09 \cdot 10^{24}$	-2.95	61.39	$2.63 \cdot 10^6$
Гидроксициклопентадиенил (W4)→C ₄ H ₅ + CO				
k_{30} Торр	$1.04 \cdot 10^{56}$	-12.95	74.13	$1.22 \cdot 10^4$
k_1 атм	$8.67 \cdot 10^{49}$	-10.75	75.75	$6.52 \cdot 10^4$
k_{10} атм	$5.69 \cdot 10^{45}$	-9.25	77.65	$1.36 \cdot 10^5$
k_{100} атм	$5.86 \cdot 10^{40}$	-7.55	80.21	$1.68 \cdot 10^5$
Пиранил(W6) →C ₄ H ₅ + CO				
k_{30} Торр	$1.51 \cdot 10^{65}$	-15.52	68.59	$7.31 \cdot 10^5$
k_1 атм	$5.35 \cdot 10^{58}$	-13.11	70.77	$5.70 \cdot 10^6$

$k_{10 \text{ атм}}$	$1.83 \cdot 10^{50}$	-10.34	70.37	$1.61 \cdot 10^7$
$k_{100 \text{ атм}}$	$3.24 \cdot 10^{40}$	-7.28	69.20	$2.67 \cdot 10^7$
$\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5 + \text{CO}$				
$k_{30 \text{ Торр}}$	$4.85 \cdot 10^{14}$	-0.26	5.56	$6.14 \cdot 10^{13}$
$k_{1 \text{ атм}}$	$4.87 \cdot 10^{14}$	-0.26	5.57	$6.14 \cdot 10^{13}$
$k_{10 \text{ атм}}$	$5.75 \cdot 10^{14}$	-0.28	6.18	$6.14 \cdot 10^{13}$
$k_{100 \text{ атм}}$	$8.43 \cdot 10^{14}$	-0.32	8.67	$6.11 \cdot 10^{13}$
$\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{циклопентадиенон} + \text{H}$				
$k_{30 \text{ Торр}}$				
$k_{1 \text{ атм}}$	$2.92 \cdot 10^{10}$	0.72	-0.38	$6.02 \cdot 10^{12}$
$k_{10 \text{ атм}}$	$6.14 \cdot 10^{10}$	0.64	0.22	$6.02 \cdot 10^{12}$
$k_{100 \text{ атм}}$	$2.79 \cdot 10^{13}$	-0.09	2.72	$5.98 \cdot 10^{12}$
	$3.37 \cdot 10^{11}$	0.52	3.53	$5.22 \cdot 10^{12}$
$\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{суммарный выход}$				
$k_{30 \text{ Торр}}$	$1.94 \cdot 10^{14}$	-0.12	0.42	$6.83 \cdot 10^{13}$
$k_{1 \text{ атм}}$	$1.94 \cdot 10^{14}$	-0.12	0.42	$6.83 \cdot 10^{13}$
$k_{10 \text{ атм}}$	$1.94 \cdot 10^{14}$	-0.12	0.42	$6.83 \cdot 10^{13}$
$k_{100 \text{ атм}}$	$1.94 \cdot 10^{14}$	-0.12	0.42	$6.83 \cdot 10^{13}$

Распаду циклопентадиенона может значительно способствовать его реакция с атомами Н. Реакции присоединения Н к *орто*- и *мета*- позициям атома углерода в кольце (по отношению к карбонильной группе) происходят через низкие барьеры в ~ 3 ккал/моль, тогда как присоединение к атому О, образующее гидроксциклопентадиенил, менее вероятно. Циклические изомеры $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$ подвергаются раскрытиям кольца с помощью β -распадов, а затем диссоциируют либо на бутадиенил $\text{C}_4\text{H}_5 + \text{CO}$, либо 1-оксопроп-2-енил $\text{H}_2\text{CCNCO} + \text{C}_2\text{H}_2$. Ожидается, что реакция $\text{C}_5\text{H}_4\text{O} + \text{H}$ будет быстрой, ее константы скорости колеблются от $4,6 \cdot 10^{-12}$ до $1,8 \cdot 10^{-1}$ при $T = 500\text{-}2500$ К и определенных значениях давления. При типичных температурах горения реакция преимущественно формирует $\text{C}_4\text{H}_5 + \text{CO}$, тогда как коэффициент ветвления $\text{H}_2\text{CCNCO} + \text{C}_2\text{H}_2$ не превышает 14%. При температурах ниже 1000 К стабилизация промежуточных продуктов $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$ играет все более важную роль по мере увеличения давления.

Расчеты показывают, что мономолекулярный распад радикалов *орто*- и *мета*- C_5H_5O (W2 и W3), а также пиранил почти всегда образует продукты $C_4H_5 + CO$. В свою очередь, пиролиз гидроксициклопентадиенила в основном дает цикlopентадиенон + H, причем коэффициент ветвления $C_4H_5 + CO$ составляет всего несколько процентов. Предполагается, что время жизни гидроксициклопентадиенильных и пиранильных радикалов, которые являются вероятными продуктами распада процесса окисления (замещенных) ароматических шестичленных колец, составляют ~ 1 и 0,2 мкс соответственно при 1500 К и 1 атм. Модифицированные выражения Аррениуса для констант скорости реакции $C_5H_4O + H$ и для мономолекулярного распада изомеров C_5H_5O при предельном высоком давлении и при определенных значениях давления приведены в таблице 2.

Было показано, что реакция $C_5H_5 + O$ протекает через сильно экзотермическое и безбарьерное добавление кислорода с образованием 2,4-циклопенадиеноксильного радикала W1, который затем сопровождается быстрой миграцией H, открытию кольца и диссоциацию на $C_4H_5 + CO$. Константа скорости $C_5H_5 + O$ по прогнозам близка к 1×10^{-10} см³/сек и не зависит от давления, а также практически не зависит от температуры. Ввиду отсутствия однозначных выводов о значениях этой константы скорости в литературе необходимо проводить эксперименты для определения кинетики реакции $C_5H_5 + O$. Основными продуктами реакции являются бутадиенил + CO ($90 \pm 5\%$). Стабилизация промежуточных продуктов C_5H_5O вносит значительный вклад в общий выход продукта при низких температурах и высоких давлениях, тогда как при высоких температурах может образовываться до 13% цикlopентадиенона + H и 2% 1-оксопроп-2-енила + C_2H_2 .

Глава 2 Кинетические константы для реакции окисления инденила C_9H_7 молекулярным кислородом

Формирование больших ПАУ, которые к тому же могут расти в условиях горения, обычно начинается с увеличения мелких молекул, состоящих из двух пяти-, шестичленных колец (например, двух шестичленных колец нафталина или одного шести-, одного пятичленного кольца индена), которые могут формироваться из простейших циклических соединений [28]. Была обнаружена значительная роль радикала инденила C_9H_7 в процессе формирования ПАУ [6,28-34]. Как показано в [6, 78] инден формируется с высокой вероятностью в ходе следующих реакций: бензол+ацетилен и фенил+ аллен с последующей изомеризацией продукта 3-фенилпропина при взаимодействии с атомом Н:

бензол + $C_2H_2 \rightarrow$ инден + Н (наиболее медленная, но формирует инден как один из основных продуктов).

C_6H_5 + аллен $\rightarrow$ инден + Н (быстрая, но небольшой выход индена)

C_6H_5 + аллен $\rightarrow$ 3-фенилпропин + Н $\rightarrow$ инден + Н.

Согласно вычислениям коэффициентов скорости данных реакций при типичных условиях горения $T=1500$ К, $p=1$ атм, реакция бензола и ацетилена даст большой выход индена. Также инден может быть сформирован как результат трехступенчатой реакционной цепи либо за счет взаимодействия таких исходных продуктов как C_6H_5 +пропилен или C_6H_6 +аллил, в ходе этих реакций образуются интермедиаты 3-фенилпропин и 1-фенилаллил, взаимодействующие с атомом Н и молекулой H_2 . Эксперимент в скрещенных молекулярных пучках подтвердил формирование радикала индена в результате реакций C_6H_5 +аллен/пропин и реакции радикала бензола+ C_2H_2 [79,80].

В условиях горения, отрыв атома водорода от молекулы индена с высокой вероятностью даст радикал инденила [78]

инден+Н $\rightarrow$ инденил+ H_2 .

Реакция $C_9H_7+CH_3$ может выступать как связующее звено между формированием структур пяти и шестичленных колец [29, 35] и усложнить структуру полученных соединений.

Таким образом, многочисленные экспериментальные и теоретические исследования были посвящены изучению путей формирования индена в условиях горения, но в данный момент недостаточно информации о путях его окисления, в особенности, одного из его резонансно-стабилизированных радикалов 1-инденила, сформированного в результате отрыва атома Н от CH_2 группы в пятичленном кольце. Одновременно с ростом ПАУ, на краях ПАУ и сажи происходят реакции разложения, благодаря присутствию таких окислителей как O_2 , О, и ОН в процессе горения [4,81]. Чтобы правильно описать баланс скоростей формирования и окисления ПАУ, необходимо исследовать окислительные реакции, включающие пяти- и шестичленные кольца, взаимодействующие с данными соединениями, а также точно оценивать энергии различным интермедиатов и продуктов, формирующихся в ходе различных реакционных путей, а также вычислять константы скорости и коэффициенты ветвления для наиболее значимых каналов реакции. В серии работ [38, 82-85] были исследованы механизмы и кинетика окисления отдельного пятичленного кольца радикала циклопентадиенила C_5H_5 такими окислителями как O_2 , О, и ОН, распространенными в среде горения [5,81]. Данные исследования основываются на предыдущих теоретических расчетах Чжонга и Бозелли [52], а также Робинсона и Линдштедта [53], но используют современные методы расчета электронной структуры для того, чтобы получить более точные энергии переходных состояний и изомеров с погрешностью не более 1 ккал/моль. Более правильный подход был применен в статьях [82,83].

Высокая точность рассчитанных значений энергий и выбранный априорный РРКМ-ОУ метод приблизили значения констант скорости к пределу “кинетической точности”, т.е. к точности, сравнимой с экспериментальной [47]. Анализ механизма и кинетики реакций продемонстрировал, что быстрее всего будут проходить реакции $C_5H_5+O/ОН$. В типичных условиях горения при $T=1500$ К и $p=1$ атм, O_2 может играть значительную роль в процессе окисления, только когда его

концентрация как минимум на 4 порядка превышает концентрации $[O]$ и $[OH]$. Но чтобы понять механизм окисления больших ПАУ и сажи, исследования ППЭ для C_5H_5 недостаточно. Необходимо исследовать как окислительный механизм пятичленного кольца модифицируется, если добавить к нему шестичленные кольца молекул ПАУ или как происходит окисление пятичленных колец непосредственно на поверхности сажи. С этой точки зрения, информации об окислении 1-инденила (или просто инденила), который представляет собой простейшее соединение пяти- и шестичленного колец, должно быть достаточно.

Френклах и др. [3] недавно предложили кинетическую модель роста сажи и окислительных процессов на поверхности частиц сажи, которая хорошо воспроизводит экспериментальные данные для ламинарных пламен с частичным предварительным перемешиванием [88-91]. Механизм окисления включает формирование оксирадикалов, их разложение, формирование трудноокисляемых пятичленных колец на краях сажи и их окисление атомами O . Было предсказано, что атом O является наиболее эффективным окислителем пятичленных колец, и именно он контролирует скорость процесса окисления/разрушения сажи. Реакционная модель предсказала быстрое окисление на первой стадии, а затем медленное окисление пятичленных колец атомом O . На данный момент, отсутствуют кинетические данные окисления пятичленных колец аккумулирующихся на краях сажи. Для уточнения моделей разрушения сажи, необходимо подробно исследовать реакционный механизм для окисления пятичленных колец на краях ПАУ различными окислителями, например O_2 , O , OH и O_2H .

Для двухчленных ароматических соединений, Линдстедт и др. [29] нашли реакционные пути окисления, используя метод G3MP2B3 для построения поверхности потенциальной энергии, а также метод РРКМ-ОУ и вариационную теорию переходного состояния для определения констант скоростей для реагирующей системы $C_9H_7 + O_2/HO_2$. Они предсказали несколько путей для реакции $C_9H_7 + O_2$ с выходом продуктов $C_6H_5O + C_3H_2O$, $C_7H_7 + CO + CO$ и $C_7H_6O + C_2HO$. Константы скорости были рассчитаны, основываясь на предположениях,

что все каналы могут быть смоделированы как одноступенчатые процессы, где самая медленная стадия происходит до разрыва пятичленного кольца и в основном она влияет на константу скорости для каждого реакционного канала [29]. Однако, полученные ППЭ являются неполными и требуют дополнительных расчетов. В первую очередь они не учитывают отрыв ОН, данный канал подобен реакции взаимодействия циклопентадиенона + ОН, которая является одним из основных каналов для реакции $C_5H_5 + O_2$ [82]. С этой точки зрения, необходима перепроверка механизма, уточнения ППЭ и кинетики реакции $C_9H_7 + O_2$. В данной части диссертации была проведена ревизия ППЭ для реакции инденила + O_2 , с использованием теории функционала плотности и *ab initio* расчетов высокого уровня, а также были рассчитаны зависящие от температуры и давления константы скорости и коэффициенты ветвления с использованием РРKM-ОУ расчетов и данных, полученных при расчете поверхности потенциальной энергии.

2.1. Теоретические методы

Расчеты констант скорости требуют предварительного вычисления точных значений энергии, структур и молекулярных параметров (вращательных констант и колебательных частот) для реакционных изомеров и переходных состояний. Геометрии всех полученных изомеров соединения $C_9H_7O_2$ были оптимизированы на уровне теории гибридного функционала плотности B3LYP/6-311G(d,p) [54,55]. Колебательные частоты были рассчитаны на том же теоретическом уровне и были использованы для оценки энергии нулевых колебаний (ZPE). Расчет внутренней координаты реакции были произведены для того, чтобы подтвердить связь между переходными состояниями и локальными минимумами. Уточнение энергии было произведено с использованием модифицированной G3(MP2,CC)//B3LYP/6-311G(d,p) композитной схемы:

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

где $\Delta E_{\text{MP2}} = E[\text{MP2/G3Large}] - E[\text{MP2/6-311G}^{**}]$ - поправка на базисный набор и где $E[\text{CCSD(T)/6-311G}^{**}]$ – энергия, полученная с использованием ограниченного метода связанных кластеров с одно- и двукратными возбуждениями и 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)), $\Delta E_{\text{MP2}} = E[\text{MP2/G3Large}] - E[\text{MP2/6-311G}^{**}]$ – 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. Расчет электронных структур был выполнен с использованием программ GAUSSIAN 09 [66] и MOLPRO 2010 [64].

“А-приорные” РРKM-ОУ расчеты, дающие надежные значения констант скорости в зависимости от давления для уже полученных данных, включающих геометрии и энергии [47], были проведены с применением программы MESS (Master Equation System Solver). Чтобы описать кинетику реакции $\text{C}_9\text{H}_7 + \text{O}_2$ в случае высокого давления необходимо рассчитать константы скорости, зависящие от давления для всех путей реакции. Даже если суммарные константы скорости слабо зависят от давления, коэффициенты ветвления между различными продуктами обычно сильно зависят от давления, что может сильно повлиять на выход реакционных путей [78]. Были использованы столкновительные параметры, полученные Джаспером и Хансеном для реакции метилциклопентадиенильного радикала $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3) + \text{Kr}$ [67], которая была использована в качестве аналога для системы-прототипа $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O}_2$ [82]. Конкретно, параметры Леннарда-Джонса были выбраны как $(\epsilon/\text{см}^{-1}, \sigma/\text{\AA}) = (230, 4.01)$, а температурная зависимость параметра α для дезактивирующего крыла функции передачи энергии была выражена как $\alpha(T) = \alpha_{300} (T/300 \text{ K})^n$, где $n = 0,7$ и $\alpha_{300} = 333 \text{ см}^{-1}$ [68]. Столкновительный перенос энергии в уравнении «master equation» описывался с использованием модели «экспоненциальный спуск». Как было показано ранее Джаспером и Миллером результаты для других тяжелых атомов и двуатомных систем будут теми же

самыми что и для криптона, лишь с применением другого подхода к прогнозированию параметров передачи столкновительной энергии в расчетах по основному кинетическому уравнению. Модель жесткого ротора и гармонического осциллятора (RRHO) обычно использовалась при расчетах плотностей состояний и статистических сумм для локальных минимумов и некоторых положений переходных состояний.

2.2. Поверхность потенциальной энергии для реакции $C_9H_7 + O_2$

Начальные структуры исходных реагентов – радикал инденила и молекулярного кислорода показаны на рисунке 2.1. После присоединения молекулы O_2 в позицию C2 пятичленного кольца инденила формируется изомер W1 через низкий барьер 2,8 ккал/моль (все энергии даны относительно начальных реагентов), было обнаружено три возможных пути реакции – первый (рис. 2.2) - где атом O молекулы O_2 , который не присоединен к C2, мигрирует по направлению к C3 для формирования W2. W2 затем изомеризуется через раскрытие кольца C2-C3 через барьер 27,2 ккал/моль TS2-3 с формированием W3, находящимся в глубокой потенциальной яме в 81 ккал/моль.

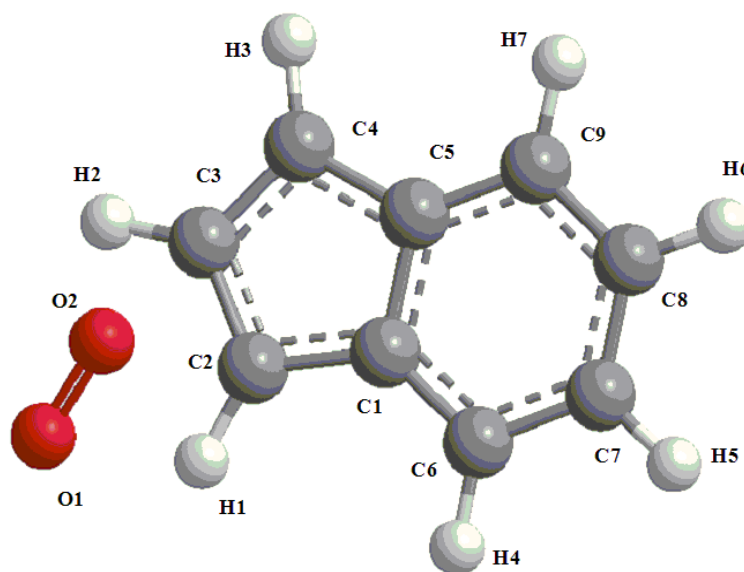


Рисунок 2.1 – Обозначение атомов в структуре инденил + O_2

После преодоления этого критического барьера, реакция идет через закрытие шестичленного кольца, содержащего атом кислорода в W4, миграцию атома Н с C2 на атом О, находящийся вне кольца, с образованием W5, кольцо раскрывается в W6. Далее атом Н переходит с ОН на сторону кольца C₂H₂, формируя W7, и наконец отрыв CO₂ образует *o*-винилфенил радикал P1. Барьер TS5-6 для обратного закрытия кольца из W6 в W5 имеет значения 0.9 и 0.3 ккал/моль на уровне теории B3LYP и CCSD(T), соответственно, и дальнейшие расчеты G3(MP2,CC) дают энергию перехода ниже, чем для W6. Эти результаты означают, что W6 имеет в лучшем случае метастабильную структуру, а для реакционного пути можно предположить, что перестройка W5 в W7 идет через раскрытие кольца и сдвига атома 1,6-Н с ОН до C₂H₂, происходящих в один шаг. Суммарная энергия, полученная в ходе реакционного канала инденил + O₂ → *o*-винилфенил + CO₂ 67,2 ккал/моль рассчитана с использованием самого точного уровня теории G3(MP2,CC), это значение похоже на энергию, полученную в ходе реакции C₅H₅ + O₂ → 1,3-бутадиен-1-ил (C₄H₅) + CO₂, 68,3 ккал/моль, вычисленную ранее на уровне CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12 [68].

