

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 76, № 4, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.4-322

К МЕХАНИЗМУ ОБРАЗОВАНИЯ СПИРТОВ ПРИ ГАЗОФАЗНОМ
ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛЕНА

М. А. ЭВИНЯН, А. Г. ДАВТЯН*, С. Д. АРСЕНТЬЕВ

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

Поступило: 23.11.2023

Изучен механизм образования этанола при взаимодействии гидроксизетильного и этоксильного радикалов с формальдегидом. Гибридным методом теории функционала плотности B3LYP/6-31+G(d,p) исследована поверхность потенциальной энергии системы $C_2H_5OH+HCO$ на которой, для реакции образования этанола, локализованы переходные состояния и структуры, соответствующие пред- и пост-реакционным комплексам. Рассчитаны энергетические параметры реакций образования этанола и формильного радикала.

Библ. ссылок 17, рис. 3, табл. 1.

Ключевые слова: гидроксизетильный радикал, этоксильный радикал, этанол, B3LYP, DFT

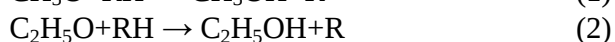
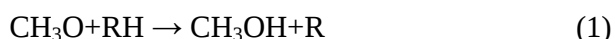
ВВЕДЕНИЕ

В основе многих прикладных задач газохимии и горения лежат реакции окислительного превращения углеводородов [1–3], поэтому получение надежной информации о детальном механизме этих процессов является актуальной задачей.

Как известно, при окислении простейших парафиновых и олефиновых углеводородов в наибольших концентрациях образуются алкилпероксидные радикалы RO_2 . Реакции этих радикалов играют определяющую роль в процессах окисления метана, этана, пропана, бутана, этилена, пропилена [4-6]. В частности, при окислении метана, лимитирующей стадией процесса является взаимодействие метил-

пероксидных радикалов между собой, а при окислении этилена – реакция пероксидных радикалов с этиленом [4].

В результате взаимодействия алкилпероксидных радикалов друг с другом или олефином, образуются алкоксильные радикалы RO, дальнейшими реакциями которых принято объяснять образование основных продуктов процессов окисления углеводородов. Согласно этим представлениям, образование метанола и этанола должно происходить в результате реакций метоксильных или этоксильных радикалов, являющихся продуктами реакций метилпероксидных и этилпероксидных радикалов



где RH представляет собой молекулу с относительно слабо связанным атомом водорода. В роли RH могут быть углеводороды и альдегиды. Исходя из сказанного, можно предполагать, что при окислении углеводородов, кинетические кривые накопления спиртов должны быть схожими. Однако в процессах газофазного термического окисления этилена и пропана наблюдается иная картина. На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления метанола и этанола при окислении этилена, полученные в [7].

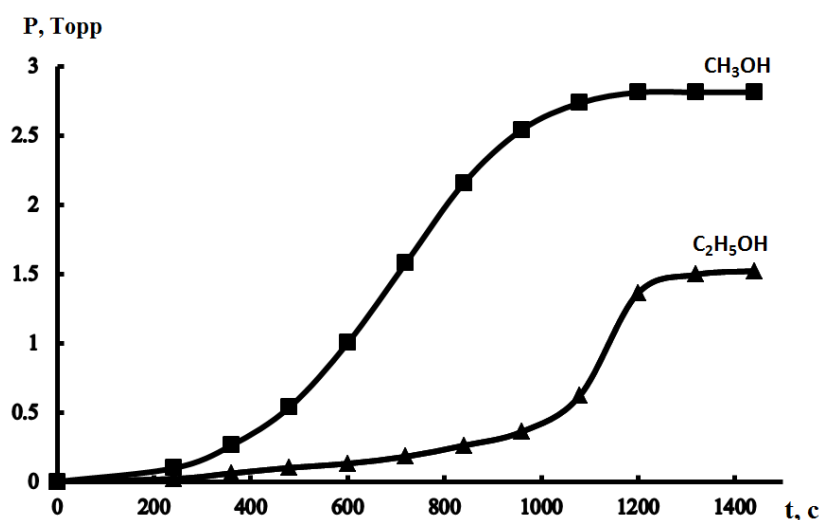
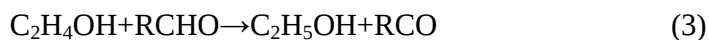


Рис. 1 Кинетические кривые накопления метанола и этанола при окислении этилена.
 $T_0=364^\circ\text{C}$, $P_0=250\text{ Торр}$, $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=1:1$.

