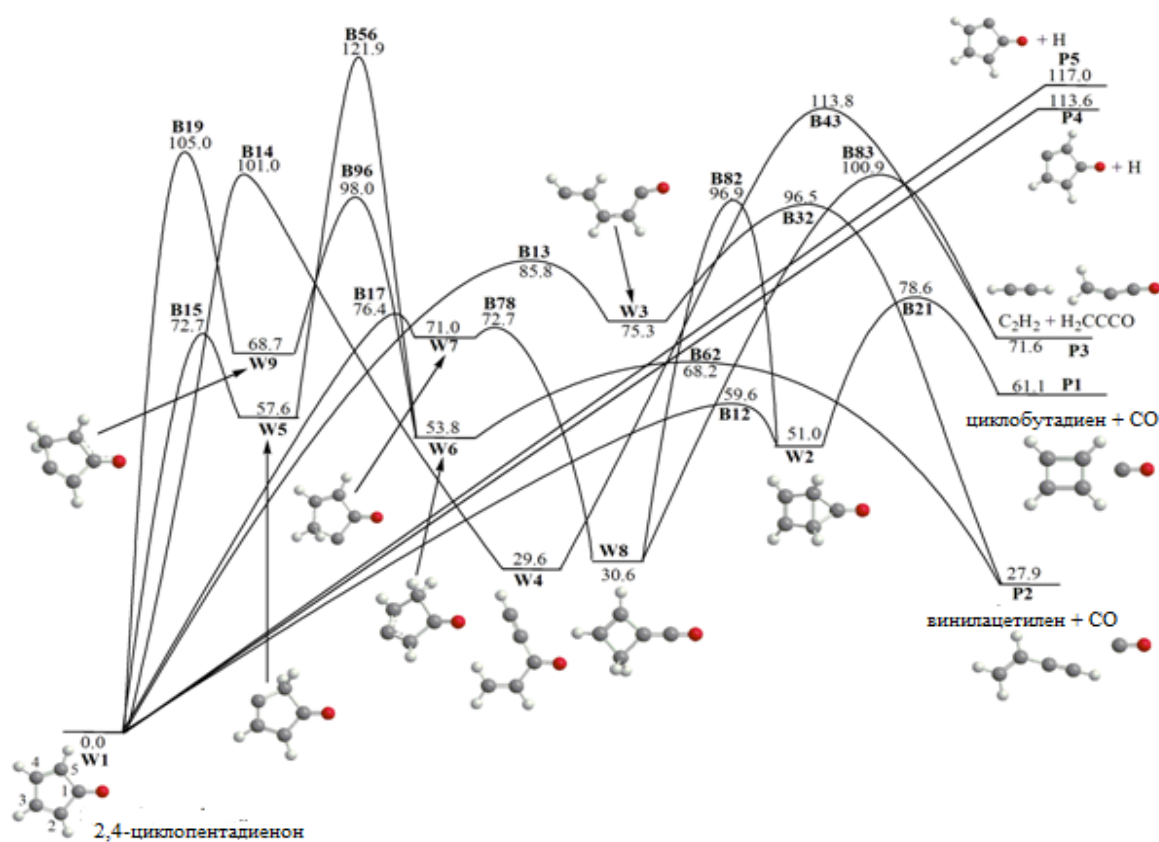


КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ РЕАКЦИЙ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

Реакция распада 2,4-циклопентадиенона C_5H_4O

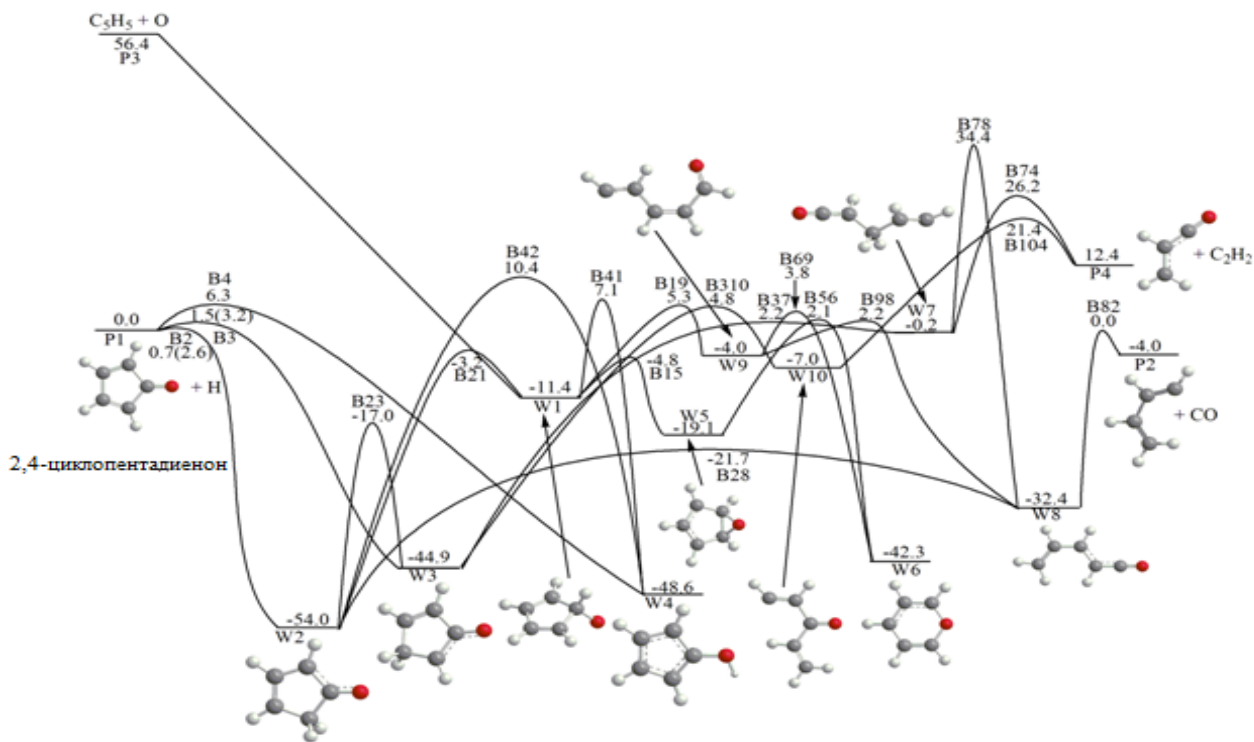
В процессе горения важную роль играют пятичленные кольца, как в виде свободного радикала циклопентадиенила, так и встроенные в более крупные молекулы, как например, аценафтил, инденил и др. В серии наших работ были исследованы реакции окисления таких систем атомарным и молекулярным кислородом и гидроксидом. Ключевая реакция, инициирующая окисление первого ароматического кольца фенил радикала, $C_6H_5 + O_2$ служит объектом пристального внимания многих исследователей. Одним из продуктов данной реакции является сформированный 2,4-циклопентадиенон C_5H_4O . Для него представлена ППЭ мономолекулярного распада. Основными продуктам реакции пиролиза стали циклобутадиен+СО. В таблице представлены константы скоростей для основных каналов реакции. Коэффициенты ветвления для $C_5H_4O \rightarrow$ винилацетилен $C_4H_4 + CO$ составляют 0,2%, 1,3%, 3,5% и 7,7% от общего продукта выхода при 30 торр, 1, 10 и 100 атм соответственно.



