

文章编号: 0254-0096(2019)04-1107-07

甘氨酸酐高温热解含氮产物 生成机理及实验研究

龚千代, 刘 亮, 田 红, 刘 成, 艾锦瑾

(长沙理工大学能源与动力工程学院, 长沙 410114)

摘 要: 以甘氨酸酐(DKP)为研究对象,用密度泛函理论 B3LYP/6-31G 基组对 DKP 热解过程中的各反应物、过渡态、中间体及产物进行结构优化和频率计算,并采用热重-红外联用仪对 DKP 进行实验。研究表明,初反应以 R2-1 为主,R1-1 也将占据部分比例。R2-1 的次反应分为 R2-2 和 R2-7 这 2 条路径,其中 R2-2 放热较多,为主导反应,其最终产物 NH_3 将占据较大比例。R2-7 的最终产物 HNCN 和初反应 R1-1 的最终产物 HCN 也有少量生成。最后将实验结果与理论计算结果进行对比,发现吻合度较好。

关键词: 高温热解; 密度泛函理论; 热重分析; 红外光谱; 含氮产物

中图分类号: TK16; TK6 **文献标识码:** A

0 引 言

在生物质中,燃料氮主要来源于蛋白质。在生物质热解过程中,由于其产物成分十分复杂,燃料氮会与纤维素、半纤维素、木质素以及所含碱金属等成分发生反应^[1-3],难以研究其释放机理。因此,将蛋白质中的氨基酸作为生物质含氮模型,通过研究其裂解机理来研究生物质热解生成含氮气体的生成机理受到越来越多国内外学者的关注。Chiavari 等^[4]认为脱水缩合形成 DKP 是 α 氨基酸热解的主要反应路径。Hansson 等^[5]以聚亮氨酸和聚脯氨酸为生物质含氮模型在流化床内将加热至 700~800 $^{\circ}\text{C}$,发现氨基酸的结构对其热解反应路径的影响很大。Ramesh 等^[6]观察到马来酰亚胺和琥珀酰亚胺是天冬氨酸热解的主要产物,并提出了天冬氨酸可能的热解路径^[7]。郑宏伟等^[8]则发现天门冬氨酸裂解产物中主要包括胺和酰胺类、酮类、酸类、氮杂环类等物质,其中含量较高的物质是 2,5-吡咯二酮。文献[9]用热重红外联用加热甘氨酸,观测到 NH_3 、HNCN 和 HCN 的生成,并认为甘氨酸热解初反应以脱水和脱氮

为主,不会发生脱羧反应生成 CO_2 。而文献[10]认为甘氨酸在低温阶段热解发生脱羧反应生成甲胺,甲胺进一步脱氢从而生成 HCN。可见目前关于氨基酸在热解过程中的转化机理还存在分歧。

在理论计算方面,关于氨基酸热解机理的相关研究较少。侯封校等^[11]采用密度泛函理论对污泥热解中 CaO 与 HCN 在低温段的反应进行了研究,发现温度越高 CaO 对 HCN 的作用效果越好。田慧云等^[12]、张 阳等^[13]使用密度泛函理论分别对葡萄糖、 β -O-4 型木质素的热解机理进行研究,并提出了可能的反应路径。甘氨酸是生物质中普遍存在的氨基酸,甘氨酸酐(2,5-diketopiperazine, DKP)是 2 个甘氨酸脱水缩合后形成的环状产物,也是甘氨酸热解过程中的主要含氮中间产物之一^[14]。本文选取 DKP 为生物质含氮模型,采用 Gaussian09 量化软件包对 DKP 高温热解中可能发生的反应路径进行量化计算,并采用热重-红外联用仪进行 DKP 的热解实验,对模拟结果进行验证。为与高温气化实验进行对比研究,本文选取热解温度为 1500 K。

收稿日期: 2016-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(51276023); 湖南省自然科学基金(2015JJ4005)

