

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ЭТОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА И ЕГО КОНФОРМЕРОВ

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

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

*e-mail: harhasmik@mail.ru

(Поступила в редакцию 22 июля 2025 г.)

Вычислительными методами квантовой химии исследованы энергетические пути возможных реакций этоксильного радикала и его конформеров. Показано, что возможно существование изомеров радикала с общей формулой C_2H_5O . При этом, глобальным энергетическим минимумом системы является полная энергия радикала *anti*- CH_3CHON . Расчётным путём найдены переходные состояния для реакций, приводящих к образованию винилового спирта, оксида этилена, ацетальдегида и определены их термодинамические параметры.

1. Введение

Развитие различных квантово-химических методов, увеличение мощностей компьютерных систем и появление различных программных комплексов в последние годы создают возможность применения теоретических методов квантовой физики для описания всё более широкого спектра химических систем. Методы квантово-химического моделирования химических процессов позволяют изучать свойства и строение молекулярных структур. При этом появляется возможность получать достаточно точную информацию относительно энергетических и структурных параметров химических систем без проведения сложных дорогостоящих экспериментов.

При изучении процессов окислительного превращения углеводородов и решении прикладных задач газохимии и горения возникает необходимость получения детальной и надёжной информации о термодинамических и структурных параметрах реагентов и продуктов указанных процессов. Установление механизмов этих процессов является актуальной задачей и при решении прикладных задач [1].

При окислительных превращениях простейших парафиновых и олефиновых углеводородов в наибольших концентрациях образуются алкилпероксидные радикалы RO_2 , играющие определяющую роль в процессах окисления метана, этана, пропана, бутана, этилена, пропилена [2, 3]. Образование основных продуктов при окислении углеводородов принято объяснять реакциями алкоксильных радикалов RO , которые образуются в результате взаимодействия алкилпероксидных радикалов друг с другом или олефином. В частности, как показано в [2], источником алкоксильных радикалов при окислении метана является квадратичное взаимодействие метилпероксидных радикалов между собой, а при окислении этилена – реакция пероксидных радикалов с этиленом. Несмотря на важную роль

реакций алкоксильных радикалов в процессах образования практически значимых органических продуктов, элементарные реакции этих радикалов изучены недостаточно полно. Исследование процессов изомеризации и распадов радикалов C_2H_5O , C_2H_4OH и CH_3CHOH представляется важным также из-за возможности выявления механизмов и альтернативных каналов получения таких ценных оксигенатов как метанол, этанол, формальдегид, ацетальдегид, оксиды этилена и пропилена. Теоретические исследования различных изомеров радикалов с общей формулой C_2H_5O различными квантово-химическими методами проведены в работах [4, 5].

Информация о величинах структурных и термохимических параметров этоксильного радикала и его возможных изомеров важна также и при изучении процессов в атмосферной химии и при контроле загрязнения окружающей среды, т.к. при использовании этанола в качестве топлива в процессе его горения также образуются радикалы RO (C_2H_5O).

Основной целью работы является получение дополнительной информации о структурах и термохимических параметрах экстремумов на сечениях поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы, соответствующей радикалам с общей формулой C_2H_5O , а также о путях их изомеризации и распада.

2. Вычислительные методы

Для расчётов молекулярных структур использовался программный пакет Gaussian 16 [6]. Выбор программы обоснован тем, что данный пакет программ в настоящее время является наиболее мощным инструментом квантово-химических расчетов. Подробная сравнительная характеристика различных вычислительных программ, используемых в данной сфере исследований, таких как Firefly, HyperChem, MOPAC, ORCA, MOLPRO и др. приводится в работе [7]. Визуализация результатов счета осуществлялась программой Gauss View 6.1 [8].

