

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ
ЭНЕРГИИ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ЭТИЛЕН, АТОМЫ ВОДОРОДА
И КИСЛОРОДА**

А. Г. ДАВТЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики им. Налбандяна А. Б., НАН Республики Армения, Армения,
0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: aramdav@ichph.sci.am

С целью исследования поверхностей потенциальной энергии систем, содержащих этилен, атомы водорода и кислорода осуществлены кванто-химические расчёты, с использованием гибридных методов B3LYP теории функционала плотности (DFT) и композитного метода CBS-QB3. Показано, что присоединение атома водорода к этилену с образованием этильного радикала происходит через образование Ван-дер-Ваальсового комплекса. Взаимодействие этильного радикала с атомом кислорода приводит к образованию этоксильного радикала. Глобальным минимумом ППЭ системы C_2H_4+H+O является гидроксипропильный радикал, а каналом превращения этоксильного радикала с наименьшим энергетическим барьером является образование формальдегида и метильного радикала.

Табл. 4, рис. 3, библиограф. ссылки 39.

Процессы окисления углеводородов относятся к классу сложных химических реакций, протекающих с участием свободных радикалов. Исследования в данной области имеют большое значение с точки зрения развития теории цепных реакций. Особого внимания заслуживает задача установления связи между строением углеводорода и его реакционной способностью.

Очевидно, что возможность управления процессом определяется уровнем информации о его детальном механизме. Получение экспериментальной информации обычно связано с преодолением ряда технических сложностей, а иногда невозможно. В таких случаях используются не экспериментальные методы, а теоретические, в частности математическое моделирование и расчёты, использующие аппарат квантовой механики, основанные на решении уравнения Шрёдингера [1-2].

Одним из наиболее часто применяемых в квантово-химических расчётах методов является гибридный метод B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr) теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT), который хорошо описывает процессы и структурные характеристики большинства классов соединений [3-5]. В то же время к недостаткам метода относятся не всегда точное описание процессов, в которых существенную роль играют эффекты, связанные с Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием, а также недооценка энергий барьеров определенных реакций.

С целью более точного описания термодимических количественных характеристик молекулярных систем разработано семейство композитных *ab initio* методов высокого уровня – CBS (Complete Basis Set) [6-11].

Элементарная реакция присоединения атома водорода к этилену $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ является простейшей реакцией с участием олефиновых углеводородов. Вследствие этого она вызывает большой интерес, так как может рассматриваться в качестве фундаментальной модели реагирования радикалов с олефинами. Для энергии активации этой реакции экспериментально получено оценочное значение $\Delta\text{H}^\ddagger \sim 0.5\text{-}7 \text{ ккал/моль}$ [12-14]. Авторы [15] предложили модель переходного состояния для системы $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5$, которая учитывала все имеющиеся экспериментальные данные. Активационные барьеры диссоциации C_2H_5 и реакция присоединения $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ составили 38.0 и 2.5 ккал/моль соответственно, при энтальпии реакции 35.5 ккал/моль.

Реакция присоединения триплетного атома O к двойной (C=C) связи привлекает особое внимание как теоретиков, так и экспериментаторов, поскольку играет важную роль в атмосферной химии, в процессах окисления и горении углеводородов. С фундаментальной точки зрения эта реакция может рассматриваться как модель многоканальной реакции, которая протекает на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), определяемой наличием разных спиновых состояний. Расчётам энергетических параметров этой реакции посвящены работы [16-23]. Экспериментальное значение, приводимое в базе данных NIST, составляет $\Delta\text{H}^\ddagger = 2 \text{ ккал/моль}$ [24].

Целью представленной работы являлось исследование поверхностей потенциальной энергии систем, описывающих взаимодействие этилена с атомами водорода и кислорода, а также реакций образования и превращения радикала $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Методика расчетов

Исследования ППЭ проводились гибридным методом B3LYP теории функционала плотности (DFT) и композитным *ab initio* методом

CBS-QB3 из семейства CBS, входящими в состав программного пакета Gaussian 16 [25]. Визуализация результатов счёта осуществлялась программой GaussView 6 [26].

