

УДК 53.01

ОКИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ПИРЕНА $C_{16}H_{10}$ ГИДРОКСИЛОМ ОН

Галимова Г.Р., Самарский университет, г. Самара, gagara.sam@mail.ru

Мебель А.М., Самарский университет, г. Самара;

Florida International University, Miami, mebela@fiu.edu

Аязов В.Н., Самарский университет, г. Самара;

СФ Физического института имени П.Н. Лебедева РАН azyazov@rambler.ru

Актуальной проблемой использования органических видов топлива является образование сажи при горении. Частицы сажи являются агрегатами полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [1]. Экспериментально установлено, что радикал ОН является одним из основных окислителей сажи. Современные модели образования сажи, как правило, описывают окисление сажи как результат столкновения ОН с поверхностью сажи. Механизм окисления сажи до конца не изучен. Ясно, что к уменьшению размеров сажи ведут реакции окисления, продуктом которых является моно оксид углерода СО.

Мы применили неэмпирические расчеты электронной структуры для исследования возможных продуктов реакции $C_{16}H_9 + OH$, и энергетически возможных путей для этой реакции. Геометрия различных молекулярных структур (реагентов, продуктов, промежуточных и переходных состояний), участвующих в реакциях $C_{16}H_9 + OH$ были оптимизированы с использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-311G**. Тот же B3LYP/6-311G** подход был использован для вычисления частот колебаний и энергий нулевых колебаний (ZPE). Затем мы применили метод G3(MP2,CC)//B3LYP [2] в исходной Gaussian 3 (G3) схеме для уточнения энергий в стационарных точках. B3LYP и MP2 расчеты были выполнены с использованием программных пакетов Gaussian 09 [3], в то время как программный пакет MOLPRO 2010 [4] был использован для уточнения энергий по методу спаренных кластеров.

На рис. 1 приведены возможные пути реакции при взаимодействии радикала пирена с гидроксилом ОН. Номером 0 обозначена начальная структура молекулы пирена. Далее происходил отрыв атома водорода 1 и взаимодействие с гидроксилом. За относительный ноль была принят комплекс $C_{16}H_9 + OH$ (номер 1 на рис. 1). Номером 2 обозначена структура $C_{16}H_9OH$, от которой наблюдается 5 возможных каналов реакции: $2 \rightarrow 5$, $2 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 7$ и $2 \rightarrow 23$.

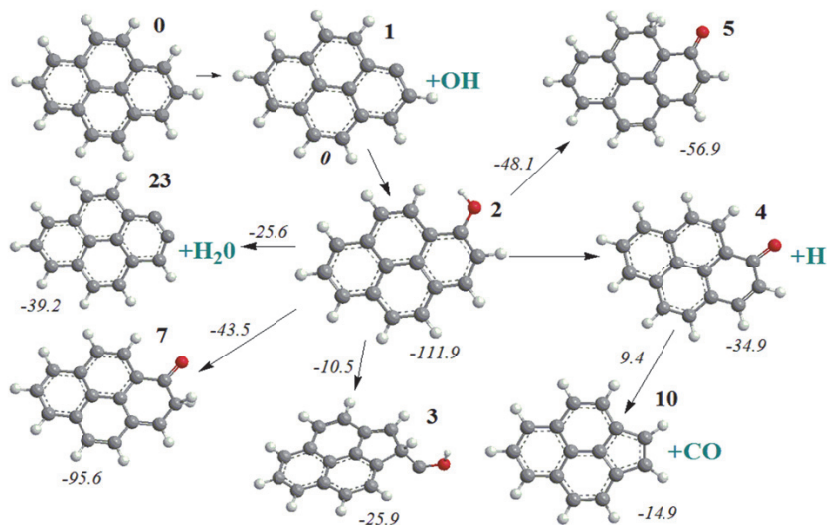


Рис. 1. Возможные пути реакции $C_9H_{10} + OH$. Относительная энергия реагентов, продуктов, переходных и промежуточных состояний выделена курсивом (ккал/моль)