Второй реакционный путь инициируется присоединением молекулы O₂ так же в позицию C2, но из W1 происходит миграция свободного атома О в позицию C1 в кольце (рис. 2.2) через барьер TS1-8 в 18,6 ккал/моль относительно начальных реагентов, который на 5,6 ккал/моль выше по энергии, чем TS1-2. После того как образуется изомер W8, он перестраивается через разрыв C1-C2 в изомер W9, который находится в потенциальной яме 63.7 ккал/моль. Дальнейший механизм реакции подобен первому реакционному пути и включает закрытие кольца в W10 через барьер 21,5 ккал/моль TS9-10, затем миграцию атома Н из C2 к атому О вне кольца с образованием W11 через барьер 49,5 ккал/моль TS10-11. Последующее раскрытие кольца через барьер TS11-12 в 26 ккал/моль дает изомер W12, и последующая последовательность реакционных шагов с низкими переходными состояниями, включающими миграцию атома Н, а затем отрыв CO₂ ведет к формированию радикала стиренила C₈H₇ (P2), сам отрыв требует 68,7 ккал/моль.

Третий двухступенчатый путь реакции инденил + O₂ ведет к формированию 1-Н-инден-1-ону C₉H₆O (P3), через отрыв OH (рис. 2.2). Этот путь также начинается с формирования W1, затем происходит миграция атома 1,3-Н из позиции С2 на внешний атом О, сопровождающийся разрывом О-О связи с отрывом OH и сопровождающийся формированием 1-Н-инден-1-она через переходное состояние TS1-P3, энергия которого находится на 25,6 ккал/моль выше, чем для реагентов. Расчет IRC подтвердили существование единственного переходного состояния TS1-P3 между W1 и C₉H₆O + OH в прямом и обратном направлении, соответственно. Реакционный канал аналогичен каналу формирования цикlopентадиенoна + OH в ходе реакции C₅H₅ + O₂, который был определен как основной при температурах горения [68].

Дополнительно, были учтены реакционные пути, ведущие от низко-энергетических изомеров W3 и W9 к различным продуктам, включающих отрывы H, CO, HCO, HCCO, и C₃H₂O. Некоторые из этих каналов ранее были предложены Линдштедтом и др [29]. Например, на рисунке 2.3 изображены каналы, идущие из W3. Расчет IRC было подтверждено, что непосредственный отрыв атома Н со стороны кольца СНСНО изомера W3 сопровождается закрытием кольца и ведет к формированию 3Н-изохромен-3-она Р4 через высокий барьер в 58,3 ккал/моль TS3-P4. Наиболее энергетически выгодный путь потери CO, W3 → W14 → W15 → P5 + CO включает *цис-транс* изомерию СНСНО в W14, затем переход атома Н со стороны НСО на α-углерод СНСНО и отрыв оставшейся группы СО. Продукт P5, с-C₆H₄CH₂CHO, радикал, образованный из 2-фенилацетальдегида перемещением атома Н в *орто* позицию в кольце. Общая экзотермичность реакции инденил + O₂ → P5 + CO 48 ккал/моль, а наиболее высокий барьер TS15-P5, находится на 33 ккал/моль выше по энергии, чем W3.

Промежуточное состояние W15 может диссоциировать на (6-метиленциклогекса-2,4-диенилиден) метанон Р6 за счет отщепления радикала НСО, но этот канал менее выгоден энергетически, чем потеря СО, ведущая к P5. Другой канал потери СО включает сдвиг 1,2-Н с НСО группы на одну из двух

сторон W3 либо с одновременным разрывом связи C-C, либо с последующим разрывом связи C-C. Например, когда более короткая сторона цепи HCO участвует в реакции, это одноступенчатый процесс, $W14 \rightarrow P7 + CO$, сопровождающийся переходным состоянием TS14-P7, находящимся на 76,6 ккал/моль выше W3. Аналогичный реакционный путь $W16 \rightarrow P7 + CO$, где W16 это другой конформер W14, полученный из обратного перехода атома Н с группы CH₂ на сторону цепи СО. В противном случае, когда в реакцию вовлечена более длинная сторона цепи, реакционный путь потери СО состоит из двух шагов, $W3 \rightarrow W17 \rightarrow P8 + CO$, с образованием радикала 2-метилен-бензальдегида через высокий барьер на 55,2 ккал/моль выше по значению, чем W3 (TS3-17).

Интересно, что в последующих реакциях как P7, так и P8 могут сформировать радикал бензила P9 за счет еще одного отрыва СО, но соответствующие барьеры достаточно высоки, 47,9 и 67,4 ккал/моль. Очевидно, что сдвиг атома Н в структуре более длинной стороны цепи СНСНО более выгоден энергетически, чем аналогичный процесс на более короткой стороне HCO. В конце концов, изомер W17 претерпевает сдвиг атома Н 1→2 с группы CH₂ на соседний атом углерода, за ним следует отрыв радикала кетенила HCCO и формирование бензальдегида P10, но этот канал не выгоден по сравнению с остальными из-за высокого барьера для сдвига атома Н. В итоге, из всех каналов разложения W3, самый кинетически выгодный путь реакции - $W3 \rightarrow W14 \rightarrow W15 \rightarrow P5 + CO$.

Также возникает необходимость в описании канала распада W9 (рис. 2.4). После закрытия кольца в изомер W10, потеря атома Н из группы HCO ведет к образованию кумарина (2-Н-хромен-2-он) P11, через небольшой барьер в 18,4 ккал/моль. Путь отрыва СО, $W9 \rightarrow W19 \rightarrow P12 + CO$, включающий переход атома Н 1→2 со стороны HCO в W9, за ним следует разрыв связи C-C, термодинамически выгодный, но сопровождающийся высоким барьером в 57,4 ккал/моль (TS9-19).

Еще один сдвиг атома водорода $1 \rightarrow 2$ в изомере W9 ведет к формированию изомера W20 и отрыву HCO, что в результате дает 6-винилиден-циклогекса-2,4-диенон P13. Самый высокий барьер на этом реакционном пути, 69,0 ккал/моль относительно W9, это TS9-20. В итоге, наименее кинетически благоприятный канал реакции начинается сдвигом $1 \rightarrow 2$ в $W9 \rightarrow W21$ со стороны цепочки к атому углерода, находящемуся в кольце, затем следует еще один сдвиг атома водорода $1 \rightarrow 2$ в $W21 \rightarrow W22$ в структуре цепочки, и завершается отрывом молекулы пропиолового альдегида, с образованием феноксил радикала P14. Наиболее высокий барьер этого канала это TS21-22, на 85,8 ккал/моль выше W9. Очевидно, что путь реакции, ведущий к формированию кумарина + H (P11) является доминирующим в разложении W9.

Таким образом, в результате расчетов ППЭ, было сделано заключение о том, что выходы реакции определяются из конкуренции между прямым формированием 1-Н-инден-1-она $C_9H_6O + OH$ из W1, и изомеризацией W1 в W3, W9 (через W2 и W8, соответственно). Сформированные W3 и W9 либо перестроятся в W1 (и распадутся обратно на инденил + O_2), но скорее всего, продолжится их дальнейшее разложение на P5+CO или кумарин + H (P11), соответственно. В дальнейшем были рассчитаны константы скоростей для данных каналов реакции, позволившие сделать вывод об окончательном распределении вероятности соответствующих выходов реакции.

2.3. Константы скорости и коэффициенты ветвления продуктов реакции

На рисунке 2.5(а) изображены полные константы скорости в пределе высокого давления и для некоторых фиксированных значениях давления. В то время как зависимость констант от температуры в пределе высокого давления имеют характер обычного уравнения Аррениуса с энергией активации, соответствующей входному барьеру в 2,8 ккал/моль (TS0-1).

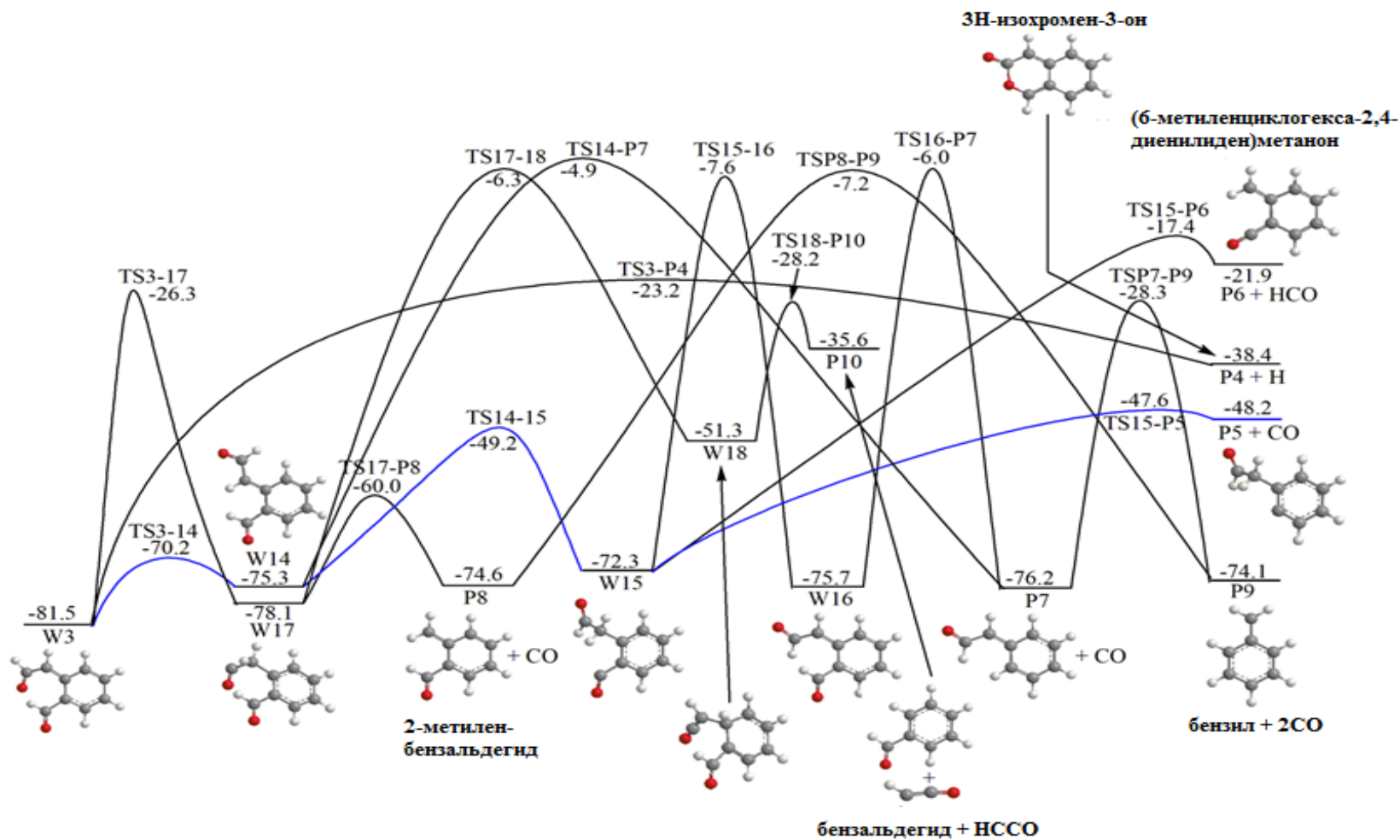


Рисунок 2.3 - Поверхность потенциальной энергии для реакции инденила + O_2 : каналы распада изомера W3. Все относительные энергии выражены в ккал/моль, даны относительно начальных реагентов

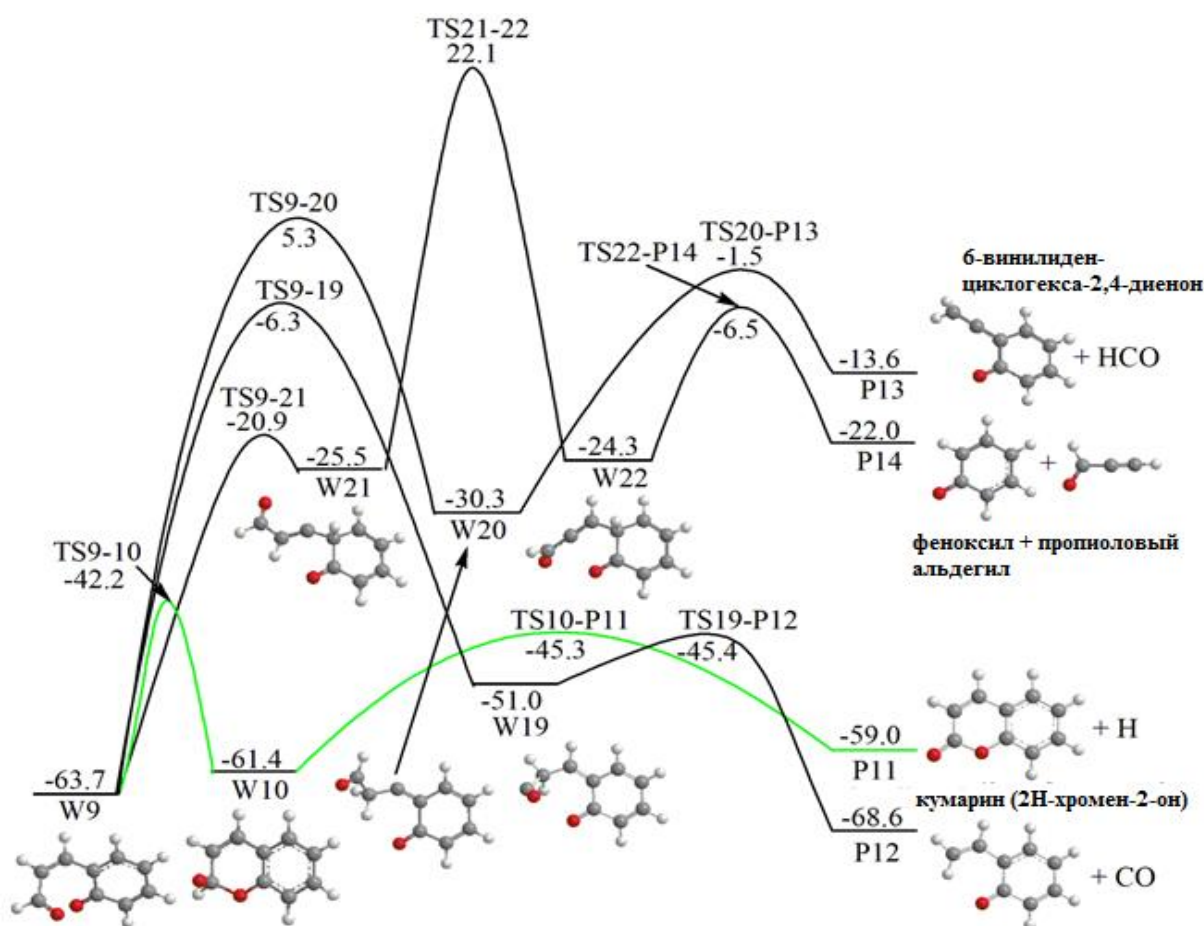


Рисунок 2.4 – Поверхность потенциальной энергии для реакции инденила + O_2 : каналы распада изомера W9. Все относительные энергии выражены в ккал/моль, даны относительно начальных реагентов

Константы скорости, соответствующие определенным значениям давления имеют специфические черты. Они почти не зависят от температуры, или слегка возрастают с увеличением температуры в диапазоне низких температур, затем резко понижаются между 700 и 800 К, 800 и 900 К, 900 и 1000 К, 1000 и 1125 К, и 1375 и 1500 К и при давлениях $p = 0,03, 0,1, 1, 10$ и 100 атм, соответственно. При более высоких температурах, константы скорости снова соответствуют Аррениусовскому виду, но с более высокой энергией активации, при 1500 К и выше полные константы скорости не зависят от давления. Эта отличительная черта

характерна для подобной структуры ППЭ и она свойственна также поведению полных констант скорости реакции $C_5H_5 + O_2$, вычисленных в предыдущих работах [82]. Так же как реакция $C_5H_5 + O_2$, реакция инденила + O_2 при низких температурах дает только формирование и столкновительную стабилизацию начального комплекса W1.

Барьеры реакционных путей $W1 \rightarrow P3 + OH$, $W1 \rightarrow W2 \rightarrow W3$, и $W1 \rightarrow W8 \rightarrow W9$ для последующих распадов/изомеризаций W1 слишком высоки, чем барьеры, соответствующие обратному возвращению в реагенты и, следовательно, данные каналы реакции не будут конкурировать при низких температурах. Таким образом, в начальном низкотемпературном режиме реакционный поток практически весь выходит в W1. В промежуточном температурном диапазоне, обратная реакция распада, $W1 \rightarrow$ инденил + O_2 , будет более вероятной, чем столкновительная стабилизация W1, и, следовательно, суммарная константа скорости резко снижается. При температурах выше 800, 900, 1000, 1125, и 1500 К и при $p=0,03, 0,1, 1, 10$ и 100 атм, соответственно, W1 больше не является столкновительно стабилизированным, а каналы в прямом направлении, $W1 \rightarrow P3 + OH$, $W1 \rightarrow W2 \rightarrow W3$, и $W1 \rightarrow W8 \rightarrow W9$ (с последующим распадом W3 и W9) могут конкурировать с диссоциацией W1 на реагенты.

Выше 1500 К, константы скорости становятся зависимыми от давления, потому что интермедиаты столкновительно не стабилизированы, и бимолекулярные продукты образуются либо напрямую из W1 ($P3+OH$) или с вовлечением W3 и W9. В низкотемпературном режиме, когда формируется только W1, константы скорости находятся в диапазоне $2,4 \times 10^{-16} - 1,9 \times 10^{-15}$ см³/сек и возрастает с увеличением давления, потому что повышение давления стимулирует столкновительную стабилизацию комплекса. В высокотемпературном режиме, когда образуются бимолекулярные продукты, константы скорости относительно низкие и превышают значения $1,0 \times 10^{-15}$ см³/сек только при температурах выше 2000 К.

