

На правах рукописи

Красноухов Владислав Сергеевич

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ
СН+SiH₄/GeH₄, C₇H₇+C₃H₃/C₇H₇, C₅H₅+CH₃/C₉H₇
В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Самара – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

Научный руководитель:

Загидуллин Марсель Вакифович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Шайкин Александр Петрович, доктор технических наук, профессор, советник при ректорате федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет»

Киселев Виталий Георгиевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится: «06» декабря 2024 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.377.01 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, аудитория 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» и на сайте <https://d24237701.samgtu.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять, по адресу: Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Самарский государственный технический университет, Главный корпус, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.377.01, тел. (846) 242-27-76, e-mail: mtm.samgtu@mail.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.377.01,
кандидат технических наук, доцент

Д.А. Майдан

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Реакции элементов подгруппы углерода всегда являлись предметом глубокого изучения в органической и неорганической химии экстремальных состояний, что связано с наличием у них сильных ковалентных связей, а как следствие и высоких температур плавления и кипения. Взаимодействие водорода с углеродом образует широкий спектр углеводородных соединений, являющихся фундаментальной основой органической химии. Углеводороды аккумулированы в основном в различных типах ископаемых топлив и служат в качестве источника энергии, выделяющейся в процессе их сжигания. Кроме того, углеводородные соединения присутствуют на различных космических объектах: астероиды, кометы, планеты, области звездообразования и т.д. (L. Zhao, 2018). Механизмы и скорости протекания реакций углеводородов остаются плохо изученными, в особенности те, которые протекают в экстремальных условиях (высокие температуры и высокие давления в условиях горения или сверхнизкие температуры и давления в условиях межзвездного газа) (M. Frenklach, 2002, R. I. Kaiser, 2015).

Во многих лабораториях мира проводятся исследования механизмов и кинетики реакций роста полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), таких как бензол, бензил и инденил в более крупные ПАУ, нацеленные на получение детальной информации о механизмах реакций, энергетике реакционных каналов, кинетических константах, которые ранее не были получены или были неполными, что сильно усложняло понимание кинетики ПАУ и сажи в горении (A. M. Mebel, 2016). Экспериментальное исследование реакций роста ПАУ является затруднительным в связи со сложностями воспроизведения условий их протекания ($T \geq 1500$ K). Как правило, механизмы реакций ПАУ включают в себя несколько реакционных путей, проходящих через множество промежуточных и переходных состояний (локальные экстремумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции). Только незначительная часть промежуточных комплексов поддается экспериментальному изучению. В последние десятилетия наблюдается существенный прогресс в развитии квантовомеханических расчетных методов, позволяющих находить структуры и относительные энергии промежуточных и переходных комплексов, что дало исследователям мощный инструмент для раскрытия механизмов протекания сложных реакций и для нахождения кинетических констант. Использование данного теоретического подхода к изучению кинетики реакций приближает ученых к пониманию формирования ПАУ и образующейся из них сажи, которые являются канцерогенами и загрязняют окружающую среду. Известно, что ПАУ, состоящие из множества пяти- и шестичленных колец, выдерживают

высокие температуры, присущие экстремальным условиям, и присутствуют, например, в горении и околозвездных областях. Практически неизученные такие важные реакции однокольцевых ПАУ: $C_7H_7 + C_3H_3/C_7H_7$, $C_5H_5 + CH_3/C_9H_7$ ведут к формированию двух- и трехкольцевых ПАУ.

Также из широкого класса соединений водорода с другими элементами выделяются структуры с атомами углеродной группы. Они образуют ковалентные соединения с водородом – тетрагидриды (XH_4 , где X – элемент подгруппы углерода: C, Si, Ge, Sn, Pb, Fl). Присутствие метана как на Земле, так и на космических объектах ведет к образованию CH радикала, который при взаимодействии с молекулами XH_4 формирует X-органические соединения. Такие структуры являются перспективными как в промышленности ввиду высокой термостойкости, светостойкости, морозостойкости, так и в биохимии, где на основе таких соединений могут производиться биологически активные соединения.

Исследование реакций взаимодействия простейших углеводородных радикалов с силаном и германом позволит больше узнать о реакционных способностях полуметаллов, что будет востребовано в микроэлектронике (R. Botha, 2008, H. Jamali, 2020). Данные о механизмах и кинетике реакций тетрагидридов в экстремальных условиях были не полны или отсутствовали вовсе, поэтому изучение реакций $CH + SiH_4/GeH_4$ в экстремальных условиях ведет к лучшему пониманию реакционной способности изовалентных систем и современных концепций химической связи.

Таким образом, разработка механизмов и кинетики реакций $CH+SiH_4/GeH_4$, $C_7H_7+C_3H_3/C_7H_7$, $C_5H_5+CH_3/C_9H_7$ в экстремальных условиях является **актуальной** задачей для химической физики, а описанные в работе механизмы с зависимостями констант скоростей и коэффициентов ветвления продуктов реакций от температуры и давления войдут в базы данных кинетических констант для горения и будут привлекаться для описания эволюции органических соединений в различных космических объектах от областей звездообразований до оболочек звезд асимптотической ветви гигантов.

Цель работы

Раскрытие механизмов реакций соединений водорода с элементами подгруппы углерода $CH + SiH_4/GeH_4$, $C_7H_7 + C_3H_3/C_7H_7$, $C_5H_5 + CH_3/C_9H_7$ с использованием неэмпирических квантово-механических расчетных методов высокого уровня и точности, а также определение кинетических констант для данных реакций в экстремальных условиях с применением теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса, дополненной основным кинетическим уравнением, учитывающей динамику

перераспределения выделяемой в химических преобразованиях энергии (РРКМ-ОКУ).

