

УДК 54.04

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ПИРИДИНА ЗА СЧЕТ ОТРЫВА АТОМА ВОДОРОДА: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А. С. Савченкова¹, А. С. Семенихин¹, И. В. Чечет¹, С. Г. Матвеев¹,
А. А. Коннов², А. М. Мебель^{1,3}¹Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева, 443086 Самара
paramonovaanna@mail.ru²Университет Лунда, S-221 00 Лунд, Швеция³Международный университет Флориды, Майами, Флорида 33199, США

Особенности строения пиридина делают его удобной модельной системой для описания процесса горения угля, при этом основное внимание исследователей уделяется образованию радикала *орто*-пиридила, тогда как образование *мета*- и *пара*-пиридилов практически не изучено. Проведено сравнение констант скоростей образования трех радикалов пиридина за счет отрыва атома водорода другим водородом. Оптимизацию геометрии участников реакций проводили в рамках теории функционала плотности с дальнейшим уточнением одноточечных энергий с использованием комбинированного метода *ab initio* G3(MP2,CC). Выполненные расчеты показали, что образование *орто*-пиридила более предпочтительно, однако для подробного описания процесса горения угля необходимо учитывать образование и дальнейшие превращения всех трех радикалов.

Ключевые слова: *орто*-пиридил, *мета*-пиридил, *пара*-пиридил, квантово-химический расчет.

DOI 10.15372/FGV20230201

ВВЕДЕНИЕ

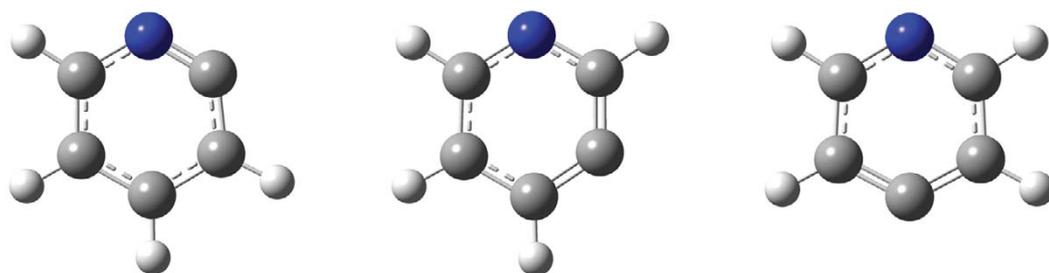
Пиридин является удобной модельной системой для описания процесса горения угля, так как, с одной стороны, ароматическое строение пиридина позволяет моделировать структуру угля, а, с другой стороны, наличие в молекуле атома азота дает возможность учесть образование NO_x . Исследования пиролиза пиридина в проточных реакторах показали, что основными газофазными продуктами являются цианистый водород и ацетилен [1, 2]. Эти исследования были использованы для определения общих скоростей пиролиза пиридина [2, 3]. Диссоциация связи C—H с наиболее вероятным образованием *орто*-пиридила обсуждалась в первых работах в ударной трубе [4] на основе термодинамических оценок энергии связи в пи-

ридине. Поэтому последующие измерения эмпирической константы скорости реакции [5, 6] часто связывали с образованием этого радикала. Однако кинетическая модель пиролиза пиридина, предложенная в работе [4], включала в себя также *мета*- и *пара*-пиридилльные радикалы, объединенные в один вид, тогда как следующий механизм [5] рассматривал только *орто*-пиридил. При этом роль *мета*- и *пара*-пиридилов практически не изучалась. В работе [7] было показано, что при пиролизе пиридина наиболее благоприятным оказывается образование *орто*-радикала, однако разница в энергии образования всех трех радикалов невелика. В работе [8] расчетными методами получены константы скорости образования *орто*-пиридила за счет отрыва атома водорода различными радикалами, однако образование *мета*- и *пара*-пиридилов не рассматривалось. Таким образом, на настоящий момент до конца не раскрыта роль *пара*- и *мета*-пиридилов, которые, хотя и являются менее важными радикалами пиридина, могут оказывать существенное влияние на скорость образования конечных продуктов горения.

