

УДК 1.3.17

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ 1-АЦЕНАФТИЛА И МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

А. А. Кузнецова<sup>1,2</sup>, Л. И. Крикунова<sup>1,2</sup>, Д. П. Порфирьев<sup>1,2</sup>, В. Н. Аязов<sup>1</sup>,  
А. М. Мебель<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, 443011 Самара,  
malina-jun@yandex.ru

<sup>2</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева, 443086 Самара

<sup>3</sup>Международный университет Флориды, Майами, Флорида 33199, США

Представлены результаты теоретического исследования реакции окисления 1-аценафтила молекулярным кислородом. Молекулярные параметры и относительные энергии получены с использованием композитной расчетной схемы G3(MP2,CC)//B3LYP/6-311G(d,p), обеспечивающей химическую точность. Значения констант скоростей и относительные выходы продуктов реакции были рассчитаны с кинетической точностью при различных условиях в рамках теории RRKM с пакетом MESS. Предложенный механизм включает в себя конкурирующие пути реакции, из которых при высокой температуре и низком давлении доминирует канал, ведущий к отрыву атомарного кислорода, а при низких температуре и давлении — канал, ведущий к отрыву моноксида углерода.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, 1-аценафтил, окисление, поверхность потенциальной энергии, константы скорости, относительные выходы.

DOI 10.15372/FGV2024.9455  
EDN BKWUIB

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальной проблемой является образование сажи и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в процессе неполного сгорания углеводородного топлива. Эти химические соединения могут нанести вред как человеку (вызывать рак, а также проблемы с дыхательной системой и сердцем), так и окружающей среде [1–4]. Сокращение нежелательных выбросов возможно при переходе к более чистым и эффективным системам сжигания топлива. Для проектирования такого оборудования необходимо применение физически обоснованных моделей, позволяющих достоверно моделировать процессы горения вплоть до молекулярного уровня. Однако в настоящее время все еще существует дефицит соответствующих данных высокой точности об энергетике и возможных механизмах реакций, а также их кинетике.

Поскольку частицы сажи состоят из ПАУ [5, 6], характеризующихся различными типами реакционных центров, которые в значительной степени определяют процессы роста и окисле-

ния, то образование и разрушение частиц сажи должны в конечном итоге зависеть от реакционных механизмов содержащихся в ней ПАУ. Действительно, в исследованиях химических взаимодействий на саже [7–10] крупные молекулы ПАУ используются как модельные молекулы. Таким образом, в кинетических исследованиях реакции с участием сажи надежно аппроксимируются реакциями для ПАУ [10].

Большой интерес среди ПАУ представляет аценафтилен, занимающий важное место в НАСА-механизме (Н abstraction C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> addition) [11] роста ПАУ. Так, начиная с нафталина, рост концентрации ПАУ по известному механизму в основном приводит к образованию аценафтилена, а не антрацена или фенантрена [11]. Позже это было экспериментально подтверждено в работе [12]. В данном эксперименте при температурах горения образование антрацена и фенантрена не наблюдалось, а основными продуктами оказались аценафтилен и пирациклен в соотношении  $95.1 \pm 1$  и  $5.1 \pm 1$  %. В работе [13] авторы объяснили полученные в [12] результаты особенностью строения краев ПАУ. Был сделан вывод, что реализация механизма НАСА в орто-положениях молекул, а также на поверхности с краями типа «кресло»

кинетически невыгодна из-за относительно высокого энергетического барьера по сравнению с другими типами краев ПАУ, что уменьшает вероятность образования нового бензольного кольца в молекуле. Также было обнаружено [14], что реакция отрыва водорода от атома углерода в пятичленном кольце аценафтилена невыгодна из-за относительно высокого энергетического барьера. Однако константы скорости последующей реакции присоединения  $C_2H_2$  к пятичленному кольцу оказались самыми высокими. Последнее обстоятельство в значительной степени подогревает интерес к исследованию реакции окисления с радикальным центром именно в пятичленном кольце при использовании аценафтилена в качестве модельной молекулы для реакции окисления сажи.

## 1. ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ

В данной работе кинетические константы определялись при помощи новейших вычислительных методов квантовой химии по расчету электронной структуры и статистических способов расчета коэффициентов ветвления, основанных на теории Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса (RRKM).

