

УДК 54.04

ПУТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРА-ПИРИДИЛА С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А. С. Савченкова¹, А. М. Голенко¹, И. В. Чечет¹, С. С. Матвеев¹,
С. Г. Матвеев¹, А. А. Коннов², А. М. Мебель³

¹Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева, 443086 Самара, paramonovaanna@mail.ru

²Университет Лунда, S-221 00 Лунд, Швеция

³Международный университет Флориды, Майами, Флорида 33199, США

Образование оксидов азота при горении угля или биотоплива из связанного с топливом азота остается важной экологической проблемой. В качестве простейшей модельной системы для описания горения угля можно использовать молекулу пиридина, которая, с одной стороны, имеет ароматическую структуру, а с другой — содержит в своем составе атом азота. Данная работа посвящена теоретическому изучению путей реакции взаимодействия пара-пиридила с молекулярным кислородом. Была построена поверхность потенциальной энергии взаимодействия пара-пиридила с молекулярным кислородом. Радикал пара-пиридил безбарьерно присоединяет молекулу кислорода с образованием радикала $\text{PyOO}\cdot$, далее реакция может пойти по трем путям, приводя к четырем возможным продуктам: 3Н-пиррол, $\text{HCO} + \text{HCN}$, $1\lambda^2$ -пиррол и $1\lambda^3,4$ -оксазин.

Ключевые слова: пиридил, квантово-химический расчет, взаимодействие с O_2 .

DOI 10.15372/FGV2024.9446

EDN DGYZAB

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на развитие зеленой энергетики и проведение исследований по использованию экологически чистых топлив, в настоящее время многие промышленные предприятия продолжают использовать уголь. Связано это в первую очередь с доступностью и относительной дешевизной такого топлива. Хотя исследования горения угля проводятся в течение многих лет, их предсказательная способность зачастую оказывается недостаточной в современных условиях, так как требования по уменьшению вредных выбросов с каждым годом становятся жестче. Теоретические, в частности квантово-химические, методы позволяют уменьшить стоимость дорогостоящих экспериментов, а также получить результаты для процессов, которые затруднительно реализовать в экспериментах.

В качестве модельной системы для описания горения угля можно использовать молекулу пиридина, которая, с одной стороны, имеет ароматическую структуру, а с другой — содержит в своем составе атом азота [1, 2]. Азот в уг-

лях преимущественно содержится в гетероциклических структурах в кольцах шестичленного пиридинового и пятичленного пиррольного типа. При моделировании горения связанного с топливом азота обычно предполагается, что гетероциклический азот быстро высвобождается в виде смолы и летучих соединений HCN и NH_3 . Ожидается, что пиридин и пиррол будут, по крайней мере, такими же реактивными, как HCN , по отношению к кислороду, так что более реалистичные модели окисления функциональности азота угля должны включать в себя изучение механизмов окисления пиридиновой и пиррольной кольцевых структур. Исследования пиролиза пиридина в проточных реакторах показали, что основными газофазными продуктами являются цианистый водород, HCN и ацетилен [3, 4]. Эти исследования были использованы для определения общих скоростей пиролиза пиридина [4, 5].

Окисление пиридина, вероятнее всего, происходит за счет взаимодействия с молекулярным кислородом радикалов пиридина, которые образуются при отрыве атома водорода от молекулы пиридина. При этом для пиридина возможно образование трех радикалов: орто-, мета- и пара-пиридилов в зависимости от поло-

жения радикала в кольце молекулы. Кинетическая модель пиролиза пиридина, предложенная авторами работы [6], включает в себя все пиридинильные радикалы, объединенные в один вид, тогда как в их следующем механизме [7] рассматривался только орто-пиридил. Теоретические исследования [8, 9] подтвердили предполагаемый ранее основной процесс пиролиза пиридина, однако не дали расчетных констант скорости. Достаточно полно описан процесс окисления орто-пиридила молекулярным кислородом в работе [10], но и там не получены точные константы реакций.

Ранее в работе [11] было показано, что скорости образования всех радикалов пиридина сопоставимы, в то время как обратная скорость такой реакции для орто-пиридила значительно ниже, чем для мета- и пара-пиридилов. Таким образом, орто-пиридил является наиболее стабильным из трех радикалов и, вероятнее всего, будет преимущественно образовываться и участвовать в реакциях с молекулярным кислородом. Этим объясняется большее количество исследований окисления именно этого радикала, тогда как окисление мета- и пара-пиридилов практически не изучено. Однако для точного описания процесса горения угля с использованием пиридина как модельного соединения необходимо учитывать процессы, которые протекают при окислении всех трех радикалов, так как вклад мета- и пара-пиридилов также существенен, хотя и ниже, чем вклад орто-пиридила. Данная работа посвящена теоретическому изучению путей реакции взаимодействия пара-пиридила с молекулярным кислородом.

