

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА ЭТИЛЕНА,
АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ПОВЕРХНОСТИ
ПОТЕНЦИОНАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ГИДРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА С ЭТИЛЕНОМ**

А. Г. ДАВТЯН^а, Р. С. АСАТРЯН^б, С. Д. АРСЕНТЬЕВ^а и А. А. МАНТАШЯН^а

^а Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2

^б Факультет химическо-биологической инженерии
Университет Штата Нью-Йорк, Буффало 14260, Нью-Йорк, США
E-mail: aramdav@ichph.sci.am

Поступило 1 VII 2015

С применением гибридного метода M06-2X теории функционала плотности и композитного метода CBS-QB3 изучены энергетические пути взаимодействия гидроксильного радикала с этиленом. Найдены основные пути и переходные состояния реакций, ведущих к образованию оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта. Рассчитаны энергии активации найденных путей реакций.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 29.

Изучение реакции этилена с радикалом ОН важно с разных точек зрения [1]. При горении богатых горючими смесями эта реакция является одной из основных стадий окисления олефинов [1]. При исследовании тропосферных процессов взаимодействие этилена с ОН лежит в основе механизма превращения присутствующего в атмосфере этилена. По существу значение этой реакции велико как для процессов, происходящих на Земле, так и для процессов, протекающих за ее пределами [2-4].

С теоретической точки зрения реакция ОН с этиленом представляет интерес по ряду причин. Во-первых, она является представителем класса реакций радикал-молекула, которые без энергетического барьера образуют Ван-дер-Вальсовский комплекс с дальнейшим образованием аддукта через седловую точку, лежащую ниже энергии реагентов. Во-

вторых, реакция этилена с радикалом ОН при температурах вблизи 800 К характеризуется резким изменением энергий активации, что связано со сменой основного пути реакции. При низких температурах реакция идет через присоединение и стабилизацию аддукта $\text{НОС}_2\text{Н}_4$, а при высоких более быстрым становится канал изомеризации и отрыва атома водорода.

С практической точки зрения эти реакции важны для понимания механизма горения органических соединений. В частности, в настоящее время большое внимание уделяется проблеме использования возобновляемых источников энергии. К их числу относится этанол, при окислении и горении которого образуются изомеры радикала $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ – этоксил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, 1-гидроксиэтил CH_3CHOH и 2-гидроксиэтил $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [5].

С учетом вышесказанного становится понятным большой интерес исследователей к рассматриваемой реакции [6-16]. Однако, несмотря на важность этой системы для химии горения, остается ряд расхождений в результатах как экспериментов, так и расчетов. В частности, сильно различаются константы элементарных реакций, определенные в [17-21]. Проведение исследования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) с использованием различных расчетных методов, основанных на современных теориях квантовой химии, даст возможность оценить их применимость для конкретных реакций класса радикал-молекула.

Целью работы было изучение поверхности потенциальной энергии системы $\text{ОН} + \text{C}_2\text{H}_4$ и установление путей образования продуктов взаимодействия гидроксильного радикала с этиленом и тестирование DFT метода M06-2X, специально разработанного для кинетических исследований [22], в частности, для дальнейшего его применения к подобным реакциям с более сложными радикалами. Обнаружение новых стационарных точек на ППЭ, лежащих на путях образования стабильных продуктов присоединения (в частности минимумов, соответствующих метастабильным промежуточным продуктам присоединения), поможет выявить детали механизма образования оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта при взаимодействии гидроксильного радикала с этиленом.

Методы расчета

Для изучения профиля ППЭ системы $\text{ОН} + \text{C}_2\text{H}_4$ была применена теория функционала плотности (DFT) и последовательность *ab initio* расчетов. Поиск и локализация экстремумов ППЭ (локальных минимумов и переходных состояний) проводились посредством метода DFT-V3LYP [23] с набором базисных функций 6-31G(d). Основываясь на геометрических параметрах, установленных в результате исследований в

рамках DFT-B3LYP, с целью получения более точных значений для энергетических параметров найденных экстремумов были проведены вычисления методами CBS-QB3 [24] и гибридным методом M06-2X [22]. Использование полных базисных наборов в CBS-QB3 и базисных наборов 6-31G(d) и 6-311+G(2d,p) при расчете методом M06-2X позволяет выполнить более точные вычисления, а также понять влияние увеличения базисного набора на результаты расчетов.

С целью верификации переходного состояния (ПС) методами M06-2X и CBS-QB3 были проанализированы также колебательные моды атомов в полученных структурах переходных состояний. Наличие одной мнимой частоты свидетельствует о том, что данная структура является переходным состоянием вдоль данного колебания.

