

На правах рукописи



Николаев Анатолий

**ДИНАМИКА РЕАКЦИЙ C_nR РАДИКАЛОВ
С ПРОСТЕЙШИМИ АЛКЕНАМИ И АЛКАДИЕНАМИ
В УСЛОВИЯХ ЕДИНИЧНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ**

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Самара – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

Научный руководитель:

Аязов Валерий Николаевич, доктор физико-математических наук.

Официальные оппоненты:

Еремин Александр Викторович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), заведующий лабораторией неравновесных процессов;

Мурга Мария Сергеевна, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт астрономии Российской академии наук (ИНАСАН), старший научный сотрудник отдела физики и эволюции звезд.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск.

Защита состоится 15.12.2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.283.03 на базе ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет» по адресу: 400062, г. Волгоград, пр-т Университетский, 100, ауд. 2-05В.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет» и на официальном сайте: <http://www.volsu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Отзывы по данной работе (*укажите дату, полностью свои фамилию, имя, отчество, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, email и с нумерацией страниц*) в двух экземплярах, заверенные подписью рецензента и гербовой печатью организации, просим направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета 24.2.283.03 при ВолГУ по адресу: 400062, г. Волгоград, Университетский проспект, 100, ауд. 3-01М а также в формате .pdf на email: d212.029.09@volsu.ru

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.283.03

Янюшкина Н. Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), представляющие собой конденсированные бензольные кольца, находят не только на Земле в природных объектах, в угле и нефти, но также в углеводородных пламенах и в различных космических объектах: оболочки звезд асимптотической ветви гигантов, молекулярно-пылевые облака и т.д. (М.С. Мурга, 2024). Механизмы формирования и роста ПАУ в газовой фазе активно разрабатываются учеными во многих лабораториях мира, проводящих исследования по физике и химии горения (М. Frenklach, А.М. Mebel, 2023) и межзвездной среды (МЗС) (G. Wenzel et al., 2024). В молекулярных облаках несмотря на низкие температуры (10–100 К) ПАУ синтезируются в радиационно-индуцированных процессах. Например, в ближайшем к нашей Солнечной системе молекулярном облаке Тельца (ТМС-1) идентифицировано более 60 молекул (М.С. McCarthy et al., 2021). В земных условиях ПАУ и вырастающие из них частички сажи нарабатываются, в основном, в ходе антропогенного сжигания углеводородного топлива (H. Zuo et al., 2025). ПАУ и сажа, выбрасываемые энергогенерирующими установками, загрязняют окружающий воздух и вызывают различные заболевания, поэтому их содержание в выхлопе строго регламентируется Международными нормами. Во внеземных условиях ПАУ играют значительную роль в астробиологической эволюции МЗС. Исследование механизмов низкотемпературного роста ПАУ может пролить свет на процессы образования сложных органических молекул (СОМ), которые могли привести к зарождению жизни во Вселенной.

Механизмы формирования и роста ПАУ можно структурировать на несколько ключевых этапов, первый из которых заключается в образовании первого ароматического кольца, представленного циклопентадиенильным радикалом (C_5H_5), а также бензолом (C_6H_6) или фенильным радикалом (C_6H_5). Огромную роль играют их моно- и дизамещенные производные: C_5H_4R , C_6H_5R , $C_6H_4R_1R_2$ и др., когда вместо атомов H на ароматическом кольце могут быть другие функциональные группы ($R=CH_2$, CH_3 , SSH , SSH_2 и др.), за счет которых образуются резонансно стабилизированные свободные радикалы (РССР). Эти стабильные, устойчивые к внешнему воздействию соединения активно участвуют в процессах радикальной рекомбинации и ведут к росту ПАУ. Несмотря на кажущуюся простоту структуры, состоящей всего из одного пяти- или шестичленного кольца, низкотемпературные механизмы образования этих соединений до сих пор остаются предметом активных исследований и дополняются новыми данными. Кроме того, на данный момент не определены механизмы, ведущие к образованию моно- и дизамещенных циклов. Слабо изучены реакции метинового радикала (СН) с 1,3-бутадиеном (C_4H_6), бутадиенильного радикала (C_4H) с 1,3-бутадиеном (C_4H_6) и 2-метил-1,3-бутадиеном (C_5H_8), 1-пропинильного радикала (C_3H_3) с 1- и 2-метил-1,3-бутадиенами (C_5H_8), ведущие к циклопентадиену ($c-C_5H_6$), фенилацетилену ($C_2HC_6H_5$) и *o*-, *m*-, *p*-ксилолам ($(CH_3)_2C_6H_4$), соответственно.

Стоит отметить, что все участвующие в данных реакциях радикалы высокореакционноспособны и их можно объединить единой химической формулой C_nR , где R – функциональная группа. Для метина (CH) – $n=1$, $R=H$; для бутадиинила (C_4H) – $n=2$, $R=C_2H$; для пропина (C_3H_3) – $n=2$, $R=CH_3$. Во всех реакциях с участием этих радикалов нет входного барьера, что позволяет им активно взаимодействовать особенно с ненасыщенными углеводородами, например, с алкенами и алкадиенами (R.I. Kaiser, A.M. Mebel et al, 2025).

Второй этап формирования и роста ПАУ связан с образованием простейших двухкольцевых ПАУ – индена (C_9H_8), азулена и нафталина ($C_{10}H_8$). Переход от одного кольца к двухкольцевым структурам имеет фундаментальное значение для понимания их роста, так как процесс добавления нового пяти- или шестичленного кольца может многократно повторяться, образуя более крупные ПАУ. Один из самых эффективных механизмов низкотемпературного и безбарьерного формирования и роста ПАУ – «отрыв водорода и присоединения винилацетилена» (аббревиатура «НАВА»; Hydrogen Abstraction, Vinylacetylene Addition). В этом механизме к циклическим ароматическим радикалам – фенилу C_6H_5 , инденилу C_9H_7 или нафтилу $C_{10}H_7$ – присоединяется винилацетилен C_4H_4 , добавляя к ароматическому соединению еще одно кольцо. Более того, механизм НАВА может быть модернизирован, если заменить атомы H на CH_3 группы в ароматическом радикале или в C_4H_4 . В таком случае по механизму НАВА образуются метил-, диметил- и триметилзамещенные ПАУ (R.I. Kaiser, A.M. Mebel et al, 2025). В частности, механизмы реакций 1-пропинильного радикала (C_3H_3) с пропеном (C_3H_6) и 1- и 2-метилпропенами (C_4H_8), приводящие к метилзамещенным производным C_4H_4 , ранее никем не изучались.

Реакции с многоатомными реагентами, как правило, протекают по нескольким реакционным путям с прохождением через последовательность промежуточных и переходных состояний. Относительный выход каналов продуктов зависит от окружения (давление, состав, температура). В методе изучения динамики реакций в скрещенных молекулярных пучках (СМП) весь процесс взаимодействия, начиная от столкновения, мономолекулярных преобразований и до образования продуктов, протекает без соударений с другими частицами и относительные выходы каналов продуктов зависят только от кинетической энергии сталкивающихся реагентов. Данный экспериментальный метод дает много информации о динамике реакций, но он не улавливает короткоживущие промежуточные состояния и не позволяет построить детальный механизм реакций. В последнее время получил развитие подход, в котором метод СМП применяется в тандеме с современными квантово-химическими расчетными методами, позволяющими строить детальные реакционные механизмы (I.A. Medvedkov, R.I. Kaiser et al, 2025).

Цель работы. Раскрытие динамики бимолекулярных реакций $CH+C_4H_6$, $C_4H+C_4H_6/C_5H_8$ и $C_3H_3+C_3H_6/C_4H_8/C_5H_8$ в условиях единичных столкновений с помощью *ab initio* квантово-механических расчетных методов высокого уровня и нахождение кинетических констант мономолекулярных

преобразований с использованием теории переходного состояния Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ).

Основные задачи.

1 Определение структур и относительных энергий реагентов, интермедиатов, переходных состояний и продуктов, вовлеченных в процесс взаимодействия метина (СН) и бутадиинила (С₄Н) с молекулами 1,3-бутадиена (С₄Н₆/С₅Н₈), а также коэффициентов ветвления реакционных каналов, ведущих к ароматическим продуктам.

2 Установление локальных экстремумов на поверхностях потенциальной энергии и последовательности мономолекулярных превращений в системах 1-пропина (С₃Н₃) + пропены (С₃Н₆/С₄Н₈) с расчетом относительных выходов прекурсоров ароматических молекул.

3 Определение ключевых стадий мономолекулярных превращений в реакциях 1-пропина (С₃Н₃) с 1- и 2-метил-1,3-бутадиенами (С₅Н₈) для выявления доминирующих реакционных каналов.

Научная новизна.

