

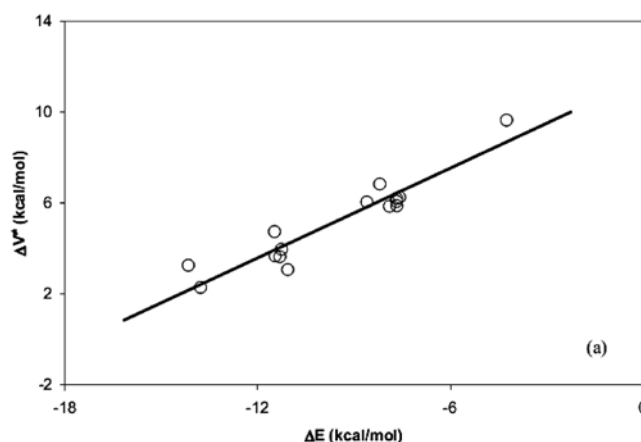
# Zastosowanie metody RC-TST w kinetyce rodników alkilowych

Artur RATKIEWICZ\* – Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, Białystok

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 5, 447–458

## Wstęp

Rozwój współczesnej nauki wydaje się podążać w dwóch, wzajemnie przeciwstawnych, kierunkach – mikroskali (nawet poniżej cząstek elementarnych) oraz makroskali (sięgającej rozmiarów wszechświata). Połączenie tych ekstremów jest jednym z największych wyzwań stojących przed nauką XXI w. Ważnym problemem, wymagającym podejścia wieloskalowego, jest modelowanie reakcji spalania – jednej z najważniejszych technologii wykorzystywanych przez ludzkość od zarania jej dziejów. Symulacja tego procesu (długość mierzona w metrach, a czas w minutach i sekundach) za pomocą dokładnego mechanizmu składającego się ze wszystkich zachodzących reakcji elementarnych (długości rzędu nanometrów, czasy rzędu femtosekund) jest wyzwaniem zarówno dla chemii jak i inżynierii chemicznej. Pomimo swej długiej historii, spalanie wciąż pozostaje głównym źródłem energii wykorzystywanej przez ludzkość; ponad 90% światowej podaży energii w 2010 r. pochodziło z tego źródła, sytuacja ta nie ulegnie raczej zmianie w dającej się przewidzieć przyszłości. Spalanie paliw tradycyjnych jest jedną z najważniejszych przyczyn globalnego ocieplenia, kwaśnych deszczy, zaniku warstwy ozonowej itp. Ok. 12% europejskiej emisji CO<sub>2</sub>, najważniejszego gazu cieplarnianego, pochodzi z paliw zużywanych przez samochody osobowe. Cały transport drogowy, emitując 34% prekursorów ozonu, jest najpoważniejszym źródłem tych związków. Pomimo spowodowanego kryzysem energetycznym wzrostu zapotrzebowania na odnawialne i alternatywne źródła energii, popyt na paliwa kopalne pozostaje niezmienny. Ponadto, globalne ocieplenie, do którego spalanie paliw kopalnych się w znacznej mierze przyczynia, staje się poważnym zagrożeniem dla stabilności Ziemi. Dążenie do lepszej efektywności energetycznej oraz spadku emisji zanieczyszczeń jest w dzisiejszych czasach bardziej istotne niż kiedykolwiek przedtem. Z tego powodu możliwość przeprowadzenia efektywnej symulacji spalania miałyby znaczący wpływ na wiele gałęzi przemysłu i na środowisko. Jednak, większość dostępnych modeli poprawnie odtwarza tylko najważniejsze parametry, takie jak opóźnienie zapłonu, laminarna szybkość płomienia, uwalnianie ciepła, zużycie paliwa oraz tworzenie podstawowych produktów. Zaskakująco duże są różnice między proponowanymi mechanizmami utleniania nawet nieskomplikowanych alkanów, zarówno pod względem ilości i rodzajów reakcji elementarnych, jak również ich parametrów kinetycznych. Rozbieżności między poszczególnymi modelami znacząco się jeszcze potęgują się przy porównywaniu przewidywań dotyczących produktów ubocznych o znaczącym oddziaływaniu, zarówno na środowisko jak i na zdrowie człowieka. Wspólną cechą tych modeli jest używanie jednej generycznej stałej szybkości dla całej klasy reakcji. Na Rysunku 1 pokazano różnice w wysokościach barier różnych procesów należących do klasy reakcji alkan + ·OH → rodnik alkilowy + H<sub>2</sub>O [1]. Różnice w wysokościach barier sięgają nawet 8 kcal/mol. Taka różnica dawałaby zmianę wartości stałej szybkości rzędu 3 × 10<sup>3</sup>, nawet w temp. 500K! Przyjęcie jednej stałej szybkości dla całej klasy reakcji jest działaniem typu „cel uświęca środki”, którego konsekwencje mogą być jednak zbyt daleko idące.



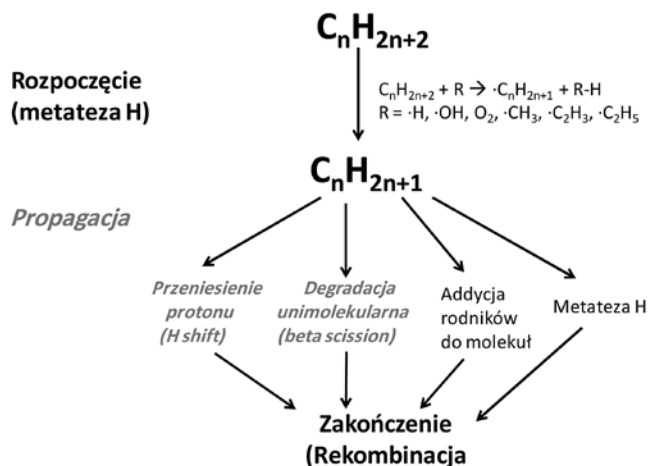
Rys. 1. Ilustracja zależności liniowej (ang. *Linear Energy Relationship – LER*) między wysokością bariery a energią reakcji dla klasy reakcji OH + alkan → H<sub>2</sub>O + alkil