Далее, найдем относительные выходы различных продуктов и детальные константы скорости процессов участвующих в формировании данных продуктов. W1 формируется исключительно в низкотемпературном режиме до 700 К при 0,03 и 0,1 атм, 900, 1000 и 1375 К для давлений 1, 10 и 100 атм, соответственно. Даже несмотря на то, что рассчитанные константы скорости формирования W1 относительно низкие, до $6,7 \times 10^{-15}$ см³/сек при 1375 К и 100 атм (Табл. 2.1), его образование может в целом давать значительный вклад в низкотемпературные окислительные процессы. W1 диссоциирует исключительно на инденил + O₂, с константами скорости, варьирующимися от $2,0 \times 10^6$ с⁻¹ при 700 К и 0,03 атм до $3,1 \times 10^9$ с⁻¹ при 1375 К и 100 атм. Следовательно, время жизни W1 будет коротким, в пределах наносекунд. Рассчитанные значения $K_{eq} = \frac{[W1]}{[инденил][O_2]}$ понижаются от 3655 см³ моль⁻¹ при 500 К до 1,3 см³ моль⁻¹ при 1375 К и, следовательно, комплекс W1 может аккумулироваться при низких температурах и принимать участие в последующих реакциях.

Вне низкотемпературного диапазона, реакция инденила + O₂ с высокой вероятностью даст 1-Н-инден-1-он (P3) + ОН с небольшим выходом P5 + СО или кумарина (P11) + Н (Табл. 2.2 и рис. 2.5 (б)). При 0,03 и 0,1 атм, коэффициент ветвления для P3 возрастает от 61,4% до 79,7% в диапазоне T=800-2500 К, тогда как для P5 понижается от 32 % до 12 %, а выход P11 остается практически неизменным – 7-6%. Коэффициенты ветвления почти не зависят от давления, хотя при высоких температурах с возрастанием давления бимолекулярные продукты в основном выходят в стабильный изомер W1, особенно при 1000, 1125, 1500 К и 1, 10, и 100 атм, соответственно. Такая же ситуация наблюдается при анализе констант скоростей для каналов формирования индивидуальных бимолекулярных продуктов реакции. На рисунке 2.5 (б) изображен график зависимости для этих значений одинаковых для 0,03 и 0,1 атм, но данный график так же отражает характер зависимости для давлений 1, 10, 100 атм и температур 1000, 1125 и 1500 К соответственно. На графике видно, что зависимость хорошо аппроксимируется

модифицированным уравнением Аррениуса $k = AT^\alpha \exp(-E_a/RT)$, параметры для него представлены в Таблице 2.3.

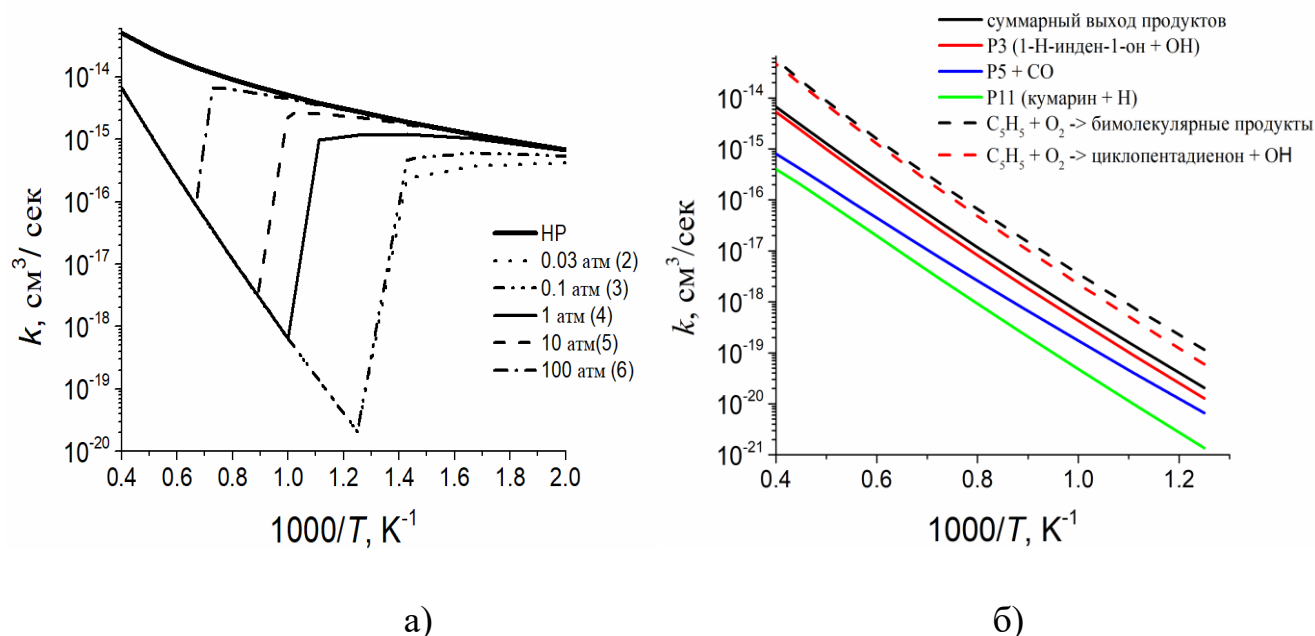


Рисунок 2.5 – Рассчитанные константы скорости для реакции инденил + O_2 : (а) суммарная константа скорости при различных давлениях и в пределе высокого давления (НР); (б) константы скорости для каждого отдельного продукта реакции (они одинаковы для 0.03 и 0.1 атм). Значения, представленные на графиках также характерны для диапазона высоких давлений 1, 10, и 100 атм, начиная с температур 1000, 1125, и 1500 К, соответственно. Константы скорости для реакции $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O}_2$ [82] представлены для сравнения

Наибольшую информацию можно получить, если сравнивать рассчитанные значения констант скоростей для путей формирования бимолекулярных продуктов реакции инденил + O_2 , и реакции $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O}_2$ [82] в высокотемпературном режиме и в основном те пути, что ведут к образованию 1-Н-инден-1-она + ОН и цикlopentadiенона + ОН, соответственно (рис. 2.5 (б)). Это сравнение показывает, что реакция $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O}_2$ в целом происходит в [5,6...8,4] раз быстрее, чем реакция

инденил + O₂, а формирование циклопентадиенона в [4,7...8,8] быстрее, чем формирование 1-Н-инден-1-она + ОН. Частично, эта разница может быть объяснена более сильным характером вырождения данного пути (в 2,5 раза) для C₅H₅, где явление псевдоротора делает все пять атомов С неразличимыми для атакующей молекулы O₂ по сравнению с инденилом, где только два симметричных атома С2 и С4 с самой наибольшей плотностью спина представляют интерес для присоединения O₂. Так же причиной разницы в рассчитанных значениях констант может быть более низкая колебательная частота в критически важном переходном состоянии для сдвига атома Н 1→3 с атома С на О в W1 (TS1-P3), отвечающая торсионной моде, 32 см⁻¹ в комплексе C₅H₅ + O₂ по сравнению с 71 см⁻¹ для инденил + O₂. По сути, присутствие дополнительного шестичленного кольца делает критически важное переходное состояние более фиксированным, а, следовательно, понижает значение констант скорости.

2.4. Выводы к главе 2

Ab initio/PPKM-ОУ расчеты ППЭ, констант скоростей и коэффициентов ветвления продуктов для реакции инденил + O₂ показывают, что в то время как в низкотемпературном режиме реакция в основном выходит в столкновительно стабилизированный начальный изомер W1, в высокотемпературном режиме основным каналом реакции будет формирование 1-Н-инден-1-она + ОН. Эти продукты образуются за счет сдвига 1→3 с С на О в W1, сопровождающийся отрывом ОН через высокий барьер 26,5 ккал/моль. Определение высоко- и низкотемпературного режимов зависит от давления и переход между ними происходит между 700 и 800 К при 0,03 и 0,1 атм, между 900 и 1000 К при 1 атм, 1000 и 1125 К при 10 атм, и 1375 и 1500 К при 100 атм. В низкотемпературном режиме, константы скорости варьируются в пределах $2,4 \times 10^{-16}$ – $1,9 \times 10^{-15}$ см³/сек и реакция скорее всего несущественна для окисления радикала инденила, потому что W1 быстро (в наносекундном масштабе времени) снова распадается на начальные реагенты. Если немного W1 накапливается, он может прореагировать с другими

Таблица 2.1 Рассчитанные константы скорости для формирования (столкновительной стабилизации) изомера W1 и его разложения на реагенты инденил + O₂

	инденил + O ₂ → W1, см ³ /сек					W1 → инденил + O ₂ , с ⁻¹				
T, K	0.03 атм	0.1 атм	1 атм	10 атм	100 атм	0.03 атм	0.1 атм	1 атм	10атм	100 атм
500	4.23x10 ⁻¹⁶	5.44·10 ⁻¹⁶	6.60·10 ⁻¹⁶	6.83 x10 ⁻¹⁶	6.85 x10 ⁻¹⁶	6.99 x10 ⁴	8.96 x10 ⁴	1.09 x10 ⁵	1.13 x10 ⁵	1.13 x10 ⁵
600	3.7 x10 ⁻¹⁶	6.08 x10 ⁻¹⁶	1.03 x10 ⁻¹⁵	1.19 x10 ⁻¹⁵	1.22 x10 ⁻¹⁵	5.76 x10 ⁵	9.24 x10 ⁵	1.55 x10 ⁶	1.78 x10 ⁶	1.82 x10 ⁶
700	2.36 x10 ⁻¹⁶	4.87 x10 ⁻¹⁶	1.23 x10 ⁻¹⁵	1.77 x10 ⁻¹⁵	1.90 x10 ⁻¹⁵	1.99 x10 ⁶	3.72 x10 ⁶	8.67 x10 ⁶	1.23 x10 ⁷	1.32 x10 ⁷
800			1.19 x10 ⁻¹⁵	2.28 x10 ⁻¹⁵	2.71 x10 ⁻¹⁵			2.70 x10 ⁷	4.87 x10 ⁷	5.76 x10 ⁷
900			9.79 x10 ⁻¹⁶	2.60 x10 ⁻¹⁵	3.60 x10 ⁻¹⁵			5.95 x10 ⁷	1.31 x10 ⁸	1.77 x10 ⁸
1000				2.68 x10 ⁻¹⁵	4.50 x10 ⁻¹⁵				2.74 x10 ⁸	4.25 x10 ⁸
1125					5.51 x10 ⁻¹⁵					9.84 x10 ⁸
1250					6.30 x10 ⁻¹⁵					1.86 x10 ⁹
1375					6.74 x10 ⁻¹⁵					3.06 x10 ⁹

Таблица 2.2 Рассчитанные коэффициенты ветвления для бимолекулярных продуктов реакции инденил + O₂. Значения приведены для давлений 0,03 и 0,1 атм, но они актуальны и для $p = 1, 10$, и 100 атм при температурах 1000, 1125 и 1500 К, соответственно

T, K	1-Н-инден-1-он (P3) + ОН	P5 + СО	Кумарин (P11) + Н
800	61.37%	31.96%	6.59%
900	63.74%	29.08%	7.09%
1000	65.78%	26.66%	7.44%
1125	67.97%	24.17%	7.69%
1250	69.83%	22.14%	7.81%
1375	71.43%	20.44%	7.84%
1500	72.81%	18.99%	7.80%
1650	74.26%	17.52%	7.67%
1800	75.52%	16.25%	7.49%
2000	76.95%	14.81%	7.16%
2250	78.45%	13.29%	6.63%
2500	79.70%	11.99%	5.97%

Таблица 2.3 Параметры подстановки в модифицированном уравнении Аррениуса $k = A \cdot T^\alpha \exp(-E_a/RT)$ для реакционных каналов формирования продуктов реакции инденил + O₂. Предэкспоненциальный множитель A в см³/сек и E_a в кал·моль⁻¹.^a

Реакционный канал	A	α	E_a
1-Н-инден-1-он(Р3) + ОН	3739.2	2.3701	24090
Р5 + СО	1.70x10 ⁶	1.3424	23940
кумарин (Р11) + Н	6.40 x10 ⁷	0.87946	27315
Суммарный, бимолекулярные каналы	6691.6	2.3128	23629

^aУравнения рассчитывались для следующих температурных диапазонов при соответствующих давлениях: 0.03 и 0.1 атм – 800-2500 К, 1 атм – 1000-2500 К, 10 атм – 1125-2500 К, и 100 атм – 1500-2500 К.

соединениями, включая еще одну молекулу O₂, чтобы закончить процесс окисления.

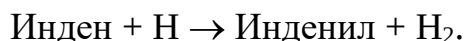
В высокотемпературном режиме, полная константа скорости реакции инденила + O₂, ведущая к формированию бимолекулярных продуктов не зависит от давления и растет с возрастанием температуры от 2,1×10⁻²⁰ см³/сек при 800 К (для 0.03 и 0.1 атм) до 6,7×10⁻¹⁵ см³/сек при 2500 К. 1-Н-инден-1-он + ОН это преобладающий продукт в данной реакции с коэффициентом ветвления, возрастающим от ~61% до ~80% с повышением температуры, продукты Р5 + СО (32-12%) и кумарин + Н (7-6%) являются побочными продуктами данной реакции. Тем не менее, реакция инденил + O₂ является достаточно медленной, чтобы играть существенную роль в окислении пятичленного кольца инденила, так как константы

скорости в высокотемпературном режиме превышают значение $1,0 \times 10^{-15}$ см³/сек только при температурах выше 2000 К.

Эти выводы соответствуют предшествующим заключениям о том, что молекулярный кислород не является эффективным окислителем пятичленных колец, что было уже предсказано нами в [82] на основании изучения реакции $C_5H_5 + O_2$ и кинетического моделирования [3]. Также в работах [3, 38, 84, 85] было обнаружено, что атомарный кислород окисляет изолированное пятичленное кольцо более эффективно, чем O_2 , а также недавно было продемонстрировано, что реакции с атомом О быстро разлагают внедренные в полициклические ароматические радикалы $C_{15}H_9$ пятичленные кольца [92]. Таким образом, необходимо продолжать исследовать процессы окисления радикала инденила в ходе реакции инденил + О с моделированием ППЭ для C_9H_7O . Данная поверхность будет интересна и для исследования реакции 1-Н-инден-1-она +Н, которая подобно реакции цикlopентадиенона +Н [84], может разрушить молекулу 1-Н-инден-1-она и таким образом завершить процесс разрушения инденила, инициированного реакцией инденил + O_2 . Результаты изучения поверхностей C_9H_7O посредством расчета двух данных реакций приведены в главе 3 данной диссертации.

Глава 3 Реакции 1-Н-инден-1-она C_9H_6O с водородом и C_9H_7 с атомарным кислородом

В работах [6, 28-34] отмечается значительная роль радикала инденила C_9H_7 в процессе формирования ПАУ. В условиях горения атака атомом водорода молекулы индена с высокой вероятностью приводит к образованию радикал инденила [78]



Реакция $C_9H_7 + CH_3$ может выступать как связующее звено между формированием более сложных структур состоящих из пяти и шестичленных колец [29, 35], тем самым, приводя к разрастанию размеров полициклических ароматических углеводородов, а, следовательно, увеличивать их токсичность.

В работе Френклаха и др. [3] была исследована кинетика роста сажи и окислительных процессов на поверхности частиц сажи [85-89]. В ней делается заключение о том, что атомарный кислород является эффективным окислителем краевых участков сажи в условиях горения углеводородных топлив. Там также отмечается, что отсутствие кинетических данных по реакциям окисления пятичленных колец, аккумулирующихся на краях сажи, не позволяет в полной мере проводить детальное описание кинетики сажи в горении. Для уточнения моделей разрушения сажи, необходимо подробно исследовать реакционный механизм окисления пятичленных колец на краях ПАУ различными окислителями, например, O, OH, O_2H , и H.

Во второй главе были предложены пути окисления инденила C_9H_7 молекулярным кислородом. Расчеты *ab initio* и РККМ-ОУ для путей данной реакции показали, что при высоких температурах, соответствующих условиям горения (1500-2500 K), наибольший выход в продуктах составляет 1-Н-инден-1-он + OH. Преобладание данного канала реакции объясняется одноступенчатым механизмом реакции, ведущей к формированию 1-Н-инден-1-она. Механизм образования C_9H_6O включает присоединение O_2 к пятичленному кольцу C_9H_7 , с

одновременным отрывом ОН. При высоких температурах в 1650-2500 К этот канал становится самым энергетически выгодным, даже с учетом высокого входного барьера – он превышает остальные иницирующие барьеры и требует 39,3 ккал/моль.

В работах [31,91] экспериментально, с применением масс-спектрометрии с ионизацией синхротронным излучением в вакуумной УФ-области, было определено, что 1-Н-инден-1-он C_9H_6O появляется как первичный продукт разложения изопсоралена, а теоретически, с использованием теории переходного состояния, определены кинетические константы к этому процессу.

Актуальность исследования реакции 1-Н-инден-1-она $C_9H_6O + H$ обусловлена тем, что она будет играть заметную роль в кинетике ПАУ из-за относительно высокой атомов Н в пламенах, а отсутствие подробной информации о взаимодействии соединения C_9H_6O с другими окислителями создает проблемы при описании кинетики формирования и разрушения ПАУ. Исследование реакции цикlopентадиенона C_5H_4O , который является более мелким аналогом 1-Н-инден-1-она, с атомом Н показало, что реакция является быстрой, сопровождается разрывом пятичленного кольца, и преимущественно дает выход $n-C_4H_5 + CO$. Цепочка реакций $C_5H_5 + O_2 \rightarrow C_5H_4O + OH$ и $C_5H_4O + H \rightarrow n-C_4H_5 + CO$ окисляет пятичленные кольца. Тот же результат может быть достигнут более эффективно через очень быструю реакцию C_5H_5 с атомарным кислородом, $C_5H_5 + O \rightarrow n-C_4H_5 + CO$.

Цель данной главы исследовать, как влияет присоединенное пятичленное кольцо к шестичленному на реакционный механизм и кинетику, а, следовательно, изучить реакцию 1-Н-инден-1-он $C_9H_6O + H$, и реакцию инденила C_9H_7 с атомарным кислородом, в качестве продолжения уже проделанной в главе 2 работы [38]. Ожидается, что реакция $C_9H_7 + O$ будет безбарьерной, и поэтому быстрой и играющей значительную роль в кинетике ПАУ. В данной главе строится схема ППЭ, на которой изображаются положения исходных реагентов, переходных и промежуточных комплексов, а также конечных продуктов для реакций $C_9H_6O + H$ и $C_9H_7 + O$, используя теорию функционала плотности высокого уровня, а также *ab*

initio расчеты с использованием современных квантовомеханических методов. Полученные данные (колебательные частоты, энергии нулевых колебаний и относительные энергии участвующих в реакциях соединений и комплексов) привлекаются в методах статистической физики (подход РРKM-ОУ) для определения зависящих от температуры и давления кинетических констант процессов.

