

ПОДНАПРАВЛЕНИЕ ФИЗИКА И ХИМИЯ ГОРЕНИЯ

УДК 544.431

РАСКРЫТИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ФЛУОРЕНИЛА С МЕТИЛОМ

Красноухов В.С.¹, Загидуллин М.В.^{1,2}, Азязов В.Н.^{1,2}

¹СФ ФИАН, г. Самара, vkrasnoukhov@fian.smr.ru

²Самарский университет, г. Самара

Ключевые слова: флуоренил, метил, рекомбинация, ПАУ, химическая физика, горение.

В данной работе раскрыт механизм реакции флуоренила с метилом, ведущий к образованию трехкольцевых полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), таких как дибензофульвен и фенантрен. Безбарьерное присоединение радикалов метила и флуоренила рассматривалось с использованием квантовомеханических расчетов высокой точности (wB97XD/6-311G**), где находились геометрические структуры, частоты колебаний и относительные энергии реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний, вовлеченные в процесс рекомбинации.

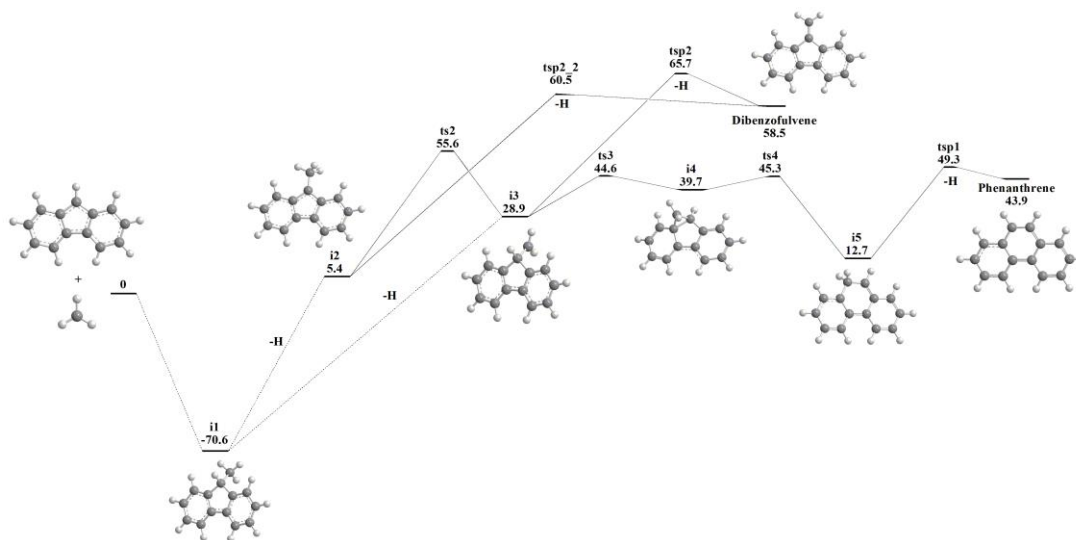


Рисунок 1 – Схема механизма реакции рекомбинации $C_{13}H_9 + CH_3$. Энергии продуктов, интермедиатов и переходных состояний были вычислены методом wB97XD/6-311G** и приведены относительно энергии исходных реагентов в ккал/моль

Предыдущие исследования [1,2] роста пятичленных колец показали, что присоединение метила является мостом в образовании более крупных ПАУ. Первоначально при взаимодействии радикалов формируется низкоэнергетический комплекс $C_{14}H_{12}$ (рис. 1), который в дальнейшем, после отрыва атома водорода, ведет к образованию изомеров i2 и i3 с относительными энергиями 7,9 и 32,0 ккал/моль, соответственно. Изомер i2 является доминирующим при рассмотрении коэффициентов ветвления, что подтверждают и предыдущее исследование [2]. В дальнейшем механизм реакции может развиваться по пути образования дибензофульвена или фенантрена. Дибензофульвален ($C_{14}H_{10}$, 58,5 ккал/моль) образуется путем отрыва атома водорода от комплексов i2 или i3 с переходными состояниями в 60,5 и 65,7 ккал/моль, соответственно. Фенантрен ($C_{14}H_{10}$, 43,9 ккал/моль) формируется вследствие последовательных изомеризаций путем роста пятичленного кольца. Результаты расчетов структур, частот колебаний и относительных энергий реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний реакции были использованы в исследовании кинетики. Расчет констант скоростей производился при использовании метода РРКМ-ОКУ. Было показано (рис. 2), что образование фенантрена преобладает при 1 атм, достигая константы скорости $\sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ при увеличении температуры до 2500 К. С увеличением давления образование дибензофульвена начинает увеличиваться вплоть до энергетической выгоды

практически на всем температурном промежутке при давлении в 100 атм. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается небольшой перевес в скорости образования дибензофульвена относительно фенантрена.

