

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОТРЫВА ВОДОРОДА ОТ НАФТАЛИН-АЦЕНАФТИЛЕН ДИМЕРА С 5-5 E-BRIDGE МОСТИКОВОЙ СВЯЗЬЮ

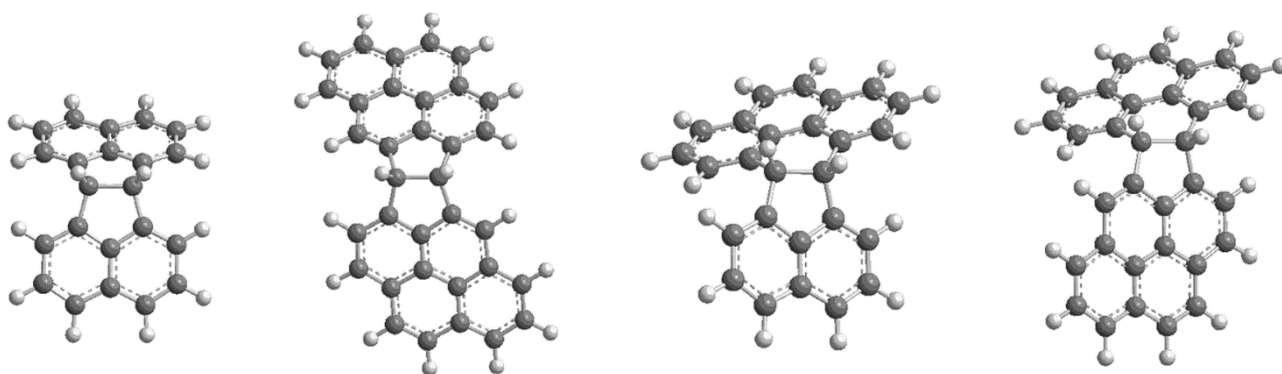
Семенихин А.С.<sup>1</sup>, Савченкова А.С.<sup>1</sup>, Четет И.В.<sup>1</sup>, Матвеев С.Г.<sup>1</sup>, Мебель А.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Самарский университет, г. Самара, [semenikhin.as@ssau.ru](mailto:semenikhin.as@ssau.ru)

<sup>2</sup>Международный университет Флориды (FIU), г. Майами

*Ключевые слова:* димеры ПАУ, нуклеация, зародыши сажи, сажеобразование, квантово-химический расчёт, скорость химической реакции, кинетический механизм горения

По мнению учёных, зарождение сажистых частиц, это наиболее значимый, и при этом слабо изученный этап в описании коптящих пламён. Одним из наиболее перспективных механизмов образования зародышей сажи считается рост за счёт димеризации молекул полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с образованием мостиковой связи (рис.1) [1]. Образование резонансно-стабилизированных димеров и аналогичные соединения активно исследуются в настоящее время, однако их стабильность к распаду, последующий рост и внедрение в действующие прогностические модели в полной мере не рассматривались.



**5-5 E-bridge**

**5-6 E-bridge**

Рис.1 – Димеры с 5-5 (слева) и 5-6 (справа) E-bridge мостиковой связью

Результаты теоретических исследований показали возможность образования димеров с «5-5 E-bridge» мостиковой связью, где ПАУ связаны общей гранью двух пятичленных циклов. При этом, скорости образования димеров из ПАУ различного размера оказались соизмеримы [2]. Однако, димеры небольших ПАУ, как нафталин или аценафтилен, менее стабильны и смогут ли они прожить достаточно долго для последующего роста неизвестно.

В связи с вышесказанным, цель данного исследования заключается в теоретическом определении скоростей первых стадий роста или распада димера нафталин-аценафтилен с 5-5 E-bridge мостиковой связью. В данной работе исследуются реакции отрыва водорода от димера другим водородом.

Теоретические высокоточные методы компьютерной химии стали доступным инструментом исследования элементарных химических реакций. Для реагентов, промежуточных стадий, переходных состояний и продуктов была рассчитана оптимизированная геометрия, составлена поверхность потенциальной энергии и рассчитаны колебательные частоты методом теории функционала плотности (DFT, density functional theory) B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) с набором базисных функций 6-311G\*\*. Значения энергий уточнялись с помощью комбинированного G3(MP2,CC) метода, точность которого для рассматриваемых структур сопоставима с экспериментальной. Полученные энергетические и молекулярные параметры были использованы для решения главного кинетического уравнения Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (RRKM-ME, Rice Ramsperger-Kassel-Marcus master

equation) с целью вычисления скоростей химических реакций для различных давлений и температур.

Полученные значения скоростей реакций представлены в виде коэффициентов модифицированного уравнения Аррениуса для дальнейшего моделирования роста или распада исследуемых димеров.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00316).

### Список литературы

1. Frenklach M., Mebel A.M. On the mechanism of soot nucleation / Phys. Chem. Chem. Phys. – 2020. – V.22. – P.5314-5331. Doi: 10.1039/D0CP00116C
2. Semenikhin A.S., Savchenkova A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Frenklach M., Mebel A.M. On the mechanism of soot nucleation. II. E-bridge formation at the PAH bay / Phys. Chem. Chem. Phys. – 2020. – V.22. – P. 17196-17204. Doi: 10.1039/D0CP02554B

### Сведения об авторах

Семенихин Александр Сергеевич, аспирант кафедры Теплотехники и тепловых двигателей. Область научных интересов: кинетическое моделирование процессов горения.

Савченкова Анна Сергеевна, к.х.н., научный сотрудник. Область научных интересов: физика и химия процессов горения.

Чечет Иван Викторович, канд. техн. наук, старший научный сотрудник. Область научных интересов: физика и химия процессов горения.

Матвеев Сергей Геннадьевич, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник. Область научных интересов: процессы горения в газотурбинных двигателях.

Мebel Александр Моисеевич, к.х.н., ведущий научный сотрудник. Область научных интересов: физика и химия процессов горения.

## **RATE CONSTANTS FOR H ABSTRACTION FROM NAPHTHALINE-ACENAPHTHYLENE DIMER WITH 5-5 E-BRIDGE BRIDGE BOND: A THEORETICAL STUDY**

Semenikhin A.S.<sup>1</sup>, Savchenkova A.S.<sup>1</sup>, Chechet I.V.<sup>1</sup>, Matveev S.G.<sup>1</sup>, Mebel A.M.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Samara National Research University, Samara, Russia, [semenikhin.as@ssau.ru](mailto:semenikhin.as@ssau.ru)

<sup>2</sup>Florida International University (FIU), Miami

*Keywords: PAH dimers, soot nucleation, quantum-chemical calculation*

The aim of this study is to theoretically determine the rates of the first stages of growth or decomposition of the naphthalene-acenaphthylene dimer with 5-5 E-bridge bond.