Из рис. 1 можно видеть, кинетические кривые накопления метанола и этанола сильно разнесены во времени. Причём, образование этанола существенно ускоряется только после того, как кислород в системе практически израсходован. Наблюдаемая картина может быть объяснена различием реакций, приводящих к образованию метанола и

этанола. Возможным каналом образования этанола, кроме реакции 2, может служить предложенная в [8] реакция (3) отрыва атома водорода гидроксильным радикалом (C_2H_4OH) от альдегида ($RCHO$)



Целью работы является получение информации о термодинамических параметрах реакций (2) и (3) с помощью квантово-химического исследования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы $C_2H_5OH + HCO$.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для изучения поверхности потенциальной энергии применялся гибридный метод B3LYP [9, 10] теории функционала плотности с набором базисных функций 6-31G (d,p) [11]. Для уточнения термодинамических параметров найденные экстремумы были пересчитаны также методом B3LYP с базисным набором 6-31+G (d,p) включающим также диффузные функции [12]. Для расчётов использовалась программный пакет Gaussian 16 [13], а для визуализации молекулярных структур - Gauss View 6.1 [14]. Расчёты проводились для $T = 298.15 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм.}$ Для поиска переходных состояний (Transition State – TS) использовались методы Берни и STQN-QST2 [15, 16], заложенные в программный пакет Gaussian 16.

В качестве донора атомов водорода в реакциях (2) и (3) был взят формальдегид, который накапливается при окислении углеводов в заметных количествах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом B3LYP/6-31G(d,p) оптимизированы геометрические параметры продуктов и реагентов реакций (2) и (3) – C_2H_4OH , C_2H_5O , CH_2O , C_2H_5OH и HCO . Были локализованы структуры, соответствующие переходным состояниям, а также пред- и пост-реакционные комплексы исследуемых реакций (см. рис. 2).

С целью уточнения термодинамических параметров всех оптимизированных молекулярных структур проведены дополнительные вычисления в базисном наборе 6-31+G (d,p) учитывающим диффузные функции. Относительные энтальпии, свободные энергии Гиббса и мнимые частоты, которые являются характеристикой переходного состояния, всех локализованных экстремумов на ППЭ системы $C_2H_5OH + HCO$ представлены в таблице.

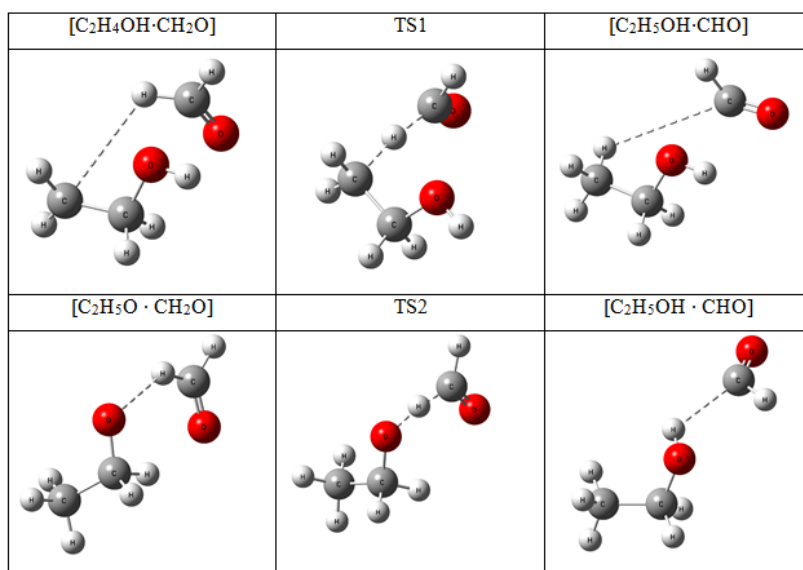


Рис. 2. Пространственные структуры пред-реакционных комплексов, переходных состояний и пост-реакционных комплексов реакций 1 и 2 полученные методом B3LYP/6-31G (d,p). TS1 и TS2 – переходные состояния реакций 2 и 3.

Таблица. Относительные энтальпии, свободные энергии Гиббса и мнимые частоты переходных состояний, рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d,p) и B3LYP/6-31+G(d,p).

Система	ΔH^1 , ккал/моль		ΔG^2 , ккал/моль		ν_1^3 , см ⁻¹	
	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)
$C_2H_5OH + HCO$	0.00	0.00	0.00	0.00		
$C_2H_4OH + CH_2O$	13.53	12.48	12.99	11.89		
$C_2H_5O + CH_2O$	10.10	11.36	8.21	10.80		
$[C_2H_4OH \cdot CH_2O]$	11.93	12.10	19.62	18.90		
$[C_2H_5OH \cdot CHO]$	-2.05	-1.69	5.11	3.66		
$[C_2H_5O \cdot CH_2O]$	7.22	9.89	15.12	17.94		
$[C_2H_5OH \cdot CHO]$	-1.96	-1.74	4.45	3.64		
TS1	17.75	17.99	27.28	27.15	-1425.88	-1485.9
TS2	7.70	10.28	17.71	19.78	-876.96	-729.77

¹Относительные к $C_2H_5OH + HCO$ величины энтальпий;

²Относительные к $C_2H_5OH + HCO$ величины энергий Гиббса;

³Мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния.

