

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

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Самара – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» и Самарском филиале федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

**Научный руководитель:**

**Аязов Валерий Николаевич**, доктор физико-математических наук, профессор.

**Официальные оппоненты:**

**Решетов Владимир Александрович**, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тольяттинский государственный университет», профессор кафедры «Общая и теоретическая физика»;

**Князьков Денис Анатольевич**, кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук», старший научный сотрудник.

**Ведущая организация:**

федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук».

Защита состоится 6 декабря 2019 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.217.01 на базе федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, Россия, г. Самара, Молодогвардейская, д. 244, Главный корпус, аудитория 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» по адресу: <http://d21221701.samgtu.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью организации, просим направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.01 по адресу: Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.217.01, тел. (846) 242-27-76, e-mail: mtm.samgtu@mail.ru.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.217.01

Д.А. Майдан

## Общая характеристика работы

Загрязнение окружающей среды - одна из важнейших проблем современности. 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<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), сажа и т.д.). ПАУ относятся к одним из самых распространенных ВВ и к тому же являются прекурсорами еще одного сильного загрязнителя – сажи (М. Frenklach, 2018). Для развития технологии “чистого” горения необходимо понять механизмы формирования ПАУ и их разложения в процессе горения (А. Mebel, 2017). Эти механизмы включают в себя огромное количество реакций между различными молекулами и радикалами. На первом этапе образуются простейшие ПАУ, такие как бензол, нафталин, индин, фенантрен, пирен, в дальнейшем они укрупняются, образуя фуллерены, наночастицы, твердофазные частицы, включая угольную пыль, частицы графена и наконец сажу. Реакции углеводородов с простейшими ароматическими соединениями однокольцевым бензолом (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), двухкольцевыми нафталином (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) и инденилом (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>) запускают процесс образования сложных соединений ПАУ (D.S.N.Parker, 2014; L.Zhu, 2017).

В противовес им идут реакции окисления/разрушения простейших ароматических углеводородов, ведущие к замедлению скорости образования ПАУ. Процесс окисления циклических соединений протекает с множеством химических превращений в которых важную роль играют соединения содержащие пятичленные кольца цикlopентадиенон C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O, цикlopентадиенил C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, 1-Н-инден-1-он C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O, инденил C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> и т.д. Достоверная информация о детальных механизмах и кинетических константах для большинства реакций с их участием скудно представлена в литературе, что резко снижает предсказательную способность кинетических моделей горения ископаемых топлив. Проводимые в диссертационной работе исследования, являются **актуальными**, поскольку они в значительной мере пополняют базы данных для кинетических моделей горения, используемых для нахождения режимов работы энергогенерирующих установок с низкой эмиссией ПАУ.

Использование методов квантовой механики для нахождения энергий и колебательных частот соединений, участвующих в реакции, позволяют находить относительные энергии химических соединений с наивысшей достижимой на сегодняшний день точностью в пределах 1 ккал/моль. Для расчета констант скоростей используется статистический подход Райса-Рамсбергера-Касселя-Маркуса в комбинации с решением основного кинетического уравнения (RRKM-ME), позволяющий получать значения кинетических констант процессов с погрешностями сравнимыми с экспериментальными (А. W. Jasper, 2014; Y. Georgievskii, 2015). В диссертационной работе данный подход был использован для определения геометрий, колебательных частот, относительных энергий соединений, принимающих участие в пиролизе C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O и бимолекулярных реакциях

$C_5H_4O+H$  и  $C_9H_7+O_2$ ,  $C_9H_7+O$  и  $C_9H_6O+H$ , а также для нахождения зависящих от температуры и давления кинетических констант скоростей для основных каналов этих реакций.

**Степень разработанности.** На данный момент температурных зависимостей констант скоростей, для изучаемых в диссертационной работе реакций, либо не приведено в литературных источниках, либо они представлены не для всех возможных каналов, что создает сложности при построении кинетических моделей горения. Константы скорости для пиролиза  $C_5H_4O$  представлены только в пределе высокого давления (J.L.Emdee, 1992 год, H.Wang, 1998 год, A.Ristori, 2001 год), а для реакции  $C_5H_4O$  с атомарным водородом зависимости констант скоростей от давления и температуры отсутствуют. Для реакции  $C_5H_5+O$  были приведены детальные константы скорости формирования отдельных продуктов (R.G.Butler, 2009 год), но согласно с ранее опубликованными значениями (X.Zhong, 1998 год, J.L.Emdee, 1992 год) не наблюдалось. В работе (R.K.Robinson, 2011 год) константы скорости представлены в пределе высокого давления, и они увеличиваются с ростом температуры, что не характерно для безбарьерной реакции. Константы скорости для нескольких путей реакции  $C_9H_7+O_2$  определены в статье Р.П. Линдстедта (R.P.Lindstedt, 2011), но он не рассматривал формирование наиболее энергетически выгодного продукта реакции 1-Н-инден-1она  $C_9H_6O$ . Для реакции взаимодействия  $C_9H_6O+H$  на данный момент не приведены зависимости констант скоростей от температуры и давления.

