



Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24012

**Атмосферные радикальные реакции при горении
толуола в воздухе**

**И. И. Морозов¹✉, Е. С. Васильев¹, Д. Х. Дансюрюн², А. Г. Сыромятников^{1,3},
О. С. Морозова¹, Н. Н. Кузнецова³, С. В. Савилов^{3,4}, С. Ю. Купренко³,
К. О. Синюков¹, О. А. Ольхов¹**

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: igormrzv@gmail.com

²Тувинский государственный университет, Кызыл, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Институт нефтехимического синтеза им. Гоппиева Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.; после доработки 28.04.2023 г.; принята в печать 18.05.2023 г.

Аннотация – Горение толуола в воздухе сопровождается образованием различного вида токсикантов. Рассмотрены элементарные реакции свободных радикалов, сопровождающих процесс горения. Реакции оксидов азота с бензильными радикалами играют одну из главных ролей в трансформации толуола в воздухе. Метод конкурирующих реакций был применен как основной кинетический инструмент для определения констант скорости реакций оксидов азота с бензильными радикалами. Бензильные и гидроксиэтильные радикалы получали в реакциях атомов хлора с толуолом и этанолом. Реакция оксидов азота с гидроксиэтильными радикалами была использована как конкурирующая реакция. Концентрации реагентов и продуктов реакций определялись методами масс-спектрометрии. Получена температурная зависимость отношения констант скорости этих реакций.

Ключевые слова: бензил, гидроксиэтил, радикалы, оксид азота, константа скорости реакции, масс-спектрометрия, многофотонная ионизация.

Monitoring soil, air, water status

UDC 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24012

Atmospheric radical reactions in the combustion of toluene in air

**Igor I. Morozov¹✉, Evgeniy S. Vasiliev¹, Dadar-ool Kh. Dansyuryun², Alexey G. Syromyatnikov^{1,3}, Olga S. Morozova¹, Natalia N. Kuznetsova³, Sergey V. Savilov^{3,4},
Stepan Yu. Kuprenko³, Kirill O. Sinyukov¹, Oleg A. Olkhov¹**

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: igormrzv@gmail.com

²Tuva State University, Kyzyl, Russia

³Moscow State University, Moscow, Russia
⁴A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS

Received: April 3, 2023; Revised: April 28, 2023; Accepted: May 18, 2023

Abstract – The combustion of toluene in the air is accompanied by the formation of various types of toxicants. The elementary reactions of free radicals accompanying the combustion process are considered. The reactions of nitrogen oxides with benzyl radicals play one of the main roles in the transformation of toluene in air. The method of competing reactions was used as the main kinetic tool for determining the rate constants of the reactions of nitrogen oxides with benzyl radicals. Benzyl and hydroxyethyl radicals were obtained in reactions of chlorine atoms with toluene and ethanol. The reaction of nitrogen oxides with hydroxyethyl radicals was used as a competing reaction. The concentrations of reactants and reaction products were determined by mass spectrometry. The temperature dependence of the ratio of the rate constants of these reactions is obtained.

Keywords: benzyl, hydroxyethyl, radicals, nitric oxide, reaction rate constant, mass spectrometry, multiphoton ionization.

ВВЕДЕНИЕ

Толуол входит в состав бензинов и применяется как растворитель в химическом синтезе. Недавний и прогнозируемый рост цен на сырую нефть вызвал значительный интерес к топливу, полученному из угля и горючих сланцев. В зависимости от степени очистки характеристики этих синтетических топлив будут значительно отличаться от характеристик топлив, полученных из нефти. По сравнению с сырой нефтью синтетическая нефть, как правило, имеет более низкое содержание водорода из-за более высокого содержания ароматических соединений, более высокого уровня неорганических примесей и высокого содержания азота в топливе. Этот ароматический характер приводит к повышенному образованию сажи и повышенному излучению пламени. Наличие соединений азота приводит при сгорании к образованию различного рода токсикантов, включая оксиды азота [1–3].

В процессе горения некоторые полициклические ароматические углеводороды оказывают негативное влияние на окружающую среду, могут вызвать серьезные проблемы со здоровьем, многие из них канцерогенны [1–3]. Сам толуол чрезвычайно токсичен – предельно допустимая концентрация паров толуола в воздухе рабочей зоны составляет 50 мг/м^3 по ГОСТ 12.1.005. Выбросы бензина, содержащего толуол при испарении и сжигании вызывают серьезную озабоченность не только из-за его собственной токсичности, но и из-за образования других токсичных соединений путем окисления в тропосфере.

Мотивация. Загрязнение атмосферы выбросами продуктов сгорания органического топлива влияет на качество воздуха и определяет комфортные условия проживания особенно в городах с интенсивным движением транспорта. Для построения моделей трансформации продуктов горения в атмосфере необходимо определить многие элементарные химические реакции. Сажа как продукт горения является одним из очень опасных токсикантов, но

процессы ее образования мало изучены. В настоящее время имеется недостаточно данных по кинетике и термодинамике при горении. Это послужило мотивом для исследования, направленного на лучшее понимание элементарных процессов являющихся ключевыми при сгорании ароматических топлив и образования сажи. Для детального изучения было выбрано типичное ароматическое соединение, толуол, как наиболее распространенное ароматическое углеводородное соединение.

Основная цель этого исследования состоит в том, чтобы получить недостающие сведения об элементарных процессах необходимых для построения моделей трансформации толуола в атмосфере, образования сажи при его горении. Особое внимание должно быть обращено на реакции оксидов азота со свободными радикалами, образующимися при горении.

