

К МЕХАНИЗМУ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. КВАНТОХИМИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ УЧАСТКОВ ПОВЕРХНОСТИ
ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ $\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_4$

Р. С. АСАТРЯН, А. Г. ДАВТЯН, Н. Ш. МАИЛЯН,
С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VII 1998

В рамках неограниченного метода Хартри-Фока с использованием гамильтониана MNDO проведен селективный анализ поверхности потенциальной энергии системы $\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_4$ и рассчитаны минимальные энергетические пути модельных процессов $\text{CH}_3\text{O}\rightarrow\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$ и $\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow\text{C}_2\text{H}_5$.

Показано, в частности, что синхронный перенос атома водорода метоксильного радикала к этилену по модели коллинеарной атаки энергетически менее предпочтителен, чем поэтапный распад CH_3O и прилипание моноводорода к ненасыщенному субстрату с образованием участвующих в развитии цепи алкильных радикалов.

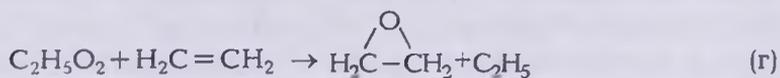
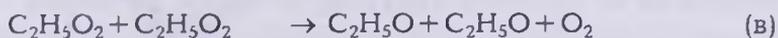
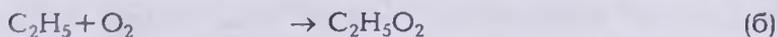
Проведен детальный анализ процесса присоединения метоксильного радикала CH_3O к этилену с образованием различных изомеров и координированных кислородом форм нового радикала $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ и проанализирована схема возможных реакций с их участием. Сделан вывод, что данный радикал и реакции его дальнейшего превращения могут играть определенную роль в формировании механизма газофазного окисления олефинов.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 43.

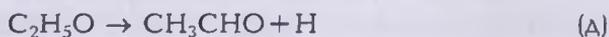
Согласно представлениям, развитым в работах [1,2], механизм вырожденно-разветвленных цепных газофазных реакций окисления углеводородов базируется на ведущей роли промежуточных радикалов RO_2 и RO . При окислении этилена — простейшего представителя олефиновых углеводородов, процесс развивается с участием тех же алкилперекисных (RO_2) и алкоксильных (RO) радикалов, что и при окислении парафиновых углеводородов, в частности этана. Алкильные радикалы при этом образуются в результате реакций присоединения атомов и радикалов к этилену [3,4]. Так, например, атомы водорода при температурах термического окисления этилена ($400\div 450^\circ\text{C}$) легче присоединяются к этилену (а), чем отрывают атом водорода.



Образующиеся радикалы C_2H_5 , в свою очередь, переходят в соответствующие алкилперекисные — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ (RO_2), а затем — в алкоксильные — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (RO) радикалы.

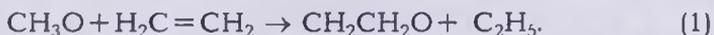


Последние, а также радикалы CH_3O , которые возникают в цепи превращений, могут стать источником прилипающих к этилену атомов водорода

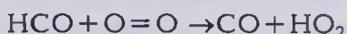
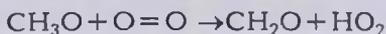


Так, развивающаяся цепь (а-е) сама себя обеспечивает алкильными радикалами.

В связи с этим, в частности, возникает вопрос о детальном механизме акта передачи атома водорода этилену: поэтапно — через стадии распада и прилипания моноводорода к ненасыщенной связи, как это описано выше, или синхронно — при непосредственном столкновении этилена с радикалом RO



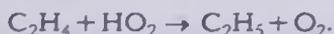
Последний процесс (обратный Н-отрыв), формально характеризующийся отрывом водородного атома атакующего радикала, находящегося в отдалении от реакционного центра — центра максимальной локализации спиновой плотности, наблюдается в случае нижеследующих известных реакций [5-7].



Однако эти процессы, хотя внешне и схожи с реакцией (1), но принципиально отличаются по природе взаимодействующих частиц — наряду с атакующим парамагнитным радикалом в этих реакциях участвует сореагент, обладающий открытой электронной оболочкой в основном состоянии (триплетный кислород). В то же время молекула этилена, участвующая в реакции (1), в обычных условиях диамагнитна. Учитывая необходимость перестройки центра локализации неспаренного электрона в процессе реакции, а также из общих теоретических соображений (спиновой поляризации олефиновой связи, максимального орбитального перекрытия, наличия корреляции величины спиновой плотности реакционного центра в ряду однотипных реакций с реакционной способностью радикала [8-13], следует, однако, ожидать меньшую вероятность протекания реакции (1) в режиме тепловых взаимодействий.

С другой стороны, если скручивать этилен (внутреннее вращение молекулы вокруг линии, соединяющей углеродные атомы), то образуется бирадикал, изoeлектронный молекуле O_2 , которая по существу тоже является бирадикалом. Таким образом, в определенных условиях должны проявляться сходства указанных систем, хотя известно, что внутреннее вращение на 90° градусов в изолированной молекуле этилена связано с большой затратой энергии (при экспериментальной оценке 40-60 ккал/моль [14] данные неэмпирического расчета [15], например, свидетельствуют, что бирадикальное состояние ${}^1\text{B}_1$ на 62 ккал/моль выше основного состояния).