Реакция	A	α	E_a	$k(1500\text{ K})$
циклопентадиенон \rightarrow циклобутадиен + СО				
$k_{30\text{ Торр}}$	3.32×10^{49}	-10.31	95.40	9.93×10^2
$k_{1\text{ атм}}$	4.84×10^{38}	-6.95	91.39	2.82×10^3
$k_{10\text{ атм}}$	5.46×10^{29}	-4.26	87.43	3.96×10^3
$k_{100\text{ атм}}$	1.91×10^{23}	-2.33	84.44	4.40×10^3
циклопентадиенон \rightarrow винилацетилен + СО				
$k_{30\text{ Торр}}$	1.80×10^{61}	-14.08	115.40	6.61×10^{-1}
$k_{1\text{ атм}}$	6.70×10^{45}	-9.11	110.40	9.48
$k_{10\text{ атм}}$	6.34×10^{35}	-5.94	107.50	27.1
$k_{100\text{ атм}}$	1.36×10^{26}	-2.97	103.90	42.1

Реакции C_5H_4O+H и $C_5H_5 + O$

Найденные энергии и геометрии структур реагентов, продуктов и переходных и промежуточных комплексов для реакций C_5H_4O+H и $C_5H_5 + O$ показаны на диаграмме поверхности потенциальной энергии (ППЭ). В таблице приведены Аррениусовские выражения основных констант скоростей.



Реакция	A	α	E_a	$k(1500\text{ K})$
циклопентадиенон + H \rightarrow C ₄ H ₅ + CO				
$k_{30\text{ Торр}}$	1.87×10^{17}	-0.81	7.49	3.87×10^{13}
$k_{1\text{ атм}}$	2.05×10^{24}	-2.72	13.91	3.81×10^{13}
$k_{10\text{ атм}}$	8.82×10^{28}	-3.94	19.59	3.60×10^{13}
$k_{100\text{ атм}}$	6.06×10^{28}	-3.75	24.01	2.73×10^{13}
циклопентадиенон + H \rightarrow C ₃ H ₃ O + C ₂ H ₂				
$k_{30\text{ Торр}}$	7.57×10^{15}	-0.11	26.63	4.52×10^{11}
$k_{1\text{ атм}}$	2.54×10^{16}	-0.26	27.08	4.51×10^{11}
$k_{10\text{ атм}}$	1.07×10^{20}	-1.25	30.28	4.46×10^{11}
$k_{100\text{ атм}}$	2.19×10^{25}	-2.63	37.11	4.02×10^{11}
C ₅ H ₅ + O \rightarrow C ₄ H ₅ + CO				
$k_{30\text{ Торр}}$	4.85×10^{14}	-0.26	5.56	6.14×10^{13}
$k_{1\text{ атм}}$	4.87×10^{14}	-0.26	5.57	6.14×10^{13}
$k_{10\text{ атм}}$	5.75×10^{14}	-0.28	6.18	6.14×10^{13}
$k_{100\text{ атм}}$	8.43×10^{14}	-0.32	8.67	6.11×10^{13}

При типичных температурах горения коэффициент ветвления для циклопентадиенон + H \rightarrow C₃H₃O + C₂H₂ не превышает 14%. Для C₅H₅ + O основными продуктами реакции при температурах горения T=1500..2500 K являются бутадиенил + CO (90 \pm 5%).

Реакция циклопентдиенил радикала с молекулярным кислородом.

Результаты теоретического исследования прогнозируют низкую скорость реакции взаимодействия циклопентадиенильного радикала с молекулярным кислородом (10^{-15} - 10^{-16} см³/с), а основным продуктом реакции является циклопентадиенон (P1).