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Геометрии реагентов, продуктов и переходных состояний реакции были оптимизированы на уровне теории функционала плотности методом ω B97XD с базисным набором 6-311G**. Частоты колебаний были рассчитаны на том же уровне теории, чтобы охарактеризовать стационарные точки как локальные минимумы или переходные состояния, а также чтобы получить поправки на энергию нулевых колебаний (ZPE) для использования в расчетах статистической суммы. Кроме того, оптимизированная геометрия ω B97XD использовалась для уточнения одноточечных энергий с использованием комбинированного метода *ab initio* G3(MP2,CC).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена поверхность потенциальной энергии взаимодействия пара-пиридила с молекулярным кислородом. Радикал пара-пиридил безбарьерно присоединяет молекулу кислорода с образованием радикала PyOO с энергией по отношению к реагентам -42.9 ккал/моль. Далее реакция может пойти по трем путям. На первом пути PyOO теряет один атом кислорода с образованием интермедиата A1 с относительной энергией -4.5 ккал/моль. В дальнейшем возможен отрыв молекулы CO с образованием $1\lambda^2$ -пиррола, который протекает через барьер высотой 29.5 ккал/моль. Энергия продуктов по отношению к реагентам составляет 4.7 ккал/моль.

Второй путь взаимодействия пара-пиридила с O_2 приводит к образованию того же продукта, что и по первому пути, однако это происходит через образование интермедиата R1 и последующий отрыв молекулы CO_2 . Относительная энергия барьера составляет 12.5 ккал/моль.

Третий путь реакции пара-пиридила с молекулярным кислородом реализуется за счет образования семичленного цикла R2 с относительной энергией -89.6 ккал/моль через интермедиат R1 с относительной энергией -24.1 ккал/моль и невысокие барьеры PyOO —R1 и R1—R2 (энергия по отношению к исходным веществам -19.1 и -8.9 ккал/моль соответственно). Таким образом видно, что интермедиат R2 находится в достаточно глубокой потенциальной яме. Далее происходит раскрытие цикла за счет разрыва связи C—O и образования интермедиата R3 (относительная энергия -76.5 ккал/моль). Барьер такого преобразования невысокий и составляет 16.7 ккал/моль. Интермедиат R3 может потерять молекулу CO с образованием B1 с относительной энергией -38.0 ккал/моль, однако барьер такого превращения довольно высокий и равен 44.4 ккал/моль. В дальнейшем от B1 может оторваться молекула ацетилена с образованием B2 (энергия относительно реагентов -32.0 ккал/моль), который после разрыва связи C—C образует продукт $\text{HCN} + \text{HCO}$ с энергией, рассчитанной по отношению к реагентам, -29.0 ккал/моль. Барьеры превращений B1—B2 и B2—($\text{HCN} + \text{HCO}$) составляют 19.9 и 3.0 ккал/моль соответственно.