1 Впервые раскрыты механизмы бимолекулярных реакций метина (СН) с 1,3-бутадиеном (С₄Н₆) и бутадиинила (С₄Н) с 1,3-бутадиеном (С₄Н₆) и 2-метил-1,3-бутадиеном (С₅Н₈), ведущих к циклопентадиену (С₅Н₆), а также к фенил- и толил-ацетиленам (С₈Н₆/С₉Н₈).

2 Впервые найдены геометрии и относительные энергии стационарных структур на поверхностях потенциальной энергии в реакциях 1-пропина (С₃Н₃) с пропеном (С₃Н₆) и 1- и 2-метилпропенами (С₄Н₈). Определены пути формирования метил-, диметил- и триметилзамещенных производных винилацетилена (С₄Н₄) в конкурирующих каналах Н и СН₃.

3 Впервые установлены механизмы образования диметилзамещенных бензолов (*m*- и *p*-ксилолов) при взаимодействии 1-пропина (С₃Н₃) с 2-метил-1,3-бутадиеном (С₅Н₈). Обнаружено влияние позиции СН₃ группы в 1- и 2-метил-1,3-бутадиенах (С₅Н₈) на динамику реакций данных изомеров с 1-пропином (С₃Н₃) в условиях единичных столкновений.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты, представленные в данной диссертационной работе, имеют потенциал для значительного вклада в расширение баз данных кинетических констант реакций, протекающих в экстремальных условиях. Детально проанализированные механизмы реакций вместе с рассчитанными константами скоростей и коэффициентами ветвления продуктов реакций, представляют собой ценный ресурс для различных областей науки и техники. В частности, эти данные могут быть использованы в химической физике для углубления понимания фундаментальных процессов. Кроме того, они будут полезны разработчикам камер сгорания для энергетических установок, способствуя оптимизации их работы и повышению эффективности. Также результаты исследования находят применение в астрофизических моделях, где они помогают описывать эволюцию органических соединений на различных космических объектах, таких как планеты, звезды и МЗС.

Положения, выносимые на защиту.

1 Единичное столкновение 1,3-бутадиена (C_4H_6) с метином (CH) приводит к образованию цикlopентадиена ($c-C_5H_6$) с относительным выходом около 76% при энергиях столкновений $E_C = 0-6,2$ кДж/моль, а с бутадиинилом (C_4H) – к циклическому фенилацетилену (C_8H_6) с относительным выходом около 24% при $E_C = 23$ кДж/моль, растущего до 38% с уменьшением энергии столкновения до $E_C \rightarrow 0$ кДж/моль, вне зависимости от первичных аддуктов.

2 При нулевой энергии единичного столкновения 1-пропина (C_3H_3) с пропеном (C_3H_6) преобладает канал продуктов 4-метилвинилацетилен (C_5H_6) + метил (CH₃) с относительным выходом около 84%, а с 2-метилпропеном (C_4H_8) канал продуктов – 1,2,4-триметилвинилацетилен (C_7H_{10}) + H с относительным выходом около 66%.

3 Относительный выход циклических *m*- и *p*-ксилолов достигает около 15% в пределах нулевой энергии единичного столкновения 1-пропина (C_3H_3) и 2-метил-1,3-бутадиена (C_5H_8). Доминирующий канал отрыва CH₃ блокирует канал образования циклических продуктов в пользу ациклических в реакции C_3H_3 и 1-метил-1,3-бутадиена.

Достоверность. Надежность результатов теоретических расчетов геометрий и относительных энергий реагентов, интермедиатов, переходных состояний и продуктов всех реакций, изученных в данной работе, обеспечивается применением апробированных методов квантовой механики и химии, которые на сегодняшний день считаются наиболее точными. Ошибки в геометрических параметрах составляют менее 0,01-0,02 Å для длин связей и 1-2° для валентных углов, а для энергий – в зависимости от уровня используемой теории. CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p)+ZPE[ω B97X-D/6-311G(d,p)] обеспечивает точность в пределах 4 кДж/моль или лучше, а G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p)+ZPE(ω B97X-D/6-311G(d,p)) имеет точность в пределах 5-10 кДж/моль или лучше, если рассматривать углеводородные структуры: среднее абсолютное отклонение от эксперимента в общем случае составило 1,27 ккал/моль или 5 кДж/моль, а для углеводородов – 0,71 ккал/моль или 3 кДж/моль. Используемый в работе статистический метод РРKM позволяет определять зависящие от внутренней энергии интермедиатов микроканонические константы всех шагов мономолекулярных преобразований в бимолекулярной реакции с кинетической точностью (в пределах фактора 2 или лучше), если относительные энергии и статистические суммы для интермедиатов и переходных состояний найдены с использованием квантово-химических методов высокого уровня и точности (4-10 кДж/моль). Таким образом, сочетание передовых теоретических методов обеспечивает высокую достоверность и точность результатов, представленных в данной работе.

Апробация работы. Полученные автором в рамках диссертационной работы результаты были представлены на различных конференциях всероссийского или международного уровня: Всероссийская молодежная Самарская конкурс-конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы (Самарский университет, СФ ФИАН, г. Самара, 2019-2021, 2023, 2024 гг.);

Международная научно-техническая конференция имени Н.Д. Кузнецова «Перспективы развития двигателестроения» (Самарский университет, г. Самара, 2021, 2023 гг.); Конференция-конкурс молодых физиков (ФИАН, г. Москва, 2021 и 2023 гг.); Всероссийская научная конференция МФТИ (МФТИ, г. Москва, 2021 г.); Молодежная конференция по теоретической и экспериментальной физике (Курчатовский институт, г. Москва, 2021 г.); Международная конференция «Физика и химия горения и процессов в экстремальных условиях» (Самарский университет, г. Самара, 2020 г.); Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Процессы горения, теплообмена и экологии тепловых двигателей» (Самарский университет, г. Самара, 2019 г.).

Личный вклад. Результаты теоретических исследований, представленные в диссертационной работе, а также положения, выносимые на защиту, были получены Николаевым А. самостоятельно либо в результате непосредственного личного участия в научном процессе. Все представленные данные и выводы являются оригинальными. Основные результаты диссертационного исследования были изложены на всероссийских и международных конференциях.

Связь с государственными программами. Работы реализованы при поддержке ННГ 26-2024 «Зарождение, рост и разрушение ПАУ в условиях горения» и ННГ-8 (2023 г.) «Энергообменные и химические процессы в лазерах, горении и атмосфере» в ФИАН; а также мегагрантов «Происхождение и эволюция органических молекул в нашей Галактике» (№ 075-15-2021-597) и «Разработка физически обоснованных моделей горения» (№ 14.Y26.31.0020).

Публикации. На основе материалов диссертации были опубликованы 27 научных работ, в том числе 12 статей в ведущих рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, 2 статьи в научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией России, и 13 статей в сборниках трудов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 158 страниц, включая 39 рисунков и 21 таблиц. Список литературы содержит 180 наименований.

Основное содержание работы

Введение включает анализ современного состояния проблемы, выявляющий нерешенные вопросы, и обоснование актуальности темы для науки и практики. Сформулированы цель, задачи и научная новизна работы, определен объект исследования. Изложены защищаемые положения, подтвержденные достоверными результатами. Подчеркнута теоретическая и практическая ценность выводов. Приведены данные об апробации на российских и международных конференциях, участии в грантах и публикационной активности автора (включая WoS/Scopus, ВАК и сборники конференций).

Первая глава представляет обзор экспериментальных и теоретических методов исследования газофазных реакций. Экспериментальная часть посвящена методу скрещенных молекулярных пучков, включающему описание установки, ее принципа работы и получаемой информации о динамике реакций в условиях единичных столкновений. Теоретическая часть освещает основы теории РРKM в гармоническом приближении для расчета констант скорости и коэффициентов ветвления продуктов реакций в стационарных условиях, с примерами расчетов в программном коде Unimol. В заключительной части главы определены непосредственно используемые в работе методы: квантово-химические расчеты на уровне CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p) и G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p)+ZPE(ω B97X-D/6-311G(d,p)) и последующее РРKM-моделирование кинетики для построения диаграмм поверхностей потенциальной энергии (ППЭ).

Вторая глава посвящена изучению механизмов реакций метина (СН) и бутадиенила (С₄Н) с молекулами класса алкадиенов – 1,3-бутадиенами (С₄Н₆/С₅Н₈) – в единичном столкновении, приводящих к циклическим продуктам: циклопентадиену (с-С₅Н₆), а также к фенилацетилену (С₈Н₆) и его метилзамещенным производным.