С помощью *ab initio* методов подтверждены и найдены новые критические точки поверхностей потенциальной энергии: минимумы и седла первого порядка, определяющие реагенты, переходные состояния реакций и продукты исследуемых реакций. Точность таких расчетов составляет  $4 \div 8$  кДж/моль (химическая точность) для относительных энергий реагентов, промежуточных и переходных состояний и продуктов пиролиза и соответствует геометрическим параметрам  $< 0.02$  Å и  $2^\circ$ . Погрешность значений колебательных частот лежит в пределах нескольких десятков обратных сантиметров. Метод расчета, который использовался в работе, состоит из трех этапов.

На первом этапе определение молекулярных параметров реагентов, продуктов, локальных минимумов и переходных состояний было реализовано при помощи теории функционала плотности с трехпараметрическим функционалом Бекке, корреляционным функционалом Ли — Янга — Парра B3LYP [15, 16] и базисным набором Попла 6-311G(d,p). Этим же способом были рассчитаны гармонические колебательные частоты и энергия нулевых колебаний. Связность найденных стационарных

состояний через соответствующие переходные состояния была подтверждена расчетами IRC.

Второй этап состоял в расчете значений энергии. Это необходимо, так как точность расчета энергии с использованием теории функционала плотности составляет несколько килокалорий на моль, что не позволяет говорить о химической точности. Желаемое значение  $1 \div 2$  ккал/моль связано с типичной ошибкой термохимических экспериментов, и при достижении этой величины можно говорить о реалистичных химических прогнозах.

Итоговые значения электронной энергии определялись с помощью композитной расчетной схемы G3(MP2,CC) на основе молекулярных параметров из предыдущих вычислений. Сначала методом связанных кластеров с одиночными, двойными и тройными (в рамках теории возмущений) возбуждениями CCSD(T) с базисным набором 6-311G(d,p) рассчитывалась энергия  $E[CCSD(T)/6-311G(d,p)]$ . Далее проводились расчеты по теории возмущений Мёллера — Плессета второго порядка с двумя базисными наборами: G3Large и 6-311G(d,p). Окончательное значение относительной энергии рассчитывалось по формуле

$$E[G3(MP2, CC)] = E[CCSD(T)/6-311G^{**}] + \\ + \Delta EMP2 + E(ZPE),$$

где  $\Delta EMP2 = E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}]$  — коррекция, обусловленная применением более широкого базиса;  $E(ZPE)$  — поправки на энергию нулевых колебаний. Для проведения *ab initio* расчетов электронной структуры использовались программные пакеты Gaussian 09 и Molpro 2010 [17–19].

Третий этап — непосредственный расчет констант скорости реакций. Феноменологические константы скорости, зависящие от температуры и давления, вычислялись в рамках теории RRKM с решением основного кинетического уравнения при помощи программного пакета MESS [20, 21]. Столкновительный перенос энергии в основном кинетическом уравнении описывался с использованием модели «экспоненциальный спуск» [22]. Модели жесткого ротора и гармонического осциллятора (RRHO) применялись в расчетах плотности состояний и статистических сумм для локальных минимумов и некоторых переходных состояний. Низкочастотные моды, которые представляют собой внутренние вращения, рассматривались как одномерные заторможенные роторы

при расчете статистических сумм, где соответствующие колебательные частоты были удалены.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1. Поверхность потенциальной энергии

На рис. 1 представлена основная часть поверхности потенциальной энергии для реакции между 1-аценафтилом и молекулярным кислородом в основном состоянии, полная энергия которых устанавливает нулевой уровень для всех последующих относительных значений. Реакция начинается с безбарьерного присоединения  $O_2$  к радикальному участку 1-аценафтила, что приводит к образованию 1-аценафтильного перокси-радикала (i\_01). Для установления факта отсутствия барьера были проведены расчеты частичной оптимизации на уровне B3LYP/6-311G\*\*, при котором расстояние между ближайшим атомом кислорода и

углеродом фиксировалось в пределах значений [1.257, 3.257] Å. Результаты показали, что потенциальная энергия меняется плавно и монотонно, что свидетельствует об отсутствии четко выраженного переходного состояния.