**Цель.** 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 наиболее энергетически выгодных путей реакции. Показано, что канал декарболизации (циклобутадиеи + 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  $C_5H_4O+H$  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  $C_9H_6O+H$  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  $C_9H_6O+H$  будут *o*-винилфенил/стиренил  $C_8H_7$ , образующиеся посредством раскрытия пятичленного кольца  $C_9H_6O$  и отрывом CO.

**Теоретическая и практическая значимость.** Расчет зависящих от температуры и давления констант скорости и коэффициентов ветвления продуктов, представленные в данной диссертации для реакций окисления циклопентадиенона, циклопентадиенила и инденила позволяет сделать заключение об основных продуктах данных реакций, что способствует построению надежных кинетических моделей разрушения ПАУ в условиях горения. Понимание окислительных механизмов пяти- и шестичленных соединений для заданных условий ( $T=1500...2500$  K,  $p=0,04, 1, 10$  и  $100$  атм) позволит в дальнейшем находить такие режимы горения углеводородных топлив, при которых процессы образования ароматических соединений подавляются. Определение констант скорости для некоторых из неучтенных в предыдущих работах путей реакции инденила с молекулярным кислородом (формирование 1-Н-инден-1-она  $C_9H_7O$ ) способствовало принципиально новому пониманию процессов эффективного разложения инденила.

**Методология и методы исследования.** Геометрии продуктов, промежуточных соединений и переходных состояний оптимизировались на уровне теории функционала плотности (ТФП) методом B3LYP/6-311G(d,p). Для реакций пиролиза  $C_6H_5O$ ,  $C_6H_5O+H$  и  $C_5H_5+O$  относительные энергии и частоты найдены на том же уровне теории и уточнены с помощью улучшенного двухгибридного ТФП метода B2PLYPD3/6-311G(d,p). Для переходных состояний, имеющих бирадикальный характер геометрии и

частоты рассчитывались с использованием многоконфигурационной теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка CASPT2. Затем 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*.

Для реакций  $C_9H_7+O_2$ ,  $C_9H_7+O$ , а также  $C_9H_6O+H$  расчетные значения энергий полученных методом *B3LYP/6-311G(d,p)* уточнялись 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  $E[CCSD(T)/6-311G^{**}]$  – энергия, рассчитанная методом *B3LYP/6-311G(d,p)*, а затем уточненная по методу связанных кластеров *CCSD(T)-F12*, а  $\Delta E_{MP2} = E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}]$  – коррекция, обусловленная применением более широкого базиса и рассчитываемая на основе неограниченной теории возмущений Мёллера-Плессета (*UMP2*). Расчеты *ab initio* были выполнены, используя пакеты *GAUSSIAN 09* и *MOLPRO 2010*.

Зависящие от температуры константы скорости рассчитывались с использованием подхода Райса-Рамсбергера-Касселя-Маркуса в комбинации с основным кинетическим уравнением (*RRKM-ME*). Используемый подход позволяет находить значения констант скорости с «кинетической точностью» т.е. с точностью сравнимой с экспериментальной, если энергии и статистические суммы участвующих в реакциях соединений рассчитываются квантовомеханическими методами высокого уровня.

### 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 К, для давлений 0.04, 1, 10, 100 атм.

2. Бугадиенил  $C_4H_5$  и моноокись углерода  $CO$  являются основными продуктами (84-85 %) реакции  $C_5H_4O+H$ , 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  $1 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/сек и слабо зависит от давления и температуры.

3. Реакция окисления инденила  $C_9H_7$  молекулярным кислородом  $O_2$  имеет три канала продуктов: 1-Н-инден-1-она +  $OH$ , *c*- $C_6H_4CH_2CHO + CO$  и кумарин +  $H$ . Результирующая константа скорости реакции от реагентов ко всем продуктам сильно растет с температурой и превышает значение  $1 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/сек при температурах выше 2000 К и достигает значения  $6,7 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/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  $CO + C_8H_7$  (*o*-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.