На рисунке 1 показана сокращенная диаграмма ППЭ, ведущая к основным продуктам p1-p5 реакции СН+С₄Н₆. Существует пять безбарьерных способов присоединения СН к С₄Н₆: пристыковывание к одному из концевых атомов С или к одной из С=С связей с образованием аддуктов i1 или i4/i5; внедрение в одну из четырех терминальных С-Н связей или в С-С связь с образованием аддуктов i2 и i3.

Интермедиат i1 является метастабильным, поскольку переходное состояние лежит на 7 кДж/моль ниже i1. Аддукт i2 изомеризуется в i3 через вращение одной из нетерминальных С-С связей с барьером 43 кДж/моль. Закрытие через барьеры 219 и 215 кДж/моль трехчленного кольца в интермедиатах i2 и i3 приводит к i5 и i4. Аддукт i3 предпочтительно претерпевает транс-цис изомеризацию в i9 через вращение нетерминальной С-С связи с барьером 34 кДж/моль. Интермедиат i5 впоследствии может раскрыться через барьер 57 кДж/моль до ациклического i9. В свою очередь, интермедиат i9 замыкается в пятичленное кольцо i10, отрыв Н в котором ведет к циклопентадиену (p1). Основной путь к p1 обозначен жирным шрифтом на рисунке 1.

Согласно расчетам РРKM (таблица 1), доминирующим продуктом в реакции является p1 ($\approx 76\%$), причем независимо от начальных аддуктов i1-i5. Уменьшение энергии столкновения реагентов (E_C) от 6,2 до 0,0 кДж/моль не влияет на относительные выходы продуктов. Образование p1 было также подтверждено экспериментами в скрещенных молекулярных пучка с энергией реакции 346 ± 22 кДж/моль, превосходно согласующейся с расчетной – 349 ± 4 кДж/моль. С учетом таблицы 2, время реакции $i2 \rightarrow i3 \rightarrow i9 \rightarrow i10 \rightarrow p1$ или $i3 \rightarrow i9 \rightarrow i10 \rightarrow p1$ при энергии столкновения 6,2 кДж/моль составляет порядка 10^{-10} с.

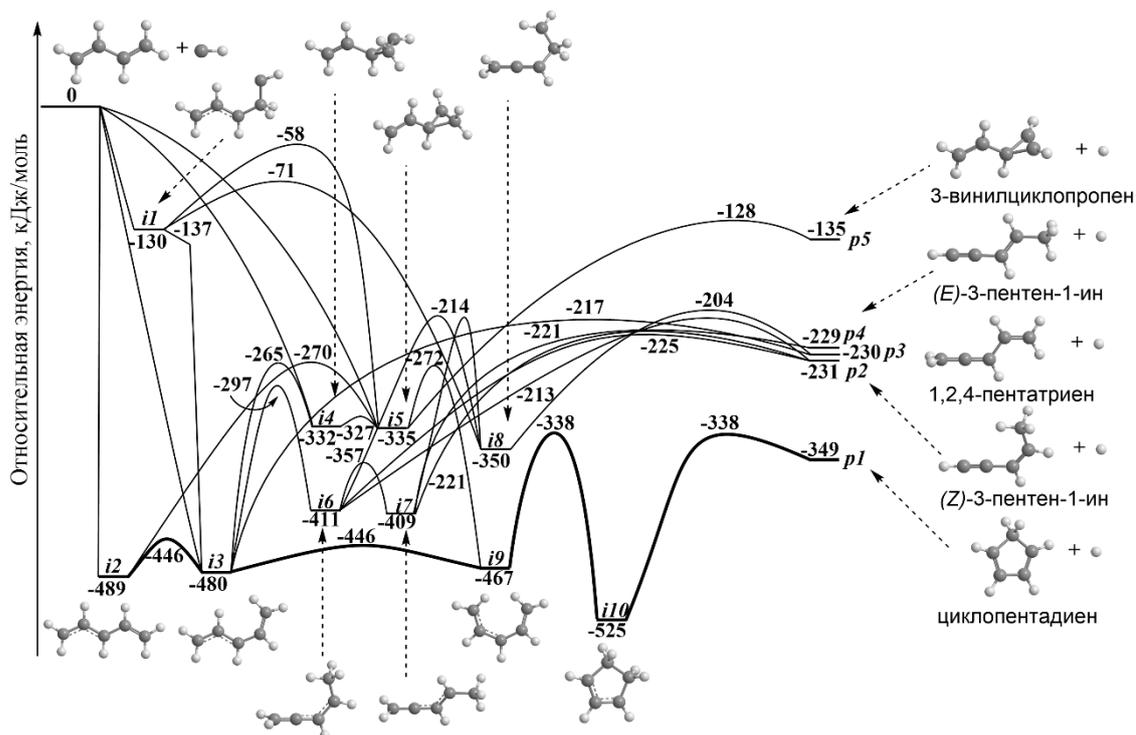


Рисунок 1 – Сокращенная диаграмма ППЭ реакции $\text{CH} + \text{C}_4\text{H}_6$. Основной путь к p1 отмечен жирным шрифтом. Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p)

Таблица 1 – Относительные выходы продуктов p1-p5 в реакции $\text{CH} + \text{C}_4\text{H}_6$

| E_s , кДж/моль | 0,0 | 6,2 |
|------------------|------------------------|------|
| Продукт | Относительный выход, % | |
| p1 | 76,9 | 75,3 |
| p2 | 7,7 | 8,2 |
| p3 | 7,3 | 8,0 |
| p4 | 6,9 | 7,2 |
| p5 | 0,0 | 0,0 |

Таблица 2 – константы (с^{-1}) основных мономолекулярных преобразований реакции $\text{CH} + \text{C}_4\text{H}_6$ на рисунке 1

| Стадия | $k(E)$, с^{-1} | Стадия | $k(E)$, с^{-1} | Стадия | $k(E)$, с^{-1} | Стадия | $k(E)$, с^{-1} |
|---------|--------------------------|---------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|
| i1 – i3 | $1,62 \times 10^{13}$ | i5 – i2 | $4,11 \times 10^{11}$ | i5 – i9 | $4,08 \times 10^{11}$ | i10 – i9 | $2,41 \times 10^{10}$ |
| i3 – i1 | $1,06 \times 10^5$ | i3 – i4 | $2,12 \times 10^8$ | i9 – i5 | $9,11 \times 10^8$ | i10 – p1 | $8,61 \times 10^{10}$ |
| i1 – i5 | $6,67 \times 10^8$ | i4 – i3 | $3,26 \times 10^{11}$ | i6 – i7 | $1,97 \times 10^{12}$ | i6 – p2 | $1,59 \times 10^{10}$ |
| i5 – i1 | $6,42 \times 10^3$ | i3 – i6 | $2,21 \times 10^9$ | i7 – i6 | $2,64 \times 10^{12}$ | i3 – p3 | $5,74 \times 10^8$ |
| i1 – i8 | $3,52 \times 10^9$ | i6 – i3 | $1,73 \times 10^{10}$ | i6 – i8 | $2,95 \times 10^8$ | i6 – p3 | $3,04 \times 10^9$ |
| i8 – i1 | $7,07 \times 10^2$ | i3 – i9 | $2,45 \times 10^{12}$ | i8 – i6 | $1,15 \times 10^9$ | i7 – p3 | $4,40 \times 10^9$ |
| i2 – i3 | $5,30 \times 10^{12}$ | i9 – i3 | $5,14 \times 10^{12}$ | i7 – i8 | $2,95 \times 10^8$ | i8 – p3 | $2,91 \times 10^9$ |
| i3 – i2 | $3,44 \times 10^{12}$ | i4 – i5 | $1,03 \times 10^{13}$ | i8 – i7 | $1,15 \times 10^9$ | i7 – p4 | $2,36 \times 10^{10}$ |
| i2 – i5 | $2,16 \times 10^8$ | i5 – i4 | $9,84 \times 10^{12}$ | i9 – i10 | $2,05 \times 10^{10}$ | i5 – p5 | $6,53 \times 10^8$ |

Стоит отметить, что при повышении энергии столкновения до 20,8 кДж в эксперименте был обнаружен только р5, хотя расчеты РРКМ демонстрировали доминирующий вклад р1. Не-РРКМ поведение при повышенной энергии столкновения в эксперименте можно объяснить тем, что время жизни промежуточных соединений в реакциях слишком мало, чтобы произошло статистическое распределение энергии по всем колебательным степеням свободы.

На рисунке 2 показана сокращенная диаграмма ППЭ более сложной реакции бутадиинила (C_4H) с 1,3-бутадиеном (C_4H_6), ведущая к фенилацетилену (C_8H_6). Реакция начинается с безбарьерного присоединения бутадиинила к любой $C=C$ связи 1,3-бутадиена с формированием $i1$ и $i4$.

