

**ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИОНАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМА КИСЛОРОДА С ЭТИЛЕНОМ**

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

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

^бФакультет химико-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 атома кислорода с этиленом. Найдены основные переходные состояния реакций, ведущих к образованию оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта, а также их превращений. Найдено, что метод M06-2X адекватно описывает стационарные точки ППЭ и может быть применён к подобным реакциям сложных соединений.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 22.

Исследование процессов окисления ненасыщенных углеводородов имеет большое практическое значение с точки зрения получения ценных кислородсодержащих соединений, таких, как оксиды олефинов, альдегиды и спирты [1-5]. В связи с этим представляется важным иметь информацию об элементарных реакциях, протекающих в этих процессах.

Одной из простейших реакций в этом ряду является взаимодействие атома кислорода с этиленом. [6, 7]. Реакция присоединения атома О к двойной $C=C$ связи привлекает особое внимание как теоретиков, так и экспериментаторов, поскольку играет важную роль в атмосферной химии, в процессах окисления и горения углеводородов [8-11]. С фундаментальной точки зрения эта реакция может рассматриваться как модель полиатомной неадиабатической многоканальной реакции, которая протекает на мультиплетной поверхности потенциальной энергии

(ППЭ), определяемой наличием разных спиновых состояний. Относительная простота системы позволяет использовать наиболее точные методы и "тяжелое" программное обеспечение, позволяющее получать достоверные результаты, в то время как изучение более сложных систем требует намного более значительных расходов компьютерных ресурсов и времени.

Известно, что различные, применяемые в квантово-химических расчётах, методы имеют специфические недостатки, ограничивающие их применение. Поэтому при выборе метода расчета следует учитывать характер конкретной задачи.

Наибольшей популярностью пользуется гибридный метод Beck3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) теории функционала плотности (DFT), который, в основном, хорошо описывает процессы, включающие широкий спектр химических превращений. Одним из недостатков этого метода является то, что он не учитывает дисперсионные взаимодействия, важные для правильного описания механизмов газофазных реакций сопряженных соединений. Часто в результате расчетов выявляется недооценка величин барьеров реакций, энергетических параметров реакций изомеризации углеводородов, неточное описание процессов, в которых существенную роль играют эффекты, связанные с Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием.

Будучи простейшей системой, взаимодействие $O + C_2H_4$ многократно изучено различными методами [8, 11]. Примечательно, что в более современных расчетах именно метод B3LYP использован при изучении радикальных реакций присоединения, зачастую для первоначального скрининга ППЭ и определения геометрий стационарных точек. Однако некоторые точки, в частности "ранние" переходные состояния (ПС), не были корректно локализованы данным методом (см. например, [8]). Таким образом, наряду с необходимостью более детального изучения элементарной реакции этилена с атомарным кислородом, возникает также необходимость тестирования более строгих и вместе с тем доступных для сложных химических соединений методов. Для этой цели нами выбран метод M06-2X, разработанный специально для кинетических исследований. Для верификации и уточнения энергетических параметров выбран композитный метод CBS-QB3, включающий *ab initio* метод более высокого уровня – CCSD(T), который считается одним из наиболее корректных методов исследования радикальных процессов [12, 13].

Многоуровневый метод CBS-QB3 из семейства композитных методов CBS (Complete Basis Set) использует полный набор базисных функций и позволяет получать более точные результаты, в частности, для реакций с переходом атомов водорода, в отличие от относительно простых методов DFT, приводящих к артефактному отрицательному значению энергетических барьеров реакций с переносом атомов H [14].

Расчетная схема CBS-QB3 включает B3LYP/CBSB7 метод для определения геометрий и частот колебаний экстремумов. Используемый в этих расчетах базис CBSB7 эквивалентен базисному набору попловского типа 6-311G(2d,d,p), который включает 2d-функции на элементах второго периода периодической таблицы, d-поляризационные функции на элементах первого периода и дополнительные p-поляризационные функции на атомах H. В настоящее время этот метод является одним из наиболее достоверных методов исследования механизмов сложных радикальных реакций [15, 16].