Экстремумы ППЭ указанных систем первоначально локализовались методом V3LYP с применением стандартного набора базисных функций 6-31G(d), который успешно применяется в расчетах систем с открытыми электронными оболочками [27, 28]. В связи с тем, что метод V3LYP может приводить к артефактному отрицательному значению величин барьеров реакций с переносом атомов водорода [29], геометрические параметры всех молекулярных структур в точках энергетических экстремумов, найденных методом V3LYP, пересчитывались методом CBS-QB3, который позволяет получать более точные значения для термодимических параметров в процессах с переходами атомов водорода.

Поиски переходного состояния (Transition State – TS) осуществлялись посредством методов Берни и STQN-QST2 [30,31], заложенных в программный код Gaussian 16.

Все расчеты проводились для $T = 298.15 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм.}$

Результаты и их обсуждение

Исследования ППЭ системы $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ показали, что присоединение атома водорода к этилену по реакции



происходит через предреакционное состояние – Ван-дер-ваальсовый комплекс $[\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$ (см. рис. 1). Для этой реакции было локализовано также TS.

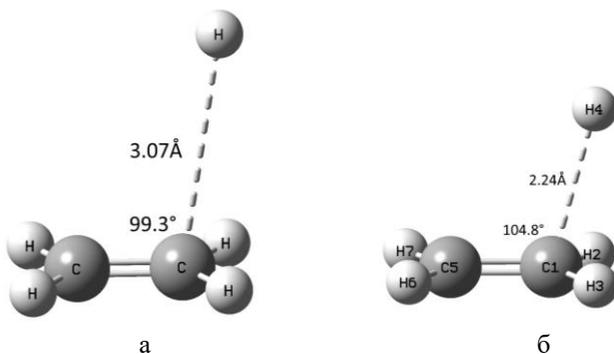


Рис. 1. Пространственные структуры: а – Ван-дер-Ваальсов комплекс $[\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$, б – переходное состояние реакции 1.

Расчеты методом V3LYP/6-31G(d) показали, что для реакции 1 образование TS экзотермично на 0.4 ккал/моль , а тепловой эффект реакции равен -39.6 ккал/моль . Пересчёт экстремумов методом CBS-

QB3 приводит к значениям для энергии активации прямой реакции 0.6 ккал/моль и 36.1 ккал/моль для обратной.

Результаты расчётов относительных энергий Гиббса и энтальпий экстремумов ППЭ системы $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры экстремумов на ППЭ системы $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$, рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3

Система	ΔG^1 , ккал/моль		ΔH^2 , ккал/моль		ν_1^3 , см^{-1}	
	B3LYP/6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/6-31G(d)	CBS-QB3
H						
C_2H_4						
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	0	0	0.0	0.0		
$[\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4]$	-3.6	2.5	0.08	0.06		
TS	4.9	6.2	-0.4	0.6	-203.88	-309.2
C_2H_5	-34.1	-30.0	-39.6	-36.1		

¹ – Относительные к исходным реагентам величины энергии Гиббса при 298.15 K; ² – относительные к исходным реагентам величины энтальпии при 298.15 K; ³ – мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния.

Полученный нами методом B3LYP/6-31G(d) тепловой эффект прямой реакции ($\Delta H_{\text{rxn}} = -39.6$ ккал/моль) близок к значению энергии активации обратной реакции (38 ккал/моль), рассчитанному в работе [15]. Близость результатов свидетельствует о корректном определении методом B3LYP/6-31G(d) энергий изолированных реагентов и продуктов.

Теоретические исследования, проведенные в [32], дают значения $\Delta H^\ddagger = 5.1$ ккал/моль ($\Delta H_{\text{rxn}} = -43.4$ ккал/моль), а в [33] $\Delta H^\ddagger = 3.1$ ккал/моль (ΔH_{rxn} варьируется в пределах $-37.4 \div -40.1$ ккал/моль). Как видим, наблюдается некоторое отличие наших результатов от данных работ [32, 33], особенно заметное для ΔH^\ddagger . Очевидно, это является следствием применения различных методов.

Значения ΔH^\ddagger и ΔH_{rxn} для рассматриваемой реакции 1 были определены также экспериментально. В частности, в [34] оценены пределы $\Delta H^\ddagger = 0.5 \div 7.0$ ккал/моль, а в [35] определена $\Delta H_{\text{rxn}} = -40.1$ ккал/моль.