После образования перокси-радикала может трансформироваться четырьмя способами. Первый из них — потеря терминального атома кислорода, которая ведет к образованию продукта P\_1, находящегося на 26.9 ккал/моль ниже, чем исходные реагенты. Это один из наиболее выгодных каналов, что будет подтверждено кинетическими расчетами в п. 2.2.

Альтернативные пути реакции — посредством многократной изомеризации — ведут к образованию различных интермедиатов, среди которых необходимо выделить i\_04, i\_12, i\_14, а также i\_09, от которых возможен последующий отрыв монооксида углерода. Отрыв монооксида углерода от интермедиата i\_04 сопровождается преодолением барьера высотой 22.4 ккал/моль

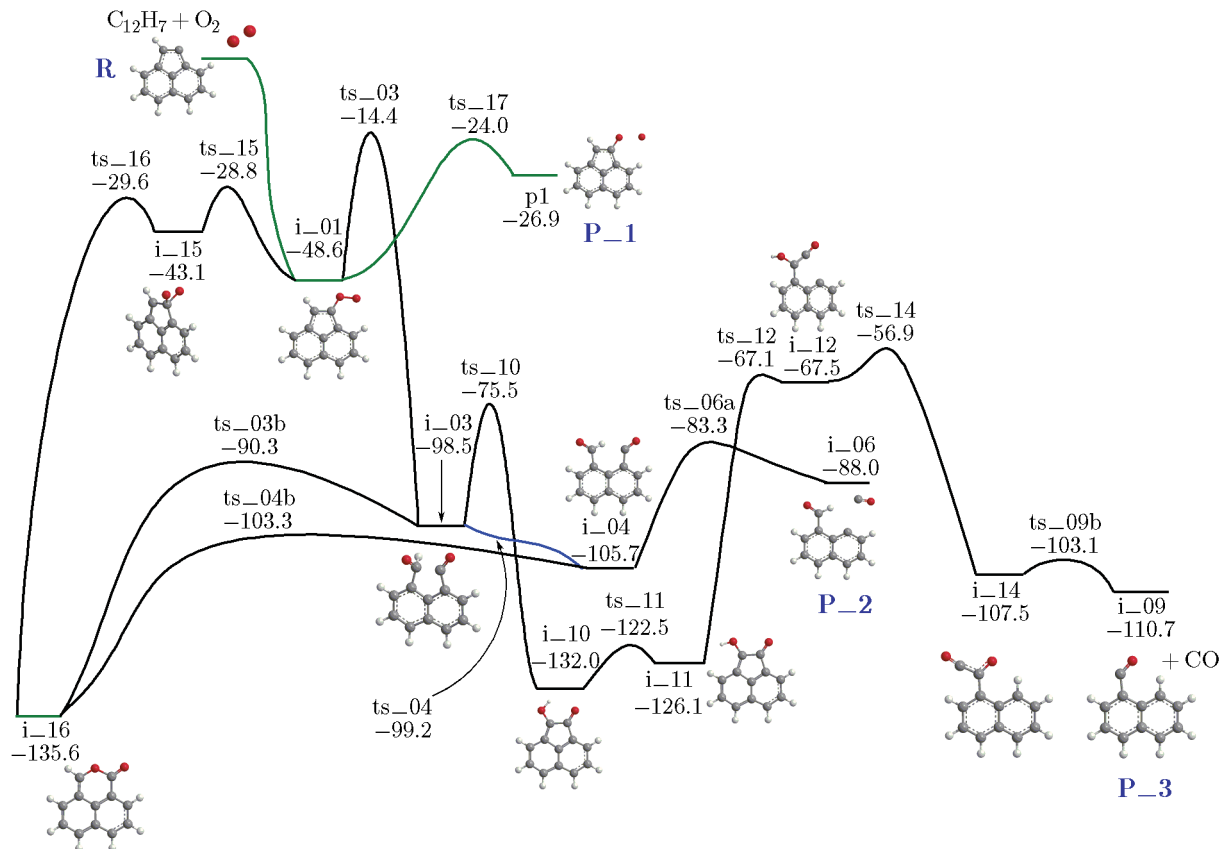


Рис. 1. Поверхность потенциальной энергии реакции окисления 1-аценафтила молекулярным кислородом

и представляется вторым наиболее энергетически выгодным путем данной реакции, что также будет подтверждено кинетическими расчетами в следующем параграфе. Отрыв СО от  $i_{14}$  ведет к образованию продукта Р\_3, находящегося на 110.7 ккал/моль ниже, чем исходные реагенты. Высота данного барьера составляет 4.4 ккал/моль.