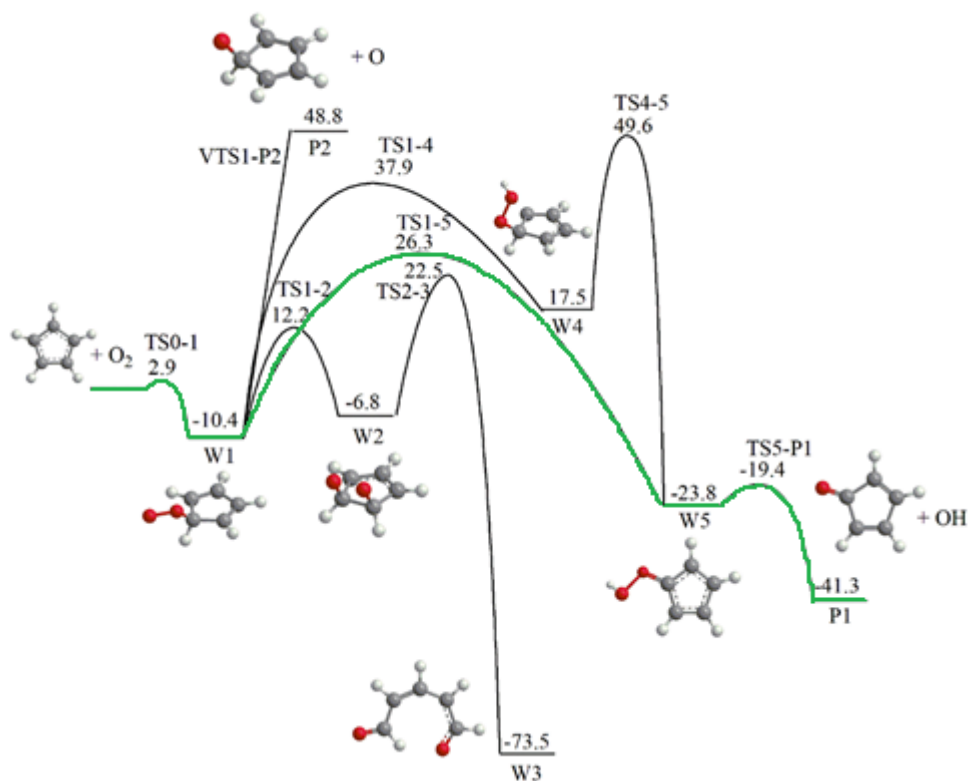
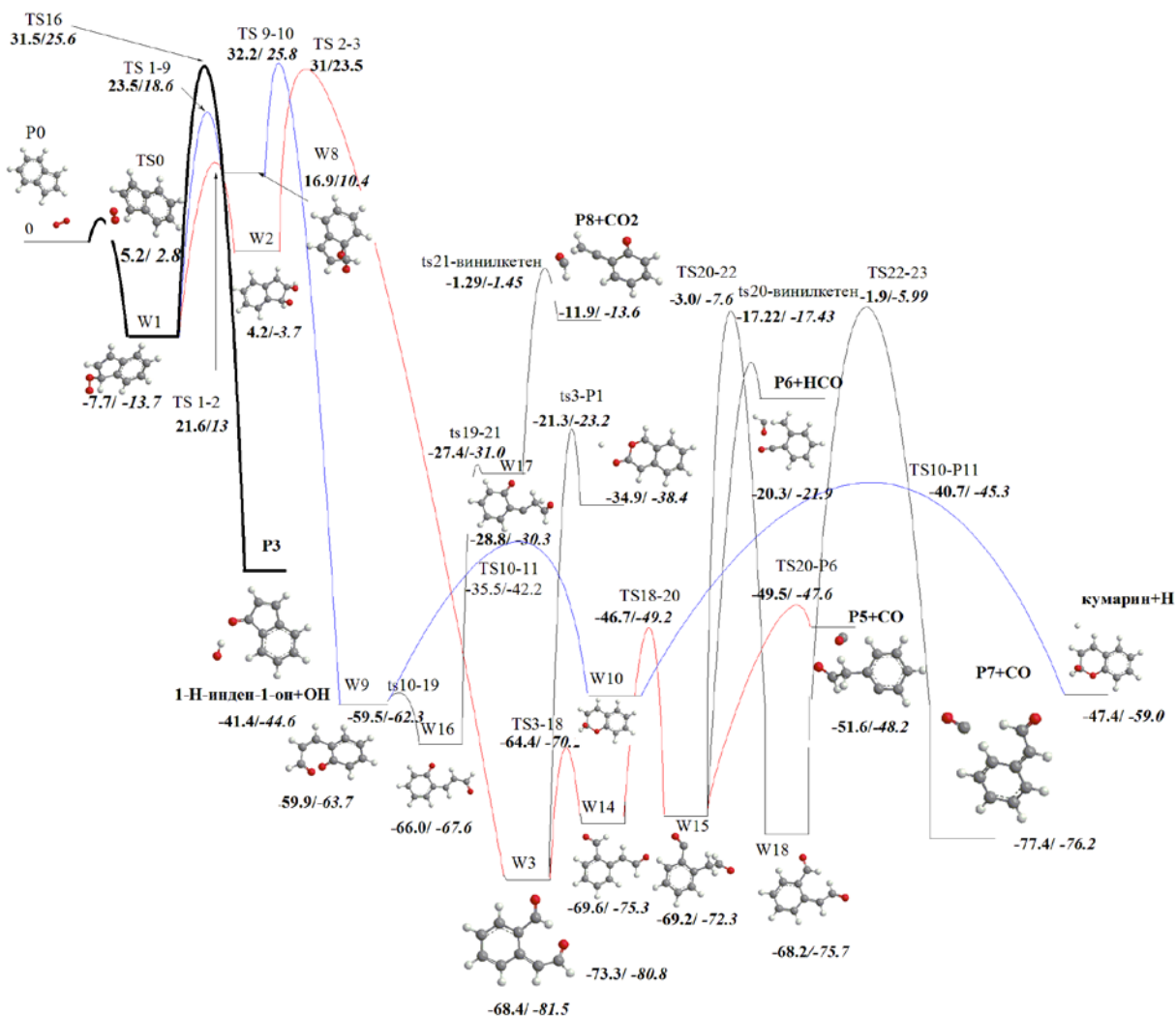


Диаграмма потенциальной энергии для входного канала реакции и каналы, ведущие к основному продукту реакции циклопентадиенону и гидроксилу и промежуточному конформеру W3. Все относительные энергии рассчитаны на CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12//B3LYP/6-311G(d,p) + ZPE(B3LYP/6-311G(d,p)) уровне теории и представлены в ккал/моль относительно $C_5H_5 + O_2$.