Основные задачи

1. Определение реакционных путей и коэффициентов ветвлений продуктов для взаимодействий метин радикала (СН) с силаном (SiH₄) и германом (GeH₄).

2. Разработка механизмов образования моноциклических и двуциклических соединений (метиленинданилы, метилениндены и нафталин) при взаимодействии бензила (С₇Н₇) и пропаргила (С₃Н₃). Нахождение зависящих от температур и давлений кинетических констант.

3. Определение относительного выхода бензола в реакции циклопентадиенила (С₅Н₅) и метила (СН₃) при типичных условиях горения.

4. Раскрытие механизма реакции циклопентадиенила (С₅Н₅) и инденила (С₉Н₇), а также вычисление результирующих констант скоростей для реакционных каналов, ведущих к образованию трехкольцевых продуктов.

Научная новизна

1. Впервые исследован механизм реакции метин радикала с тетрагидридами германия и кремния в условиях однократных столкновений. Найдены геометрические и энергетические характеристики промежуточных и переходных состояний на диаграмме поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции. Определены основные бимолекулярные продукты реакции и их относительные выходы.

2. Разработана модель реакции бензила (С₇Н₇) с пропаргилем (С₃Н₃). Определены реакционные каналы, ведущие к образованию основных моноциклических и двуциклических продуктов в экстремальных условиях.

3. Выявлен механизм реакции циклопентадиенила (С₅Н₅) и метила (СН₃). Вычислены относительные энергии молекулярных структур и построена диаграмма ППЭ, включающая в себя различные реакционные пути образования бензола и фульвена.

4. Предложен новый механизм роста ПАУ в реакции С₅Н₅+С₉Н₇. Вычислены константы скорости и рассчитаны процентные выходы продуктов. Определены наиболее вероятные реакционные каналы образования трехкольцевых ПАУ при температурах горения.

Теоретическая и практическая ценность

Результаты, полученные в настоящей диссертационной работе, будут использованы для пополнения баз данных кинетических констант реакций в экстремальных условиях. Подробные механизмы реакций, вычисленные константы скоростей и полученные процентные выходы на продукты востребованы в химической физике, разработчиками камер сгорания энергетических установок и в астрофизических моделях,

описывающих эволюцию органических соединений на различных космических объектах.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (физико-математические науки) по пунктам 1, 5 и 6:

1. Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений.

5. Поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; методы динамических траекторий и статические теории реакций; туннельные эффекты в химической динамике; превращение энергии в элементарных процессах и химические лазеры; химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; когерентные процессы в химии, когерентная химия – квантовая и классическая; спиновая динамика и спиновая химия; фемтохимия; спектроскопия и химия одиночных молекул и кластеров; экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики.

6. Строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций; химические механизмы и физика каталитических процессов; динамика, структура и спектроскопия каталитически активных поверхностей.

Положения, выносимые на защиту

1. Структуры, колебательные частоты и относительные энергии реагентов, продуктов, промежуточных и переходных состояний, задействованных в бимолекулярных реакциях метин радикала (CH) с силаном (SiH₄) и германом (GeH₄), а также коэффициенты ветвления для продуктов реакций. Образующиеся в реакциях начальные промежуточные комплексы CH₂-SiH₃/GeH₃ распадаются преимущественно с образованием силена (H₂SiCH₂) и метилгермилена (HGeCH₃).

2. Безбарьерное присоединение радикалов бензила (C₇H₇) и пропаргила (C₃H₃) сопровождается образованием двух начальных комплексов (C₁₀H₁₀) с энергиями 67,6 и 68,6 ккал/моль, которые при давлениях $p \geq 1$ атм и низких температурах стабилизируются. Начиная с температуры 1700 К растут вклады реакционных каналов, ведущих к

образованию бимолекулярных моноциклических (9-97%) и двуциклических продуктов, преимущественно метиленинданилов (1-3%). В оболочках звезд асимптотической ветви гигантов константы скорости образования метиленинданилов растут при уменьшении температуры с $10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ($T \approx 2500 \text{ K}$) до $10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ($T \approx 700 \text{ K}$), что указывает на ослабление стабилизации начальных комплексов при пониженных давлениях ($p \ll 1 \text{ Торр}$).

3. Выход бензола в реакции циклопентадиенила (C_5H_5) с метил радикалом (CH_3) при типичных температурных условиях горения (1000-2000 K) составляет более 60% при давлении 0,01 атм и падает с ростом давления до 10% при 100 атм.

4. Реакция радикалов инденила (C_9H_7) и циклопентадиенила (C_5H_5) образует столкновительный комплекс ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}$), от которого реакционные пути ведут к четырем трехкольцевым изомерам ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$): фенантрону, бензофульвалену, бензоазулену и антрацену, с преобладающими относительными выходами фенантрена (55-99%) при температурах $T \leq 750 \text{ K}$ и бензофульвалена (95-99%) при типичных температурах горения ($T \approx 1000\text{-}2500 \text{ K}$).

Достоверность

Надежность полученных в работе результатов расчетов геометрий и относительных энергий реагентов, промежуточных и переходных комплексов, а также продуктов подтверждается применением апробированных многими исследователями квантово-механических теоретических методов, с наилучшей на сегодня точностью: с ошибкой на уровне $< 0,02 \text{ \AA}$ и 2 градусов для геометрических параметров и энергий в 1-2 ккал/моль. Погрешность значений колебательных частот находится в границах 30-40 см^{-1} . Расчеты констант скорости реакций в зависимости от температуры и давления с использованием теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса в комбинации с основным кинетическим уравнением (РРКМ-ОКУ) позволяют находить кинетические константы с точностью, удовлетворяющей современным требованиям при составлении надежных кинетических моделей горения. Достоверность полученных теоретических результатов определялась удовлетворительным согласием с уже известными теоретическими и экспериментальными данными, имеющимися в литературе.