3.1. Теоретические методы

Кинетические модели реакций горения базируются на информации о механизмах, константах скоростей и коэффициентах ветвления результирующих продуктов [38, 82-87]. Для получения точных значений констант скорости и коэффициентов ветвления необходимо предварительное вычисление относительных значений энергий, структур и молекулярных параметров (вращательных констант и колебательных частот) всех участвующих в реакции интермедиатов, переходных состояний и продуктов, которые могут быть получены на основе сильно развитых в последнее время методов квантовой химии, реализованных в программных продуктах, таких как, Gaussian 09 [66] и MOLPRO 2010 [64]. Геометрии всех вовлеченных в реакционные пути изомеров были оптимизированы на уровне теории гибридного функционала плотности B3LYP/6-311G(d,p) [54,55]. Так же как и в главе 2 уточнение энергии было произведено с использованием модифицированной G3(MP2,CC)//B3LYP/6-311G(d,p) композитной схемы:

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

где $\Delta E_{MP2} = E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}]$ – поправка на базисный набор; $E[CCSD(T)/6-311G^{**}]$ – энергия, полученная с использованием ограниченного метода связанных кластеров с одно- и двукратными возбуждениями и 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)), $\Delta E_{MP2} =$

$E[\text{MP2/G3Large}] - E[\text{MP2/6-311G}^{**}]$ – коррекция, обусловленная применением более широкого базиса и рассчитываемая на основе неограниченной теории возмущений Мёллера-Плессета (UMP2).

В программе MESS (Master Equation System Solver) были выполнены “а-приорные” РРKM-ОУ расчеты на основе уже полученных данных о геометрии, энергиях и частотах, участвующих в реакции соединений [47]. Были использованы столкновительные параметры, полученные Джаспером и Хансеном для реакции метилциклопентадиенильного радикала $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3) + \text{Kr}$ [67], которая была использована в качестве аналога для системы-прототипа $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O}_2$ [82]. Конкретно, параметры Леннарда-Джонса были выбраны как $(\epsilon/\text{см}^{-1}, \sigma/\text{\AA}) = (230, 4.01)$, а температурная зависимость параметра α для дезактивирующего крыла функции передачи энергии была выражена как $\alpha(T) = \alpha_{300} (T/300 \text{ K})^n$, где $n = 0,7$ и $\alpha_{300} = 333 \text{ см}^{-1}$ [68]. Теория фазового пространства [94, 95] была использована для определения констант скорости безбарьерного перехода реакции $\text{C}_9\text{H}_7 + \text{O}$ в стабильный изомер $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$ (w1). В этом расчете, предэкспоненциальный множитель и префактор были подогнаны так, чтобы значения констант скорости $\text{C}_9\text{H}_7 + \text{O}$ в температурном диапазоне от 500 до 2500 К соответствовали, константам скорости, вычисленными методом VRC-TST для реакции $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O}$ [46], умноженной на 2/5. Этот множитель был выбран для того, чтобы учесть различную симметрию радикалов циклопентадиенила и инденила, так как в C_5H_5 атом O может присоединяться почти к эквивалентным пяти атомам C, тогда как в индене есть только два эквивалентных C атома, обладающие самой большой величиной спиновой плотности, которые могут атаковаться атомарным кислородом.

Модель жесткого ротора и гармонического осциллятора (RRHO) обычно использовалась при расчетах плотностей состояний и статистических сумм для локальных минимумов и некоторых положений переходных состояний.

3.2 Поверхность потенциальной энергии для реакций $C_9H_6O + H$, $C_9H_6 + O$

Структура начального соединения 1-Н-инден-1-она C_9H_6O , полученного в результате проделанной в главе 2 работы как продукта реакции $C_9H_7 + O_2$ [38] показана на рисунке 3.1. В результате присоединения атома Н в различные позиции пятичленного кольца C_9H_6O было идентифицировано шесть возможных изомеров

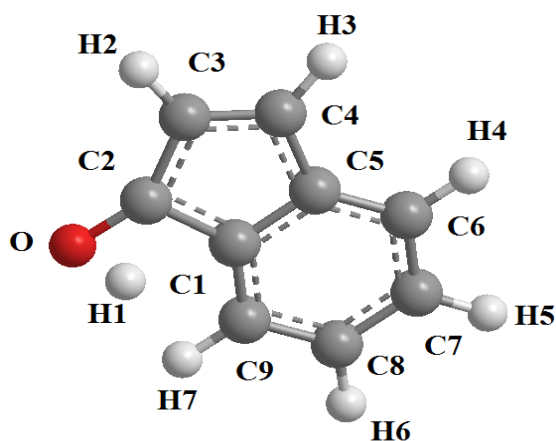


Рисунок 3.1 – Обозначение атомов в химической структуре 1-Н-инден-1-он + Н

C_9H_7O w1-w4, w10 и w12 (рис.3.2). Однако, переходное состояние для миграции атома Н в *unso*-позицию на атом С2 не было найдено, таким образом w1 не может быть сформирован напрямую из реагентов $C_9H_6O + H$. Это было характерно и для реакции-прототипа 2,4-циклопента-диенона C_5H_4O с атомарным Н, где также не происходит аналогичное присоединение атома Н в *unso*-позицию. Остальные пять каналов реакции возможны, и происходят через относительно

низкие барьеры. Например, присоединение Н в *орто*-позицию на атом углерода С3 в пятичленном кольце формирует интермедиат w2 через барьер 3.9 ккал/моль. Альтернативная миграция атома Н в *орто*-позицию С1 на край, соединяющий пяти- и шестичленное кольцо, приводит к формированию w10 после преодоления барьера в 8.2 ккал/моль. Два перехода в *мета*-позиции, на С4 и С5, дают w3 и w12 за счет преодоления барьеров 3.5 и 7.8 ккал/моль. В конечном счете, миграция атома Н на атом О дает w4 через 6.8 ккал/моль. Очевидно, первичное присоединение к *орто*- и *мета*- атомам углерода С3 и С4 выгодно энергетически, барьеры для соответствующих переходов как правило в два раза ниже, чем для остальных. Необходимо заметить, что основной аспект данной работы не включает учет путей, инициированных присоединением атома Н на атомы С шестичленного кольца, либо на сторону, соединяющую шести- и пятичленное кольцо, работа содержит информацию только о механизме разрушения частично окисленного

пятичленного кольца. Изомеры, образованные за счет присоединения в шестичленное кольцо (такие как C_6H_7), нестабильны в условиях горения и быстро распадаются на начальные реагенты.

Изомеры w_1 - w_4 , w_{10} , и w_{12} могут быть подразделены на три группы, в соответствии с их термодинамической устойчивостью. Изомеры w_2 - w_4 наиболее благоприятны энергетически, поскольку находятся в потенциальных ямах с энергией 40-44 ккал/моль относительно реагентов. Структура изомеров w_{10} и w_{12} включает дополнительный атом Н на общей стороне пяти- и шестичленного кольца, они менее стабильны и лежат на 24.2 и 20.3 ккал/моль ниже по энергии, чем реагенты, соответственно. Наконец, w_1 наименее выгоден, так как находится только на 7.8 ккал/моль ниже, чем 1-Н-инден-1-он + Н. Начальные реагенты переходят в w_1 посредством миграции атома Н. Например, w_1 может быть сформирован за счет сдвига Н между атомами С 1→2 с изомеров w_2 и w_{10} через переходные состояния на 12 и 7.7 ккал/моль выше по энергии, чем реагенты, а с w_4 за счет перехода атома Н 1→2 с атома О в *imco*-позицию С w_1 через барьер, лежащий на 14.0 ккал/моль выше по энергии, чем C_9H_6O + Н. В свою очередь, w_2 связан с w_3 посредством миграции атома Н 1→2 через барьер в -5.7 ккал/моль, а с w_4 сдвигом 1→3 за счет барьера в 23.3 ккал/моль, w_3 переходит в w_{12} через 1→2 сдвиг, барьер 4.4 ккал/моль, а w_{10} в w_{12} через 1→2 сдвиг, барьер 6.3 ккал/моль.

Следующим реакционным шагом после образования изомеров за счет присоединения атома Н в различные позиции на кольце, будет разрыв связи С-С посредством β -распада, ведущий к открытию пятичленного кольца. β - распад также самый выгодный реакционный шаг для формирования w_9 из w_1 , для него требуется барьер лишь в 16.6 ккал/моль (или 8.8 ккал/моль относительно начальных реагентов). Далее, w_9 может распадаться на относительно высоко лежащий (41.4 ккал/моль выше реагентов) продукт C_7H_5O p_4 , радикал, сформированный удалением *орто*-атома водорода из бензальдегида, за счет отрыва C_2H_2 . Однако наиболее выгодный путь реакции включает сдвиг 1→5 с НСО на удаленный атом С в C_2H_2 , с формированием w_8 через барьер всего в 9.9

ккал/моль (5.5 ккал/моль относительно начальных реагентов). В итоге, w8 распадается на p1, *орто*-винилфенил радикал, за счет отрыва группы CO через барьер в 4.4 ккал/моль. В целом, реакция 1-Н-инден-1-он + Н → *о*-винилфенил радикал + CO будет слегка эндотермичной, на 1.8 ккал/моль. Также w8 может сформироваться напрямую за счет разрыва C-C связи и β-распада в изомере w2, но барьер для этого канала будет выше, 13.3 ккал/моль относительно реагентов. В w3 β-распад приводит к образованию w7 (барьер 9.3 ккал/моль). В w7 в свою очередь либо происходит сдвиг атома Н 1→3 со стороны СН₂ к кольцу с формированием w11 через высокий барьер в 43.6 ккал/моль, либо w7 напрямую распадается на продукт p5 (без барьера), *о*-бензол C₆H₄ + C₂H₃CO, находящийся на 66.7 ккал/моль выше реагентов, либо подвергается сдвигу 1→2 со стороны C₂H₂, сопровождающемуся разрывом связи C-C и отрывом CO через высокий барьер 79.2 ккал/моль, ведущий к p2, радикал стиренила + CO.

Все три пути, ведущие от w7 не конкурентоспособны в стандартных условиях горения. Изомер w11 также распадается на стиренил + CO, но формирование w11 через w7 не выгодно, более выгодным каналом реакции, ведущим к формированию w11 будет β-распад в w10 через барьер 29.7 ккал/моль (переходное на 5.5 ккал/моль ниже реагентов). β-расщепление в w12 не выгодно (барьер 38.3 ккал/моль), так как он дает высоко лежащий по энергии изомер w13, находящийся на 35.9 ккал/моль выше начальных реагентов. w13 затем легко распадается на продукт p3, радикал бензоальдегида с атомом Н, мигрировавшим с НСО, и ацетилен, через барьер в 52.1 ккал/моль, где p3 на 17.9 ккал/моль эндотермичен относительно реагентов.

Изомер w13 может быть сформирован сдвигом 1→4 в w8, но соответствующий барьер для этого перехода слишком высокий. Другой реакционный канал, ведущий к формированию радикал бензоальдегида w6, который является первичным продуктом реакции нафтил + O₂ - этот путь начинается сдвигом атома кислорода в w1 в “мостовую” позицию над связью C2-C3, с образованием w5 через барьер в -1.8 ккал/моль, а затем О внедряется в C2-C3, формируя бензопиранил через переход 5.1 ккал/моль. Так как этот путь реакции

требует относительно низких барьеров, w_6 не может напрямую распадаться на бимолекулярные продукты и, следовательно, этот участок реакционного пути соответствует процессу столкновительной стабилизации w_6 или, что более вероятно, пиролизу w_6 . Бензопиранил w_6 может быть также сформирован закрытием кольца в w_9 через переходное состояние 10 ккал/моль.

Таким образом, наиболее выгодные пути реакции $C_9H_6O + H$, ведущие к формированию бимолекулярных продуктов $C_8H_7 + CO$ отмечены на рисунке 3.2. Самые выгодные каналы реакции начинаются с формирования w_2 и w_3 (отмечены розовым цветом), а затем следует изомеризация в w_1 , а также $w_3 \rightarrow w_2 \rightarrow w_1$. Наиболее кинетически выгодные пути реакции к продуктам *o*-винилфенилу + CO - $w_1 \rightarrow w_9 \rightarrow w_8 \rightarrow p_1$ и $w_2 \rightarrow w_8 \rightarrow p_1$ (красным цветом), а к стиренилу + CO - $w_1 \rightarrow w_{10} \rightarrow w_{11} \rightarrow p_2$ и $C_9H_6O + H \rightarrow w_{10} \rightarrow w_{11} \rightarrow p_2$ (синим цветом). В следующем разделе, были выполнены расчеты РРKM-ОУ, позволившие вычислить суммарные и детальные константы скорости, а также коэффициенты ветвления для p_1 и p_2 , зависящие от температуры и давления. В целом, механизм реакции 1-Н-инден-1-он + Н будет сходен с механизмом реакции цикlopентадиенон $C_5H_4O + H$, но оба входных барьера для реакции и те барьеры, что соответствуют путям отрыва CO выше в присутствии дополнительного шестичленного кольца. Также продукты $C_8H_7 + CO$ будут слегка эндотермичными, т.е. при образовании поглощать энергию (1.8 и 0.5 ккал/моль), в то время как основные продукты реакции $C_5H_4O + H$, n - $C_4H_5 + CO$ будут экзотермичными на 4 ккал/моль.

Реакция $C_9H_7 + O$ принадлежит той же поверхности потенциальной энергии, что и 1-Н-инден-1-он + Н (рис.3.2). Атом О присоединяется в позицию C2 (или симметричную ей C4) без барьера с образованием изомера w_1 , выход энергии данной реакции составляет 67 ккал/моль, так как реагенты $C_9H_7 + O$ находятся на 59.2 ккал/моль выше 1-Н-инден-1-он + Н. Из w_1 реакция может пойти к продуктам $C_8H_7 + CO$ p_1 и p_2 за счет путей $w_1 \rightarrow w_9 \rightarrow w_8 \rightarrow p_1$ и $w_1 \rightarrow w_{10} \rightarrow w_{11} \rightarrow p_2$, описанных ранее или выйти в 1-Н-инден-1-он с отрывом Н.

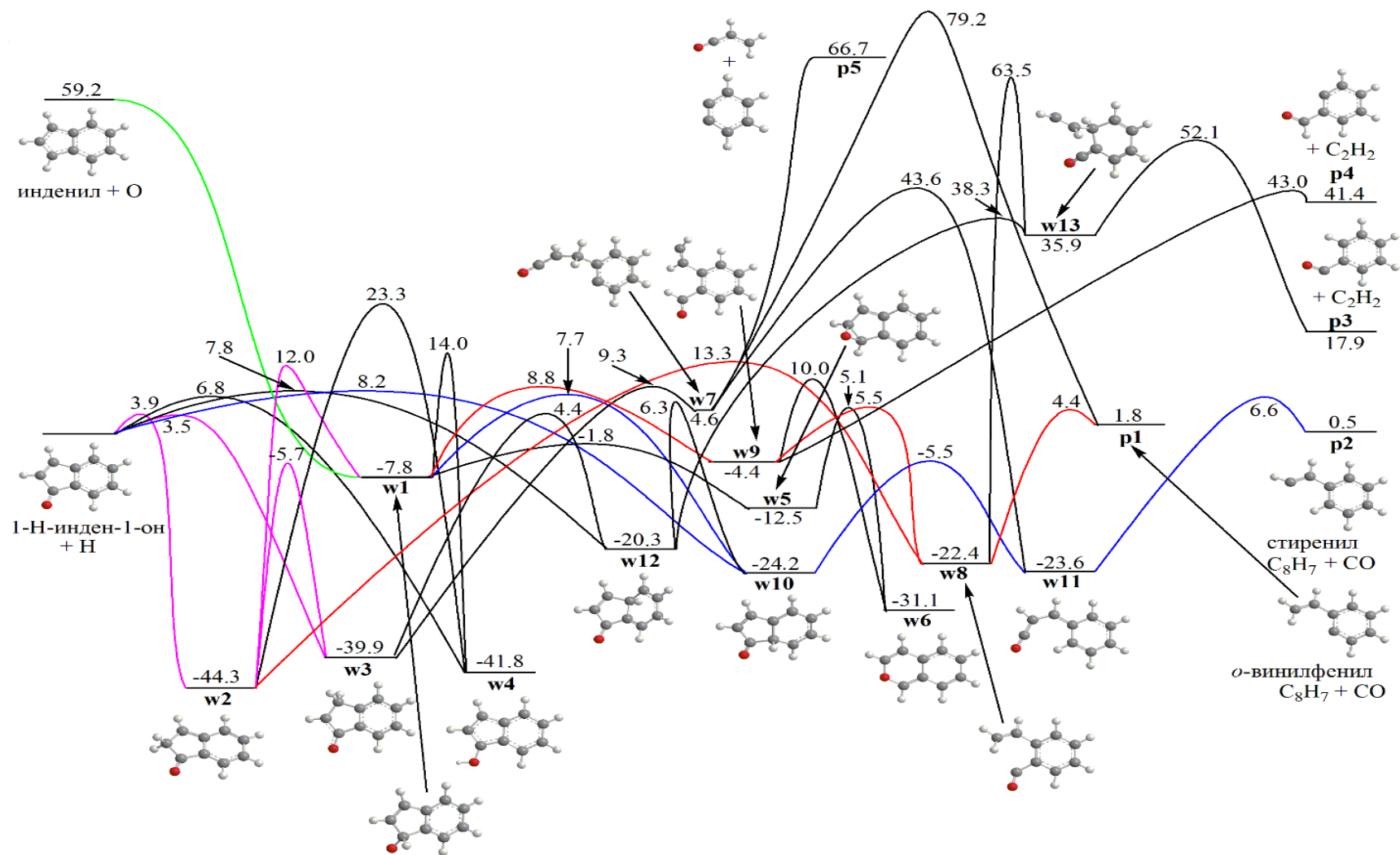


Рисунок 3.2 – Каналы реакций $C_9H_6O + H$ и $C_9H_7 + O$, ведущие к образованию *o*-винилфенила C_8H_7 (P1) и 1-стиренила C_8H_7 (P2). Все относительные энергии приведены в ккал/моль

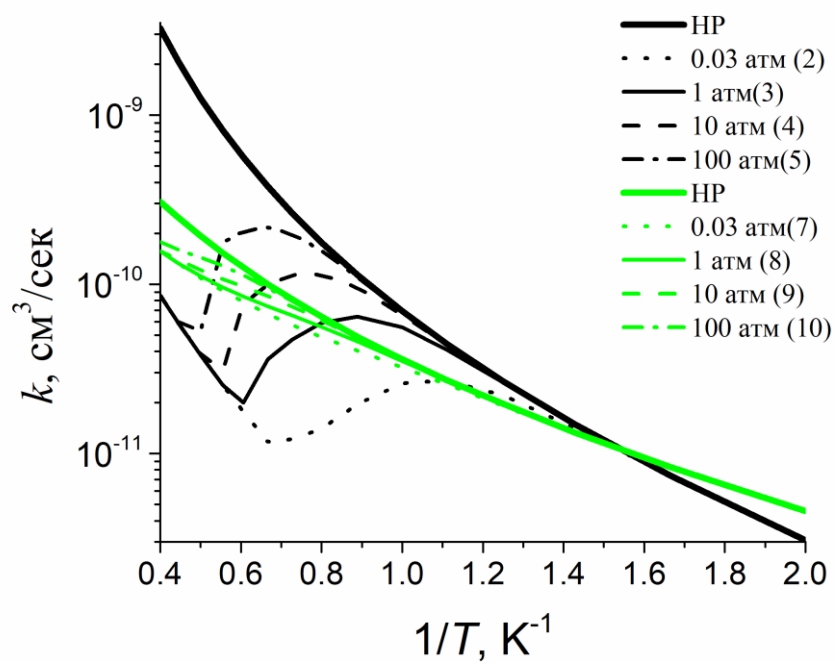
Реакция $C_9H_7 + O$ принадлежит той же поверхности потенциальной энергии, что и 1-Н-инден-1-он + Н (рис.3.2). Атом О присоединяется в позицию С2 (или симметричную ей С4) без барьера с образованием изомера w1, выход энергии данной реакции составляет 67 ккал/моль, так как реагенты $C_9H_7 + O$ находятся на 59.2 ккал/моль выше 1-Н-инден-1-он + Н. Из w1 реакция может пойти к продуктам $C_8H_7 + CO$ p1 и p2 за счет путей $w1 \rightarrow w9 \rightarrow w8 \rightarrow p1$ и $w1 \rightarrow w10 \rightarrow w11 \rightarrow p2$, описанных ранее или выйти в 1-Н-инден-1-он с отрывом Н через пути либо $w1 \rightarrow w10 \rightarrow C_9H_6O + H$, либо $w1 \rightarrow w2 \rightarrow C_9H_6O + H$, либо $w1 \rightarrow w4 \rightarrow C_9H_6O + H$. Все три канала образования продукта крайне экзотермичны – 57.4 ккал/моль (о-винилфенил + CO), 58.7 ккал/моль (стиренил + CO) и 59.2 ккал/моль (1-Н-инден-1-он + Н). В следующем разделе константы скорости будут также найдены с применением подхода РРКМ-ОУ, с учетом конкуренции между различными каналами образования продуктов реакции инденил + О.

