

УДК 544.452.5+621.435.3

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПЕРВИЧНЫХ РЕАКЦИЙ ТЕРМОЛИЗА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОНА

А. Р. Гильдина^{1,2}, А. М. Мебель³, Я. А. Медведков¹, В. Н. Азязов^{1,2}

¹Самарский национальный исследовательский университет им. С. П. Королева, 443086 Самара
primitive23@yandex.ru

²Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, 443011 Самара, azyazov@fian.smr.ru

³Международный университет Флориды, 33199 Майами, США, mebel@fiu.edu

На основе квантово-химических расчетов с использованием метода CCSD(T)-F12/vtz-f12B установлены геометрические структуры и определены частоты колебаний и энергии реагентов, продуктов, переходных состояний в реакции распада C_5H_4O . Вычисленные энергетические барьеры для двух наиболее вероятных путей реакции пиролиза C_5H_4O , равные соответственно 96.3 и 96.5 ккал/моль, являются подтверждением того, что пиролиз протекает при высокой температуре, а наиболее вероятным является распад на винилацетилен и монооксид углерода. Показано, что образование таких продуктов, как циклобутadiен, ацетилен и пропadiенал, может быть объяснено реализацией энергетически выгодного маршрута.

Ключевые слова: горение, пиролиз, полициклические ароматические углеводороды, циклопентадиенон, винилацетилен, ацетилен, пропadiенал, реакционный путь, метод функционала плотности, метод *ab initio*.

DOI 10.15372/FGV20180102

ВВЕДЕНИЕ

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 [1–4], поскольку он служит кирпичиком в построении крупных ПАУ, частиц графена, сажи и т. д. Процесс разложения бензола начинается с реакций с радикалами O^* , OH^* , CH_3^* и H^* , сопровождающихся образованием фенил-радикала $C_6H_5^*$ [2, 5, 6], все еще имеющего шестичленную структуру. Далее, если $C_6H_5^*$ успеет вступить в реакцию с молекулярным кислородом, то следующая за этим цепь реакций приведет к переходу шестичлен-

ных 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.

В связи с этим внимание многих исследователей приковано к изучению реакции $C_6H_5^* + O_2$ [5–8]. При температурах выше 1000 К эта реакция идет с образованием колебательно-возбужденного пероксибензольного радикала $C_6H_5O_2^*$ [9], от которого затем отщепляется атом кислорода и образуется феноксильный радикал $C_6H_5O^*$ [10]. Экспериментальные исследования окисления фенил-радикала в высокотемпературном химическом реакторе показали, что среди других продуктов образуются орто-бензохинон ($C_6H_4O_2$), пара-бензохинон ($p-C_6H_4O_2$), фенол (C_6H_5OH), циклопентадиен (C_5H_6), 2,4-циклопентадиенон (C_5H_4O), винилацетилен (C_4H_4) и ацетилен (C_2H_2) [8]. Теоретические исследования предсказали образование радикала циклопентадиенила ($c-C_5H_5$) за счет отрыва CO от феноксильного радикала [11] или отрыва CO_2 от $C_6H_5O_2$ [12].

Радикал пиранила ($C_5H_5O^*$) экспериментально не был обнаружен. Однако расчет электронной структуры показал, что он формиру-

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Y26.31.0020).

© Гильдина А. Р., Мебель А. М., Медведков Я. А., Азязов В. Н., 2018.

ется и распадается в 2,4-циклопентадиенон с отщеплением атомарного водорода [8]. Пути реакции 2,4-циклопентадиенона с атомом водорода были исследованы в работах [13–15] с помощью *ab initio* квантово-химических расчетов. Среди конечных продуктов реакции предсказаны бутаденил, винилацетилен, ацетилен и пропадиенал. Еще один реакционный путь приводил к образованию акролеина и ацетилена. В работе [13] рассмотрены каналы распада, протекающие через бирадикальные структуры, которые получаются в результате прямого разрыва одинарных связей C—C в циклопентадиеноне. Бирадикальные структуры имеют многодетерминантные волновые функции, которые не описываются правильно методом функционала плотности и, следовательно, рассчитываются более сложными многоконфигурационными теоретическими методами.