Известно, что гидроксильный радикал, атомы галогенов, оксиды азота, нечетный кислород являются одними из главных окислителей и участников сложной кинетической системы влияющей на трансформацию органики в атмосфере. Толуол, попадая в атмосферу, вступает в реакции с гидроксилем и атомами галогенов.

Многие элементарные процессы, протекающие при горении толуола, подробно изучались с использованием ударных труб, проточных и статичных реакторов и с привлечением теоретических расчетов.

При построении химического блока климатических моделей атмосферы основными параметрами являются константы скорости и продукты реакций. Поэтому рассмотрим с этой точки зрения наиболее важные элементарные процессы для химии горения и состава атмосферы.

1. Реакция: Толуол + OH → Продукты

В работе [4] изучена температурная зависимость реакций радикалов OH с некоторыми ароматическими соединениями в моделируемых тропосферных условиях. Для реакции толуола с гидроксильными радикалами получили константу скорости реакции $k = 6,11 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$.

В обзоре [5] для реакции *Толуол + OH → Бензил + H₂O* рекомендована константа скорости $k = 1,14 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 400 \text{ К}$.

2. Реакция: Толуол + Cl → Бензил + HCl

УФ-спектры и кинетика образования радикалов при газофазных реакциях Cl, F и OH с толуолом были определены в работе [6].

Толуол + Cl → Benzyl + HCl, $T = 298 \text{ К}$, $k = 5,65 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$,
Толуол + F → Benzyl + HF, $T = 298 \text{ К}$, $k = 9 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

3. Реакция: Толуол + HO₂ → 4-метилфенил + H₂O₂

Для реакции 3 в обзоре [7] рекомендовано использовать в температурной области 600 – 1000 К значение константы скорости реакции $k = 9,0 \times 10^{-12} \exp(-121 \text{ кДж моль}^{-1}/RT) \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

4. Реакция: Толуол + O₂ → Бензил + HO₂

В работе [8] провели исследование реакции толуола с молекулярным кислородом в ударно-нагретых газах при $T \sim 700 - 1500 \text{ К}$.

5. Реакция: Толуол + $\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{СН}_4 + \text{Продукты}$

Реакция метильных радикалов с толуолом исследовалась [9] при $T = 333 \text{ К}$, и высоком давлении методом конкурентных реакций. Конкурентной реакцией выступала реакция $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{Продукты} + \text{CH}_3\text{D}$, было определено отношение констант скорости реакций $\text{Толуол} + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow 5,5\text{-диметил-циклогекса-1,3-диен-6-ил}$. В [10] теоретически определялась термохимия и кинетика межмолекулярного присоединения радикалов к толуолу и алкильным ароматическим соединениям в температурном интервале $200 - 1000 \text{ К}$. Поверхность потенциальной энергии реакции была изучена с использованием квантовой химии, а константы скорости были рассчитаны с использованием теории переходного состояния. Для реакции $\text{Толуол} + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow 5,5\text{-диметил-циклогекса-1,3-диен-6-ил}$ получена величина константы скорости $k = 1,7 \times 10^{-23} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 298 \text{ К}$.

6. Реакция: Толуол + $\text{NO}_3 \rightarrow \text{Бензил} + \text{HNO}_3$

Эта очень важная в атмосферной химии реакция была изучена в температурном диапазоне $200 \div 2000 \text{ К}$ [11]. Величина константы скорости реакции $k = 1,85 \times 10^{-17} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$.

В обзоре [12] для реакции $\text{Толуол} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{Продукты}$ рекомендовано использовать значение константы скорости $6,79 \times 10^{-17} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 298 \text{ К}$.

7. Реакция: Толуол + $\text{H}\cdot \rightarrow \text{Аддукт}$

В коллективной работе [13] пришли к заключению, что для этой реакции при $T = 298 \text{ К}$ и давлении 933 Па , следует считать величину константы скорости $k = 1,66 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

8. Реакция: Толуол + $\text{H} \rightarrow \text{Продукты}$

Реакция: Бензил + $\text{HO}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$

В работе [14] был проведен детальный хроматографический анализ продуктов, полученных при добавлении небольших количеств толуола или этилбензола к смесям N_2 , содержащим H_2 и O_2 , при 773 К при общем давлении 500 Торр в температурном диапазоне $500 - 1500 \text{ К}$. Для объяснения результатов была построена подробная кинетическая модель, содержащая 50 реакций включая наблюдаемые скорости образования продуктов. Исследование было выполнено для реакции толуола с атомарным водородом при $T = 500 \text{ К}$ и была определена константа скорости $k = 1,54 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Для вторичной реакции бензила с радикалом HO_2 была получена константа скорости $k = 8,3 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

9. Реакция: Бензил + $\cdot\text{OH} \rightarrow \text{Бензиловый спирт}$

В [15] провели исследование окисления бензильных радикалов методом УФ-поглощения в ударной трубе при $T = 1200 - 1500 \text{ К}$. В результате обработки результатов получено значение $k = 3,32 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

10. Реакция: Бензил + Н → Толуол

Реакции бензильных радикалов с атомами водорода, атомами кислорода и молекулярным кислородом изучалась [16] с помощью масс-спектрометрии EI/REMPI. $\text{Бензил} + \text{Н} \rightarrow \text{Толуол}$, $k = 5,48 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

11. Реакция: Бензил + О → Продукты

В реакции бензила с атомарным кислородом использовался метод конкурирующих реакций [16]. Конкурентной реакцией была реакция $\text{СН}_3 + \text{О} \rightarrow \text{СН}_2\text{О} + \text{Н}$. Значение для $k = 5,48 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ получено при $T = 298 \text{ К}$ и давлении: 99 – 300 Па.