Для расчетов термохимии, термохимической кинетики, слабых межмолекулярных взаимодействий и возбужденных состояний в работах [17, 18] был предложен новый комплекс гибридных функционалов более высокого уровня – M06, основанный на усовершенствованном обобщенном градиентном приближении (generalized gradient approximation – GGA). Это семейство включает функционалы M06, M06-L, M06-2X и M06-HF с различными долями обменной части функционала плотности в каждом и, как следствие этого, различные преимущества в применении. Для исследования термохимии и нековалентного взаимодействия наиболее эффективным и часто используемым является функционал M06-2X.

Методы расчета

Для изучения различных профилей ППЭ системы $O + C_2H_4$ была применена теория функционала плотности и последовательность *ab initio* расчетов. Поиск и локализация экстремумов ППЭ (локальных минимумов и переходных состояний) проводились посредством гибридного метода M06-2X в сочетании с расширенным набором базисных функций 6-311+G(2d,p). Основываясь на полученных геометрических параметрах с целью получения более точных значений для энергетических параметров, найденные экстремумы были пересчитаны методом CBS-QB3. Использование полного базисного предела в CBS-QB3 и базисного набора 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. Для сравнения проведены также расчеты в рамках традиционного метода B3LYP.

С целью верификации переходного состояния были проанализированы также колебательные моды атомов в полученной структуре – наличие одной мнимой частоты свидетельствует о том, что данная структура является переходным состоянием вдоль данного колебания.

Все расчеты методами B3LYP, CBS-QB3 и M06-2X проводились с помощью программных комплексов Gaussian [19, 20]. Минимумы и ПС локализованы по методу STQN [21, 22]. 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, CBS-QB3 и M06-2X относительные энтальпии и энергии Гиббса приведены в таблице. Все энергетические параметры рассчитаны при $T = 298.15 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм.}$ При взаимодействии атома кислорода с этиленом возможны два основных пути реакции – отрыв атома водорода от молекулы этилена $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH}$ и присоединение кислорода к двойной связи этилена.

Вследствие большой энергии связи C-H в молекуле этилена (110.7 ккал/моль) отрыв атома водорода требует преодоления энергетического барьера, локализованного значительно выше энергии входного канала реакции (на $\sim 10\text{--}12 \text{ ккал/моль}$ [8]) и, следовательно, он не играет существенной роли при умеренных и низких температурах. Поэтому в настоящей работе основное внимание уделено ППЭ реакции присоединения и дальнейших превращений основных продуктов.

Присоединение триплетного атома кислорода к этилену происходит без активационного барьера и приводит к образованию бирадикала $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в возбужденном триплетном состоянии. Согласно [8, 11], этот бирадикал, вследствие межсистемного пересечения (intersystem crossing – ISC) ППЭ, из триплетного состояния может переходить в синглетное (выигрыш энергии составляет 1.9 ккал/моль). Поскольку триплетная ППЭ соответствует возбужденным состояниям, а синглетная – продуктам в основном состоянии, то нами исследовалась ППЭ, определяющая превращения бирадикала $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, находящегося в синглетном состоянии. Этот радикал может изомеризоваться в ацетальдегид, оксид этилена и виниловый спирт. Такие реакции протекают без активационного барьера, с образованием частиц, обладающих избыточной энергией, что может приводить к их дальнейшему превращению.

Диаграмма сечений ППЭ синглетного состояния системы $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$, отражающая наличие различных продуктов в данной системе, приведена на рис. 1.

Таблица.