通信作者: 刘 亮(1967—), 男, 博士、教授, 主要从事燃烧理论及污染物生成机理及控制技术方面的研究。liuliang_hn@126.com

1 理论计算

1.1 计算方法

使用 Gaussian09 量化软件包中的密度泛函理论(DFT)B3LYP/6-31G 方法对 DKP 高温热解中可能发生的反应路径进行分子模拟。首先设计反应路径,并对反应路径中的各反应物、过渡态、中间体及产物等进行几何构型优化及频率计算。采用 TS 方法寻找过渡态,且由 IRC 内禀反应坐标来验证反应路径的正确性。通过计算得到的热力学数据来判断反应的可能性。在计算中加入关键词 temperature=1500 K 来实现高温热解氛围。

1.2 反应路径

为了解 DKP 高温热解过程中氮元素的释放机理,结合文献[15~17],设计 2 条反应路径。其中,第 2 条反应路径中包含有 2 条次反应路径。图 1 为 DKP 反应路径的示意图。

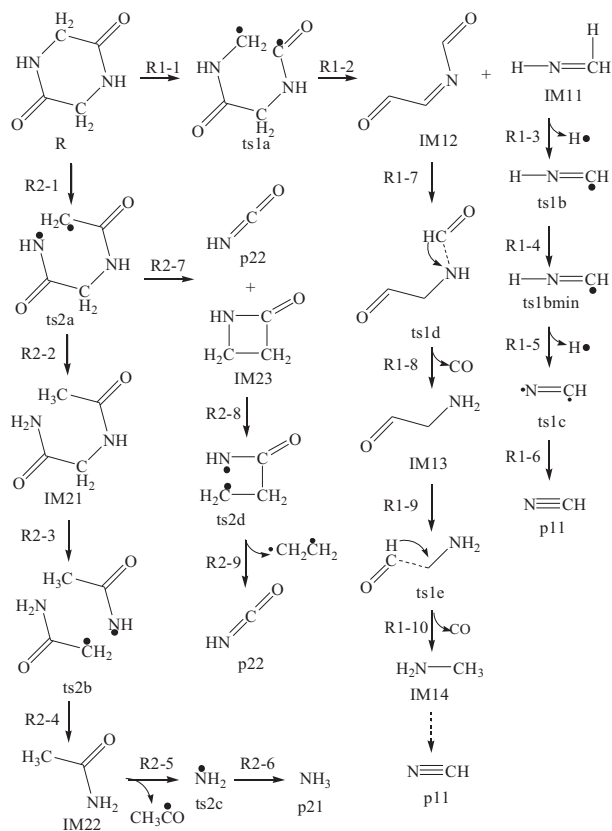


图1 DKP 高温热解反应路径示意图

Fig. 1 Reaction of DKP during high temperature pyrolysis

DKP 裂解的初反应路径分为 R1-1 和 R2-1 这 2 条,分别为 C—C 键的断裂和 C—N 键的断裂。其中 C—C 键断裂后生成的中间产物为 IM11 和 IM12,IM11 经脱氢反应形成的最终含氮产物为 p11,即 HCN;IM12 则经 2 次 CO 的分离生成 IM14,即甲胺。与 IM11 的脱氢反应一致,甲胺热裂解生成的最终含氮产物也是 p11。对于路径 R2-1, C—N 键断裂后有 2 条可能路径 R2-2 和 R2-7。路径 R2-2 为连续经过 2 次 C—N 键断裂生成中间体 IM22,随后 IM22 的 C—N 键断裂生成 ts2c,即氨基;氨基最终吸附一个 H⁺生成 p21NH₃。路径 R2-7 则是经过过渡态 ts2a 生成 HNCO 和中间体 IM23,IM23 经 C—N、C—C 键的断裂最后生成产物 p22,即 HNCO。

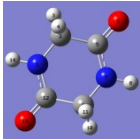
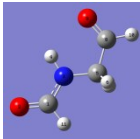
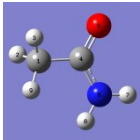
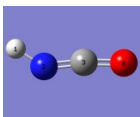
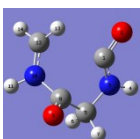
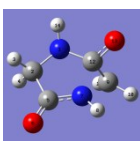
1.3 计算结果与讨论