**Степень достоверности и апробация работы.** Достоверность полученных в работе результатов подтверждается использованием совокупности квантовомеханических методов высокого уровня, которые позволили находить относительные энергии химических соединений с наивысшей достижимой на сегодняшний день точностью в пределах 1 ккал/моль. Применение подхода Райса-Рамсбергера-Касселя-Маркуса в комбинации с основным кинетическим уравнением (RRKM-ME), дало возможность осуществлять расчет зависимостей констант скоростей от температуры и давления с «кинетической точностью». Таким образом, достоверность полученных в работе результатов подтверждается, с одной стороны, надежностью используемых расчетных методов, и с другой стороны - удовлетворительным согласием результатов, как с экспериментальными, так и с расчетными данными полученными другими авторами.

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 статей в изданиях, рекомендованных ВАК России, а также 5 работ в сборниках трудов и тезисов докладов международных, всероссийских и региональных конференций.

**Личный вклад.** Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном личном участии.

**Связь с государственными программами.** 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 Самарского университета в рамках задачи № 4.1 «Поддержка талантливых студентов, аспирантов и стажеров».

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения. Полный объем диссертации составляет 114 страниц, включая 22 рисунка и 8 таблиц. Список литературы содержит 91 наименование.

## Основное содержание работы

Во введении выполнена постановка проблемы, определен объект исследований, проведён обзор литературы, обоснована актуальность выбранной темы, поставлена цель исследования, сформулированы задачи, которые необходимо решить для ее достижения. Изложена научная новизна, представлены основные положения, выдвигаемые на защиту, и даны сведения о практической значимости работы, а также приведен перечень подходов, обеспечивающих достоверность полученных в работе данных.

Первая глава посвящена нахождению констант скоростей и коэффициентов ветвления продуктов пиролиза циклопентадиенона  $C_5H_4O$  и реакций  $C_5H_5+O$  и  $C_5H_4O$ . Вначале приведен литературный обзор наиболее актуальных работ, посвященных изучению выше обозначенных реакций и описаны основные механизмы, приводящие к формированию 2,4-циклопентадиенона  $C_5H_4O$  и циклопентадиенила  $C_5H_5$ .

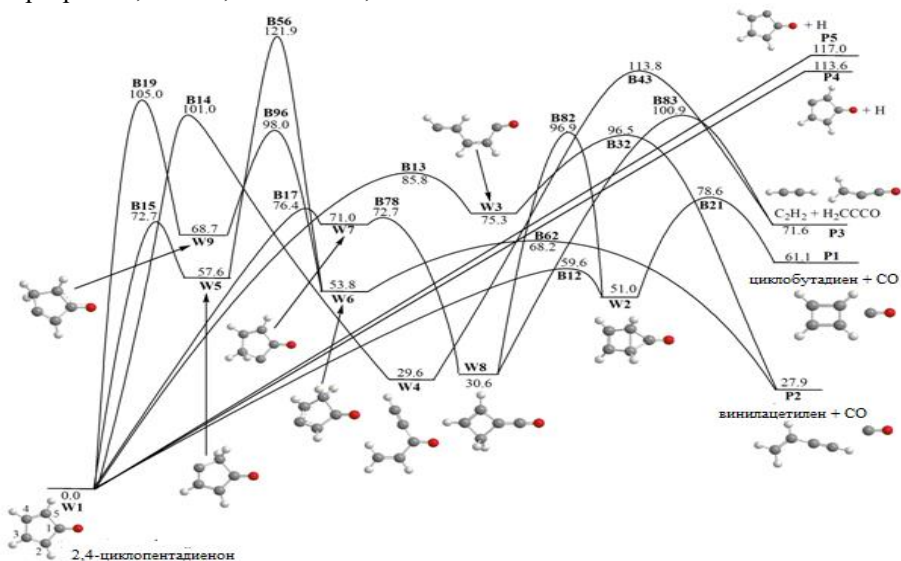
Зависящие от температуры константы скорости были рассчитаны с использованием подхода Райса-Рамсбергера-Касселя-Маркуса в комбинации с основным кинетическим уравнением (RRKM-ME) в программе MESS (Master Equation System Solver). Для оценки кинетических констант в пределе высокого давления для безбарьерного присоединения атома O к  $C_5H_5$  была использована теория переходного состояния с варьируемой координатой реакции VRC-TST.

