

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕХОДОВ АТОМА ВОДОРОДА
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАДИКАЛОВ
НО₂ И СН₃О₂ С ЭТИЛЕНОМ**

М.А. ЭВИНЯН¹, А.Г. ДАВТЯН^{1*}, Р.Ю. ЧИЛИНГАРЯН²,
А.С. АБРААМЯН², С.Д. АРСЕНТЬЕВ¹

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Армении, Ереван, Армения

²Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: aramdav@ichph.sci.am

(Поступила в редакцию 5 ноября 2025 г.)

Вычислительными методами квантовой химии изучены реакции межмолекулярных переходов атомов водорода в реакционных системах C₂H₄+НО₂ и C₂H₄+СН₃О₂. Рассчитаны энтальпии этих реакций, найдены переходные состояния и определены потенциальные барьеры реакций. Установлено, что для отрыва атома Н от этилена в системах C₂H₄+НО₂ и C₂H₄+СН₃О₂ необходима одинаковая энергия активации 27.6 ккал/моль, а энтальпии этих реакций равны соответственно 23.8 и 24.7 ккал/моль. Показано, что при этом образуются пред- и пост-реакционные Ван-дер-Ваальсовы комплексы и определены их структуры. Для реакций отрыва атома Н этиленом от НО₂ и СН₃О₂ определены энтальпии 6.7 и 36.1 ккал/моль, соответственно.

1. Введение

Применение квантово-химических методов позволяет вычислять термодинамические и структурные параметры химических систем без проведения сложных экспериментов. При этом возможно получить информацию не только о свойствах молекул и оптимальных энергетических путях их превращений, но и определять структуры и термодинамические параметры метастабильных, не наблюдаемых в экспериментах комплексных состояний молекулярных структур.

Теоретические исследования взаимодействия радикалов НО₂ с этиленом квантово-химическими методами теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT) и *ab initio* проведены в работах [1, 2]. Однако в литературе отсутствуют исследования механизмов взаимодействия простейшего непредельного углеводорода – этилена с более сложными пероксидными радикалами, в частности с метилпероксидным радикалом СН₃О₂.

Известно, что определяющую роль в процессах окисления метана, этана, пропана, бутана, этилена, пропилена играют алкилпероксидные радикалы RO₂, которые в больших концентрациях образуются в окислительных превращениях олефиновых и простейших парафиновых углеводородов [3, 4]. Исследование путей взаимодействия радикалов RO₂ с этиленом представляется важным в связи с необходимостью выявления каналов образования радикалов C₂H₃ и C₂H₅, которые участвуют в процессах окислительного превращения углеводородов.

Реакции этих радикалов играют существенную роль при крекинге, воспламенении, технологическом горении, взрывах газов, содержащих углеводороды, что отражено в известных механизмах окисления, включающих более 11000 элементарных стадий [5]. С другой стороны, изучение механизмов и альтернативных путей получения кислородсодержащих соединений, таких как спирты, альдегиды и оксиды олефинов, имеет большое практическое значение. В частности, изучение реакций пероксидных радикалов в процессах окисления олефиновых углеводородов [3] позволило предложить новый, высокоэффективный способ получения промышленно важного продукта – оксида этилена [4].

В настоящей работе поставлена задача с применением квантово-химических методов определить энергетически минимальные пути межмолекулярных переходов атомов водорода в системах $C_2H_4+HO_2$ и $C_2H_4+CH_3O_2$, приводящих к образованию радикалов C_2H_3 и C_2H_5 , и провести сравнительный анализ этих путей.

2. Вычислительные методы

При расчётах молекулярных структур в реакционных системах $C_2H_4+HO_2$ и $C_2H_4+CH_3O_2$ применялись методы DFT-M062X [6], *ab initio* MP2 [7] и высокоточный композитный метод CBS-QB3 [8, 9]. Чтобы убедиться в корректности полученных профилей исследуемых реакций, расчёты проводились разными методами с применением различных наборов базисных функций: 6-311+G(2d,p) и aug-cc-pVTZ. Начальный поиск и локализация стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии исследуемых систем проводился с применением метода M062X, далее термохимические параметры всех локализованных экстремумов были пересчитаны методами CBS-QB3 и MP2. Ранее подобная методика расчетов использовалась авторами [10, 11].