## 2.2. Константы скорости и относительные выходы

На рис. 2 представлены константы скоростей различных каналов реакции окисления аценафтила молекулярным кислородом, рассчитанные в диапазоне температур 500 ÷ 2500 К и давлений 0.01 ÷ 100 атм.

Константа скорости образования продукта Р\_1 (рис. 2,а) демонстрирует аррениусовское поведение. При давлении 0.01 атм она увеличивается от  $1 \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с при 500 К до  $3.5 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с при 2500 К. Поведение несколько меняется с увеличением давления и приобретает более сильную зависимость от температуры. Константа скорости образования продукта Р\_2 (рис. 2,б) демонстрирует более слабую, но уже немонотонную температурную зависимость при низких давлениях (0.01 ÷ 1 атм). При 0.01 атм она меняется от  $4.5 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/с при 500 К до  $5.4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с при 2500 К. И снова при более высоких давлениях температурная зависимость оказывается более сильной.

Константа скорости образования продукта Р\_3 (рис. 2,в) наиболее сильно зависит от температуры во всем диапазоне давлений. Однако по сравнению с константами для первых двух продуктов она принимает очень малые значения. По этой причине вклад данного канала незначителен, и подробное его обсуждение не представляет интереса.

Таким образом, анализ результатов расчета констант скоростей показал, что наиболее вероятными представляются пути реакции, приводящие к образованию продуктов Р\_1 и Р\_2. Коэффициенты скорости развития реакции по этим каналам близки к значению  $10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с в диапазоне низких давлений (0.01 ÷ 0.1 атм) (см. рис. 2,а,б). В то же время константы скорости образования продукта Р\_3 на порядки меньше (в), поэтому вклад в реакцию канала образования Р\_3 оказывается незначительным.