Продукт	1125 К	1375 К	1500 К	1800 К	2000 К
$p = 0.03$ атм					
Циклопентадиенон	7.84×10^{-18}	9.47×10^{-17}	2.5×10^{-16}	1.59×10^{-15}	4.17×10^{-15}
$p = 1$ атм					
Циклопентадиенон	7.84×10^{-18}	9.47×10^{-17}	2.5×10^{-16}	1.59×10^{-15}	4.17×10^{-15}
$p = 10$ атм					
Циклопентадиенон	7.84×10^{-18}	9.47×10^{-17}	2.5×10^{-16}	1.59×10^{-15}	4.17×10^{-15}
$p = 100$ атм					
Циклопентадиенон	7.84×10^{-18}	9.47×10^{-17}	2.5×10^{-16}	1.59×10^{-15}	4.17×10^{-15}

Реакция C₉H₇+O₂

При окислении индена C₉H₇ самыми возможными путями реакции стали – двухступенчатый путь формирования 1-Н-инден-1-она+ОН с последующим отрывом ОН. Еще один вероятный путь реакции предполагает изомеризацию W1 в W2 и разрыв кольца, далее происходит цис-транс изомеризация в W14, атом водорода переходит с НСО на сторону СНСО (W15) и происходит отрыв СО (P5+СО). Также вероятно образование кумарина в ходе цепочки реакции: C₉H₇+O₂→TS0→W1→TS1-9→W8→TS9-10→W9→TS10-11→W10→TS10-P11→кумарин+Н.

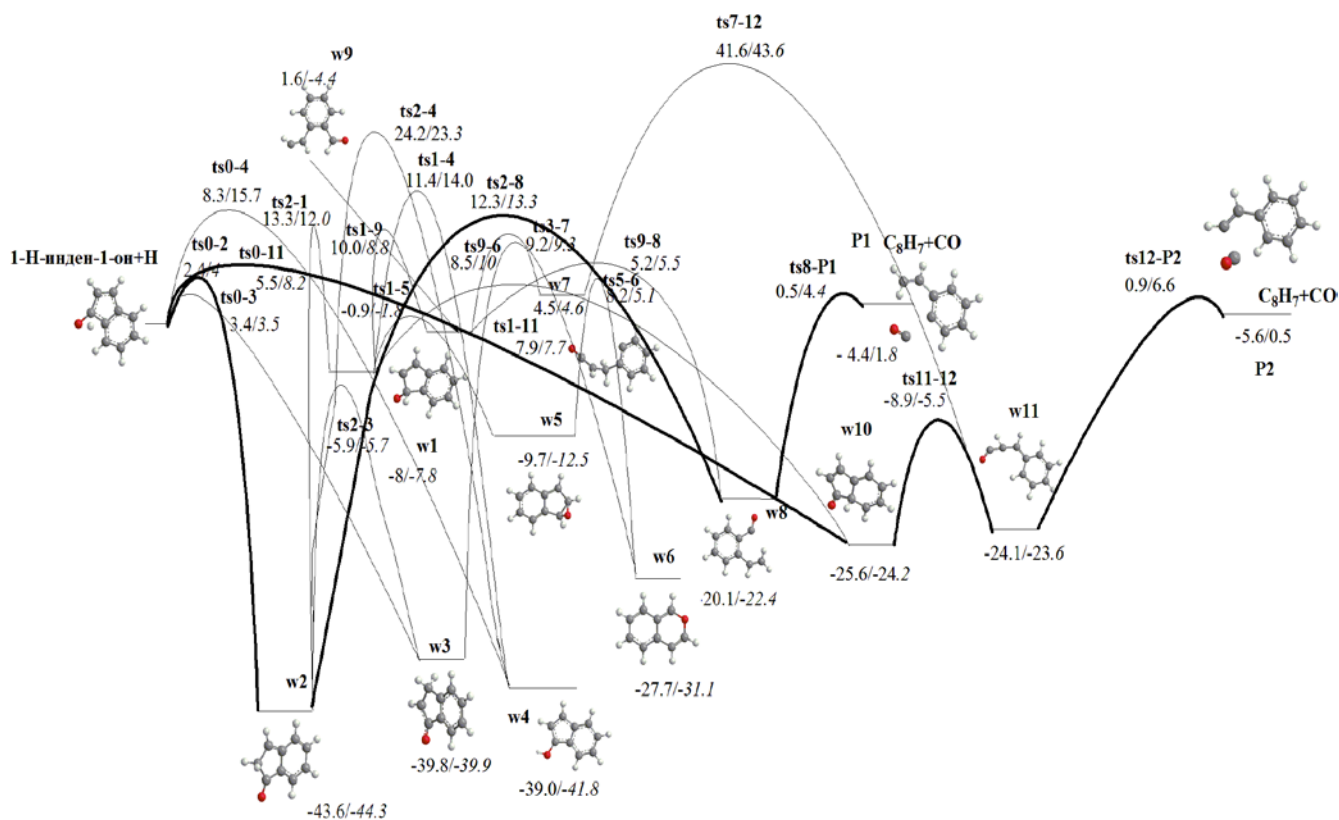


Коэффициенты ветвления для описанных путей реакций представлены в таблице.

T, K	1-H-inden-1-one (P3) + OH	P5 + CO	coumarin (P11) + H
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%

Реакция 1-Н-инден-1-он с водородом

Самый вероятный продукт предыдущей реакции 1-Н-инден-1-он реагирует с изобилиующим в пламенах атомом водорода Н. Наиболее вероятны два пути реакции: путь формирования P2 - P0→TS0-11→W10→TS11-12→W11→TS12-P2→P2 и путь формирования P1 - P0→TS0-2→W2→TS2-8→W8→TS8-P1→P1.