3.3 Константы скорости и коэффициенты ветвления каналов продуктов для реакций $C_9H_6O + H$, $C_9H_6 + O$

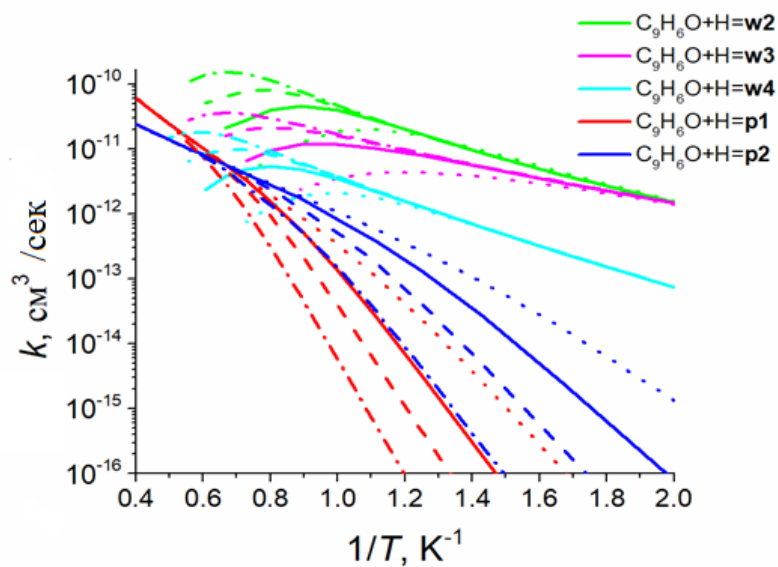
Суммарная константа скорости для реакции 1-Н-инден-1-она с атомарным водородом представлена на рисунке 3.3 (а). В то время как константы скорости в пределе высокого давления обладают Аррениусовским характером и равномерно возрастают с температурой, константы соответствующие конечным значениям давления падают при температурах, начиная со значений 700, 900, 1000 и 1250 К при $p = 0.03, 1, 10$ и 100 атм, соответственно, а затем при температуре $T = 2250$ К окончательно идут на спад. При более высоких температурах, константы скорости для конечных давлений становятся независимыми от давления и достигают значений $\sim 9 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при 2500 К. Важно сравнить суммарную константу скорости для реакции $C_9H_7O + H$ с константой для C_5H_4O (2,4-циклопентадиенон) + Н, рассчитанную ранее и также представленную на рис.3.3 (а). При 500 К, $C_5H_4O + H$ константы скорости выше, чем для $C_9H_7O + H$ (4.6×10^{-12} против $3.1 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{сек}$), но при 700 К порядок констант меняется. Однако, благодаря тому, что значение констант скорости реакции $C_9H_7O + H$ сильно понижаются, значения k

для конечных давлений для $C_5H_4O + H$ при высоких температурах снова становятся выше, чем для реакции $C_9H_7O + H$. Эта разница в значениях констант скорости может быть объяснена особенностью ППЭ для реакций $C_9H_7O + H$ и $C_5H_4O + H$. Во-первых, рассчитанные входные барьеры для реакции $C_9H_7O + H$ (3.5 и 3.9 ккал/моль для двух наиболее выгодных путей) немного выше, чем для $C_5H_4O + H$ (2.6 и 3.2 ккал/моль) и первая реакция имеет три дополнительных канала с более высокими барьерами в 7-8 ккал/моль в отличие от реакции $C_5H_4O + H$ с одним дополнительным каналом с барьером в ~6 ккал/моль. Это объясняет более низкие значения констант скорости для $C_9H_7O + H$ при низких температурах и их быстрое возрастание с ростом T в пределе высокого давления (НР).

Другим важным отличием двух ППЭ является то, что переходное состояние для дальнейшей изомеризации в наиболее выгодные начальные соединения C_9H_7O w2 и w3 лежат выше по энергии, чем начальные реагенты (на 9-14 ккал/моль), в то время как для их аналогов C_5H_5O переходные состояния наоборот ниже реагентов по энергии. Причин этому несколько. Во-первых, присоединение H к 1- H -инден-1-ону больше нарушает структуру первоначального соединения, чем в случае с присоединением H к цикlopентадиенону, а, следовательно, значения энергии барьеров возрастают с увеличением влияния атомарного водорода на реагенты. Таким образом, для изомеров C_9H_7O w2 и w3 характерны более высокие энергии по отношению к $C_9H_6O + H$, чем для соответствующего интермедиата C_5H_5O относительно начальных реагентов $C_5H_4O + H$. Во-вторых, барьер для разрыва связи $C-C$ и β -распада в пятичленном кольце w2, 57.6 ккал/моль, более высокий, чем соответствующий барьер в C_5H_5O , только 32.3 ккал/моль. Это вызвано тем фактом, что в C_5H_5O этот β -распад происходит за счет простого вращения относительно $C-C$ связи (рис.3.4), в то время как в C_9H_7O это вращение не возможно, поскольку в соединении присутствует еще и шестичленное кольцо.



а)



б)

Рисунок 3.3 (а) Суммарная константа скорости для 1-Н-инден-1-он (C_9H_6O) + Н в пределе высокого давления (НР) и при конечных давлениях в сравнении с суммарной константой скорости для реакции 2,4-циклопента-диенон (C_5H_4O) + Н; (б) константы скорости для индивидуальных каналов реакции C_9H_6O + Н. Пунктирные, сплошные, штриховые и штрихпунктирные линии показывают константы скорости при давлениях в 0.03, 1, 10 и 100 атм, соответственно

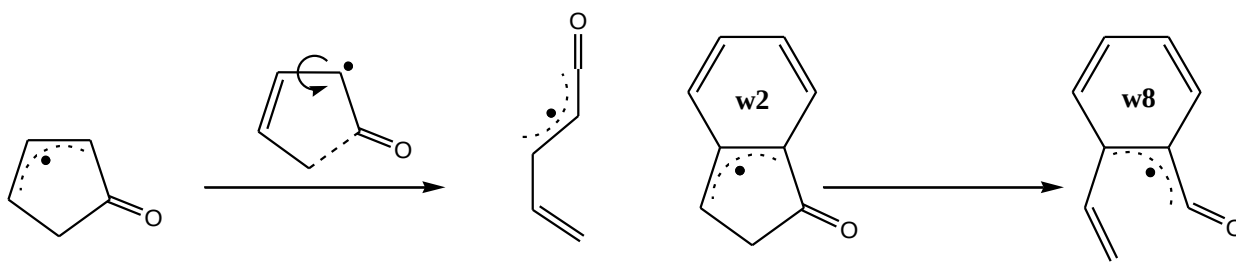


Рисунок 3.4 – Механизм β -распада, происходящего в соединении C_5H_5O (слева) и невозможности подобного распада в C_9H_7O (справа)

β - распад соответствует относительно низким барьерам только в изомерах w1 и w10 C_9H_7O , но первый не может образоваться непосредственно из реагентов, а формирование второго менее выгодно из-за высокого барьера присоединения H.

В пределе высокого давления входные константы формирования w2 и w3 $k_{R \rightarrow w2}$ и $k_{R \rightarrow w3}$ на 1 - 2 порядка выше, чем $k_{R \rightarrow w10}$, а, следовательно w10 вряд ли образуется напрямую из реагентов. Благодаря относительно высоким барьерам для β -распада и сдвигам H, w2 и w3 с высокой вероятностью снова распадутся на исходные реагенты, это приводит к сильному спаду суммарной константы скорости, который был не свойственен для реакции $C_5H_4O + H$. Рисунок 3.3 (б) отражает феноменологические константы скорости формирования каждого отдельного продукта реакции при заданных значениях давления, в то время как коэффициенты ветвления приведены в таблице 3.1.

При низких температурах, реакция $C_9H_6O + H$ в основном дает столкновительно стабилизированный интермедиат C_9H_7O w2, w3 и в меньшей степени w4. Стабилизация сохраняется и для 1250, 1500, 1650, и 1800 К при $p = 0.03, 1, 10, \text{ и } 100$ атм, соответственно. При более высоких температурах, реакция выходит преимущественно в продукты окисления пятичленного кольца, а именно о-винилфенил (p1) / стиренил (p2) + CO. В соответствии с рассчитанными коэффициентами ветвления для продуктов реакций p1 и p2, при низких температурах предпочтение отдается формированию p2, но с возрастанием температуры начинает преобладать выход p1, соотношение p1/p2 достигает $\sim 70/30$ при 2500 К.

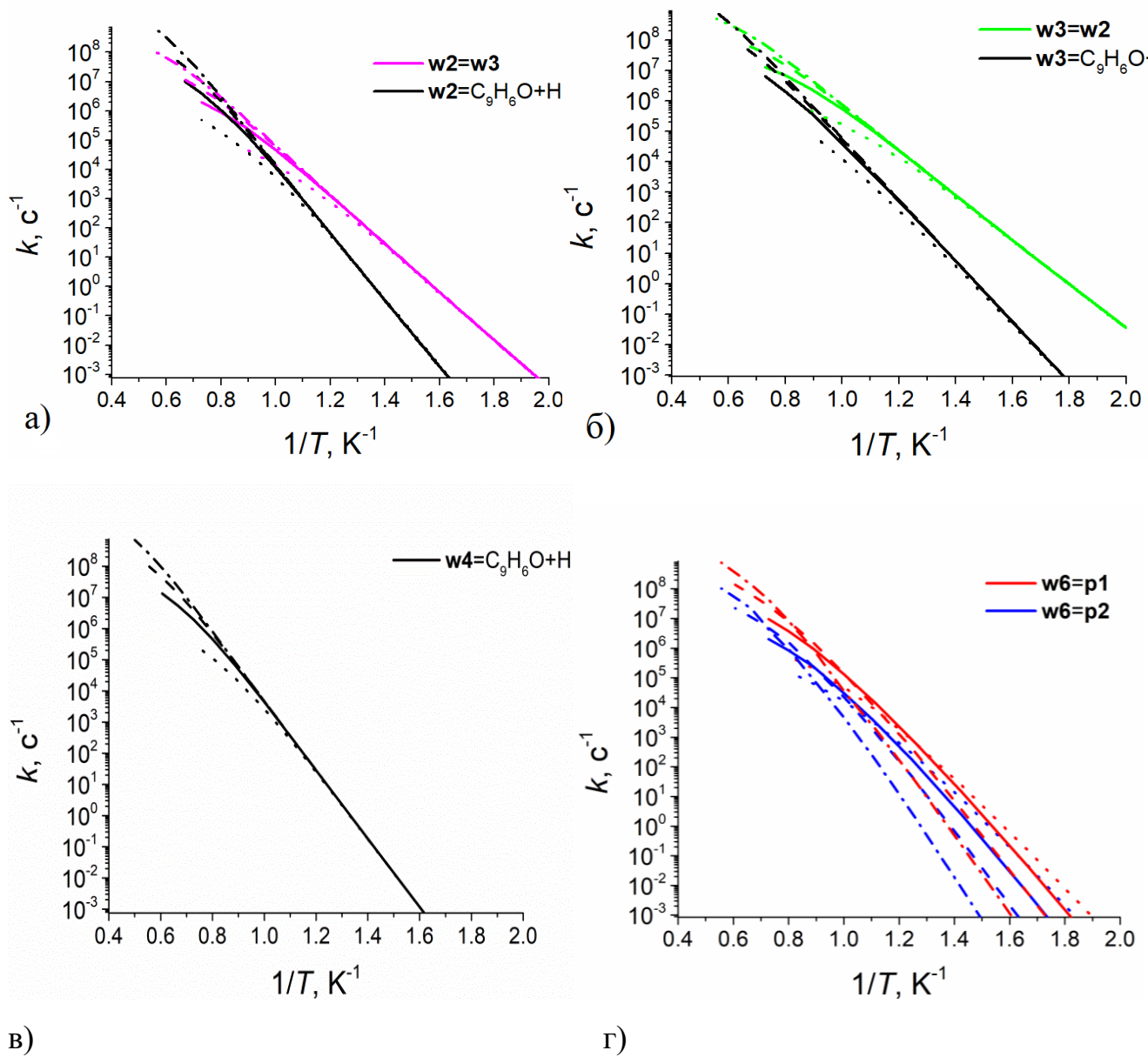


Рисунок 3.5 – Константы скорости для пиролиза и изомеризации различных изомеров $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$, w_2 (а), w_3 (б), w_4 (в) и w_6 (г). Пунктирные, сплошные, штриховые и штрихпунктирные линии показывают константы скорости при давлениях в 0.03, 1, 10 и 100 атм, соответственно

На рисунке 3.5 отражены константы скорости для основных каналов пиролиза или изомеризации w_2 (а), w_3 (б) и w_4 (в), w_6 (г); константы для последнего будут описаны при обсуждении реакции инденил + О. Интермедиат w_2 будет существовать при 1375, 1500, 1650, и 1800 К при давлениях 0.03, 1, 10, и 100 атм, соответственно, а в дальнейшем он либо изомеризуется в w_3 , либо снова распадется на реагенты. w_3 будет стабильным при чуть более низких температурах 1125, 1375, 1500, и 1800 К, а в дальнейшем перестроится в w_2 , или распадется на $C_9H_6O + H$.

Наконец, w_4 может существовать до таких высоких температур как 1375, 1650, 1800, и 2000 К, затем преимущественно диссоциирует на 1-Н-инден-1-он + Н. Однако, w_4 может быть только побочным продуктом реакции $C_9H_6O + H$ (Рис. 3.5(б) и Табл. 3.1). Диссоциация соединений C_9H_7O w_2 , w_3 , и w_4 обратно на реагенты за счет отрыва Н происходит очень быстро в условиях горения, с константами при 1500 К соответственно $1-8 \times 10^7$, $5-11 \times 10^7$, и $0.5-2 \times 10^7$ с⁻¹.

Это означает, что даже между w_2 , w_3 и w_4 , полученными в результате реакции $C_9H_7O + H$, и реагентами будет быстро достигнуто равновесие за счет столкновительной стабилизации (в течение микросекунд или быстрее при температуре 1000 К и выше). На рисунке 3.6 отображены константы равновесия в см³ моль⁻¹, соответствующие концентрационным соотношениям $\frac{[w_2]}{[C_9H_6O][H]}$, $\frac{[w_3]}{[C_9H_6O][H]}$, и $\frac{[w_4]}{[C_9H_6O][H]}$, и показывающие, что эти константы малы, к тому же падают с возрастанием температуры.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что соединения w_2 , w_3 и w_4 C_9H_7O не будут давать большого вклада в продукты реакции 1-Н-инден-1-он + Н в условиях горения. Последовательность быстрых распадов w_2 , w_3 , w_4 обратно в реагенты свидетельствует о том, что в результате реакции $C_9H_6O + H$ посредством стабилизационно-диссоциативного механизма не могут образоваться такие продукты окисления как $C_8H_7 + CO$, таким образом, единственный путь формирования данных продуктов – за счет механизма перескока со стабилизацией в потенциальных минимумах.