12. Реакция: Н₂ + Бензил → Толуол + Н

Был проведен пиролиз толуола в статических условиях при $T = 920 - 970 \text{ К}$, давлении $4,00 \times 10^4 \text{ Па}$ в результате подгонки данных к сложному механизму получено выражение для константы скорости реакции $\text{Н}_2 + \text{Бензил} \rightarrow \text{Толуол} + \text{Н}$ [17], $k = 4,68 \times 10^{-12} \exp(-60,7 \text{ кДж моль}^{-1}/RT) \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

13. Реакция: Бензил + Бензил → 1,2-Дифенилэтан

Бензильные радикалы были получены из реакции $\text{Сl} + \text{толуол}$, причем Сl получали лазерным импульсным фотолизом Сl_2 при 308 нм [18]. За концентрацией бензил-радикалов следили по нестационарному УФ-поглощению при $\lambda = 253 \text{ нм}$. Реакцию рекомбинации изучали в диапазоне давлений 0,03 – 900 бар и температур 250 – 400 К с использованием буферных газов гелия, аргона, ксенона, N_2 и СО_2 . Экспериментальные данные были объединены с литературными значениями. При $T = 300 \text{ К}$ константа скорости реакции – $k = 4,10 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

14. Реакция: Толуол + О• → Продукты

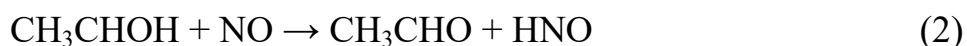
В обзоре [19] рекомендовано использовать в расчетах значение константы скорости реакции $k = 7,63 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 298 \text{ К}$.

Знание элементарных процессов, сопровождающих горение толуола в воздухе, необходимо для создания моделей трансформации толуола и его аналогов в атмосфере. Многие процессы, включая вышеперечисленные хорошо исследованы, однако сведения об участии оксидов азота в горения толуола крайне ограничены. Поэтому изучение вторичных реакций – радикалов бензила с оксидами азота позволит восполнить недостающую информацию в моделях горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Многие элементарные химические реакции горения толуола достаточно подробно изучались, но ряд ключевых промежуточных продуктов, а также структурные элементы образования токсикантов неизвестны. Несколько важных вопросов экологии, которые имеют отношение к качеству воздуха и до конца не изучены. Процессы (1)–(3), приводящие к образованию токсикантов, до настоящего времени недостаточно изучены.



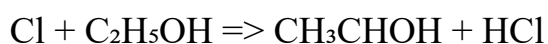
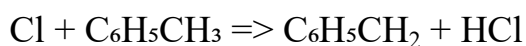


Авторы [20], используя методы лазерного импульсного фотолиза и фото ионизацию масс-спектрометрии, изучили реакцию гидроксиэтильного радикала с оксидом азота (3) и получили значение константы скорости реакции $k = (2,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В работе [21] теоретически изучены реакции гидроксиэтильных радикалов с оксидом азота в интервале температур 200 – 1100 К и давлений от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до 10 бар. Показано, что каналы и продукты реакции зависят от давления и температуры.

Впервые кинетику реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO} + \text{M}$ с избытком NO в реакторе исследовали методом флэш-фотолиза [22], где в качестве буферного газа M использовали молекулярный азот. В результате константа скорости реакции оказалась равной:

$$k = 9,28 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, T = 415 \text{ К}$$

В нашей работе бензильный и гидроксиэтильный радикалы были получены в реакциях атомарного хлора с толуолом и этанолом:



Атомы хлора получали в высокочастотном разряде пропусканием 5%-ной смеси хлора в гелии перед зоной реакции. Для кинетических исследований использовали два масс-спектрометра. В качестве анализатора реагентов использовали один масс-спектрометр с секторным магнитом и ионизацией электронным ударом реагентов и продуктов реакции. Другой времяпролетный масс-спектрометр с ионизацией REMPI использовался для обнаружения свободных радикалов.

Метод многофотонной ионизации (REMPI) широко используется при изучении кинетики химических реакций [23, 24]. Процесс ионизации свободных радикалов протекает в несколько стадий. Первый фотон поглощается радикалом, переводя его в возбужденное состояние. Далее возбужденный радикал поглощает очередной квант света, что приводит к его фотоионизации. Образовавшиеся ионы регистрируются времяпролетным масс-спектрометром.

Ранее в [25, 26] дано описание методики эксперимента с использованием проточного реактора, времяпролетного масс-спектрометра (работающего в режимах многофотонной ионизации и ионизации электронным ударом) и системы ввода реагентов и продуктов реакции в виде молекулярного пучка. Данным методом были обнаружены радикалы CH_3 , C_3H_5 , CH_2OH , CH_3CHOH и их дейтерированных аналогов в установлении кинетических закономерностей элементарных реакций в газовой фазе.

Концентрации реагентов и продуктов реакции, в том числе свободных радикалов, измеряли масс-спектрометрическими методами с использованием ионизации электронным ударом и REMPI.

Экспериментальная установка.