На рис. 3 представлены результаты рас-

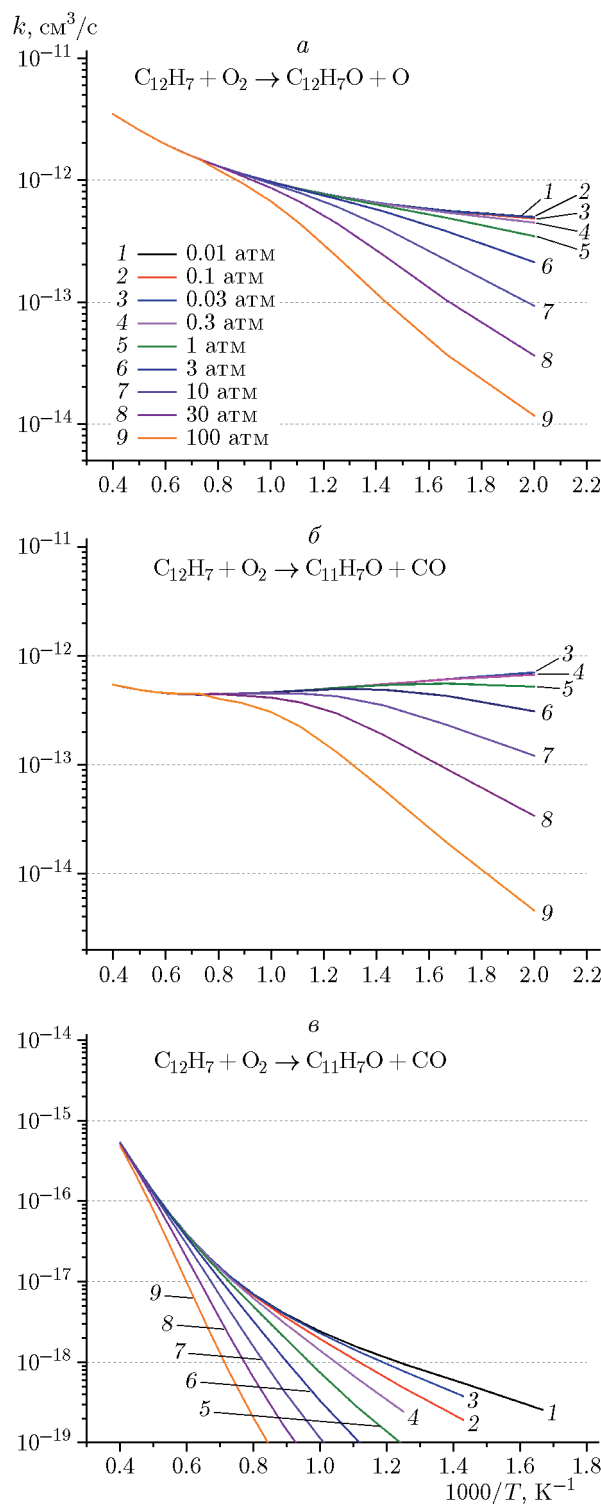


Рис. 2. Константы скоростей образования различных продуктов в реакции окисления аценафтила молекулярным кислородом:

а — образование продукта Р\_1, б — образование продукта Р\_2, в — образование продукта Р\_3

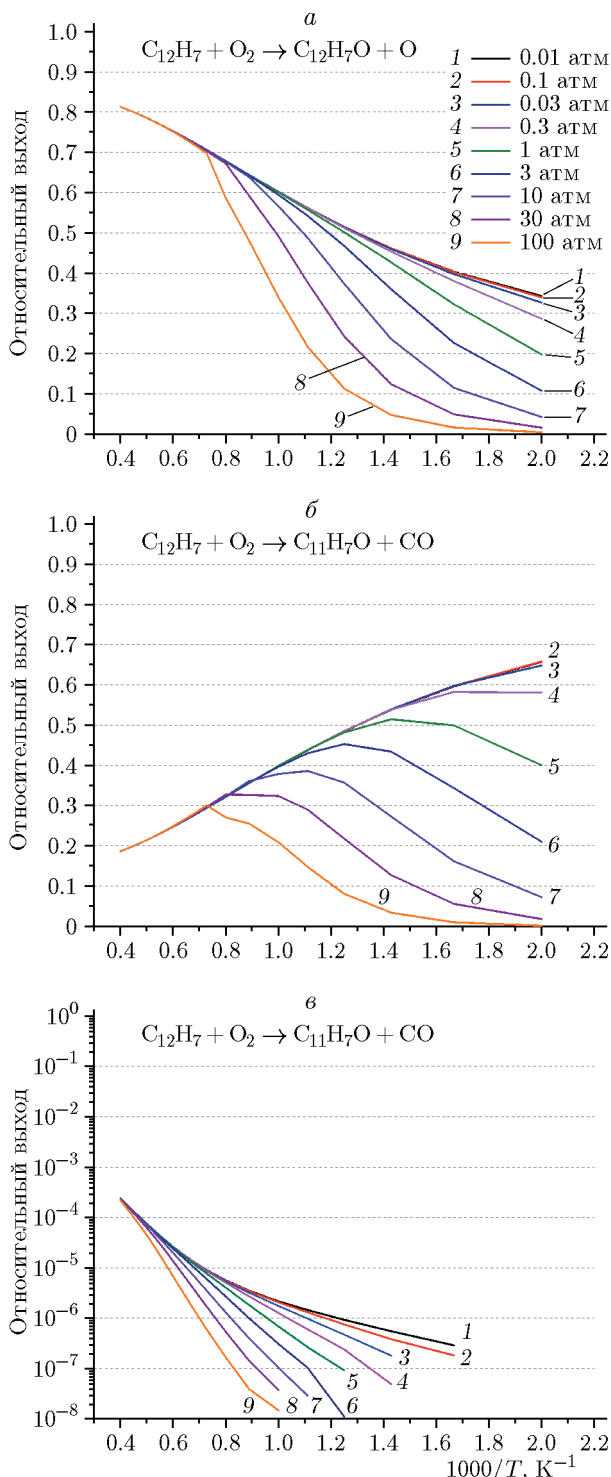


Рис. 3. Относительный выход различных продуктов в реакции окисления аценафтила молекулярным кислородом:

*a* — образование продукта  $P_1$ , *b* — образование продукта  $P_2$ , *v* — образование продукта  $P_3$

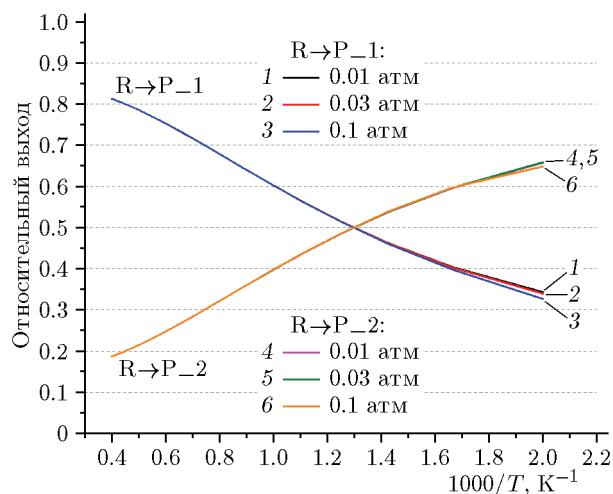


Рис. 4. Относительный выход конкурирующих продуктов в реакции окисления аценафтила молекулярным кислородом

четов относительных выходов продуктов реакции, а на рис. 4 — их зависимости для наиболее вероятных конкурирующих продуктов  $P_1$  и  $P_2$ . Конкуренцию при высокой температуре и низком давлении выигрывает отрыв атома O ( $P_1$ ), в то время как при низких температурах и давлении преобладает отрыв CO ( $P_2$ ). Данное поведение можно объяснить более низкими энергетическими требованиями для шага  $i_{01} \rightarrow ts_{15} \rightarrow i_{15}$ , чем для  $i_{01} \rightarrow ts_{17} \rightarrow P_1$ , что делает первый более вероятным при более низких температурах. В то же время влияние энтропийного фактора усиливается с ростом температуры, что приводит к выигрышу прямого отрыва атома кислорода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложен механизм окисления аценафтила молекулярным кислородом и исследована его кинетика. Построен профиль поверхности потенциальной энергии для изучаемой реакции, включающий в себя энергетически наиболее выгодные пути. Значения относительных энергий получены с химической точностью при помощи композитной схемы G3(MP2,CC)//B3LYP/6-311G(d,p). Для исследованных путей реакции рассчитаны значения констант их скоростей при различных внешних условиях в рамках теории RRKM с пакетом MESS с кинетической точностью. Наиболее энергетически выгодными оказались каналы реакции, приводящие к отрыву атома O и