Энергии и оптимизированные геометрии соединений, вовлеченных в пиролиз  $C_5H_4O$ , находились с использованием ТФП метода B2PLYPD3/6-311G(d,p). На рисунке 1 приведена схема поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для реакции пиролиза  $C_5H_4O$ . Каналы реакции, связанные с миграцией атома H в кольце, также были включены в общую схему ППЭ.

Бирадикальный характер имеют два пути реакции – оба начинаются раскрытием кольца C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. Энергии и частоты для этих путей рассчитывались на уровне теории CASPT2 (2,2)/aug-cc-pVDZ. В некоторых случаях с расширенным активным пространством CASPT2 (10,9)/aug-cc-pVTZ. Путь реакции W1 → B13 → W3 → B32 → P2, ведущий к образованию винилацетилена + CO (P2), содержит высокий барьер B13 в 85,3 ккал/моль. Путь реакции, инициированный расщеплением C3-C4 W1 → B14 → W4 → B43 → ацетилен C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + пропадиенал H<sub>2</sub>CCCO (P3), содержит два высоких (более 100 ккал/моль) барьера B14 и B43, следовательно, каналы бирадикального



раскрытия кольца будут неконкурентоспособны. Были изучены все три возможных сдвига атома Н в изомере W1 и последующие пути формирования продуктов. Одни из наиболее вероятных канала, ведущих к винилацетилену + CO, это W1 → B13 → W3 → B32 → H<sub>2</sub>C=CC≡CH + CO (P2) и W1 → B19 → W9 → B96 → W6 → B62 → P2, имеют критические высоты барьеров 96,5 и 105,0 ккал/моль, соответственно.

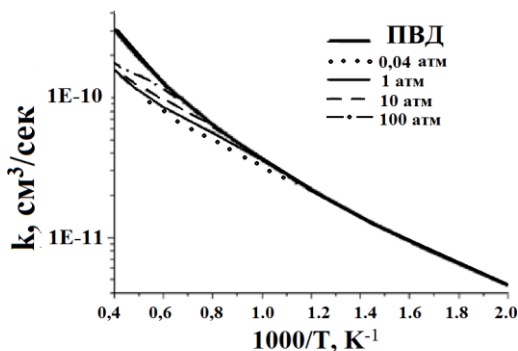


**Рисунок 1** – Схема ППЭ для мономолекулярного распада 2,4-циклопентадиенона. Все относительные энергии приведены в ккал/моль

Путь W1 → B12 → W2 → B21 → циклобутадиеп с-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> + CO (P1) является наиболее выгодным за счет меньшей высоты критического барьера (78,6 ккал/моль). RRKM-ME расчеты констант скоростей и коэффициентов ветвления продуктов подтверждают, что преобладающий реакционный канал приводит к образованию продуктов циклобутадиеп + CO через механизмы сжатия кольца/отрыва CO. Предполагается, что побочный канал распада, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O → винилацетилен + CO, составляет не более 0,2%, 1,3%, 3,5% и 7,7% к общему выходу продуктов при 0,04, 1, 10 и 100 атм, соответственно, в то время как его максимальный выход в 7,7% от общего выхода продуктов имеет место при самой высокой температуре 2500 К.

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. Серия β-распадов ведет к последовательным раскрытиям кольца соединения C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O, а затем

полученные изомеры диссоциируют либо на бутадиенил  $C_4H_5 + CO$ , либо 1-оксопроп-2-енил  $H_2CCHCO + C_2H_2$ . Реакция  $C_5H_4O + H$  будет протекать быстро, с константой скорости колеблющейся от  $4,6 \times 10^{-12}$  до  $1,8 \times 10^{-11}$   $cm^3/sec$  в интервале температур  $T = 500-2500$  К. Константа скорости для заданных значений давления и температур не будет сильно отклоняться от значений полученных в пределе высокого давления (ПВД) (рис.2). При типичных температурах горения реакция преимущественно формирует продукты  $C_4H_5 + CO$ , тогда как коэффициент ветвления для продуктов  $H_2CCHCO + C_2H_2$  не превышает 14%. При температурах ниже 1000 К стабилизация промежуточных продуктов  $C_5H_5O$  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 пиранила почти всегда образует продукты  $C_4H_5 + CO$ . В свою очередь, пиролиз гидроксциклопентадиенила в основном дает циклопентадиенон + H, причем коэффициент ветвления для продуктов  $C_4H_5 + CO$  составляет всего несколько процентов. Предполагается, что время жизни гидроксциклопентадиенильных и пиранильных радикалов, которые являются вероятными продуктами распада процесса окисления (замещенных) ароматических шестичленных колец, составляют  $\sim 1$  и  $0,2$  мкс соответственно при  $T=1500$  К и  $p=1$  атм.