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

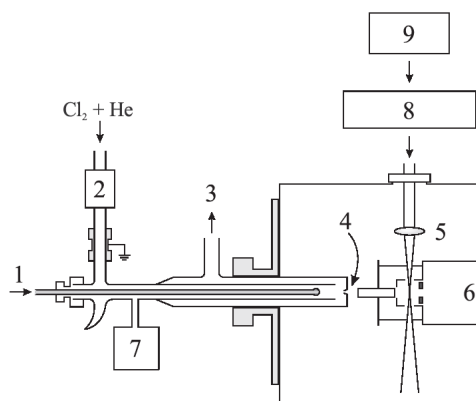


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: времяпролетный масс-спектрометр с многофотонной ионизацией: 1 – инжектор, 2 – высокочастотный разряд, 3 – форвакуумная откачка, 4 – сопло для отбора реагентов и продуктов реакции, 5 – линза фокусирующая лазерный луч на молекулярный пучок, 6 – система времяпролетного масс-спектрометра, 7 – датчик давления, 8 – лазер на красителе, 9 – эксимерный лазер.

Fig. 1. Scheme of the experimental setup: time-of-flight mass spectrometer with multiphoton ionization: 1 – injector, 2 – high-frequency discharge, 3 – forevacuum pumping, 4 – nozzle for the selection of reagents and reaction products, 5 – lens focusing the laser beam onto the molecular beam, 6 – time-of-flight mass spectrometer system, 7 – pressure sensor, 8 – dye laser, 9 – excimer laser.

Свободные радикалы детектировались методом REMPI с использованием перестраиваемого лазера на красителях Lambda Physik с накачкой эксимерным лазером Lambda Physik. Lambda Physik LPX 205 Excimer Laser дает 400 мДж (308 нм при работе на смеси XeCl). Длительности импульса – 25 нс, частота повторения импульсов – 5 Гц.

Ионы регистрировали с помощью многоканальных пластин. Луч света от лазера фокусировался линзой 5 под прямым углом на молекулярный пучок в ионном источнике. В качестве лазера на красителях был использован Lambda Physik FL 2002. Работа выполнялась с разными красителями, что позволяло производить измерения в области 420 – 600 нм с энергией в импульсе 1 – 50 мДж и длительностью импульса 8 – 23 нс.

Толуол и этанол в определенных концентрациях в смесях с избытком газа-носителя гелия поступали в зону реакции через инжектор (рис. 2). Молекулярный хлор в смеси с гелием вводили в разрядную трубку, а оксид азота подавали в зону реакции по отдельной линии. Атомы хлора получали, пропуская 5% смесь хлора в гелии через высокочастотный разряд выше по отношению к реакционной зоне. Диссоциация хлора достигала 20–60%. Давление в реакторе поддерживалось ~ 1–2 мбар, температура устанавливалась и поддерживалась циркуляцией термостатирующей жидкости в рубашке

термостатом Julado F 30 с точностью 1 К. Температура измерялась термопарой, помещенной в жидкость.

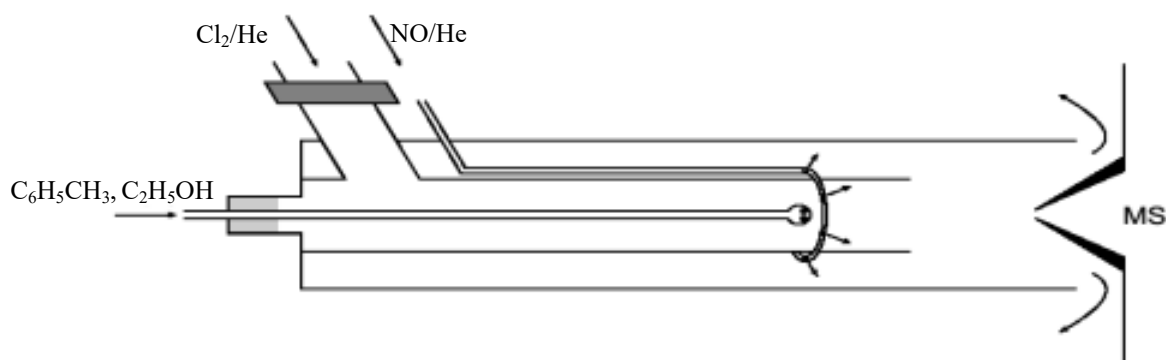


Рис. 2. Схема реактора.

Fig. 2. Scheme of the reactor.

В опытах использовали: гелий высокой чистоты марки “Б” (99.99%), толуол (97,5%; Sigma-Aldrich), этанол (98,7%, Sigma-Aldrich), NO (98,7%, Linde) (95%; Sigma-Aldrich); Cl₂ (98%; 5% в He).

В перестраиваемом лазере на красителях использовались следующие красители: Coumarin 153 (Dye 153) – область спектра 517 – 574 нм, мах 535 нм; Coumarin 307 (Dye 307) – область спектра 480 – 540 нм, мах 500 нм; Coumarin 47 (Dye 47) – область спектра 442 – 479 нм, мах 460 нм; Coumarin 120 (Dye 120) – область спектра 429 – 460 нм, мах 441 нм.