Апробация работы

Основные результаты докладывались на Международной научно-технической конференции «Процессы горения, теплообмена и экология тепловых двигателей» в 2017 и 2019 годах (г. Самара, Самарский университет), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» в 2019, 2020 и 2021 годах (г. Москва, МГУ), XI Всероссийской конференции с международным

участием в 2021 году (г. Новосибирск, ИТ СО РАН), 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ (г. Москва, МФТИ), а также на ежегодном Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (г. Самара, СФ ФИАН) с 2018 по 2021 год.

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 27 научных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией России, 9 статей в ведущих рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science и 14 работ в сборниках трудов и тезисов докладов международных, всероссийских и региональных конференций.

Личный вклад

Изложенные в диссертационной работе результаты теоретических исследований, а также выносимые на защиту положения были получены Красноуховым В.С. самостоятельно или при непосредственном личном участии. Основные результаты диссертационного исследования были представлены соискателем на всероссийских и международных конференциях, а также симпозиумах.

Связь с государственными программами

Работы выполнены при поддержке грантов РФФИ (конкурс «Аспиранты» № 20-33-90137) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-15-2021-597), а также стипендии Президента Российской Федерации для студентов, обучающихся за рубежом.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 137 страниц, включая 27 рисунков и 5 таблиц. Список литературы содержит 198 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** определен объект исследований, обоснована актуальность выбранной темы, поставлена цель диссертации, сформулированы задачи, которые необходимо решить для ее достижения. Изложена научная новизна, представлены основные положения, выдвигаемые на защиту, и даны сведения о практической значимости работы.

Первая глава посвящена описанию экспериментальных и теоретических методов. В первой части главы описываются экспериментальные подходы, применяемые для изучения рассматриваемых

в диссертации процессов, проводимых в Гавайском университете на Мааноа сотрудниками лаборатории профессора Кайзера Р.И. Во второй части главы описываются используемые в работе методы квантовой химии, такие как методы теории функционала плотности (B3LYP, B2PLYPD3), метод конфигурационного взаимодействия (CI), метод связанных кластеров (CC), а также теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса для расчета констант скоростей реакций.

Во второй главе рассматривается взаимодействие метин радикала (CH) с тетрагидридными структурами (SiH₄/GeH₄). Исследование элементарной реакции радикалов метина в основном состоянии с силаном выявило путь для окончательного синтеза силена (H₂SiCH₂; p1) (рис. 1) в условиях однократного столкновения, как это осуществлено в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками. Химическая динамика запускается внедрением атома углерода метина в одну из четырех связей кремний-водород с образованием промежуточного силилметила i1 (CH₂SiH₃) (рис. 1).

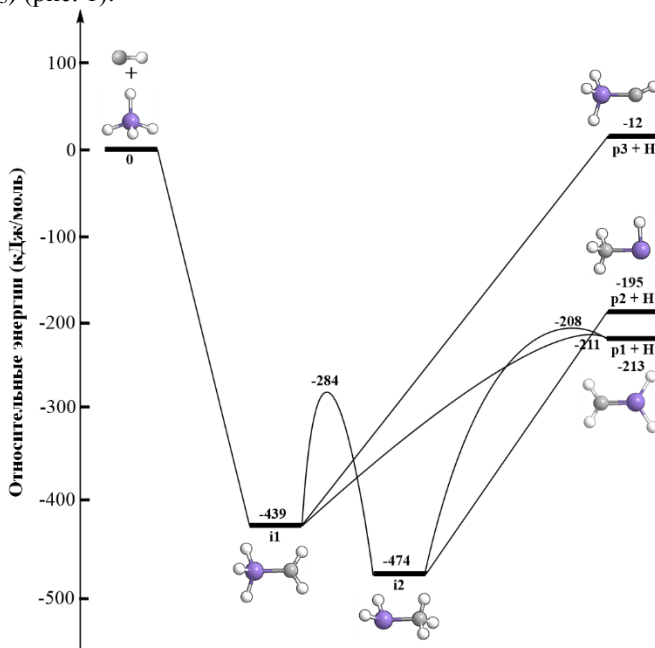


Рисунок 1 – Реакционные пути на ППЭ реакции метин радикала и силана. Углерод, кремний и водород имеют серый, фиолетовый и белый цвета соответственно

В дальнейшем от этого промежуточного комплекса отрывается атом водорода с образованием силена (H_2SiCH_2 ; p1) или происходит миграция водорода от кремния к атому углерода, образуя промежуточный метилсилильный радикал i2 (SiH_2CH_3) перед его разложением с выделением водорода от метильной группы с образованием силена (H_2SiCH_2 ; p1) с относительной энергией 213 кДж/моль ниже реагентов. Показано, что реакционные пути образования силана $\text{i1}/\text{i2} \rightarrow \text{p1}$ являются преобладающими, при которых его выход составляет 96,2%. Система метин-силан служит эталоном для понимания направленного синтеза небольших кремнийорганических молекул.