Расчеты проводились с помощью программы Gaussian 16 [12] для $T = 298.15$ К и $P = 1$ атм, а для визуализации молекулярных структур использовалась программа Gauss View 6.1 [13].

С целью поиска переходных состояний применяли методы Берни и STQN [14, 15]. Анализ рассчитанных частот гармонических колебаний позволял подтверждать наличие переходного состояния в локализованных стационарных точках.

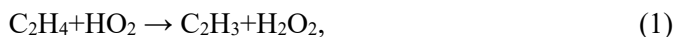
В ряде случаев для установления соответствия реагентов и продуктов переходному состоянию использовали процедуру расчета внутренней координаты реакции (intrinsic reaction coordinate – IRC), заложенную в программу Gaussian 16 [12].

3. Результаты и их обсуждение

В реакционных системах $C_2H_4+HO_2$ и $C_2H_4+CH_3O_2$ можно рассматривать три основных канала протекания процессов взаимодействия этилена с пероксидными радикалами RO_2 (HO_2 и CH_3O_2): межмолекулярные переходы атома Н и образование радикалов C_2H_3 и C_2H_5 ; присоединение RO_2 к этилену C_2H_4 с образованием радикального аддукта C_2H_4OOR ; присоединение радикалов RO_2 к атомам углерода этилена с образованием более сложных пероксидных радикалов $RC_2H_4O_2$. Взаимодействие атомов кислорода, входящих в состав RO_2 , с этиленом в данной работе не обсуждается, так как эти процессы подробно обсуждались в работах [3, 4].

В настоящей работе основное внимание было уделено межмолекулярным переходам атома Н от этилена к гидропероксидному радикалу HO_2 (реакция (1)), приводящим к образованию винильного радикала C_2H_3 и пероксида водорода

H₂O₂, а также отрыву атома Н этиленом с образованием этильного радикала C₂H₅ и молекулярного кислорода O₂ (реакция (1a)). Аналогично исследовалось взаимодействие метилпероксидного радикала с этиленом, приводящее к радикалу C₂H₃ и метилгидропероксиду CH₃OOH (реакция (2)), или образованию этильного (C₂H₅) радикала и формилокси-метильного бирадикала CH₂OO (реакция (2a)):



Рассмотрена возможность протекания реакций (1a) и (2a) в два этапа через образование промежуточных пероксидных радикалов RC₂H₄O₂ в реакциях (3) и (4) с последующим отрывом молекулярного кислорода по реакции (3a) и распадом на C₂H₅ и CH₂OO по реакции (4a), соответственно:



С применением метода M062X изучены сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) систем C₂H₄+HO₂ и C₂H₄+CH₃O₂, соответствующие реакциям (1)–(4a). Оптимизированы структуры и рассчитаны геометрические параметры реагентов и продуктов всех указанных реакций, а также локализованных переходных состояний (ПС) для реакций (1) и (2). Рассчитаны также энергетические параметры (полные энергии и энтальпии) всех локализованных экстремумов ППЭ систем C₂H₄+HO₂ и C₂H₄+CH₃O₂. Все полученные молекулярные структуры пересчитаны методами MP2 и CBS-QB3.

По результатам расчётов построены диаграммы относительных полных энергий ($E_{el} + E_{thermal}$) локализованных экстремумов в системах C₂H₄+HO₂ и C₂H₄+CH₃O₂ (рис.1), представляющие энергетику исследованных реакций. Значения полных энергий, полученные методом MP2 с набором базисных функций aug-cc-pVTZ, указаны относительно полных энергий реагентов C₂H₄+HO₂ и C₂H₄+CH₃O₂.

На энергетических путях реакций (1) и (2) (см. рис.1) локализованы минимумы, соответствующие пред- и пост-реакционным Ван-дер-Ваальсовым комплексам [C₂H₄·HO₂] – CR1, [C₂H₃·H₂O₂] – CP1, [C₂H₄·CH₃O₂] – CR₂, [C₂H₃·CH₃OOH] – CP2, и переходные состояния TS1 и TS2, структуры которых приведены на рис.2.