Исследование выполнено 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).

Доложено на II Международной научной конференции «Физика и химия горения и процессов в экстремальных условиях», 12–16 июля 2022, Самара.

© Савченкова А. С., Семенихин А. С., Чечет И. В., Матвеев С. Г., Коннов А. А., Мебель А. М., 2023.



Орто-пиридил

Мета-пиридил

Пара-пиридил

Рис. 1. Радикалы пиридина

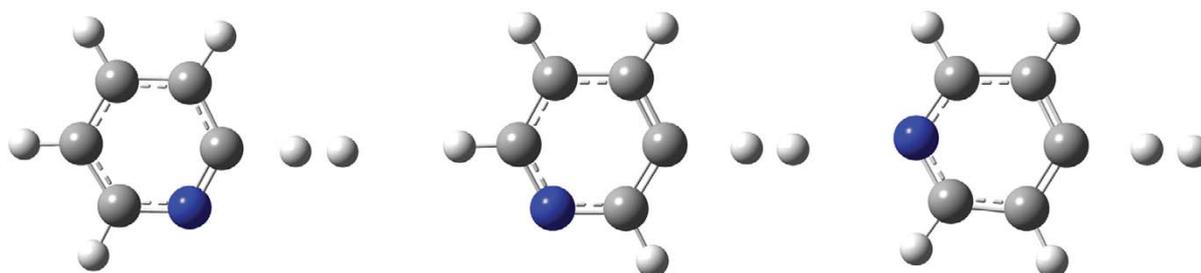


Рис. 2. Переходные состояния при отрыве атома водорода от молекулы пиридина другим водородом

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

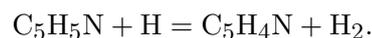
Геометрия реагентов, продуктов и переходных состояний реакции была оптимизирована на уровне теории функционала плотности методом B3LYP с базисным набором 6-311G**. Частоты колебаний рассчитаны на том же уровне теории, чтобы охарактеризовать стационарные точки как локальные минимумы или переходные состояния, а также чтобы получить поправки на энергию нулевых колебаний (ZPE) для использования в расчетах статистической суммы. Кроме того, оптимизированная геометрия B3LYP использовалась для уточнения одноточечных энергий с использованием комбинированного метода *ab initio* G3(MP2,CC). Зависящие от температуры константы скоростей рассматриваемых реакций оценивались в рамках теории RRKM в сочетании с подходом Master Equation (RRKM-ME) [9] в диапазоне температур 300 ÷ 3 000 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекула пиридина по своему строению аналогична молекуле бензола, однако наличие атома азота вносит свои коррективы в электронное строение. При отрыве атома водорода от молекулы бензола возможно образование только одного фенильного радикала, тогда

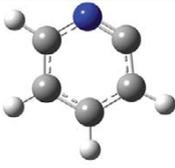
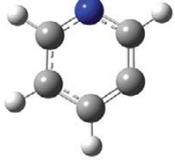
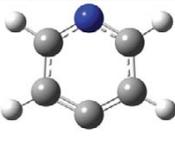
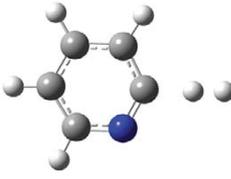
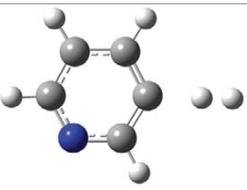
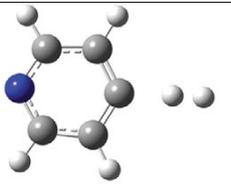
как при отрыве атома водорода от молекулы пиридина возможно образование трех радикалов (*орто*-, *мета*- и *пара*-пиридил), отличающихся друг от друга положением неспаренного электрона относительно атома азота (рис. 1). Дальнейшее окисление радикалов может приводить к различным продуктам, поэтому важно учесть образование и превращения каждого из них. В настоящей работе проведен сравнительный анализ относительных энергий и констант скоростей реакций образования *орто*-, *мета*- и *пара*-пиридилов.