Кроме того, интермедиат R3 может об-

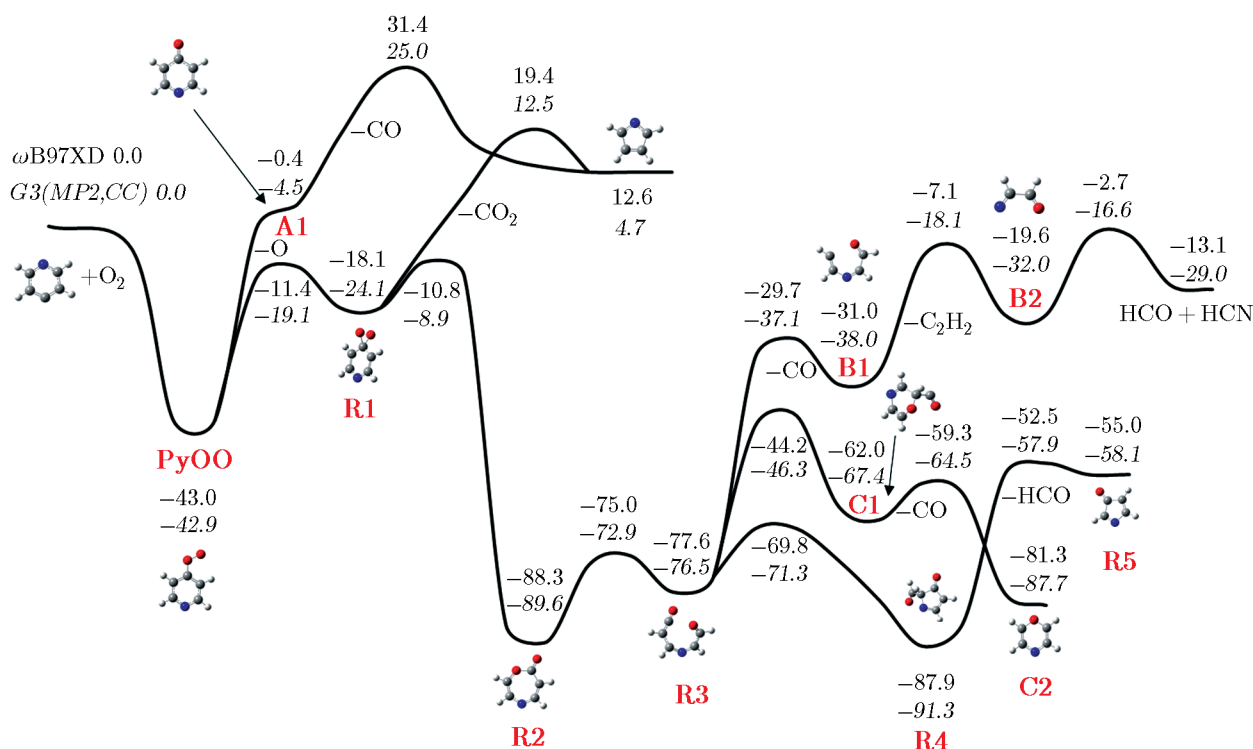


Рис. 1. Поверхность потенциальной энергии взаимодействия пара-пиридила с молекулой кислорода

разовать шестичленный цикл C1 через барьер высотой 30.2 ккал/моль. Энергия относительно исходных веществ для C1 составляет -67.4 ккал/моль. Далее происходит отрыв молекулы CO от C1 с образованием C2 с относительной энергией -87.7 ккал/моль.

Также интермедиат R3 может образовывать пятичленный цикл с относительной энергией -91.3 ккал/моль. Данное превращение осуществляется через наименьший из возможных для превращений R3 барьер высотой 5.2 ккал/моль. Далее от получившегося интермедиата R4 отрывается HCO и образуется продукт с относительной энергией -58.1 ккал/моль, однако барьер для его образования достаточно высок и составляет 33.4 ккал/моль. Из рис. 1 видно, что интермедиаты R2–R4 находятся в заметной потенциальной яме, тогда как остальные интермедиаты и продукты, за исключением C2, имеют заметно более высокие значения относительной энергии. Однако следует учесть, что все преобразования R2 идут через большое количество барьеров, в то время как образование $1\lambda^2$ -пиррола требует прохождения только одного относительно высокого барьера. Безусловно, эти факторы будут оказывать влияние на

значения констант скорости реакции пара-пиридила с молекулярным кислородом, которые определяются совокупностью энтальпийных и энтропийных вкладов.

Следует также отметить, что для интермедиата R3 возможно образование конформеров за счет изменения положения атомов водорода относительно связи C–C. На рис. 2 пред-

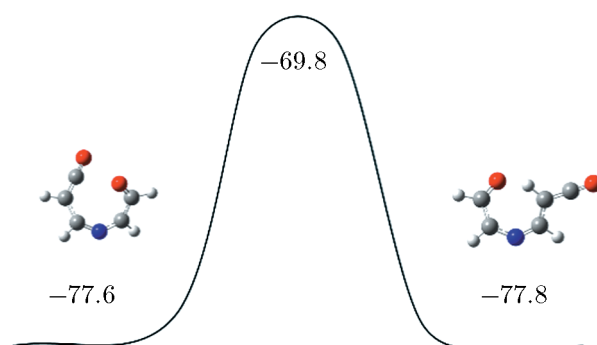


Рис. 2. Поверхность потенциальной энергии изомеризации (один из возможных вариантов) интермедиата R3 (см. рис. 1):

энергии рассчитаны относительно энергий пара-пиридила и молекулярного кислорода в рамках теории функционала плотности ω B97XD/6-311G**