Представленные выше результаты показывают, что, как и ожидалось, взаимодействие атома водорода с этиленом приводит к образованию этильного радикала C_2H_5 .

Очевидно, что, в присутствии атомарного кислорода, одним из наиболее вероятных каналов их взаимодействия является присоединение с образованием этоксильного радикала по реакции



Результаты расчётов относительных энергий Гиббса и энтальпий экстремумов ППЭ системы $O + C_2H_4$ приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, переходное состояние находится на том же энергетическом уровне, что и исходные реагенты, т.е. присоединение атома кислорода к этилену происходит без преодоления активационного барьера.

Таблица 2

Параметры экстремумов на ППЭ систем $O + C_2H_5$, рассчитанные методами V3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3

Система	ΔG^1 , ккал/моль		ΔH^2 , ккал/моль	
	V3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3	V3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3
$O + C_2H_5$	0	0	0	0
TS($\rightarrow CH_3CH_2O$)	0	0	0	0
C_2H_5O	-83.68	-83.66	-93.21	-92.71

¹ – Относительные к исходным реагентам величины энергии Гиббса при 298.15 K;

² – относительные к исходным реагентам величины энтальпии при 298.15 K.

Этот факт подтверждается результатами сканирования ППЭ системы C_2H_5O по координате R_{C-O} методом V3LYP. До значений $R_{C-O} = 3,85 \text{ \AA}$ происходит монотонное возрастание полной энергии системы и экстремума, соответствующего TS не обнаруживается.

В табл. 3 приведены экспериментально определенные значения теплот образования реагентов реакции 2, известные из литературных источников.

Таблица 3

Экспериментальные значения теплот образования атомарного кислорода, а также этильного и этоксильного радикалов

Состав	Теплота образования ΔH^{298K} , ккал/моль	Источник
O	59.57	[36]
C_2H_5	28.90	[37]
C_2H_5O	-3.25	[38]

Тепловой эффект реакции 2, вычисленный на основе данных табл. 3 составляет $\Delta H_{rxn} = -91.72$ ккал/моль, что хорошо согласуется с полученным нами результатом.

В связи с тем, что этоксильный радикал играет важную роль как при окислении парафиновых, так и олефиновых углеводородов, была исследована ППЭ этого радикала, с целью установления возможных каналов его превращения. В табл. 4 приведены относительные энтальпии и свободные энергии Гиббса экстремумов на ППЭ системы C_2H_5O , рассчитанные методами V3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3.

Относительные энтальпии и свободные энергии Гиббса экстремумов на ППЭ системы C_2H_5O , рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3

Система	ΔH^1 , ккал/моль		ΔG^2 , ккал/моль		ν_1^3 , cm^{-1}	
	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS- QB3	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS- QB3	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS- QB3
C_2H_5O	0.00	0.00	0.00	0.00		
C_2H_4+H	132.79	128.16	117.63	114.75		
$[H \cdot C_2H_4]$	132.87	128.22	121.08	117.20		
TS	132.36	128.79	122.58	120.91	-203.81	-309.15
C_2H_5+O	93.16	92.70	83.54	84.76		
$H_2 + CH_2CHO$	7.07	5.32	-1.38	-1.93		
$CH_3 + CH_2O$	14.70	11.58	2.99	1.14		
$H + CH_3CHO$	19.01	15.41	11.43	9.04		
$OH + C_2H_4$	33.62	25.42	23.76	16.78		
CH_2CH_2OH	4.40	-2.69	3.97	-1.90		
TS1	17.73	16.21	16.63	16.42	-301.86	-340.61
TS2	22.59	20.09	22.16	20.81	-815.03	-813.73
TS3	31.39	27.98	31.92	29.71	-2019.62	-1986.17
TS4	22.39	23.22	21.85	23.83	-1388.79	-1304.39

¹ – Относительные к исходным реагентам величины энтальпии при $T=298.15K$; ² – относительные к исходным реагентам величины энергии Гиббса при $298.15 K$; ³ – мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния.