Характеристические параметры ППЭ системы $O + C_2H_4$ ¹⁾

Система	ΔH ²⁾ , ккал/моль			ΔG ³⁾ , ккал/моль			ν_1 ⁴⁾ , cm^{-1}		
	B3LYP ⁵⁾	M06-2X ⁶⁾	CBS-QB3	B3LYP ⁵⁾	M06-2X ⁶⁾	CBS-QB3	B3LYP ⁵⁾	M062X ⁶⁾	CBS-QB3
$O + C_2H_4$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
$^{(3)}CH_2CH_2O$	-31.3	-27.9	-25.2	-24.5	-21.0	-18.4			
CH_3CHO	-112.3	-111.7	-112.8	-104.5	-103.9	-105.0			
<i>cis</i> - C_2H_3OH	-96.6	-102.3	-102.4	-88.3	-94.0	-94.1			
<i>trans</i> - C_2H_3OH	-94.5	-101.0	-101.3	-86.6	-93.1	-93.3			
C_2H_4O	-84.1	-86.7	-86.1	-75.3	-77.9	-77.4			
$CHCH_2OH$	-12.5	-17.4	-18.6	-4.3	-9.1	-10.5			
<i>cis</i> - CH_3OCH	-40.6	-40.7	-41.1	-32.8	-32.9	-33.3			
<i>trans</i> - CH_3OCH	-43.8	-45.0	-45.0	-36.0	-37.2	-37.2			
TS1	-43.3	-45.9	-45.4	-34.7	-37.4	-36.9	-2199.72	-2197.57	-2181.09
TS2	-91.7	-98.4	-98.8	-83.2	-89.9	-90.3	-426.63	-377.47	-440.25
TS3	-19.3	-13.6	-31.1	-10.9	-5.2	-22.8	-732.87	-848.25	-741.13
TS4	-0.2	-3.4	-4.5	8.3	5.2	4.0	-873.66	-962.53	-878.53
TS5	-10.5	-14.3	-15.6	-1.9	-5.6	-7.0	-1083.16	-1115.68	-1179.80
TS6	-6.4	-11.1	-9.9	2.3	-2.6	-1.4	-684.40	-377.16	-616.71
TS7	-15.3	-15.8	-15.2	-7.6	-8.0	-7.5	-1006.58	-1004.07	-1029.07
$CH_2 + CH_2O$	8.0	6.8	2.5	5.0	3.8	-0.5			
$CH_2CHO + H$	-19.9	-17.7	-17.5	-20.1	-17.8	-17.7			
$CH_3CO + H$	-24.4	-23.4	-23.0	-25.3	-24.4	-23.9			
$CH_3 + CHO$	-29.6	-26.5	-27.5	-34.1	-31.0	-32.0			

1) Энергетические параметры рассчитаны при $T = 298.15\text{ K}$ и $P = 1\text{ атм}$; 2) Относительные к $O + C_2H_4$ величины энтальпий; 3) Относительные к $O + C_2H_4$ величины энергии Гиббса; 4) Мнимые частоты, являющиеся характеристиками переходных состояний; 5) В базисе 6-31G(d); 6) В расширенном базисе 6-311+G(2d,p).

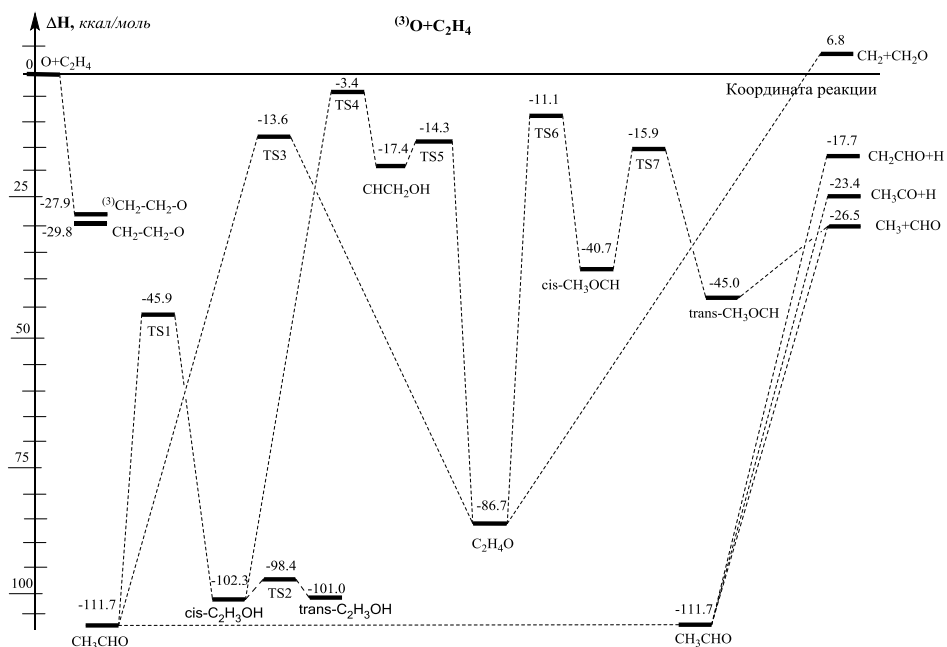
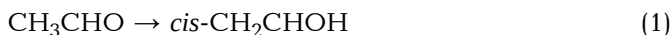


Рис. 1. Относительные энthalпии стационарных точек на синглетной ППЭ системы O(³P) + C₂H₄, рассчитанные методом M06-2X/6-311+G(2d,p).