Расчёты показали (рис.1), что реакции (1) и (2) имеют одинаковые энергии активации E_{ac} , равные 27.6 ккал/моль. Здесь и далее в тексте при обсуждении результатов приводятся данные, полученные методом MP2 с набором базисных функций aug-cc-pVTZ.

Расчёты показали, что энтальпии ΔH реакций (1) и (2) приблизительно одинаковы и равны соответственно 23.8 и 24.7 ккал/моль. (табл.1 и табл.2).

Анализ данных табл.1 указывает на то, в результате расчётов всеми применёнными методами, пред- и пост-реакционные комплексы реакции (1)

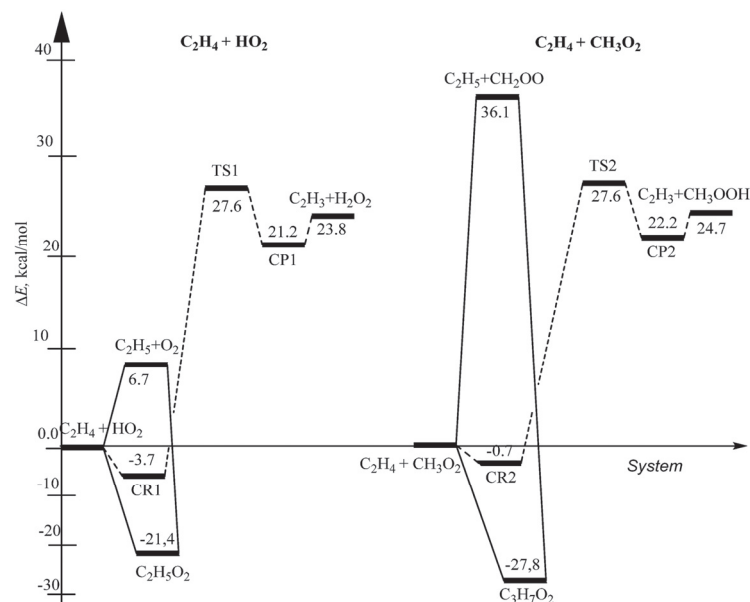


Рис.1. Относительные энергии локализованных стационарных точек ППЭ систем $C_2H_4+HO_2$ и $C_2H_4+CH_3O_2$, рассчитанные методом MP2 с набором базисных функций aug-cc-pVTZ.

имеют приблизительно одинаковые энтальпии образования $\sim(-4)$ ккал/моль для CR1 и ~ 20 ккал/моль для CP1. Аналогично для реакции (2) (см. табл.2) получены значения $\sim(-1)$ ккал/моль для CR2 и ~ 21 ккал/моль для CP2.

Образующиеся по экзотермическим реакциям (3) и (4) промежуточные пероксидные радикалы $C_2H_5O_2$ и $C_3H_7O_2$ имеют относительные энтальпии равные -22.0 и -28.4 ккал/моль, соответственно. Однако, сравнивая данные табл.1 и табл.2 можно сделать вывод, что энтальпии реакций отрыва этиленом атома H от HO_2 на ~ 30 ккал/моль меньше, чем от CH_3O_2 , очевидно из-за большой энергии образовавшегося продукта CH_2OO , который является бирадикалом.