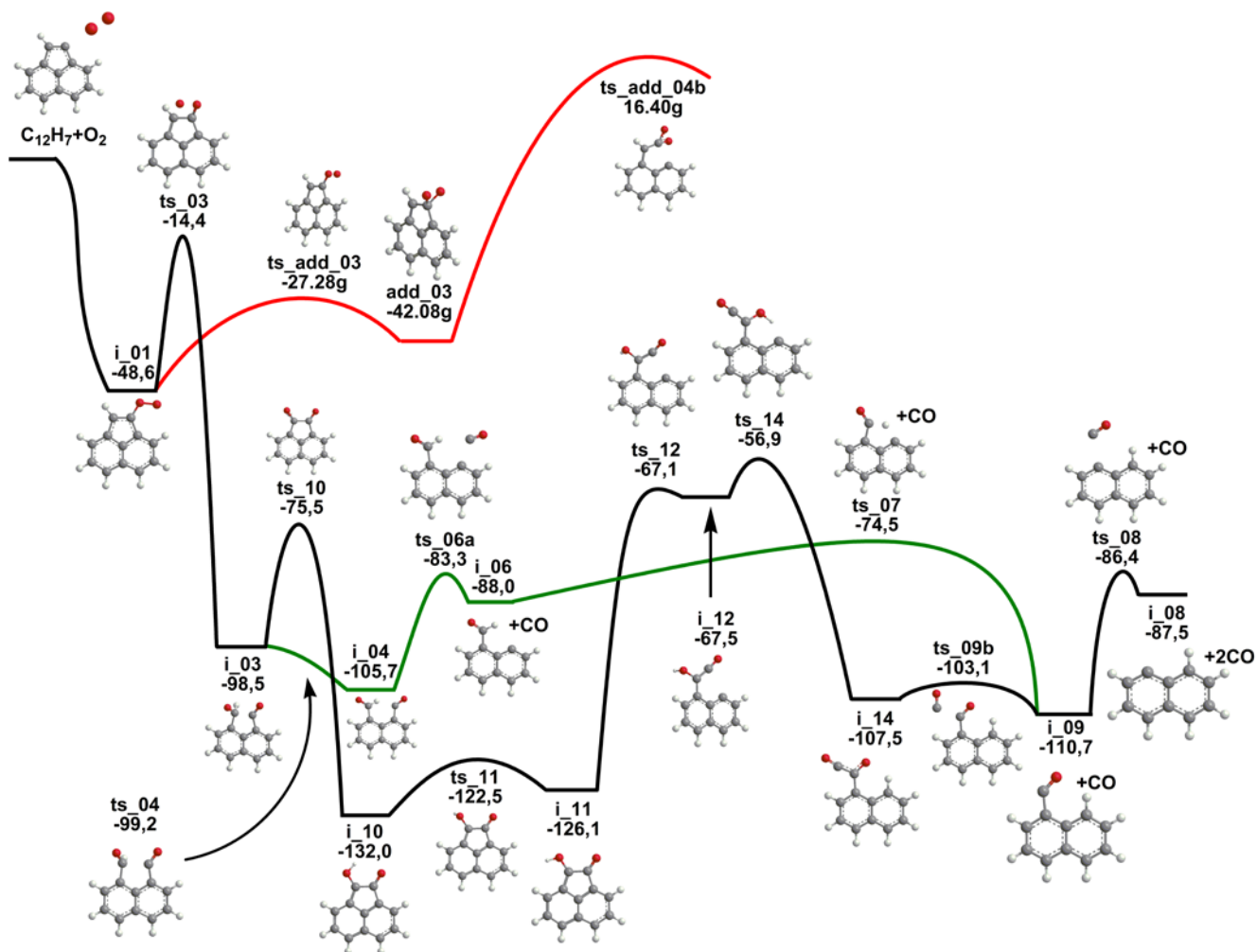


Реакция	$k_{0.1 \text{ атм}}$	$k_{1 \text{ атм}}$	$k_{10 \text{ атм}}$	$k_{100 \text{ атм}}$
1-Н-инден-1-он + Н → C ₈ H ₇ + CO (P1)				
1250 K	1.64×10^{-12}	1.23×10^{-11}	6.17×10^{-13}	1.79×10^{-13}
1500 K	5.27×10^{-12}	4.94×10^{-12}	3.88×10^{-12}	2.08×10^{-12}
1650 K	8.61×10^{-12}	8.61×10^{-12}	7.66×10^{-12}	5.27×10^{-12}
1800 K	1.36×10^{-11}	1.36×10^{-11}	1.27×10^{-11}	1.03×10^{-11}
2000 K	2.22×10^{-11}	2.21×10^{-11}	2.21×10^{-11}	1.97×10^{-11}
2250 K	3.68×10^{-11}	3.68×10^{-11}	3.67×10^{-11}	3.66×10^{-11}
2500 K	5.61×10^{-11}	5.61×10^{-11}	5.61×10^{-11}	5.59×10^{-11}
1-Н-инден-1-он + Н → C ₈ H ₇ + CO (P2)				
1250 K	1.04×10^{-12}	1.03×10^{-12}	1.03×10^{-12}	1.03×10^{-12}
1500 K	2.17×10^{-12}	2.16×10^{-12}	2.14×10^{-12}	2.13×10^{-12}
1650 K	3.05×10^{-12}	3.05×10^{-12}	3.03×10^{-12}	3.01×10^{-12}
1800 K	4.08×10^{-12}	4.08×10^{-12}	4.07×10^{-12}	4.03×10^{-12}
2000 K	5.65×10^{-12}	5.64×10^{-12}	5.63×10^{-12}	5.59×10^{-12}
2250 K	7.84×10^{-12}	7.84×10^{-12}	7.83×10^{-12}	7.80×10^{-12}
2500 K	1.02×10^{-11}	1.02×10^{-11}	1.02×10^{-11}	1.02×10^{-11}

Вклад C₈H₇(P1) и C₈H₇(P2) становится значимым только с возрастанием температуры от 1500 К до 2500 К. Понижение давления не окажет влияния на зависимость констант скорости от температуры. Повышение давления от 0.1 атм до 100 атм меняет распределение продуктов в диапазоне T=1800..2500 К. При 0.1..1 атм основные каналы реакции в ходе которых формируется P1 и P2, с увеличением давления до 100 атм основной

выход реакции будет распределен между P1, P2 и W4, его формирование становится значимым только при высоких температурах и давлениях. Наиболее вероятный путь, ведущий к W4, включает только один шаг - P0→TS0-4→W4. Он инициируется присоединением Н в позицию О, вне кольца.