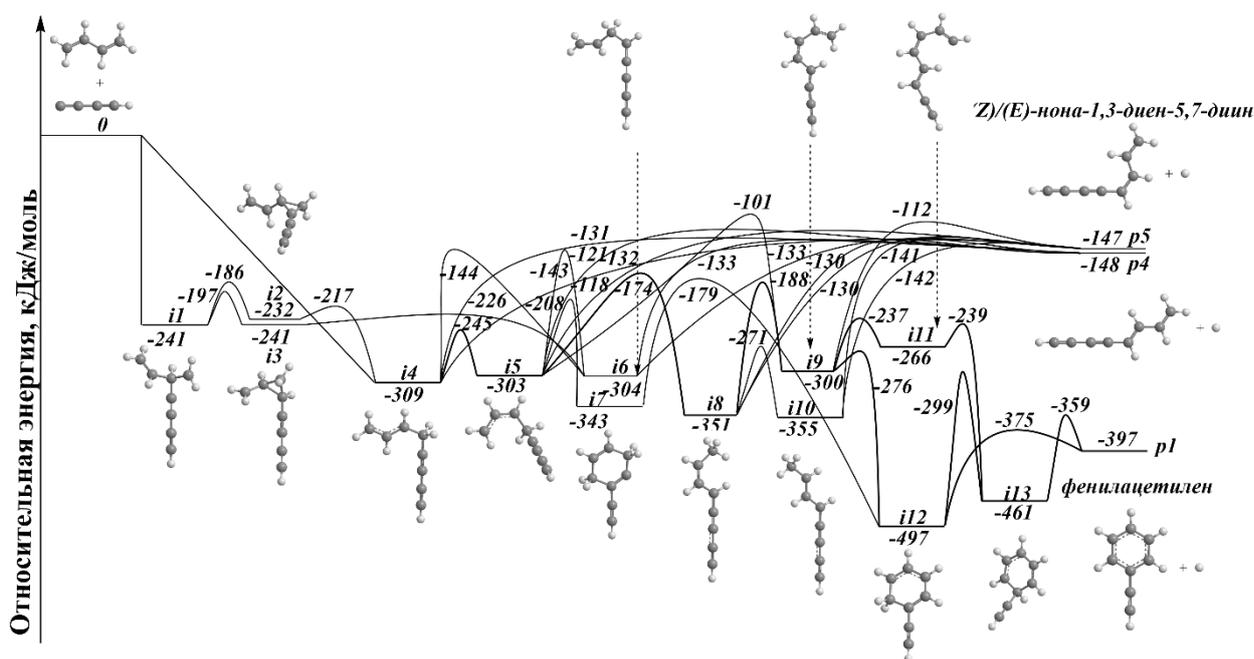


Рисунок 2 – Сокращенная диаграмма ППЭ реакции $C_4H + C_4H_6$. Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p)

Аддукт $i1$ изомеризуется через барьер 44 кДж/моль в замещенный циклопропан $i2$ с последующим раскрытием кольца через барьер 15 кДж/моль до $i4$. Вращение с барьером 64 кДж/моль в аддукте $i4$ приводит к $i5$. В интермедиате $i5$ может замыкаться кольцо через барьер 95 кДж/моль, образуя шестичленный циклический $i7$, и последующий перенос H через барьер 164 кДж/моль внутри кольца образует $i12$, который связан с продуктом $p1$ (фенилацетиленом). Однако существует более выгодный путь к $p1$. В интермедиате $i5$ можно реализовать энергетически выгодный [1,4-H]-перенос через барьер 129 кДж/моль в пределах 1,3-бутадиеновой компоненты, приводящий к $i8$. Интермедиат $i8$ изомеризуется в $i9$ через переход H с барьером 163 кДж/моль, а интермедиат $i9$ может замкнуть шестичленное кольцо, приводя к $i12$ через барьер 24 кДж/моль. В другом случае в интермедиате $i9$ может происходить переход H с барьером 63 кДж/моль для

образования $i11$ с последующим замыканием через барьер 27 кДж/моль шестичленного кольца $i13$, связанный с $p1$.

Согласно расчетам РРКМ (таблица 3), относительный выход фенилацетилена составляет $\approx 24\%$ при экспериментальной $E_C = 23$ кДж/моль и растет до 38 % с уменьшением энергии столкновения при $E_C \rightarrow 0$ кДж/моль вне зависимости от начальных аддуктов. Более того, пути $i5 \rightarrow i8 \rightarrow i9 \rightarrow [i12] / [i11 \rightarrow i13] \rightarrow p1 + H$ вносят основной вклад в образование фенилацетилена.

Таблица 3 – Относительные выходы основных продуктов реакции $C_4H + C_4H_6$

| E_C , кДж/моль | 0 | 23 | 0 | 23 |
|------------------|------------------------|------|------|------|
| Аддукт | i1 | | i4 | |
| Продукт | Относительный выход, % | | | |
| p1+H | 37,1 | 23,0 | 39,1 | 25,1 |
| p4+H | 29,9 | 36,1 | 28,9 | 35,1 |
| p5+H | 26,3 | 31,1 | 26,3 | 31,5 |

Во второй реакции C_4H радикала с 2-метил-1,3-бутадиеном (C_5H_8) получают метилзамещенные производные фенилацетилена, которые образуются по механизмам, аналогичным реакции $C_4H + C_4H_6$, хотя с относительно более высокими коэффициентами ветвления.

Третья глава посвящена изучению механизмов реакций 1-пропинила (C_3H_3) с молекулами класса алкенов – пропенами (C_3H_6/C_4H_8). На рисунке 3 представлена сокращенная диаграмма ППЭ реакции 1-пропинила с пропеном, ведущая к метил- и диметилвинилацетиленам.

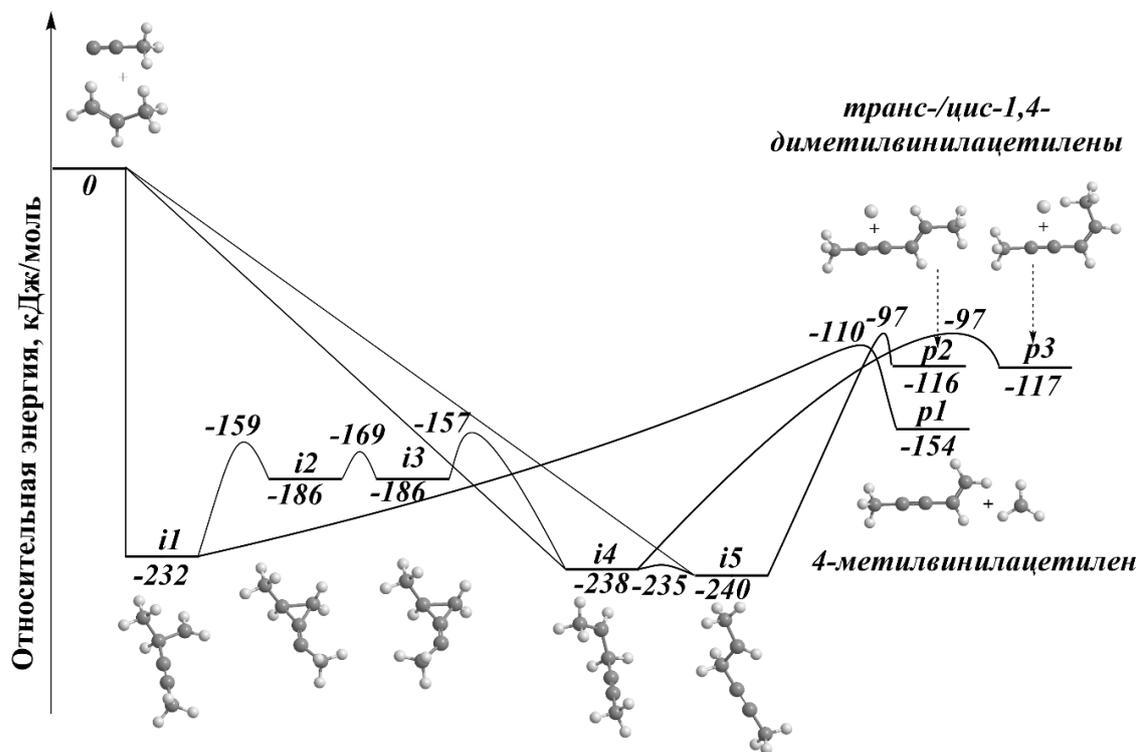


Рисунок 3 – Сокращенная диаграмма ППЭ реакции $C_3H_3 + C_3H_6$. Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p)

Расчеты электронной структуры показывают, что реакция имеет три безбарьерных входных канала через присоединение C_3H_3 к двойной $C=C$ связи C_3H_6 ($\gamma CH_3-\beta CH=\alpha CH_2$) в α - или β -положениях, приводящих к аддуктам $i4/i5$ или $i1$. Интермедиат $i1$ изомеризуется через барьер 73 кДж/моль в замещенные циклопропаны $i2$ и $i3$ с последующим раскрытием кольца с барьером 29 кДж/моль до аддукта $i4$, таким образом перенося 1-пропинил из β - в α -положение. Согласно расчетам РРКМ (таблица 3), канал отрыва CH_3 должен доминировать: до ~84% при нулевой энергии единичного столкновения. Энергетически более выгодный 4-метилвинилацетилен ($p1$) образуется при отрыве CH_3 по механизму β -расщепления от аддукта $i1$ с энергией переходного состояния ниже на 13 кДж/моль, чем для отрывов H . Стоит отметить, что присоединение 1-пропина к терминальному αC пропена с образованием $i4/i5$ предпочтительнее из-за меньшего стерического эффекта со стороны CH_3 группы пропена.