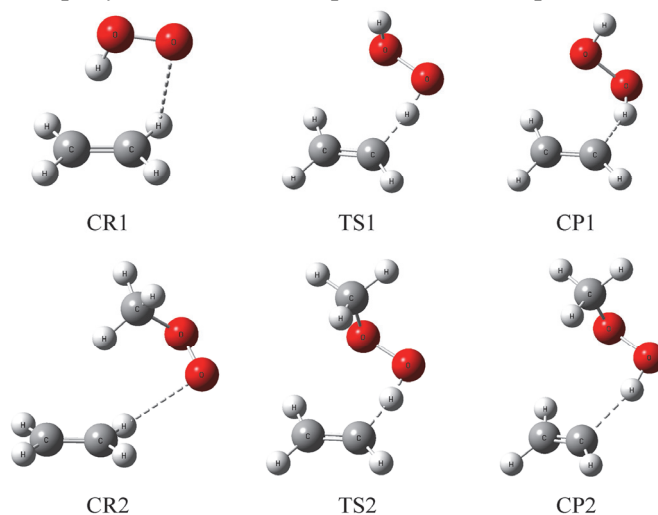


Рис.2. Структуры пред- и пост-реакционных Ван-дер-Ваальсовых комплексов и переходных состояний реакций (1) и (2), полученные методом M06-2X с применением базисного набора aug-cc-pVTZ. $T = 298.15$ K и $P = 1$ атм.

Табл.1. Значения энтальпий комплексов, ПС и продуктов относительно реагентов реакции (1), рассчитанные методами M062X, MP2 и CBS-QB3

Система	ΔH , ккал/моль				
	M062X*	MP2*	M062X**	MP2**	CBS-QB3
C ₂ H ₄ +HO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
[C ₂ H ₄ ·HO ₂]	-4.7	-3.9	-4.4	-4.3	-4.3
TS1	22.4	28.6	22.1	27.1	21.8
[C ₂ H ₃ ·H ₂ O ₂]	20.4	21.8	19.8	20.6	20.1
C ₂ H ₃ +H ₂ O ₂	23.8	24.6	23.0	23.8	22.9
C ₂ H ₅ +O ₂	10.7	4.1	11.2	6.7	13.9
C ₂ H ₅ O ₂	-23.5	-21.1	-23.2	-22.0	-21.6

*Расчет в базисе 6-311 + G(2d,p),

**Расчет в базисе aug-cc-pVTZ

Табл.2. Значения энтальпий комплексов, ПС и продуктов относительно реагентов реакции (2), рассчитанные методами M062X, CBS-QB3 и MP2

Система	ΔH , ккал/моль				
	M062X*	MP2*	M062X**	MP2**	CBS-QB3
C ₂ H ₄ +CH ₃ O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
[C ₂ H ₄ ·CH ₃ O ₂]	-1.5	-0.9	-1.2	-1.3	-0.9
TS2	23.3	28.5	23.0	27.0	22.6
[C ₂ H ₃ ·CH ₃ OOH]	21.2	22.7	20.7	21.4	21.4
C ₂ H ₃ +CH ₃ OOH	25.4	25.4	24.6	24.7	24.4
C ₂ H ₅ +CH ₂ OO	43.1	36.8	42.4	36.1	38.8
C ₃ H ₇ O ₂	-27.3	-27.3	-26.7	-28.4	-25.9

*Расчет в базисе 6-311 + G(2d,p),

**Расчет в базисе aug-cc-pVTZ

4. Заключение

Методами квантово-химических расчетов исследована поверхность потенциальной энергии систем, соответствующая взаимодействию гидропероксидного и метилпероксидного радикалов с этиленом. Показано, что методы M062X, MP2 и CBS-QB3 при расчете исследованной системы дают достаточно близкие результаты, что позволяет использовать наименее ресурсоемкие из них, в частности M062X. Наряду с переходными состояниями