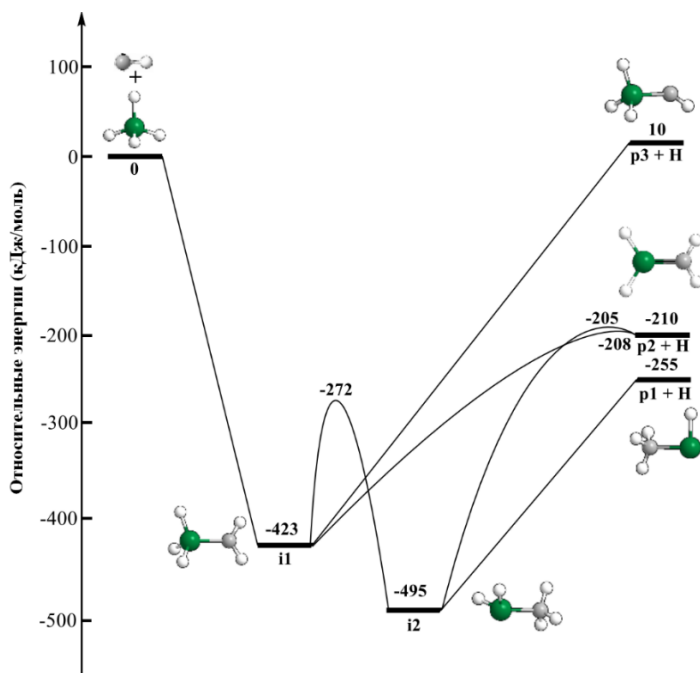


Рисунок 2 – Реакционные пути на ППЭ реакции метин радикала и германа. Углерод, германий и водород имеют серый, зеленый и белый цвета соответственно

Аналогично совместно проведенное экспериментально-вычислительное исследование элементарной газофазной реакции радикалов метина в основном состоянии с германом раскрывает путь к конечному синтезу синглетного метилгермилена (HGeCH_3 ; p1) (рис. 2) в условиях одиночного столкновения. Химическая динамика инициируется

внедрением метина в германий-водородную связь с последующей изомеризацией гермилметильного столкновительного комплекса (CH_2GeH_3 ; i1) за счет миграции водорода с образованием метилгермила (GeH_2CH_3 ; i2) и последующим отрывом атома водорода с образованием метилгермилена (HGeCH_3 ; p1) с относительной энергией 255 кДж/моль ниже реагентов. Выход метилгермилена в данном случае составляет 47,3%.

Полученные в главе расчетные данные использовались для интерпретации экспериментальных результатов, полученных на установке со скрещенными молекулярными пучками с энергией столкновения реагентов $18,9 \pm 0,1$ кДж/моль для силана и $20,6 \pm 0,3$ кДж/моль для германа. Чтобы получить информацию об образовавшихся изомерах продуктов константы скорости и коэффициенты ветвления реакций были рассчитаны с помощью метода теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса в пределах полной внутримолекулярной рандомизации энергии для исследуемых реакций. В ходе экспериментально-вычислительных исследований было показано, что найденные реакционные пути $\text{CH} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ ведут к образованию силена (H_2SiCH_2 , 96,2%) и метилгермилена (HGeCH_3 , 47,3%).

В третьей главе были разработаны механизмы реакций бензила (C_7H_7) и пропаргила (C_3H_3), а также саморекомбинации бензила.

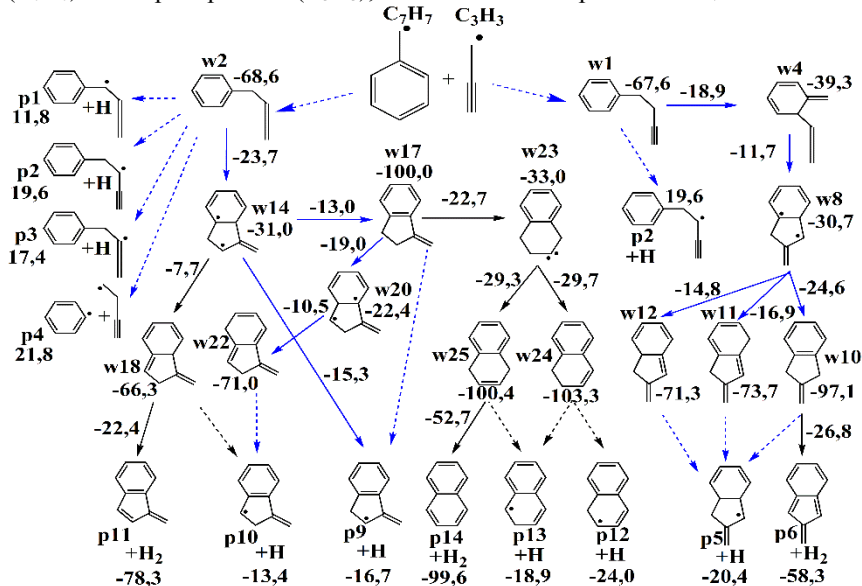


Рисунок 3 – Схема реакции бензила с пропаргилом. Все энергии (G3(CC, MP2)) представлены в ккал/моль

С применением *ab initio* квантово-механических расчетных методов теории функционала плотности и пост-Хартри-Фоковских методов V3LYP/G3(MP2, CC) находились локальные экстремумы на поверхности потенциальной энергии реакции $C_7H_7 + C_3H_3$, которые были использованы для расчета кинетических констант как бимолекулярных, так и мономолекулярных реакций. Найденные зависимости кинетических констант показали три различных температурных режима, границы которых зависят от давления.