## Połączenie algebry symbolicznej z realną chemią

### Spalanie oraz piroliza alkanów

Najważniejszym elementem modelowania reaktora jest mechanizm (model kinetyczny) z przypisanymi parametrami termodynamicznymi oraz kinetycznymi. Mechanizm składa się z reakcji elementarnych zachodzących pomiędzy obecnymi w układzie związkami oraz indywidualnymi chemicznymi. Problemem jest znaczna złożoność modeli, które w przypadku utleniania węglowodorów o dużej masie cząsteczkowej, będących składnikami paliw płynnych, składają się z setek lub nawet tysięcy różnych związków przejściowych oraz odpowiednio dużej ilości reakcji. Przykładowo, zaproponowany przez Battin-Leclerc i współpr. [2] model spalania heksanu składa się z 3662 reakcji zachodzących pomiędzy 470 związkami chemicznymi, zaś otrzymany przez Broadbelt i współpr. model spalania tetradekanu [3] tworzący jest przez 19052 różnych związków oraz 479206 reakcji. Ponieważ mechanizmy pirolizy (rozkładu termicznego bez dostępu powietrza) są niemal tak samo złożone jak te które opisują spalanie [4], to piroliza może być rozpatrywana jako podmechanizm pełnej reakcji spalania, nieuwzględniający kanałów, w których uczestniczą związki zawierające tlen. Uproszczony schemat pirolizy alkanów pokazano na Rysunku 2. Reakcja rozpoczyna się podstawieniem dwucząsteczkowym prowadzącym do powstania rodników alkilowych. Procesy izomeryzacji oraz degradacji łańcucha węglowego zachodzą w fazie propagacji, której głównymi kanałami (tj. możliwymi wariantami przebiegu reakcji) są konkurencyjne reakcje rodnikowe: izomeryzacja poprzez wewnątrzcząsteczkowy transfer atomu H (ang. *H shift*) oraz rozpad wiązania w pozycji β w stosunku do centrum rodnikowego C–C (cięcie β) (ang. *β scission*). Reakcje te mają decydujące znaczenie zarówno w pirolizie jak i utlenianiu (spalaniu) węglowodorów; z tego powodu stanowią one integralną część każdej kompletnej bazy danych opisującej reakcje spalania. Mogą one konkurować z procesami utleniania, rozciągając zakres spalania na bogatsze mieszanki. W ostatecznym efekcie prowadzą one do powstawania krótkołańcuchowych związków nienasyconych będących prekursorami sadzy.

Autor do korespondencji:  
Dr Artur RATKIEWICZ, e-mail: artrat@uwb.edu.pl



Rys. 2. Uproszczony schemat pirolizy alkanów. Procesy rodnikowe, będące przedmiotem szczególnego zainteresowania w niniejszej pracy, oznaczone są kursywą

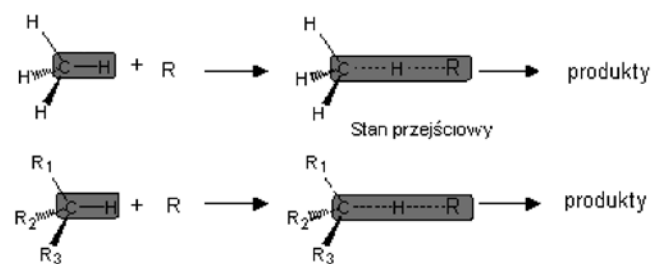
### Zarys współczesnego stanu wiedzy

Węglowodory nasycone są najważniejszymi składnikami zarówno paliw tradycyjnych jak i części biopaliw. W celu optymalizacji ich wykorzystania konieczna jest dokładna znajomość kinetyki rodników alkilowych. Z tego powodu, od dłuższego czasu zagadnienia te są przedmiotem zainteresowania licznych badaczy [5 ÷ 22]. Jednak, pomimo znaczącego postępu, dziedzina ta jest wciąż słabo zbadana, w szczególności niewiele wiadomo o reakcjach rodników rozgałęzionych oraz tych z długimi łańcuchami. Ten stan rzeczy spowodowany jest trudnościami w bezpośrednim pomiarze stałych szybkości wzajemnie konkurencyjnych procesów wielokanałowych. Tsang ze współpracownikami przeprowadził serie dokładnych pomiarów stałych szybkości reakcji, zarówno rodników n-alkilowych (n-heksyl [20], n-oktyl [22]) jak i rozgałęzionych (4-metylo-1-pentyl [21]). Dostępne są również prace teoretyczne dotyczące geometrii stanów przejściowych, energii aktywacji oraz stałych szybkości. Davis i Francisco [9, 10] analizowali możliwe ścieżki migracji protonu w wybranych rodnikach n-alkilowych. Viskolcz i współpr. [23] przeprowadzili obliczenia *ab initio* barier reakcji oraz energii naprężeń pierścienia stanu przejściowego dla 1–2 do 1–5 transferów atomu wodoru w etylu, propylu, butylu, pentylu oraz 2-metyloheksylu. Dla ostatniego z wymienionych rodników otrzymano również stałe szybkości w funkcji zarówno temperatury, jak i ciśnienia. Autorzy pokazali, że wysokość bariery reakcji maleje ze wzrostem ilości atomów węgla w pierścieniu stanu przejściowego (TS). Matheu i współpr. [24] przedstawili zbiór prostych reguł umożliwiających estymację parametrów wewnątrzcząsteczkowej migracji atomu H (od 1–2 do 1–6) w rodnikach alkilowych. Reguły te zostały wyprowadzone na podstawie wyników obliczeń metodą funkcjonałów gęstości (ang. *DFT*) dla najprostszej reakcji w danej klasie. W wyrażeniach na stałe szybkości kolejnych reakcji w obrębie klasy użyto tych samych wartości parametrów A oraz n w równaniu Arrheniusa  $A T^n \exp(-E_{aktywacji}/RT)$ .

### Przybliżenie klas reakcji

Zaawansowane modele mechanizmów reakcji złożonych są zbyt skomplikowane, aby mogły być bezbłędnie napisane odręcznie [4, 25 ÷ 28]. Dlatego stosuje się tzw. automatyczne generatory mechanizmu reakcji (ang. *ARMG – Automated Reaction Mechanism Generator*) rozwijające wyjściowy zbiór zadanych molekuł wejściowych (ang. *seed*) oraz klas reakcji do pełnego mechanizmu [29, 30]. Wyzwaniem jest „przetłumaczenie” tych symboli na wielkości niezbędne do poprawnego opisu reakcji złożonej. Parametry kinetyczne otrzymuje się najczęściej poprzez takie fitowanie mechanizmu, aby zgodność z eksperymentem była jak najlepsza, co jest działa-

niem typu „cel uświęca środki”. Pewną systematyczność wprowadza tu podział reakcji na tzw. klasy reakcji, które tworzą wszystkie procesy posiadające wspólną cechę strukturalną, tzw. centrum reakcji. Jako że definicja ta nie określa dokładnie postaci wspólnego centrum reakcji, nie jest ona całkowicie jednoznaczna. Przykładowo, schemat  $H \cdot + \text{alkan} \rightarrow \text{alkil} + H_2$  definiuje klasę reakcji będącą podzbiorem klasy reakcji  $H \cdot + H-C(sp^3) \rightarrow \cdot C(sp^3) + H_2$ . Pierwsza z wymienionych klas definiuje  $R_1$ ,  $R_2$ , oraz  $R_3$  jako grupy alkilowe, podczas gdy drugiej ograniczenie to nie dotyczy. Kolejnym problemem jest sposób klasyfikacji reakcji. Rozważmy dwa procesy należące do tej samej klasy, tj. eliminacji wodoru przez ten sam rodnik R, (Rys. 3). Na Rysunku 3 centra reakcyjne są zacienione, reszta molekuly uważana jest za podstawnik. Łatwo można dostrzec, iż obie reakcje należą do tej samej klasy i mają takie same centra reakcyjne, będące atomem, którego wiązania uległy zmianie w trakcie reakcji. Inny proces o takim samym centrum reakcyjnym, ale innych podstawnikach, dla przykładu  $C_2H_6 + \cdot R \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 + RH$ , także należy do tej samej klasy reakcji.