На основе данных по энтальпиям, приведенным в табл. 4, на рис. 2 построена диаграмма, отражающая ППЭ этой системы.

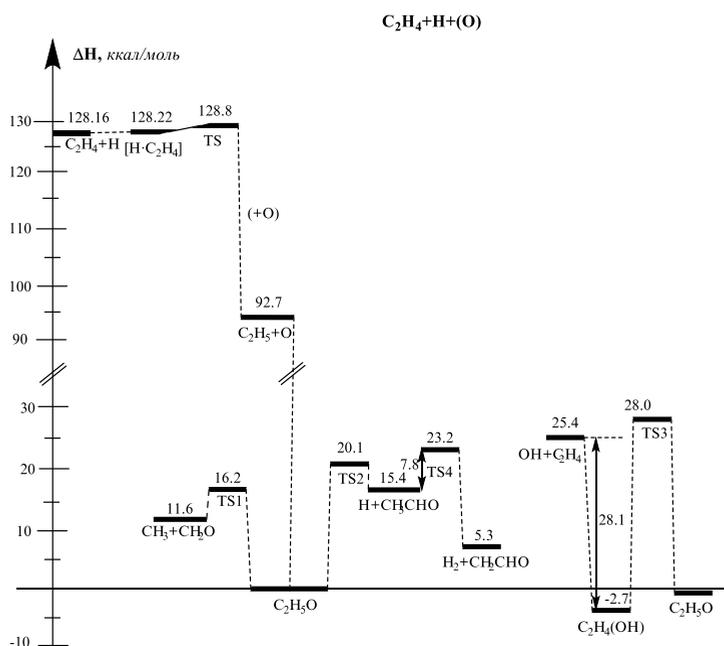
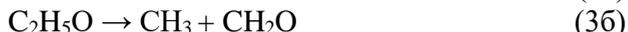


Рис. 2. Диаграмма энтальпии для системы, содержащей этилен, атомы водорода и кислорода. Система рассчитана методом CBS-QB3. Энергии показаны относительно CH_3CH_2O .

Как видно из приведённых данных, этоксильный радикал C_2H_5O , образовавшийся в результате последовательного присоединения атомов Н и О к этилену, оказывается в потенциальной яме глубиной в 128 ккал/моль. Очевидно, что он обладает избытком энергии и может подвергнуться дальнейшим превращениям.

Нами исследованы возможные пути превращения этоксильного радикала и продуктов этих реакций:



На рис. 2 приведена диаграмма энтальпии для системы C_2H_5O , рассчитанная методом CBS-QB3. Можно видеть, что гидроксипропиловый радикал, образующийся по реакции (3д) с $\Delta H_{rxn} = -2.7$ ккал/моль оказывается глобальным минимумом на ППЭ.

Переходные состояния (TS) удалось локализовать для реакций (3а) с энергией активации 7.8 ккал/моль, (3б) с энергией активации 16.2 ккал/моль, (3в) с энергией активации 20.1 ккал/моль и (3д) с энергией активации 28,0 ккал/моль. Для реакции (3а) в [39] приводится значение 8.04 ккал/моль.

Расчёты показали, что с наименьшим энергетическим барьером ($\Delta H^\ddagger = 16.2$ ккал/моль) происходит распад этоксильного радикала на формальдегид и метильный радикал. На рис. 3 представлена структура переходного состояния этой реакции с указанием межатомных расстояний (R, ангстрем).

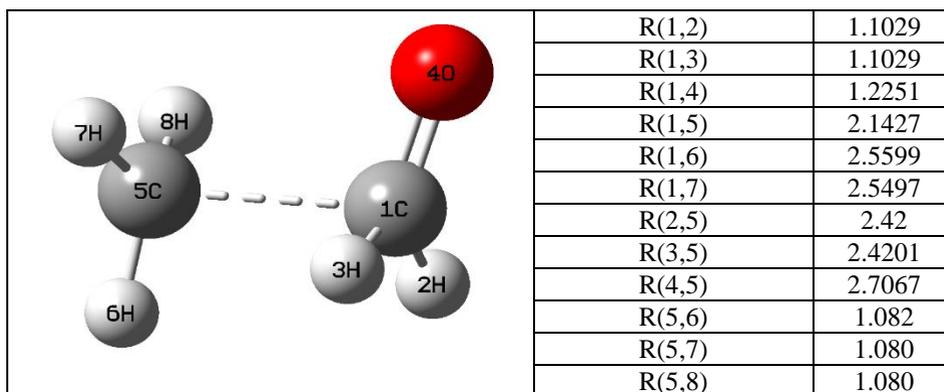


Рис. 3. Структура переходного состояния реакции $C_2H_5O \rightarrow CH_3 + CH_2O$ с указанием межатомных расстояний (R, ангстрем).