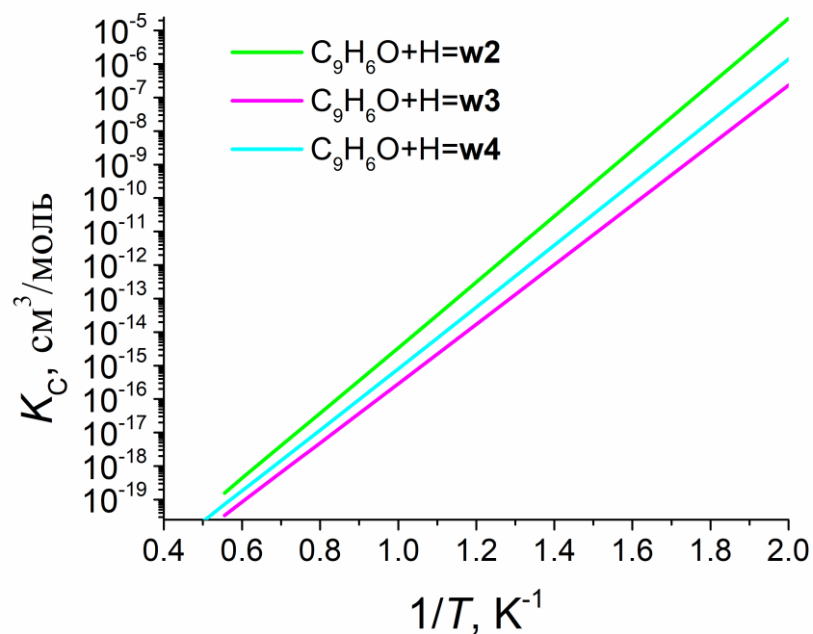


Рисунок 3.6 – Константа равновесия K_C между реагентами $C_9H_6O + H$ и изомерами C_9H_7O w2, w3 и w4

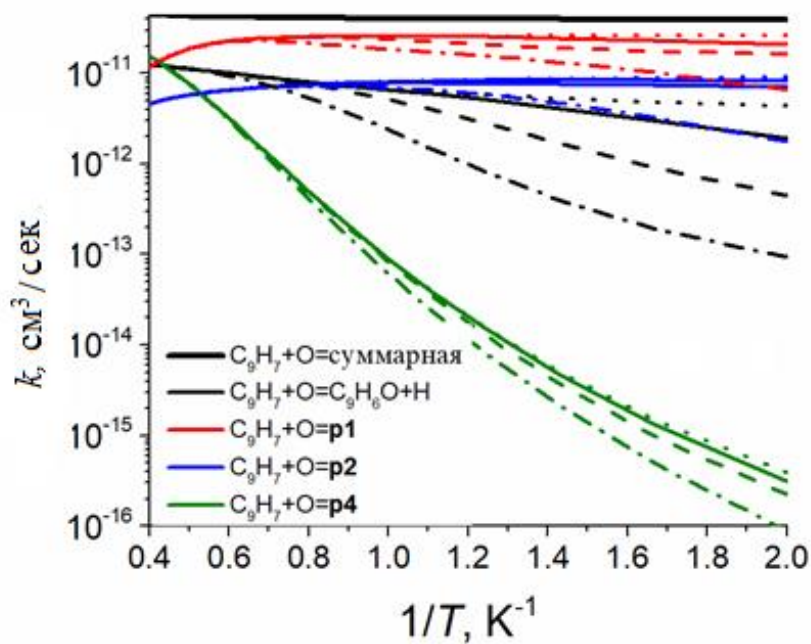


Рисунок 3.7 – Суммарная и детальные константы скорости для реакции $C_9H_7 + O(^3P)$. Пунктирные, сплошные, штриховые и штрихпунктирные линии показывают константы скорости при давлениях в 0.03, 1, 10 и 100 атм, соответственно

Таблица 3.1 Рассчитанные коэффициенты ветвления для преобладающих продуктов реакции $C_9H_6O + H$ при различных температурах и давлениях

$p = 0.03 \text{ атм}$					
T, K	w2	w3	w4	p1 + CO	p2 + CO
500	51.24%	45.78%	2.42%	0.00%	0.04%
600	59.62%	36.14%	3.42%	0.00%	0.24%
700	67.94%	26.64%	4.36%	0.02%	0.64%
800	73.32%	19.75%	5.39%	0.11%	1.21%
900	74.79%	15.82%	6.68%	0.41%	2.18%
1000	72.50%	13.84%	8.18%	1.31%	4.16%
1125	63.71%	12.13%	9.71%	4.73%	9.71%
1250	55.50%		9.27%	14.03%	21.19%
1375	29.39%		6.12%	29.41%	35.07%
1500				50.44%	49.54%
1650				55.26%	44.69%
1800				59.26%	40.60%
2000				63.58%	36.07%
2250				67.66%	31.49%
2500				70.59%	27.85%
$p = 1 \text{ атм}$					
T, K	w2	w3	w4	p1 + CO	p2 + CO
500	49.28%	47.69%	2.42%	0.00%	0.00%
600	54.12%	41.45%	3.41%	0.00%	0.03%
700	58.84%	35.60%	4.23%	0.00%	0.18%
800	63.58%	30.01%	4.88%	0.01%	0.51%
900	67.77%	25.01%	5.49%	0.07%	0.95%
1000	70.44%	21.11%	6.25%	0.25%	1.48%
1125	70.77%	18.06%	7.58%	0.90%	2.68%

1250	67.31%	16.09%	9.18%	2.66%	4.73%
1375	59.70%	14.14%	10.41%	6.91%	8.81%
1500	58.06%		10.40%	15.70%	15.82%
1650			11.80%	48.72%	39.43%
1800				59.26%	40.60%
2000				63.58%	36.07%
2250				67.66%	31.49%
2500				70.59%	27.85%
$p = 10 \text{ атм}$					
T, K	w2	w3	w4	p1 + CO	p2 + CO
500	49.21%	47.75%	2.42%	0.00%	0.00%
600	53.84%	41.71%	3.40%	0.00%	0.00%
700	57.96%	36.37%	4.22%	0.00%	0.03%
800	61.77%	31.65%	4.82%	0.00%	0.15%
900	65.30%	27.53%	5.25%	0.01%	0.42%
1000	68.29%	24.06%	5.62%	0.06%	0.77%
1125	70.60%	20.79%	6.21%	0.26%	1.30%
1250	70.68%	18.68%	7.17%	0.81%	2.06%
1375	68.45%	17.41%	8.51%	2.12%	3.47%
1500	63.53%	16.08%	9.89%	4.87%	5.58%
1650	67.08%		11.01%	11.73%	10.11%
1800			20.04%	47.34%	32.50%
2000				63.57%	36.07%
2250				67.66%	31.50%
2500				70.59%	27.85%
$p = 100 \text{ атм}$					
T, K	w2	w3	w4	p1 + CO	p2 + CO
500	49.20%	47.76%	2.42%	0.00%	0.00%
600	53.81%	41.73%	3.40%	0.00%	0.00%

700	57.86%	36.45%	4.22%	0.00%	0.00%
800	61.51%	31.85%	4.81%	0.00%	0.02%
900	64.83%	27.88%	5.20%	0.00%	0.07%
1000	67.81%	24.51%	5.43%	0.01%	0.22%
1125	70.85%	21.19%	5.62%	0.05%	0.52%
1250	72.68%	18.89%	5.89%	0.20%	0.87%
1375	72.91%	17.54%	6.43%	0.58%	1.34%
1500	71.45%	16.82%	7.32%	1.38%	2.20%
1650	67.77%	16.44%	8.75%	3.34%	3.61%
1800	61.34%	15.58%	10.19%	7.13%	5.62%
2000			28.48%	45.39%	25.84%
2250				67.65%	31.50%
2500				70.59%	27.85%

Таким образом, учитывая реакцию разрушения пятичленного кольца в 1-Н-инден-1-оне через его реакцию с атомом водорода, необходимо принимать во внимание только феноменологические константы скорости для таких продуктов как p_1 и p_2 , напрямую формирующиеся из реагентов посредством механизма перескока (красные и синие линии на графике 3.3 (б)). При 1500 К и 1 атм, суммарная константа скорости формирования $C_8H_7(p_1/p_2) + CO$ - $1.4 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, т.е. в четыре раза ниже, чем константа для $C_5H_4O + H \rightarrow C_4H_5 + CO$. Более того, реакция $C_5H_4O + H$ может также давать те же продукты через стабилизационно-диссоциативный механизм, т.е., после столкновительной стабилизации изомеров C_5H_5O происходит их пиролиз за счет отрыва CO. Как было показано ранее, благодаря высоким барьерам для разрыва C-C связи, сопровождающимся β -распадом в пятичленном кольце этот канал не выгоден для реакции 1-Н-инден-1-он + H. Подводя итог, можно ожидать, что атом H будет неэффективным окислителем для соединений подобных цикlopентадиенону, в случаях, когда рассматриваемое соединение образует ароматические кольца и формирует ПАУ.

Также можно предсказать, что данная тенденция сохранится, если увеличится сложность структур, возникающих при встраивании циклопентадиенона в шестичленные кольца.

Суммарная константа скорости, а также константы формирования отдельных продуктов реакции окисления инденила атомарным кислородом представлены на рисунке 3.6, в то время как коэффициенты ветвления при различных температурах и давлениях показаны в таблице 3.2. Суммарная константа скорости не зависит от давления, т.к. все реакционные изомеры находятся гораздо ниже по энергии, чем реагенты инденил + O, также переходные состояния на пути формирования бимолекулярных продуктов лежат ниже по энергии, чем $C_9H_7 + O$ (рис. 3.2). Таким образом, обратная диссоциация на исходные реагенты $C_9H_7 + O$ крайне маловероятна. Суммарная константа скорости близка к $4 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ при всех рассматриваемых температурах; это значение близко к 2/5 от значений констант, посчитанных прежде для $C_5H_5 + O$, с применением теории переходного состояния с варьируемой координатой реакции VRC-TST. Применение данного метода было обосновано с точки зрения использования в настоящей работе теории фазового пространства, основанной на предположении, что в пределе НР константы скорости реакции взаимодействия атома O со стороной циклопентадиенила и инденила должны быть одинаковыми, с поправкой на вырождение для разных реакционных путей. Константы скорости для отдельных продуктов показывают некоторую зависимость от давления, особенно при низких температурах, когда реакция дает столкновительно-стабилизационные изомеры, в основном w6, но также другие изомеры при самых низких температурах, рассматриваемых в данной работе, и давлении в 1 атм и выше (см. таблицы 3.1, 3.2 для коэффициентов ветвления продуктов). При температурах выше 1500 К, когда изомеры C_9H_7O больше не могут стабилизироваться за счет соударений, зависимость констант скорости для отдельных продуктов реакции от давления практически не наблюдается.

Таблица 3.2 Рассчитанные коэффициенты ветвления для преобладающих продуктов реакции $C_9H_7 + O$ при различных температурах и давлениях

$p = 0.03 \text{ атм}$					
T, K	$C_9H_6O + H$	p1 + CO	p2 + CO	p4 + C₂H₂	
500	11.03%	65.76%	22.97%	0.00%	
600	12.13%	65.43%	22.37%	0.00%	
700	13.21%	65.01%	21.74%	0.01%	
800	14.33%	64.52%	21.11%	0.04%	
900	15.47%	63.97%	20.47%	0.10%	
1000	16.63%	63.33%	19.83%	0.22%	
1125	18.07%	62.36%	19.02%	0.55%	
1250	19.48%	61.12%	18.21%	1.19%	
1375	20.83%	59.47%	17.39%	2.31%	
1500	22.09%	57.30%	16.56%	4.05%	
1650	23.44%	53.91%	15.56%	7.08%	
1800	24.61%	49.72%	14.57%	11.10%	
2000	25.87%	43.19%	13.28%	17.65%	
2250	27.07%	34.55%	11.79%	26.57%	
2500	28.00%	26.56%	10.49%	34.93%	
$p = 1 \text{ атм}$					
T, K	$C_9H_6O + H$	p1 + CO	p2 + CO	p4 + C₂H₂	w6
500	4.87%	53.19%	20.86%	0.00%	15.69%
600	7.55%	58.13%	21.26%	0.00%	9.02%
700	10.25%	61.44%	21.28%	0.01%	4.35%
800	12.63%	63.01%	20.95%	0.04%	1.81%
900	14.60%	63.40%	20.43%	0.09%	0.67%
1000	16.22%	63.13%	19.83%	0.22%	0.23%
1125	17.93%	62.31%	19.03%	0.55%	0.05%

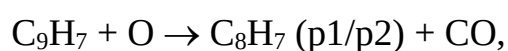
1250	19.44%	61.11%	18.21%	1.19%	0.01%
1375	20.82%	59.47%	17.39%	2.31%	0.00%
1500	22.09%	57.30%	16.56%	4.05%	
1650	23.44%	53.92%	15.56%	7.08%	
1800	24.61%	49.72%	14.57%	11.10%	
2000	25.87%	43.20%	13.28%	17.64%	
2250	27.07%	34.56%	11.79%	26.57%	
2500	28.00%	26.56%	10.49%	34.93%	
$p = 10 \text{ атм}$					
$T, \text{ K}$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O} + \text{H}$	p1 + CO	p2 + CO	p4 + C₂H₂	w6
500	1.13%	41.34%	17.92%	0.00%	30.37%
600	2.30%	44.05%	18.61%	0.00%	26.54%
700	4.27%	47.62%	19.01%	0.01%	21.49%
800	6.92%	51.73%	19.26%	0.03%	15.73%
900	9.86%	55.57%	19.36%	0.08%	10.28%
1000	12.74%	58.41%	19.24%	0.20%	6.00%
1125	15.88%	60.20%	18.81%	0.53%	2.64%
1250	18.39%	60.29%	18.15%	1.17%	1.03%
1375	20.34%	59.18%	17.38%	2.28%	0.37%
1500	21.88%	57.21%	16.57%	4.02%	0.13%
1650	23.37%	53.91%	15.57%	7.05%	0.04%
1800	24.59%	49.74%	14.57%	11.07%	
2000	25.87%	43.22%	13.28%	17.62%	
2250	27.07%	34.57%	11.79%	26.55%	
2500	28.00%	26.57%	10.49%	34.92%	
$p = 100 \text{ атм}$					
$T, \text{ K}$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O} + \text{H}$	p1 + CO	p2 + CO	p4 + C₂H₂	w6
500	0.23%	16.74%	4.49%	0.00%	29.31%
600	0.49%	25.78%	8.16%	0.00%	29.59%

700	1.00%	33.36%	11.86%	0.01%	28.71%
800	1.98%	38.73%	14.63%	0.02%	26.89%
900	3.61%	42.49%	16.25%	0.06%	24.23%
1000	5.87%	45.53%	17.02%	0.15%	20.76%
1125	9.32%	49.30%	17.30%	0.42%	15.69%
1250	12.97%	52.37%	17.21%	1.00%	10.69%
1375	16.38%	54.36%	16.85%	2.06%	6.51%
1500	19.28%	54.57%	16.33%	3.76%	3.64%
1650	21.97%	52.80%	15.49%	6.76%	1.69%
1800	23.89%	49.36%	14.56%	10.80%	0.75%
2000	25.64%	43.41%	13.32%	17.40%	
2250	27.07%	34.70%	11.81%	26.40%	
2500	28.00%	26.65%	10.50%	34.83%	

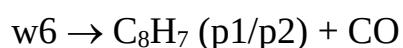
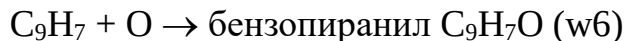
В температурном диапазоне 1000-2000 К, реакция в основном выходит в продукты окисления C_8H_7 (p_1/p_2) + CO с коэффициентами ветвления 63-43 % (0.03 и 1 атм), 58-43% (10 атм), 45-43% (100 атм) для p_1 и 20-13% (0.03 и 1 атм), 19-13% (10 атм), 17-33% (100 атм) для p_2 . Ниже 1000 К, становится значительным выход стабилизированного w_6 , до 30 % при 500-600 К и $p = 10$ и 100 атм. С другой стороны, выше 2000 К, коэффициенты ветвления формирования 1-Н-инден-1-он + Н и продуктов C_6H_4CHO (p_4) + C_2H_2 также значительны - 28% и 35% при 2500 К. Если w_6 формируется при относительно низких температурах, он может подвергаться пиролизу на p_1/p_2 + CO (рис. 3.5(г)). Константы скорости для этого канала распада высокие, достигают значений $\sim 10^5 \text{ с}^{-1}$ или выше при 1000 К, т.е. время жизни в данных условиях будет в пределах ~ 10 мкс. Интермедиат w_6 становится нестабильным, т.е. приходит в равновесие с продуктами C_8H_7 + CO при температурах выше 1250, 1375, 1650, и 1800 К при $p = 0.03, 1, 10, 100$ атм, соответственно. Интересно, что w_6 – радикал бензопиранила – это основной

продукт реакции нафтил + O₂. Предположения, сделанные в данной работе, позволяют заключить, что этот радикал нестабилен в условиях горения и ожидается, что он быстро распадется на *o*-винилфенил/стиренил + CO.

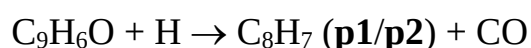
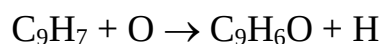
Результаты расчетов показали, что атомарный кислород является эффективным окислителем пятичленных колец в индене, и реакция с высокой вероятностью будет протекать за счет раскрытия кольца и отрыва CO с образованием радикала C₈H₇. В условиях горения реакция будет происходить преимущественно за счет механизма перескока:



При более низких температурах необходимо учитывать также и стабилизационно-диссоциативный механизм реакционного пути, сопровождающийся формированием w6:



При высоких температурах будет разумным также учитывать реакционный канал, включающий формирование 1-Н-инден-1-она на начальном этапе, с последующим распадом при участии атома водорода:



Наконец, для полноты, в кинетические модели должно включаться формирование продукта p4 при высоких температурах в процессе:



Учитывая только преобладающий механизм окисления пятичленных колец за счет перескока со стабилизацией, можно сравнить константы скорости для $C_9H_7 + O \rightarrow C_8H_7(p1/p2) + CO$ - $3.12 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при 1500 К и 1 атм, с константами для $C_5H_5 + O \rightarrow C_4H_5 + CO$, $9.12 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, и для $C_{15}H_9 + O \rightarrow C_{14}H_9 + CO$, 3.92×10^{-11} и $1.68 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. В радикале $C_{15}H_9$ пятичленное кольцо включено в структуру между тремя шестичленными кольцами двумя различными способами. Очевидно, что если пятичленное кольцо не изолировано, а присоединено к шестичленному кольцу/кольцам, константы скорости для путей его окисления атомарным кислородом в три раза понижаются. Тем не менее, окисление атомом О будет сравнительно быстрым, даже в присутствии шестичленных колец.

3.4. Выводы к главе 3

Методы *ab initio* и теории функционала плотности G3(MP2,CC)//B3LYP/6-311G(d,p) привлекались для раскрытия механизма протекания реакций 1-Н-инден-1-он (C_9H_6O) + Н и инденил (C_9H_7) + О. Реакция $C_9H_6O + H$ в основном протекает за счет присоединения Н в *орто* или *мета* позицию в пятичленном кольце (по отношению к СО) с формированием w2 и w3. Эти изомеры могут переходить друг в друга за счет миграции Н, а также в *инсо*-изомер w1, или же на *орто* атом С, общей для пяти- и шестичленного кольца с образованием w10. Затем, w2, w1 и w10 подвергаются разрыву связи С-С и β -распаду в пятичленном кольце, за которым следует отрыв СО с формированием продуктов C_8H_7 , радикалов *о*-винилфенила (p1) и стиренила (p2), их образование слегка эндотермично по отношению к реагентам. РРKM-ОУ расчеты констант скорости и коэффициентов ветвления реакции показывают, что при низких температурах/высоких давлениях реакция может давать значительный выход столкновительно-стабилизированных изомеров C_9H_7O w2, w3, и w4, однако, они быстро снова распадаются на 1-Н-инден-1-он + Н при температурах, которые свойственны процессам горения, делая учет этих каналов реакции бессмысленным. Следовательно, в кинетических моделях горения следует рассматривать только константы скорости, вычисленные для отдельных

продуктов реакции $C_9H_6O + H \rightarrow C_8H_7(p1/p2) + CO$. Эти константы скорости были аппроксимированы суммой двух модифицированных уравнений Аррениуса, параметры которых представлены в таблице 3.3, являются самыми актуальными для приложений кинетического моделирования.

В типичных условиях горения при 1500 К и 1 атм, суммарная константа скорости $C_9H_6O + H \rightarrow C_8H_7(p1/p2) + CO$ будет в четыре раза ниже, чем для аналогичной реакции 2,4-циклопентадиенон + $H \rightarrow C_4H_5 + CO$ из-за более высоких барьеров для разрыва связи С-С и β -распада в пятичленном кольце, когда оно присоединено к шестичленному в 1-Н-инден-1-оне. Следовательно, атом Н не является эффективным окислителем/ “разрушителем” молекул наподобие циклопентадиенона, в случаях, когда эти соединения сопряжены с шестичленными кольцами или входят в структуру ПАУ. Ожидается, что эта тенденция сохранится, если степень “внедренности” в шестичленные кольца возрастет.