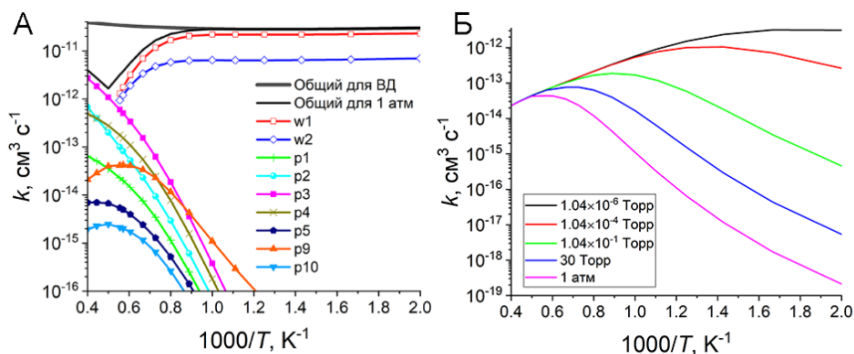
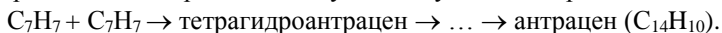


Рисунок 4 – Константы скорости для основных каналов продуктов для $C_7H_7 + C_3H_3$ при давлении 1 атм, а также общие константы для 1 атм и предела высокого давления (А); на панели (Б) представлены константы скорости реакции $C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow (p9 + p10) + H$, рассчитанные при низких давлениях

Безбарьерные входные каналы рассчитывались с использованием теории переходного состояния с варьируемой координатой реакции (VRC-TST), а для многочисленных безбарьерных реакций диссоциации была использована теория фазового пространства. При низких температурах в реакции преобладает столкновительная стабилизация двух начальных промежуточных соединений, 3-бутинилбензола (w1) и 2,3-бутадиенилбензола (w2), где образование первого из них является предпочтительным из-за более высокой константы скорости соответствующего входного канала (рис. 4а). В промежуточном температурном интервале комплексы эффективно разлагаются обратно до реагентов, что приводит к резкому падению зависимой от давления полной константы скорости реакции. В высокотемпературном режиме они перестают быть стабильными, и реакция протекает в прямом направлении, без стабилизации интермедиатов $C_{10}H_{10}$ и с образованием бимолекулярных продуктов. К таковым относятся «быстрые» продукты, образующиеся при непосредственном разрыве связи С-Н в начальных комплексах с

образованием трех изомеров $C_{10}H_9$, состоящих из бензольного кольца с боковой углеродной цепью и атомом водорода или при разрыве связи С-С с образованием фенил радикала $C_6H_5 + i-C_4H_5$. Более продолжительные пути ведут к предшественникам нафталина, метиленинданил радикалам ($p_5, p_9, p_{10} + H$), и включают замыкание боковой цепи С4 на пятичленное кольцо перед потерей атома Н. Наиболее вероятные бимолекулярные продукты включают 1-бензилалленил ($p_3 + H$) и фенил ($p_4 + i-C_4H_5$), за которыми следуют ($p_9 + H$), 1-бензилпропаргил ($p_2 + H$), 1-фенилбутадиинил ($p_1 + H$) и ($p_{10} + H$). Последующие изомеризация и разложение p_9 и p_{10} ведут к образованию бензофульвена и нафталина, где первый также может перегруппировываться во второй посредством изомеризации с помощью присоединения атома водорода. Важно отметить, что в условиях оболочек звезд асимптотической ветви гигантов (АВГ), где давление газа намного меньше 1 Торр, процесс стабилизации начальных комплексов w_1 и w_2 сильно замедлен, что способствует росту выхода двуциклических ПАУ в продуктах реакции (рис. 4б).

Для реакции саморекомбинации радикалов бензила было экспериментально показано (R.I. Kaiser, 2022), что могут образоваться трехкольцевые изомеры ($C_{14}H_{10}$): фенантрен и антрацен, с долями $87 \pm 17\%$ и $13 \pm 3\%$, соответственно. Количественное определение антрацена противоречило предыдущим (Sinha S., 2016) исследованиям электронной структуры и моделирования пламени, согласно которым в экспериментальных условиях саморекомбинация бензил радикала должна приводить почти исключительно к молекуле фенантрена с верхним пределом содержания антрацена не более 1%. Для разрешения несоответствия в расчетных и экспериментальных данных был разработан новый реакционный триплетный путь к получению антрацена:



Триплетное промежуточное состояние тетрагидроантрацена с относительной энергией -10 кДж/моль образуется из реагентов с преодолением триплетного барьера в 71 кДж/моль. Далее реакционный путь ведет к синглетному изомеру, затрачивая энергию в 112 кДж/моль. Таким образом найденный триплетный участок реакционного пути будет увеличивать выход антрацена.

Четвертая глава посвящена исследованию механизмов реакций цикlopentадиинила (C_5H_5) с метилом (CH_3) и инденилом (C_9H_7). Первая стадия реакции $C_5H_5 + CH_3$ представляет собой безбарьерную рекомбинацию C_5H_5 и CH_3 с последующей миграцией атомов Н и отщеплением водорода или разрывом связи С-Н с образованием трех изомеров C_6H_7 : $C_5H_5CH_2-1$, $C_5H_5CH_2-2$ и $C_5H_4CH_3$ (рис. 5). Энергии первых двух из них в пересчете близки к указанным в ранней работе (S. Sharma, 2009), однако энергия изомера $C_5H_4CH_3$ оказывается на 5,8 ккал/моль ниже,

что смещает исход реакции в пользу пути через радикал $C_5H_4CH_3$, коэффициент ветвления которого превышает 99%. Второй частью механизма является образование фульвена или бензола путем удаления H от радикалов C_6H_7 или через промежуточные перегруппировки. Расчеты полных констант скорости реакций $C_5H_5 + CH_3 \rightarrow$ фульвен / бензол + 2H, проведенные по комбинированной кинетической схеме, показали, что при температурах ниже 1100 К время, необходимое для достижения стационарных условий, чрезмерно, и, следовательно, константы скорости объединенных первичной и вторичной реакций не имеют физического смысла. При более высоких температурах быстро достигаются стационарные условия, и могут быть получены константы скорости для комбинированного процесса. Результаты показали, что образование бензола преобладает при низком исследуемом давлении (0,01 атм) и будет составлять не больше 76%, тогда как образование фульвена преобладает при высоком давлении (100 атм), стремясь к 90%. При 100 атм относительный выход бензола становится ниже 20% в интервале температур 1250-1650 К. При промежуточных давлениях два канала продуктов конкурируют в зависимости от температуры, при этом бензол предпочтителен при более низких температурах, а фульвен лидирует при температуре около 1600 К.