Поиск и локализация стационарных точек на ППЭ системы C_2H_5O проводились в пределах теории функционала плотности DFT гибридными методами B3LYP [9] и M062X [10]. При исследовании реакций, особенно с переходными состояниями, M06-2X превосходит B3LYP по точности. Доля обменного функционала Хартри-Фока равна 54%, что делает метод M06-2X особенно точным при описании нековалентных взаимодействий и переходных состояний. Далее, с целью уточнения значений термохимических параметров, найденные молекулярные структуры пересчитаны композитным CBS-QB3 [11, 12] и *ab initio* MP2 [13] методами. При этом применялись наборы базисных функций 6-311 + G(2d,p) и Aug-CC-pVTZ.

Подобная последовательность применения методов и наборов базисных функций при исследовании реакций с внутримолекулярными переходами и отрывами атома водорода при изомеризации и распаде радикалов удачно применялась нами в работах [14, 15].

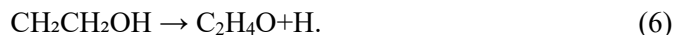
Расчёты проводились для $T = 298.15$ К и $P = 1$ атм. Для поиска переходных состояний (ПС) применялись методы Берни и STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton) [16, 17], предусмотренные в программном пакете Gaussian 16. Все локализованные стационарные точки проверялись на соответствие переходному состоянию или локальному минимуму путем анализа частот гармонических колебаний.

Для уточнения продуктов и реагентов, соответствующих найденным переходным состояниям, применяли процедуру расчета внутренней координаты реакции (IRC, intrinsic reaction coordinate), заложенную в программный код Gaussian 16.

3. Результаты и обсуждение

В связи с особой ролью радикала C_2H_5O и его изомеров в процессах окисления углеводородов и горения спиртов были исследованы отдельные участки ППЭ этоксильного радикала, описывающие процессы изомеризации и возможные энергетические пути распада изомеров C_2H_5O . На ППЭ системы C_2H_5O изучены также различные энергетические пути реакций отрыва атома Н от локализованных изомеров радикала C_2H_5O , приводящие к образованию винилового спирта, ацетальдегида и оксида этилена.

Особое внимание было уделено следующим реакциям:



На рис.1 приведена диаграмма полной энергии системы, отражающей превращения радикала C_2H_5O , соответствующие реакциям (1)–(6). Значения полных энергий ($E_{el} + E_{thermal}$) указаны относительно полной энергии C_2H_5O . Здесь и далее

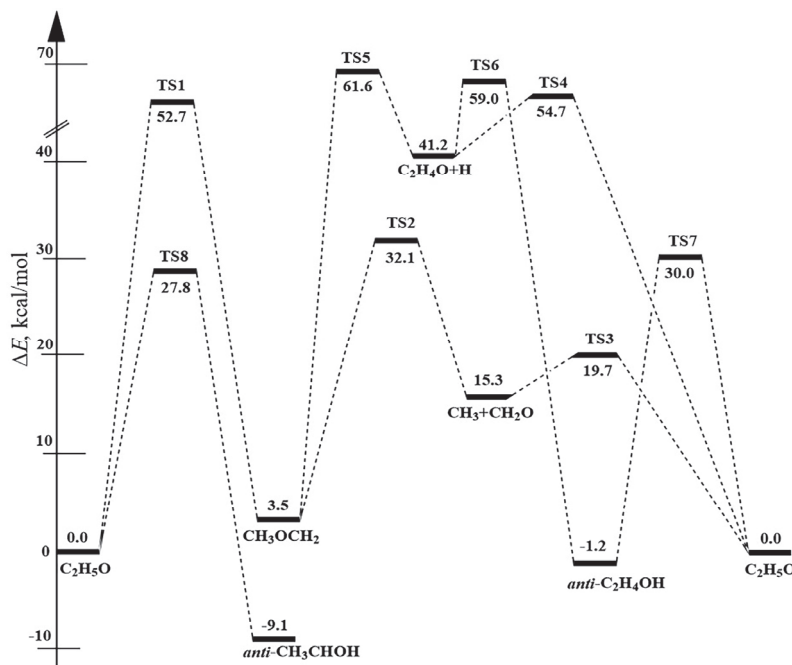


Рис.1. Сечения ППЭ системы C_2H_5O , соответствующие реакциям (1)–(6), рассчитанные методом M062X/aug-cc-pVTZ для $T = 298.15$ К и $P = 1$ атм.