на поверхности потенциальной энергии систем $C_2H_4+HO_2$ и $C_2H_4+CH_3O_2$ обнаружены пред- и пост-реакционные Ван-дер-Ваальсовы комплексы. Рассчитаны энергетические параметры реакций отрыва атома Н от этилена пероксидными радикалами HO_2 и CH_3O_2 . Рассчитаны энергии активации этих реакций, и для реакций отрыва атома Н этиленом рассчитаны энтальпии.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Skancke, P.N. Skancke. *J. Mol. Struct.*, **207**, 201 (1990).
2. J.J. Guo, J.Q. Xu, Z.R. Li, N.X. Tan, X.Y. Li. *J. Phys. Chem. A*, **119**, 3161 (2015).
3. A.A. Mantashyan, L.A. Khachatryan, O.M. Niazyan, S.D. Arsenyev. *Combust. and Flame*, **43**, 221 (1981).
4. R.R. Grigoryan, S.D. Arsenyev. *Petroleum Chemistry*, **60**, 187 (2020).
5. <https://universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads> .
6. Y. Zhao, D. G. Truhlar. *Theor. Chem. Account.*, **120**, 215 (2008).
7. M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch. *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 503 (1988).
8. J.A. Montgomery Jr., M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Petersson. *J. Chem. Phys.*, **110**, 2822 (1999).
9. J.A. Montgomery Jr., M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Petersson. *J. Chem. Phys.*, **112**, 6532 (2000).
10. A.H. Davtyan, Z.H. Manukyan, S.D. Arsenyev, L.A. Tavadyan, V.S. Arutyunov. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **18**, 461 (2024).
11. H.A. Harutyunyan, S.D. Arsenyev, A.H. Davtyan. *J. Contemporary Physics*, **60**, 181 (2025).
12. 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)).
13. R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam. *GaussView*, Version 6.1. Semichem Inc., Shawnee Mission KS. (2016).
14. C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, M.J. Frisch. *J. Comp. Chem.*, **17**, 49 (1996).
15. C. Peng, H.B. Schlegel. *Israel J. Chem.*, **33**, 449 (1993).

ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԵՏ HO₂ ԵՎ CH₃O₂ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ
ԶՐԱԾՆԻ ԱՏՈՄԻ ՄԻՋՍՈՂԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԱՆՑՈՒՄՆԵՐԻ ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մ.Ա. ԷՎԻՆՅԱՆ, Ա.Հ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ռ.Յ. ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ,
Ա.Ս. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Ս.Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ

Քվանտային քիմիայի հաշվարկային մեթոդներով ուսումնասիրվել են ջրածնի ատոմների միջմոլեկուլային անցումների ռեակցիաները C₂H₄+HO₂ և C₂H₄+CH₃O₂ ռեակցիոն համակարգերում: Հաշվարկվել են այս ռեակցիաների էնթալպիաները, տեղայնացվել են անցումային վիճակները և որոշվել են ռեակցիաների պոտենցիալ բարիերները: Հաստատվել է, որ C₂H₄+HO₂ և C₂H₄+CH₃O₂ համակարգերում H ատոմի անջատման համար անհրաժեշտ է նույն ակտիվացման էներգիան՝ 27.6 կկալ/մոլ, իսկ էնթալպիաները կազմում են համապատասխանաբար 23.8 և 24.7 կկալ/մոլ: Ցույց է տրվել, որ այս ռեակցիաներում առաջանում են Վան Դեր Վալսյան նախա- և հետ- կոմպլեքսներ և որոշվել են նրանց կառուցվածքները: Էթիլենի միջոցով HO₂ և CH₃O₂ ռադիկալներից H ատոմի անջատման ռեակցիաների էնթալպիաների համար որոշվել են համապատասխանաբար 6.7 և 36.1 կկալ/մոլ արժեքներ:

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF INTERMOLECULAR TRANSITIONS
OF THE HYDROGEN ATOM DURING THE INTERACTION
OF HO₂ AND CH₃O₂ RADICALS WITH ETHYLENE

M.A. EVINYAN, A.H. DAVTYAN, R.YU. CHILINGARYAN,
A.S. ABRAHAMYAN, S.D. ARSENTEV

Computational methods of quantum chemistry were used to study the reactions of intermolecular transitions of hydrogen atoms in the reaction systems C₂H₄+HO₂ and C₂H₄+CH₃O₂. The enthalpies of these reactions were calculated, transition states were found, and potential barriers of the reactions were determined. It was established that the abstraction of an H atom from ethylene in the systems C₂H₄+HO₂ and C₂H₄+CH₃O₂ requires the same activation energy of 27.6 kcal/mol, while the enthalpies of these reactions are 23.8 and 24.7 kcal/mol, respectively. It was shown that pre- and post-reaction Van der Waals complexes are formed in this case, and their structures were determined. The enthalpies of 6.7 and 36.1 kcal/mol were determined for the reactions of H atom abstraction by ethylene from HO₂ and CH₃O₂, respectively.