Многие из путей реакции окисления $C_6H_5 \cdot + O_2$ приводят к формированию циклопентадиенона C_5H_4O . Его распад за счет миграции атомов водорода в различные положения пятичленного кольца представляет собой важный шаг в окислении углеводов, но изучен пока еще недостаточно хорошо. Цель настоящей работы — исследование пути реакции термического распада 2,4-циклопентадиенона, являющегося одним из важных продуктов окисления фенил-радикала, методами *ab initio* квантово-химических расчетов.

МЕТОД РАСЧЕТА СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГИИ РЕАГЕНТОВ, ПРОДУКТОВ, ИНТЕРМЕДИАТОВ И ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ

Для исследования продуктов пиролиза C_5H_4O и энергетически возможных путей этого процесса мы применяли неэмпирические расчеты электронной структуры. Оптимизацию геометрии различных типов структуры (реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний), участвующих в процессе распада циклопентадиенона, проводили гибридным методом функционала плотности V3LYP с базисным набором 6-311G** с использованием программного пакета Gaussian 09 [16]. Этот же подход V3LYP/6-311G** был применен для вычисления частоты колебаний и энергии нулевых колебаний. Все стационарные точки охарактеризованы как локальные минимумы или переходные состояния в соответствии с числом мнимых частот. Расчеты, вы-

полненные вдоль внутренней координаты реакции, подтвердили связь между переходными состояниями и локальными минимумами.

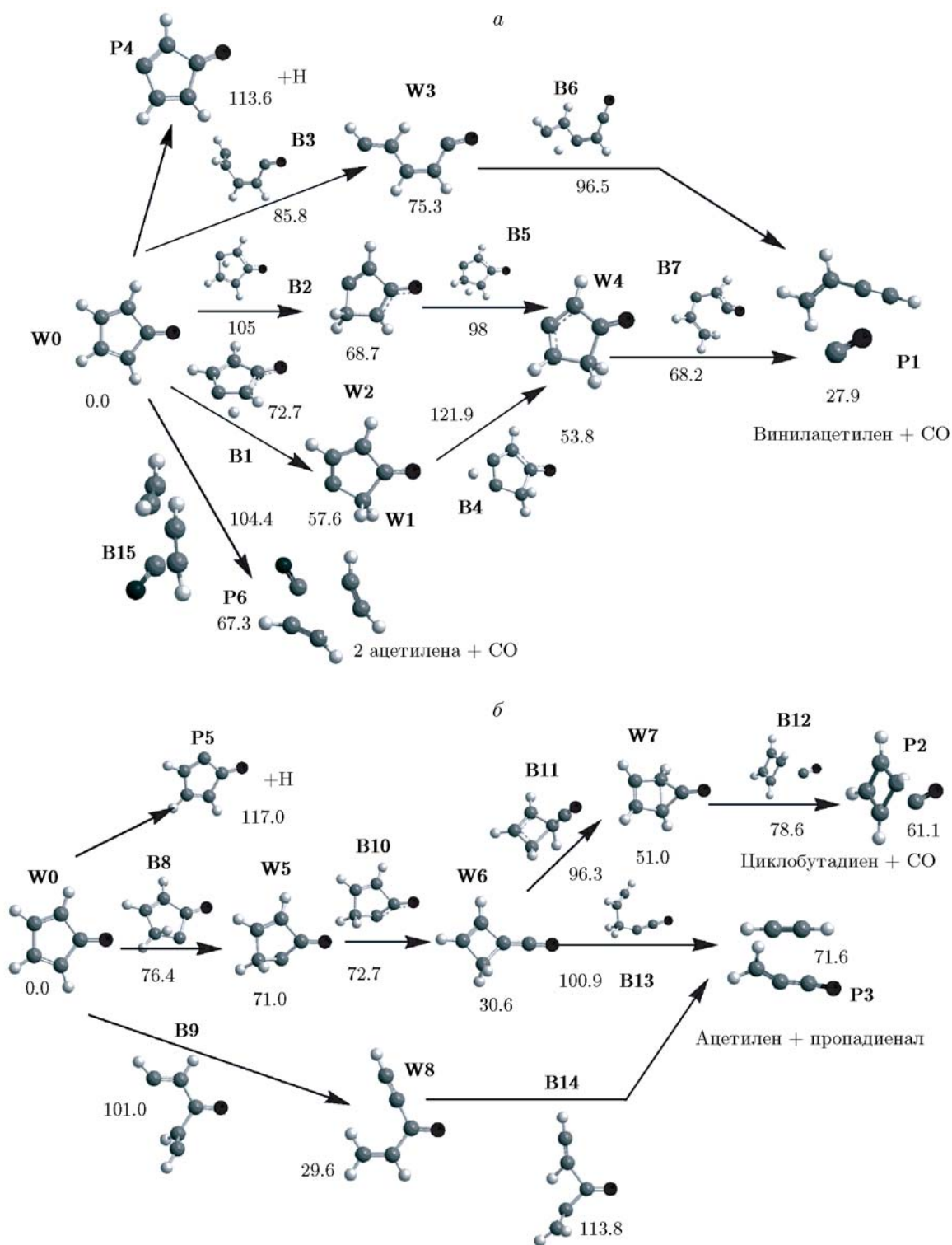
Для более полного расчета энергии геометрически оптимизированных структур использовался метод *ab initio* CCSD(T)-F12 с базисным набором vtz-f12 с применением программного пакета MOLPRO 2010 [17–20].