Расчеты методами B3LYP, CBS-QB3 и M06-2X проводились с помощью программных комплексов Gaussian [25, 26], которые включают в себя возможность локализации минимумов и ПС по методу STQN [27,28]. Для поиска ПС использовалась также и процедура STQN-QST2, позволяющая производить поиск ПС при наличии оптимизированных геометрий продуктов и реагентов.

Результаты и их обсуждение

Полученные в результате расчетов методами B3LYP, M06-2X и CBS-QB3 относительные энтальпии и значения мнимых частот приведены в таблице. Все энергетические параметры рассчитаны при $T = 298.15\text{ K}$ и $P = 1\text{ атм.}$

Энергетическая диаграмма, основанная на относительных энтальпиях стационарных точек ППЭ системы $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$, рассчитанных методом CBS-QB3, приведена на рис. 1.

При взаимодействии гидроксильного радикала с этиленом возможны два основных пути реакции — отрыв атома водорода от молекулы этилена $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$, и присоединение к двойной связи этилена.

Вследствие большой энергии связи C-H в молекуле этилена (110.7 ккал/моль) отрыв атома водорода гидроксильным радикалом от этилена требует преодоления энергетического барьера, локализованного выше энергии входного канала реакции и, следовательно, он играет существенно меньшую роль при низких температурах. Расчеты показали наличие барьера в 2.7 ккал/моль на уровне CBS-QB3 и 3.4 ккал/моль по методу M06-2X для коллинеарного H-отрыва. Эти данные согласуются с 4.9 ккал/моль, рассчитанными по композитному методу RQCIT/QCI, основанному на QCISD/6-311 + + G(d,p) геометриях [1].

Ниже будут рассмотрены сечения ППЭ, соответствующие реакции присоединения гидроксильного радикала к этилену и дальнейших превращений интермедиатов к основным продуктам.

Рис. 1. Относительные энтальпии стационарных точек на ППЭ системы $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$, рассчитанные методом CBS-QB3. Сплошной линией на рисунке указано сечение реакции присоединения OH к этилену, рассчитанное по методу M062X/6-311+G(2d,p).