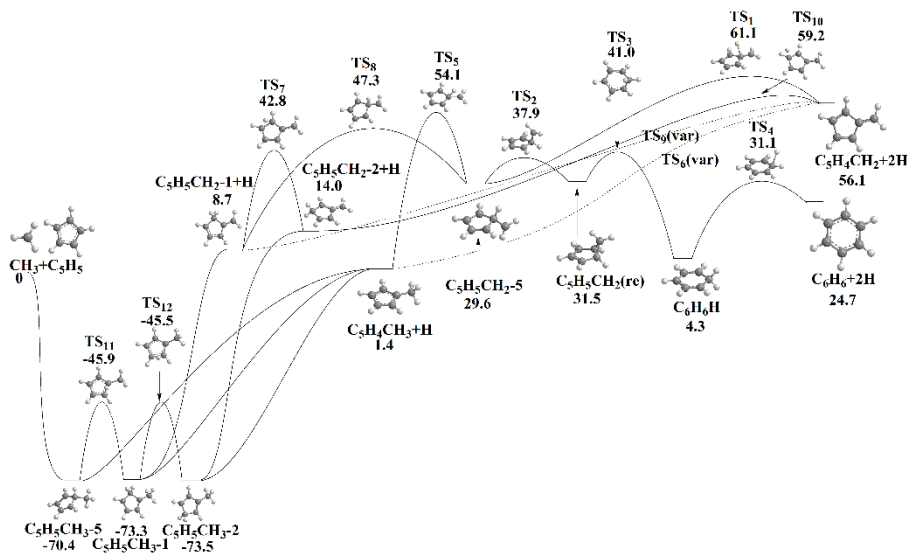


Рисунок 5 – Схема поверхности потенциальной энергии реакции $CH_3 + C_5H_5$. Энергии (CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12) представлены в ккал/моль

Результаты расчетов для реакции $C_5H_5 + C_9H_7$ показывают (рис. 6), что изомеры $C_{14}H_{11}$ (w1 и ww1) быстро теряют атом H, образуя бензофульвален, или подвергаются многостадийным процессам изомеризации до отщепления H с образованием изомеров фенантрена, антрацена или бензоазулена. Согласно рассчитанным константам скорости и коэффициентам ветвления продуктов, пути образования фенантрена, протекающие по спирановому механизму, требуют малых барьеров и предпочтительнее (55-99%) при низких температурах (до 750 К). Однако при более типичных температурах горения (1000-2500 К) в основном образуется бензофульвален (95-99%) из-за учета энтропийного фактора пути образования этого продукта. Рассмотрение H-стимулированной изомеризации в антрацен и бензоазулены при очень высоких температурах показывают, что их относительные выходы слишком малы ($\leq 1\%$).

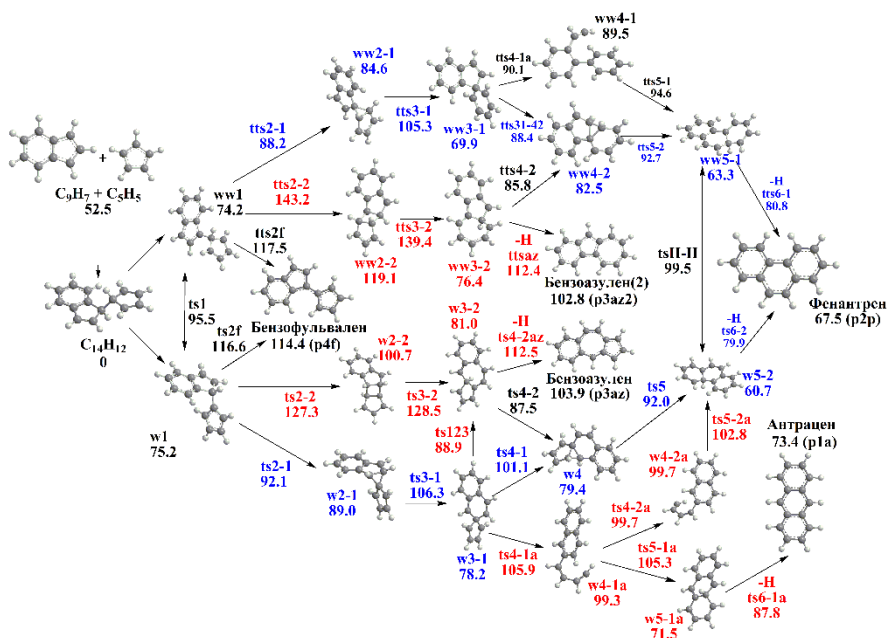


Рисунок 6 – Схема изомеризаций при ассоциации $C_5H_5 + C_9H_7$. Относительные энергии реагентов, продуктов, промежуточных и переходных состояний (G3(CC, MP2)) выражены в ккал/моль

Основные результаты и выводы

В диссертационной работе неэмпирическими методами квантовой механики были изучены кинетика и механизмы реакций $\text{CH} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$, $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3/\text{C}_7\text{H}_7$, $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3/\text{C}_9\text{H}_7$ в экстремальных условиях. В ходе выполнения диссертационной работы были получены следующие основные результаты:

1. Впервые определены основные механизмы реакций метин радикала (CH) с силаном (SiH_4) и германом (GeH_4). Рассчитаны геометрии структур, колебательные частоты и энергии реагентов, продуктов, промежуточных и переходных состояний реакций. На основе полученных данных рассчитывались значения феноменологических констант скоростей и коэффициентов ветвления реакций методом Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса. Было показано, что наиболее выгодным из основных продуктов в реакции $\text{CH} + \text{SiH}_4$ является силан (H_2SiCH_2) с относительной энергией -213 кДж/моль (95,77%), а для аналогичной реакционной системы $\text{CH} + \text{GeH}_4$ было показано, что продукт с малой энергией -255 кДж/моль метилгермилан (HGeCH_3) является также наиболее выгодным (47,27%).