表 1 为反应物 R,中间体 IM12、IM21,产物 P22 和过渡态 ts1a、ts2a 经优化后的几何结构和结构参数。将优化后的反应物、过渡态、中间体和产物进行频率计算,经频率分析可知,各驻点均无虚频,说明优化得到结构合理,各过渡态有且只有 1 个虚频(见表 2),并对各过渡态进行 IRC 验证。根据动力学分析的原理,将优化后的反应物、过渡态、中间体和产物进行频率计算,得到各构形在 1500 K 环境、经零点能校正后的总能量(如表 3)。表 4 给出了 2 条反应路径的初反应路径的热力学数据。

对比 2 条初反应路径的焓变 ΔH 发现,R2-1 路径的焓变为 396.71 kJ/mol, R2-1 路径的焓变为 401.16 kJ/mol,两者相差较小。从热力学角度考虑,吸热越少,反应越容易发生。因此可判断在 DKP 热解的初反应路径中,2 条初反应路径均有较大可能发生;其中 R2-1 路径,即 C—N 键的断裂稍占优势。表 5 给出了所有次反应路径的焓变。其中,在初反应中稍占劣势的路径 R1-1 中,过渡态 ts1a 裂解后将形成中间体 IM11 和 IM12,这一步反应的焓变为 -726.99 kJ/mol。在最终含氮产物中,R1-2 的最终产物 HCN 将占据一部分比例。在初反应中占优势的 R2-1 的次反应分为 R2-2 和 R2-7 这 2 条路径。其中 R2-7 为 ts2a 中的 C—C 键继续断裂,这一步

表1 部分优化构型的几何结构和参数

Table 1 Part of optimized configuration and geometric structure parameters

几何结构	结构参数		
	键长/0.1 nm	键角/(°)	二面角/(°)
 R	R(1,2) 1.464	A(1,2,5) 113.512	D(7,5,2,3) -143.154
	R(2,5) 1.522	A(2,5,7) 116.040	D(7,5,2,4) 101.798
	R(1,12) 1.364	A(5,7,9) 125.686	D(14,1,2,5) -157.446
	R(7,8) 1.012	A(3,2,4) 107.213	D(14,1,2,4) 80.437
	R(2,3) 1.092	A(2,5,6) 120.713	D(3,2,5,6) 38.174
 IM ₁₂	R(1,11) 1.102	A(11,1,3) 113.195	D(1,2,3,5) 0.005
	R(1,3) 1.365	A(1,3,4) 118.832	D(1,3,5,7) 59.821
	R(3,4) 1.015	A(3,5,8) 110.400	D(4,3,5,8) 0.015
	R(3,5) 1.449	A(5,8,10) 115.451	D(6,5,8,9) -122.962
	R(5,8) 1.510	A(6,5,7) 106.158	D(3,5,8,10) -179.997
 IM ₂₁	R(1,2) 1.096	A(2,1,3) 107.651	D(3,1,4,6) 141.629
	R(1,4) 1.514	A(1,4,5) 121.857	D(9,1,4,6) 19.897
	R(6,7) 1.009	A(5,4,6) 121.919	D(2,1,4,6) -100.807
	R(4,5) 1.259	A(4,6,7) 119.487	D(5,4,6,7) -0.611
	R(4,6) 1.360	A(8,6,7) 118.056	D(1,4,6,8) -1.307
 P ₂₂	R(1,2) 1.003	A(1,2,3) 140.786	D(1,2,3,4) 179.998
	R(2,3) 1.204	A(2,3,4) 172.642	D(2,1,3,4) -179.999
	R(3,4) 1.203	A(1,2,4) 144.464	D(3,2,1,4) 0.000
 ts _{1a}	—	—	—
	R(1,3) 1.361	A(2,1,3) 128.958	D(2,1,3,4) 2.970
	R(3,5) 1.454	A(1,3,4) 124.367	D(1,3,5,7) -109.211
	R(5,8) 1.541	A(1,3,5) 111.468	D(3,5,8,9) -132.184
	R(8,10) 1.468	A(5,8,10) 114.189	D(9,8,10,11) -49.177
 ts _{2a}	R(10,12) 1.329	A(8,10,12) 124.522	D(11,12,13,14) 148.235
	R(1,2) 1.467	A(1,2,5) 106.665	D(4,2,5,7) 116.556
	R(2,5) 1.529	A(2,5,7) 107.361	D(2,5,7,8) 170.766
	R(5,7) 1.378	A(5,7,8) 121.776	D(5,2,1,14) -124.973
	R(1,12) 1.448	A(2,1,12) 115.189	D(2,1,12,9) 86.307
	R(9,12) 1.457	A(1,12,9) 117.407	D(1,12,9,11) 16.664

