

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ АТОМОВ  
Н И О К ЭТИЛЕНУ**

**А. Г. ДАВТЯН**

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

Поступило 18 III 2014

В рамках теории функционала плотности (DFT) и методов *ab initio* исследованы энергетические пути последовательного присоединения атомов водорода и кислорода к этилену. Сечения поверхностей потенциальных энергий (ППЭ) первоначально изучены с применением гибридного метода Beck3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) в базисе 6-31G(d). Основные экстремумы ППЭ исследуемых систем пересчитаны с помощью *ab initio* метода CBS-QB3. Найдены переходные состояния реакций и продукты присоединения, ведущие к образованию  $C_2H_5$  и  $C_2H_5O$  аддуктов, которые играют ключевую роль в процессе термического окисления этилена и важны для понимания механизма окисления олефиновых углеводородов в целом.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 25.

Изучение процессов окисления ненасыщенных углеводородов имеет большое практическое значение с точки зрения получения ценных кислородсодержащих соединений, таких, как оксиды олефинов, альдегиды, и спирты. Известно, что процессы цепного газофазного окисления углеводородов протекают с участием атомов и радикалов [1]. Было показано также, что окисление олефинового углеводорода этилена протекает с участием тех же алкилпероксидных радикалов, что и окисление парафинового углеводорода этана [2-4]. В основе предложенного механизма лежит предположение о том, что образующиеся в условиях низкотемпературного окисления атомы и радикалы легче присоединяются к этилену, чем отрывают атом водорода. В частности, атом водорода, образующийся в цепи превращений, может присоединяться к этилену, образуя этильный радикал, который в кислородной среде переходит в этилпероксидный радикал  $C_2H_5O_2$  [4]. При этом в результате взаимо-

действия пероксидных радикалов с двойной связью этилена происходит образование оксида этилена и выделяется алкоксильный радикал [5, 6], который, в свою очередь, может участвовать в различных превращениях, в частности, взаимодействовать с этиленом.

В работе [6] нами исследовалась поверхность потенциальной энергии взаимодействия метоксильных радикалов с этиленом, были рассчитаны различные каналы реакций и предложен механизм образования кислородсодержащих соединений. Представляется чрезвычайно важным также получение расчётным путем детальной информации о дальнейших реакциях атомов водорода и кислорода, образующихся в процессе окисления этилена. Более того, последовательное присоединение атомов Н и О к этилену включает двойную химическую активацию, а образующийся возбужденный аддукт  $C_2H_5O$  способен преодолеть более высокие потенциальные барьеры с образованием различных продуктов за счет избытка внутренней энергии. Вопросы, связанные с химической активацией, обсуждались в работе [7].

Реакции атомов Н и О, простейших систем с открытой электронной оболочкой, в среде окисления этилена исследованы с помощью различных теорий. Теоретические исследования взаимодействия атомов водорода с этиленом, проведенные авторами [8-15], основаны на различных приближениях и не дают возможности провести сравнение энергетических характеристик процессов и геометрических параметров широкого спектра систем. Это обусловлено тем, что расчёты на основе различных теорий, как правило, дают расхождения в оценке энергетических параметров реакции и локализации экстремумов ППЭ. Поэтому для проведения адекватного сопоставительного анализа практически важных систем необходимы систематические исследования механизмов гомологических реакций.

Исходя из этого в представленной работе была поставлена задача исследовать ППЭ систем  $H + C_2H_4$  и  $O + C_2H_5$  современными квантово-химическими методами с целью детального анализа путей взаимодействия атомов с этиленом и дальнейшего превращения аддуктов.