в тексте приводятся результаты расчётов, полученные гибридным методом теории функционала плотности (DFT) M062X с набором базисных функций aug-cc-pVTZ.

Как видно из рис.1, глобальным энергетическим минимумом системы является полная энергия радикала *anti*-CH₃CHOH. Значения энергий остальных интермедиатов даны относительно энергии радикала C₂H₅O. Наряду с радикалами CH₃CHOH и CH₂CH₂OH был локализован также метоксиметильный радикал CH₃OCH₂. Из диаграммы видно также, что CH₃OCH₂ может образоваться из C₂H₅O, для чего требуется энергия активации (E_a), равная 52.7 ккал/моль. На рис.1 представлены также энергетические профили реакций распада CH₃OCH₂ на CH₂O+CH₃ по реакции (2), или C₂H₄O+H по реакции (3) с E_a = 28.6 и 19.7 ккал/моль, соответственно, а для распада C₂H₅O на те же продукты требуется E_a = 54.7 и 58.1 ккал/моль, соответственно (реакции 4 и 5). Изучены также сечения ППЭ, соответствующие реакциям изомеризации C₂H₅O в CH₂CH₂OH с E_a = 30.0 ккал/моль с последующим распадом на оксид этилена и атом водорода по реакции (6) с E_a = 60.2 ккал/моль.

Для изомеризации C₂H₅O в CH₃OCH₂ по реакции (1) найдено переходное состояние (TS1), структура которого представлена на рис.2. Были определены сечения ППЭ для реакций распада CH₃OCH₂ на метильный радикал и формальдегид – реакция (2), а также на оксид этилена и атом водорода – реакция (3). Локализованы и определены структуры переходных состояний (TS2 и TS3) этих реакций (см. рис.1). Рассчитаны также энергетические пути образования тех же продуктов в результате распада радикала C₂H₅O по реакциям 4 и 5 и соответствующие им переходные состояния TS4 и TS5 (см. рис.2).

На ППЭ системы C₂H₅O изучен также энергетический путь образования оксида этилена из CH₂CH₂OH по реакции (6).

В табл.1 приводятся значения E_a для реакций (1)–(6), рассчитанные для T = 298.15 К и P = 1 атм различными методами.

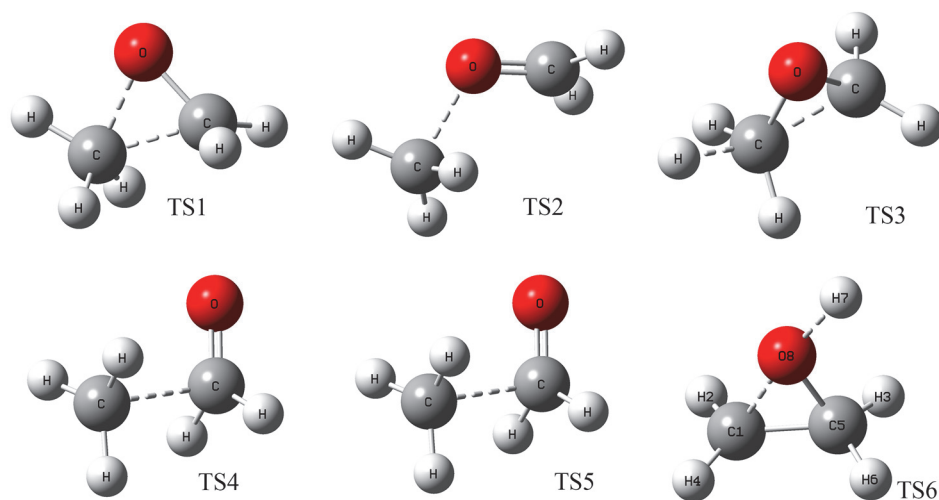


Рис.2. Структуры переходных состояний реакций (1)–(6), полученные методом M06-2X с применением базисного набора aug-cc-pVTZ, T = 298.15 К и P = 1 атм.