Реакция окисления 1-аценафталя молекулярным кислородом



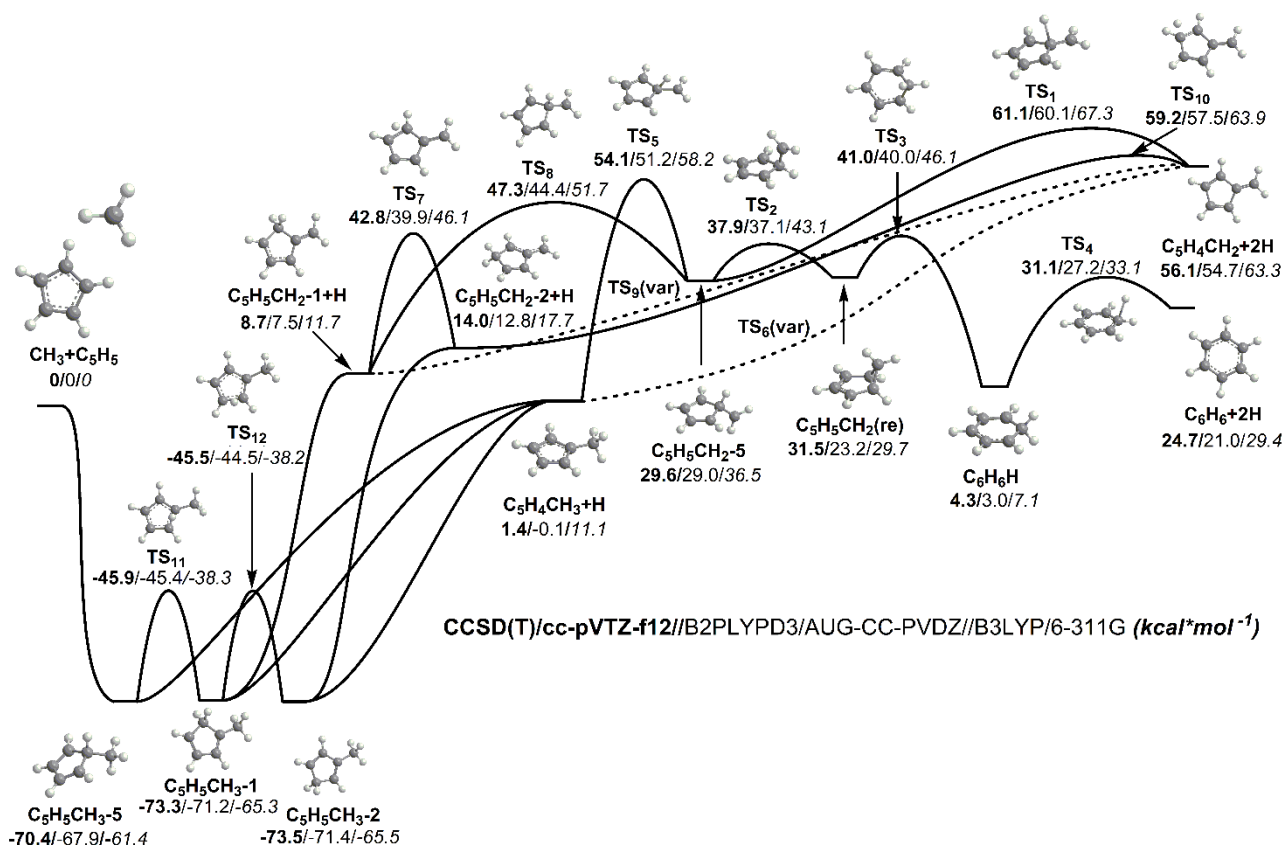
Профиль поверхности потенциальной энергии для окисления 1-аценафталя молекулярным кислородом

Для окисления пятичленного кольца в аценафталиле получено, что процесс приводит к последовательному отщеплению двух молекул СО и образованию 1-нафталила. Второе происходит намного быстрее, чем первое, которое и оказывается определяющим полную скорость процесса. Конечная задача расчета полной константы скорости реакции 1-аценафтил + O₂ → 1 - нафтил + 2 СО не может быть решена из-за сильной зависимости от исходных концентраций реагентов. Таким образом, реакцию, в общем, следует рассматривать поэтапно: исходное добавление 1-аценафтил + O₂ → 1 - аценафтилпероксильный радикал и мономолекулярная диссоциация 1 - аценафтилпероксильный радикал → 1 - нафтил + 2 СО. Соответствующие константы скоростей