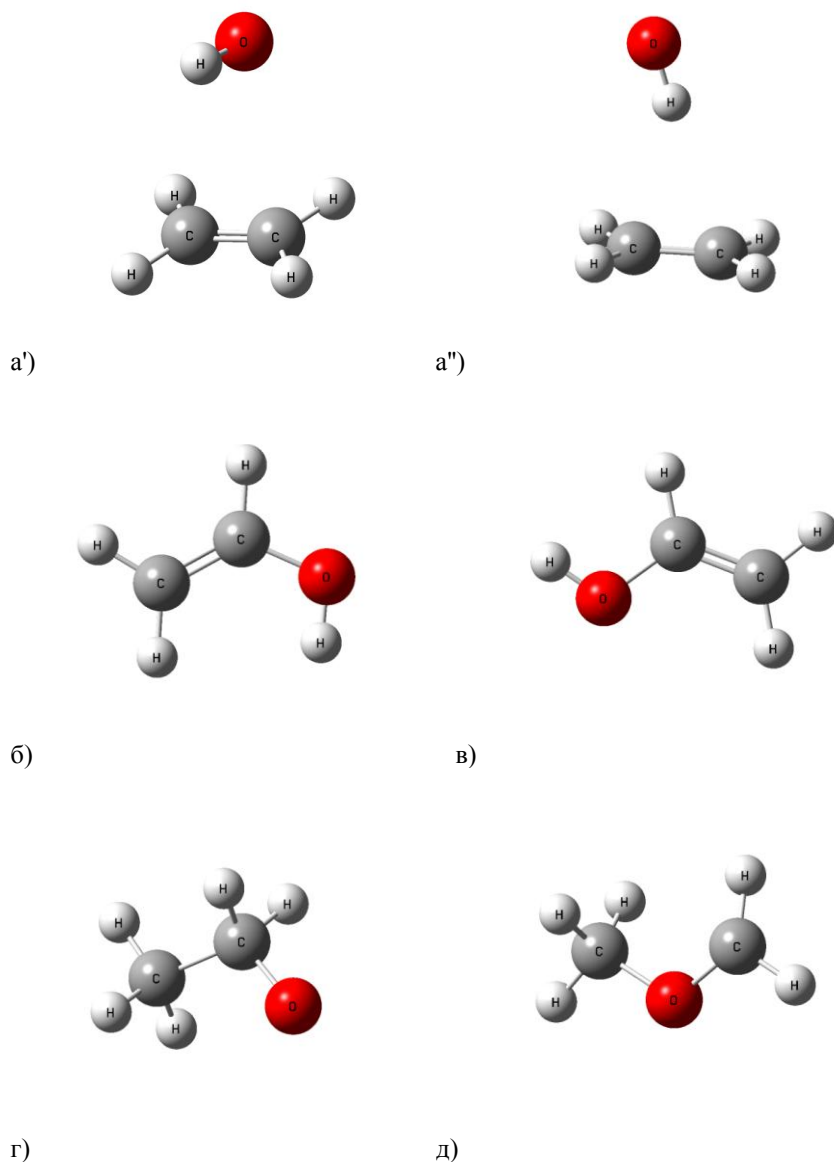


Рис. 2. Пространственные структуры промежуточных соединений: а') и а'') Ван-дер-Ваальсовы комплексы $[\text{OH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4]'$ и $[\text{OH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4]''$, б) и в) *цис*- и *транс*-изомеры гидроксietильного радикала $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, г) этоксильный радикал $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, д) метоксиметильный радикал CH_3OCH_2 .

Энергия активации изомеризации *trans*- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ в *cis*- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ составляет 0.2 (0.1) ккал/моль (реакция 1). Здесь и далее приводятся данные, рассчитанные методом CBS-QB3, а в скобках — рассчитанные по методу M06-2X с расширенным набором базисных функций 6-311+G(2d,p).

Таблица

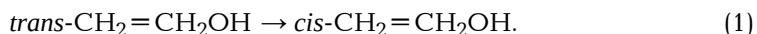
Характеристические параметры ППЭ системы $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ ¹⁾

Система	$\Delta H^{2)}, \text{ ккал/моль}$					$\nu_1^{3)}, \text{ см}^{-1}$	
	B3LYP ⁴⁾	B3LYP ⁵⁾	CBS-QB3	M062X ⁴⁾	M062X ⁵⁾	M062X ⁵⁾	CBS-QB3 ⁶⁾
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
$[\text{OH} \cdots \text{C}_2\text{H}_4]^{7)}$	-	-	-	-3.4	-2.7		
$[\text{OH} \cdots \text{C}_2\text{H}_4]^{n7)}$	-2.6	-1.6	-1.8	-3.1	-2.4		
<i>trans</i> - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}) + \text{H}$	3.1	5.0	1.4	-1.5	0.0		
<i>cis</i> - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}) + \text{H}$	1.1	3.8	0.4	-3.6	-1.3		
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$	-14.6	-7.1	-10.0	-17.5	-10.7		
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}$	13.6	22.5	16.6	6.2	14.3		
<i>trans</i> - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-27.9	-25.4	-27.5	-30.9	-29.3		
<i>cis</i> - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-29.2	-26.1	-28.1	-32.2	-30.1		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	-35.1	-26.5	-25.4	-35.8	-28.4		
CH_3OCH_2	-28.9	-21.0	-22.5	-30.9	-24.3		
$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$	-0.2	-6.8	-8.5	-1.2	-7.4		
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	-18.9	-13.9	-13.9	-17.0	-12.8		
TS0	-	-	-	-1.6	-1.5	-405.05	-
TS1	-27.7	-25.3	-27.4	-30.6	-29.1	-256.48	-279.71
TS2	4.0	6.4	4.0	2.8	4.3	-898.48	-626.53
TS3	3.0	6.0	3.9	1.8	3.8	-978.39	-740.86
TS4	-2.2	3.3	2.5	-2.6	1.8	-1841.20	-1984.95
TS5	-11.0	-3.5	-5.4	-11.7	-5.0	-919.79	-812.95
TS6	19.1	26.8	25.1	18.6	25.1	-1242.63	-1236.63
TS7	29.9	38.6	35.4	26.5	34.0	-1427.04	-1307.17
TS8	-15.9	-9.4	-9.2	-14.3	-8.9	-439.97	-341.03
TS9	1.4	-0.2	2.7	4.7	3.4	-1235.99	-1236.38

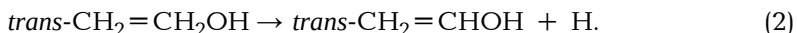
1) Энергетические параметры рассчитаны при $T = 298.15 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм.}$ 2) Относительные к $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ величины энтальпий.

3) Мнимые частоты, являющиеся характеристиками переходных состояний. 4) В базисе 6-31G(d). 5) В расширенном базисе 6-

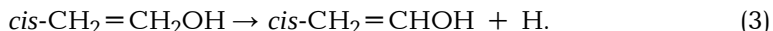
311 + G(2d,p). 6) Мнимые частоты, рассчитанные методом B3LYP/6-311G(2d,d,p). 7) Ван-дер-Ваальсовы комплексы.