В качестве процесса обратного Н-отрыва с участием этилена можно привести также реакцию, обратную присоединению алкильных радикалов к кислороду [16]



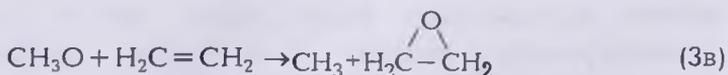
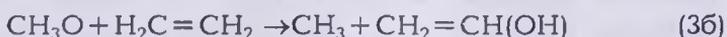
В теоретическом плане классические реакции Н-отрыва (при сближении радикала через активный центр) достаточно подробно исследованы в широком спектре квантовохимических методов (для простейших реакций моноводорода см. например, [17,18]). Наиболее приемлемой моделью при этом является аксиальная (коллинеарная) атака по разрывающейся связи R-H. По-видимому, в исследуемой нами системе данная модель будет реализована в реакции (2) с образованием метилового спирта и винилового радикала.



Помимо этих сечений, поверхность потенциальной энергии (ППЭ) системы $CH_3O + C_2H_4$ может включать также и каналы, приводящие к образованию других стабильных и метастабильных продуктов.

Особый интерес как для газофазных реакций олефинов, так и при моделировании активных центров полимеризации и сополимеризации виниловых мономеров, представляют процессы радикального присоединения [10,19]. Заметим, что ППЭ реакций $H(CH_3, CF_3, CH_2=CH) + C_2H_4$ и теоретические вопросы региоселективности процесса присоединения к замещенным этиленам исследованы весьма детально [11-13], в то время как реакции присоединения метокси радикала оставлены без должного внимания.

Другие же каналы, например реакции (3а)-(3в), могут привести к образованию различных изомеров C_2H_4O , генерированных в результате разрыва связи С-О атакующего реагента:



Вопросы термодинамической стабильности изомеров C_2H_4O являлись предметом специального теоретического исследования в рамках прецизионных неэмпирических методов ССП МО ЛКАО в различных базисах и с учетом электронной корреляции [20].

Наиболее стабильным изомером оказался уксусный альдегид (виниловый спирт и окись этилена, соответственно, по наилучшим оценкам МРЗ/TZdp на 10,8 и 27,4 ккал/моль менее стабильны). Превращение винилового спирта в уксусный альдегид по механизму 1,3-сигматропной миграции водорода, по данным работы [21], требует преодоления высокого активационного барьера (67,2 ккал/моль, оцененный, например, неэмпирическим методом СЕРА/DZP). Для превращения же окиси этилена в ацетальдегид в численных кинетических экспериментах [22] используется найденное Болдвином и др. [23] значение 52,34 ккал/моль.

Отметим, что интерес к радикальным превращениям этилена обусловлен не только его участием в процессе окисления и горения органического топлива, но также и его постоянным присутствием в атмосфере (как биогенной, так и антропогенной природы). В этом смысле самостоятельный интерес представляют превращения при типичных для тропосферы температурах ниже 298К. Радикалы же CH_3O , в свою очередь, могут образоваться и в других процессах, например, с участием атомов O и т.п.

В свете вышеизложенного в настоящей работе начаты теоретические исследования различных участков ППЭ системы $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$, являющейся простейшей моделью стереохимических превращений непредельных углеводородов с участием классических кислородсодержащих органических радикалов.

Методология расчета и обсуждение результатов

Среди разнообразных стереохимических моделей взаимодействия радикала CH_3O с C_2H_4 на первой стадии нами выбраны модели 1 и 2, как наиболее приемлемые с точки зрения поставленных выше задач, так и учитывающие закономерности теории радикальных превращений в модельных прототипах [8-13,17,18 и др.].

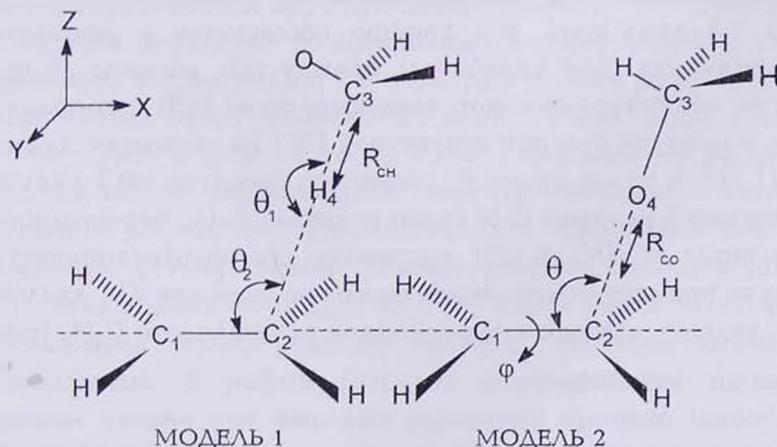
Кроме того, исследованы различные локальные минимумы ППЭ, соответствующие вероятным интермедиатам и продуктам, а также проведены различные модельные расчеты.