Rys. 3. Dwie przykładowe reakcje należące do tej samej klasy reakcji

### Teoria stanów przejściowych klas reakcji (RC-TST)

Metoda RC-TST (teoria stanu przejściowego klas reakcji, ang. *reaction class transition state theory*), wykorzystując podobieństwa hiperpowierzchni energii potencjalnych centrów reakcyjnych do niwelacji sumarycznego błędu, pozwala na wyznaczenie względnych stałych szybkości dowolnego procesu w obrębie danej klasy reakcji. Została ona z sukcesem użyta do badania wielu, istotnych w procesie spalania, klas reakcji [1, 14, 17 ÷ 19, 31 ÷ 42]. W ramach jej formalizmu, stała szybkości dowolnej reakcji w obrębie klasy (oznaczanej dalej jako  $k_a$ ) jest proporcjonalna do stałej szybkości tzw. reakcji referencyjnej  $k_r$ :

$$k_a(T) = f(T) \times k_r(T) \quad (2)$$

Najczęściej reakcją referencyjną jest najprostsza reakcja w obrębie danej klasy, zwana również reakcją podstawową. Nie jest to jednak regułą; dla pewnych klas reakcji lepsze rezultaty otrzymuje się wybierając inne reakcje niż podstawowa [33, 34, 38 ÷ 40]. Ideą przewodnią metody jest podział, w ramach formalizmu TST, współczynnika proporcjonalności w równaniu (2) na wzajemnie niezależne od siebie składowe (faktory):

$$f(T) = f_\sigma \times f_\kappa(T) \times f_Q(T) \times f_V(T) \times f_{HR}(T) \quad (3)$$

gdzie,  $f_\sigma$ ,  $f_\kappa$ ,  $f_Q$ ,  $f_V$  oraz  $f_{HR}$  oznaczają, odpowiednio, faktory (współczynniki) symetrii, tunelowania, całkowitej funkcji podziału, energii potencjalnej oraz ukrytych rotacji. Współczynniki te są ilorazami wartości odpowiadającej danej reakcji oraz wartości odpowiadającej reakcji referencyjnej:

$$f_\sigma = \frac{\sigma_a}{\sigma_r} \quad (4)$$

$$f_\kappa(T) = \frac{\kappa_a(T)}{\kappa_r(T)} \quad (5)$$

$$f_Q(T) = \frac{\left(\frac{Q_a^\ddagger(T)}{\Phi_a^R(T)}\right)}{\left(\frac{Q_r^\ddagger(T)}{\Phi_r^R(T)}\right)} = \frac{\left(\frac{Q_a^\ddagger(T)}{Q_r^\ddagger(T)}\right)}{\left(\frac{\Phi_a^R(T)}{\Phi_r^R(T)}\right)} \quad (6)$$

$$f_V(T) = \exp\left[-\frac{(\Delta V_a^\ddagger - \Delta V_r^\ddagger)}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{\Delta \Delta V^\ddagger}{k_B T}\right] \quad (7)$$

$$f_{HR}(T) = \frac{c_{HR,a}(T)}{c_{HR,r}(T)} \quad (8)$$

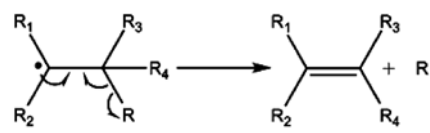
gdzie  $\kappa(T)$  jest współczynnikiem przejścia uwzględniającym efekt tunelowania kwantowego;  $\sigma$  jest liczbą symetrii reakcji;  $Q^\ddagger$  oraz  $\Phi^R$  oznaczają całkowite funkcje podziału (na jednostkę objętości) dla stanu przejściowego oraz reagentów;  $\Delta V^\ddagger$  oznacza klasyczną wysokość bariery;  $c_{HR}$  symbolizuje poprawkę na anharmoniczność niektórych drgań normalnych (tzw. wewnętrznych rotacji),  $T$  oznacza temperaturę w Kelvinach;  $k_B$  to stała Boltzmanna. Spośród wielkości zdefiniowanych równaniami (4÷8), tylko współczynnik symetrii może być w prosty sposób obliczony na podstawie topologii molekuł reagenta oraz stanu przejściowego. Obliczenie dokładnych wartości czterech pozostałych współczynników wymaga znajomości struktur, energii oraz częstotliwości drgań normalnych, zarówno reagentów jak i stanu przejściowego badanej reakcji. Energia aktywacji (wysokość bariery)  $V^\ddagger$  dowolnej reakcji w obrębie danej klasy może także być wyznaczona na podstawie liniowej zależności od energii reakcji (LER), podobnej do dobrze znanej relacji Evansa-Polany'a. Współczynnik energii potencjalnej wyznaczany jest na podstawie wysokości barier, zarówno reakcji badanej jak i referencyjnej. W metodzie RC-TST/LER do wyznaczenia jego wartości używa się barier reakcji obliczonych za pomocą LER. Obliczenie względnej (w stosunku do reakcji referencyjnej) wartości czynnika przedeksponentalnego  $A$  możliwe jest po przeprowadzeniu kosztowo efektywnych obliczeń DFT lub nawet półempirycznych. Ponadto, w tym wariantcie metody, używa się uśrednionych wartości poszczególnych współczynników zdefiniowanych równaniami (5÷8); wyjątkiem jest tu faktor symetrii, który jest dokładnie znany. W konsekwencji, w metodzie RC-TST/LER do aproksymacji stałej szybkości używa się tylko energii reakcji oraz parametrów topologicznych reagentów; dane odnośnie do stanu przejściowego oraz częstotliwości drgań normalnych nie są już niezbędne. Cecha ta umożliwia implementację metody RC-TST/LER w różnego typu automatycznych generatorach mechanizmu reakcji (ARMG). Alternatywnie, jako że średnie wartości barier potencjału zależą od rzędowości centrum aktywnego (podklasy reakcji) [14, 17, 34, 39, 40], możliwe jest założenie jednakowej (średniej) wysokości barier reakcji dla danej podklasy, przybliżenie to zwane jest BHG (ang. *Barrier Height Grouping*). W celu zastosowania metody RC-TST konieczne jest wykonanie dwóch podstawowych czynności. Pierwszą z nich jest wyznaczenie dokładnej stałej szybkości reakcji referencyjnej, która może pochodzić z eksperymentu lub bardzo dokładnych obliczeń. Kolejnym zadaniem jest wyprowadzenie generycznych korelacji służących do znalezienia wartości poszczególnych faktorów, danych równaniami (5÷8). Niezbędne jest przy tym wykonanie obliczeń struktury elektronowej dla niewielkiego zbioru reakcji z danej klasy, zwanego zbiorem reprezentatywnym (z reguły jest to 15–20 procesów), na podstawie których oblicza się uśrednione wartości poszczególnych faktorów. Czynione jest tu założenie, iż otrzymane korelacje mają zastosowanie do wszystkich reakcji w badanej klasie. Ponieważ znajomość wysokości bariery jest kluczowa do prawidłowego oszacowania stałej szybkości, odmiana RC-TST/LER jest mniej dokładna od pełnej wersji metody. Jest to jednak rekompensowane wygodą jej użycia, bez konieczności wyznaczania stanów przejściowych, oraz możliwością aplikacji do różnego typu schematów ARMG.

