

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО УГЛЕРОДА С ПИРИДИНОМ

Е. К. Башкиров¹, В. Н. Аязов^{1,2}, А. М. Мебель^{1,3}

Исследована элементарная реакция атомарного углерода $C(^3P)$ с пиридином C_5H_5N с использованием квантово-механических расчетов электронной структуры и статистических расчетов на поверхности потенциальной энергии триплетного состояния C_6H_5N . Выявлены, по меньшей мере, два наиболее вероятных пути реакции, связанные с отрывом атома водорода. Показана также важная роль канала молекулярной фрагментации, включающий отрыв молекулы ацетилена C_2H_2 .

Ключевые слова: атомарный углерод, пиридин, поверхность потенциальной энергии, скорости химических реакций, атомарный водород, ацетилен.

Введение. В последнее время значительное внимание уделялось исследованию азот-замещенных полициклических ароматических углеводородов (НРАНs) вместе с их простейшим строительным блоком – молекулой пиридина C_5H_5N [1]. НРАНs могут быть получены из полициклических ароматических углеводородов (РАНs) путем формальной замены одного или нескольких фрагментов метилидина (СН) атомами азота (N). НРАНs могут образовываться в межзвездной и околозвездной среде. Однако, несмотря на значительный интерес к изучению механизмов формирования НРАНs, до настоящего времени имеется достаточно мало информации о химической реакционной способности их простейшего азотсодержащего строительного блока – пиридина. Поэтому весьма актуальным является систематическое исследование основных путей разрушения и химических реакций пиридина с различными реагентами. В настоящей работе мы теоретически исследуем химическую динамику реакции пиридина с простейшим атом-

¹ Самарский национальный исследовательский университет, 423084 Россия, Самара, Московское шоссе, 34; e-mail: bashkirov.ek@ssau.ru.

² Самарский филиал ФИАН, 443011 Россия, Самара, Ново-Садовая, 221.

³ Международный университет Флориды, FL 33199, Майями, США.

ным реагентом – атомарным атомом углерода в основном состоянии. Используя расчеты электронной структуры, мы получили поверхность потенциальной энергии C_6H_5N , характеризующую циклические структуры, а также рассчитали константы скоростей всех ступеней мономолекулярных реакций на триплетной поверхности потенциальной энергии.

Использованные вычислительные методы. Геометрии всех реагентов, продуктов, промежуточных соединений и переходных состояний, участвующих в реакции углерода с пиридином, на триплетной поверхности потенциальной энергии C_6H_5N , были оптимизированы с помощью гибридного метода функционала плотности B3LYP/6-311G** [2]. Колебательные частоты, необходимые для расчета энергий нулевых колебаний, а также констант скоростей реакций, вычислялись с использованием того же метода. Энергии различных веществ были уточнены с использованием метода CCSD (T)-F12 [3] с базисом cc-pVTZ-f12 [4]. Ожидаемая точность относительных энергий, вычисленных с помощью CCSD (T)-F12/cc-pVTZ-f12, не хуже $5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [5]. Были также проверены значения параметра диагностики T1 для расчетов в CCSD для каждой из рассмотренных структур. Указанные значения оказались ниже 0.02–0.03 для всех триплетных структур C_6H_5N , что позволяет считать найденные значения энергии для указанных структур вполне надежными. Однако для нескольких изомеров C_6H_4N , появляющихся в результате отрыва атома водорода, значения параметра диагностики T1 оказались более высокими. Для таких структур энергии были пересчитаны с использованием метода CASPT2 [6]. Расчеты B3LYP, CCSD (T)-F12 и CASPT2 выполнялись с использованием программных пакетов GAUSSIAN 09 и MOLPRO 2010. Константы скоростей реакций на триплетной поверхности вычислялись с использованием теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (RRKM) в гармоническом приближении с использованием вычисленных ранее методом B3LYP/6-311G** частот [7–9]. Теоретические расчеты проводились для энергии столкновения реагентов $34 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответствующей экспериментальным условиям, реализованным в работе [10], а также энергии столкновения, близкой к $0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответствующей холодным молекулярным облакам. Для каналов, связанных с отрывом водорода, на триплетной поверхности константы скоростей реакций вычислялись с использованием теории микроканонического вариационного переходного состояния (VTST) [7–9]. Затем константы скорости RRKM и VTST использовались для вычисления отношений разветвления продукта путем решения кинетических уравнений первого порядка в стационарном приближении.