Реакции распада этоксильного радикала на формальдегид и метильный радикал (3б), а также взаимодействия атома водорода с ацетальдегидом являются важными реакциями продолжения цепей при окисле-

нии углеводородов. В частности, в [39] для реакции (3а) даётся значение активационного барьера 8.04 ккал/моль, а для реакции (3б) 17.09 ккал/моль, что согласуется с полученными нами величинами.

Выводы

Таким образом, изучение ППЭ системы, содержащей этилен, а также атомы водорода и кислорода, позволяет заключить следующее:

Присоединение атома водорода к этилену с образованием этильного радикала происходит через образование промежуточного состояния (Ван-дер-Ваальсов комплекс) $[H \cdot C_2H_4]$. Взаимодействие этильного радикала с атомом кислорода может привести к образованию этоксильного радикала, который имеет избыток энергии в 128 ккал/моль и может подвергаться дальнейшим превращениям по реакциям распада или изомеризации. Глобальным минимумом ППЭ системы $C_2H_4 + H + O$ является гидроксипропиловый радикал, а каналом превращения этоксильного радикала с наименьшим энергетическим барьером является образование формальдегида и метильного радикала.

ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՆԱՇՎԱՐԿԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԹԻԼԵՆ, ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԻ ԱՏՈՄՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԿ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹՅՈՒՆԵՐԻ ՆԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅԱՆ ՆԱՄԱՐ

Ա. Ն. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ և Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՏՅԱՆ

Էթիլեն, ջրածնի և թթվածնի ատոմների պարունակող համակարգերի պոտենցիալ էներգիայի մակերևույթների (ՊԷՄ) հետազոտման նպատակով Gaussian 16 ծրագրային փաթեթի կիրառմամբ իրականացվել են քվանտա-քիմիական հաշվարկներ: Կիրառվել են խտությունային ֆունկցիոնալի տեսության (DFT) B3LYP հիբրիդային և CBS-QB3 կոմպոզիտային մեթոդները: Հաշվարկային արդյունքների տեսավերլուծությունն իրականացվել է GaussView 6 ծրագրով: Ցույց է տրվել, որ էթիլենին ջրածնի միացումը և էթիլային ռադիկալի գոյացումը տեղի է ունենում վան-դեր-Վաալսյան կոմպլեքսի առաջացմամբ: Թթվածնի ատոմի հետ էթիլային ռադիկալի փոխազդեցությունը հանգեցնում է էթոքսիլային ռադիկալի առաջացման: $C_2H_4 + H + O$ համակարգի ՊԷՄ գլոբալ նվազագույն արժեքը հիդրոքսիէթիլային ռադիկալն է: Էթոքսիլային ռադիկալի նվազագույն էներգետիկ արգելքով փոխարկման աղբյուրը ֆորմալդեհիդի և մեթիլային ռադիկալի առաջացումն է:

APPLICATION OF METHODS OF QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS FOR THE STUDY OF POTENTIAL ENERGY SURFACES OF SYSTEMS CONTAINING ETHYLENE, AND ATOMS OF HYDROGEN AND OXYGEN