Табл.1. Энергии активации реакций (1)–(6), рассчитанные методами M062X, MP2(full) и CBS-QB3

Реакция	E_a , ккал/моль				
	M062X/ 6-311 + G(2d,p)	MP2-Full/ 6-311 + G(2d,p)	M062X/ aug-cc- pVTZ	MP2-Full/ aug-cc- pVTZ	CBS- QB3
$C_2H_5O \rightarrow CH_3OCH_2$	54.1	53.6	52.7	51.2	50.5
$CH_3OCH_2 \rightarrow CH_2O+CH_3$	28.2	36.1	28.6	37.7	26.0
$CH_3OCH_2 \rightarrow C_2H_4O+H$	20.1	21.9	19.7	21.0	16.2
$C_2H_5O \rightarrow CH_2O+CH_3$	56.4	54.2	54.7	51.1	52.2
$C_2H_5O \rightarrow C_2H_4O+H$	58.4	61.0	58.1	58.9	57.9
$CH_2CH_2OH \rightarrow C_2H_4O+H$	61.5	62.5	60.2	60.3	58.9

Анализ данных табл.1 указывает на то, что метод MP2-Full переоценивает E_a для распада метоксиметильного радикала на CH_2O и CH_3 приблизительно на 10 ккал/моль. Из рис.1 и данных табл.1 видно также, что для образования оксида этилена требуется больше энергии, чем для реакций, приводящих к образованию CH_2O (~30 ккал/моль).

Расчёты показали также, что энергии активации внутримолекулярных переходов атомов Н между атомами С–С в реакциях $CH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CHON$ должны быть порядка 50 ккал/моль, а между С–О в реакциях изомеризации C_2H_5O в CH_2CH_2OH и CH_3CHON – 30 ккал/моль. Для *anti-gauche* конформации радикалов CH_2CH_2OH и CH_3CHON требуется E_a – 1–3 ккал/моль, что хорошо согласуется с энергиями вращения функциональной группы вокруг молекулярной связи.

Определённые в результате расчётов относительные к изомеру *anti-CH₃CHON* энтальпии (ΔH) всех локализованных нами переходных состояний реакций, рассчитанные различными методами представлены в табл.2.

В реакциях, описывающих отрывы атомов Н, приводящие к образованию *anti*- и *gauche*- конформеров винилового спирта и ацетальдегида E_a должны быть порядка 30–40 ккал/моль, а к оксиду этилена – 60–70 ккал/моль, что говорит о большей вероятности образования альдегидов и спиртов.

Следует отметить, что методами B3LYP и CBS-QB3 не удалось локализовать переходные состояния (ПС) для реакций отрыва атома водорода от конформеров радикала CH_3CHON . Анализ данных таблицы указывает на то, что применённые методы в среднем одинаково оценивают энергетические параметры исследованных структур.

4. Заключение

Методами квантово-химических расчетов исследована поверхность потенциальной энергии этоксильного радикала. Показано, что методы B3LYP, M062X, MP2(full) и CBS-QB3 при расчете исследованной системы дают достаточно близкие результаты, что позволяет использовать наименее ресурсоемкие из них, в

Табл.2. Значения энтальпий локализованных переходных состояний относительно *anti*-CH₃CHOH, рассчитанные методами B3LYP, M062X, CBS-QB3 и MP2