Из-за больших размеров реагирующей системы достаточно полное исследование ППЭ методами *ab initio*, тем более с

учетом эффектов базисного набора и электронной корреляции, весьма проблематично и технически ограничено. Поэтому в качестве исходного подхода нами был выбран неограниченный метод Хартри-Фока (UHF) с использованием гамильтониана MNDO [24]. Этот полуэмпирический метод в настоящее время широко и успешно апробирован на ППЭ систем как с закрытой, так и с открытой электронными оболочками [25], и известны его основные недостатки и достоинства. Для верификации результатов расчетов проведен анализ точности воспроизводства термодинамических параметров исследуемых систем (табл.1).

Как видно из данных таблицы, метод MNDO-UHF во всех рассматриваемых случаях переоценивает стабильность соединений, что может скорее отражаться на термодинамических характеристиках и, в меньшей степени — на профиле реакций.

Кроме того, известно [31], что метод MNDO, в отличие от данных MINDO/3 и *ab initio* с учетом эффектов корреляции, недооценивает стабильность циклической структуры этилкатаиона (переоценивает стабильность классической структуры) и, казалось, что в случае окиси этилена также будет наблюдаться отклонение. Однако, как видно из данных табл.1, порядок стабильностей изомеров C_2H_4O , в полном согласии с упомянутыми выше неэмпирическими расчетами [21], вполне удовлетворительно передается в рамках метода MNDO (относительная стабильность винилового спирта и окиси этилена по отношению к ацетальдегиду составляет 7,5 и 27 ккал/моль, соответственно).



Рассчитанные и экспериментальные значения
теплот образования реагентов и продуктов различных
реакций метоксирадикала с этиленом

Соединение	ΔH_f° (298K), ккал/моль	Литература	ΔH_{MNDO} , ккал/моль
CH ₃ O	-0,5; 2 ± 2	[26,27]	-5,75
C ₂ H ₄ (¹ A _g)	12,496	[29]	15,40
C ₂ H ₄ (¹ B ₁)	—	—	39,81
CH ₂ O	-27,7	[28]	-32,88
C ₂ H ₅	28 ± 1	[29]	10,52
CH ₃ OH	-48	[28]	-57,41
CH ₂ =CH	63-72*	[27,30]	63,72
CH ₂ =CH(OH)	-26,53	[20]	-34,87
CH ₃ CHO	-39,7	[20]	-42,41
	-12,15	[20]**	-15,54
CH ₃	34 ± 1	[26]	26,50
CH ₃ OCH ₂ CH ₂	—	—	-23,75
CH ₂ OCH ₂ CH ₃	—	—	-31,41

* — Последняя примиряющая точка в многолетнем споре между кинетиками и спектроскопистами поставлена в работе [30], согласно которой, ΔH_f (C₂H₃)=72 ± 2.

** — Сделан перерасчет на основе данных работы [20].

Контрольные расчеты пути реакции (а) под углом атаки согласно модели 1 с полной оптимизацией всех внутренних переменных (рис.1, кр.1) привели к наличию "раннего" переходного состояния (ПС) при R(CH)=2,15Å, высота которого составила 2,3 ккал/моль, что хорошо согласуется с результатами эксперимента (2,04 ккал/моль). Между тем, расчеты *ab initio* с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ) переоценивают этот барьер (со сходной структурой ПС) на несколько ккал/моль [32,11,17]. В то же время E_a обратного процесса (59,3 ккал/моль) — процесса разрыва C-H связи радикала C₂H₅, переоценивается в расчетах MNDO (в [22], например, для высокотемпературной области применяется экспериментальное значение 43,1 ккал/моль). Это, видимо, связано с переоценкой стабильности C₂H₅ (табл.1).