Таблица 4 – Относительные выходы основных продуктов реакции $C_3H_3+C_3H_6$

| E_c , кДж/моль | 0 | 37 | 0 | 37 |
|------------------|------------------------|------|-------|------|
| Аддукт | i1 | | i4/i5 | |
| Продукт | Относительный выход, % | | | |
| p1+ CH_3 | 86,1 | 83,1 | 82,5 | 72,1 |
| p2+H | 4,3 | 4,6 | 5,4 | 7,7 |
| p3+H | 6,0 | 6,5 | 7,6 | 11,0 |

На рисунке 4 показана реакция 1-пропина с 2-метилпропенами (C_4H_8). Реакция проходит по механизму, абсолютно аналогично предыдущей реакции с пропеном (C_3H_6). Однако расчеты РРКМ (таблица 5) показывают, что преобладает канал отрыва H с образованием продукта $p2$ (1,2,4-триметилвинилацетилена) с выходом до ~66% при нулевой энергии единичного столкновения.

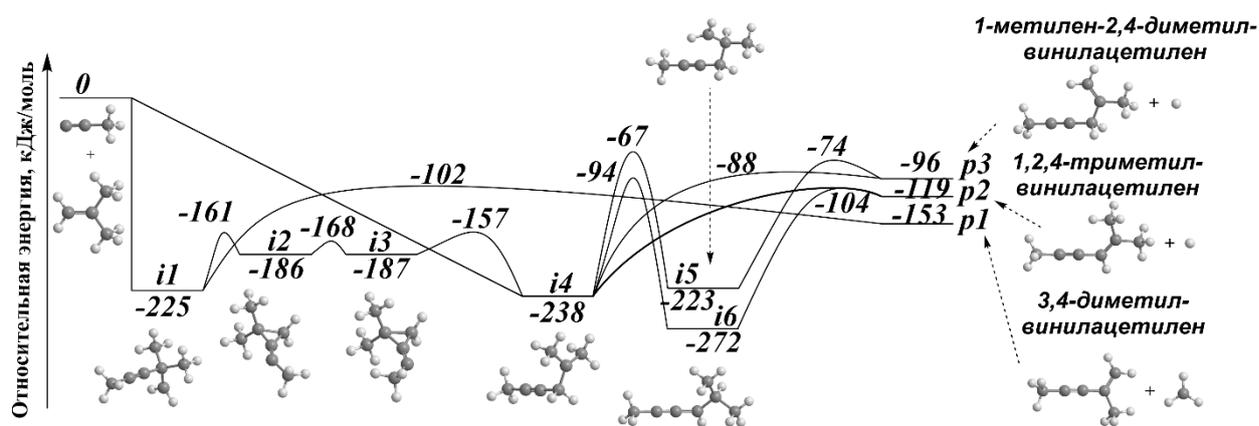


Рисунок 4 – Сокращенная диаграмма ППЭ реакции 1-пропинил+2-метилпропен. Уровень теории: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p)

β -Расщепление в аддукте $i1$ для образования $p1$ термодинамически выгодно (энергия $p1$ на 34 кДж/моль ниже энергии $p2$) и могло быть

доминирующим, но образование $i1$ невыгодно в связи со стерическим эффектом двух CH_3 групп в 2-метилпропене, оказывающим меньшее влияние на образование аддукта $i4$, ведущему к $p2$. Более того, энергия переходного состояния на отрыв CH_3 группы выше на 2 кДж/моль, чем для отрыва H .

Таблица 5 – Относительные выходы основных продуктов реакции $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_8$

| E_c , кДж/моль | 0 | 38 | 0 | 38 |
|--------------------|------------------------|------|------|------|
| Аддукт | $i1$ | | $i4$ | |
| Продукт | Относительный выход, % | | | |
| $p1 + \text{CH}_3$ | 22,4 | 25,3 | 21,0 | 20,4 |
| $p2 + \text{H}$ | 65,2 | 59,2 | 66,4 | 63,1 |
| $p3 + \text{H}$ | 8,7 | 12,2 | 8,8 | 13,0 |

Тем не менее в реакции C_3H_3 с 1-метилпропеном (C_4H_8) результаты РРКМ показывают доминирование до ~98% канала отрыва CH_3 с формированием 1,4-диметилвинилацетилен. Таким образом, позиция CH_3 группы в замещенном пропене (C_4H_8 : 1- или 2-метилпропен) контролирует каналы отрыва H/CH_3 в реакциях с 1-пропинилом.

Четвертая глава посвящена изучению механизмов реакций 1-пропина (C_3H_3) с более сложными ненасыщенными углеводородами класса алкадиенов – 1- и 2-метил-1,3-бутадиенами (C_5H_8), потенциально ведущих к *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолам (диметилбензолам).

На рисунках 5 и 6 представлены сокращенные диаграммы ППЭ реакции C_3H_3 с 2-метил-1,3-бутадиеном, ведущей к *мета*- и *пара*-ксилолам. По механизму данная реакция заметно коррелирует с реакциями $\text{C}_4\text{H} + 1,3$ -бутадиен/2-метил-1,3-бутадиен во второй главе. Однако в реакции с C_3H_3 радикалом миграции H в интермедиате $i4$ не влияют на увеличение относительных выходов ксилолов. То есть реализуется лишь один путь для формирования каждого из ксилолов: $i3 \rightarrow i4 \rightarrow i6 \rightarrow i8 \rightarrow p1$ и $i11 \rightarrow i12 \rightarrow i17 \rightarrow i19 \rightarrow p2$. Согласно расчетам РРКМ, относительные выходы изомеров ксилола ($p1$ и $p2$) составляют до 15% в пределах нулевой энергии единичного столкновения реагентов, тогда как на долю ациклических продуктов $p4$ и $p5$ приходится до 80%.

На рисунках 7 и 8 показаны сокращенные диаграммы ППЭ реакции C_3H_3 с 1-метил-1,3-бутадиеном, где абсолютно доминирует канал отрыва CH_3 радикала в отличие от первой реакции с 2-метил-1,3-бутадиеном. Это объясняется тем, что в системе 1-пропинил + 2-метил-1,3-бутадиен преобладает разрыв $\text{C}-\text{H}$ σ -связи в $i3$ и $i11$, а $\text{C}-\text{C}$ σ -связи в β -положении отсутствуют в $i11$, при этом β -расщепление в $i3$ для отрыва CH_3 энергетически менее выгодный сценарий. В реакции 1-пропинил + 1-метил-1,3-бутадиен все переходные состояния на разрыв $\text{C}-\text{C}$ σ -связей ниже, чем для разрыва $\text{C}-\text{H}$ σ -связей. Более того, *орто*- и *мета*-ксилолы ($p20$ и $p58$), которые потенциально могли формироваться в ходе реакции с 1-метил-1,3-бутадиеном, имеют нулевой относительный выход за счет близости энергий переходных состояний, связанных с отрывом CH_3 и преобразованием циклических

структур, уже имеющих ксилольный углеродный «скелет». Таким образом, основной канал отрыва метильного радикала препятствует формированию циклических продуктов в пользу ациклических p10 и p11.