Давление, атм	Аппроксимирующее выражение
1-аценафтил + O ₂ → 1 - аценафтилпероксильный радикал	
0.01	$0.43935 \times 10^{80} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-28.032} \times \exp(-18431/T) + 0.56655 \times 10^{52} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-20.518} \times \exp(-8854.9/T)$
0.1	$0.61047 \times 10^{81} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-27.676} \times \exp(-22084/T) + 0.59128 \times 10^{44} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-17.516} \times \exp(-8902.2/T)$
1	$0.11099 \times 10^{63} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-21.668} \times \exp(-19671/T) + 0.90767 \times 10^{32} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-13.703} \times \exp(-7144.1/T)$
10	$0.21208 \times 10^{55} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-18.976} \times \exp(-20581/T) + 0.33411 \times 10^{12} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-7.1799} \times \exp(-3893.2/T)$
100	$0.50672 \times 10^{36} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-13.326} \times \exp(-17188/T) + 135.51 \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-4.2149} \times \exp(-2296.5/T)$
1-acenaphthyl + O ₂ → i_06	
0.01	$0.17489 \times 10^{32} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-12.563} \times \exp(-11839/T) + 0.33023 \times 10^{-1} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-2.8046} \times \exp(-5231.4/T)$
0.1	$0.39990 \times 10^{24} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-10.034} \times \exp(-11890/T) + 0.18934 \times 10^{27} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-9.9509} \times \exp(-25782/T)$
1	$0.95756 \times 10^{71} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-23.434} \times \exp(-29966/T) + 0.17489 \times 10^8 \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-5.1369} \times \exp(-9869.6/T)$
10	$0.28417 \times 10^{42} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-14.563} \times \exp(-24665/T) + 0.33482 \times 10^{-10} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-0.20672} \times \exp(-5440.1/T)$
100	$0.20502 \times 10^{24} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-9.2520} \times \exp(-21789/T) + 0.76945 \times 10^{-12} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-0.073738} \times \exp(-5676.7/T)$
1 - аценафтилпероксильный радикал → i_06	
0.01	$0.12815 \times 10^{71} \times T^{-17.602} \times \exp(-28678/T) + 0.11246 \times 10^{58} \times T^{-15.175} \times \exp(-21375/T)$
0.1	$0.18836 \times 10^{73} \times T^{-24.418} \times \exp(-9767.4/T) + 0.75015 + 122 \times T^{-32.525} \times \exp(-42961/T)$
1	$0.49927 \times 10^{145} \times T^{-38.363} \times \exp(-56754/T) + 0.78715 \times 10^{29} \times T^{-4.9867} \times \exp(-20175/T)$
10	$0.21017 \times 10^{50} \times T^{-10.541} \times \exp(-28472/T) + 0.42752 \times 10^{33} \times T^{-6.2835} \times \exp(-20447/T)$
100	$0.17076 \times 10^{49} \times T^{-9.9858} \times \exp(-30652/T) + 0.44209 \times 10^{23} \times T^{-3.0319} \times \exp(-19060/T)$

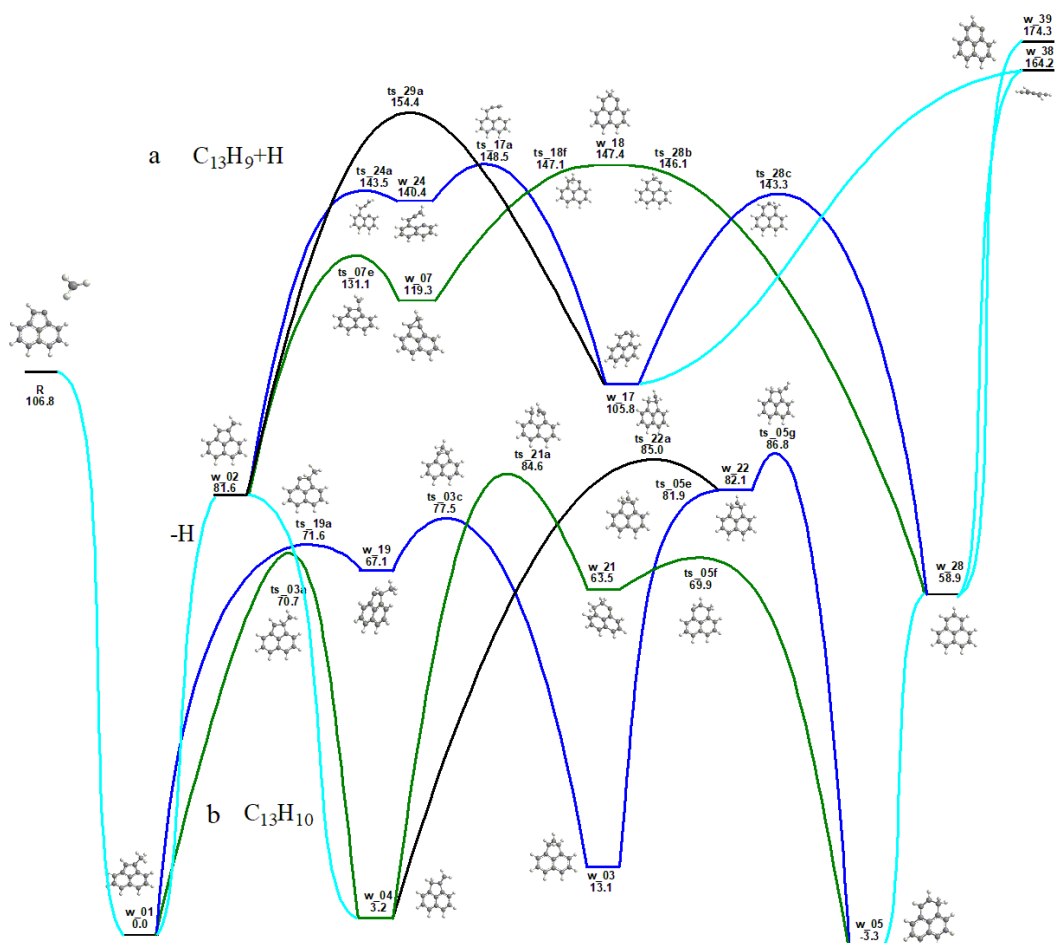
Рост пятичленных колец

Обратный процесс роста пятичленных колец изучался на примере реакций радикала метила с аналогичными структурами: циклопентадиенилом и молекулами, где пятичленное кольцо было встроено в группу шестичленных. Для реакции C₅H₅+CH₃ показано, что пятичленное кольцо может быть эффективно трансформировано в шестичленное.