Энергию для цепочки реакций $W0 \rightarrow W3 \rightarrow P1$ вычисляли многодетерминантным методом теории возмущения второго порядка CASPT2. Он применяется для изучения изомеров, у которых волновые функции имеют характер синглета с открытой оболочкой и не описываются методами V3LYP и CCSD(T). Метод CASPT2 является приближением теории возмущений. В нем учитывается важная составляющая энергии — энергия корреляции, которая, несмотря на небольшой вклад, сравнима с энергиями химических связей и должна быть учтена. Этот метод основан на использовании активного конфигурационного пространства, т. е. некоторого набора верхних занятых и нижних вакантных орбиталей, участвующих в электронных переходах. В нашей работе активное пространство включало два электрона и две орбитали. После первого приближения относительные энергии переходных состояний и интермедиатов цепочки $W0$ - $W3$ - $P1$ были уточнены более точным методом CASPT2 с большим активным пространством (10,9), включающим в себя π -электроны и соответствующие им π - и π^* -орбитали в дополнение к электронным парам связи, которая рвется во время раскрывания цикла.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1 представлены реакционные пути распада C_5H_4O с оптимизированными геометриями исходного соединения ($W0$), интермедиатов ($W1$ – $W8$) и переходных ($B1$ – $B15$) состояний, а также конечных продуктов ($P1$ – $P6$). Энергии рассчитаны относительно исходного продукта методом *ab initio* CCSD(T)-F12 с базисным набором vtz-f12. Структуры найденных интермедиатов ($W1$ – $W8$) и исходного реагента ($W0$) с принятой в данной работе нумерацией атомов приведены на рис. 2. На рисунке указаны значения длины связей C—C и C—O каждого из интермедиатов и исходного реагента в реакции пиролиза C_5H_4O .

В зависимости от положения атома водорода идентифицировано несколько реакцион-

Рис. 1. Пути реакции распада C_5H_4O :

цифры — энергия продуктов, интермедиатов и переходных состояний относительно энергии исходного реагента, ккал/моль; значения энергии канала $W_0 \rightarrow W_3 \rightarrow P_1$ (85.8, 75.3 и 96.5 ккал/моль) вычислены с использованием многодетерминантного метода CASPT2