МЕТОДИКА КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрации реагентов в реакциях (1)–(3), определенные с помощью REMPI, составили $[C_6H_5CH_2]_0 = [CH_3CHOH]_0 = 2,4 \times 10^{14}$ молекула см⁻³. Концентрация $[NO]_0$ изменялась в пределах $(6-54) \times 10^{13}$ молекула см⁻³. Нижний индекс «0» обозначает концентрации веществ до реакции с атомарным хлором. Скорость потока составляла 40 – 50 м/с. Расстояние между инжектором и местом отбора проб составляло около 3 см. Давление в реакторе во время экспериментов поддерживали на уровне 1 мбар. Температуру устанавливали и поддерживали циркуляцией термостатной жидкости в рубашке с точностью ± 1 К. Термопара для измерения температуры помещалась в термостатирующую жидкость. Ионный ток собирался за $N = 200$ лазерных импульсов. На рисунке 5 приведен пример регистрации ионного тока гидроксипропил радикала в диапазоне длин волн λ от 420 нм до 580 нм на линии $m/z = 45$.

Кинетические эксперименты

Отношения k_1/k_2 констант скоростей реакций (1) и (2) измеряли для семи различных температур. На рисунке 3 показан результат определения k_1/k_2 при $T=299$ К.

В таблице 1 приведены данные отношения констант скоростей в интервале температур $253 \text{ К} < T < 353 \text{ К}$. Обработка данных таблицы 1 в аррениусовских координатах представлена на рисунке 4.

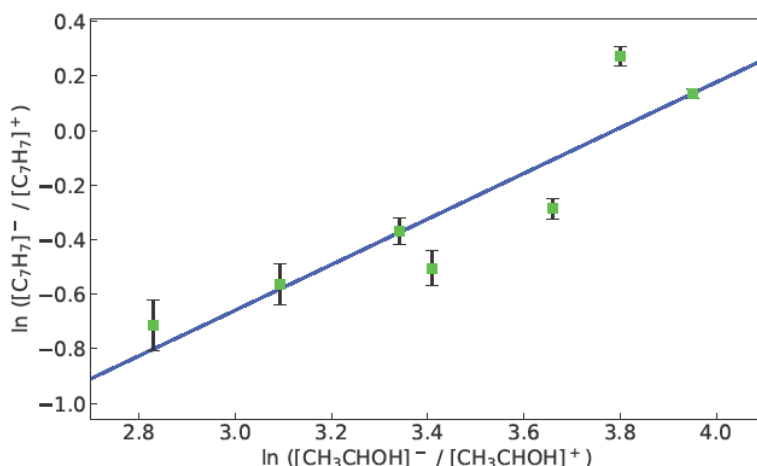


Рис.3. Соотношение констант скоростей реакций оксида азота с бензилом и гидроксипэтилом при температуре $T = 299$ К.

Fig.3. The ratio of the rate constants of the reactions of nitric oxide with benzyl and hydroxyethyl at a temperature of $T = 299$ К.

Таблица 1. Температурная зависимость отношения констант скоростей реакций бензила и гидроксипэтила с оксидом азота NO в интервале температур $250 \text{ К} < T < 360 \text{ К}$.

Table 1. Temperature dependence of the ratio of the rate constants for the reactions of benzyl and hydroxyethyl with nitric oxide NO in the temperature range $250 \text{ К} < T < 360 \text{ К}$.

$T, \text{ К}$	253	263	273	293	299	323	353
k_1/k_2	1,14	1,30	0,75	0,60	0,69	0,57	0,49

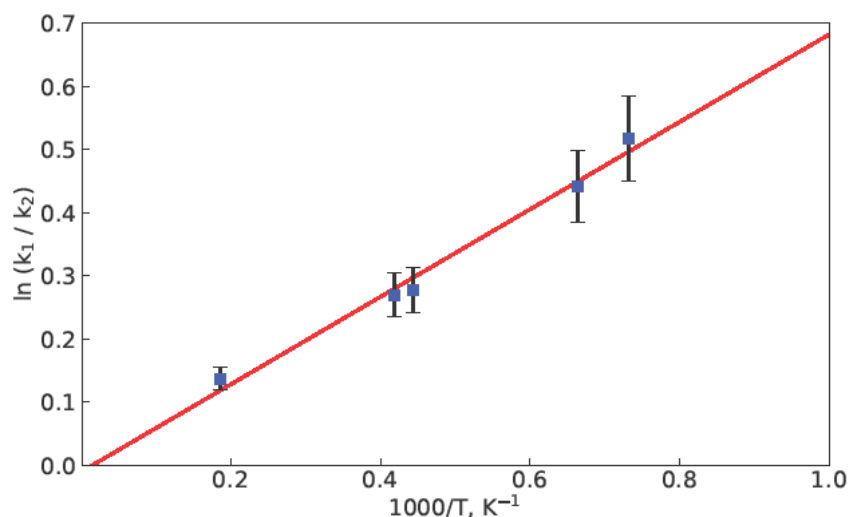


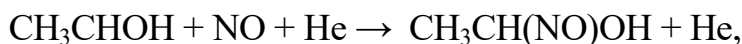
Рис. 4. Температурная зависимость соотношения констант скоростей реакции оксида азота с бензильным и гидроксипэтильным радикалами.

Fig. 4. Temperature dependence of the ratio of the rate constants for the reaction of nitric oxide with benzyl and hydroxyethyl radicals.