Результаты и обсуждение. Анализ триплетной поверхности потенциальной энергии позволяет выявить пять энергетически доступных каналов реакции, связанных с отрывом атома водорода (P1–P5), а также канал, приводящий к образованию молекулы ацетилена (C_2H_2) плюс 3-циано-2-пропен-1-илиден ($CHCHCN$) (P6) с отрывом водорода (рис. 1). На триплетной поверхности существуют три безбарьерных входных канала, связанных с добавлением водорода к атому азота (i1), а также к двум химически неэквивалентным “ароматическим” углерод-углеродным связям $C2 = C3$ и $C5 = C6$, приводящим к образованию комплексов i2 и i3, соответственно. Из этих начальных столкновительных комплексов i1 представляет собой наиболее стабильный изомер, расположенный на триплетной поверхности на $216 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ниже отдельных реагентов, тогда как i2 и i3 лежат ниже на 48 и $53 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно. Исходные комплексы могут изомеризоваться с помощью нескольких путей, которые в конечном итоге приводят к продуктам P1–P6. Канал продукта с наименьшей энергией включает молекулярный путь разложения, в результате которого получается ацетилен (C_2H_2) плюс 3-циано-2-пропен-1-илиден ($CHCHCN$) (P6). Остановимся коротко на обсуждении возможных каналов химических реакций, приводящих от столкновительных комплексов i1, i2 и i3 к продуктам P1–P6. Комплекс i1 изомеризуется в семичленное циклическое промежуточное соединение i7 через экзотическое переходное состояние, расположенное на $8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ выше разделенных реагентов. Альтернативно, промежуточное соединение i7 можно получить из состояния i8 через переходное состояние замыкания кольца, которое имеет энергию $-141 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (при этом само состояние i8 получается из i1 через переходное состояние с энергией $-99 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Учитывая значения энергетических барьеров, путь через i8 является достаточно благоприятным. Отметим, что формирование i7 также возможно через канал i2–i4 с последующим смещением водорода. Наконец, состояние i3 также может открыться для i5 через барьер величиной лишь в $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, и затем за счет миграции водорода может перейти в i4. Таким образом, все три начальных столкновительных комплекса могут привести к состоянию i7. Состояние i7 изомеризуется в i10, которому соответствует глобальный минимум триплетной поверхности с энергией $(-430) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Это промежуточное соединение изомеризуется до i13, которое затем подвергается мономолекулярному разложению через жесткое переходное состояние, включающее деление связи C–C, с образованием ацетилена (C_2H_2) плюс 3-циано-2-пропен-1-илиден ($CHCHCN$) (P6).

Пять каналов потери водорода (P1–P5) намного менее экзоэнергетичны по сравнению с каналом образования ацетилена (P6). Наиболее экзоэнергетичный путь к P3