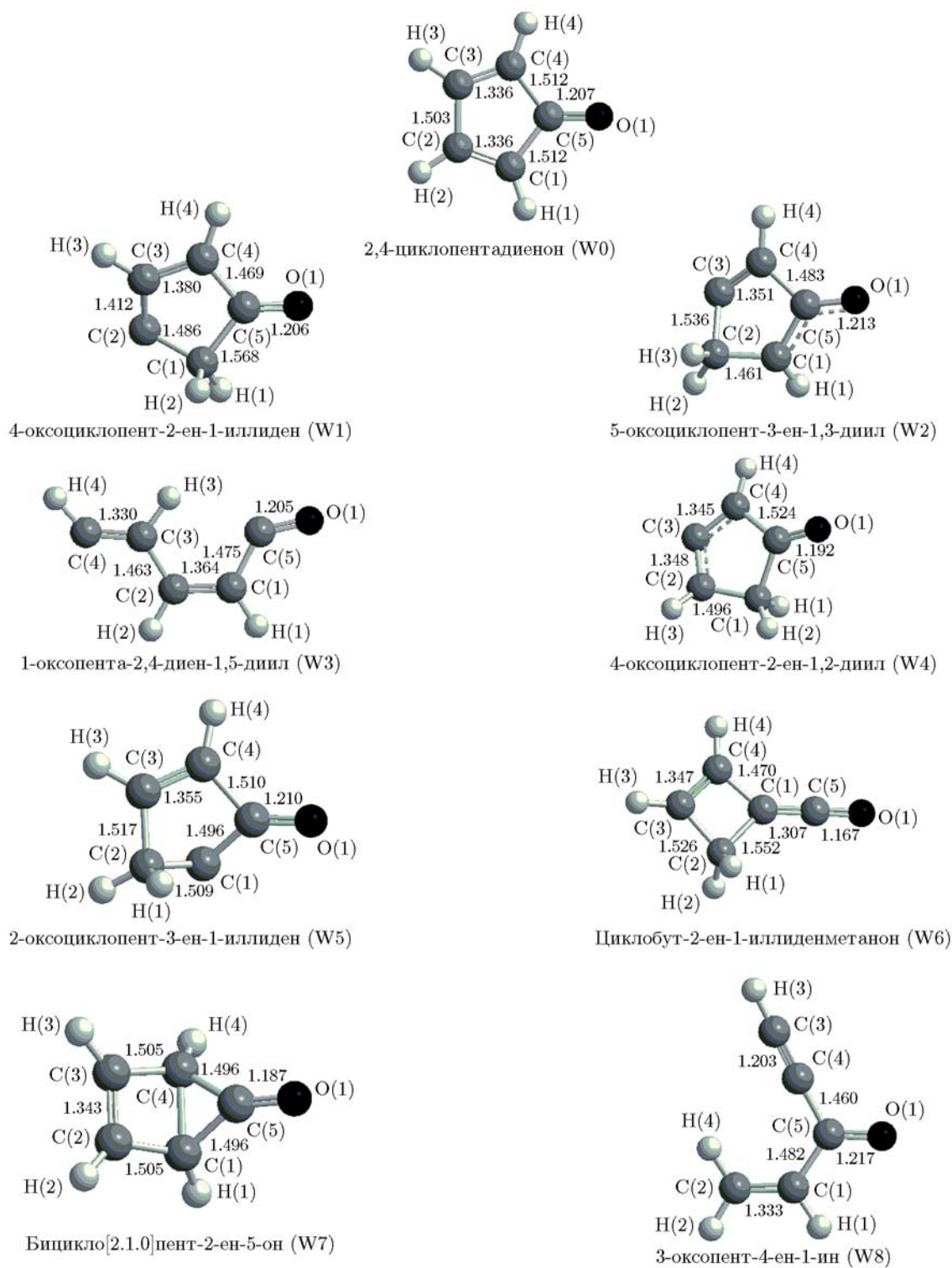


Рис. 2. Структуры интермедиатов (W1—W8) и исходного реагента (W0) в реакции термического распада C_5H_4O :

цифры при С, Н, О — нумерация атомов в соединениях; длина связей С—С и С—О дана в ангстремах

ных путей, которые ведут к образованию шести разных продуктов. К формированию винилацетилена и монооксида углерода (P1) ведут четыре реакционных пути. Первый из них ($W0 \rightarrow W1 \rightarrow W4 \rightarrow P1$) начинается сдвигом атома водорода H(2) в исходной структуре P0 в сторону соседнего атома углерода C(1) через барьер В1, равный 72.7 ккал/моль, в потенциальную яму W1, расположенную на 57.6 ккал/моль выше принятой за нуль энергии исходного реагента (см. рис. 1,а). Сдвиг атома водорода H(3) с образованием связи H(3)—C(2) сопряжен с преодолением барьера В4, равного 64.3 ккал/моль. Эта последовательность мономолекулярных преобразований приводит к образованию изомера W4 с относительной энергией на потенциальной поверхности 53.8 ккал/моль.

Изомер W4 может быть также образован отрывом H(3) от C(3) и присоединением к C(2), а затем миграцией одного из атомов водорода от C(2) к C(1). Переход из P0 в W4 осуществляется через переходные состояния В2 и В5 с относительными потенциальными энергиями 105 и 98 ккал/моль соответственно. Распад изомера W4 на винилацетилен C_4H_4 и монооксид углерода CO с суммарной относительной энергией продуктов 27.9 ккал/моль реализуется за один шаг через преодоление относительно низкого барьера В7 в 14.4 ккал/моль.