Анализ данных таблицы показывает, что, при отсутствии диффузных функций, метод B3LYP, в основном, недооценивает величину энтальпии экстремумов.

На основе полученных значений полной энергии, рассчитанных методом B3LYP/6-31+G(d,p), построена диаграмма (рис. 3) на которой представлены энергетические пути реакций 2 и 3.

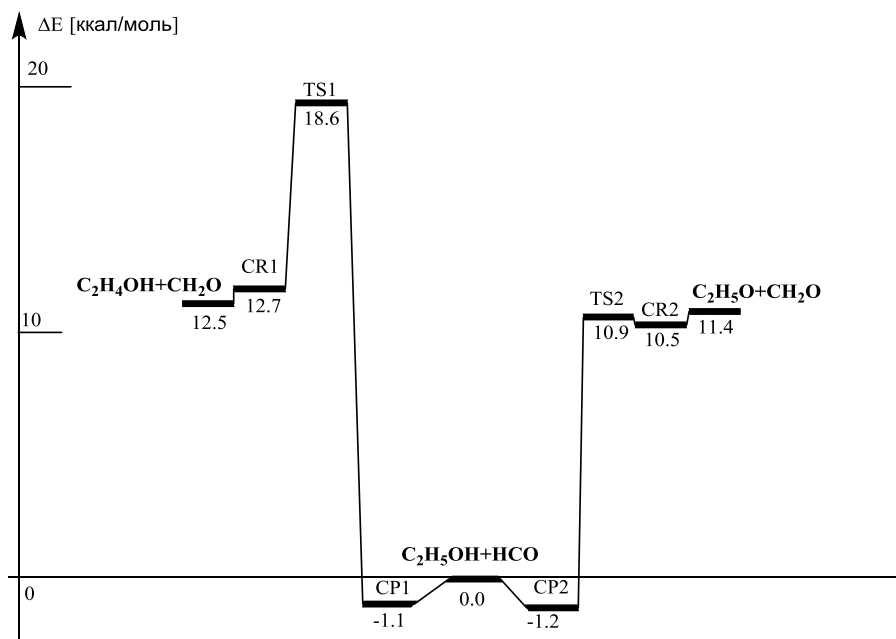


Рис. 3. Диаграмма полной энергии для системы, описывающая взаимодействия гидроксизетильного и этоксильного радикалов с формальдегидом, рассчитанная методом B3LYP/6-31+G(d,p) для $T=298,15\text{ K}$, $P=1\text{ атм}$. CR1 – $[C_2H_4OH \cdot CH_2O]$, CP1 – $[C_2H_5OH \cdot CHO]$, CR2 – $[C_2H_5O \cdot CH_2O]$ и CP2 – $[C_2H_5OH \cdot CHO]$ – пред- и пост-реакционные комплексы, соответствующие реагентам и продуктам реакций 2 и 3. Энергии показаны относительно энергии системы $C_2H_5OH + HCO$.

Как видно из рис. 3, реакция межмолекулярного переноса атома водорода от формальдегида к гидроксизетильному радикалу экзотермична на 12.5 ккал/моль, а реакция переноса водорода к этоксильному радикалу экзотермична на 11.4 ккал/моль, что указывает на возможность протекания обеих реакций. Следует отметить, что для реакций с переходом атомов H метод B3LYP иногда приводит к артефактному отрицательному значению для величин барьеров реакций [17]. Именно с этим связан тот факт, что предреакционное (CR2) и переходное (TS2) состояния реакции $C_2H_5O + CH_2O \rightarrow C_2H_5OH + HCO$ на диаграмме (рис. 3) расположены ниже исходных реагентов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, квантово-химическое исследование сечений ППЭ системы $C_2H_5OH+HCO$, соответствующих реакциям $C_2H_4OH+CH_2O \rightarrow C_2H_5OH+HCO$ и $C_2H_5O+CH_2O \rightarrow C_2H_5OH+HCO$ и построение соответствующей диаграммы энергий позволяет заключить следующее:

Межмолекулярный перенос атома водорода от формальдегида к гидроксильному и этоксильному радикалам происходит через образование промежуточных состояний $[C_2H_4OH \cdot CH_2O]$ и $[C_2H_5O \cdot CH_2O]$. Показана также возможность образования постреакционных комплексов $[C_2H_5OH \cdot CHO]$ и $[C_2H_5OH \cdot CHO]$, распад которых может привести к образованию этанола и формильного радикала.