Энергетический барьер изомеризации ацетальдегида в *cis*-C₂H₃OH, рассчитанный методом M06-2X/6-311 + G(2d,p), составляет 65.8 ккал/моль (реакция 1). А энергия ПС (TS1) реакции CH₃CHO → *cis*-C₂H₃OH — на 45.9 ккал/моль ниже, чем энергия входного канала. Энергия активации изомеризации *cis*-C₂H₃OH в *trans*-C₂H₃OH через переходное состояние TS2 равна 3.9 ккал/моль (реакция 2).



Ацетальдегид также может изомеризоваться в оксид этилена с энергетическим барьером ΔH[#] = 98.1 ккал/моль (реакция 3), а энергия ПС TS3 равна -13.6 ккал/моль.



Оксид этилена также может образоваться из винилового спирта через образование промежуточного продукта CHCH₂OH (рис. 2a). Энергия переходного состояния образования этого продукта из *cis*-CH₂CHONH (реакция 4) составляет -3.4 ккал/моль, а изомеризации в C₂H₄O (реакция 5) — -14.3 ккал/моль относительно ВК.





Найден также путь изомеризации оксида этилена в другой промежуточный продукт — *cis*-CH₃OCH (рис. 2б), через переходное состояние TS6 (реакция 6) с $\Delta H^\ddagger = 75.6$ ккал/моль, который имеет и *trans*-изомер (рис. 1в).



Как видно из приведенных в таблице данных, в большинстве случаев для энергий и энергетических барьеров существует хорошее (1-2 ккал/моль) совпадение результатов расчетов, полученных методами M06-2X и CBS-QB3. Исключение составляют только энергии, рассчитанные методом CBS-QB3 для переходного состояния реакции 3. Значительно большие отклонения, как и следовало ожидать, наблюдаются в случае более простого метода B3LYP.

Следует обратить внимание на необычность продуктов CHCH₂OH, *cis*-CH₃OCH и *trans*-CH₃OCH, структурные формулы которых показаны на рис. 2. Примечательно, что атомы углерода в этих продуктах находятся в разных валентных состояниях.

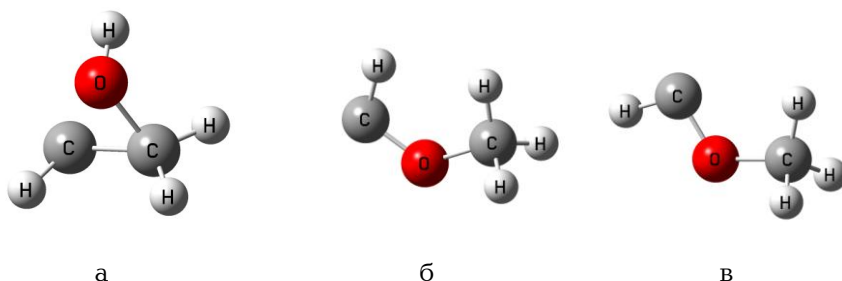


Рис. 2. Пространственная структура промежуточных соединений: а) CHCH₂OH, б) *cis*-CH₃OCH, в) *trans*-CH₃OCH.

Исследование ППЭ системы O + C₂H₄ показало также наличие таких продуктов распада, как CH₂ + CH₂O, CH₂CHO + H, CH₃CO + H и CH₃ + CHO. На рис. 1 указаны также каналы образования и характеристики путей реакций, приводящих к этим продуктам.

Таким образом, с использованием методов B3LYP, CBS-QB3 и M06-2X теории функционала плотности найдены основные пути и переходные состояния реакций, ведущих к образованию оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта в системе O + C₂H₄. Рассчитаны энергетические барьеры отдельных элементарных актов. Найдено также, что гибридный метод M06-2X в расширенном triple- ζ базисе 6-311+G(2p,d) хорошо воспроизводит взаимодействие атомарного кислорода с ненасыщенной связью.