## Методология расчета

Различные сечения ППЭ реагирующих систем первоначально были исследованы с помощью теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного метода Beck3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) в базисе 6-31G(d) [16], успешно применяемого в расчетах систем с открытыми электронными оболочками. Расчеты проводились с помощью программного комплекса Gaussian 98 [17]. Геометрические параметры, найденные в результате этих исследований, были использованы для определения энергетических параметров экстремумов в рамках композитного метода CBS-QB3 [18]. Многоуровневый метод CBS-QB3 позволяет полу-

чать более точные результаты, в частности, для реакций с переходом Н атомов, в отличие от относительно простых методов DFT, иногда приводящих к артефактному отрицательному значению для величин барьеров реакций с переносом атомов Н [14]. Расчетная схема CBS-QB3 включает определение геометрий и частот колебаний экстремумов на уровне V3LYP/CBSB7. Используемый в [18] базис CBSB7 эквивалентен базисному набору поповского 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 Н. Именно наличие последних p-поляризационных функций и играет решающую роль в адекватном определении структуры и энергии переходных состояний (ПС) реакций с переносом атомов Н, как это отмечено в работе Питерсона с сотр. [18]. Проведена также экстраполяция базиса к пределу полного базисного набора (CBS). Дополнительные коррекции к полной энергии достигнуты с помощью поправок к спин-контаминации систем с открытой оболочкой, а также эмпирических членов. В результате метод CBS-QB3 в настоящее время является одним из наиболее достоверных методов исследования термохимии и кинетики сложных радикальных реакций [19, 20].

Основываясь на том, что выбранный нами подход приводит к достаточно достоверному описанию энергетических параметров изучаемых реакций, основное внимание уделялось нахождению стабильных и метастабильных промежуточных состояний радикальных продуктов присоединения и переходных состояний, т. е. локализации экстремумов на путях протекания реакций. Методами оптимизации геометрий, описанными в [21], определены геометрические параметры локальных и глобальных минимумов и ПС, а также рассчитывались значения энергетических параметров реагентов в пред- и постреакционных координированных состояниях (Ван-дер-ваальсовых комплексах). С использованием оптимизированных геометрий продуктов и реагентов проводились поиски переходных состояний посредством методов Берни и процедуры STQN-QST2 [21, 22], заложенных в программный код Gaussian 98.

Все расчёты проводились для  $T = 298.15 \text{ K}$  и  $P = 1 \text{ атм}$ . Основные термохимические параметры, полученные в результате исследований по методам V3LYP в базисе 6-31G(d) и CBS-QB3, приведены в таблице.

## Результаты и их обсуждение

**Система Н+С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>**. Предварительные расчеты в рамках гибридной теории функционала плотности V3LYP/6-31G(d) показали (рис. 1), что для реакции



Таблица

Энергетические параметры экстремумов на ППЭ систем  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$ , рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3

Система	$\text{H} (298\text{K})^1, \text{ а.е.}$		$\text{G} (298\text{K})^2, \text{ а.е.}$		$\Delta\text{H}^3, \text{ ккал/моль}$		$\Delta\text{G}^4, \text{ ккал/моль}$		$\nu_1^5, \text{ см}^{-1}$	
	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS- QB3	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3
H	-0.497912	-0.497457	-0.510927	-0.510472						
O	-75.058263	-74.985269	-75.075575	-75.002582						
$\text{C}_2\text{H}_4$	-78.532245	-78.412630	-78.557106	-78.437494						
<b><math>\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4</math></b>	-79.030157	-78.910087	-79.068033	-78.947966	0.0	0.0	0.0	0.0		
( $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ )min	-79.030025	-78.910021	-79.062522	-78.943959	0.1	0.0	-3.6	2.5		
TS(min $\text{C}_2\text{H}_5$ )	-79.030837	-78.909095	-79.060143	-78.938166	-0.4	0.62	4.9	6.2	-203.88	-309.2
$\text{C}_2\text{H}_5$	-79.093313	-78.966613	-79.122348	-78.995774	-39.6	-35.5	-34.1	-30.0		
<b><math>\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5</math></b>	-154.151576	-153.951882	-154.197923	-153.998356	0.0	0.0	0.0	0.0		
TS( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ )	—	—	—	—	—	—	—	—		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	-154.300107	-154.099618	-154.331269	-154.131668	-93.21	-92.71	-83.68	-83.66		

<sup>1</sup>Энтальпия при 298.15 К. <sup>2</sup>Свободная энергия Гиббса при 298.15 К. <sup>3</sup>Относительные к исходным реагентам величины энтальпии при 298.15 К. <sup>4</sup>Относительные к исходным реагентам величины энергии Гиббса при 298.15 К. <sup>5</sup>Мнимые частоты, характеризующие переходные состояния.