Продукт	1100 К	1300 К	1500 К	1700 К	2000 К
<i>p = 0.01 атм</i>					
Фульвен	1.23×10^{-12}	1.87×10^{-12}	2.57×10^{-12}	3.29×10^{-12}	4.24×10^{-12}
Бензол	3.40×10^{-12}	4.19×10^{-12}	5.00×10^{-12}	5.76×10^{-12}	6.71×10^{-12}
<i>p = 1 атм</i>					
Фульвен	1.39×10^{-12}	2.32×10^{-12}	3.51×10^{-12}	4.77×10^{-12}	6.34×10^{-12}
Бензол	3.25×10^{-12}	3.75×10^{-12}	4.07×10^{-12}	4.28×10^{-12}	4.60×10^{-12}
<i>p = 10 атм</i>					
Фульвен	1.80×10^{-12}	2.43×10^{-12}	3.60×10^{-12}	5.09×10^{-12}	6.83×10^{-12}
Бензол	2.88×10^{-12}	3.66×10^{-12}	4.00×10^{-12}	3.99×10^{-12}	4.14×10^{-12}
<i>p = 100 атм</i>					
Фульвен	2.83×10^{-12}	4.45×10^{-12}	6.24×10^{-12}	5.90×10^{-12}	7.71×10^{-12}
Бензол	1.39×10^{-12}	1.53×10^{-12}	1.44×10^{-12}	3.27×10^{-12}	3.36×10^{-12}

Для взаимодействия метила и 1 аценафтила получено, что пятичленное кольцо может быть трансформировано в шестиценное двумя путями: с образованием феналена или феналенила. Аналогично случаю окисления аценафтила, расчёт константы скорости полной реакции не имеет физического смысла, и реакцию нужно рассматривать пошагово.



Распад бромонафталина

Использование теории переходного состояния с переменной координатой реакции VRC-TST и программного пакета ROTD (наилучший современный подход для расчёта скоростей безбарьерных реакций) позволило рассчитать константы скоростей диссоциации 1- и 2-бромонафталина. Данные значения были использованы для разработки нового метода анализа процессов происходящих в высокотемпературном химическом микрореакторе – перспективной установке для экспериментального получения кинетических данных при температурах до 2000 К.

Давление, атм	Аппроксимирующее выражение
1-bromonaphthalene → 1-naphthyl + Br	
0.01	$0.40881 \times 10^{141} \times T^{-35.238} \times \exp(-87603/T) + 0.30916 \times 10^{59} \times T^{-13.034} \times \exp(-49175/T)$
0.04	$0.20182 \times 10^{112} \times T^{-26.899} \times \exp(-77372/T) + 0.79938 \times 10^{70} \times T^{-16.473} \times \exp(-51627/T)$
0.1	$0.41271 \times 10^{102} \times T^{-24.083} \times \exp(-74861/T) + 0.91502 \times 10^{61} \times T^{-13.762} \times \exp(-49757/T)$
0.3	$0.27169 \times 10^{97} \times T^{-22.496} \times \exp(-74798/T) + 0.34736 \times 10^{48} \times T^{-9.6986} \times \exp(-46933/T)$
1	$0.69969 \times 10^{74} \times T^{-16.249} \times \exp(-65610/T) + 0.96226 \times 10^{41} \times T^{-7.7348} \times \exp(-45486/T)$
1-naphthyl + Br → 1-bromonaphthalene	
0.01	$0.10061 \times 10^{78} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-24.828} \times \exp(-30335/T) + 0.21311 \times 10^{17} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-8.2289} \times \exp(-4893.9/T)$
0.04	$0.71315 \times 10^{56} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-18.747} \times \exp(-23907/T) + 0.32259 \times 10^{10} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-6.1251} \times \exp(-3567.2/T)$
0.1	$0.58642 \times 10^{34} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-12.515} \times \exp(-15983/T) + 0.35028 \times 10^7 \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-5.2344} \times \exp(-2909.4/T)$

0.3	$0.61592 \times 10^{19} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-8.3023} \times \exp(-10624/T) + 363.44 \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-4.0211} \times \exp(-2084.5/T)$
1	$0.15978 \times 10^{10} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-5.6199} \times \exp(-6959.8/T) + 2.8999 \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-3.3998} \times \exp(-1600.6/T)$

Давление, атм	Аппроксимирующее выражение
2-bromonaphthalene → 2-naphtyl + Br	
0.01	$0.31163 \cdot 10^{24} \times T^{-2.4840} \times \exp(-42009/T) - 0.15229 \times 10^{99} \times T^{-22.363} \times \exp(-84077/T)$
0.04	$0.23669 \times 10^{119} \times T^{-28.792} \times \exp(-81895/T) + 0.21586 \times 10^{52} \times T^{-10.878} \times \exp(-47976/T)$
0.1	$0.21831 \times 10^{96} \times T^{-22.339} \times \exp(-73308/T) + 0.27782 \times 10^{45} \times T^{-8.8080} \times \exp(-46476/T)$
0.3	$0.21369 \times 10^{46} \times T^{-8.6420} \times \exp(-50832/T) + 0.99519 \times 10^{32} \times T^{-5.1663} \times \exp(-43469/T)$
1	$0.81707 \times 10^{38} \times T^{-6.5715} \times \exp(-47968/T) + 0.84877 \times 10^{30} \times T^{-4.5499} \times \exp(-43005/T)$
2-naphtyl + Br → 2-bromonaphthalene	
0.01	$0.63354 \times 10^{-12} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-0.56693} \times \exp(664.30/T) - 0.30120 \times 10^{13} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-5.9407} \times \exp(-14185/T)$
0.04	$0.89593 \times 10^{48} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-16.519} \times \exp(-21048/T) + 0.70694 \times 10^9 \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-5.9322} \times \exp(-3412.1/T)$
0.1	$0.91206 \times 10^{32} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-12.002} \times \exp(-15504/T) + 53368 \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-4.6712} \times \exp(-2574.4/T)$
0.3	$0.70690 \times 10^{16} \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-7.4783} \times \exp(-9530.9/T) + 104.47 \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-3.8621} \times \exp(-1963.4/T)$
1	$0.16567 \times 10^9 \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-5.3480} \times \exp(-6589.1/T) + 0.96899 \times 6.02 \times 10^{23} \times T^{-3.2567} \times \exp(-1506.9/T)$