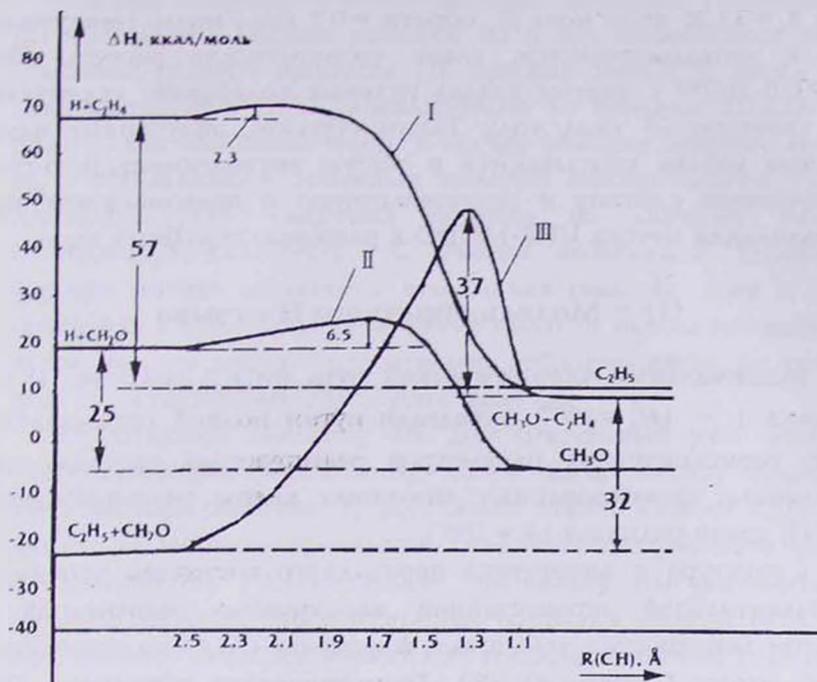


Рис.1. Минимальные энергетические пути реакций $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ (кр. I), $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ (кр. II) и $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$ (кр. III) — модель 1.

Литературные данные [33] свидетельствуют также о том, что в рамках метода UHF-MNDO без учета КВ почти в 2 раза переоценивается активационный барьер в случае гомолитической диссоциации CH , CC , CN и NO связей молекулярных систем с образованием двух дублетных структур. В то же время учет низших двукратно возбужденных конфигураций в схеме КВ приводит к понижению барьера. Для оценки релевантности данного метода в рассматриваемых нами случаях (дубл. + сингл. \rightarrow сингл. + дубл. и дубл. \rightarrow сингл. + дубл.) проведен также дополнительный расчет минимального энергетического пути мономолекулярного распада (e), представляющего также самостоятельный интерес [34-36]. Высота барьера данного процесса (рис.1, кр. II), локализованного при $R(\text{CH}) = 1,75 \text{ \AA}$, нами оценена в 31,5 ккал/моль (барьер реакции обратного процесса составляет 6,5 ккал/моль). В работе [35] для моделирования процесса окисления метана при высоких давлениях принято оценочное значение 30 ккал/моль, а авторами [22] для окисления этилена

при средних ($600 < T < 900 \text{ K}$) температурах использовано значение $E_a = 33,26 \text{ ккал/моль}$ (E_a обратн. = $9,7 \text{ ккал/моль}$). Наилучшие же в методологическом плане теоретические расчеты [36] (MP3/6-31G** с учетом вклада нулевых колебаний) указывают на значение 36 ккал/моль . Таким образом, полученные нами данные вполне вписываются в общую экспериментально-теоретическую картину и свидетельствуют о правомерности использования метода UHF-MNDO к решению подобных задач.

(1) – Модель обратного Н-отрыва

Минимальный энергетический путь (МЭП) реакции (1) по модели 1 – ($\theta_2^0 = 120^\circ$) определен путем полной оптимизации всех геометрических параметров реагирующей системы при различных фиксированных значениях длины разрывающейся $R(\text{CH})$ связи радикала ($\theta_1 = 180^\circ$).

Структура и энергетика переходного состояния уточнены дополнительной оптимизацией варьируемых параметров с учетом деформации угла атаки фрагмента CH_3O по терминальному атому C_2 этилена (θ_1). Геометрические параметры ПС, реагентов и продуктов приведены в табл.2.

Таблица 2

Геометрические параметры экстремумов реакции (1), рассчитанные методом UHF-MNDO согласно модели 1

Параметр*	Реагенты	ПС	Продукты
$R(\text{C}_1 - \text{C}_2)$	1,3347	1,3920	1,4751
$R(\text{C}_1 - \text{H})$	1,0891	1,0869	1,0823
$R(\text{C}_2 - \text{H})$	1,0891	1,1001	1,1093
$\theta(\text{C}_1 - \text{C}_2 - \text{H})$	123,2	122,2	110,5
$R(\text{C}_3 - \text{O})$	1,3604	1,2454	1,2166
$R(\text{C}_3 - \text{H})$	1,1175	1,1176	1,1060
$\theta(\text{O} - \text{C}_3 - \text{H})$	107,6	114,6	123,3
$\theta(\text{C}_1 - \text{C}_2 - \text{C}_3)$	–	113,1	113,1
$R(\text{C}_3 - \text{H}_4)$	1,1175	1,3200	–
$R(\text{C}_1 - \text{H}_4)$	–	1,4100	1,1093

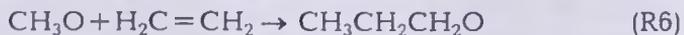
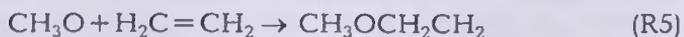
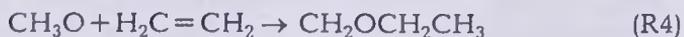
* – Длина – Å, углы – град.

На рис.1. наряду с МЭП реакции обратного Н-отрыва (кр. III), приведены данные реакций (а) и (е), являющихся составляющими общего процесса (1). Данные табл.2, а также рис.1 показывают, что ПС(1) локализовано во входном канале реакции (1), как это имеет место в случае реакции прямого Н-отрыва, с соблюдением основных выводов эмпирического правила Хаммонда [17]. Величина барьера по данному сечению составляет 37 ккал/моль. С учетом возможной переоценки барьера можно заключить, что данная реакция, хотя и может протекать в высокотемпературной области окислительного процесса, тем не менее относительно неблагоприятна по отношению к постадийному его осуществлению.