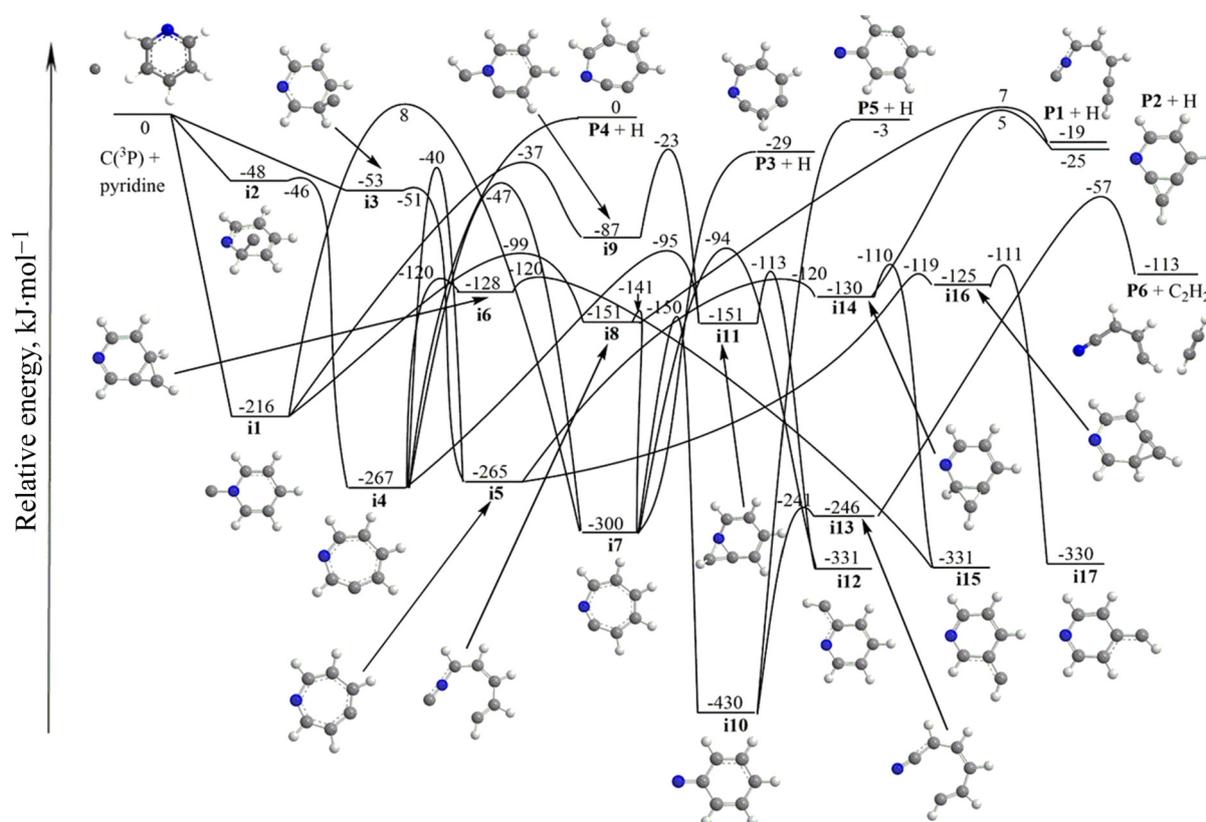


Рис. 1: Поверхность потенциальной энергии для реакции атомарного углерода в основном состоянии с пиридином. Энергии промежуточных и переходных состояний по отношению к энергии реагентов даны в кДж/моль. Подробное описание в тексте.

имеет экзоэнергетичность, равную -29 кДж·моль $^{-1}$, и протекает за счет потери атомарного водорода при C3 в состоянии i7. Другой семичленный циклический продукт P4 почти изоэнергетичен по отношению к реагентам и образуется путем потери водорода при C2 в промежуточном соединении i4. В то же время образование шестичленного циклического продукта P5 происходит за счет потери атомарного водорода в состоянии i10 и имеет экзоэнергетичность, равную 3 кДж·моль $^{-1}$. Остальные каналы продуктов (P1 и P2) содержат жесткие переходные состояния, которые лежат значительно выше разделенных реагентов, на 26 и 30 кДж·моль $^{-1}$ соответственно. Ациклический продукт P1 образуется путем потери водорода из ациклического промежуточного соединения i8, в то время как экзотический бициклический продукт P2 включает замыкание кольца C–C с образованием бициклического промежуточного соединения i14 (-130 кДж·моль $^{-1}$), которое, в свою очередь, связано с i5. В дополнение к указанным каналам, связанным

с отрывом водорода, мы можем идентифицировать на триплетной поверхности также низколежащие промежуточные продукты реакции (i12, i15 и i17).