Температурная зависимость отношения k_1/k_2 констант скоростей реакций оксида азота с бензильным и гидроксипэтильным радикалами имеет вид:

$$k_1/k_2 = 0,043 \times \exp(-6,9 \text{ кДж моль}^{-1}/RT)$$

В работе [27] рассматривалась реакция:



для которой были измерены константы скорости при различных значениях давления гелия:

$$k_7 = (12,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, \text{ при } P(\text{He})=0,55 \text{ Торр},$$

$$k_7 = (16,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, \text{ при } P(\text{He})=1,00 \text{ Торр},$$

$$k_7 = (18,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}, \text{ при } P(\text{He})=2,00 \text{ Торр}.$$

Эти величины констант скорости реакции оказались близки к результатам, полученным при высоком давлении (2,0 – 4,0 Торр) [20]. Поэтому величина k_2 из [20] была использована нами для определения величины k_1 . Методом конкурирующих реакций получено следующее значение константы скорости реакции NO с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ при температуре $T = 299 \text{ K}$:

$$k_1 (299 \text{ K}) = 1,67 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

На рисунке 5 приведен пример регистрации ионного тока гидроксиэтил радикала в диапазоне длин волн λ от 420 нм до 580 нм на линии $m/z = 45$.

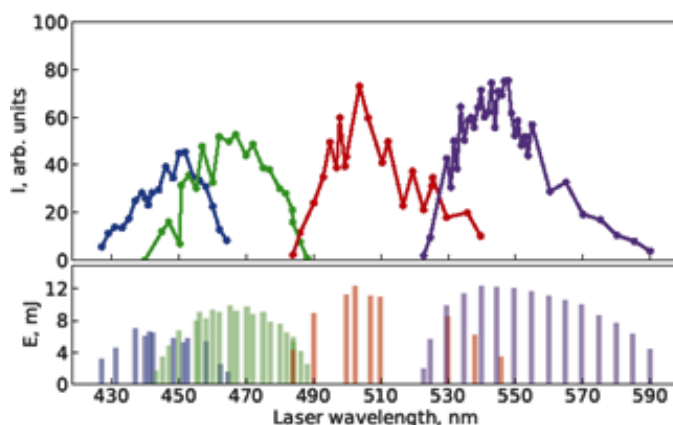


Рис. 5. Ионный ток гидроксиэтил радикала, зарегистрированный при $m/z = 45$ в диапазоне длин волн λ от 420 нм до 580 нм. Вверху – интенсивность ионного тока, внизу – мощность лазерного излучения E . Синие кривые соответствуют красителю Dye 120, желтые – Dye 47, зеленые – Dye 307, красные – Dye 153.

Fig. 5. Ion current of hydroxyethyl radical registered at $m/z = 45$ in the wavelength range λ from 420 nm to 580 nm. Above, ion current intensity; below, laser radiation power E . Blue curves correspond to Dye 120, yellow curves to Dye 47, green curves to Dye 307, and red curves to Dye 153.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы рассчитали термодинамические параметры реакций бензильного и гидроксиэтильного радикалов с NO, чтобы улучшить кинетические механизмы, описывающие горение толуола, важного компонента топлива. На рисунках 6 и 7 приведены схемы процессов, протекающих в реакциях этанола и толуола с атомарным хлором и вторичных реакций бензильных и гидроксиэтильных радикалов с оксидами азота. В таблицах 2 и 3 приведены энергетические

характеристики каналов реакций атомов хлора с этанолом и толуолом и вторичных реакций гидроксиэтильных и бензильных радикалов с оксидами азота.

Таблица 2. Энергетические характеристики каналов реакций атомов хлора с этанолом и гидроксиэтильных радикалов с оксидом азота.

Table 2. Energy characteristics of channels for the reactions of chlorine atoms with ethanol and hydroxyethyl radicals with nitric oxide.

Реакция	$\Delta H_{r,298}^0$, кДж моль ⁻¹
$C_2H_5OH + Cl \rightarrow C(\cdot)H_2CH_2OH + HCl$	-5,1
$C(\cdot)H_2CH_2OH + NO \rightarrow ONCH_2CH_2OH$	-160
$C_2H_5OH + Cl \rightarrow CH_3C(\cdot)HOH + HCl$	-34,7
$CH_3C(\cdot)HOH + NO \rightarrow CH_3CHO + HNO$	-93,5
$CH_3C(\cdot)HOH + NO \rightarrow CH_3C(OH)=NOH$	-230

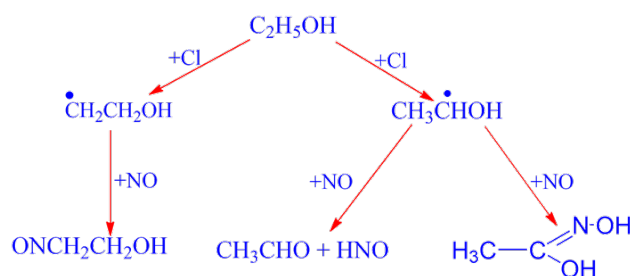
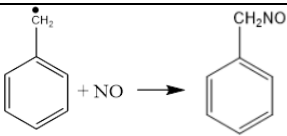
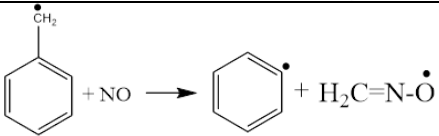
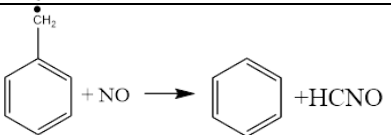
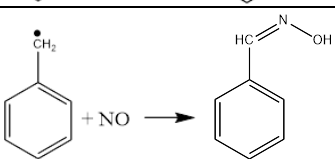


Рис. 6. Схема каналов реакций атомов хлора с этанолом и реакции гидроксиэтильных радикалов с оксидом азота.