A. G. DAVTYAN, S. D. ARSENTEV and A. A. MANTASHYAN

In order to study the potential energy surfaces of systems containing ethylene, and atoms of hydrogen and oxygen, quantum-chemical calculations were carried out using

the hybrid B3LYP density functional theory (DFT) methods and the CBS-QB3 composite method included in the Gaussian 16 software package. Visualization of counting results was carried out by the GaussView 6 program. It was shown that the addition of a hydrogen atom to ethylene with the formation of an ethyl radical occurs through the formation of a Van- der-Waals complex. The interaction of an ethyl radical with an oxygen atom leads to the formation of an ethoxy radical. The global minimum of the PES of the C_2H_4+H+O system is the hydroxyethyl radical. The most energetically favorable channel for the transformation of the ethoxy radical is the formation of formaldehyde and methyl radical.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шрёдингер Э. Избранные труды по квантовой механике, М.: Наука, 1976, 424 с.
- [2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика – нерелятивистская теория, М. Физматлит, 2004, т. 3, 800 с.
- [3] Becke A.D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, Phys. Rev. A, 1988, v. 38, p. 3098.
- [4] Becke A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange, J. Chem. Phys., 1993, v. 98, p. 5648.
- [5] Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti Correlation Energy Formula into a Functional of the Electron-Density, Phys. Rev. B, 1988, v. 37, p. 785.
- [6] Montgomery Jr.J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies, J. Chem. Phys., 1999, v. 110, p. 2822.
- [7] Nyden M.R., Petersson G.A. Complete basis set correlation energies. I. The asymptotic convergence of pair natural orbital expansions, J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 1843.
- [8] Petersson G.A., Al-Laham M.A. A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms, J. Chem. Phys., 1991, v. 94, p. 6081.
- [9] Petersson G.A., Tensfeldt T.G., Montgomery J.A. A complete basis set model chemistry. III. The complete basis set-quadratic configuration interaction family of methods, J. Chem. Phys., 1991, v. 94, p. 6091.
- [10] Petersson G.A., Malick D.K., Wilson W.G., Ochterski J.W., Montgomery J.A., Frisch M.J. Calibration and comparison of the Gaussian-2, complete basis set, and density functional methods for computational thermochemistry, J. Chem. Phys., 1998, v. 109, p. 10570.
- [11] Montgomery Jr.J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A. A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method, J. Chem. Phys., 2000, v. 112, p. 6532.
- [12] Yang K. Free Radical Reactions Initiated by Ionizing Radiations. I. Arrhenius Parameters for the Reactions of Hydrogen Atoms with Propane, Ethylene and Propylene, J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 719.
- [13] Азатян В.В., Налбандян А.Б., Цуй Мэн-Юан. Определение констант скоростей элементарных реакций атомарного водорода и кислорода с этиленом. Доклады АН СССР. 1963. т. 149, №5, с. 1095.
- [14] Jones W.E., Macknight S.D., Teng L. Kinetics of atomic hydrogen reactions in the gas phase, Chem. Rev., 1973, v. 73, p. 407.
- [15] Schlegel H.B., Bhalla K.C., Hase W.L. Ab initio molecular orbital studies of atomic hydrogen + ethylene and atomic fluorine + ethylene. 2. Comparison of the energetics, J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 4883.
- [16] Dupuis M., Wendoloski J.J., Takada T., Lester Jr.W.A. Theoretical study of electrophilic addition: $O(3P)+C_2H_4$, J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 481.