**Рисунок 2** – Суммарная константа скорости для реакции  $C_5H_4O + H$ . Пунктирные, сплошные, штриховые и штрихпунктирные линии показывают константы скорости, рассчитанные для давлений в 0,04, 1, 10 и 100 атм соответственно

Суммарная константа скорости  $C_5H_5+O$  близка к  $1 \cdot 10^{-10}$   $cm^3/sec$  и не зависит от давления, а также практически не зависит от температуры. 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% циклопентадиенона + H и 2% 1-оксопроп-2-енила +  $C_2H_2$ .

**Вторая глава** посвящена определению зависящих от температуры и давления констант скоростей и коэффициентов ветвления для основных каналов продуктов реакции инденила  $C_9H_7+O_2$ . В работе был учтен канал отрыва OH, не упоминающийся в предыдущих работах, и рассчитаны константы скорости формирования 1-Н-инден-1-она. Для расчета энергий, частот и оптимизации геометрии был применен ТФП метод B3LYP/6-311G(d,p) и модифицированная схема G3(MP2,CC)//B3LYP/6-311G(d,p),

которая была описана в методологии и методах исследования. Точность значений относительных энергий, вычисленных в этих реакциях, составляет 1-2 ккал/моль. Расчет электронных структур был выполнен с использованием программ GAUSSIAN 09 и MOLPRO 2010.

После присоединения молекулы  $O_2$  к пятичленному кольцу инденила формируется изомер  $W1=C_9H_7O_2$  с преодолением низкого барьера 2,8 ккал/моль. Далее протекают мономолекулярные превращения по нескольким путям с образованием следующих основных конечных продук-

**Таблица 1.** Рассчитанные коэффициенты ветвления для бимолекулярных продуктов реакции инденил +  $O_2$ . Значения приведены для давления  $p=100$  атм

T, K	1-Н-инден-1-он+ОН, %	c- $C_6H_4CH_2CHO$ + CO, %	Кумарин + 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%

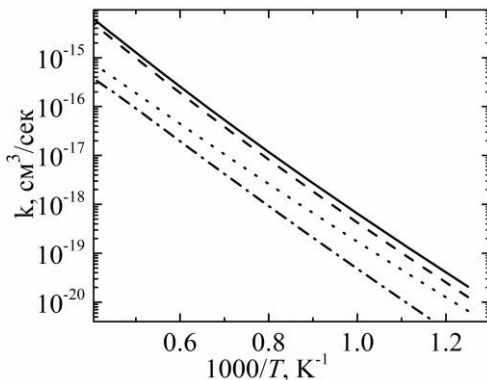
тов: а) 1-Н-инден-1-он+ОН; б) c- $C_6H_4CH_2CHO$ +CO; в) кумаин (2-Н-хромен-2-он)+Н. Также в ходе реакции может формироваться o-винилфенил радикал  $C_8H_7$ , но суммарная энергия для этого реакционного канала 67,2 ккал/моль, тогда как общая экзотермичность реакции инденил +  $O_2 \rightarrow$  c- $C_6H_4CH_2CHO$ +CO 48 ккал/моль. Еще один продукт реакции – стиренил  $C_8H_7$ , но отрыв CO требует 68,7 ккал/моль, к тому же формирование обоих продуктов  $C_8H_7$  включает большее число шагов по сравнению с каналами продуктов б) и в). Результаты расчетов кинетических констант показали, что в низкотемпературном режиме в реакции формируется в основном столкновительно стабилизированный начальный изомер W1, а в высокотемпературном режиме основной путь реакции ведет к формированию 1-Н-инден-1-она + ОН (рис.3). При низких температурах, константа скорости варьируются в пределах  $2,4 \cdot 10^{-16}$ – $1,9 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/сек и реакция несущественна в окислении радикала инденила, потому что W1 быстро (в наносекундном масштабе времени) снова распадается на начальные реагенты. При высокой температуре полная константа скорости не зависит от давления, а 1-Н-инден-

1-он + ОН - преобладающий продукт в данной реакции с коэффициентом ветвления, возрастающим от ~61% до ~80% с повышением температуры (табл.1). Продукты  $c\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CO}$  (32-12%) и кумарин + Н (7-6%) являются побочными продуктами данной реакции. Результаты расчетов позволяют сделать вывод, что  $\text{O}_2$  не является эффективным окислителем, так как константы скорости превышают значение  $1,0 \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{сек}$  только при температуре выше 2000 К.