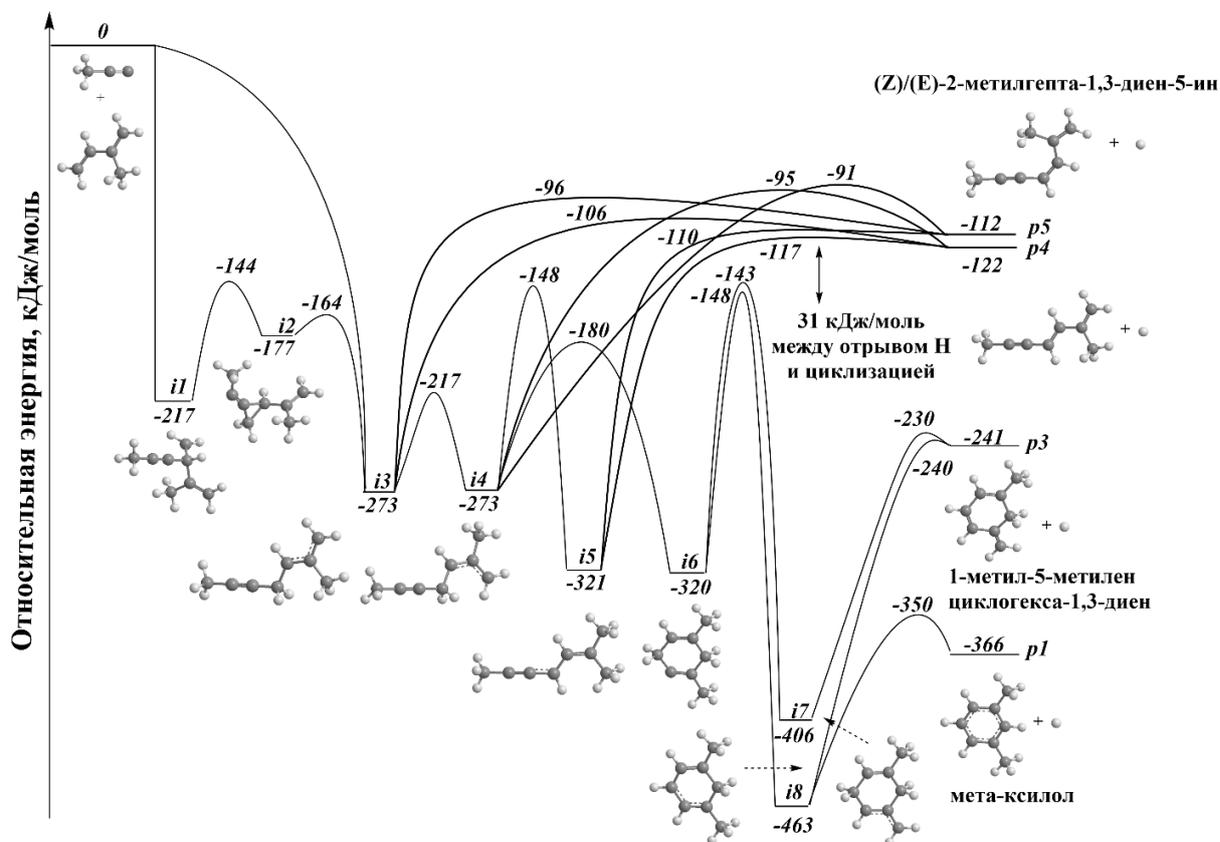


Рисунок 5 – Сокращенная диаграмма ППЭ реакции 1-пропинил+2-метил-1,3-бутадиен. Уровень теории: G3(MP2,CC)//ωB97X-D/6-311G(d,p). Часть I

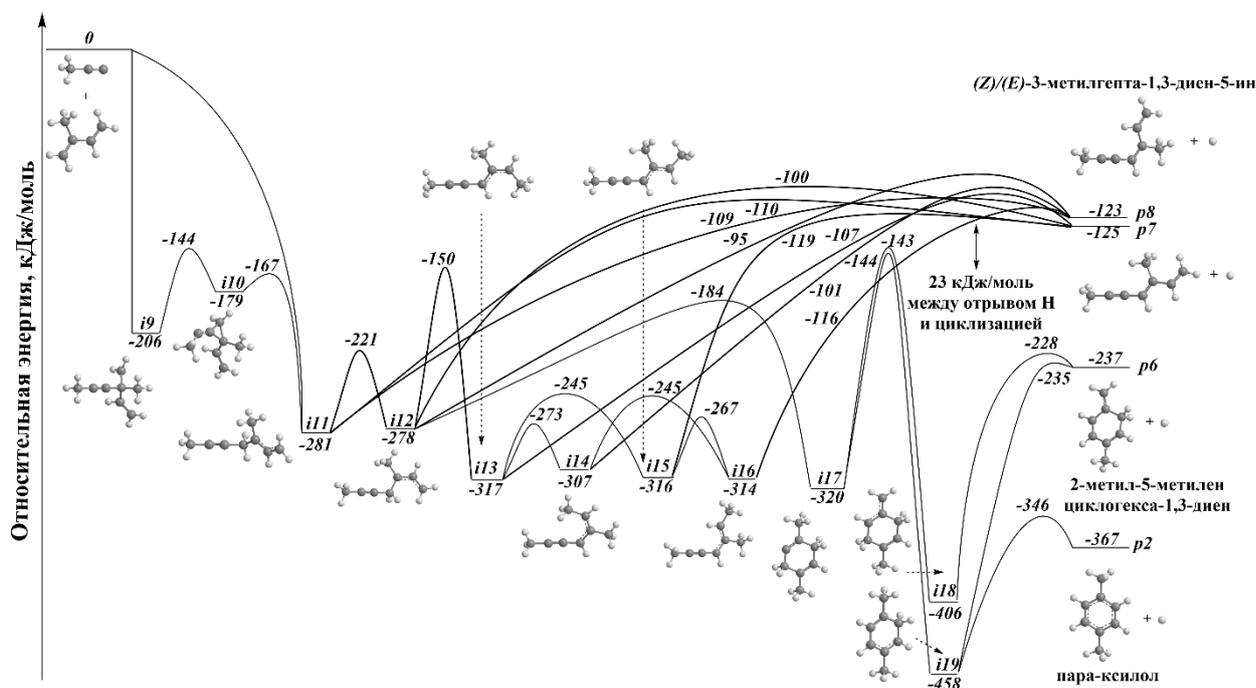


Рисунок 6 – Сокращенная диаграмма ППЭ реакции 1-пропинил+2-метил-1,3-бутадиен. Уровень теории: G3(MP2,CC)//ωB97X-D/6-311G(d,p). Часть II

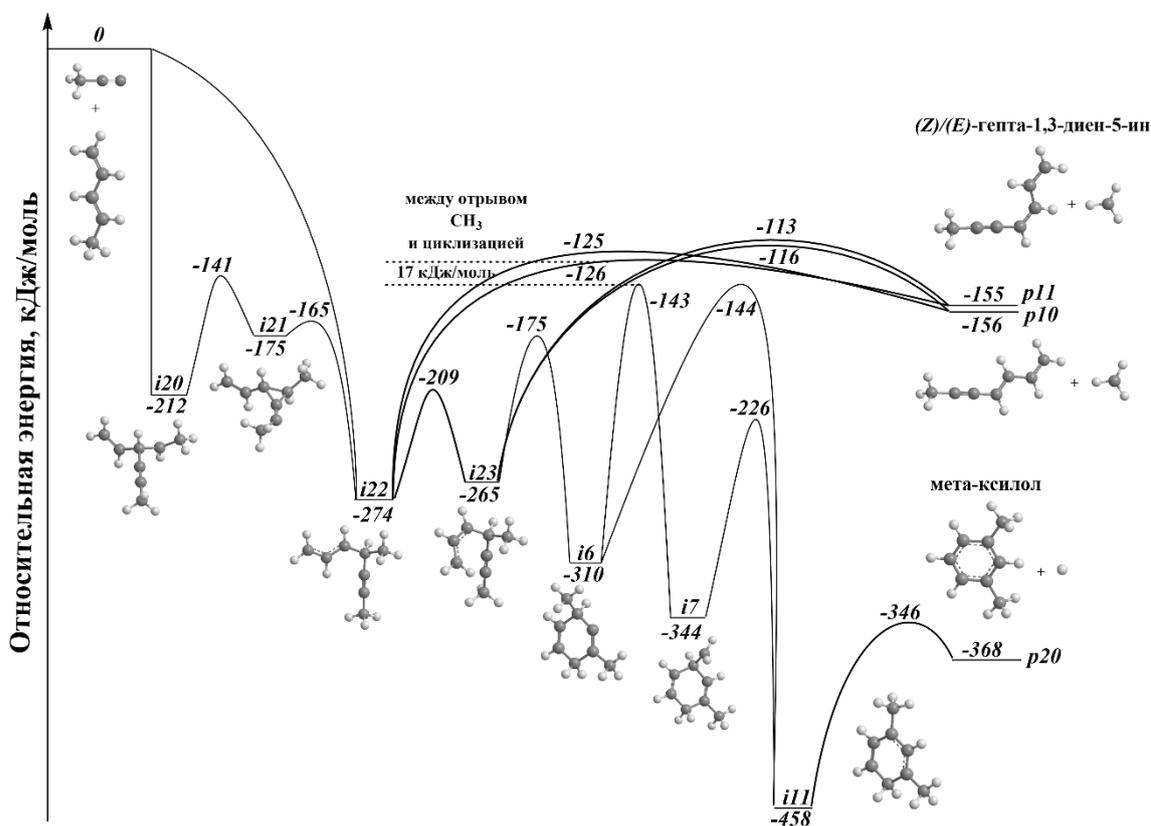


Рисунок 7 – Сокращенная диаграмма ППЭ реакции 1-пропинил+1-метил-1,3-бутадиен. Уровень теории: G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p). Часть I