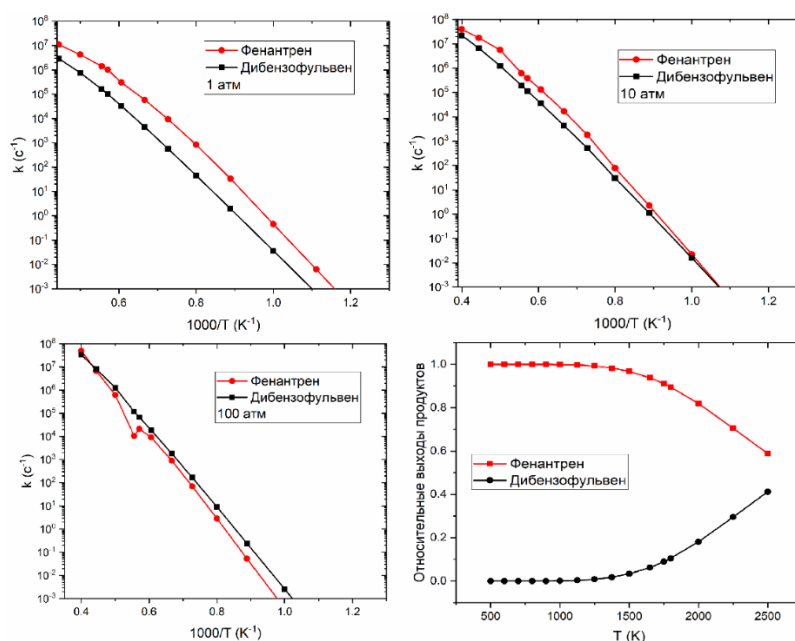


Рисунок 2 – Константы скорости для рассмотренных каналов механизма реакции $C_{13}H_9 + CH_3$ при давлениях 1, 10 и 100 атм, а также относительные выходы продуктов реакции

Список литературы

1. Sharma, S. Computed rate coefficients and product yields for $c-C_5H_5 + CH_3 \rightarrow$ products / S. Sharma, W. H. Green // J. Phys. Chem. A. – 2009. – Т. 113. – №. 31. – С. 8871-8882.
2. Krasnoukhov, V.S. Kinetics of the $CH_3 + C_5H_5$ Reaction: A Theoretical Study / V.S. Krasnoukhov, D.P. Porfiriev, I.P. Zavershinskiy, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // J. Phys. Chem. A. – 2017. – Т. 121. – №48. – С. 9191–9200.

Сведения об авторах

Красноухов В.С. – преподаватель-исследователь, в.к. м.н.с. ЛФХК СФ ФИАН. Область научных интересов: Химия горения, полициклические ароматические углеводороды, квантовая химия.

Загидуллин М.В. – д.ф.-м.н., г.н.с. ЛФХК СФ ФИАН. Область научных интересов: Химия горения, полициклические ароматические углеводороды, квантовая химия.

Азызов В.Н. – д.ф.-м.н., директор СФ ФИАН. Область научных интересов: физика, химия, астрономия, химическая инженерия, материаловедение.

REVEALING THE MECHANISM OF THE FLUORENYL WITH METHYL REACTION

Krasnoukhov V.S.¹, Zagidullin M.V.^{1,2}, Azyazov V.N.^{1,2}

¹Samara Branch of LPI, Samara, Russia, vkrasnoukhov@fian.smr.ru

²Samara University, Samara

Keywords: fluorenyl, methyl, recombination, PAH, chemical physics, combustion.

In this work, the reaction mechanism of fluorenyl with methyl leads to the formation of tricyclic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) such as dibenzofulvalene and phenanthrene was disclosed. The barrierless addition of methyl and fluorenyl radicals was examined using high precision quantum mechanical calculations (wB97XD/6-311G**) where the geometric structures, vibration frequencies and relative energies of the reactants, products, intermediates and transition states involved in the recombination process were found.