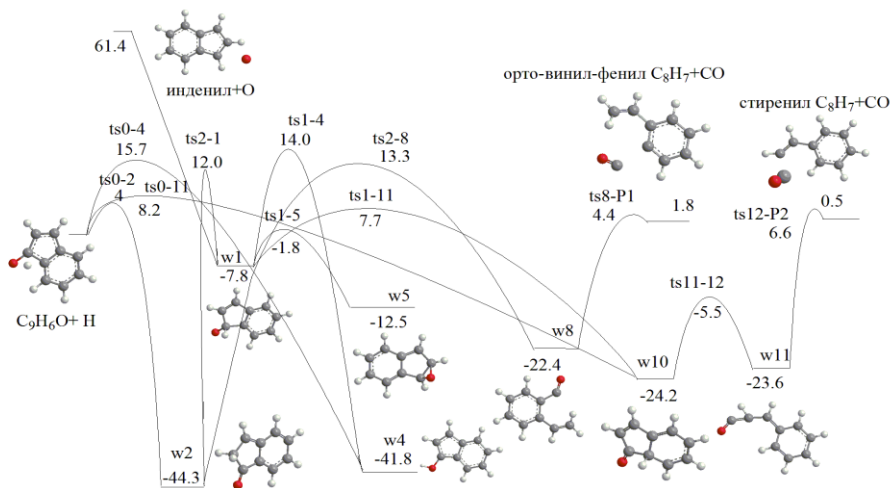
**В третьей главе** описаны основные реакционные пути для реагирующих систем 1-Н-инден-1-он+Н и реакции  $\text{C}_9\text{H}_7+\text{O}$  Энергии и колебательные частоты рассчитывались теми же квантово-механическими методами, что и для реакции инденил +  $\text{O}_2$ . Некоторые участки ППЭ, изображенные на рис. 4 являются общими для этих двух реакций. Один из общих путей ведет к образованию *o*-винилфенила через присоединение атома Н в *орто*-позицию в пятичленном кольце (W2), а затем его размыкание (W8) с отрывом СО. Другой путь ведет к стиренилу – через сдвиг атома Н в позицию С1 на общей стороне пяти- и шестичленного кольца (W10) через переходное состояние TS0-11 в 8.2 ккал/моль, а также разрыв кольца (W11) через барьер TS11-12 в 18.7 ккал/моль. Следующий реакционный шаг включает отщепление от W11 монооксида углерода СО с образованием 1-стиренила.

Анализ реакционных путей и полученных зависимостей кинетических констант показывает, что в условиях горения результирующие константы скорости от реагентов к продуктам *o*-винилфенил  $\text{C}_8\text{H}_7+\text{CO}$  и 1-стиренил  $\text{C}_8\text{H}_7+\text{CO}$  имеют значения  $k=5.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$  (для *o*-винилфенила) и  $1.0 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$  (для 1-стиренила) при  $T=2500 \text{ К}$ , соответственно. Реакционный поток с выходом на изомер W4 становится ощутимым только лишь при высоких температурах ( $T=1800...2500 \text{ К}$ ) и высоком давлении ( $p=100 \text{ атм}$ ) с характерной константой скорости  $k=2 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{сек}$ .

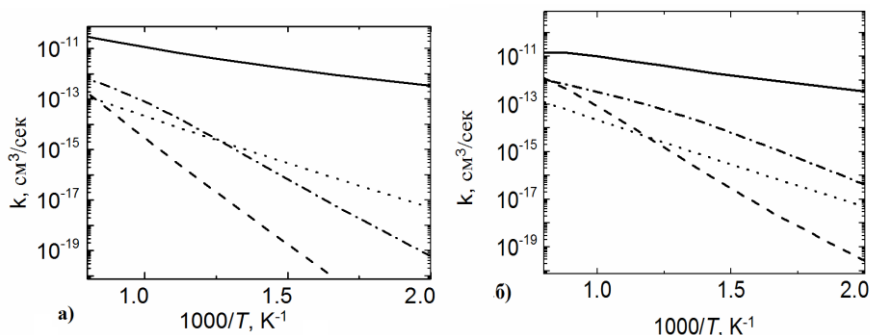
На рис. 5 представлены расчетные значения результирующих констант скоростей от реагентов к продуктам в зависимости от температуры для двух значений давлений 100 атм (а) и 1 атм (б). Рисунок иллюстрирует сильную зависимость констант от температуры и умеренную от давления