ԳԱԶԱՖԱԶ ԷԹԻԼԵՆԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ա. ԷՎԻՆՅԱՆ, Ա. Հ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրվել է հիդրօքսիէթիլ և էթօքսի ռադիկալների ֆորմալդեհիդի հետ փոխազդեցության ընթացքում էթանոլի առաջացման մեխանիզմը: $C_2H_5OH+HCO$ համակարգի պոտենցիալ էներգիայի մակերևույթի (ՊԷՄ) ուսումնասիրության համար կիրառվել է խտության ֆունկցիոնալի տեսության հիբրիդային B3LYP/6-31+G(d,p) մեթոդը: ՊԷՄ-ի վրա տեղայնացվել են էթանոլի առաջացման ռեակցիայի անցումային վիճակները, նախա- և հետռեակցիոն կոմպլեքսները: Հաշվարկվել են էթանոլի և ֆորմիլ ռադիկալի առաջացման ռեակցիաների էներգետիկ պարամետրերը: Ցույց է տրվել, որ հիդրօքսիէթիլ և էթօքսիլ ռադիկալները ֆորմալդեհիդի հետ փոխազդեցության ժամանակ էթանոլի առաջացման ռեակցիաների ջերմային էֆեկտները մոտավորապես հավասար են:

ON THE MECHANISM OF FORMATION OF ALCOHOLS DURING GAS-PHASE THERMAL OXIDATION OF ETHYLENE

M. A. EVINYAN, A. H. DAVTYAN, S. D. ARSENTEV

The mechanism of ethanol formation during the interaction of hydroxyethyl and ethoxy radicals with formaldehyde has been studied. The hybrid density functional theory method B3LYP/6-31+G(d,p) was used to study the potential energy surface of the $C_2H_5OH+HCO$ system on which, for the reaction of ethanol formation, transition states and structures corresponding to pre- and post-reaction complexes are localized. The energy parameters of the reactions for the formation of ethanol and formyl radical were calculated. It has been shown that the thermal effects of the reactions of ethanol formation during the interaction of hydroxyethyl and ethoxyl radicals with formaldehyde are approximately equal.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* - Многообразие кинетических проявлений цепных разветвленных реакций // Хим. физика, 2021, т. 40, № 4, с.18-27.
DOI: <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040105>
- [2] *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* - Влияние концентраций метана и этилена на состав продуктов их совместного окисления // Хим. физика, 2015. т. 34. №3. с.35-39.
DOI: <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030103>
- [3] *Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* "Окислительный крекинг пропана в проточном лабораторном реакторе" // Хим. физика. 2022. т. 41. № 6. С. 7-14.
DOI: 10.31857/S0207401X22060097
- [4] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentyev S.D.* - On the reactions of peroxy radicals in the slow combustion of methane and ethylene // Combust. and Flame., 1981, v. 43, p.p. 221-227. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
- [5] *Поладян Е.А., Григорян Г.Л., Хачатрян Л.А., Манташян А.А.* - О механизме термического окисления пропана // Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 2, с. 304-309.
- [6] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д.* - Эпоксидирование этилена под воздействием продуктов реакции термического газофазного окисления н-бутана // Нефтехимия, 2020, т. 60, № 2, с. 206-213. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0028242120020057>
- [7] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* - Исследование механизма термического газофазного окисления этилена. Часть 1 // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 4, с. 898-902.
- [8] *Meagher J.F., Heicklen J.* - Reaction of HO with C₂H₄ // J. Phys. Chem., 1976, v.80, № 15, p.p.1645-1652.
- [9] *Becke, A.D.* - Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys., 1993, v. 98, p.p. 5648–5652.
- [10] *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.p 785-789.
- [11] *Rassolov V.A., Ratner M.A., Pople J.A., Redfern P.C. and Curtiss L.A.* - 6-31G* Basis Set for Third-Row Atoms// J. Comp. Chem., 2001, v.22, p.p. 976-984. DOI: 10.1002/jcc.1058
- [12] *Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.R.* - Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations 3. The 3-21+G basis set for 1st-row elements, Li-F // J. Comp. Chem., 1983, v. 4, p.p. 294-301. DOI: 10.1002/jcc.540040303
- [13] 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.
- [14] GaussView, Version 6.1, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [15] *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.p. 49-56.

- [16] *Peng C., Schlegel H.B.* - Combining synchronous transit and quasi-Newton methods to find transition states // Israel J. Chem., 1993, v. 33, p.p. 449-454.
- [17] *Давтян А.Г.* - Квантово-химическое исследование процессов последовательного присоединения атомов Н и О к этилену // Хим. ж. Арм., 2014. т. 67, № 2-3, с. 188-196.