Для прогнозирования коэффициентов ветвления реакции мы использовали статистические расчеты. Вычисления показывают, что в реакции пиридина с атомарным углеродом доминирует канал, связанный с образованием ацетилен. Для энергии столкновения $34 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и реакционного пути, исходящего из комплекса i1, вероятность канала, связанного с образованием ацетилен составляет 99.9979%, а для путей, исходящих из комплексов i2 и i3 – 99.9947%. В случае энергии столкновения, близкой к $0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответствующие вероятности равны 99.9997% и 99.9997%.

Было обнаружено, что в обоих случаях каналы, связанные с потерей водорода, являются значительно менее вероятными. Для энергии столкновения $34 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ коэффициенты ветвления P1: P2: P3: P4: P5 для пути из состояний i2/i3 равны 7.86: 6.52: 30.47: 53.85: 1.31, а для пути из состояния i1 – 19.86: 0.16: 75.41: 1.33: 3.24. Поэтому для i1 преобладает образование P3 с выходом продукта в 75.41% (при этом вероятность образования продукта P1 составляет примерно 20%). Канал продукта P4 является основным для пути из состояний i2/i3 с вероятностью 53.85% (канал продукта P3 имеет вероятность 30.47%). В пределе нулевой энергии образование P3 становится практически доминирующим каналом отрыва водорода с вероятностью 99.6–99.7% независимо от исходного комплекса. Расчеты также показывают, что для переходного состояния, связывающего i14 и P2, атом водорода выбрасывается почти перпендикулярно плоскости разлагающегося комплекса. Это означает, что канал продукта P2 можно исключить из рассмотрения, если ограничиться рассмотрением реакций, связанных с отрывом водорода в плоскости промежуточных продуктов.

Заключение. В работе показано, что для реакции атомарного углерода с пиридином существует, по меньшей мере, два выходных канала с отрывом водорода, приводящих к образованию ациклического радикал-изомера (P1), связанного с открытием кольца и циклического радикал-изомера (P3), связанного с кольцевым расширением. Расчеты показывают, что канал, приводящий к P5, маловероятен, в то время как вероятность канала, ведущего к P4, критически зависит от первоначально сформированного столкновительного комплекса (i1 против i2/i3). Продукт P2 может быть исключен из рассмотрения при учете особенностей геометрии отрыва водорода для соответствующего переходного состояния. Определяющую роль в реакции атомарного углерода в основном состоянии с пиридином играет канал молекулярной фрагментации, приводящей к отрыву ацетилен (C_2H_2), что указывает на возможный путь разрушения пиридина.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 14.Y26.31.0020).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. P. Callahan et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **108**, 13995 (2011).
- [2] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [3] T. B. Adler, G. Knizia, and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **127**, 221106 (2007).
- [4] T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [5] J. Zhang and E. F. Valeev, J. Chem. Theory Comput. **8**, 3175 (2012).
- [6] P. Celani and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **112**, 5546 (2000).
- [7] P. J. Robinson and K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions* (New York, Wiley, 1972).
- [8] H. Eyring, S. H. Lin, and S. M. Lin, *Basic Chemical Kinetics* (New York, Wiley, 1980).
- [9] A. M. Mebel and R. I. Kaiser, Int. Rev. Phys. Chem. **34**, 461 (2015).
- [10] M. Lucas et al., J. Phys. Chem. **122**, 3128 (2018).

По материалам международной конференции “Физика и химия горения” (International Conference Combustion Physics and Chemistry), Самара, 2018.

Поступила в редакцию 19 сентября 2018 г.