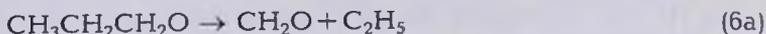
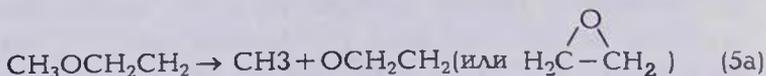
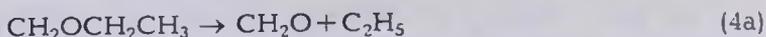
Необходимо заметить, что дополнительный учет электронной корреляции, по-видимому, также снизит высоту найденного нами барьера реакции (1). Для более точной оценки $E_a(1)$ необходимо дальнейшее проведение ограниченных расчетов *ab initio* в окрестностях ПС(1). Однако, поскольку мы рассматриваем сходные системы, корреляционные поправки должны быть близки и поэтому небезоснователен их сопоставительный анализ.

(2) – Модель присоединения и замещения

Следует ожидать, что превращение по каналу (1) может произойти также через промежуточную стадию образования комплексов, в частности, радикалов присоединения R4 и R6, и далее соответственно по реакциям (4а) и (6а)



Образование последнего радикала R6 можно интерпретировать как своего рода внедрение диметилена $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ в связь С-Н метоксирадикала, а радикал R4 может образоваться как при прямом 1,2-присоединении CH_3O , так и при изомеризации (1,4-миграция атома Н) эфирного радикала одноцентрового присоединения – R5, прямое расщепление которого, однако, приводило бы к образованию иных продуктов – (5а).



Радикалы присоединения могут служить источником образования основных продуктов реакции, как это имеет место, например, в случае возбужденного радикала $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ [37]. Распад указанных выше радикалов присоединения принципиально возможен, т.к. комплекс, образующийся при взаимодействии радикала с молекулой непредельного соединения, как известно [12], обладает большой внутренней энергией, измеряемой десятками килокалорий.

Авторы недавно проведенного исследования окисления этилена (в присутствии NO) в температурном интервале 220-330K [38] в качестве доказательства в пользу непосредственного распада определенной фракции химически активированных радикалов приводят оцененную ими величину барьера распада (β -гидроксизтоксирадикала $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, в 10-11 ккал/моль.

В рамках правила Ямагучи [9,11], разрешенная по спине модель 2 соответствует реакции присоединения по двойной связи, когда радикал CH_3O приближается в плоскости π -связи — реакция (R5).

Рис.2 показывает профиль реакции образования метоксиэтильного радикала $\text{CH}_3\text{OSCH}_2\text{CH}_2$ при фиксированном значении $\theta = 120^\circ$. Наличие потенциальной ямы (даже с учетом значительной переоценки стабильности в расчете) свидетельствует о важной роли этого радикала в процессе взаимодействия CH_3O с этиленом. С другой стороны, в начале пути образования этого радикала существует барьер, оцененный в рамках используемого нами метода в 22,5 ккал/моль. Отметим, что в результирующей системе имеет место внутреннее вращение терминальной группы CH_2 ("скручивание"). Хотя само вращение происходит уже в выходном канале реакции (сразу на $\sim 40^\circ$ начиная с $R(\text{CO}) = 1,5 \text{ \AA}$), но в области ПС (2,1-1,85 \AA) происходит смешивание электронных состояний различной мультиплетности и для адекватной оценки высоты барьера требуются дальнейшие более строгие расчеты, выходящие за рамки однодетерминантного приближения. Более того, при

вариации θ по данному пути обнаруживаются соразмерные барьеры, ведущие к образованию других продуктов: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2 = \text{CH}$ — реакция (2) и $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{OH}) + \text{CH}_3$ — реакция (3б), что также весьма интересно и требует дальнейшего уточнения.

Селективный обзорный анализ родственного участка ППЭ, соответствующего атаке CH_3O строго по центру двойной связи по биссектрисе угла $=\text{C}-\text{O}-\text{C} =$, дополнительно указывает на следующее:

а) в рамках использованного нами метода не был обнаружен локальный минимум, соответствующий циклическому π -комплексу, возможность образования которого не исключалась по мнению ряда авторов [39],

б) по данному сечению последовательно (начиная с $R \approx 1,8\text{\AA}$) расположены три перевала, ведущие соответственно к реализации классического Н-отрыва ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2 = \text{CH}$), образованию радикала R5 и, уже при малых значениях — высокоэнергетической фрагментации ($\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2$).

Таким образом, каналы присоединения, как мы и предполагали при выборе модели 2, предпочтительно реализуются лишь при терминально-ангулярном сближении метоксильного радикала к этилену.