Еще один путь реакции проходит всего за один шаг через барьер В15, составляющий 104.4 ккал/моль, и ведет к образованию двух молекул ацетилена и монооксида углерода с энергией 67.3 ккал/моль (P6). Этот путь энергетически невыгоден из-за высокого активационного барьера.

Наиболее энергетически выгодный путь $W0 \rightarrow W3 \rightarrow P1$, ведущий к формированию винилацетилена и монооксида углерода, проходит через раскрытие цикла и образование изомера W3, находящегося в потенциальной яме с минимальными высотами 10.5 и 21.2 ккал/моль, отсчитываемыми соответственно от входной и выходной седловых точек. Этот путь характеризуется одним из наиболее низких значений относительного суммарного барьера — 96.5 ккал/моль (В6). Прохождение седловой точки В6 сопровождается распадом исходной структуры на винилацетилен и монооксид углерода.

Второй энергетически выгодный реакционный путь $W0 \rightarrow W5 \rightarrow W6 \rightarrow W7 \rightarrow P2$,

ведущий к образованию циклобутадиена C_4H_4 и монооксида углерода CO (P2), обусловлен миграцией атома водорода H(1) по часовой стрелке в пятичленном цикле с образованием связи H(1)—C(2)—H(2). Это преобразование осуществляется через переход седловой точки В8 и приводит к формированию промежуточной структуры W5 (энергия 71.0 ккал/моль) (см. рис. 1,б). Эта структура неустойчива, и после прохождения седловой точки В10, связанного с преодолением незначительного энергетического барьера, образуется относительно устойчивый четырехчленный изомер W6. Как видно из рис. 1,б, минимальная высота потенциальной ямы при входе в нее — 42.1 ккал/моль, а при выходе на пути формирования $C_4H_4 + CO$ она равна 66.3 ккал/моль.

Найденные в данной работе возможные пути термического распада изомера W6 на фрагменты показаны на рис. 1,б. Выгодный путь, идущий через седловую точку В11 с энергией 96.3 ккал/моль, выше энергии исходного реагента. В результате этого перехода появляется новый бициклический изомер W7, в котором атом углерода из CO-группы образует одинарные связи с двумя атомами углерода в кольце C_4 . Далее с преодолением активационного барьера В12, равного 27.6 ккал/моль относительно W7, он распадается на CO и циклобутадиен C_4H_4 с выделением энергии 17.5 ккал/моль. Хотя барьер распада циклобутадиена на две молекулы ацетилена достаточно высок (46 ккал/моль [21–23]), время его жизни при высокой температуре, присущей горению, очень короткое и циклобутадиен трудно обнаружить экспериментально [24]. В целом эту цепочку реакций можно рассматривать как наиболее вероятную вследствие низкого значения самого высокого энергетического барьера (96.3 ккал/моль) на этом реакционном пути.

Также был найден возможный одношаговый распад изомера W6, в котором происходит разрыв связи C(2)—C(4) после перехода через барьер В13. При этом образуются два продукта — ацетилен C_2H_2 и пропадиенал C_3H_2O с энергией продуктов 71.6 ккал/моль относительно исходного реагента W0. Из рассчитанных значений энергии следует, что второй путь менее вероятен, хотя формирование продуктов идет в один шаг.

Был обнаружен еще один путь формирования ацетилена и пропадиенала — через барьер В9 с энергией 101 ккал/моль относитель-

но исходного реагента P0. При этом образуется относительно стабильный нециклический изомер W8 в потенциальной яме с минимальными высотами 71.4 и 84.2 ккал/моль, отсчитываемыми соответственно от входной и выходной седловых точек. Расчет энергии показал, что этот путь энергетически невыгоден и наблюдается лишь в условиях высоких температур.

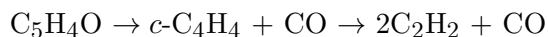
В результате безбарьерных реакций отрыва атома водорода от пятичленного кольца 2,4-циклопентадиенона C₅H₄O (см. рис. 1) формируются продукты P4 и P5 с энергиями 113.4 и 117 ккал/моль при отрыве H(3) и H(5) соответственно.

