

ОРИГИНАЛЬНЫЙ ПУТЬ К ФОРМИРОВАНИЮ НАФТАЛИНА: РЕАКЦИЯ ФЕНИЛЭТИНИЛЬНОГО РАДИКАЛА С ЭТИЛЕНОМ

Николаев А.^{1,2}, Аязов В.Н.^{1,2}

¹Самарский университет, Самара, Россия, nikolayev_tolya57@inbox.ru

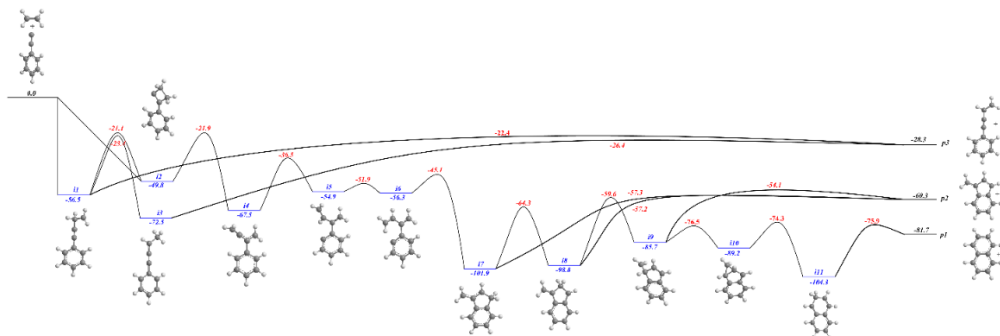
²Филиал ФИАН, Самара

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, ПАУ, горение, сажа, нафталин.

Предотвращение образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и сажи в камерах сгорания является открытым и актуальным исследованием, поскольку они представляют собой основные загрязнители, вредные для здоровья человека и окружающей среды. Для достижения этой цели необходимо детальное понимание процессов ПАУ и сажеобразования, от элементарных химических реакций, инициирующих и способствующих росту ПАУ на молекулярном уровне, до последовательного зарождения частиц сажи, их поверхностного роста и коагуляции частиц. Теория скорости газофазной реакции является ценным инструментом для раскрытия молекулярных механизмов в начале этих процессов и для разработки подробных, точных и прогнозирующих кинетических моделей, которые помогут разработать более чистые и более эффективные камеры для сгорания топлива. Эти модели также найдут применение при изучении роста ПАУ и сажи в других средах, например, в астрохимии [1].

Молекулярные механизмы роста ПАУ можно разделить на отдельные этапы: образование первого ароматического кольца (бензола или фенильного радикала), образование мельчайших двухкольцевых ПАУ (нафталина и индена) и их дальнейшее расширение до более крупных молекул ПАУ. Превращение первого кольца в двухкольцевые ПАУ посредством химических реакций с ациклическими углеводородными молекулами или радикалами имеет решающее значение для понимания общего процесса роста, поскольку расширение на одно дополнительное шести- или пятичленное кольцо может повторяться до бесконечности с образованием более крупных ПАУ. Поэтому данное исследование посвящено еще неизученной химической реакции фенилэтинильного радикала (C_8H_5 , X^2A_1) с этиленом (C_2H_4 , X^1A_{1g}), ведущей к формированию нафталина ($C_{10}H_8$, X^1A_g).

На рис. 1 изображена диаграмма поверхности потенциальной энергии (ППЭ) с каналами основных продуктов. С энтальпийной точки зрения наиболее выгодным является канал отрыва водорода, ведущий к нафталину (**p1**) или 1-метилен-1*H*-индену (**p2**), тогда как с точки зрения энтропийного фактора доминирующим будет отрыв Н от начального интермедиата **i1**, ведущий к 1-фенил-1-бутин-3-ену (**p3**) с одним шестичленным циклом в своей структуре. В зависимости от распределения температур и давлений при расчете констант скорости реакции можно будет получить детально в процентном соотношении выходы основных продуктов.



Отмечу, что реакция контролируется противостоянием двух ключевых групп близких по значению переходных состояний. К первой группе относятся *i2-i4* (-21.9 ккал/моль) с *i1-i2/i1-i3* (-21.1/-23.4 ккал/моль): процесс формирования второго кольца (пяти- или шестичленного) на первом шестичленном или отсутствие второго кольца. Ко второй группе относятся *i7-i8/i8-i9* с *i7-p2/i8-p2*: образование нафталина (шестичленное+шестичленное) или 1-метилена-1*H*-индена (шестичленное+пятичленное) как основных продуктов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках гранта № 075-15-2021-597 «Происхождение и эволюция органических молекул в нашей Галактике».

Список литературы

1. Mebel A.M., Georgievskii Y., Jasper A.W., Klippenstein S.J. Pressure Dependent Rate Constants for PAH Growth: Formation of Indene and its Conversion to Naphthalene. – Faraday Discussions. – V. 195. – 2016. – P. 637-670.

Сведения об авторах

Николаев А., в/к м.н.с. лаборатории физико-химической кинетики и центра лабораторной астрофизики СФ ФИАН, аспирант (03.06.01 «Физика и астрономия», 01.04.02 «Теоретическая физика») Самарского университета. Область научных интересов: вычислительная квантовая химия (методы квантовой физической химии), астрофизика и астрохимия, химическая кинетика, математические науки.

Азязов В.Н., в/к г.н.с., директор СФ ФИАН, д.ф.-м.н., профессор кафедры физики Самарского университета. Область научных интересов: лазерная физика, спектроскопия, химическая кинетика, горение.

AN ORIGINAL PATHWAY TO FORM NAPHTHALENE: THE REACTION OF THE PHENYLETHYNYL RADICAL WITH ETHYLENE

Nikolayev A.^{1,2}, Azyazov V.N.

¹Samara University, Samara, Russia, nikolayev_tolya57@inbox.ru

²Lebedev Physical Institute branch, Samara, Russia

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs, combustion, soot, naphthalene.

Obviating the inception of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and soot in combustion chambers is an imperative research purpose since they represent main pollutants that are detrimental to human health and the environment. Molecular mechanisms for PAH growth may conventionally be split into several stages. The first one is about the first aromatic ring formation (benzene or phenyl radical). The second step is connected to the smallest two-ring PAHs formation (naphthalene and indene). The last stage is two-ring PAH following expansion to larger PAH compounds. The transformation of the first ring into two-ring PAHs through chemical reactions with acyclic hydrocarbon species or radicals is key for comprehending and accounting for the whole growth process because the expansion by one additional six- or five-membered ring may be repeated until infinity to yield larger PAH.