反应的焓变为-275.39 kJ/mol, 最终形成产物中间体 IM23 和 P22, 即 HCNO。R2-2 则是 ts2a 吸附 2 个 H⁺ 形成中间体 IM21, 这一步反应的焓变为-984.89 kJ/mol。由于化学反应中, 能量越低则越稳定, 因此放热较多的路径 R2-2 为主要反应。该路径生成的最终含氮产物为 P21, 即 NH₃。由此可见, 在 DKP 高温热解生成的最终含氮产物中, NH₃ 和 HCN 将占据较大比例。

表2 过渡态的虚频(i/cm)

Table 2 Imaginary frequency of transition states(i/cm)

过渡态	虚频	过渡态	虚频
ts1a	-490.34	ts2a	-142.82
ts1b	-1105.79	ts2b	-420.48
ts1c	-1009.12	ts2c	-1458.13
ts1d	-1818.28	ts2d	-580.61
ts1e	-1566.65	—	—

表3 各构型在 1500 K 环境下的总能量(kJ/mol)

Table 3 Total energy of species under the environment of 1500 K(kJ/mol)

构型	E_0	构型	E_0	构型	E_0	构型	E_0
R	-1091592.34	ts1a	-1091192.37	ts1b	-246497.13	ts1bmin	-246536.45
ts1c	-246452.51	ts1d	-845921.50	ts1e	-548485.65	ts2a	-1091196.35
ts2b	-545466.44	ts2c	-146478.23	ts2d	-648618.15	IM11	-248253.15
IM12	-846260.57	IM13	-548830.26	IM14	-251421.36	IM21	-1094788.14
IM22	-548965.83	IM23	-648828.52	P11	-245158.89	P21	-148335.04
P22	-442638.90	—	—	—	—	—	—

注: E_0 —零点能。

表4 初反应路径的热力学参数(kJ/mol)

Table 4 Thermodynamic parameters of first stage reaction (kJ/mol)

参数	R1-1	R2-1
ΔE_0	399.97	395.99
ΔE	401.16	396.71
ΔH	401.16	396.71
ΔG	379.29	393.81

注: ΔE_0 —零点能变; ΔE —内能变; ΔH —焓变; ΔG —吉布斯自由能变。

表5 次反应的焓变(kJ/mol)

Table 5 Enthalpy change of second stage reaction (kJ/mol)

路径	ΔH	路径	ΔH	路径	ΔH
R1-2	-726.99	R1-8	-262.08	R2-5	530.20
R1-3	454.70	R1-9	344.64	R2-6	-552.95
R1-4	-31.58	R1-10	-291.59	R2-7	-275.39
R1-5	84.77	R2-2	-984.89	R2-8	209.89
R1-6	-5.30	R2-3	320.57	R2-9	-176.77
R1-7	340.72	R2-4	-875.42	—	—

2 实 验

2.1 实验设备及条件

实验所用 TG-FTIR 为德国 NETZSCH 公司生产的 STA 499C Jupiter 型热重分析仪以及美国 Thermo Fisher 科技公司生产的 Nicolet FTIR 分析仪。实验所用所用 DKP 试剂为日本 TCI 公司生产,纯度>99%。实验载气采用高纯氮气(>99.999%),载气流量为 20 mL/min,升温初始温度为 303 K,终止温度为 1500 K。用电子天平量取试剂,质量为 10.00 mg(± 0.10 mg),升温速率为 20 K/min。热重分

析仪自动记录实验过程中样品质量的变化信号,试样热解过程中释放的气体产物由与热重分析仪直接相连的红外光谱分析仪进行在线检测分析。

2.2 热重实验结果与分析

图 2 表示 DKP 的热解失重曲线图。由图 2 可知 DKP 的热解失重的开始温度为 553 K,在经历一个快速失重阶段后,于 653 K 开始进入一个较为缓慢的失重过程,直至热解结束。