Дальнейшие исследования показали, что цис-конформер радикала R5 находится по энергии выше транс-аналога (барьер вращения составляет 3,1 ккал/моль), что создает возможность для изомеризации в R4.

Радикал же R4 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), который, вероятно, может образоваться как по механизму сигматропного 1,2-присоединения, так и изомеризацией R5, на 7,7 ккал/моль стабильнее последнего радикала, т.е. изомеризация по сути является экзотермическим процессом, выгодным термодинамически.

Энергия диссоциации этоксиметильного радикала с образованием продуктов, идентичных реакции (1) — реакция (4а), нами оценена в 41 ккал/моль, она, вероятно, также завышена и является результатом применения однопредельного приближения. На это указывает, например, обнаруженная еще в 1948г. в работах Маркуса $E_a = 19$ ккал/моль для распада близкопо структуре R4 метоксиметильного радикала [40]



с идентификацией при температурах ниже 473 K соединения $\text{CH}_3\text{OSCH}_2\text{CH}_2\text{OSCH}_3$ в качестве основного продукта.

Согласно новым данным [41], метоксиметильный радикал в газовой фазе распадается лишь при температурах термического окисления этилена (600-700 K) - время его жизни оценено меньше 1 мс.

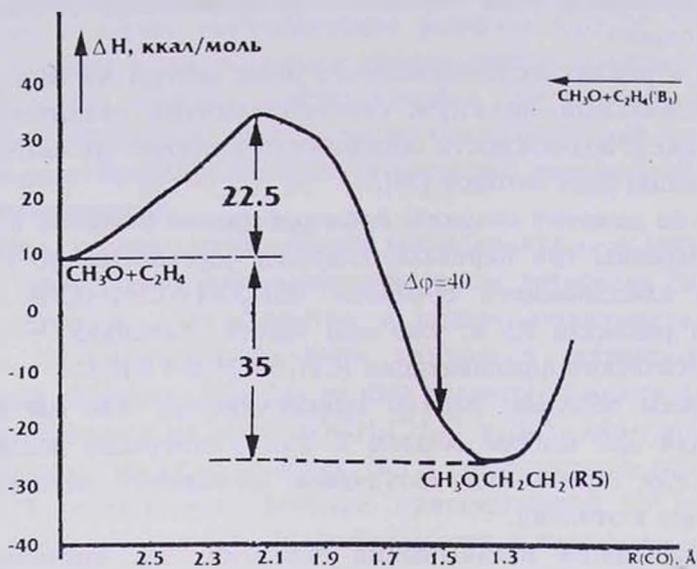
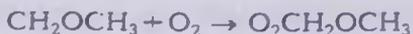


Рис.2. Минимальный энергетический путь реакции образования радикала $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ (R5) согласно модели 2. Горизонтальной стрелкой показана энергия реагентов при бирадикальной – “скрученной” структуре этилена, рассчитанной методом MNDO-UHF.

В пользу облегченного распада радикалов с локализованным центром на атоме кислорода свидетельствуют как упомянутое выше разложение $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, так и оцененные недавно в [42] в рамках неэмпирического метода ВАС-МР4 барьеры мономолекулярного распада 2-бутоксирадикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3$ с образованием ацетальдегида и C_2H_5 (12,6 ккал/моль) или пропионового альдегида и CH_3 (16 ккал/моль).

Таким образом, при температурах термического окисления этилена принципиально возможны как образование радикалов присоединения типа R4 и R5, так и их распад с образованием молекулярных продуктов и алкильных радикалов – продолжателей цепи. Отметим, что дальнейшая судьба алкоксиалкильных

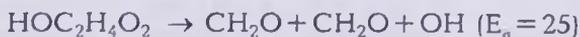
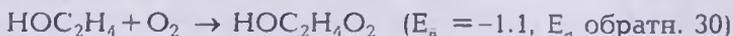
радикалов может определяться также и их координацией с окружающим кислородом. По мнению авторов работы [41], реакция



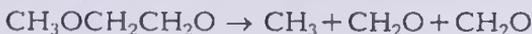
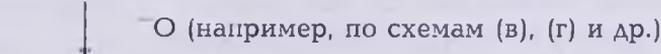
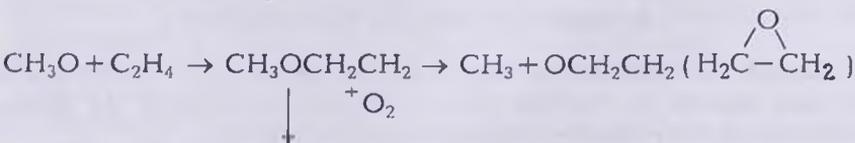
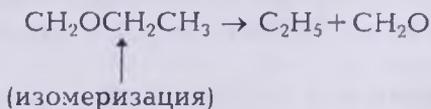
требует преодоления активационного барьера около 1,7 ккал/моль.