Transition states of reactions	ΔH , kcal/mol						
	Calculation with the 6-311+G(2d,p) basis set			Calculation with the aug-cc-pVTZ basis set			CBS-QB3
	B3LYP	M06-2X	MP2-Full	B3LYP	M06-2X	MP2-Full	
CH ₃ OCH ₂ →C ₂ H ₅ O	60.6	62.2	67.2	60.6	61.8	66.1	60.6
<i>gauche</i> -C ₂ H ₄ OH→ <i>anti</i> -C ₂ H ₄ OH	8.6	8.0	7.8	8.8	8.1	7.6	8.1
C ₂ H ₅ O→ <i>gauche</i> -C ₂ H ₄ OH	37.2	39.1	43.0	37.5	39.1	42.3	38.0
C ₂ H ₅ O→ <i>anti</i> -CH ₃ CHOH	36.4	37.1	40.3	36.4	36.9	39.6	37.2
<i>gauche</i> -CH ₃ CHOH→ <i>gauche</i> -C ₂ H ₄ OH	45.1	45.4	47.5	44.8	45.1	45.8	46.0
<i>gauche</i> -CH ₃ CHOH→ <i>anti</i> -CH ₃ CHOH	3.1	2.7	3.1	3.1	2.6	3.0	3.0
<i>anti</i> -CH ₃ CHOH→ <i>anti</i> -C ₂ H ₄ OH	44.7	45.1	47.0	44.5	44.9	45.5	45.6
CH ₃ OCH ₂ →CH ₃ +CH ₂ O	34.6	41.0	50.3	35.0	41.2	51.9	38.9
<i>anti</i> -C ₂ H ₄ OH→C ₂ H ₄ +OH	30.0	35.8	43.0	30.5	36.4	44.7	33.8
<i>gauche</i> -C ₂ H ₄ OH→ <i>gauche</i> -CH ₂ CHOH+H	39.9	41.0	44.5	39.7	40.9	44.2	39.3
<i>anti</i> -C ₂ H ₄ OH→C ₂ H ₄ O+H	67.1	69.3	70.0	66.5	68.1	67.7	66.8
<i>anti</i> -C ₂ H ₄ OH→ <i>anti</i> -CH ₂ CHOH+H	40.3	41.5	45.1	40.0	41.3	44.9	39.4
C ₂ H ₅ O→C ₂ H ₄ O+H	64.8	64.5	67.8	64.4	63.8	66.0	62.2
C ₂ H ₅ O→CH ₃ CHO+H	30.4	32.2	36.5	31.1	32.8	37.6	30.1
<i>gauche</i> -CH ₃ CHOH→ <i>g</i> -CH ₂ CHOH+H	—	37.7	40.7	—	37.5	40.5	—
<i>anti</i> -CH ₃ CHOH→ <i>anti</i> -CH ₂ CHOH+H	—	39.0	42.0	—	38.9	41.9	—
<i>gauche</i> -CH ₃ CHOH→CH ₃ CHO+H	32.3	36.3	41.0	32.7	36.3	41.5	34.6
<i>anti</i> -CH ₂ CH ₂ OH→CH ₂ CH+H ₂ O	33.7	80.3	80.0	76.7	80.1	79.0	81.3
<i>anti</i> -CH ₃ CHOH→CH ₂ CH+H ₂ O	73.1	74.8	74.4	72.9	74.4	73.0	76.5
CH ₃ OCH ₂ →C ₂ H ₄ O+H	72.5	71.3	75.2	72.0	70.6	73.1	70.8
C ₂ H ₅ O→CH ₃ +CH ₂ O	24.5	28.3	34.5	25.0	28.8	36.0	26.2

частности M062X. Определены энергетические пути образования, изомеризации и распада различных конформеров. Наряду с *gauche*- и *anti*- конформерами радикалов C₂H₄OH и CH₃CHOH на поверхности потенциальной энергии радикала C₂H₅O локализован также более стабильный по отношению к C₂H₅O ($\Delta H=0.6$ ккал/моль) метоксиметильный радикал CH₃OCH₂. Рассчитаны энергетические