**Рисунок 3** – Кривые для температурных зависимостей констант скоростей от реагентов ко всем продуктам (сплошная) и к продуктам 1-Н-инден-1-он+ОН (пунктир),  $c\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CO}$  (точки), кумарин +Н (точка-тире)



**Рисунок 4** – Схема ППЭ для реакций  $C_9H_6O + H$  и  $C_9H_7 + O$ . Все относительные энергии приведены в ккал/моль



**Рисунок 5** - Константы скорости для основных продуктов реакции 1-Н-инден-1-ен + Н для диапазона температур  $T=500...2500$  К для *o*-винилфенила (сплошная), 1-стиренила (пунктир) и продукта W4 (штрих-пунктир): а) для давления  $p=100$  атм б) для давления  $p=1$  атм

### 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  $C_5H_4O$  с учетом бирадикального характера нескольких переходных состояний для данной реакции. Определены 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 К и давлений 0,04, 1, 10, 100 атм. Основные продукты реакции - циклобутadiен  $c-C_4H_4$  и моноокись углерода CO. Второстепенный канал распада  $C_5H_4O \rightarrow$  винилацетилен + CO, составляет не более 0,2%, 1,3%, 3,5% и 7,7% к общему суммарному выходу при 0,04, 1, 10 и 100 атм, соответственно.

2. Найдены реакционные пути для взаимодействия 2,4-циклопентадиенона с атомарным водородом и циклопентадиенила с атомарным кислородом, определены детальные и результирующие константы скоростей, а также коэффициенты ветвления для всех возможных путей данных реакций. Бугадиенил  $C_4H_5$  и моноокись углерода CO являются основными продуктами реакции  $C_3H_4O+H$ , тогда как выход канала продуктов 1-оксопроп-2-енил  $C_3H_3O + C_2H_2$  незначительный. Ожидается, что реакция  $C_5H_4O+H$  будет быстрой, с константой скорости колеблющейся от  $4,6 \times 10^{-12}$  до  $1,8 \times 10^{-1}$   $cm^3/сек$  в температурном интервале  $T = 500-2500$  К. Показано, что реакция  $C_5H_5 + O$  протекает через сильно экзотермическое и безбарьерное присоединение кислорода в пятичленное кольцо. Константа скорости безбарьерной реакции  $C_5H_5 + O$  близка к газокинетической  $1 \times 10^{-10}$   $cm^3/сек$  и слабо зависит от давления и температуры. Основными продуктами реакции являются бугадиенил + CO (90±5%).

3. Определены основные каналы реакции  $C_9H_7+O_2$  и соответствующие зависящие от температуры и давления константы скорости, коэффициенты ветвления для наиболее вероятных каналов продуктов реакции. Реакция окисления инденила  $C_9H_7$  молекулярным кислородом  $O_2$  имеет три канала продуктов: 1-Н-инден-1-он + OH,  $c-C_6H_4CH_2CHO+CO$  и кумарин + H. Результирующая константа скорости реакции от реагентов ко всем продуктам сильно растет с температурой и превышает значение  $1 \times 10^{-15}$   $cm^3/сек$  при температурах выше 2000 К, достигая значения  $6,7 \times 10^{-15}$   $cm^3/сек$  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. Получены значения энергии и оптимизированные геометрии переходных состояний, реагентов и продуктов, а также промежуточных комплексов, задействованных в реакциях  $C_9H_6O+H$  и  $C_9H_7+O$ . А также были определены зависящие от температуры и давления значения констант скоростей и коэффициентов ветвления для данных реакционных систем. Продукты *o*-винилфенил  $C_8H_7$  и стиренил  $C_8H_7$ , образующиеся в результате раскрытия 5-членного кольца  $C_9H_6O$  и отрыва CO, в ходе реакции 1-Н-инден-1-она  $C_9H_6O + H$ , являются основными продуктами при высоких температурах горения  $T=1500..2500$  К: при давлении  $p=100$  атм, и температуре  $T=2500$  К, константа скорости для *o*-винилфенила  $C_8H_7$  -  $k=5.6 \times 10^{-11}$   $cm^3/сек$  и для стиренила  $C_8H_7$  -  $1.0 \times 10^{-11}$   $cm^3/сек$ . При высоких температурах от 1800 К до 2500 К высокая константа скорости -  $2.0 \times 10^{-12}$   $cm^3/сек$  (при  $T=2500$  К) одного

из конформеров  $C_9H_7O$  – W4 свидетельствует о конкуренции данного изомера с основными продуктами реакции.