## Zastosowania metody RC-TST

W niniejszej pracy szczególny nacisk położony jest na procesy rodnikowe, zaznaczone na Rysunku 2 kursywą. Jak wspomniano, ich chemia zależy w głównej mierze od dwóch, wzajemnie konkurencyjnych, kanałów reakcji unimolekularnych – wewnątrzcząsteczkowej migracji atomu H skutkującej relokacją centrum rodnikowego oraz bezpośredniego rozpadu wiązania C–C w pozycji  $\beta$  do centrum rodnikowego (cięcie beta, ang. *beta scission*). Aczkolwiek obie te klasy reakcji są od dłuższego czasu intensywnie badane, nie przedstawiono metodologii umożliwiającej szybkie obliczanie ich stałych szybkości z zadowalającą dokładnością. Lukę tę częściowo wypełniają rezultaty omówione w niniejszej pracy [14÷19].

## Degradacja rodników alkilowych poprzez cięcie $\beta$

Jest to podstawowy kanał degradacji molekuł paliwa, prowadzący do powstania rodników  $\text{CH}_3$ , molekuł  $\text{C}_2\text{H}_4$  oraz, w ostateczności, sadzy i tlenków węgla. Schemat tej reakcji, tj. rozpad wiązania C–C łączącego atom węgla będący centrum rodnikowym (ang.  *$\alpha$  carbon*) oraz sąsiedniego atomu węgla w pozycji  $\beta$ , ukazany jest na Rysunku 4.



Rys. 4. Ilustracja reakcji cięcia wiązania C–C

Za reakcję referencyjną przyjęto najprostszą reakcję w obrębie badanej klasy, tj. rozpad  $\beta$  rodnika 1-propylowego  $\bullet\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \bullet\text{CH}_3$ . Dokładne uzasadnienie takiego właśnie wyboru przedstawiono w [16]. Jak wspomniano, do zastosowania metody RC-TST w jej pełnej wersji (tj. z użyciem wzorów (2÷8)) potrzebna jest znajomość struktur, energii oraz częstotliwości drgań normalnych, zarówno reagentów jak i stanów przejściowych. Jako że znalezienie tych ostatnich nie jest możliwe bez udziału użytkownika (*on the fly*), uniemożliwia to użycie pełnej wersji metody w automatycznych generatorach mechanizmu reakcji (ARMG). W wariantcie RC-TST/LER do znalezienia stałej szybkości wystarczy energia reakcji, która może być obliczona na stosunkowo niskim poziomie teorii; nie jest zatem konieczna znajomość energii ani struktury stanu przejściowego. Z tego powodu metoda RC-TST/LER może znaleźć zastosowanie w różnego typu schematach ARMG. Korelacje RC-TST/LER dla klasy reakcji cięcia B w rodnikach alkilowych przedstawione są w odnośniku [18]. Zostały one wyprowadzone w oparciu o 21 reakcji, tworzących tzw. reprezentatywny zbiór reakcji (ang. *representative training set*). Stwierdzono, że wysokość bariery reakcji zależy od rzędowości ulegającego rozpadowi rodnika, konsekwencją czego jest pojawienie się dwóch zależności LER – jednej dla rozpadu rodników pierwszorzędowych, drugiej zaś dla drugo- oraz trzeciorzędowych. Analogicznie, dwie osobne korelacje zostały wyprowadzone dla faktuora tunelowania. Obliczone stałe szybkości, zarówno dla rodników n-alkilowych jak i rozgałęzionych, porównano bezpośrednio z danymi eksperymentalnymi. Rezultaty, częściowo zaprezentowane w niniejszej pracy, pokazują bardzo dobrą zgodność z eksperymentem, potwierdzając tym samym stosowność metody RC-TST do klasy reakcji cięć  $\beta$  wiązania C–C w rodnikach alkilowych [16, 18].

## 2.5.2. Izomeryzacja rodników alkilowych

Bezpośredni pomiar stałych szybkości reakcji z tej klasy jest trudny z powodu znacznej liczby krótkożyjących produktów pośrednich oraz licznych biegnących równolegle reakcji konkurencyjnych. W modelach Currana [43] energie aktywacji tych procesów są aproksymowane prostymi wyrażeniami empirycznymi, będącymi