образование ПС экзотермично на 0.5 ккал/моль. Пересчет экстремумов методом CBS-QB3 приводит к более точному описанию пути реакции и значению для энергии активации прямой реакции ( $\Delta H^\ddagger = 0.62$  ккал/моль).  $\Delta H^\ddagger$  обратной реакции составляет 36.1 ккал/моль.

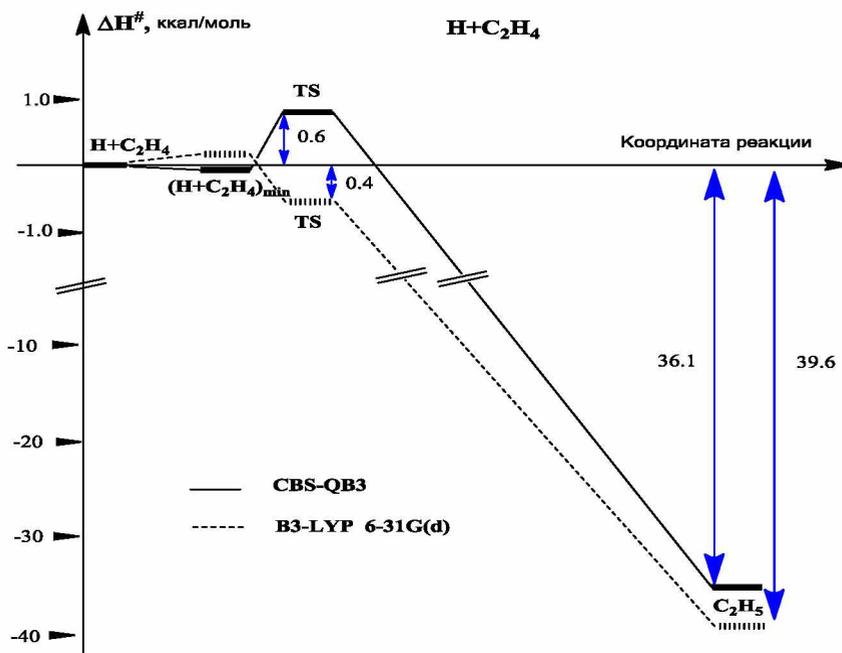


Рис. 1. Сечение ППЭ системы  $\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4$ , соответствующее реакции (1), исследованное методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3.

Имеющиеся в литературе данные удовлетворительно согласуются с нашими результатами. Полученное в [13] значение энергии активации обратной реакции (38 ккал/моль) близко к полученному нами тепловому эффекту прямой реакции (-39.6 ккал/моль), что обусловлено корректным определением энергии изолированных продуктов и реагентов и низкой энергией активации прямой реакции.

Ранее экспериментальные значения энергии активации ( $E_{\text{ак}}$ ) реакции (1) были определены в пределах 0.5÷7.0 ккал/моль [11], а  $\Delta H_{\text{ГХП}} = -40.1$  ккал/моль [12]. В работе [13] приведены следующие экспериментальные данные:  $E_{\text{ак}} = 2.5$  ккал/моль для прямой и  $E_{\text{ак}} = 38.0$  ккал/моль для обратной реакции. Теоретические исследования, проведенные в [8], дают  $E_{\text{ак}} = 5.1$  ккал/моль ( $\Delta H_{\text{ГХП}} = -43.4$  ккал/моль), а в [10] —  $E_{\text{ак}} = 3.1$  ккал/моль ( $\Delta H_{\text{ГХП}}$  варьируется в пределах -37.4 ÷ -40.0 ккал/моль).

В работе [14] показано, что расчеты системы  $\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4$  на различных DFT уровнях, т. е. в зависимости от выбранного функционала и базисных функций, приводит к разбросу для  $E_{\text{ак}}$  от -14.6 до +12.1 ккал/моль. Проблема связана с переоценкой полной энергии атомов H, что приводит к отсутствию энергетического барьера в реакциях с переносом ато-

мов Н. Вместе с тем, эти данные хорошо согласуются с приведенными выше  $E_{ак}$  обратной реакции  $36.2 \div 47.4$  ккал/моль, если учитывать относительную поправку к экспериментальным значениям.