Циклические изомеры W1, W2, W4, W5 и W7 (см. рис. 2) имеют тип конформации «конверт», тогда как в четырехчленном W6 и нециклических W3 и W8 изомерах все атомы углерода находятся на одной плоскости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов структур, а также энергии реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний с учетом энергии нулевых колебаний показывают, что пиролиз C₅H₄O инициируется либо миграцией одного из атомов водорода в пятичленном кольце в разные позиции, либо через раскрытие цикла C₅H₄O через барьер с энергией 85.8 ккал/моль. Миграция атома H проходит на первом шаге через достаточно высокие барьеры 105.0, 104.4, 72.7, 101.0 и 76.4 ккал/моль, следовательно, протекает при высокой температуре.

Найденные пути распада ведут к шести каналам образования продуктов. Среди продуктов пиролиза C₅H₄O присутствуют четырехчленный циклический нестабильный углеводород — циклобутadiен C₄H₄, алифатический углеводород — винилацетилен C₄H₄, а также простейшие соединения пропadiенал C₃H₂O, монооксид углерода CO и ацетилен C₂H₂. Канал распада



с прохождением через интермедиаты W5–W7 является наиболее энергетически выгодным. Обнаружены также два безбарьерных перехода, в ходе которых идет отрыв атомов водорода с двух разных позиций бензольного кольца с энергиями 113.6 и 117 ккал/моль соответственно (см. рис. 1).

В числе продуктов окисления фенилрадикала в высокотемпературном химическом

реакторе обнаружены, в том числе, ацетилен и винилацетилен [8, 24]. Авторы работы [8] предположили, что эти простые соединения являются возможными продуктами пиролиза C₅H₄O. Результаты, представленные в нашей работе, могут служить подтверждением выдвинутой в [8] гипотезы. Изучаемый в работе процесс пиролиза приводит к фрагментации одного из пятичленных колец C₅H₄O, тем самым он прерывает некоторые цепочки реакций, ведущие к образованию ПАУ. Это дает уменьшение доли выхода канцерогенных, мутагенных и других вредных для окружающей среды побочных продуктов горения.

В будущем мы планируем дополнительно рассмотреть каналы распада, протекающие через бирадикальные структуры, предложенные в работе [13]. Расчеты, применяемые для бирадикальных структур (методом, основанным на использовании активного конфигурационного пространства), будут использованы для других каналов реакции, которые нельзя описать правильно методом функционала плотности.

Найденные в работе оптимальные геометрии структур и частоты колебаний продуктов, реагентов, интермедиатов и переходных состояний, задействованные в разложении C₅H₄O, в дальнейшем могут быть использованы для расчета констант скоростей мономолекулярных реакций, зависящих от давления и температуры, с использованием RRKM-MasterEquation [25], что позволит найти относительный выход продуктов реакции при различных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Frenklach M.** Reaction mechanism of soot formation in flames // Proc. Natl Acad. Sci. USA. — 2002. — N 4. — P. 2028–2037.
2. **Taatjes C. A., Osborn D. L., Selby T. M., Meloni G., Trevitt A. J., Epifanovsky E., Krylov A. I., Sirjean B., Dames E., Wang H.** Products of the benzene + O(³P) reaction // J. Phys. Chem. A. — 2010. — V. 9, N 114. — P. 3355–3370.
3. **Richter H., Howard J. B.** Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways // Prog. Energy Combust. Sci. — 2000. — V. 4, N 26. — P. 565–608.
4. **Старик А. М., Титова Н. С., Торохов С. А.** Кинетика окисления и горения сложных углеводородных топлив: авиационный керосин // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 4. — P. 12–30.