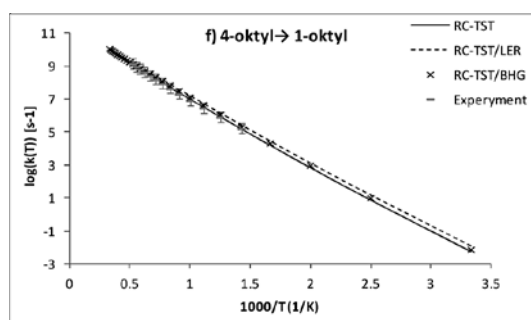
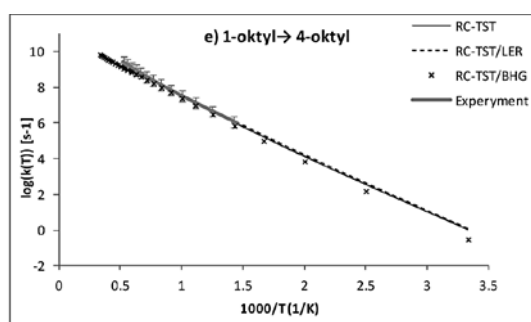
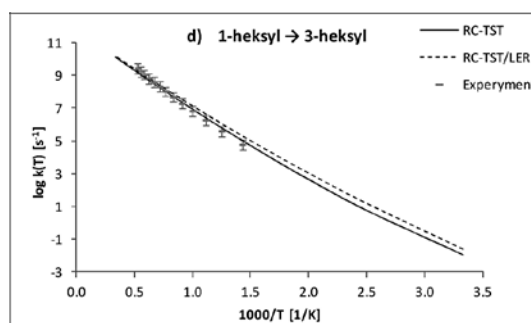
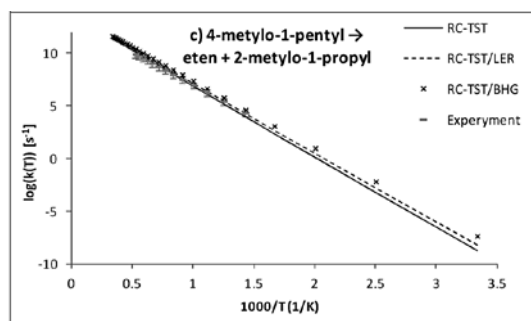
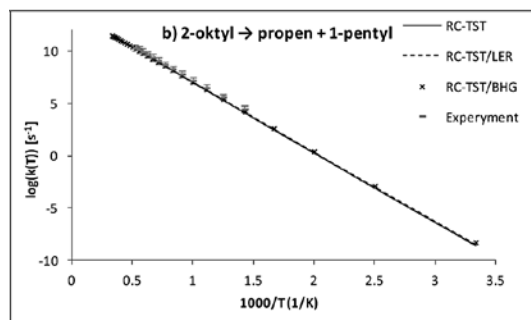
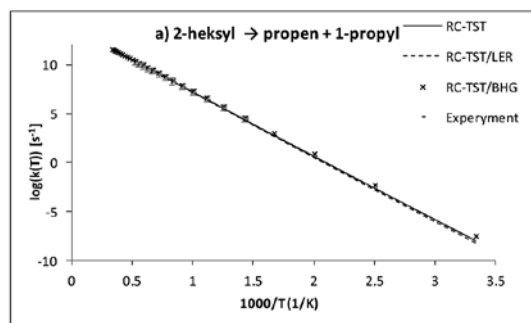
jedynie zgrubnym przybliżeniem. Z tego powodu tematyka ta została rozwinięta poprzez wdrożenie metody RC-TST. Wyniki zaprezentowano w pięciu artykułach opisujących zarówno kinetykę reakcji referencyjnych poszczególnych klas migracji od 1–3 do 1–7 [15, 42], jak i korelacje RC-TST dla klas reakcji 1–4 [14], 1–5 [17] oraz 1–6 [19] wewnątrzprzeniesienia atomu wodoru.

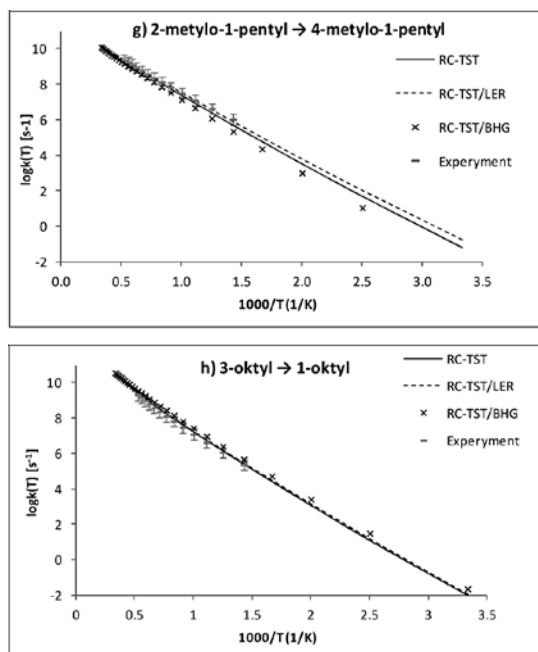
W przypadku izomeryzacji wewnątrzcząsteczkowych, reakcje referencyjne są jednocześnie najprostszymi reakcjami w danych klasach reakcji. I tak, dla klasy przeniesienia protonu typu 1–3 reakcją podstawową (oraz jednocześnie najprostszą) jest reakcja 1-propyl → 1-propyl. Analogicznie, reakcje referencyjne dla kolejnych rodzin procesów przeniesienia protonu to: 1-butyl → 1-butyl, 1-pentyl → 1-pentyl oraz 1-hexyl → 1-hexyl dla, odpowiednio, migracji atomu wodoru typu 1–4; 1–5 oraz 1–6. Wszystkie te cztery procesy są termoneutralne, tj. reagenty i produkty są identyczne. Z tego powodu bezpośredni pomiar ich stałych szybkości jest zadaniem ekstremalnie trudnym, o ile w ogóle możliwym – konieczne jest tu użycie metod obliczeniowych [15]. W ramach formalizmu RC-TST energia reakcji może być szacowana albo z liniowej zależności bariery reakcji od jej energii (RC-TST/LER) albo na podstawie określonej uprzednio średniej wartości bariery dla wszystkich procesów w ramach danej podklasy (RC-TST/BHG). Dla migracji atomu wodoru, LER jest określany na podstawie obliczeń DFT (na poziomie BH&HLYP/cc-pVDZ) lub AMI dla reprezentatywnego zbioru reakcji. Dla migracji typu 1–4 oraz 1–5 stwierdzono, iż LER jest wspólny dla wszystkich podklas, możliwy jest tu także LER oparty na półempirycznych obliczeniach AMI. Sytuacja ulega komplikacji dla migracji typu 1–6. Dla tej klasy reakcji LER oparty na obliczeniach DFT składa się z trzech osobnych wyrażień, po jednym na każdą podklasę. Nie stwierdzono natomiast występowania liniowej zależności wysokości barier od energii reakcji obliczonej metodą AMI. Z uprzednio [1, 14, 34, 38] opublikowanych prac wynika, że substytucja atomu węgla grupami alkilowymi stabilizuje rodnik, zmniejszając w ten sposób wysokość bariery reakcji. W konsekwencji, oczekuje się spadku wysokości bariery ze wzrostem rzędowości centrum reakcyjnego, co zostało potwierdzone obliczeniami DFT. Jak widać na Rysunku 5, wyznaczone metodą RC-TST stałe szybkości pozostają w dobrej zgodności z najnowszymi danymi eksperymentalnymi.