ППЭ для реакции $C_9H_7 + O$ такая же, как и для 1-Н-инден-1-она + Н, но начинается с сильно экзотермичной реакции безбарьерного присоединения атома кислорода на одну из сторон пятичленного кольца инденила с образованием w1. Из w1 реакция в основном за счет миграции Н либо идет в w2, либо в w10, а затем происходит β -распад в пятичленном кольце, и отрыв CO с образованием о-винилфенила или стиренила C_8H_7 , которые находятся на 60-61 ккал/моль ниже по энергии, чем реагенты. Дополнительно к механизму протекания реакции $C_9H_7 + O \rightarrow C_8H_7(p1/p2) + CO$ за счет перескока, наиболее полные кинетические модели должны включать диссоциативно-стабилизационный путь реакции через изомер C_9H_7O w6, радикал бензопиридила, а также двухступенчатый канал, включающий две реакции $C_9H_7 + O \rightarrow C_9H_6O + H$ и $C_9H_6O + H \rightarrow C_8H_7(p1/p2) + CO$.

Модифицированные уравнения Аррениуса для констант скорости, зависящих от температуры и давления, рассчитанные для обозначенных выше реакций приведены в таблице 3.3. Для механизма перескока реакции $C_9H_7 + O \rightarrow C_8H_7 + CO$, который является превалирующим в типичных условиях горения, рассчитанные константы скорости при 1500 К и 1 атм в три раза ниже, чем для $C_5H_5 + O \rightarrow C_4H_5$

+ CO, но сравнимы с константами для $C_{15}H_9 + O \rightarrow C_{14}H_9 + CO$, где пятичленное кольцо в $C_{15}H_9$ встроено в структуру ПАУ. Это позволяет нам сделать заключение о том, что в случае, если пятичленные кольца присоединены к шестичленным, константы скорости окисления таких колец будут ниже, чем для реакций с изолированным кольцом цикlopентадиенила, но даже в присутствии шестичленных колец окислительные реакции с атомом O остаются быстрыми, с константами скорости в диапазоне $2-4 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при 500 - 2500 К.

Формирование радикалов C_8H_7 *o*-винилфенила и стиренила в качестве основных продуктов реакции окисления инденила атомом O и реакции 1-Н-инден-1-он + Н отражает одновременный характер процессов роста и окисления, которые могут как дополнять, так и тормозить друг друга. В состоянии стабилизации, соединение C_8H_7 быстро реагирует с ацетиленом, с образованием нафталина [94, 95]. Тем не менее, эти радикалы нестабильны при высоких температурах и низких давлениях, быстро уравниваются с фенилацетиленом C_8H_6 за счет потери атома Н [94]. В свою очередь, радикал C_8H_5 формирующийся после отрыва Н от C_8H_6 , может либо вырасти за счет присоединения C_2H_2 к шестичленному кольцу, либо окислиться за счет взаимодействия с O_2 . Надежные кинетические модели для ПАУ должны включать описание этих конкурентных путей роста/окисления.

Таблица 3.3 Параметры модифицированных уравнениях Аррениуса $k = A \cdot T^\alpha \exp(-E_a/RT)$ и $k = A_1 T^{\alpha_1} \exp(-E_a^1/RT) + A_2 T^{\alpha_2} \exp(-E_a^2/RT)$ для реакционных каналов формирования продуктов реакции $C_9H_6O + H$ и инденил + O.

Предэкспоненциальный множитель A в см³/сек для бимолекулярных реакций, и в с⁻¹ для мономолекулярных реакций, E_a в кал·моль⁻¹

	p , атм	A_1	α_1	E_a^1	A_2	α_2	E_a^2	T -диапазон, К
$C_9H_6O + H \rightarrow p1 + CO$	0.03	$2.51 \cdot 10^{43}$	-8.1056	35626	$1.29 \cdot 10^{45}$	-7.8003	58597	500-2500
	1	$2.50 \cdot 10^{64}$	-13.869	54370	$5.43 \cdot 10^{39}$	-6.3765	52047	800-2500
	10	$3.55 \cdot 10^{56}$	-11.309	56035	$2.71 \cdot 10^{87}$	-18.579	$1.26 \cdot 10^5$	800-2500
	100	$3.89 \cdot 10^{118}$	-28.482	$1.12 \cdot 10^5$	$9.87 \cdot 10^{40}$	-6.7497	51612	800-2500
$C_9H_6O + H \rightarrow p2 + CO$	0.03	$1.90 \cdot 10^{44}$	-9.0854	25015	$1.74 \cdot 10^{19}$	-1.3574	16970	500-2500
	1	$7.85 \cdot 10^{47}$	-9.7588	31784	$2.89 \cdot 10^{29}$	-4.0054	31192	500-2500
	10	$3.99 \cdot 10^{58}$	-12.689	41840	$1.50 \cdot 10^{27}$	-3.4042	28320	800-2500
	100	$8.09 \cdot 10^{66}$	-14.741	54033	$4.34 \cdot 10^{36}$	-5.8807	40544	800-2500
$C_9H_7 + O \rightarrow p1 + CO$	0.03	$1.61 \cdot 10^{36}$	-6.4125	20269	$1.45 \cdot 10^{21}$	-2.4847	2894.5	500-2500
	1	$2.97 \cdot 10^{38}$	-7.0356	22689	$4.83 \cdot 10^{21}$	-2.597	3610.1	500-2500
	10	$1.43 \cdot 10^{31}$	-5.031	14752	$1.72 \cdot 10^{22}$	-2.8757	3408.7	500-2500
	100	$1.76 \cdot 10^{49}$	-9.9435	33628	$1.58 \cdot 10^{23}$	-2.9677	5925.9	500-2500
$C_9H_7 + O \rightarrow p2 + CO$	0.03	$3.29 \cdot 10^{21}$	-2.5378	8464.6	$2.66 \cdot 10^{17}$	-1.5184	1362.4	500-2500
	1	$5.08 \cdot 10^{22}$	-2.8937	10013	$2.10 \cdot 10^{17}$	-1.4461	1659.1	500-2500

	10	$6.35 \cdot 10^{20}$	-2.3649	6658.8	$3.23 \cdot 10^{16}$	-1.2649	1140.4	500-2500
	100	$6.46 \cdot 10^{24}$	-3.5185	7518.4	$1.40 \cdot 10^{30}$	-4.7286	22710	500-2500
$\text{C}_9\text{H}_7 + \text{O} \rightarrow \mathbf{p4} + \text{C}_2\text{H}_2$	0.03	$3.20 \cdot 10^{22}$	-2.1728	25238	1440.7	2.8057	5426.7	500-2500
	1	$5.92 \cdot 10^{22}$	-2.2449	25548	12423	2.5585	6259.1	500-2500
	10	$5.05\text{E} \cdot 10^{21}$	-1.95	24501	14260	2.5082	6422.5	500-2500
	100	$2.75 \cdot 10^{18}$	-1.026	22482	6242	2.5841	6968.1	500-2500
$\text{C}_9\text{H}_7 + \text{O} \rightarrow \text{C}_9\text{H}_6\text{O} + \text{H}$	0.03	$3.11 \cdot 10^{18}$	-1.5247	10166	$7.63 \cdot 10^{11}$	0.24423	283.01	500-2500
	1	$6.95 \cdot 10^{17}$	-1.45	4269.9	$5.08 \cdot 10^{16}$	-0.92479	10929	500-2500
	10	$2.75 \cdot 10^{25}$	-3.5042	11621	72913	2.2706	-653.4	500-2500
	100	$3.81 \cdot 10^{34}$	-5.9208	22143	$1.38 \cdot 10^7$	1.6651	2047.2	500-2500
$\text{C}_9\text{H}_7 + \text{O} \rightarrow \mathbf{w6}$	0.03	$5.47 \cdot 10^{87}$	-25.542	21426	$8.63 \cdot 10^{47}$	-13.776	2807.5	500-1250
	1	$3.27 \cdot 10^{99}$	-27.238	32545	$4.38 \cdot 10^{80}$	-22.284	18297	500-1375
	10	$5.30 \cdot 10^{99}$	-26.209	41259	$9.49 \cdot 10^{67}$	-17.555	17721	500-1650
	100	$4.28 \cdot 10^{18}$	-1.7936	2178.1	$-8.39 \cdot 10^{44}$	-8.8832	28856	500-1800
$\mathbf{w6} \rightarrow \mathbf{p1} + \text{CO}$	0.03	$1.08 \cdot 10^{85}$	-21.564	71755	$1.69 \cdot 10^{67}$	-17.013	58302	500-1250
	1	$4.87 \cdot 10^{84}$	-20.73	80433	$2.45 \cdot 10^{70}$	-16.942	67931	500-1375
	10	$2.74 \cdot 10^{90}$	-22.072	88476	$4.55 \cdot 10^{58}$	-12.929	68841	500-1650
	100	$3.06 \cdot 10^{30}$	-3.928	64087	$-4.40 \cdot 10^{61}$	-12.327	95868	500-1800
$\mathbf{w6} \rightarrow \mathbf{p2} + \text{CO}$	0.03	$6.04 \cdot 10^{89}$	-23.14	73948	$1.70 \cdot 10^{75}$	-19.655	62070	500-1250

	1	$1.47 \cdot 10^{92}$	-23.096	84564	$1.44 \cdot 10^{76}$	-18.886	71659	500-1375
	10	$1.50 \cdot 10^{88}$	-21.451	89466	$9.40 \cdot 10^{72}$	-17.56	76425	500-1650
	100	$5.09 \cdot 10^{42}$	-7.5332	74787	$-2.68 \cdot 10^{57}$	-11.467	90870	500-1800

Заключение

В ходе выполнения диссертационной работы достигнута поставленная цель и решены сформулированные задачи:

1. Найдены пути реакции, а также константы скорости и коэффициенты ветвления для мономолекулярного разложения 2,4-циклопентадиенона C_5H_4O . Показано, что канал декарболизации (циклобутадиен + CO) в пиролизе C_5H_4O доминирует, и что образующийся продукт $c-C_4H_4$ в условиях горения диссоциирует на две молекулы C_2H_2 . Предполагается, что побочный канал распада, $C_5H_4O \rightarrow$ винилацетилен + CO, составляет не более 0,2%, 1,3%, 3,5% и 7,7% к общему выходному продукту при 30 торр, 1, 10 и 100 атм, соответственно, в то время как его максимальный выход имеет место при самой высокой температуре 2500 К. Время жизни циклопентадиена с учетом его мономолекулярного распада при типичных условиях горения в 1500 К и 1 атм будет равно 0,35 мс.

2. Определены реакционные пути для взаимодействия 2,4-циклопентадиенона с атомарным водородом, рассчитаны детальные и результирующие константы скорости, а также коэффициенты ветвления для всех возможных путей данных реакций. Было показано, что распаду циклопентадиенона может значительно способствовать его реакция с атомами Н. Циклические изомеры C_5H_5O - подвергаются раскрытиям кольца с помощью β -распадов, а затем диссоциируют либо на бутадиенил $C_4H_5 + CO$, либо 1-оксопроп-2-енил $H_2CCHCO + C_2H_2$. Ожидается, что реакция $C_5H_4O + H$ будет быстрой, ее константы скорости колеблются от $4,6 \times 10^{-12}$ до $1,8 \times 10^{-1}$ см³/сек при $T = 500-2500$ К и определенных значениях давления. При типичных температурах горения реакция преимущественно формирует $C_4H_5 + CO$, тогда как коэффициент ветвления $H_2CCHCO + C_2H_2$ не превышает 14%. В свою очередь, пиролиз гидроксциклопентадиенила в основном дает циклопентадиенон + Н, причем коэффициент ветвления $C_4H_5 + CO$ составляет всего несколько процентов.

Предполагается, что время жизни гидроксциклопентадиенильных и пиранильных радикалов, которые являются вероятными продуктами распада процесса окисления (замещенных) ароматических шестичленных колец, составляют ~ 1 и $0,2$ мкс соответственно при 1500 К и 1 атм.

3. Для реакции цикlopentadiенила с атомарным кислородом, результаты расчетов кинетических констант показали, что суммарная константа скорости не зависит от давления и практически не зависит от температуры в рассматриваемом диапазоне 500 - 2500 К. Реакция $C_5H_5 + O$ протекает через сильно экзотермическое и безбарьерное добавление кислорода с образованием 2,4-циклопентадиеноксильного радикала W1, который затем сопровождается быстрой миграцией H, открытию кольца и диссоциацию на $C_4H_5 + CO$. Основными продуктами реакции являются бутadiенил + CO ($90 \pm 5\%$). Стабилизация промежуточных продуктов C_5H_5O вносит значительный вклад в общий выход продукта при низких температурах и высоких давлениях, но при высоких температурах может образовываться до 13% цикlopentadiенoна + H и 2% 1-оксопроп-2-енила и C_2H_2 .

4. Ab initio/PPKM-OU расчеты ППЭ, констант скоростей и коэффициентов ветвления продуктов для реакции инденил + O_2 показывают, что в то время как в низкотемпературном режиме реакция в основном выходит в столкновительно стабилизированный начальный изомер W1, в высокотемпературном режиме основным каналом реакции будет формирование 1-Н-инден-1-она + OH. В низкотемпературном режиме, константы скорости варьируются в пределах $2,4 \times 10^{-16}$ – $1,9 \times 10^{-15}$ cm^3 s^{-1} и реакция не существенна для окисления радикала инденила, потому что W1 быстро снова распадается на начальные реагенты. В высокотемпературном режиме, полная константа скорости реакции инденила + O_2 , ведущая к формированию бимолекулярных продуктов не зависит от давления и растет с возрастанием температуры от $2,1 \times 10^{-20}$ cm^3 s^{-1} при 800 К (для 0.03 и 0.1 атм) до $6,7 \times 10^{-15}$ cm^3 s^{-1} при 2500 К. 1-Н-инден-1-он + OH это преобладающий продукт в данной реакции с коэффициентом ветвления, возрастающим от $\sim 61\%$ до $\sim 80\%$ с повышением температуры, продукты P5 + CO

(32-12%) и кумарин + Н (7-6%) являются побочными продуктами данной реакции. Тем не менее, реакция инденил + O₂ является достаточно медленной, чтобы играть существенную роль в окислении пятичленного кольца инденила, так как константы скорости в высокотемпературном режиме превышают значение $1,0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ только при температурах выше 2000 К.

5. Расчет констант скорости для C₉H₆O+Н показал, что в типичных условиях горения при 1500 К и 1 атм, суммарная константа скорости C₉H₆O + Н → C₈H₇ (о-винилфенил/стиренил) + СО будет в четыре раза ниже, чем для аналогичной реакции 2,4-циклопентадиенон + Н → C₄H₅ + СО из-за более высоких барьеров для разрыва связи С-С и β-распада в пятичленном кольце, когда оно присоединено к шестичленному в 1-Н-инден-1-оне. Следовательно, атом Н не является эффективным окислителем/ “разрушителем” молекул наподобие циклопентадиенона, в случаях, когда эти соединения сопряжены с шестичленными кольцами или входят в структуру ПАУ.

6. Процесс окисления C₉H₇ атомарным кислородом стартует с сильно экзотермичной реакции безбарьерного присоединения атома О на одну из сторон пятичленного кольца инденила, затем происходит β-распад в пятичленном кольце, и отрыв СО с образованием о-винилфенила или стиренила C₈H₇, которые находятся на 60-61 ккал/моль ниже по энергии, чем реагенты. Для механизма перескока реакции C₉H₇ + О → C₈H₇ + СО, который является превалирующим в типичных условиях горения, рассчитанные константы скорости при 1500 К и 1 атм в три раза ниже, чем для C₅H₅ + О → C₄H₅ + СО, но сравнимы с константами для C₁₅H₉ + О → C₁₄H₉ + СО, где пятичленное кольцо в C₁₅H₉ встроено в структуру ПАУ. Это позволяет нам сделать заключение о том, что в случае, если пятичленные кольца присоединены к шестичленным, константы скорости окисления таких колец будут ниже, чем для реакций с изолированным кольцом циклопентадиенила, но даже в присутствии шестичленных колец окислительные реакции с атомом О остаются быстрыми.

Список литературы

1. Highlights of the REN21 Renewables 2017 Global Status Report in Perspective [Электронный ресурс]. URL: http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR/2014/GSR2014_full%20report_low%20res.pdf (Дата обращения: 09.02.2019).
2. Frenklach, M. New form for reduced modeling of soot oxidation: Accounting for multisite kinetics and surface reactivity / M. Frenklach // Combustion and Flame – 2019. – Т. 201. – С. 148-159.
3. Frenklach, M. Detailed, sterically-resolved modeling of soot oxidation: Role of O atoms, interplay with particle nanostructure, and emergence of inner particle burning / M.Frenklach, Z.Liu, R.I.Singh, G.Galimova, V.N.Azyazov, A.M.Mebel // Combustion and Flame – 2018. – Т. 188. – С. 284-306.
4. Richter, H. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways / H. Richter, J.B. Howard // Prog. Energy Combust. Sci. – 2000. – Т.26. – С. 565-608.
5. Frenklach, M. Reaction mechanism of soot formation in flames / M.Frenklach // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – Т. 4. – С. 2028–2037.
6. Mebel, A.M. Formation mechanisms of naphthalene and indene: from the interstellar medium to combustion flames / A.M. Mebel A.Landera.R.I.Kaiser // The journal of Physical Chemistry A - 2017.
7. Tokmakov, I.V. The reaction of phenyl radical with molecular oxygen: A G2M study of the potential energy surface/ I.V. Tokmakov, G.-S. Kim, V.V. Kislov, A.M. Mebel, M.C. Lin // Phys. Chem. A – 2005. - Т. 109. – С. 6114–6127.
8. Parker, D.S.N. Toward the oxidation of the phenyl radical and prevention of PAH formation in combustion systems / D.S.N. Parker, R.I. Kaiser, T.P. Troy, O. Kostko, M. Ahmed, A.M. Mebel // J. Phys. Chem. A - 2014. – Т. 119 – С. 7145-7154.

