

СТРУКТУРА И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ КОМПОНЕНТОВ СУРРОГАТА БИОНЕФТИ

Г. А. Поскрёбышев¹

Аннотация: С помощью методов молекулярного моделирования проведен структурный анализ радикалов, образованных при отрыве атома водорода от 2,4-диметилфенола (2,4-ксиленол), 2-метокси-4-метилфенола и 3-метокси-4-формилфенола (ванилин). Обнаружено, что наиболее термодинамически выгодным является канал образования феноксильных радикалов, возникающих в результате отрыва атома водорода от гидроксильной группы фенольного основания. Значения стандартных энтальпий образования наиболее термодинамически стабильных структур и ряда их изомеров определены с помощью термодинамики изодесмोटических (гомодесмोटических) реакций. Рассчитаны значения стандартных энтропий этих радикалов.

Ключевые слова: энтальпия образования; энтропия; 2,4-диметилфенол; 2-метокси-4-метилфенол; 3-метокси-4-формилфенол; феноксильный радикал; B3LYP

DOI: 10.30826/CE18110402

Литература

1. Czernik S., Bridgwater A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil // *Energ. Fuel.*, 2004. Vol. 18. P. 590–598.
2. Piskorz J., Scott D. S., Radlien D. Composition of oils obtained by fast pyrolysis of different woods // *Pyrolysis oils from biomass: Producing, analyzing, and upgrading* / Eds. J. Soltes, T. A. Milne. — ACS Symposium ser. — Washington, DC, USA: ACS, 1988. P. 167–178.
3. Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: A review // *Bioresource Technol.*, 2001. Vol. 79. P. 277–299.
4. Branca C., Giudicianni P., Blasi C. D. GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003. Vol. 42. P. 3190–3202.
5. Ba T., Chaala A., Garcia-Perez M. Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark. Storage stability // *Energ. Fuel.*, 2004. Vol. 18. P. 188–210.
6. Lee S.-H., Eom M.-S., Yoo K.-S. The yields and composition of bio-oil produced from *Quercus Acutissima* in a bubbling fluidized bed pyrolyzer // *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2008. Vol. 83. P. 110–114.
7. Vispute T. P., Huber G. W. Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils // *Green Chem.*, 2009. Vol. 11. P. 1433–1445.
8. Poskrebyshv G. A., Wang H. Surrogate bio-oil // *Catalysis Center for Energy Innovation Spring Symposium*. — Newark, DE, USA: University of Delaware, 2010.
9. Поскрёбышев Г. А. Химический состав модельного биомасла для расчета и оптимизации производства биотоплив // Тезисы конф. «Авиадвигатели XXI века». — М.: ЦИАМ, 2015. С. 1016–1017. <http://www.aeroconf.ciam.ru/node/27?lang=rus>.
10. Поскрёбышев Г. А. Химический состав суррогатной смеси для анализа продуктов и оптимизации условий радиационно-химической переработки биомасла // Тезисы конф. «Актуальные проблемы химии высоких энергий». — М.: Граница, 2015. С. 296–298.
11. Burcat A., Ruscic B. Third Millennium ideal gas and condensed phase thermodynamical database for combustion with updates from Active Thermochemical Tables. — Argonne National Laboratory, Israel University of Technology, 2005. Technical Report ANL-05/20, TAE 960.
12. Afeefy H. Y., Liebman J. F., Stein S. E. Neutral thermochemical data // *NIST chemistry webbook* / Eds. P. J. Linstrom, W. G. Mallard. — Gaithersburg, MD, USA: National Institute of Standards and Technology, 1998. NIST Standard Reference Database Number 69.
13. Poskrebyshv G. A. Theoretical study of the structure and thermochemical properties of adducts of the gas phase reaction of $\text{NH}_2\text{CO}^\bullet$ with $\text{HCO}^\bullet$ possibly formed under atmospheric conditions on the prebiotic Earth // *Comput. Theor. Chem.*, 2017. Vol. 1118. P. 81–93.
14. Poskrebyshv G. A. Values of $(\Delta_f H_{298,15}^0)(g)$ and $(S_{298,15}^0)(g)$ of the several N,N-ethylenbisalkaneamides calculated using RB3LYP/6-31G(D,P) and CBS-4M approaches, and their correlation dependencies // *Comput. Theor. Chem.*, 2017. Vol. 1105. P. 77–88.
15. Поскрёбышев Г. А. Расчет константы скорости реакции $\text{NH}_2^\bullet + \text{CO} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \rightleftharpoons \text{H} + \text{NHCO}$ и термодинамических свойств $\text{NH}_2\text{CO}^\bullet$ // *Кинетика и катализ*, 2015. Т. 56. № 3. С. 251–267.

¹ Институт энергетических проблем химической физики им. В. Л. Тальрозе Российской академии наук, gposkr@chph.ras.ru

16. Manion J. A., Huie R. E., Levin R. D., Burgess D. R., Jr., Orkin V. L., Tsang W., McGivern W. S., Hudgens J. W., Knyazev V. D., Atkinson D. B., Chai E., Tereza A. M., Lin C.-Y., Allison T. C., Mallard W. G., Westley F., Heron J. T., Hampson R. F., Frizzell D. H. NIST Chemical

Kinetics Database. Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8. — Gaithersburg, MD, USA: National Institute of Standards and Technology, 2015. <http://kinetics.nist.gov/>.

Поступила в редакцию 12.01.18