2. Разработан механизм реакции бензила (C_7H_7) и пропаргила (C_3H_3), а также рассчитаны кинетические константы методом РРКМ-ОКУ. Было доказано, что при низких температурах преобладает столкновительная стабилизация двух начальных состояний бутаденилбензола, при которой коэффициент ветвления равен 90%. При средних температурах ~ 1500 К начальные комплексы эффективно разлагаются обратно до реагентов, что резко уменьшает полную константу скорости реакции, которая зависит от давления. При дальнейшем увеличении температуры (1700-2500 К) реакция протекает в прямом направлении, образуя бимолекулярные моноциклические (9-97%) и двуциклические продукты, преимущественно метиленинданилы (1-3%). Также было проведено дополнительное исследование для условий оболочек звезд асимптотической ветви гигантов ($p \ll 1$ Торр). Результаты показали, что константы скорости образования метиленинданилов растут с 10^{-14} $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ ($T \approx 2500$ К) до 10^{-12} $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ ($T \approx 700$ К) при уменьшении температуры, что указывает на ослабление стабилизации начальных комплексов при пониженных давлениях.

3. Уточнен механизм реакции циклопентадиенила (C_5H_5) и метила (CH_3). Перерасчет ППЭ показал, что коэффициент ветвления для $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ будет составлять 99%. При типичных условиях горения (1000-2000 К) было обнаружено, что при малых давлениях (0,01 атм) образование бензола энергетически является более выгодным с выходом не более 76%. С увеличением давления до 100 атм выход бензола падает до 10%.

4. Новый механизм реакции циклопентадиенил (C_5H_5) и инденил (C_9H_7) радикалов показал, что бензофульвален непосредственно образуется при отрыве водорода от изомеров $C_{14}H_{11}$, а продукты вида фенантрен, антрацен и бензоазулен формируются в ходе последовательных изомеризационных преобразований $C_{14}H_{11}$. На основе рассчитанных констант скоростей было показано, что образование фенантрена при низких температурах (до 800 К) будет составлять 55-99%. Однако, уже при более типичных условиях горения ($T \approx 1000-2500$ К) будет выгодным образование бензофульвалена (95-99%) из-за учета энтропийного фактора пути образования этого продукта.

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

1. Красноухов, В. С. Механизм образования четырехкольцевых полициклических ароматических углеводородов при саморекombинации инденила / В. С. Красноухов, М. В. Загидуллин, В. Н. Азязов, А. М. Мебель, // Физика горения и взрыва. – 2023. – Т. 59. – № 2. – С. 31-39.
2. Kaiser, R.I. Unconventional excited-state dynamics in the concerted benzyl (C_7H_7) radical self-reaction to anthracene ($C_{14}H_{10}$) / R.I. Kaiser, L. Zhao, W. Lu, M. Ahmed, V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // Nature communications. – 2022. – Т. 13. – №. 1. – С. 1-8.
3. Красноухов, В. С. Формирование двухкольцевых полициклических ароматических углеводородов при рекомбинации бензил и пропаргил радикалов в условиях околозвездных оболочек звезд асимптотической ветви гигантов / В. С. Красноухов, П. С. Пивоваров, М. В. Загидуллин, В. Н. Азязов, А. М. Мебель, А. Н. Морозов // Астрономический журнал. – 2022. – Т. 99. – № 9. – С. 767-783.
4. Krasnoukhov, V. S. Combined Crossed Molecular Beams and Ab Initio Study of the Bimolecular Reaction of Ground State Atomic Silicon (Si ; 3P) with Germane (GeH_4 ; X^1A_1) / V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, S. Doddipatla, Z. Yang, S. Goettl, R.I. Kaiser // ChemPhysChem. – 2021. – Т. 22. – №. 14. – С. 1497-1504.
5. Yang, Z. Directed Gas Phase Formation of the Elusive Silylgermylydyne Radical (H_3SiGe , X^2A'') / Z. Yang, S. Doddipatla, R.I. Kaiser, V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // ChemPhysChem. – 2021. – Т. 22. – №. 2. – С. 184-191.
6. Krasnoukhov, V.S. Formation of Phenanthrene via Recombination of Indenyl and Cyclopentadienyl Radicals: A Theoretical Study / V. S. Krasnoukhov, M. V. Zagidullin, I. P. Zavershinskiy, A. M. Mebel // The Journal of Physical Chemistry A. — 2020. — Т.124 — № 48. — С. 9933-9941.