Проведенный нами качественный анализ на основе двух-центровых вкладов в полную энергию радикалов $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ и $\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ показал, что при координации радикала R5 с одним или двумя атомами кислорода происходит разрыхление скелетных связей C-C (на 10-12% в зависимости от конформации) и H₃C-O (на 1%), что свидетельствует о распаде именно по этим связям. В то же время наблюдается упрочение связи H₃CO-C, что говорит не в пользу распада координированных кислородом радикалов типа R5 по схеме $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$ (см. ниже).

Таким образом, вырисовывается механизм, где акт прилипания кислородсодержащего радикала к ненасыщенной связи может играть важную роль. Можно видеть аналогию с механизмом окисления олефинов Веддингтона [43] с участием OH радикалов, который использовался в машинных экспериментах [22] (энергии активации даны в ккал/моль):



Следовательно, не исключается возможность реализации нижеследующих звеньев цепного процесса:



В заключение отметим, что указанная схема, хотя и основана на сопоставлении с экспериментальными данными, тем не менее носит предварительный характер. Кроме учета конфигурационного взаимодействия в дополнительных расчетах по схеме MNDO, намечается также проведение контрольных расчетов в окрестностях найденных экстремумов ППЭ системы $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ более строгими методами *ab initio* в достаточно гибком базисе и с учетом эффектов электронной корреляции.

**ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱԾԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԳԱԶԱՓԱԶ ՕՔՍԻԳԱՅՄԱՆ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՇՈՒՐՁ: $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ
ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՏԱՐԲԵՐ ՀՍՈՒՅԹՆԵՐԻ
ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ռ. Ս. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ա. Հ. ԳԱՎԹՅԱՆ, Ն. Շ. ՄԱՆԼՅԱՆ,
Ա. Գ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ**

Մեթօքսի ռադիկալի և էթիլենի փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիայի մակերևույթի մի շարք տիրույթները, ինչպես նաև $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ և $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ մոդելային ռեակցիաների մինիմալ էներգետիկ ուղիները ուսումնասիրվել են Հարթրի-Ֆոկի չսահմանափակված մեթոդի սահմաններում:

Մասնավորապես ցույց է տրված, որ շղթայական ռեակցիայի զարգացման համար անհրաժեշտ ալիլային ռադիկալների առաջացումը CH_3O -ից էթիլենին ջրածնի անցմամբ իրագործվում է փուլային մեխանիզմով:

Հաշվարկների արդյունքում բացահայտված է նաև մեթօքսի ռադիկալների և էթիլենի միացման հետևանքով առաջացած միջնակյալ ալկօքսիալիլ ռադիկալների սկզբունքային դերը օլեֆինների գազաֆազ օքսիդացման մեխանիզմների ձևավորման հարցում:

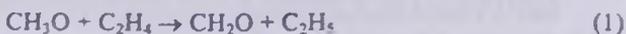
**ON THE MECHANISM OF UNSATURATED
HYDROCARBON GAS PHASE OXIDATION.
QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF POTENTIAL ENERGY SURFACE
SELECTED CROSS-SECTIONS FOR $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ SYSTEM**

**R. S. ASATRYAN, A. H. DAVTYAN, N. SH. MAILYAN,
S. D. ARSENTIEV AND A. A. MANTASHYAN**

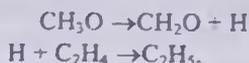
Though it is established for alkoxy (RO) and alkyl peroxy (RO₂) radicals to be the main particles in slow gas phase chain reactions, however the detailed mechanisms of many elementary steps are not investigated yet.

The aim of the present research is to calculate the potential energy of surface selected cross-sections for the interaction of alkoxy radicals with olefins considering the example of $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ system.

According to notions developed by Mantashyan and co-workers alkyl radicals, participating in chain propagation during unsaturated hydrocarbon oxidation, are formed just by the mentioned interaction. It is not clear if it takes place directly by a single step



or in two stages



That is a matter of discussion.

As the last simple reactions are studied in detail, the applicability of the chosen semi-empirical MNDO-SCF-MO-LCAO method is studied, taking into consideration their example, and satisfactory agreement has been achieved.

Calculated cross-section of potential energy surface for the reaction (1) shows the existence of a barrier, its height being more than the barrier for CH_3O decomposition (31,5 kcal/mol) by 5,5 kcal/mol. This result testifies the less probability for synchrony of H-transfer.

Since the semi-empirical method enables us to investigate the details for other cross-sections the probability for their realization was also studied. In particular different parameters for the process of methoxy radicals addition to ethylene have been studied and the possible mechanisms of monomolecular decomposition of adducts – alkoxy and coordinated by oxygen intermediate radicals of $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ type are considered.