**Система  $O+C_2H_5$ .** Исследования ППЭ системы  $O+C_2H_5$  методами V3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3 показывают (рис. 2), что наиболее вероятным является канал присоединения атома кислорода к этильному радикалу с образованием этоксильного радикала по реакции

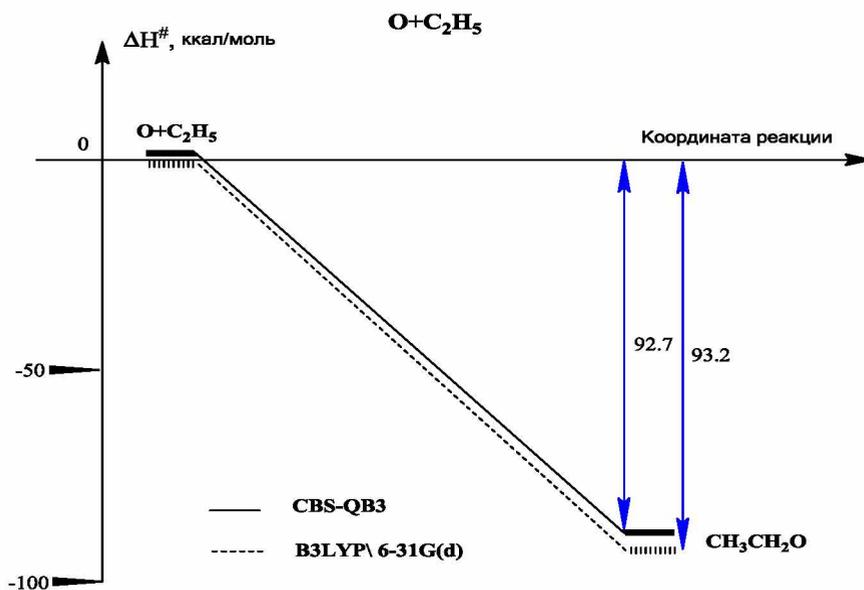


Рис. 2. Сечение ППЭ системы  $O + C_2H_5$ , соответствующее реакции (2), исследованное методами V3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3.

Из литературных источников известны экспериментальные значения теплот образования реагентов реакции (2):  $\Delta H_f^{298K}(O) = 59.57$  [23],  $\Delta H_f^{298K}(C_2H_5) = 28.90$  [24],  $\Delta H_f^{298K}(C_2H_5O) = -3.25$  ккал/моль [25]. Вычисленный на основе этих данных тепловой эффект реакции составляет  $\Delta H_{rxn} = -91.72$  ккал/моль. Тепловые эффекты, рассчитанные в настоящей работе методами V3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3, составили 93.21 и 92.71 ккал/моль, соответственно, что хорошо согласуется со значением, рассчитанным по экспериментальным данным. При этом реакция присоединения протекает без активационного барьера, о чем можно судить по результатам сканирования ППЭ системы  $C_2H_5O$  по координате  $R_{C-O}$  (рис. 3).

Исследования методом CBS-QB3 ППЭ образования радикала  $CH_3CH_2O$  путем последовательного присоединения атомов Н и О к этилену, показало, что он находится в потенциальной яме глубиной в 128 ккал/моль (рис. 4).

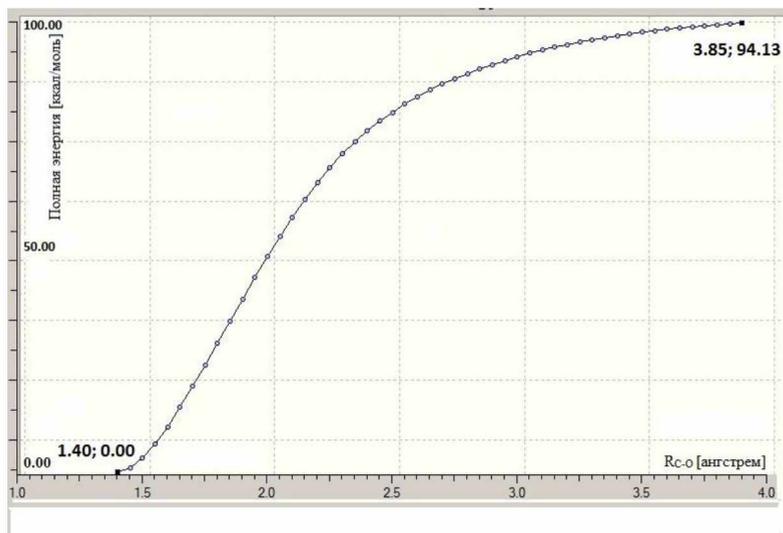


Рис. 3. Результаты сканирования ППЭ системы  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  методом V3LYP/6-31G(d) по координате  $R_{\text{C-O}}$ .