7. Yang, Z. Gas Phase Formation of Methylgermylene (HGeCH_3) / Z. Yang, C. He, S. Doddipatla, V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *ChemPhysChem*. – 2020 – Т. 21 – №17 – С. 1898-1904.
8. Yang, Z. Directed Gas Phase Formation of Silene (H_2SiCH_2) / Z. Yang, S. Doddipatla, C. He, V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *Chemistry – A European Journal*. – 2020 – Т. 26 – №60. – С. 13584-13589.
9. Красноухов, В. С. Экстремумы на поверхности потенциальной энергии реакции циклопентадиенил и инденил радикалов / В. С. Красноухов, А. Р. Гильдина, В. Н. Азязов, А. М. Мебель // *Физическое образование в вузах*. – 2019. – Т. 25. – №. S2. – С. 231-234.
10. Гильдина, А. Р. Константы скорости для реакции 1-Н-инден-1она+Н / А. Р. Гильдина, В. С. Красноухов, А. М. Мебель, В. Н. Азязов // *Физическое образование в вузах*. – 2019. – Т. 25. – №. S2. – С. 32-35.
11. Krasnoukhov, V.S. Kinetics of the $\text{CH}_3 + \text{C}_5\text{H}_5$ Reaction: A Theoretical Study / V.S. Krasnoukhov, D.P. Porfiriev, I.P. Zavershinskiy, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2017 – Т. 121 – №48 – С. 9191–9200.
12. Krasnoukhov, V. S. Reaction of cyclopentadienyl and methyl radicals / V. S. Krasnoukhov, A. M. Mebel, I. P. Zavershinskiy, V. N. Azyazov // *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*. – 2017. – Т. 3. – No 2. – С. 020304.

Публикации в трудах конференций

1. Krasnoukhov, V. S. Formation of two-ring PAHs in circumstellar envelopes of asymptotic giant-branch stars / V. S. Krasnoukhov, M. V. Zagidullin, I. P. Zavershinskii // *International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments: Proceeding of the conference (Самарский университет, 12.07.2022-16.07.2022)* – г. Самара, 1с.
2. Красноухов, В. С. Исследование взаимодействия инденила и циклопентадиенила / В.С. Красноухов, М.В. Загидуллин, А.М. Мебель // *LXXI молодежная научная конференция, посвященная 60-летию полёта в космос Ю.А. Гагарина (Самарский университет, 06.04.2021-08.04.2021)* – г. Самара, 3с.
3. Красноухов, В. С. Исследование механизма реакции бензила и пропаргила / В. С. Красноухов, М.В. Загидуллин, А.М. Мебель // *XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (МГУ, 12.04.2021-24.04.2021)* – г. Москва, 1с.
4. Красноухов, В. С. Теоретическое исследование поверхности потенциальной энергии реакции бензила и пропаргила / В. С. Красноухов, М. В. Загидуллин, А. М. Мебель // *XIX Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной*

физике : Сборник трудов конференции, М.: Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН, 09.11.2021-12.11.2021) – г. Самара, 4с.

5. Красноухов, В. С. Исследование взаимодействия инденила и инденила / В. С. Красноухов, М. В. Загидуллин, А. М. Мебель // Проблемы и перспективы развития двигателестроения : Сборник докладов Международной научно-технической конференции. В 2-х томах, Самара: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Самарский университет, 23.06.2021-25.06.2021) – г. Самара, 1с.

6. Красноухов, В. С. Исследование механизма реакции бензила и пропаргила / В. С. Красноухов, М. В. Загидуллин, А. М. Мебель // Сборник трудов XI Всероссийской конференции с международным участием «Горение Топлива: Теория, Эксперимент, Приложения» (ИТ СО РАН, 09.11.2021-12.11.2021) – г. Новосибирск, 1с.

7. Красноухов, В. С. Исследование реакции инденила и инденила: поверхность потенциальной энергии / В. С. Красноухов, М.В. Загидуллин, А.М. Мебель // Сборник трудов 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ (МФТИ, 29.11.2021-03.12.2021) – г. Москва, 3с.

8. Красноухов, В. С. Исследование механизма реакции циклопентадиенила и инденила / В. С. Красноухов, М.В. Загидуллин, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // В сборнике: XVIII Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике (СФ ФИА, 12.11.2020-13.11.2020) – г. Самара, 7с.

9. Красноухов, В. С. Исследование поверхности потенциальной энергии реакции циклопентадиенил и инденил радикалов / В. С. Красноухов, Д. П. Порфирьев, М. В. Загидуллин, А. М. Мебель // XVII Всероссийский молодежный Самарский конкурс - конференция научных работ по оптике и лазерной физике : Сборник трудов конференции, Самара: Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН, 12.11.2019-16.11.2019) – г. Самара, 6с.

10. Красноухов, В. С. Изучение механизма реакции горения инденил и циклопентадиенил радикалов / В. С. Красноухов, Д. П. Порфирьев, М. В. Загидуллин, А. М. Мебель // Процессы горения, теплообмена и экологии тепловых двигателей : Сборник тезисов XI Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Самара: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Самарский университет, 27.09.2019) – г. Самара, 4с.

11. Красноухов, В. С. Исследование реакции взаимодействия Инденил и Циклопентадиенил радикалов / В. С. Красноухов, А. М. Мебель, Д. П. Порфирьев, В. Н. Аязов // XVI Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике:

Сборник трудов конференции, Самара: Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН, 13.11.2018-17.11.2018) – г. Самара, 7с.

12. Красноухов, В. С. Реакция взаимодействия циклопентадиенила и метил радикалов / В. С. Красноухов, А. М. Мебель, И. П. Завершинский, Д. П. Порфирьев, В. Н. Аязов // Процессы горения, теплообмена и экология тепловых двигателей : Сборник трудов X Международной научно-технической конференции, Самара: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Самарский университет, 27.09.2017-28.09.2017) – г. Самара, 3с.

Заказ № .

Формат 60 x 84 1/16 Уч. изд. л. 1,00. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии

Самарского государственного технического университета

443100, Самара, Молодогвардейская, 244, корпус 8.

Автореферат опечатан с разрешения диссертационного совета 24.2.377.01

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

(протокол № 4 от 27.09.2024 г.)