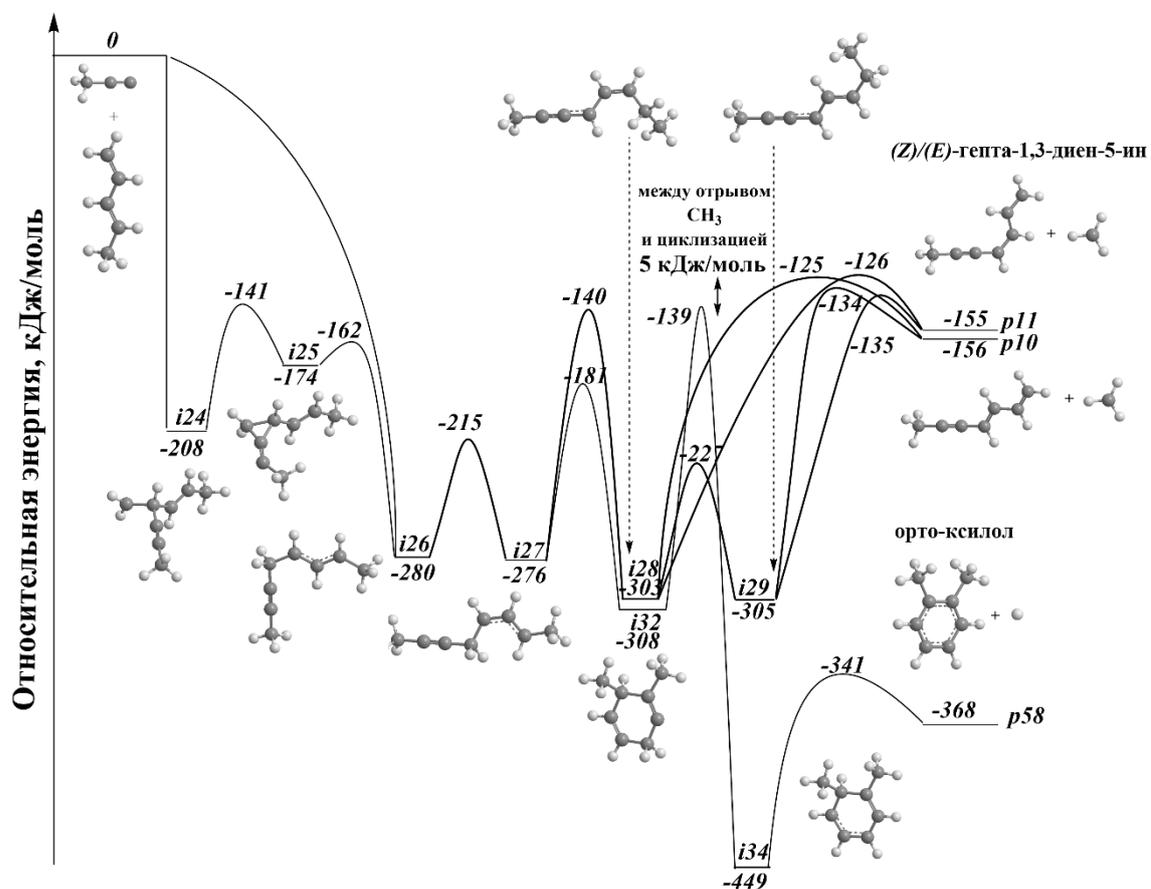


Рисунок 13 – Сокращенная диаграмма ППЭ реакции 1-пропинил+1-метил-1,3-бутадиен. Уровень теории: G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p). Часть II

Основные результаты и выводы

В диссертационной работе была изучена динамика и кинетика реакций $\text{CH} + \text{C}_4\text{H}_6$, $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_4\text{H}_6/\text{C}_5\text{H}_8$ и $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_4\text{H}_8/\text{C}_5\text{H}_8$ в условиях единичных столкновений высокоуровневыми методами квантовой механики, CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12 // $\omega\text{B97X-D/6-311G(d,p)}$ и G3(MP2,CC) // $\omega\text{B97X-D/6-311G(d,p)}$, с точностью расчетов в пределах 4-10 кДж/моль и методом РРKM статистической физики. В процессе исследования были получены следующие основные результаты:

1. Обнаружено, что в единичном столкновении молекулы 1,3-бутадиена (C_4H_6) с метиновым радикалом (CH) формируется продукт с пятичленным кольцом – циклопентадиен ($\text{c-C}_5\text{H}_6$) – с относительным выходом около 76% в энергиях столкновений с диапазоном от экспериментальной 6,2 кДж/моль до нулевого предела, причем выход циклопентадиена абсолютно не зависел от начальных аддуктов $i1-i5$ в реакции. Основным путем реакции является $[i2 \rightarrow i3] / [i3] \rightarrow i9 \rightarrow i10 \rightarrow p1$. Было также показано, что в единичном столкновении более сложного линейного бутадиинильного радикала (C_4H) с молекулой 1,3-бутадиена (C_4H_6) образуется продукт с шестичленным кольцом – фенилацетилен (C_8H_6) – с относительным выходом около 24% при экспериментальной энергии столкновения $E_C = 23$ кДж/моль, который растет до 38% при уменьшении энергии столкновения до $E_C \rightarrow 0$ кДж/моль, вне зависимости от первичных аддуктов $i1$ и $i4$. Более того, в реакции бутадиинильного радикала (C_4H) с молекулой 2-метил-1,3-бутадиена (C_5H_8) образуется метилзамещенный фенилацетилен – орто- и мета-изомеры – с заметно повышенным коэффициентом ветвления.

2. Установлено, что при нулевой энергии единичного столкновения 1-пропинильного радикала (C_3H_3) с молекулой пропена (C_3H_6) преобладает канал продуктов 4-метилвинилацетилен (C_5H_6) + метил (CH_3) с относительным выходом около 84%. Энергетически более выгодный 4-метилвинилацетилен образуется при отрыве CH_3 по механизму β -расщепления от аддукта $i1$ с энергией переходного состояния ниже на 13 кДж/моль, чем для отрывов H . Было также выявлено, что при нулевой энергии единичного столкновения 1-пропина (C_3H_3) с 2-метилпропеном (C_4H_8) доминировал канал продуктов 1,2,4-триметилвинилацетилен (C_7H_{10}) + H с относительным выходом около 66%, а с 1-метилпропеном (C_4H_8) – канал продуктов 1,4-диметилвинилацетилен + CH_3 , наглядно демонстрируя, что позиция CH_3 группы в замещенном пропене (C_4H_8 : 1- или 2-метилпропен) контролирует каналы отрыва H/CH_3 в реакциях с 1-пропином.

3. Зафиксировано, что относительный выход циклических *m*- и *p*-ксилолов достигает около 15% в пределе нулевой энергии единичного столкновения 1-пропина (C_3H_3) и 2-метил-1,3-бутадиена (C_5H_8). Доминирующий канал отрыва CH_3 блокирует канал образования циклических продуктов в пользу ациклических в реакции C_3H_3 и 1-метил-1,3-бутадиена. Это обусловлено тем, что в бимолекулярной реакции 1-пропинил + 2-метил-1,3-бутадиен превалирует разрыв C-H σ -связи в $i3$ и $i11$, а C-C σ -связи в β -положении отсутствуют в $i11$ с β -расщеплением в $i3$ для отрыва CH_3 ,

являющимся наименее выгодным сценарием реакции. Во второй реакции 1-пропинил + 1-метил-1,3-бутадиен все переходные состояния на разрыв С-С σ -связей ниже, чем для разрыва С-Н σ -связей, делая каналы β -расщепления преобладающими.

Основные публикации автора по теме диссертации

1 Yang, Z. Low-temperature gas-phase formation of cyclopentadiene and its role in the formation of aromatics in the interstellar medium / Z. Yang, I.A. Medvedkov, S.J. Goettl, A.A. Nikolayev, A.M. Mebel, X. Li, R.I. Kaiser // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2024. – V. 121, № 51. – P. e2409933121. (Scopus/Wos, УБС1).

2 Medvedkov, I.A. Binding the Power of Cycloaddition and Cross-Coupling in a Single Mechanism: An Unexpected Bending Journey to Radical Chemistry of Butadiynyl with Conjugated Dienes / I.A. Medvedkov, Z. Yang, A.A. Nikolayev, S.J. Goettl, A.K. Eckhardt, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2025. – V. 16. – P. 658-666. (Scopus/Wos, УБС1).