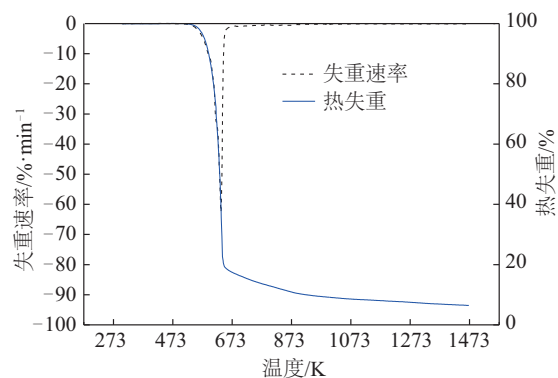


图2 DKP热解的TG、DTG曲线

Fig. 2 The curves of TG and DTG absorbance intensity

2.3 红外光谱实验结果与分析

图 3 为 DKP 热解 373~1473 K 红外吸收光谱图。图 3 中 3 种含氮产物分别为 HCN(特征峰 715 cm^{-1})、 NH_3 (特征峰 965 cm^{-1})、HNC(特征峰 2250 cm^{-1})^[9,18]。由图 3 可知:在温度升高到 573 K 以前,未出现明显的热解产物。573 K 时开始有大量热解产物出现,随后随着温度升高,热解产物慢慢减少。图 4 为 DKP 热解生成的 3 种含氮产物红外吸收光谱。由图 4 可知, NH_3 的生成分为 2 个阶段。第 1 个阶段为温度达到 573 K 后, NH_3 产量开

始快速增加,然后又快速减小。对比 DTG 曲线发现,此时正是 DKP 热解快速的温度段。这表明 573 K 之后生成的 NH_3 可能来源于 DKP 的热解,即路径 R2-2。从 793 K 后 NH_3 下降速度开始减缓并保持一定产量直到最终,这可能是由于升温速率较慢,HCN 与 H 自由基反应生成了 NH_3 ^[19],或 HNCN 与 H_2 反应生成 NH_3 ^[20]。不难看出, NH_3 是 DKP 热解生成的主要含氮产物,验证了计算部分中在最终含氮产物中 NH_3 将占据较大比例的结论。

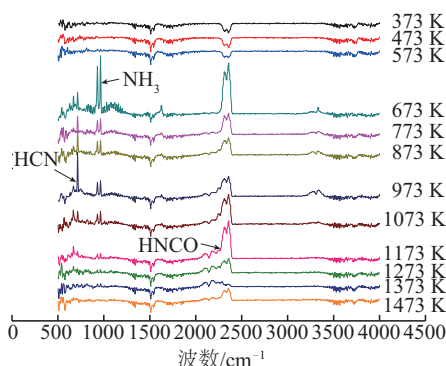


图3 DKP 热解产物 373~1473 K 红外吸收光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of evolved gases from DKP decomposed at 373-1473 K

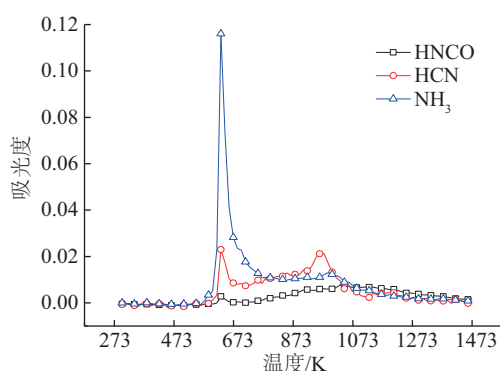


图4 DKP 热解生成的 NH_3 、HCN 和 HCNCO 吸光度

Fig.4 IR absorbance vs. temperature curves of identified evolved gaseous species evolved from DKP pyrolysis

HCN 的析出峰主要有 2 个,分别为 653 和 953 K。在约 653 K 生成的 HCN 则可能是由 IM11 生成,而 953 K 时的峰值则主要由 IM12 生成。因为由 IM12 的热解到最终生成 HCN 所经历的反应步骤比 IM11 多得多,所以所需活化能更多,发生反应的温度更高。而 HCN 为初反应 R1-1 的产物,这验证了前述由于 2 条路径的焓变相差较小,因此路径 R1-1 的反应也可能占据部分比例的结论。与 Hansson 等^[21]