- [17] *Fueno T., Takahara Y., Yamaguchi K.* Approximately projected UHF Møller-Plesset calculations of the potential energy profiles for the reaction of the triplet oxygen atom with ethylene, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, v. 167, p. 291.
- [18] *Smith B.J., Nguyen M.T., Bouma W.J., Radom L.* Unimolecular rearrangements connecting hydroxyethylidene ($\text{CH}_3\text{-C-OH}$), acetaldehyde ($\text{CH}_3\text{-CHO}$), and vinyl alcohol ($\text{CH}_2\text{:CH-OH}$), *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, v. 113, p. 6452.
- [19] *Jursic B.S.*, Complete basis set ab initio exploring potential energy surface for triplet oxygen reaction with ethylene, *Theochem*, 1999, v. 492, p. 85.
- [20] *West A.C., Kretchmer J.S., Sellner B., Park K., Hase W.L., Lischka H., Windus T.L.* $\text{O}(3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4$ Potential Energy Surface: Study at the Multireference Level, *J. Phys. Chem. A*, 2009, v. 113, p. 12663.
- [21] *Wortmann-Saleh D., Engels B., Peyerimhoff S.D.* Theoretical Study of the Reaction $\text{O}(3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4$ and Comparison with the $\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ Reaction, *J. Phys. Chem.*, 1994, v. 98, p. 9541.
- [22] *West A.C., Lynch J.D., Sellner B., Lischka H., Hase W.L., Windus T.L.* $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ Potential Energy Surface: Excited States and Biradicals at the Multireference Level, *Theor. Chem. Acc.*, 2012, v. 131, p. 1123.
- [23] *West A.C., Lynch J.D., Sellner B., Lischka H., Hase W.L., Windus T.L.* $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ Potential Energy Surface: Lowest-lying Singlet at the Multireference Level, *Theor. Chem. Acc.*, 2012, v. 131, p. 1279.
- [24] *Westley F., Heron J.T., Cvetanovic R.J., Hampson R.F., Mallard W.G.* NIST Standard Reference Database 17, Version 3.0; National Institute of Standards and Technology; Gaithersburg, MD 20899, 1991.
- [25] *Gaussian 16 Revision C.01 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* Gaussian Inc. Wallingford CT 2016.
- [26] *GaussView*, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [27] *Asatryan R., Davtyan A., Khachatryan L., Dellinger B.* Molecular modeling studies of the reactions of phenoxy radical dimers: Pathways to dibenzofurans, *J. Phys. Chem. A*, 2005, v. 109, p. 11198.
- [28] *Asatryan R.S., Davtyan A.H., Khachatryan L.A., Dellinger B.* Theoretical Study of Open-Shell ipso-Addition and bis-keto Dimer Interconversion Reactions Related to Gas-Phase Formation of PCDD/Fs from Chlorinated Phenols, *Organohal. Compds*, 2003, v. 56, p. 277.
- [29] *Jursic B.S.* Ab initio and hybrid density functional theory studies of the forward and reverse barriers for the $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ reaction, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, Issue 3, p. 637.
- [30] *Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J.* Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states, *J. Comp. Chem.*, 1996, v. 17, p. 49.
- [31] *Peng C., Schlegel H.B.* Combining synchronous transit and quasi-Newton methods to find transition states, *Israel J. Chem.*, 1993, v. 33, p. 449.

- [32] *Feng Y., Niiranen J.T., Benosura A., Knyazev V.D., Gutman D., Tsang W.* Weak collision effects in the reaction ethyl radical \leftrightarrow ethene + hydrogen, *J. Phys. Chem.* 1993, v. 97, p. 871.
- [33] *Hase W.L., Schlegel H.B., Balbyshev V., Page M.* An ab initio Study of the Transition State and Forward and Reverse Rate Constants for $C_2H_5 \rightarrow H + C_2H_4$, *J. Phys. Chem.*, 1996, v. 100, p. 5354.
- [34] *Jones W.E., Macknight S.D., Teng L.* Kinetics of atomic hydrogen reactions in the gas phase, *Chem. Rev.*, 1973, v. 73, p. 407.
- [35] *Franklin J.L., Dillard J.G., Rosenstock H.M., Draxl K., Herron J.T.* NSRDS-NBS-26 National Bureau of Standards.
- [36] *Ruscic B., Pinzon R.E., Morton M.L., Srinivasan N.K., Su M-C., Sutherland J.W., Michael J.V.* Active Thermochemical Tables: Accurate Enthalpy of Formation of Hydroperoxyl Radical, HO₂, *J. Phys. Chem. A*, 2006, v. 110, p. 6592.
- [37] *Berkowitz J., Ellison G.B., Gutman D.* Three methods to measure RH bond energies, *J. Phys. Chem.*, 1994, v. 98, p. 2744.
- [38] *Ruscic B, Boggs JE, Burcat A, Csaszar A.G., Demaison J, Janoschek R, Martin J.M.L., Morton M.L., Rossi M.J., Stanton J.F., Szalay P.G., Westmoreland P.R., Zabel F., Berces T.* IUPAC Critical Evaluation of Thermochemical Properties of Selected Radicals. Part I, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2005, v. 34, №2, p. 573.
- [39] <http://c3.nuigalway.ie/media/researchcentres/combustionchemistrycentre/files/NUIGMech1.1.MECH>.