### Porównanie z eksperymentem

#### Pojedyncze procesy elementarne

Jak wspomniano, dostępna jest tylko nieznaczna ilość eksperymentalnych wartości stałych szybkości reakcji rodnikowych. Grupa Tsanga zaprezentowała serię pomiarów reakcji izomeryzacji oraz degradacji, zarówno dla rodników n-alkilowych [20, 22], jak i rozgałęzionych [21], ze współczynnikiem niepewności  $f$  mniejszym od 2. Wartość stałej szybkości  $k_m$  leży pomiędzy  $k_m/f$  oraz  $k_m \times f$ , gdzie  $f$  jest współczynnikiem niepewności. Jako że wyniki grupy Tsanga są najnowsze oraz najdokładniejsze ze wszystkich dostępnych, w prezentowanych dalej porównaniach nie uwzględniono starszych danych. Teoretyczne i doświadczalne stałe szybkości zobrazowane są na Rysunku 5 (a-h). Rysunek 5 ilustruje parametry kinetyczne zarówno reakcji cięć  $\beta$  wiązania C–C w rodnikach alkilowych (a-c) jak i 1–4 (d), 1–5 (e-g) oraz 1–6 (h) wewnątrzcząsteczkowych migracji atomu wodoru, zarówno dla rodników n-alkilowych (d-f, h) jak i rozgałęzionych (c, g). Na wykresach zaznaczono także dekladowane przez eksperymentatorów słupki błędów. Jak widać z Rysunku 5, większość krzywych RC-TST mieści się w słupkach błędów, zatem zgodność przewidywań teoretycznych z eksperymentem można uznać za zadowalającą. Warte odnotowania jest skuteczność metody RC-TST w zastosowaniu zarówno do rodników prostych, jak i rozgałęzionych.



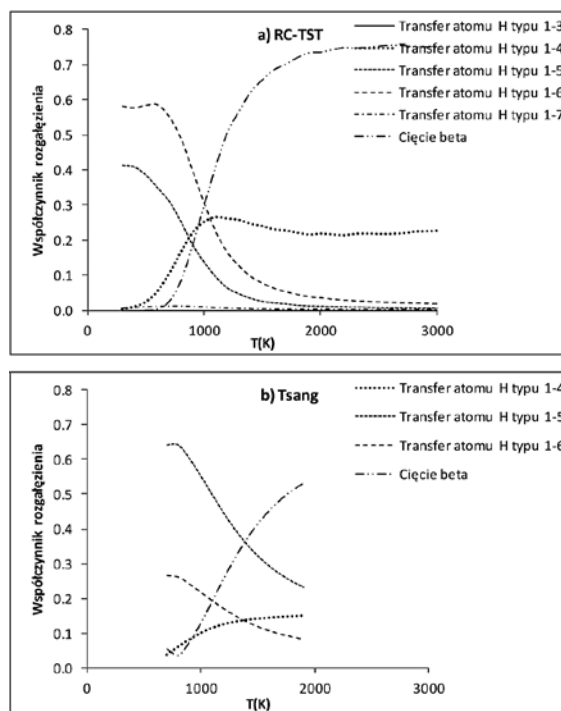


**Rys. 5. Wykresy Arrheniusa obliczonych oraz wyznaczonych eksperymentalnie stałych szybkości następujących reakcji: (a) 2-heksyl → propen + 1-propyl, (b) 2-oktyl → propen + 1-pentyl, (c) 4-metylo-1-pentyl → eten + 2-metylo-1-propyl, (d) 1-heksyl → 3-heksyl, (e) 1-oktyl → 4-oktyl, (f) 4-oktyl → 1-oktyl, (g) 2-metylo-1-pentyl → 4-metylo-1-pentyl oraz 3-oktyl → 1-oktyl. Dane eksperymentalne zaczerpnięto z odn.[20] dla reakcji (a) oraz (d), odn.[22] dla reakcji (b), (e), (f), (h) oraz odn.[21] dla reakcji (c) oraz (g)**

### Współczynniki rozgałęzienia

Na podstawie omówionych w poprzedniej sekcji stałych szybkości poszczególnych procesów, możliwe jest oszacowanie wkładów poszczególnych reakcji do całkowitej stałej szybkości reakcji wielokanałowej, zwanych też współczynnikami rozgałęzienia (ang. *branching ratios*). Ilościowe określenie wkładów wszystkich możliwych reakcji transferu atomu wodoru do całkowitej stałej szybkości procesu złożonego (włączając w to migracje typu 1–3 oraz 1–7) przeprowadzono na przykładzie rodników n-oktylowych [42]. Wybór ten podyktowany jest zarówno ważnością oktanu, który jest jednym z podstawowych składników benzyny, jak i dostępnością danych eksperymentalnych umożliwiających weryfikację przewidywań teoretycznych. O ile procesy degradacji są zawsze endotermiczne, to izomeryzacje (od 1–3 do 1–7) mogą przebiegać zarówno z wydzieleniem, jak i pochłonięciem energii. Z powodu problemów z odróżnieniem reagenta od produktu, dla izomeryzacji termoneutralnych 3-oktyl → 3-oktyl (migracja typu 1–4) oraz 2-oktyl → 2-oktyl (migracja typu 1–6) dane eksperymentalne nie są dostępne, procesy te nie są zatem brane pod uwagę przy obliczaniu doświadczalnych współczynników rozgałęzienia, zaniżając tym samym wkład wewnętrznych migracji w całkowitą stałą szybkości. Aczkolwiek wkład pochodzący od migracji typu 1–3 oraz 1–7 jest marginalny, w celu kompletności rozważań kanały te także zostały uwzględnione. Z obliczeń wynika, iż termoneutralne kanały izomeryzacji wnoszą zauważalny wkład do całkowitej stałej szybkości. Ich uwzględnienie wpływa także na całkowite (tj. sumę stałych dla wszystkich czterech rodników) udziały poszczególnych klas reakcji, które zilustrowano na Rysunku 6. Dominującym kanałem izomeryzacji jest, dla  $T > 1000\text{K}$ , transfer atomu H typu 1–4. Jak wspomniano, obliczony na podstawie danych eksperymentalnych udział tego kanału jest niedoszacowany, co wiąże się to z nieuwzględnieniem w doświadczeniu procesów termoneutralnych. Teoretyczne wkłady kanałów izomeryzacji typu 1–5 oraz 1–6 także nie pokrywają się w pełni z eksperymentem, który przewiduje wyraźną dominację pierwszego z nich, podczas gdy obliczenia sugerują podobne udziały. Jest to częściowo spowodowane uwzględnieniem w przewidywaniach teoretycznych procesu 2-oktyl → 2-oktyl, którego eksperymentalna stała szybkości nie jest znana. Włączenie tego kana-

łu powoduje wyraźny wzrost względnego wkładu migracji typu 1–6. Wyniki teoretyczne potwierdzają pomijalny udział ścieżki izomeryzacji typu 1–3. Interesujące może być spostrzeżenie, iż kanał migracji typu 1–7, aczkolwiek niemal niezauważalny, wnosi jednak kilkuprocentowy wkład całkowitej stałej szybkości w temperaturach 300–900K. W zakresie  $500\text{K} \leq T \leq 700\text{K}$  wkład ten osiąga maksimum  $\approx 2\%$ . Jednak, weryfikacja tego wyniku nie jest możliwa w świetle obecnie dostępnych danych eksperymentalnych.