Отрыв водорода от этого радикала с образованием винилового спирта с группой OH в *trans*-состоянии происходит с $\Delta H^\# = 31.5$ (33.6) ккал/моль (реакция 2) через переходное состояние TS2 (реакция 2)



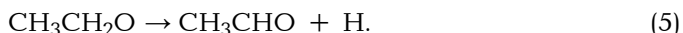
Отрыв водорода с образованием винилового спирта в *cis*-состоянии происходит с $\Delta H^\# = 32.0$ (33.9) ккал/моль через переходное состояние TS3 (реакция 3)



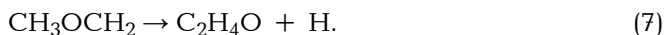
cis-Изомер радикала $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ может изомеризоваться в этоксильный радикал $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ (рис. 2г) через TS4. Миграция атома H от O к C требует $\Delta H^\# = 30.6$ (31.9) ккал/моль (реакция 4)



Отметим отличное согласие этих результатов с данными [1], предсказывающими наличие барьера 31.9 ккал/моль. Для отрыва атома водорода от радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ с образованием ацетальдегида через TS5 требуется активационная энергия порядка 20.0 (23.4) ккал/моль (реакция 5). Данные [1] вновь указывают на сходный барьер высотой 21.3 ккал/моль.

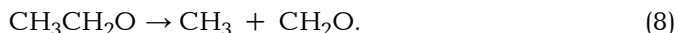


Превращение этоксильного радикала в оксид этилена происходит через промежуточную стадию изомеризации в радикал CH_3OCH_2 (рис. 2д) с последующим отрывом атома водорода — реакции 6 и 7



Отметим также, что энергетический барьер реакции 6 достаточно высок и составляет 50.0 (53.5) ккал/моль, а отрыв водорода с образованием оксида этилена протекает через переходное состояние TS7 (реакция 7) и требует энергии активации $\Delta H^\# = 67.9$ (58.3) ккал/моль.

Найдено также переходное состояние TS8 (рис. 1) для низкоэнергетической реакции распада этоксильного радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ на формальдегид и метильный радикал (реакция 8).



Для реакции 8 получено $\Delta H^\# = 15.3$ (19.5) ккал/моль, что близко к значению 17.3 ккал/моль, полученному в [1].

Анализ приведенных в таблице данных, полученных разными методами, указывает на то, что метод M06-2X дает более точные результаты,

чем B3LYP при применении одного и того же набора базисных функций 6-311 + G(2d,p) для всех переходных состояний (табл.).

Таким образом, с использованием методов M06-2X и B3LYP, теории функционала плотности и композитного многоуровневого метода CBS-QB3 найдены основные пути и переходные состояния реакций, ведущих к образованию оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта в системе $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$. Рассчитаны энергетические барьеры отдельных элементарных актов. Установлено, что наилучшее совпадение с результатами расчетов энтальпий методом CBS-QB3 достигается при установке расширенного набора базисных функций 6-311 + G(2d,p) в методе M06-2X.

**ԷԹԻԼԵՆԻ ՆԵՏ ՆԻԴՐՕՔՍԻ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎՐԱ ԷԹԻԼԵՆԻ ՕՔՍԻԴԻ,
ԱՅԵՏԱԼԴԵՆԻԴԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱԼԿՈԼԻ ՍՊԻՐՏԻ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ԷՆԵՐԳԵՏԻԿ
ՈՒՂԻՆԵՐԸ**

Ա. Ն. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ և Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՏԻԱՆ

Խտույթյան ֆունկցիոնալի տեսության M06-2X, B3LYP հիբրիդային և CBS-QB3 կոմպոզիտային մեթոդների կիրառմամբ ուսումնասիրվել են էթիլենի հետ հիդրօքսի ռադիկալի փոխազդեցության էներգետիկ ուղիները: Գտնվել են էթիլենի օքսիդի, ալդեհիդի և վինիլային սպիրտի առաջացման հիմնական էներգետիկ ուղիները, ինչպես նաև նրանց անցումային վիճակները: Հաշվարկվել են նաև հայտնաբերված փոխարկումների ակտիվացման էներգիաները: Ցույց է տրվել, որ M06-2X մեթոդը 6-311+G(2p,d) բազիսային ֆունկցիաներ կիրառելիս լիարժեք նկարագրում է ՊԷՄ-ի ստացիոնար կետերը և կարող է օգտագործվել այլ նմանատիպ բարդ միացությունների փոխազդեցություններն ուսումնասիրելիս:

**THE ENERGETIC PATHWAYS OF ETHYLENE OXIDE, ACETALDEHYDE
AND VINYL ALCOHOL FORMATION ON THE POTENTIAL ENERGY
SURFACE OF HYDROXYL RADICAL WITH ETHYLENE INTERACTION**

A. H. DAVTYAN^a, R. S. ASATRYAN^b, S. D. ARSENTEV^a and A. A. MANTASHYAN^a

^a A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics, NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

^b Department of Chemical and Biological Engineering, State University at Buffalo
14260, New York USA
E-mail: aramdav@ichph.sci.am

The energetic pathways of hydroxyl radical with ethylene interaction have been studied using hybrid method M06-2X, B3LYP and composite CBS-QB3 method of density functional theory. The main pathways and transition states for reactions leading to ethylene oxide, acetaldehyde and vinyl alcohol as well as for those of their conversions have been found. The activation energies of found reactions were calculated. It was shown that M06-2X in extended basis 6-311+G(2p,d) adequately

describes stationary points of potential energy surface and may be applied for theoretical study of reactions of complicated compounds.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Senosiain J.P., Klippenstein S.J., Miller J.A. // J. Phys. Chem. A, 2006, v. 110, p. 6960.
- [2] Moses J.I., Lellouch E., Bezard B., Gladstone G.R., Feuchtgruber H., Allen M. // Icarus, 2000, v. 145, issue 1, p. 166.
- [3] Turner B.E., Apponi // The Astrophysical Journal, 2001, v. 561, p. L207.
- [4] Golden D.M. // J. Phys. Chem. A, 2012, v.116, p. 4259.
- [5] Zhen FengXu, Kun Xu, Ming Chang Lin // Chem. Phys. Chem., 2009, v. 10, p. 972.
- [6] Sosa C., Schlegel H.B. // J. Am. Chem. Soc., 1987, v. 109, p. 4193.
- [7] Sosa C., Schlegel H.B. // J. Am. Chem. Soc., 1987, v. 109, p. 7007.
- [8] Villa J., Gonzalez-Lafont A., Lluch J.M., Corchado J.C., Espinosa-Garcia J. // J. Chem. Phys., 1997, v. 107, p. 7266.
- [9] Sekusak S., Liedl K.R., Sabljic A. // J. Phys. Chem. A, 1998, v. 102, p. 1583.
- [10] Caralp F., Devolder P., Fittschen C., Gomez N., Hippler H., Mereau R., Rayez M.T., Striebel F., Viskolcz B. // Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, v. 1, p. 2935.
- [11] Hoyermann K., Olzmann M., Seeba J., Viskolcz B. // J. Phys. Chem. A, 1999, v. 103, p. 5692.
- [12] Yamada T., Bozzelli, J.W., Lay T. // J. Phys. Chem. A, 1999, v. 103, p. 7646.
- [13] Alvarez-Idaboy J.R., Mora-Diez N., Vivier-Bunge A. // J. Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 3715.
- [14] Piqueras M.C., Crespo R., Nebot-Gil I., Tomas F. // Theochem, 2001, v. 537, p. 199.
- [15] Liu G.X., Ding Y.H., Li Z.S., Fu Q., Huang X.R., Sun C.C., Tang A.C. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, v. 4, p. 1021.
- [16] Zhang Y., Zhang S.W., Li Q.S. // Chem. Phys., 2004, v. 296, p. 79.
- [17] Bradley J.N., Capey W.D., Fair R.W., Pritchard D.K. // Int. J. Chem. Kinet., 1976, v. 8, p. 549.
- [18] Bott J.F., Cohen N. // Int. J. Chem. Kinet., 1991, v. 23, p. 1075.
- [19] Tully F.P. // Chem. Phys. Lett., 1988, v. 143, p. 510.
- [20] Westbrook C.K., Thornton M.M., Pitz W.J., Malte P.C. // Proc. Combust. Inst., 1989, v. 22, p. 863.
- [21] Bhargava A., Westmoreland P.R. // Combust. Flame, 1998, v. 113, p. 333.
- [22] Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor Chem Account, 2008, v. 120, p. 215.
- [23] Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J. // J. Phys. Chem. A, 2007, v. 111, p. 10439.
- [24] Montgomery Jr.J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A. // J. Chem. Phys., 1999, v. 110, p. 2822.
- [25] Frisch M.J. Gaussian 98, Revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [26] Frisch M.J. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [27] Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J. // J. Comp. Chem., 1996, v. 17, p. 49.
- [28] Peng C., Schlegel H.B. // Israel J. Chem., 1993, v. 33, p. 449.
- [29] Grimme S. // Computational Molecular Science, 2011, v. 1, p. 211.