параметры реакций распада CH_3OCH_2 на метильный радикал и формальдегид, а также на оксид этилена и атом водорода. Рассчитаны энергии активации этих реакций. На исследованной ППЭ этоксильного радикала определены энергетические пути и переходные состояния для реакций, приводящих к образованию винилового спирта, оксида этилена, ацетальдегида и формальдегида.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. N.M. Pogosyan, M.Dj. Pogosyan, S.D. Arsentiev, L.A. Tavadyan, L.N. Strekova, V.S. Arutyunov. *Petroleum Chemistry*, **60**, 316 (2020).
2. A.A. Mantashyan, L.A. Khachatryan, O.M. Niazryan, S.D. Arsentev. *Combust. and Flame.*, **43**, 221 (1981).
3. R.R. Grigoryan, S.D. Arsentev. *Petroleum Chemistry*, **60**, 187 (2020).
4. A.E. Williams, N.I. Hammer, G.S. Tschumper. *J. Chem. Phys.*, **155**, 114306 (2021).
5. X. Wang, L. Ye, X. Zhang, Z. Zhang, J. Yang, L. Zhao. *Combust. Flame*, **250**, 112634 (2023).
6. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 16, (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016).
7. G.Yu. Kolchina, I.I. Khasanov, E.A. Loginova, O.Yu. Poletaeva, A.Yu. Bakhtina. *Oil and Gas Chemistry*. **4**, 10 (2018).
8. R. Dennington, T.A. Keith, & J.M. Millam. *GaussView*, Version 6.1. Semichem Inc., Shawnee Mission KS. (2016).
9. A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
10. Y. Zhao and D.G. Truhlar. *Theor. Chem. Account.* **120**, 215 (2008).
11. J.A. Montgomery Jr, M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Petersson. *J. Chem. Phys.*, **110**, 2822 (1999).
12. J.A. Montgomery Jr, M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Petersson. *J. Chem. Phys.*, **112**, 6532 (2000).
13. M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch. *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 503 (1988).
14. A.H. Davtyan, Z.H. Manukyan, S.D. Arsentev, L.A. Tavadyan, V.S. Arutyunov. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **18**, 461 (2024).
15. H.A. Harutyunyan, S.D. Arsentev, A.H. Davtyan. *J. Contemp. Phys.*, **60**, 290 (2025).

16. C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, M.J. Frisch. J. Comp. Chem., **17**, 49 (1996).
17. C. Peng, H.B. Schlegel. Israel J. Chem., **33**, 449 (1993).

ԷԹՈՔՍԻԼԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ԵՎ ԴՐԱ ԿՈՆՖՈՐՄԵՐՆԵՐԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ
ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

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

Քվանտաքիմիայի հաշվարկային մեթոդներով ուսումնասիրվել են էթոքսիլային ռադիկալի և դրա կոնֆորմերների հնարավոր ռեակցիաների էներգետիկ ուղիները: Ցուցադրվել է, որ C_2H_5O ընդհանուր բանաձևով ռադիկալի իզոմերների գոյությունը հնարավոր է: Այս դեպքում համակարգի ՊԷՄ-ի վրա գլոբալ նվազագույն էներգիան հանդիսանում է *anti*- CH_3CHOH ռադիկալի ընդհանուր էներգիան: Հաշվարկների միջոցով հայտնաբերվել են անցումային վիճակները այն ռեակցիաների համար, որոնք բերում են վինիլային սպիրտի, էթիլենի օքսիդի, ացետալդեհիդի առաջացմանը և որոշվել են դրանց թերմոքիմիական պարամետրերը:

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE POTENTIAL ENERGY SURFACE OF THE ETHOXYL RADICAL AND ITS CONFORMERS

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

The energy pathways of possible reactions of the ethoxyl radical and its conformers were studied using computational methods of quantum chemistry. It was shown that isomers of the radical with the general formula C_2H_5O may exist. In this case, the global energy minimum of the system is the total energy of the *anti*- CH_3CHOH radical. Transition states for reactions leading to the formation of vinyl alcohol, ethylene oxide, and acetaldehyde were found by calculation and their thermochemical parameters were determined.