3 Medvedkov, I.A. One Collision – Two Substituents: Gas-phase Preparation of Xylenes under Single-Collision Conditions / I.A. Medvedkov, A.A. Nikolayev, Z. Yang, S.J. Goettl, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // Angewandte Chemie. – 2024. – V. 136, № 5. – P. e202315147. (Scopus/Wos, УБС1).

4 Medvedkov, I.A. Elucidating the chemical dynamics of the elementary reactions of the 1-propynyl radical (CH_3CC ; X^2A_1) with 2-methylpropene ($(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$; X^1A_1) / I.A. Medvedkov, A.A. Nikolayev, Z. Yang, S.J. Goettl, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – V. 26, № 7. – P. 6448-6457. (Scopus/Wos, УБС2).

5 Goettl, S.J. Exploring the Chemical Dynamics of Phenylethynyl Radical ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CC}$; X^2A_1) Reactions with Allene (H_2CCCH_2 ; X^1A_1) and Methylacetylene (CH_3CCH ; X^1A_1) / S.J. Goettl, Z. Yang, S. Kollotzek, D. Paul, R.I. Kaiser, A. Somani, A. Portela-Gonzalez, W. Sander, A.A. Nikolayev, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // The Journal of Physical Chemistry A. – 2023. – V. 127, № 27. – P. 5723-5733. (Scopus/Wos, УБС2).

6 Medvedkov, I.A. A combined experimental and computational study on the reaction dynamics of the 1-propynyl (CH_3CC ; X^2A_1)-propylene (CH_3CHCH_2 , X^1A') system: formation of 1,3-dimethylvinylacetylene ($\text{CH}_3\text{CCCHCHCH}_3$, X^1A') under single collision conditions / I.A. Medvedkov, A.A. Nikolayev, C. He, Z. Yang, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // Mol. Phys. – 2024. – V. 122, № 7-8. – P. e2234509. (Scopus/Wos, УБС3).

7 Goettl, S.J. Gas-phase Study of the Elementary Reaction of the D1-Ethynyl Radical (C_2D ; $X^2\Sigma^+$) with Propylene (C_3H_6 ; X^1A') under Single-Collision Conditions / S.J. Goettl, C. He, D. Paul, A.A. Nikolayev, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // The Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – V. 126, № 11. – P. 1889-1898. (Scopus/Wos, УБС2).

8 He, C. A Chemical Dynamics Study of the Reaction of the Methylidyne Radical (CH ; $X^2\Pi$) with Dimethylacetylene (CH_3CCCH_3 , X^1A_{1g}) / C. He, K. Fujioka, A.A. Nikolayev, L. Zhao, S. Doddipatla, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R. Sun, R.I. Kaiser // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – V. 24, № 1. – P. 578. (Scopus/Wos, УБС2).

9 Nikolayev, A.A. Theoretical Study of the Reaction of the Methylidyne Radical (CH ; $X^2\Pi$) with 1-Butyne ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}$; X^1A') / A.A. Nikolayev, V.N. Azyazov, R.I. Kaiser, A.M. Mebel // The Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – V. 125, № 43. – P. 9536-9547. (Scopus/Wos, УБС2).

10 He, C. Gas-Phase Formation of C₅H₆ Isomers via the Crossed Molecular Beam Reaction of the Methylidyne Radical (CH; X²Π) with 1,2-Butadiene (CH₃CHCCH₂; X¹A') / C. He, A.A. Nikolayev, L. Zhao, A.M. Thomas, S. Doddipatla, G.R. Galimova, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2021. – V. 125, № 1. – P. 126-138. (Scopus/Wos, УБС2).

11 Yang, Z. On the Synthesis of the Astronomically Elusive 1-Ethynyl-3-Silacyclopropenylidene (c-SiC₄H₂) Molecule in Circumstellar Envelopes of Carbon-rich Asymptotic Giant Branch Stars and Its Potential Role in the Formation of the Silicon Tetracarbide Chain (SiC₄) / Z. Yang, S. Doddipatla, R.I. Kaiser, A.A. Nikolayev, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // *The Astrophysical Journal Letters*. – 2021. – V. 908, № 2. – P. L40. (Scopus/Wos, УБС1).

12 He, C. Gas-phase Synthesis of 3-Vinylcyclopropene via the Crossed Beam Reaction of the Methylidyne Radical (CH; X²Π) with 1,3-Butadiene (CH₂CHCHCH₂; X¹A_g) / C. He, L. Zhao, S. Doddipatla, A.M. Thomas, A.A. Nikolayev, G.R. Galimova, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // *ChemPhysChem*. – 2020. – V. 21, № 12. – P. 1295-1309. (Scopus/Wos, УБС2).

13 Николаев, А.А. Квантово-механические расчеты гетероатомных молекулярных соединений в твердой и газовой фазах в условиях глубокого космоса / А.А. Николаев, Л.И. Крикунова, А.А. Кузнецова, П.С. Пивоваров, Д.П. Порфирьев // *Физическое образование в ВУЗах*. – 2023. – Т. 29, № 1. – С. 37-41. (ВАК, УБС4).

14 Николаев, А.А. Теоретический анализ механизмов реакций непредельных углеводородов C₄H₆ с высоко реакционным радикалом СН / А.А. Николаев, В.Н. Азязов // *Физическое образование в ВУЗах*. – 2021. – Т. 27, № S4. – С. 24-26. (ВАК, УБС4).

Публикации по теме диссертации в трудах всероссийских и международных конференций

1 Николаев, А. Квантово-химическое исследование газофазной реакции винильного радикала с молекулой триуглерода / А. Николаев, В.Н. Азязов // XXII Всероссийская молодежная Самарская конкурс–конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы. – 2024. – С. 93-94.

2 Nikolayev, A. Gas-phase synthesis of phenylacetylene in the reaction of 1,3-butadiene with the butadiynyl radical / A. Nikolayev, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // 3d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments. – 2024. – P. 93.

3 Николаев, А. Квантово-химическое исследование газофазной реакции винильного радикала с молекулой триуглерода / А. Николаев // IX Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых». – 2024. – С. 405.

4 Николаев, А. Механизм НАВА: синтез метилзамещенных ПАУ / А. Николаев, В.Н. Азязов // 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ. – 2024. – С. 91-92.

5 Николаев, А. Образование простейших метил-замещенных циклических ароматических углеводородов в реакциях с участием 1-пропинил радикала / А. Николаев, В.Н. Азязов, А.М. Мебель // XXI Всероссийская молодежная Самарская конкурс–конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы, посвященная 300-летию РАН. – 2023. – С. 115-116.

6 Николаев, А. Теоретическое исследование диаграммы поверхности потенциальной энергии химической реакции этинил-радикала с молекулой пропена

в условиях скрещенных молекулярных пучков / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ. – 2021. – С. 44-45.

7 Николаев, А. Квантово-механическое исследование механизмов химических реакций изомеров C_4H_6 с метиновым радикалом / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // Молодежная конференция по теоретической и экспериментальной физике (МКТЭФ–2021). – 2021. – С. 66.

8 Николаев, А. Изучение диаграмм поверхностей потенциальной энергии молекулярных систем C_4H_6+CH / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // XIX Всероссийский молодежный Самарский конкурс–конференция научных работ по оптике и лазерной физике. – 2021. – С. 76-82.

9 Николаев, А. Исследование поверхности потенциальной энергии реакции 1-бутина и метилидинового радикала / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // Международная научно–техническая конференция «Проблемы и перспективы развития двигателестроения». – 2021. – Т. 2. – С. 249-250.

10 Николаев, А. Поверхность потенциальной энергии реакции метилидинового радикала с 1,2-бутадиеном / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // XVIII Всероссийский молодежный Самарский конкурс–конференция научных работ по оптике и лазерной физике. – 2020. – С. 313-319.

11 Nikolayev, A.A. Energies and molecular parameters involved in the reaction of $CH + 1,3\text{-butadiene}$ / A.A. Nikolayev, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // The 2nd International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments. – Самара: Самарский университет, 24-31 июля 2020.

12 Николаев, А. Энергии и молекулярные параметры соединений, задействованных в реакции $CH + 1,3\text{-бутадиен}$ / А. Николаев, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // XVII Всероссийский молодежный Самарский конкурс–конференция научных работ по оптике и лазерной физике. – 2019. – С. 331-338.

13 Николаев, А. Энергии и молекулярные параметры соединений, задействованных в реакции $CH + 1,3\text{-бутадиен}$ / А. Николаев, Г.Р. Галимова, В.Н. Аязов, А.М. Мебель // XI Всероссийская научно–техническая конференция с международным участием «Процессы горения, теплообмена и экологии тепловых двигателей». – 2019. – С. 75-76.

Подписано в печать . . . 2025. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета

443086, Самара, Московское шоссе, 34, Самарский университет