Fig. 6. Scheme of channels for reactions of chlorine atoms with ethanol and reactions of hydroxyethyl radicals with nitric oxide.

Таблица 3. Энергетические характеристики каналов реакций атомов хлора с толуолом и бензильных радикалов с оксидом азота.

Table 3. Energy characteristics of channels for the reactions of chlorine atoms with toluene and benzyl radicals with nitric oxide.

Реакция	$\Delta H_{r,298}^0$, кДж моль ⁻¹
$Cl \cdot + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2 + HCl$	-52,4
	-202
	220
	-50
	-282
$Cl \cdot + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_4CH_3 + HCl$	

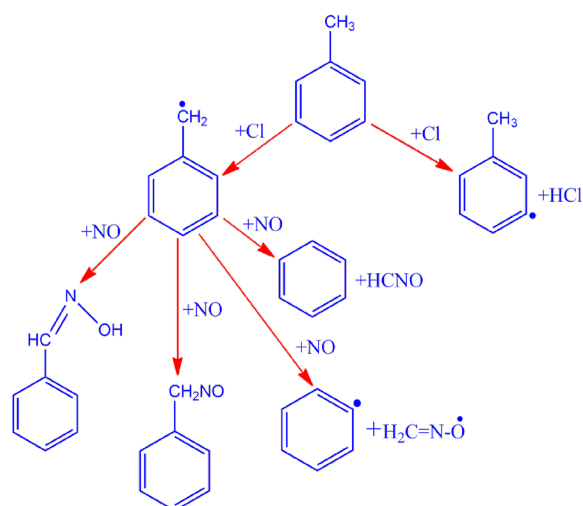


Рис. 7. Схема каналов реакций атомов хлора с толуолом и реакции бензильных радикалов с оксидом азота.

Fig. 7. Scheme of channels for the reactions of chlorine atoms with toluene and the reactions of benzyl radicals with nitric oxide.

На основании схем, представленных на рис 6 и 7 и энергетических характеристик каналов реакции, можно сделать следующие выводы:

1. Образование бензильного радикала энергетически выгодно при отрыве атома водорода от CH₃ группы толуола.
2. Отрыв водорода от бензольного кольца маловероятен.
3. Реакция бензильного радикала с оксидом азота наиболее энергетически выгодна для канала с тепловым эффектом $\Delta H_{r,298}^0 = 282$ кДж моль⁻¹. С меньшей вероятностью будет протекать реакция по каналу с тепловым эффектом $\Delta H_{r,298}^0 = 202$ кДж моль⁻¹. Еще менее вероятно протекание реакции по каналу с тепловым эффектом $\Delta H_{r,298}^0 = 50$ кДж моль⁻¹. Второй канал в таблице 2 с образованием радикала H₂CNO• эндотермический.
4. Образование гидроксиэтильного радикала энергетически выгодно при отрыве атома водорода от CH₂ группы этанола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальная методика, состоящая из проточного реактора, времяпролетного масс-спектрометра, работающего в режиме многофотонной ионизации и масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом, была применена для изучения реакций бензильного и гидроксиэтильного радикалов с оксидом азота в интервале температур 250 – 360 К и давлении 1 – 0,75 Торр. Метод конкурирующих реакций был применен для определения отношения констант скорости реакций. Реакции атомарного хлора с толуолом и этанолом были источниками бензильного и гидроксиэтильного радикалов.

Отношение констант скорости было определено в широком температурном интервале. Идентифицированы спектры многофотонной диссоциации гидроксиэтильных радикалов в диапазоне длин волн лазерного излучения от 425 до 590 нм.

Для разных типов красителей перестраиваемого лазера получены спектры многофотонной диссоциации гидроксизтил радикалов в диапазоне длин волн лазерного излучения от 425 нм до 590 нм.

Исследование было частично выполнено в университете Гёттингена. Авторы выражают благодарность профессору К. Хоерманну за доброжелательную атмосферу, полезные советы и дискуссии, а также доктору И. Сиба за помощь в совместной работе.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №122040500060–4).

ACKNOWLEDGEMENT

The research was partly carried out at the University of Göttingen. The authors are grateful to Professor K. Hoyer mann for the friendly atmosphere, useful advice and discussions, as well as to Dr. J. Seeba for assistance in the joint work.

The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (subject No. 122040500060–4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

1. Niranjana, R., & Thakur, A.K. (2017). The Toxicological Mechanisms of Environmental soot (black carbon) and carbon black: Focus on oxidative stress and inflammatory pathways. *Front Immunol.*, 8, 763. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2017.00763>
2. Dagaut, P., Pengloan, G., & Ristori, A. (2002). Oxidation, ignition and combustion of toluene: Experimental and detailed chemical kinetic modeling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4(10), 1846–1854. <https://doi.org/10.1039/B110282F>
3. Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., et al. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal of Medicine*, 329(24), 1753–1759. <https://doi.org/10.1056/NEJM199312093292401>
4. Semadeni, M., Stocker, D.W., & Kerr, J.A. (1995). The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27(3), 287–304. <https://doi.org/10.1002/kin.550270307>
5. Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., et al. (1992) Evaluated kinetic data for combustion modelling. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21(3), 411–734. <https://doi.org/10.1063/1.555908>
6. Marquet, F., & Pagsberg, P. (1993). UV spectra and kinetics of radicals produced in the gas phase reactions of Cl, F and OH with toluene. *Chem. Phys. Lett.*, 209(5-6), 445–454. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)80115-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)80115-6)

7. Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R. A., et al. (1994). Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23(6), 847–1033.
<https://doi.org/10.1063/1.555953>
8. Oehlschlaeger, M.A., Davidson, D.F., & Hanson, R.K. (2006). Investigation of the reaction of toluene with molecular oxygen in shock-heated gases. *Combust. Flame*, 147(3), 195–208.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.08.006>
9. Cher, M. (1964) The reaction of methyl radicals with toluene. *J. Phys. Chem.*, 68(6), 1316–1321. <https://doi.org/10.1021/j100788a009>
10. Lai, L., & Green, W.H. (2019). Thermochemistry and kinetics of intermolecular addition of radicals to toluene and alkylaromatics. *J. Phys. Chem. A*, 123(14), 3176–3184.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b00817>
11. Ma, Y.M., Su, K.H., Zhang, J., et al. (2015). Hydrogen abstraction mechanisms and reaction rates of toluene+NO₃. *J. Mol. Model.*, 21, 207. <https://doi.org/10.1007/s00894-015-2749-3>
12. Atkinson, R. (1991) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20(3), 459–507.
<https://doi.org/10.1063/1.555887>
13. Kerr, J.A., & Parsonage, M.J. (1972). Evaluated kinetic data on gas phase addition reactions. Reactions of atoms and radicals with alkenes, alkynes and aromatic compounds, Publ. London: Butterworths.
14. Ellis, C., Scott, M.S., & Walker, R.W. (2003). Addition of toluene and ethylbenzene to mixture of H₂ and O₂ at 772 K: Part 2: Formation of products and determination of kinetic data for H plus additive and for other elementary reactions involved. *Combust. Flame*, 132(3), 291–304.
[https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00439-X](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00439-X)
15. Hippler, H., Reihs, C., Troe, J. (1991). *Shock tube UV absorption study of the oxidation of benzyl radicals*. In: *Symp. Int. Combust. Proc. 23* (pp. 37–43). [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80239-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80239-0).
16. Bartels, M., Edelbuttel-Einhaus, J., & Hoyerermann, K. (1989). *The reactions of benzyl radicals with hydrogen atoms, oxygen atoms, and molecular oxygen using EI/REMPI mass spectrometry*, In: *Symp. Int. Combust. Proc. 22*, 1041. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(89\)80114-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80114-6).
17. Brooks, C.T., Cummins, C.P.R., & Peacock, S.J. (1971). Pyrolysis of toluene using a static system. *Trans. Faraday Soc.*, 67, 3265–3274. <https://doi.org/10.1039/TF9716703265>.
18. Luther, K., Oum, K., Sekiguchi, K., & Troe, J. (2004). Recombination of benzyl radicals: dependence on the bath gas, temperature, and pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(16), 4133–4141. <https://doi.org/10.1039/B407074G>
19. Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, et al. (1994). Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23(6), 847–1033.
<https://doi.org/10.1063/1.555953>
20. Miyoshi, A., Matsui, H., & Washida, N. (1989). Reactions of hydroxyethyl radicals with oxygen and nitric oxide. *Chem. Phys. Lett.*, 160(3), 291–294. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87598-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87598-0).
21. Wang, X., Song, J., & Meng, Z. (2019). Kinetic study and rate coefficient calculations of the reaction of 1-hydroxyethyl radical with nitric oxide. *J. Phys. Chem. A*, 123, 7544–7549.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b03500>.
22. Boyd, A.A., Noziere, B., Lesclaux, R. (1995) Kinetics and thermochemistry of the reversible combination reactions of the allyl and benzyl radicals with NO. *J. Phys. Chem.*, 99(27), 10815–10823. <https://doi.org/10.1021/j100027a022>
23. Heinemann-Fielder, P., & Hoyerermann, K. (1988) The application of multi-photon ionization mass spectrometry to the study of the reactions O + C₂H₄, F + C₃H₆, F + c-C₃H₆, F + CH₃OH, H + CH₂OH and O + CH₃O. *Ber. Bunsenges Phys Chem.*, 92(12), 1472–1477.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.198800354>
24. Morozov, I.I., & Hoyerermann, K. (1997). Multiphoton ionization of BrO radicals generated by the reaction O + Br₂ =>BrO +Br. *Doklady physical chemistry*, 355(1-3), 212–215.

25. Hold, M., Hoyermann, K., Morozov, I., & Zeuch, T. (2009). CH_2Cl and CHCl_2 radical chemistry: The formation by the reactions $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}$ and $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{F}$ and the destruction by the reactions $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$ and $\text{CHCl}_2 + \text{O}$. *Zeitschrift Phys. Chem.*, 223, 409–426.
<https://doi.org/10.1524/zpch.2009.6044>
26. Edelbüttel-Einhaus, J., Hoyermann, K., Rohde, G., & Seeba, J. (1992). The detection of the hydroxyethyl radical by rempi/mass-spectrometry and the application to the study of the reactions $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}$ and $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}$. *Symposium (International) on Combustion*, 24(1), 661–668. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80081-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80081-0)
27. Daële, V., Ray, A., Vassalli, I., et al. (1995). Kinetic study of reactions of $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ with NO at 298 K and 0.55–2 torr. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27(11), 1121–1133.
<https://doi.org/10.1002/kin.550271109>