Образование пиридила возможно за счет отрыва атома водорода от молекулы пиридина другим атомом водорода с образованием молекулы водорода:



На рис. 2 показана структура переходных состояний таких реакций. В таблице представлены энергия переходных состояний и образовавшихся радикалов относительно реагентов (молекула пиридина + атом водорода) и энергия разрыва соответствующих связей C—H. Как видно из таблицы, образование *орто*-пиридила идет через более низкий барьер, чем образование *мета*- и *пара*-пиридилов (14.1 ккал/моль против 17.1 и 16.3 ккал/моль

Энергии радикалов пиридина
и переходных состояний их образования,
рассчитанные относительно реагентов

Соединение	Энергия, ккал/моль, относительно реагентов (разрыва связи C—H)
	3.4 (104.6)
	9.0 (110.3)
	7.7 (109.0)
	14.1 —
	17.1 —
	16.3 —

соответственно), к тому же относительная энергия *орто*-пиридила ниже по сравнению с *мета*- и *пара*-пиридилами (3.4 ккал/моль против 9.0 и 7.7 ккал/моль), однако различие не превышает 5.7 ккал/моль. Также можно отметить несколько более низкое значение энер-

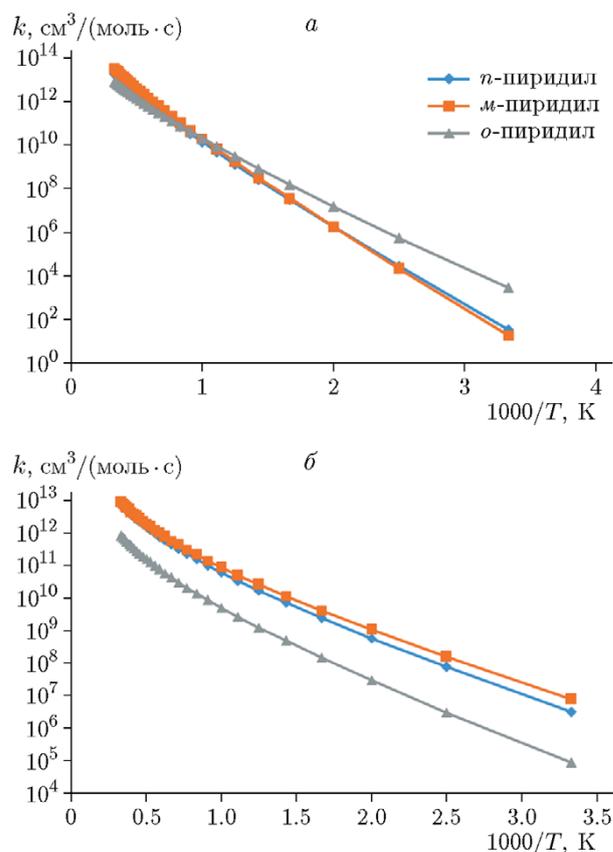


Рис. 3. Зависимости констант скоростей прямой (а) и обратной (б) реакции образования пиридила от температуры

гии разрыва связи C—H при образовании *орто*-пиридила (104.6 ккал/моль против 110.3 и 109.0 ккал/моль при образовании соответственно *мета*- и *пара*-пиридилов).

Нами были рассчитаны константы скорости прямой и обратной реакций отрыва атома водорода (рис. 3). Как видно из рисунка, обе зависимости носят линейный характер в координатах Аррениуса, с увеличением температуры скорость как прямой, так и обратной реакции закономерно возрастает. При этом при температурах выше 1000 К (что и соответствует условиям горения) константы скорости прямой реакции образования *орто*-пиридила оказываются несколько ниже, чем для *мета*- и *пара*-пиридилов, которые имеют практически одинаковые значения констант скорости образования (рис. 3,а). Однако при температуре ниже 900 К константа скорости образования *орто*-пиридила становится заметно выше констант скорости образования *мета*- и *пара*-пиридилов, причем чем ниже температура, тем больше этот разрыв.