9. Seta, T. High-temperature reactions of OH radicals with benzene and toluene/ T. Seta, M. Nakajima, A. Miyoshi // J. Phys. Chem. A – 2006. – T. 110. – C. 5081-5090.
10. Zhang, H.X. Rate constants for abstraction of hydrogen from benzene, toluene, and cyclopentane by methyl and ethyl radicals over the temperature range 650-770 K / H.X. Zhang, S.I. Ahonkhai, M.H. Back // Can. J. Chem. – 1989. – T. 67. – C. 1541-1549.
11. Lindstedt, P. Thermodynamic and kinetic issues in the formation and oxidation of aromatic species / P. Lindstedt, L. Maurice, M. Meyer// Faraday Discuss. – 2001. – T. 119. – C. 409-432.
12. Yu, T. Kinetics of phenyl radical reactions studied by the cavity-ring-down method/ T. Yu, M.C. Lin //J. Am. Chem. Soc. – 1993. – T. 115. – C. 4371-4372.
13. Yu, T. Kinetics of the $C_6H_5 + O_2$ reaction at low temperatures/ T. Yu, M.C. Lin // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – T. 116. – C. 9571-9576.
14. Tonokura, K. Cavity ring-down study of the visible absorption spectrum of the phenyl radical and kinetics of its reactions with Cl, Br, Cl_2 , and O_2 / K. Tonokura, Y. Norikane, M. Koshi, Y. Nakano, S. Nakamichi, M. Goto, S. Hashimoto, M. Kawasaki, M.P.S. Anderson, M.D. Hurley, T.J. Wallington // J. Phys. Chem. A – 2002. – T. 106 – C. 5908-5917.
15. Sommeling, P.M. Rate of reaction of phenyl radicals with oxygen in solution and in the gas phase/ P.M. Sommeling, P. Mulder, R. Louw, D.V. Avila, J. Lusztyk, K.U. Ingold// J. Phys. Chem. – 1993. – T. 97 . – C. 8361-8364.
16. Frank, P. High-temperature reactions of phenyl oxidation / P. Frank, J. Herzler, T. Just, C. Wahl //Proc. Combust. Inst. – 1994. – T. 25. – C. 833-840.
17. Schaugg, J. Transport Phenomena in Combustion, Proceedings of the 8th International Symposium on Transport Phenomena in Combustion / J. Schaugg, R.S. Tranter, H.-H. Grotheer // San Francisco, Taylor & Francis, Washington, D. C. - 1995. - C. 130.

18. Tanaka, K. Pressure dependence of phenylperoxy radical formation in the reaction of phenyl radical with molecular oxygen / K. Tanaka, M. Ando, Y. Sakamoto, K. Tonokura // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2012. – T. 44. – C. 41-50.
19. Kunioshi, N. Computational study on the formation of five-membered rings in PAH through reaction with O₂ / N. Kunioshi, M. Touda, S. Fukutani // *Combust. Flame.* – 2002. – T. 128. – C. 292-300.
20. da Silva, G. Variational analysis of the phenyl+ O₂ and phenoxy+ O reactions / da Silva, G. J.W. Bozzelli // *J. Phys. Chem. A* – 2008. – T. 112. – C. 3566-3575.
21. Barckholtz, C. Computational study of the mechanisms for the reaction of O₂ with aromatic radicals / C. Barckholtz, M.J. Fadden, C.M. Hadad // *J. Phys. Chem. A* – 1999. – T. 103. – C. 8108–8117.
22. Fadden, M.J. Unimolecular decomposition of the 2-oxepinoxy radical: A key seven-membered ring intermediate in the thermal oxidation of benzene/ M.J. Fadden, C.M. Hadad // *J. Phys. Chem. A* – 2000. – T. 104. – C. 8121–8130.
23. Kislov, V.V. Rate coefficients and product branching ratios for the oxidation of phenyl and naphthyl radicals: A theoretical RRKM-ME study, *Proc.*/ V.V. Kislov, R.I. Singh, D.E. Edwards, A.M. Mebel, M. Frenklach // *Combust. Inst.* – 2015. – T. 35. – C. 1861-1869.
24. Klippenstein, S.J. Recombination of aromatic radicals with molecular oxygen / S.J. Klippenstein // *Proc. Combust. Inst.* – 2017. – T. 36. – C. 169-177.
25. Scheer, A.M. Unimolecular thermal decomposition of phenol and d5-phenol: Direct observation of cyclopentadiene formation via cyclohexadienone / A.M. Scheer, C. Mukarakate, D.J. Robichaud, M.R. Nimlos, H.H. Carstensen, G.B. Ellison // *J. Chem. Phys.* – 2012. – T. 136. – C. 044309.
26. Scheer, A.M. Thermal decomposition mechanisms of the methoxyphenols: formation of phenol, cyclopentadienone, vinylacetylene, and acetylene / A.M. Scheer, C. Mukarakate, D.J. Robichaud, M.R. Nimlos, G.B. Ellison // *J. Phys. Chem. A* – 2011. – T. 115. – C. 13381-13389.

27. Ji, C. Propagation and extinction of cyclopentadiene flames/ C.Ji, R. Zhao, B. Li, F.N. Egolfopoulos // Proc. Combust. Inst. – 2013. – T. 34. – C. 787–794.
28. Zhu, L. The growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons from the reactions of anthracene and phenanthrene with cyclopentadienyl and indenyl / L.Zhu, X. Shi, Y. Sun, Q. Zhang // Chemosphere – 2017. – T. 189. – C. 265-276.
29. Lindstedt, R. P. Oxidation of two-ringed aromatic species as models for soot surface reactions / R. P. Lindstedt, V. Markaki, R.K. Robinson, H. Bockhorn, A. D'Anna, A.F. Sarofim, H. Wang - 2009.
30. Jain, S. K. Effect of Fuel Sensitivity on PAH Emissions in Low-Octane Naphtha Partially Premixed Flame / S.K. Jain, A.S. Badhe, S.K. Aggarwal // In 2018 AIAA Aerospace Sciences Meeting – 2018. – C. 1713.
31. Yang, J.Z. Photoionization Mass Spectrometric and Kinetic Modeling of Low-pressure Pyrolysis of Benzene / J.Z. Yang, L. Zhao, J.H. Cai, F. Qi, Y.Y. Li // Chinese Journal of Chemical Physics – 2013. - T. 26, №3. – C. 245-251.
32. Kim, J. B. Slow photoelectron velocity-map imaging spectroscopy of the C_9H_7 (indenyl) and $C_{13}H_9$ (fluorenyl) anions / J.B. Kim, M.L. Weichman, T.I. Yacovitch, C. Shih, D.M. Neumark // The Journal of Chemical Physics. – 2013. – T. 139, № 10. – C. 104301.
33. Wentrup, C. C_9H_8 Pyrolysis. o-Tolylacetylene, Indene, 1-Indenyl, and Biindenyls and the Mechanism of Indene Pyrolysis / C. Wentrup, H.W. Winter, D. Kvaskoff // The Journal of Physical Chemistry A – 2015. – T. 119, № 24. – C. 6370-6376.
34. Dias, V. The influence of ethanol addition on a rich premixed benzene flame at low pressure / V. Dias, H.M. Katshiatshia, H. Jeanmart // Combust. Flame – 2011. - T. 158, № 5. – C. 848-859.
35. Butler, R.G. Cyclopentadiene combustion in a plug flow reactor near 1150 K / R.G. Butler, I. Glassman // Proc. Combust. Inst. – 2009. – T. 32. – C. 395-402.

36. Xie, H.-B. Atmospheric chemical reactions of monoethanolamine initiated by OH radical: Mechanistic and kinetic study / H.-B. Xie, C. Li, N. He, C. Wang, S. Zhang // J. Chen, Environmental science & technology – 2014. – T. 48. – C. 1700-1706.
37. Yu, Q. Atmospheric chemical reactions of alternatives of polybrominated diphenyl ethers initiated by OH: A case study on triphenyl phosphate/ Q.Yu, H.-B. Xie // J. Chen, Science of The Total Environment – 2016. – T. 571. – C. 1105-1114.
38. Ghildina A. R. Potential Energy Surface for Oxidation of Indenyl C_9H_7 / A.R. Ghildina, A.M. Mebel, V.N. Azyazov // Bulletin of the Lebedev Physics Institute - 2018. – T.45, № 10. – C. 291-294.
39. Taatjes C. A. Products of the Benzene + $O(^3P)$ Reaction / C.A. Taatjes, D.L. Osborn, T.M. Selby, G. Meloni, A.J. Trevitt, E. Epifanovsky, A.I. Krylov, B. Sirjean, E. Dames, H. Wang // J. Phys. Chem. A - 2010. - T. 9, №114. - C. 3355-3370.
40. Starik A. M. Kinetics of oxidation and combustion of complex hydrocarbon fuels: Aviation kerosene / A. M. Starik, N.S. Titova, S.A. Torokhov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. - 2013. - T.4, № 49. - C. 392-408.
41. Takamasa S. High-Temperature Reactions of OH Radicals with Benzene and Toluene / S. Takamasa, N. Masakazu, M. Akira // J. Phys. Chem. A – 2006. - № 110. - C. 5081-5090.
42. Venkat C. High Temperature Oxidation of Aromatic Hydrocarbons / C. Venkat, K. Brezinsky, I. Glassman // Symp. (Int.) Combust. [Proc.] - 1982. – T. 19. – C. 143–152.
43. Tan, Y. P. A detailed comprehensive kinetic model for benzene oxidation using the recent kinetic results / Y. Tan, P. Frank // Proc. Combust. Inst. – 1996. – T. 26. – C. 677-684.
44. Alzueta, M.U. Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of benzene / M.U. Alzueta, P. Glarborg, K. Dam-Johansen // Int. J. Chem. Kinet. – 2000. – T. 32. – C. 498-522.

45. Ristori, A. Benzene oxidation: experimental results in a JDR and comprehensive kinetic modeling in JSR, shock-tube and flame / A. Ristori, P. Dagaut, A.E. Bakali, G. Pengloan, M. Cathonnet // *Combust. Sci. Tech.* – 2001. – T. 167. – C. 223-256.
46. Richter, H. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames / H. Richter, J.B. Howard // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – T. 4. – C. 2038-2055.
47. Jasper, A. W. Predictive a priori pressure-dependent kinetics / A.W. Jasper, K.M. Pelzer, J.A. Miller, E. Kamarchik, L.B. Harding, S.J. Klippenstein // *Science* – 2014. – T. 346. – C. 1212-1215.
48. Georgievskii, Y. Master Equation System Solver (MESS) / Y. Georgievskii, S.J. Klippenstein - 2015.
49. Georgievskii, Y. Reformulation and solution of the master equation for multiple-well chemical reactions / Y. Georgievskii, J.A. Miller, M.P. Burke, S.J. Klippenstein // *J. Phys. Chem. A* – 2013. – T. 117. – C. 12146-12154.
50. Glowacki, D. R. MESMER: An open-source master equation solver for multi-energy well reactions / D.R. Glowacki, C.H. Liang, C. Morley, M.J. Pilling, S.H. Robert // *J. Phys. Chem. A* – 2012. – T. 116. – C. 9545-9460.
51. Wang, H. Computational study on the thermochemistry of cyclopentadiene derivatives and kinetics of cyclopentadienone thermal decomposition / H. Wang, K. Brezinsky // *J. Phys. Chem. A* – 1998. – T. 102. – C. 1530-1541.
52. Zhong, X. Thermochemical and kinetic analysis of the H, OH, HO₂, O, and O₂ association reactions with cyclopentadienyl radical / X. Zhong, J.W. Bozzelli // *J. Phys. Chem. A* – 1998. – T. 102. – C. 3537-3555.
53. Robinson, R.K. On the chemical kinetics of cyclopentadiene oxidation / R.K. Robinson, R.P. Lindstedt // *Combust. Flame* – 2011. - T. 158. – C. 666–686.
54. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – T.98. – C. 5648-5652.

55. 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. – T. 37. – C.785-789.
56. Grimme, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation / S. Grimme // J. Chem. Phys. – 2006. – T. 124. – C. 034108.
57. Goerigk, L. Efficient and accurate double-hybrid-meta-GGA density functionals — evaluation with the extended GMTKN30 database for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions / L. Goerigk, S. Grimme // J. Chem. Theory Comput. – 2011. – T. 7. – C. 291-309.
58. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // J. Comp. Chem. – T. 32. – C. 1456-1465.
59. Celani, P. Multireference perturbation theory for large restricted and selected active space reference wave functions / P. Celani, H.-J. Werner // J. Chem. Phys. -2000. – T. 112. – C. 5546-5557.
60. Shiozaki, T. Extended multi-state complete active space second-order perturbation theory: energy and nuclear gradients / T. Shiozaki, W. Gyorffy, P. Celani, H.-J. Werner // J. Chem. Phys. – 2011. – T. 135. – C. 081106.
61. Dunning, T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen/ T.H. Dunning // J. Chem. Phys. – 1989. – T. 90. – C.1007-1023.
62. Adler, T. B. A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation, J. Chem. Phys. / T.B. Adler, G. Knizia, H. - J. Werner // The Journal of Chemical Physics. – 2007. – T. 127, № 22. – C. 221106.
63. Knizia, G. Simplified CCSD(T)-F12 methods: Theory and benchmarks / G. Knizia, T.B. Adler, H.-J. Werner // J. Chem. Phys. – 2009. - T. 130. – C. 054104.
64. Werner H.-J. MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs / H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, and others. – 2010.

65. Zhang, J. Prediction of reaction barriers and thermochemical properties with explicitly correlated coupled-cluster methods: A basis set assessment / J. Zhang, E.F. Valeev // J. Chem. Theory Comput. – 2012. – T. 8. – C. 3175-3186.
66. Frisch, M.J. Gaussian 09, revision B.01 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. // Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. - 2010.
67. Jasper, A. W. Hydrogen-assisted isomerizations of fulvene to benzene and of larger cyclic aromatic hydrocarbons/ A.W. Jasper, N. Hansen // Proc. Combust. Inst. – 2013. – T. 34. – C. 279-287.
68. Troe, J. Theory of thermal unimolecular reactions at low-pressures. 1. Solutions of master equation / J. Troe // J. Chem. Phys. – 1977. – T. 66. – C. 4745-4757.
69. Y. Georgievskii, Y. Transition state theory for multichannel addition reactions: multifaceted dividing surfaces / Y. Georgievskii, S.J. Klippenstein // J. Phys. Chem. A – 2003. – 107. – C. 9776-9781.
70. Georgievskii, Y. Variable reaction coordinate transition state theory: Analytic results and application to the $C_2H_3+H \rightarrow C_2H_4$ reaction / Y. Georgievskii, S.J. Klippenstein // J. Chem. Phys. – 2003. - T. 118. – C. 5442-5455.
71. Emdee, J.L. A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K / J.L. Emdee, K. Brezinsky, I. Glassman // J. Phys. Chem. – 1992. – T. 96. – C. 2151-2161.
72. Malick, D.K. Transition states for chemical reactions. I. Geometry and classical barrier height / D.K. Malick, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, Jr. // J. Chem. Phys. – 1998. – T.108. – C. 5704-5713.
73. Robinson, R. K. A comparative ab initio study of hydrogen abstraction from n-propyl benzene/ R.K. Robinson, R.P. Lindstedt // Combust. Flame – 2013. – T. 160. – C. 2642-2653.
74. Kiefer, J.H. Thermodynamic functions for the cyclopentadienyl radical: the effect of Jahn-Teller distortion / J.H. Kiefer, R.S. Tranter, H. Wang, A.F. Wagner // Int. J. Chem. Kinet. – 2001. – T. 33. – C. 834-845.

75. Katzer, G. Numerical determination of pseudorotation constants / G. Katzer, A.F. Sax // J. Chem. Phys. – 2002. – T. 117. – C. 8219-8228.
76. Sax, A.F. On pseudorotation/ A.F. Sax // Chem. Phys. – 2008. – T. 349. – C. 9-31.
77. Sharma, S. Computed rate coefficients and product yields for $c\text{-C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3 \rightarrow$ products / S. Sharma, W.H. Green // J. Phys. Chem. A – 2009. – T.113 – C. 8871–8882.
78. Mebel, A. M. Pressure-dependent rate constants for PAH growth: formation of indene and its conversion to naphthalene/ A. M. Mebel, Y.Georgievskii, A. W. Jasper, S. J. Klippenstein // Faraday Discuss. - 2016. – T.195. – C.637-670.
79. Zhang, F. A VUV photoionization study of the formation of the indene molecule and its isomers / F. Zhang, R.I. Kaiser, V.V. Kislov, A.M. Mebel, A Golan, M. Ahmed // J. Phys. Chem. Lett. – 2011. – T. 2. – C. 1731–1735.
80. Parker, D. S. N. Indene Formation under Single-Collision Conditions from the Reaction of Phenyl Radicals with Allene and Methylacetylene—A Crossed Molecular Beam and Ab Initio Study/ D. S. N. Parker, F.Zhang, R.I. Kaiser, V.V. Kislov, A.M. Mebel // Chem. - Asian J. – 2011. – T. 6. – C. 3035–3042.
81. Haynes, B. S. Soot Formation / B.S. Haynes, H.G. Wagner // Progress in energy and combustion science – 1981. – T. 7, № 4. – C. 229-273.
82. Oleinikov, A. D. Oxidation of cyclopentadienyl radical with molecular oxygen: A theoretical study / A.D. Oleinikov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // Combustion and Flame – 2018. – T. 191. – C. 309-319.
83. Galimova, G. R. Reaction mechanism, rate constants, and product yields for the oxidation of Cyclopentadienyl and embedded five-member ring radicals with hydroxyl / G.R. Galimova, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // Combustion and Flame – 2018. – T. 187. – C. 147-164.
84. Ghildina, A.R. Reaction mechanism, rate constants, and product yields for unimolecular and H-assisted decomposition of 2, 4-cyclopentadienone and oxidation of

- cyclopentadienyl with atomic oxygen / A.R. Ghildina, A.D. Oleinikov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // *Combustion and Flame* – 2017. - T. 183. – C. 181-193.
85. Ghildina, A. R. Quantum-Chemical Calculations of the Primary Reactions of Thermal Decomposition of Cyclopentadienone / A.R. Ghildina, A. M. Mebel, I.A. Medvedkov, V.N. Azyazov // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* – 2018. – T. 54, № 1. – C. 9-15.
86. Kim, C. H. Soot Formation and Oxidation in Laminar Flames / C.H. Kim, F. Xu, P.B. Sunderland, A.M. El-Leathy // 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, American Institute of Aeronautics and Astronautics. – 2006. – C. 1-17.
87. Zhang, Y. Experimental and Numerical Investigations of Soot Formation in Laminar Coflow Ethylene Flames Burning in O₂/N₂ and O₂/CO₂ Atmospheres at Different O₂ Mole Fractions / Y. Zhang, F. Liu, C. Lou // *Energy Fuels*. – 2018. – T. 32, № 5. – C. 6252-6263.
88. Kim, C.H. Soot surface growth and oxidation in laminar diffusion flames at pressures of 0.1–1.0 atm / C.H. Kim, A.M. El-Leathy, F. Xu, G.M. Faeth // *Combust. Flame* – 2004. – T. 136, № 1-2. – C. 191 – 207.
89. Kim, C.H. Soot surface growth and oxidation at pressures up to 8.0 atm in laminar nonpremixed and partially premixed flames / C.H. Kim, F. Xu, G.M. Faeth // *Combust. Flame* – 2008. – T. 152, № 3. – C. 301–316.
90. Galimova, G. R. Reaction mechanism, rate constants, and product yields for the oxidation of embedded five-member ring radicals with atomic oxygen / G. R. Galimova, V. N. Azyazov, D. P. Porfiriev, A. M. Mebel // *Chem. Phys.* – 2019. – T. 519. – C. 101-109.
91. Fan, H. Kinetic study on pyrolysis of psoralen / H.Fan, K.Liao, W.Hu, J.Su, Y.Tian, F.Qi, J.Cai // *China Journal of Chinese Materia Medica* – 2012. – T. 37, № 2. – C. 207-211.