ԷԹԻԼԵՆԻ ՆԵՏ ԹԹՎԱԾՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ԷՆԵՐԳԵԱՅԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

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

M06-2X տեսության խտության ֆունկցիոնալի հիբրիդային մեթոդի և CBS-QB3 կոմպոզիտային մեթոդի կիրառմամբ ուսումնասիրվել են էթիլենի հետ թթվածնի ատոմի փոխազդեցության էներգետիկ ուղիները: Գտնվել են էթիլենի օքսիդի, ացետալդեհիդի և վինիլային սպիրտի առաջացման հիմնական անցումային վիճակները, ինչպես նաև նրանց փոխարկումները: Ցույց է տրվել, որ M06-2X մեթոդը լիարժեք նկարագրում է ՊէՄ-ի ստացիոնար կետերը և կարող է օգտագործվել նմանատիպ բարդ միացությունների նկարագրմանը:

THE STUDY OF POTENTIAL ENERGY SURFACE OF OXYGEN ATOM INTERACTION WITH ETHYLENE

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

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

The energetic pathways of oxygen atom with ethylene interaction have been studied using hybrid method M06-2X, B3LYP and composite CBS-QB3 method of density functional theory. The transition states for reactions leading to ethylene oxide, acetaldehyde and vinyl alcohol as well as for those of their conversions have been found. It was shown that M06-2X in extended basis 6-311+G(2p,d) can adequately describe stationary points of potential energy surface and may be applied for theoretical study of reactions of complicated compounds.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mantashyan A. // Chem. Phys. Reports, 1996, v. 15, p. 545.
- [2] Манташян А.А., Арсентьев С.Д. // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №4, с. 898.
- [3] Grigoryan R.R., Arsentiev S.D., Mantashyan A.A. // React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 21, №3, p. 347.
- [4] Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 417.
- [5] Манташян А.А., Арсентьев С.Д. // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №6, с. 1389.
- [6] Gardiner W.C.Jr. Gas-Phase Combustion Chemistry. Springer-Verlag, New York, 2000, 539 p.
- [7] Wayne R.P., Chemistry of Atmospheres. Oxford University Press, Oxford, 2000, 775 p.
- [8] Nguyen T.L., Vereecken L., Hou X.J., Nguyen M.T., Peeters J. // J. Phys. Chem. A, 2005, v. 109, p. 7489.
- [9] Hu W., Lendvay G., Maiti B., Schatz G.C. // J. Phys. Chem. A, 2008, v. 112, p. 2093.
- [10] West A.C., Lynch J.D., Sellner B., Lischka H., Hase W.L., Windus T.L. // Theor. Chem. Acc., 2012, v. 131, p. 1279; DOI: 10.1007/s00214-012-1279-7.

- [11] *Fu B., Han Y.C., Bowman J.M., Leonori F., Balucani N., Angelucci L., Occhiogrosso A., Petrucci R., Casavecchia P.* // J. Chem. Phys., 2012, v. 137, 22A532; DOI: 10.1063/1.4746758.
- [12] *Montgomery J.A.Jr., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A.*, // J. Chem. Phys., 1999, v. 110, p. 2822.
- [13] *Montgomery J.A.Jr., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A.* // J. Chem. Phys., 2000, v. 112, p. 6532.
- [14] *Jursic B.S.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1997, p. 637.
- [15] *Asatryan R., Bozzelli J.W.* // J. Phys. Chem. A, 2010, v. 114, p. 7693.
- [16] *Asatryan R., Bozzelli J.W., Simmie J.M.* // J. Phys. Chem. A, 2008, v. 112, p. 3172.
- [17] *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc., 2008, v. 120, p. 215.
- [18] *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Acc. Chem. Res., 2008, v. 41, p. 157.
- [19] *Frisch M.J.* Gaussian 98, Revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [20] *Frisch M.J.* Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [21] *Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J.* // J. Comp. Chem., 1996, v. 17, p. 49.
- [22] *Peng C., Schlegel H.B.* // Israel J. Chem., 1993, v. 33, p. 449.