### **Основные публикации автора по теме диссертации в изданиях, входящих в перечень ВАК**

1. Гильдина, А. Р. Квантовохимические расчеты первичных реакций термолита циклопентадиенона/ А. Р. Гильдина, Я. А. Медведков, А. М. Мебель, В. Н. Аязов // Физика горения и взрыва. – 2017. – Т. 54, № 1. – С. 12 – 18.
2. Гильдина, А. Р. Поверхность потенциальной энергии окисления инденила  $C_9H_7$  / А. Р. Гильдина, А. М. Мебель, В. Н. Аязов // Краткие сообщения по физике. – 2018. – № 10. – С. 3 – 8.
3. 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. – 183. – pp. 181 – 193.
4. Ghildina, A.R. The mechanism and rate constants for oxidation of indenyl radical  $C_9H_7$  with molecular oxygen  $O_2$ : A theoretical study / A. R. Ghildina, D. P. Porfiriev, V.N. Azyazov, A. M. Mebel // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – 21. – pp. 8915 – 8924.
5. Гильдина, А. Р. Константы скорости для реакции 1-Н-инден-1-она +Н / А. Р. Гильдина, В. С. Красноухов, А. М. Мебель, В. Н. Аязов // Физическое образование в ВУЗах. – 2019. – Т. 25, № 2С. – с. 32С – 34С.
6. Красноухов, В. С. Экстремумы на поверхности потенциальной энергии реакции циклопентадиенил и инденил радикалов/ В. С. Красноухов, А. Р. Гильдина, А. М. Мебель, В. Н. Аязов // Физическое образование в ВУЗах. – 2019. – Т. 25, № 2С. – с. 231С – 233С.
7. Ghildina, A.R. Scission of the Five-Member Ring in 1-H-Inden-1-One and Indenyl in the Reactions with H and O Atoms / A.R. Ghildina, A.M. Mebel, V.N.Azyazov, D.P.Porfiriev // The journal of Physical Chemistry A – 2019. – 123. – № 27 – pp.5741 – 5752.

### **Другие публикации автора по теме диссертации**

1. Гильдина, А. Р. Расчет поверхности потенциальной энергии реакции  $C_5H_4O + H$  квантово-механическими Ab Initio методами / А. Р. Гильдина, А. М. Мебель, В. Н. Аязов // Горение и взрыв. – 2016. – Т. 9, № 2. – С. 4 – 12.
2. Ghildina, A. R. Products of reaction  $C_5H_4O+H$ : quantum-chemical studies / A. R. Ghildina, A. D. Oleinikov, V. N. Azyazov, A. M. Mebel // Nonequilibrium Processes in Physics And Chemistry. – 2016. – С. 50 – 56.
3. Гильдина, А. Р. Теоретическое исследование механизма и констант реакции распада циклопентадиенона, инициированного атомом водорода / А.

Р. Гильдина, А. М. Мебель, В. Н. Аязов // Сборник трудов конференции XIII Всероссийского молодежного конкурса-конференция научных работ по оптике и лазерной физике. – 2015. – С. 49 – 58.

4. Гильдина, А.Р. Реакция распада циклопентадиенона, инициированная атомом водорода / А. Р. Гильдина, А. Д. Олейников, А. М. Мебель, В. Н. Аязов // Материалы докладов международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития двигателестроения». – 2016. – С. 113.

5. Galimova, G.R. Oxidation of five-member rings in combustion / G. R. Galimova, A. R. Ghildina, A.D. Oleinikov, A.M. Mebel, V.N. Azyazov // International Conference on Combustion Physics and Chemistry. – 2018. – С. 27.

6. Ghildina, A.R. The rate constants calculations and the potential energy surface for indenyl  $C_9H_7 + O_2$  reaction by ab initio methods / A.R. Ghildina, A.M. Mebel, V.N. Azyazov // International Conference on Combustion Physics and Chemistry. – 2018. - С. 8.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.217.01  
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»  
(протокол № 4 от 20.09.2019 г.)

Тираж 100 экз. Заказ № \_\_\_\_.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»  
Отдел типографии и оперативной полиграфии  
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244