的实验结果相比,本实验中 HCN 的生成率偏小。这可能是因为 Hansson 等采用的是流化床热解,温度在 973~1373 K,热解速度较快。而本实验采取程序升温的方法,加热速率较慢,生成的 HCN 来不及检测便与 H 反应生成了 NH_3 ^[19]。

HNCN 在 653 K 时有少量生成,但大部分 HNCN 是在 753~1473 K 范围内生成的,来源于路径 R2-7 的反应。造成 2 个峰值的原因可能是由于 DKP 裂解生成 HNCN 的两条路径反应所需时间及温度不同。

3 结 论

从各热力学数值分析发现,在 DKP 高温热解路径的 2 条初反应中 R2-1 的焓变较小,为 396.71 kJ/mol,说明裂解初期 R2-1 反应占优势。但由于两条路径的焓变相差较小,因此路径 R1-1 的反应也可能占据部分比例,并在随后的实验中检测到 R1-1 的最终产物 HCN 的生成。在初反应中焓变较小的 R2-1 则又分为 R2-2 和 R2-7 2 条路径,其中路径 R2-2 放热较多占据主导,该路径的产物 NH_3 将在最终产物中占较大比例。随后的热解实验中, NH_3 的产量从 623 K 开始大量增加,证明了这一结论。R2-7 的产物 HNCN 也检测到了少量生成。

[参考文献]

- [1] Ren Qiangqiang, Zhao Changsui. Evolution of fuel- N gas phase during biomass pyrolysis [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 50(1): 408—418.
- [2] Ren Qiangqiang, Zhao Changsui. NO_x and N_2O precursors (NH_3 and HCN) from biomass pyrolysis: Interaction between amino acid and mineral matter [J]. Applied Energy, 2013, 112(4): 170—174.
- [3] Ren Qiangqiang, Zhao Changsui. NO_x and N_2O precursors from biomass pyrolysis: role of cellulose, hemicellulose and lignin [J]. Environment Science and Technology, 2013, 47(15): 8955—8961.
- [4] Chiavari G, Galletti G C. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of amino acids [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1992, 24(2): 123—137.
- [5] Hansson K M, Samuelsson J, Tullin C. Formation of HNCN, HCN, and NH_3 from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds [J]. Combustion