ставлен пример такой конформационной изомеризации. Из рисунка видно, что рассмотренные конформеры имеют сопоставимые значения энергий, рассчитанных относительно реагентов, и процесс изомеризации идет через низкий барьер. При этом к дальнейшей циклизации и образованию C1 и R4 способен только исходный конформер R3. Отрыв CO и образование B1 возможны от любого конформера. Поскольку энергии конформеров сопоставимы, то включать их все в поверхность нецелесообразно, в связи с чем на графике поверхности потенциальной энергии оставлен только R3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, присоединение молекулярного кислорода к пара-пиридилу на первом шаге происходит безбарьерно с образованием промежуточного соединения PyOO. В дальнейшем реакция может реализовываться по трем путям, однако наиболее короткими являются пути, приводящие к образованию $1\lambda^2$ -пиррола, тогда как образование других продуктов ($\text{HCO} + \text{HCN}$, $1\lambda^2$ -пиррола и $1\lambda^{3,4}$ -оксазина) протекает через значительно большее количество барьеров. Стоит также отметить, что радикал R2 термодинамически выгоден, поскольку находится в глубокой потенциальной яме и поэтому может, благодаря столкновительной стабилизации, быть промежуточным продуктом, способным вступать во взаимодействие с другими соединениями в условиях горения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00277, <https://rscf.ru/project/22-73-00277/>). А. А. Коннов был поддержан Фондом Кнута и Алисы Валленберг (грант KAW2019.0084 COCALD).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fenimore C. P. Reactions of fuel-nitrogen in rich flame gases // *Combust. Flame.* — 1976. — V. 26. — P. 249–256. — DOI: 10.1016/0010-2180(76)90075-4.

2. Crowhurst D., Simmons R. F. The formation of NO_x from nitrogen-containing additives in premixed methane flames // *Combust. Flame.* — 1983. — V. 51. — P. 289–298. — DOI: 10.1016/0010-2180(83)90107-4.
3. Houser T. J., McCarville M. E., Biftu T. Kinetics of the thermal decomposition of pyridine in a flow system // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1980. — V. 12, N 8. — P. 555–568. — DOI: 10.1002/kin.550120806.
4. Houser T. J., Hull M., Alway R. M., Biftu T. Kinetics of formation of HCN during pyridine pyrolysis // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1980. — V. 12, N 8. — P. 569–574. — DOI: 10.1002/kin.550120807.
5. Bruinsma O. S. L., Tromp P. J. J., de Sauvage Nolting H. J. J., Moulijn J. A. Gas phase pyrolysis of coal-related aromatic compounds in a coiled tube flow reactor: 2. Heterocyclic compounds, their benzo and dibenzo derivatives // *Fuel.* — 1988. — V. 67, N 3. — P. 334–340. — DOI: 10.1016/0016-2361(88)90315-8.
6. Mackie J. C., Colket M. B., Nelson P. F. Shock tube pyrolysis of pyridine // *J. Phys. Chem.* — 1990. — V. 94, N 10. — P. 4099–4106. — DOI: 10.1021/j100373a040.
7. Ikeda E., Mackie J. C. Thermal decomposition of two coal model compounds—pyridine and 2-picoline. Kinetics and product distributions // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 1995. — V. 34, N 1. — P. 47–63. — DOI: 10.1016/0165-2370(94)00873-Y.
8. Cheng X., Niu L., Zhao Y., Zhou Z. Vibrational analysis for multi-channel decomposition reactions of *o*-pyridyl radical based on DFT methods // *Spectrochim. Acta, Pt A.* — 2004. — V. 60, N 4. — P. 907–914. — DOI: 10.1016/S1386-1425(03)00318-4.
9. Cheng X. Reaction mechanism of decomposition system of *m*-pyridyl radical: A theoretical investigation // *J. Mol. Struct: THEOCHEM.* — 2005. — V. 731, N 1-3. — P. 89–99. — DOI: 10.1016/j.theochem.2005.07.003.
10. Ikeda E., Nicholls P., Mackie J. C. A kinetic study of the oxidation of pyridine // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28, N 2. — P. 1709–1716. — DOI: 10.1016/S0082-0784(00)80571-8.
11. Савченкова А. С., Семенихин А. С., Чечет И. В., Матвеев С. Г., Коннов А. А., Мебель А. М. Образование радикалов пиридина за счет отрыва атома водорода: теоретическое исследование // *Физика горения и взрыва.* — 2023. — Т. 59, № 2. — С. 3–6. — DOI: 10.15372/FGV20230201. — EDN: BUDBDJ.

Поступила в редакцию 29.01.2024.

Принята к публикации 07.02.2024.