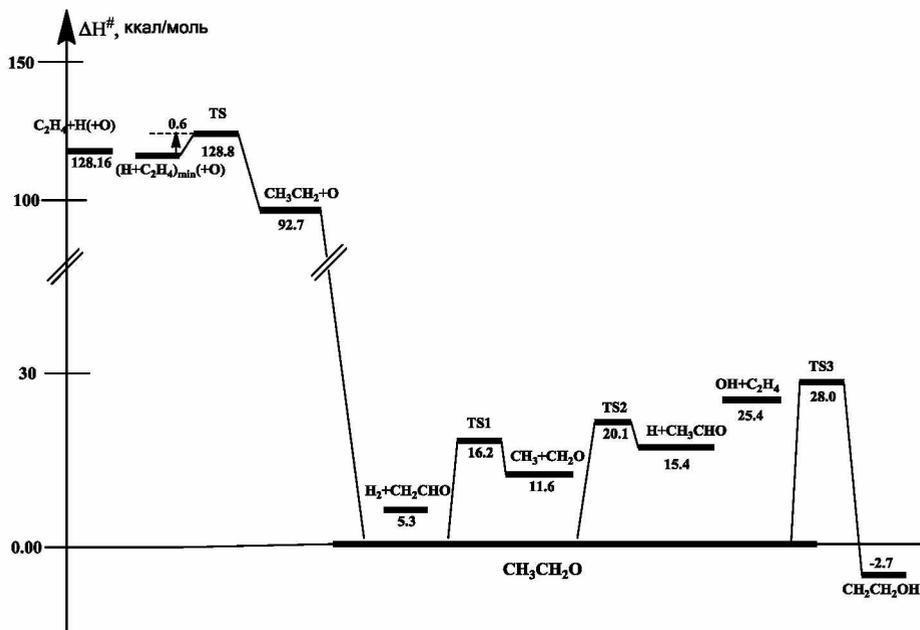
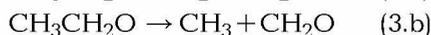
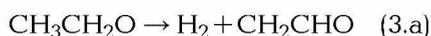
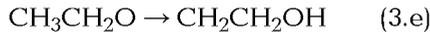
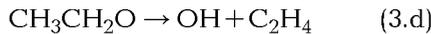
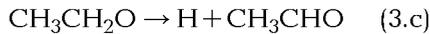


Рис. 4. Диаграмма энthalпии для  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ . Система рассчитана методом CBS-QB3. Энергии показаны относительно  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ .

Образовавшийся в результате реакций (1) и (2) радикал  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  будет обладать избытком энергии и может подвергаться дальнейшим превращениям. Рассмотрены следующие возможные пути последующего реагирования  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ :





Переходные состояния удалось локализовать только для реакций (3.b) TS1 с энергией активации 16.2, (3.c) TS2 – 20.1 и (3.e) TS3 – 28.0 ккал/моль, причем гидроксиприльный радикал, образующийся по реакции (3.e), оказывается глобальным минимумом на ППЭ (рис. 4).

В отличие от более простого индивидуального метода B3LYP/6-31G(d), который предсказывает отсутствие активационного барьера при взаимодействии  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ , при использовании метода CBS-QB3 получается близкое к экспериментальному значение энергии активации. Исследование ППЭ систем  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$  методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3 показало, что обе реакции протекают практически без активационного барьера и приводят к образованию аддукта. Последовательное присоединение атомов H и O к этилену приводит к образованию этоксильного радикала с возможностью последующих реакций изомеризации и распада.