**Rys. 6(a-b). Obliczone teoretycznie (a) oraz wyznaczone eksperymentalnie (b) całkowite współczynniki rozgałęzienia dla reakcji izomeryzacji (przeniesienie atomu wodoru od 1–3 do 1–7) oraz degradacji unimolekularnej (cięcie beta) rodników oktylowych. Wartości eksperymentalne opracowano na podstawie danych z Tablicy I w [22]**

### Wnioski

Metoda RC-TST oparta jest na ścisłej metodologii teorii stanu przejściowego (TST). W niniejszej pracy zaprezentowano jej zastosowanie do klas reakcji rodnikowych istotnych w procesie spalania węglowodorów. Najistotniejsze wynikające z tego konkluzje to:

- Obliczone metodą RC-TST stałe szybkości elementarnych reakcji rodnikowych istotnych w mechanizmie spalania węglowodorów pozostają w dobrej zgodności z eksperymentem
- Termoneutralne (tj. takie w których reagenty i produkty są identyczne i, w konsekwencji, entalpia reakcji  $\Delta H$  jest równa zero) reakcje migracji atomu wodoru są istotne dla pełnego zrozumienia kinetyki wzajemnie konkurencyjnych reakcji elementarnych zachodzących w rodnikach alkilowych o długim łańcuchu. Reakcje takie odpowiadają za różnice między eksperymentalnymi oraz przewidzianymi teoretycznie współczynnikami rozgałęzienia. Ponieważ doświadczalne stałe szybkości tych procesów nie są dostępne, konieczne jest tu zastosowanie metod teoretycznych
- Wkład migracji atomu H typu 1–3 do całkowitej stałej szybkości przemiany rodników oktylowych jest całkowicie pomijany. Migracje typu 1–7 są obserwowalne dla  $T < 900\text{K}$ , jednakże również i ten kanał może zostać bezpiecznie zignorowany
- Metody typu *ab initio* mogą być z powodzeniem stosowane do modelowania procesów makroskopowych zachodzących z fazy gazowej. Symulacja reaktorów chemicznych oparta wyłącznie na obliczeniach *ab initio* oraz modelowaniu kinetycznym leży w zasięgu współczesnej metodologii.



Dzięki eliminacji powszechnie stosowanej zasady „cel uświęca środki”, zastosowanie to, będąc jedną z pierwszych prób w kierunku modelowania procesów zachodzących w makroskali na podstawie przesłanek fundamentalnych, wnosi swój wkład w sprostanie jednemu z najpoważniejszych wyzwań nauki w XXI w. - połączeniu zjawisk zachodzących w mikroskali z obserwowanymi w wymiernej rzeczywistości.