5. **Takamasa S., Masakazu N., Akira M.** High-temperature reactions of OH radicals with benzene and toluene // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — N 110. — P. 5081–5090.
6. **Zhang H. X., Ahonkhai S. I., Back M. H.** Rate constants for abstraction of hydrogen from benzene, toluene, and cyclopentane by methyl and ethyl radicals over the temperature range 650–770 K // *Can. J. Chem.* — 1989. — V. 67, N 10. — P. 1541–1549.
7. **Tokmakov I. V., Kim G.-S., Kislov V. V., Mebel A. M., Lin M. C.** The reaction of phenyl radical with molecular oxygen: A G₂M study of the potential energy surface // *J. Phys. Chem. A.* — 2005. — V. 109, N 27. — P. 6114–6127.
8. **Parker D. S. N., Kaiser R. I., Troy T. P., Kostko O., Ahmed M., Mebel A. M.** Toward the oxidation of the phenyl radical and prevention of PAH formation in combustion systems // *J. Phys. Chem. A.* — 2014. — V. 119, N 28. — P. 7145–7154.
9. **Baird W. M.** Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon-dna adducts and mechanism of action // *Environ. Mol. Mutagen.* — 2005. — V. 45, N 2-3. — P. 106–114.
10. **Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N.** Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles // *Science.* — 1997. — N 276. — P. 1045–1052.
11. **Richter H., Howard J. B.** Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames // *Phys. Chem.* — 2002. — N 4. — P. 2038–2055.
12. **Parker D. S. N., Zhang F., Kim Y. S., Kaiser R. I., Landera A., Kislov V. V., Mebel A. M., Tielens A. G. G.** Low temperature formation of naphthalene and its role in the synthesis of pahs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in the interstellar medium // *Proc. Natl Acad. Sci. USA.* — 2012. — V. 109, N 1. — P. 53–58.
13. **Venkat C., Brezinsky K., Glassman I.** High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons // *Proc. Combust. Inst.* — 1982. — V. 19. — P. 143–152.
14. **Ghildina A. R., Oleinikov A. D., Mebel A. M., Azyazov V. N.** Products of reaction C₅H₄O + H: quantum-chemical studies // *Nonequilibrium Processes in Physics and Chemistry.* — M.: Torus Press, 2016. — P. 50–56.
15. **Robichaud D. J., Scheer A. M., Mukarakate C., Ormond T. K., Buckingham G. T., Ellison G. B., Nimlos M. R.** Unimolecular thermal decomposition of dimethoxybenzenes // *J. Chem. Phys.* — 2014. — V. 140, iss. 23. — 234302.
16. **Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al.** Gaussian 09, Revision B.01. — Wallingford, CT; Gaussian, Inc., 2010.
17. **Werner H.-J., Knowles P. J., Lindh R., Manby F. R., Schütz M.** MOLPRO, Version 2012.1, a Package of ab Initio Programs. — Cardiff: Univ. College Cardiff Consultants Ltd., 2012. — P. 555.
18. **Scuseria G. E., Janssen C. L., Schaefer III H. F.** An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations // *J. Chem. Phys.* — 1988. — V. 89. — P. 7382.
19. **Scuseria G. E., Schaefer III H. F.** Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)? // *J. Chem. Phys.* — 1989. — V. 90. — P. 3700.
20. **Adler T. B., Knizia G., Werner H.-J.** A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation // *J. Chem. Phys.* — 2007. — V. 127. — P. 221106.
21. **Zhang M. Y., Wesdemiotis C., Marchetti M., Danis P. O., Ray J. C., Jr, Carpenter B. K., McLafferty F. W.** Characterization of four C₄H₄ molecules and cations by neutralization-reionization mass spectrometry // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1989. — V. 111, N 22. — P. 8341–8346.
22. **Wang H., Brezinsky K.** Computational study on the thermochemistry of cyclopentadiene derivatives and kinetics of cyclopentadienone thermal decomposition // *J. Phys. Chem. A.* — 1998. — V. 102, N 9. — P. 1530–1541.
23. **Mebel A. M., Kislov V. V., Kaiser R. I.** Ab initio/Rice — Ramsperger — Kassel — Marcus study of the singlet C₄H₄ potential energy surface and of the reactions of C₂(X¹Σ_g⁺) with C₄H₄(X¹A_{1g}⁺) and C(¹D) with C₃H₄ (allene and methylacetylene) // *J. Chem. Phys.* — 2006. — V. 125, N 13. — 133113.
24. **Scheer A. M., Mukarakate C., Robichaud D. J., Nimlos M. R., Ellison G. B.** Thermal decomposition mechanisms of the methoxyphenols: Formation of phenol, cyclopentadienone, vinylacetylene and acetylene // *J. Phys. Chem. A.* — 2011. — N 115. — P. 11381–11389.
25. **Georgievskii Y., Miller J. A., Burke M. P., Klippenstein S. J.** Reformulation and solution of the master equation for multiple-well chemical reactions // *J. Phys. Chem. A.* — 2013. — N 117. — P. 12146.

*Поступила в редакцию 3/II 2017 г.,
в окончательном варианте — 25/IV 2017 г.*