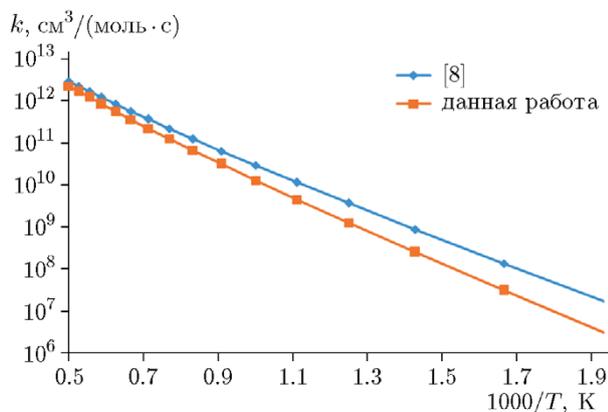


Рис. 4. Зависимость констант скорости прямой реакции образования *орто*-пиридила от температуры

Углы наклона зависимостей k ($1/T$) обратных реакций образования трех радикалов пиридина (рис. 3,б) близки, при этом во всем рассматриваемом диапазоне температур значения констант скорости обратной реакции для *орто*-пиридила оказываются на порядок ниже значений для *мета*- и *пара*-пиридилов.

Можно отметить, что для *мета*- и *пара*-пиридилов значения констант скоростей прямых и обратных реакций сопоставимы в условиях горения, тогда как для *орто*-пиридила скорость прямой реакции заметно больше скорости обратной.

На рис. 4 представлены температурные зависимости констант скорости прямой реакции образования *орто*-пиридила за счет отрыва водорода другим атомом водорода в координатах Аррениуса, рассчитанные в данной работе и взятые из работы [8]. Как видно из рисунка, при низких температурах значения константы скорости, приведенные в работе [8], выше по сравнению с полученными нами, однако с увеличением температуры разрыв уменьшается, при 1300 К результаты обоих расчетов близки, а при 2000 К становятся практически одинаковыми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов показал, что образование *орто*-пиридила более выгодно по сравнению с образованием *мета*- и *пара*-пиридилов, однако значения констант скоростей указывают на то, что при рассмотрении молекулы пиридина в качестве модельной системы для описания сгорания угля необходимо учитывать превращения всех трех его возможных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Bruinsma O. S., 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.
4. 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.
5. 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.
6. Memon H. U. R., Bartle K. D., Taylor J. M., Williams A. The shock tube pyrolysis of pyridine // *Int. J. Energy Res.* — 2000. — V. 24, N 13. — P. 1141–1159. — DOI: 10.1002/1099-114X(20001025)24:13<1141::AID-ER653>3.0.CO;2-S.
7. Ninomiya Y., Dong Z., Suzuki Y., Koketsu J. Theoretical study on the thermal decomposition of pyridine // *Fuel.* — 2000. — V. 79, N 3-4. — P. 449–457. — DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00180-5.
8. Wu L.-N., Tian Z.-Y., Weng J.-J., Yu D., Liu Y.-X., Tian D.-X., Cao C.-C., Zou J.-B., Zhang Y., Yang J.-Z. Experimental and kinetic study on the low-temperature oxidation of pyridine as a representative of fuel-N compounds // *Combust. Flame.* — 2019. — V. 202. — P. 394–404. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.01.028.
9. Georgievskii Y., Miller J. A., Burke M. P., Klippenstein S. J. Reformulation and solution of the master equation for multiple-well chemical reactions // *J. Phys. Chem. A.* — 2013. — V. 117, N 46. — P. 12146–12154. — DOI: 10.1021/jp4060704.

Поступила в редакцию 25.10.2022.
Принята к публикации 09.11.2022.