## Ի ԵՎ Օ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ԷԹԻԼԵՆԻ ՆԵՏ ՆԱԶՈՐԴԱԿԱՆ ՄԻԱՅՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՔՎԱՆՏԱԲԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ն. ԴԱՎԻԹՅԱՆ

*Ըստույթյան ֆունկցիոնալի տեսության և ab initio քվանտաքիմիական մեթոդների հիման վրա ուսումնասիրվել են H և O ատոմների էթիլենին միանալու էներգետիկ ճանապարհները:*

*Beck3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) մեթոդով ուսումնասիրվել են H+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-ի և O+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> համակարգերի պոտենցիալ էներգիայի մակերևույթները (ՊԷՄ): CBS-QB3 ab initio մեթոդով վերահաշվարկվել են ՊԷՄ-ի հիմնական էքստրեմումները: Որոշվել են միջանկյալ և անցումային վիճակները, որոնք բերում են ածխաջրածիներների օքսիդացման պրոցեսներում կարևոր դեր ունեցող էթիլ և էթօքսի ռադիկալների առաջացմանը:*

## QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF CONSECUTIVE ADDITION OF H AND O ATOMS TO ETHYLENE

A. H. DAVTYAN

A. B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA  
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia  
E-mail: aramdav@ichph.sci.am

The energetic pathways of consecutive addition of hydrogen and oxygen atoms to ethylene have been studied by means of *ab initio* methods and in the framework of density functional theory as well.

Potential energy surfaces (PES) of the  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$  systems were firstly studied using hybrid Beck3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) method in 6-31G(d) basis. Then the main extremums of PES were re-calculated using *ab initio* composite method CBS-

QB3. The transition states for the reactions as well as the intermediate adducts leading to formation of ethyl and ethoxy radicals, which play a key role in the process of thermal oxidation of hydrocarbons, were determined. Consecutive addition of H and O atoms to ethylene involves dual chemical activation and leads to formation of the excited adduct  $C_2H_5O$ , which due to energy excess is able to overpass potential barriers and transform into  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CH_2CH_2OH$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Mantashyan A.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, №6, с. 417.
- [5] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №6, с. 1389.
- [6] *Асатрян Р.С., Дагтян А.Г., Мацлян Н.Ш., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении. 1998, т. 51, №3-4, с. 82.
- [7] *Chang A.Y., Bozzelli J.W., Dean A.M.* // Z. Phys. Chem., 2000, v. 214, p.1533.
- [8] *Nomura O., Iwata S.* // Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 61.
- [9] *Schlegel H.B., Bhalla K.C., Hase W.L.* // J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 4883.
- [10] *Hase W.L., Schlegel H.B., Balbyshev V., Page M.* // J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 5354.
- [11] *Jones W.E., Macknight S.D., Teng L.* // Chem. Rev., 1973, v. 73, p. 407.
- [12] *Franklin J.L., Dillard J.G., Rosenstock H.M., Rosenstock H.M., Draxl K., Herron J.T.* NSRDS-NBS-26 National Bureau of Standards
- [13] *Hase W.L., Schlegel H.B.* // J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 3901.
- [14] *Jursic B.S.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1997, p. 637.
- [15] *Sosa C., Sghlegel B.* // Int. J. Quant. Chem., 1986, v. 29, p. 1001.
- [16] *Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J.* // J. Phys. Chem. A, 2007, v. 111, p. 10439.
- [17] *Frisch M.J.* Gaussian 98, Revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [18] *Montgomery Jr.J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A.* // J. Chem. Phys., 1999, v. 110, p. 2822.
- [19] *Asatryan R., Bozzelli J.W.* // J. Phys. Chem. A, 2010, v. 114, p. 7693.
- [20] *Asatryan R., Bozzelli J.W., Simmie J.M.* // J. Phys. Chem. A, 2008, v. 112, p. 3172.
- [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.
- [23] *Ruscic B., Pinzon R.E., Morton M.L., Srinivasan N.K., Su M-C., Sutherland J.W., Michael J.V.* // J. Phys. Chem. A, 2006, v. 110, p. 6592.
- [24] *Berkowitz J., Ellison G.B., Gutman D.* // J. Phys. Chem., 1994, v. 98, p. 2744.
- [25] *Ruscic B., Boggs J.E., 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.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, 2005, v. 34, №2, p. 573.