отрыву СО. Показано, что при высокой температуре и низком давлении доминирует канал отрыва О (образование продукта Р\_1), а при низких температуре и давлении — канал отрыва СО (образование продукта Р\_2).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы «Происхождение и эволюция органических молекул в нашей Галактике» (грант № 075-15-2021-597).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sharma H. N., Pahalagedara L., Joshi A., Suib S. L., Mhadeshwar A. B. Experimental study of carbon black and diesel engine soot oxidation kinetics using thermogravimetric analysis // *Energy Fuels*. — 2012. — V. 26, N 9. — P. 5613–5625. — DOI: 10.1021/ef3009025.
2. Raj A., da Silva G. R., Chung S. H. Reaction mechanism for the free-edge oxidation of soot by O<sub>2</sub> // *Combust. Flame*. — 2012. — V. 159, N 11. — P. 3423–3436. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.06.004.
3. Burshaid K. I., Hamdan M. A. The reduction of soot formation from fuels using oxygenates additives // *Energy Convers. Manag.* — 2013. — V. 65. — P. 751–754. — DOI: 10.1016/j.enconman.2012.02.033.
4. Omidvarborna H., Kumar A., Kim D.-S. Recent studies on soot modeling for diesel combustion // *Renew. Sustain. Energy Rev.* — 2015. — V. 48. — P. 635–647. — DOI: 10.1016/j.rser.2015.04.019.
5. Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — V. 4, N 11. — P. 2028–2037. — DOI: 10.1039/B110045A.
6. Kislov V. V., Islamova N. I., Kolker A. M., Lin S. H., Mebel A. M. Hydrogen abstraction acetylene addition and Diels–Alder mechanisms of PAH formation: A detailed study using first principles calculations // *J. Chem. Theory Comput.* — 2005. — V. 1, N 5. — P. 908–924. — DOI: 10.1021/ct0500491.
7. Sendt K., Haynes B. S. Density functional study of the chemisorption of O<sub>2</sub> on the zigzag surface of graphite // *Combust. Flame*. — 2005. — V. 143, N 4. — P. 629–643. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2005.08.026.
8. Celnik M. S., Sander M., Raj A., West R. H., Kraft M. Modelling soot formation in a premixed flame using an aromatic-site soot model and an improved oxidation rate // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32, N 1. — P. 639–646. — DOI: 10.1016/j.proci.2008.06.062.
9. Frenklach M., Clary D. W., Gardiner W. C., Jr, Stein S. E. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene // *Symp. (Int.) Combust.* — 1985. — V. 20, N 1. — P. 887–901. — DOI: 10.1016/S0082-0784(85)80578-6.
10. Chaparala S. V., Raj A. Reaction mechanism for the oxidation of zigzag site on polycyclic aromatic hydrocarbons in soot by O<sub>2</sub> // *Combust. Flame*. — 2016. — V. 165. — P. 21–33. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.09.012.
11. Kislov V. V., Sadovnikov A. I., Mebel A. M. Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons beyond the second aromatic ring // *J. Phys. Chem. A*. — 2013. — V. 117, N 23. — P. 4794–4816. — DOI: 10.1021/jp402481y.
12. Parker D. S. N., Kaiser R. I., Bandyopadhyay B., Kostko O., Troy T. P., Ahmed M. Unexpected chemistry from the reaction of naphthyl and acetylene at combustion-like temperatures // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2015. — V. 54, N 18. — P. 5421–5424. — DOI: 10.1002/anie.201411987.
13. Liu P., Li Z., Bennett A., Lin H., Sarathy S. M., Roberts W. L. The site effect on PAHs formation in HACA-based mass growth process // *Combust. Flame*. — 2019. — V. 199. — P. 54–68. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.10.010.
14. Liu P., Li Z., Roberts W. L. Growth network of PAH with 5-membered ring: Case study with acenaphthylene molecule // *Combust. Flame*. — 2021. — V. 230. — P. 111449. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111449.
15. Kohn W., Becke A. D., Parr R. G. Density functional theory of electronic structure // *J. Phys. Chem.* — 1996. — V. 100, N 31. — P. 12974–12980. — DOI: 10.1021/jp960669l.
16. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*. — 1988. — V. 37, N 2. — P. 785. — DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
17. Dunning T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* — 1989. — V. 90, N 2. — P. 1007–1023. — DOI: 10.1063/1.456153.
18. Werner H.-J., Knowles P. J., Knizia G., Manby F. R., Schütz M. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package // *Comput. Mol. Sci.* — 2012. — V. 2, N 2. — P. 242–253. — DOI: 10.1002/wcms.82.

19. **Werner H.-J., Knowles P. J., Manby F. R., Black J. A., Doll K., Heßelmann A., Kats D., Köhn A., Korona T., Kreplin D. A., Ma Q., Miller T. F., III, Mitrushchenkov A., Peterson K. A., Polyak I., Rauhut G., Sibaev M.** The Molpro quantum chemistry package // J. Chem. Phys. — 2020. — V. 152, N 14. — 144107. — DOI: 10.1063/5.0005081.
20. **Georgievskii Yu., Klippenstein S. J.** Master Equation System Solver (MESS) [Электронный ресурс]. — URL: <http://tcg.cse.anl.gov/papr> (дата обращения: 11.10.2022).
21. **Troe J.** Theory of thermal unimolecular reactions at low-pressures. 1. Solutions of master equation // J. Chem. Phys. — 1977. — V. 66, N 11. — P. 4745–4757. — DOI: 10.1063/1.433837.
22. **Troe J.** Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. II. Strong collision rate constants. Applications // J. Chem. Phys. — 1977. — V. 66, N 11. — P. 4758–4775. — DOI: 10.1063/1.433838.

*Поступила в редакцию 01.02.2024.  
Принята к публикации 07.02.2024.*

---