- and Flame, 2004, 137(3): 265—277.
- [6] Sharma R K, Chan W G, Seeman J I. Formation of low molecular weight heterocycles and polycyclic aromatic compounds (PAC) in the pyrolysis of α -amino acids[J]. Journal of Analytic and Applied Pyrolysis, 2003, 66 (1-2): 97—121.
- [7] Ramesh K, Sharma W, Chan W G. Product composition from pyrolysis of some aliphatic α -amino acids[J]. Journal of Analytic and Applied Pyrolysis, 2006, 75 (2): 69—81.
- [8] 郑宏伟, 刘新建, 崔 伟, 等. 天门冬氨酸热裂解行为对卷烟烟气成分的影响[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(9): 2149—2152.
- [8] Zheng Hongwei, Liu Xinjian, Cui Wei, et al. Effects of Aspartic acid pyrolysis behavior on smoke components in cigarette[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2014, 53 (9): 2149—2152.
- [9] Li Jie, Wang Zhiyong, Yang Xi, et al. Evaluate the pyrolysis pathway of glycine and glycylglycine by TG-FTIR [J]. Journal of Analytic and Applied Pyrolysis, 2007, 80(1): 247—253.
- [10] Hao Jufang, Guo Jizhao. TG-FTIR, Py-two-dimensional GC- MS with heart- cutting and LC- MS/MS to reveal hydrocyanic acid formation mechanisms during glycine pyrolysis[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(1): 667—673.
- [11] 侯封校, 金 晶, 王永贞, 等. 污泥热解中 HCN 与 CaO 的反应机理: 密度泛函理论研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(1): 123—128.
- [11] Hou Fengxiao, Jin Jing, Wang Yongzhen, et al. Reaction mechanism of hydrocyanic acid with calcium oxide in sludge pyrolysis: A density functional theory study[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(1): 123—128.
- [12] 田慧云, 张 阳, 陆 强, 等. 葡萄糖热解形成羟基乙醛的机理研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(1): 251—257.
- [12] Tian Huiyun, Zhang Yang, Lu Qiang, et al. Mechanism study on the formation of hydroxyacetaldehyde from pyrolysis of glucose [J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2015, 36(1): 251—257.
- [13] 张 阳, 蒋晓燕, 王贤华, 等. β -O-4 型木质素二聚体模型化合物热解机理研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36 (2): 265—273.
- [13] Zhang Yang, Jiang Xiaoyan, Wang Xianhua, et al. Study on pyrolysis mechanism of lignin dimer model with β -O-4 linkage [J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2015, 36(2): 265—273.
- [14] Ratcliff M A Jr., Medley E E, Simmonds P G. Pyrolysis of amino acids. Mechanistic considerations[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1974, 39(11): 1481—1490.
- [15] Hansson K M, Åmunda L E, Habermann A, et al. Pyrolysis of poly-L-leucine under combustion-like conditions[J]. Fuel, 2003, 82(6): 653—660.
- [16] Basiuk V A, Ddoub J. Pyrolysis of poly- glycine and poly-L-alanine: Aanalysis of less-volatile products by gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy/mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Applied Pyrolysis, 2000, 55(2): 235—246.
- [17] 周建强, 高 攀, 董长青. 秸秆含氮模型化合物热解氮转化规律的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2015, 43 (12): 1427—1432.
- [17] Zhou Jianqiang, Gao Pan, Dong Changqing. TG-FTIR analysis of nitrogen conersion during straw pyrolysis: A model compound study[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(12): 1427—1432.
- [18] 任强强, 赵长遂. 基于 TGA-FTIR 研究生物质热解过程中氮氧化物的生成[J]. 工程热物理学报, 2009, 30 (1): 173—176.
- [18] Ren Qiangqiang, Zhao Changsui. Formation of nitrogenous species during biomass pyrolysis by TGA-FTIR analysis[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(1): 173—176.
- [19] Ramesh K S, Geoffrey C. On the role of peptides in the pyrolysis of amino acids[J]. Journal of Analytical Applied Pyrolysis, 2004, 72(1): 153—163.
- [20] 郭明山, 金 晶, 林郁郁. 城市污泥慢速热解过程中氮的转化规律[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 302—307.
- [20] Guo Mingshan, Jin Jing, Lin Yuyu. Transformation mechanism of nitrogen of municipal sewage sludge in the slow pyrolysis process [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(1): 302—307.
- [21] Hansson K M, Samuelsson J, Amanda L E. The temperature's influence on the selectivity between HNCN and HCN from pyrolysis of 2, 5-diketopiperazine and 2-pyridone[J]. Fuel, 2003, 82(18): 2163—2172.

THEORETIC AND EXPERIMENT STUDY ON NITROGEN-CONTAINING PRODUCTS OF DKP DURING HIGH TEMPERATURE PYROLYSIS

Gong Qiandai, Liu Liang, Tian Hong, Liu Cheng, Ai Jinjin

(School of Energy & Power Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: 2, 5-diketopiperazines (DKPs) are investigated as a research object by using DFT B3LYP/6-31G. All the reactants, transition states, intermediates and products during the pyrolysis are optimized and their frequencies are calculated. The experiment is conducted using a thermogravimetric analyzer coupled with a Fourier transform infrared spectrometer (TG -FTIR). The results show that at the beginning of the reaction, the main pathway is R2-1, R1-1 also occupies a small proportion. R2-1 includes 2 secondary pathways: R2-2 and R2-7, in which the first one lose more energy, hence it is the dominant reaction, NH_3 accounts for the largest percentage in the final nitrogen-containing products. HNCN and HCN, the final production of R2-7 and R1-1 will also being produced a little. Then the results of experiment are compared with the results of calculation, and the matching degree is relatively high.

Keywords: pyrolysis; density functional theory; thermogravimetric analysis; FTIR; nitrogen-containing products