#### Literatura:

- Huynh L. K., Ratkiewicz A., Truong T. N.: *Kinetics of the Hydrogen Abstraction OH + Alkane → H<sub>2</sub>O + Alkyl Reaction Class: An Application of the Reaction Class Transition State Theory*. J. Phys. Chem. A. 56 2006, **110** (2), 473-484.
- Glaude P. A., Battin-Leclerc F., Fournet R., Warth V., Come G. M., Scacchi G.: *Construction and simplification of a model for the oxidation of alkanes*. Comb Flame 2000, **122**, 451-462.
- De Witt M. J., Dooling D. J., Broadbelt L. J.: *Computer Generation of Reaction Mechanisms Using Quantitative Rate Information: Application to Long-Chain Hydrocarbon Pyrolysis*. Ind. Eng. Res. 2000, **39**, 2228-2237.
- Simmie J.: *Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels*. Prog. Energ. Comb. Sci. 2003, **29** (6), 599-634.
- Sabbe M. K., Reyniers M. F., Waroquier M., Marin G. B.: *Hydrogen radical addition to unsaturated hydrocarbons and reverse beta-scission reactions: modeling of activation energies and pre-exponential factors*. Chem.Phys.Chem. 2010, **11** (1), 195-210.
- Vandeputte A. G., Sabbe M. K., Reyniers M.-F., Marin G. B.: *Kinetics of [small alpha] hydrogen abstractions from thiols, sulfides and thiocarbonyl compounds*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2012, **14** (37), 12773-12793.
- Burgess D. R., Allison T. C., Manion J. A., Tsang W. NIST Real Fuels Chemical Kinetic Combustion Model Database <http://kinetics.nist.gov/CKMech>.
- Sirjean B., Dames E., Wang H., Tsang W.: *Tunneling in Hydrogen-Transfer Isomerization of n-Alkyl Radicals*. J. Phys. Chem. A. 2012, **116** (1), 319-332.
- Davis A. C., Francisco J. S.: *Ab Initio Study of Hydrogen Migration across n-alkyl radicals*. J. Phys. Chem. A. 2011, **115** (14), 2966-2977.
- Davis A. C., Francisco J. S.: *Ab Initio Study of key Branching Reactions in Biodiesel and Fischer-Trops Fuels*. J. Am. Chem. Soc. 2011, **133** (47), 19110-19124.
- Davis A. C., Tangprasertchai N., Francisco J. S.: *Hydrogen Migrations in Alkylcycloalkyl Radicals: Implications for Chain-Branching Reactions in Fuels*. Chem. Eur. J. 2012, **18** (36), 11296-11305.
- Wang H. X., Wang B. Y., Zhang J. L., Li Z. R., Li X. Y.: *Reaction Class Isodesmic Reaction Method and Calculation of Thermokinetic Parameters for Reactions in a Class*. Chem. J. Chin. Univ. 2011, **32** (5), 1123-1128.
- Feng L.-X., Jin L.-X., Wang W.-N., Wang W.-L.: *Mechanism and kinetics of the hydrogen abstraction reaction of C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> with CH<sub>3</sub>F*. Acta Physico-Chimica Sinica 2012, **28** (7), 1623-1629.
- Bankiewicz B., Huynh L. K., Ratkiewicz A., Truong T. N.: *Kinetics of 1,4-Hydrogen Migration in the Alkyl Radical Reaction Class*. J. Phys. Chem. A. 2009, **113** (8), 1564-1573.
- Ratkiewicz A., Bankiewicz B., Truong T. N.: *Kinetics of thermoneutral intramolecular hydrogen migration in alkyl radicals*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, **12** (36), 10988-10995.
- Ratkiewicz A.: *Kinetics of the C-C bond beta scission reactions in alkyl radicals*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, **13**, 15037-15046.
- Ratkiewicz A., Bankiewicz B.: *Kinetics of 1,5-Hydrogen Migration in Alkyl Radical Reaction Class*. J. Phys. Chem. A. 2012, **116** (1), 242-254.
- Ratkiewicz A., Truong T. N.: *Kinetics of the C-C Bond Beta Scission Reactions in Alkyl Radical Reaction Class*. J. Phys. Chem. A. 2012, **116** (25), 6643-6654.
- Ratkiewicz A.: *Kinetics of 1,6-hydrogen migration in alkyl radical reaction class*. React Kin. Mech. Cat. 2013, **108**, 545-564.
- Tsang W., Walker J. A., Manion J. A.: *The decomposition of normal hexyl radicals*. Proc. Combust Inst. 2007, **31**, 141-148.
- McGivern W. S., Awan I. A., Tsang W., Manion J. A.: *Isomerization and Decomposition Reactions in the Pyrolysis of Branched Hydrocarbons: 4-Methyl-1-pentyl Radical*. J. Phys. Chem. A. 2008, **112**, 6908-6917.
- Tsang W., McGivern W. S., Manion J. A.: *Multichannel decomposition and isomerization of octyl radicals*. Proc. Comb. Inst. 2009, **32**, 131-138.
- Hippler H., Striebel F., Viskolcz B.: *A detailed experimental and theoretical study on the decomposition of methoxy radicals*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2001, **3**, 2450-2458.
- Matheu D. M., Green W. H., Grenda J. M.: *Capturing Pressure-Dependence in Automated Mechanism Generation: Reactions Through Cycloalkyl Intermediate*. Int. J. Chem. Kin. 2003, **35** (3), 95-119.
- Ranzi E., Dente M., Goldaniga A., Bozzano G., Faravelli T.: *Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures*. Prog. Energ. Comb. Sci. 2001, **27** (1), 99-139.
- Battin-Leclerc F.: *Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates*. Prog. Energ. Comb. Sci. 2008, **34** (4), 440-498.
- Zádor J., Taatjes C. A., Fernandes R. X.: *Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry*. Prog. Energ. Comb. Sci. 2011, **37** (4), 371-421.
- Daoutidis P., Marvin W. A., Rangarajan S., Torres A. I.: *Engineering Biomass Conversion Processes: A Systems Perspective*. AIChE. J. 2013, **59** (1), 3-18.
- Ratkiewicz A., Truong T. N.: *Application of Chemical Graph Theory for Automated Mechanism Generation*. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2003, **43**, 36-44.
- Ratkiewicz A., Truong T. N.: *Automated mechanism generation: From symbolic calculation to complex chemistry*. Int. J. Quant Chem. 2006, **106** (1), 244-255.
- Truong T. N.: *Reaction class transition state theory: Hydrogen abstraction reactions by hydrogen atoms as test cases*. J. Chem. Phys. 2000, **113** (12), 4957-4964.
- Zhang S., Truong T. N.: *Kinetics of Hydrogen Abstraction Reaction Class H + H-C(sp<sup>3</sup>): First-Principles Predictions Using the Reaction Class Transition State Theory*. J. Phys. Chem. A. 2003 **107** (8), 1138-1147.
- Kungwan N., Truong T. N.: *Kinetics of the Hydrogen Abstraction ·CH<sub>3</sub> + Alkane → CH<sub>4</sub> + Alkyl Reaction Class: An Application of the Reaction Class Transition State Theory*. J. Phys. Chem. A. 2005, **109** (34), 7742-7750.
- Huynh L. K., Panasewicz S., Ratkiewicz A., Truong T. N.: *Ab initio study on the kinetics of hydrogen abstraction for the H + alkene → H<sub>2</sub> + alkenyl reaction class*. J. Phys. Chem. A. 2007, **111** (11), 2156-2165.
- Huynh L. K., Truong T. N.: *Kinetics of the hydrogen abstraction CHO + Alkane → HCHO + Alkyl reaction class: an application of the reaction class transition state theory*. Theor. Chem. Account 2007, **120** (1-3), 107-118.
- Huynh L. K., Zhang S., Truong T. N.: *Kinetic of hydrogen abstraction O(<sup>2</sup>P) + alkane → OH + alkyl radical reaction class: An application of the reaction class transition state theory*. Combustion and Flame 2008, **152** (1-2), 177-185.
- Huynh L. K., Zhang H. R., Zhang S., Eddings E. G., Sarofim A. F., Law M. E., Westmoreland P. R., Truong T. N.: *Kinetics of Enol Formation from Reaction of OH with Propene*. J. Chem. Phys. A. 2009, **113**, 3177-3185.
- Muszyńska M., Ratkiewicz A., Huynh L. K., Truong T. N.: *Kinetics of the hydrogen abstraction C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>\* + alkane → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + alkyl radical reaction class*. J. Phys. Chem. A. 2009, **113** (29), 8327-8336.
- Ratkiewicz A., Truong T. N.: *Kinetics of the hydrogen abstraction R-OH + H → R-O· + H<sub>2</sub> reaction class*. Int. J. Chem. Kin. 2010, **42** (4), 414-429.
- Ratkiewicz A., Bieniewska J., Truong T. N.: *Abstraction R-OH + H → R-OH + H<sub>2</sub> Reaction Class: An Application of the Reaction Class Transition State Theory*. Int. J. Chem. Kin. 2011, **43** (2), 78-98.
- Ratkiewicz A., Huynh L. K., Pham Q. B., Truong T. N.: *Kinetics of the Hydrogen Abstraction ·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + Alkane → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + Alkyl Reaction Class: An Application of the Reaction Class Transition State Theory*. Theor. Chem. Acc. 2013, **132** (3), 1-17.
- Ratkiewicz A.: *First Principles Kinetics Of n-Octyl Radicals*. Prog.React. Kin. Mech. 2013, **38**(4), 323-341.
- Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., K. W. C.: *A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation*. Comb. Flame. 1998 **114** (1-2), 149-177.

\*Dr hab. Artur RATKIEWICZ jest adiunktem w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu w Białymstoku. Stopień doktora uzyskał w 2000 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej, habilitował się na tym samym Wydziale w 2013 r. Jego tematyka badawcza koncentruje się na zagadnieniach kinetyki reakcji złożonych. W pracy badawczej zajmuje się automatyczną generacją mechanizmów reakcji spalania oraz przyporządkowaniem tym mechanizmom odpowiednich parametrów kinetycznych. Jest autorem lub współautorem 28 publikacji w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym.  
e-mail: artrat@uwb.edu.pl