The results are resumed as a scheme of much more probable elementary acts of hydrocarbon oxidation chain process.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с.75.
- [2] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Rep., 1996, v.15, №4, p.545.
- [3] *Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1979, т.32, №6, с.417.
- [4] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №4, с.898; №6, с.1389.
- [5] *Gutman D., Sanders N., Buttler J.E.* // J. Phys. Chem., 1982, v.86, №1, p.66, и ссылки, приведенные там.
- [6] *Demerjian K.L., Kerr J.A., Calbert J.C.* // Adv. Environ. Sci. Technol., John Willey, 1974, v.4, p.1.
- [7] *Krasnoperov L.N., Ing W.-Ch., Dean A.M., Bozzell J.W.* 25th Symp. (Int'l) Combust., The Combustion Institute, Irvine, 1994, p.230.
- [8] *Асатрян Р.С., Аброшян И.А.* // Вестник МГУ, Сер. хим., 1980, т.21, №6, с.584.
- [9] *Yataguchi K.* // Int. J. Quant. Chem., 1982, v.22, N , p.459.
- [10] *Асатрян Р.С., Григорян С.Г., Арзуманян А.М., Матнишян А.А.* // Высокомолек. соед., 1985, т.27А, №12, с.2520.
- [11] *Delbecq F., Havsky D., Anh N.T., Lefour J.M.* // J. Amer. Chem. Soc., 1985, v.107, №6, p.1623.
- [12] *Canadell E., Eisenstein O., Ohanessian G., Poblet J.M.* // J. Phys. Chem., 1985, v.89, №22, p.4856.
- [13] *Olivella S., Canadell E., Poblet J.M.* // J. Org. Chem., 1983, v.48, №24, p.4696.

- [14] Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М., Наука, 1981.
- [15] Buenker R.J., Peyerimhoff S.D. // Chem. Phys., 1976, v.9, p.75.
- [16] McAdam K.G., Walker R.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans.2, 1987, v.83, №8, p.1509 и ссылки, приведенные там.
- [17] Asatryan R.S. // Organic Reactivity, 1988, v.25, Iss. 1(89), p.3.
- [18] Асатрян Р.С. IX Всес. совещ. по квантовой химии, Иваново, 1985, ч.2, с.121.
- [19] Асатрян Р.С., Майлян Н.Ш., Харатьян В.Г., Асратян Г.В. // Высокомолек. соед., 1991, т.33Б, №2, с.91.
- [20] Bouma W.J., Radom L., Rodwell W. R. // Theor. Chim. Acta, 1980, v.56, №2, p.149.
- [21] Rodwell W.R., Bouma W.J., Radom L. // Int. J. Quant. Chem., 1980, v.18, p.107.
- [22] Wilk R.D., Pitz W.J., Westbrook C.K., Cernansky N.P. Paper WSSCI 89-31, Spring Meeting West State Section, The Combustion Institute 1989, Pullman, Washington.
- [23] Baldwin R.R., Keen A., Walker R.W. // J. Chem. Soc. Farad. Trans.1, 1984, v.80, p.435.
- [24] Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc., 1977, v.99, p.4899 (см. также стр. 4907).
- [25] Dewar M.J.S. // Further Perspect. Org. Chem., 1979, v.53, p.107 (см., также библиографический указатель гл. 4 книги Кларк Т. [1] Компьютерная химия. Пер. с англ., М., Мир, 1990).
- [26] Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., Наука, 1974.
- [27] Bischof P.F., Friedrich G. // J. Comp. Chem., 1982, v.3, №4, p.486.
- [28] Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л., Химия, 1978.
- [29] Castelano A.L., Marriott P.R., Griller D. // J. Amer. Chem. Soc., 1981, v.103, p.4262.
- [30] Klemm R.B., Kuo S.-Ch., Thorn R.P., Stief L.J., Monks P.S. 23th Informal Conf. Photochem., Pasadena, 1998, Poster paper M18.
- [31] Lischka H., Kohler H.-J. // J. Amer. Chem. Soc., 1978, v.100, №17, p. 5297.
- [32] Schlegel H.B., Balla K.C., Hase W.L. // J. Phys. Chem., 1982, v.86, №25, p.4883 (см., также стр. 4878).
- [33] Engelke R. // Chem. Phys. Lett., 1981, v.83, №1, p.151.
- [34] Harding L.B. 25th Symp. (Int'l) Combust., The Combustion Institute, Irvine, 1994, p.221.
- [35] Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Тейтельбойм М.А. // Кинетика и катализ, 1988, т.29, №1, с.7.
- [36] Saebo S., Radom L., Scheaffer III H.F. // J. Chem. Phys., 1983, v.78, №2, p. 845.
- [37] Александров Е.Н., Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Князев В.Д., Козлов С.Н. // Химическая физика, 1987, т.6, №10, с.1413.
- [38] Tundall G.S., Orlando J.J., Bilde M., Ferronato C., Willington T.I., Vereecken L., Peeters J. 23th Informal Conf. Photochem., Pasadena, 1998.
- [39] Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. Пер. с англ., М., Мир, 1979, с. 373.
- [40] Marcus R.A., Darwent B.de B., Steacie E.W.R. // J. Chem. Phys., 1948, v.16, p.987.
- [41] Hoyerman K., Nacke F. 26th Symp. (Int'l) Combust., The Combustion Institute, Napoli, 1996, p.25.
- [42] Lendvay G. 23th Informal Conf. Photochem., Pasadena, 1998, Poster paper T12.
- [43] Ray D.J.M., Waddington D.J. // Combust. & Flame, 1973, v.21, p.327.