На рис. 2 показаны пути реакции, идущие от структуры с номером 2. Цепочки реакций $2 \rightarrow 4 \rightarrow 32 \rightarrow 31 \rightarrow 33$ ($2 \rightarrow 4 \rightarrow 31 \rightarrow 33$), $2 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 29$ и $2 \rightarrow 5 \rightarrow 25 \rightarrow 26$ заканчиваются структурами 33, 29 и 26, соответственно, от которых в конечном итоге отсоединяется оксид углерода CO. Следует отметить, что ветвление $2 \rightarrow 4$ является безбарьерным, однако для достижения структуры 4 из структуры 2 необходимы затраты энергии в 77.0 ккал/моль. Для образования структуры 32 необходимо преодоление барьера в 79.0 ккал/моль. Это делает ветвление $2 \rightarrow 4 \rightarrow 32 \rightarrow 31 \rightarrow 33$ маловероятным. То же самое можно наблюдать и в пути $2 \rightarrow 4 \rightarrow 31 \rightarrow 33$ при переходе $4 \rightarrow 31$, барьер на этом пути составляет 82.9 ккал/моль. Структура 5 образуется после преодоления активационного барьера в 63.8 ккал/моль. Ветвление $5 \rightarrow 6$ и $5 \rightarrow 25$ имеют барьер в 6.0 и 50.2 ккал/моль соответственно. Можно сделать вывод, что структура 6 более достижима, чем структура 25. Однако образование молекулы 29 имеет энергетический барьер в 108.0 ккал/моль, что делает образование структуры 29 маловероятным, а значит канал $5 \rightarrow 25 \rightarrow 26$ более выгодным.

В результате были рассмотрены возможные пути реакции $C_{16}H_9 + OH$, найдены оптимальные геометрии структур и получены относительные энергии всех исследуемых соединений. Было исследовано пять раз-

личных каналов реакции. Анализ расчетных результатов показал, что два пути не привели к выделению моно-оксида углерода CO в связи с отсоединением молекулы воды H₂O и сложностью полученных структур. Были найдены пути, ведущие к образованию молекулы CO.

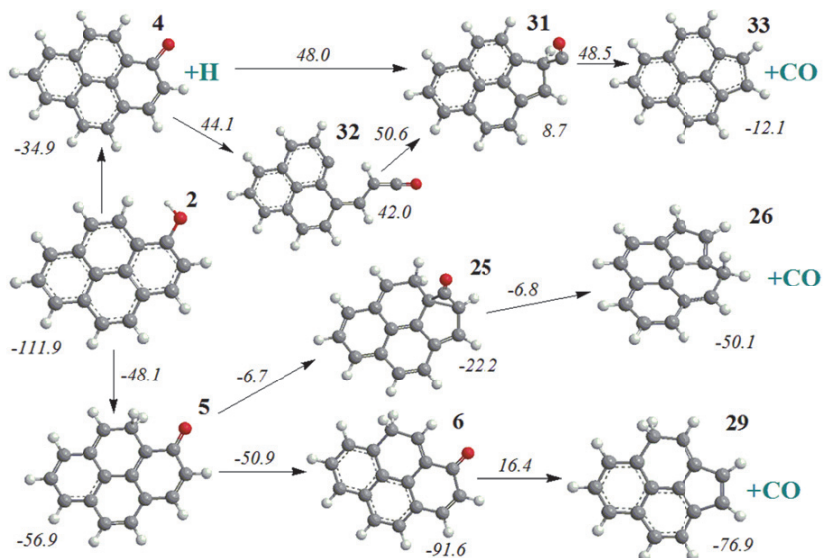


Рис. 2. Возможные пути реакции C₉H₁₀ + OH.
Относительная энергия реагентов, продуктов, переходных и промежуточных состояний выделена курсивом (ккал/моль)

Список литературы

1. 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. 26, 565 (2000).
2. Baboul A.G., Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-3 Theory Using Density Functional Geometries and ZeroPoint Energies // J. Chem. Phys. 110, 7650 (1999).
3. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., et al. Gaussian 09, revision B.01. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (2010).
4. Werner H.-J., Knowles P. J., Lindh R., Manby F.R., Schütz M. et al. MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs (2015).