

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. А.Б. НАЛБАНДЯНА**

**На правах рукописи**

**ДАВТЯН АРАМ ГАМЛЕТОВИЧ**

**Исследование поверхностей потенциальной энергии  
взаимодействия атомов  $H$  и  $O$  и радикалов  $OH$  и  $CH_3O$  с этиленом с  
применением методов теории функционала плотности.**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»**

*Научный руководитель:*  
**доктор химических наук  
Арсентьев С.Д.**

**ЕРЕВАН – 2016**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	10
§ 1.1 Механизм окисления олефиновых углеводородов. ....	10
§ 1.2 Обзор вычислительных методов химии .....	11
§ 1.2.1 Квантово-механические методы. ....	13
§ 1.2.1.1 Полуэмпирические методы. ....	16
§ 1.2.1.2 Методы <i>ab initio</i> . ....	19
§ 1.2.1.3 Методы теории функционала плотности. ....	23
§ 1.2.1.4 Композитные методы. ....	26
§ 1.2.2. Наиболее популярные вычислительные программные комплексы, использующие принципы квантовой механики. ....	27
§ 1.3 Обзор расчётных работ. ....	29
§ 1.3.1 Обзор исследований ППЭ системы $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ . ....	29
§ 1.3.2 Обзор исследований ППЭ системы $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ . ....	31
§ 1.3.3 Обзор исследований ППЭ системы $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ . ....	33
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА РАСЧЁТА</b> .....	36
§ 2.1 Теоретические методы расчёта. ....	36
§ 2.2 Наборы базисных функций. ....	38
§ 2.3 Вычислительный программный комплекс Gaussian. ....	39
§ 2.3.1 Типы и методы представления задания для вычислений в программном комплексе Gaussian. ....	40
§ 2.3.2 Основные опции ВПК Gaussian, использованные нами при расчётах. ....	41
<b>ГЛАВА 3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ППЭ СИСТЕМ <math>\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}</math>, <math>\text{C}_2\text{H}_5+\text{O}</math>, <math>\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}</math>, <math>\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}</math> и <math>\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_4</math>.</b> .....	44
§ 3.1 Квантово-химическое исследование процессов последовательного присоединения атомов водорода и кислорода к этилену. ....	44
§ 3.2 Изучение ППЭ взаимодействия атома кислорода с этиленом. ....	58
§ 3.3 Исследование ППЭ взаимодействия гидроксильного радикала с этиленом. ....	66
§ 3.4 Исследование ППЭ взаимодействия метоксильного радикала с этиленом. ....	76
§ 3.4.1 Исследование ППЭ системы $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ полуэмпирическим методом. ....	77
§ 3.4.2 Исследование ППЭ системы $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ методами DFT. ....	86
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	96

<b>Приложение 1.</b> Пространственные структуры и геометрические параметры экстремумов ППЭ системы $C_2H_4 + O$ . .....	97
<b>Приложение 2.</b> Структурные параметры экстремумов ППЭ системы $OH+C_2H_4$ полученные при расчёте методом M06-2X с применением базисного набора 6-311+G(2d,p). .....	105
<b>Приложение 3.</b> Структурные параметры основных экстремумов ППЭ системы $CH_3O+C_2H_4$ , полученные методом M06-2X с применением базисного набора 6-311+G(2d,p). .....	114
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	117

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с быстрым увеличением мощности компьютерных систем и разработкой новых программных комплексов появляются новые возможности применения теоретических методов для описания всё более сложных химических систем. Существующие на данный момент методы квантово-химического моделирования сложных химических процессов, использующие современные математические методы и алгоритмы вычислений, позволяют исследовать свойства и строение химических соединений с достаточно высокой точностью. Использование методов квантовой химии позволяет вычислять энергетические параметры химических систем без проведения сложных дорогостоящих экспериментов. Появляется возможность получать информацию не только о свойствах молекул, но и о детальных механизмах реакций. Квантово-химические расчёты используются при исследовании как стабильных молекулярных веществ, так и короткоживущих промежуточных продуктов и переходных состояний. Однако, возможность применения того или иного нового метода к описанию определённого класса химических соединений и реакций при решении той или иной химической проблемы требует серьёзной апробации, т.е. конкретных вычислений, направленных на выявление адекватности полученных значений физических и геометрических параметров, описывающих данную молекулярную систему или процесс. В частности, различные гибридные и композитные методы, основанные на теории функционала плотности, применяемые в последнее время при теоретических исследованиях, по-разному описывают образование тех или иных промежуточных метастабильных структур, межмолекулярных комплексов и переходных состояний.

### Актуальность работы.

В настоящее время процессы окисления ненасыщенных углеводородов активно исследуются в связи с практической необходимостью получения ценных кислородсодержащих соединений, таких как оксиды олефинов, альдегиды, и спирты. Известно, что процессы цепного газофазного окисления углеводородов протекают с непосредственным участием атомов и радикалов. Образующиеся в условиях низкотемпературного окисления атомы и радикалы легко присоединяются к этилену. В частности, атом водорода, образующийся в цепи превращений, может присоединяться к этилену, образуя этильный радикал  $C_2H_5$ , который в присутствии молекулярного кислорода может перейти в этилпероксидный радикал  $C_2H_5O_2$ , дальнейшие превращения которого

играют ключевую роль в процессе термического окисления этилена и важны для понимания механизма окисления олефиновых углеводородов в целом.

Взаимодействие атома водорода с этиленом протекает во всех процессах окислительного превращения этилена и является обязательной реакцией при рассмотрении механизмов таких процессов.

При изучении окислительного превращения олефинов особое внимание привлекает реакция присоединения атома кислорода к двойной  $C=C$  связи этилена. Реакция  $O + C_2H_4$  играет важную роль в атмосферной химии, а также в процессах окисления и горения углеводородов. Простой химический состав системы позволяет использовать наиболее точные методы и строгое программное обеспечение, позволяющее получать достоверные результаты. Поэтому эту реакцию можно считать модельной для данного класса химических превращений и образования кислородсодержащих соединений.

Одной из основных стадий окисления олефинов при горении богатых горючим смесей является реакция взаимодействия с гидроксильным радикалом. Значение этой реакции трудно переоценить как для процессов, происходящих на Земле, так и для экстратеррестриальных процессов, протекающих за её пределами. Так, например, при исследовании тропосферных процессов взаимодействие этилена с  $OH$  лежит в основе механизма превращения присутствующего в атмосфере этилена.

Реакция этилена с метоксильным радикалом ( $CH_3O$ ) играет важную роль при его газофазном окислении, поскольку он участвует в развитии цепей при газофазном окислении простейших углеводородов.

Несмотря на важность рассматриваемых систем для химии горения, остаётся ряд расхождений в результатах, как экспериментов, так и расчётов. Теоретические исследования взаимодействия указанных атомов и радикалов с этиленом проведены на основе различных теорий с использованием различных приближений, что делает невозможным сравнение энергетических характеристик процессов и геометрических параметров изучаемых систем. Причина заключается в том, что различные, применяемые в квантово-химических расчётах, методы имеют специфические недостатки, ограничивающие их применение для определённых классов реакций. Поэтому, при выборе метода расчёта, следует учитывать характер конкретной задачи. В связи с этим, для проведения адекватного сопоставительного анализа практически важных систем, необходимы систематические исследования механизмов гомологических реакций одними и теми же методами. Проведение сравнительного исследования ППЭ, основанного на использовании современных методов

квантовой химии, даст возможность оценить их применимость для конкретных реакций класса радикал-молекула.

С учётом вышесказанного становится очевидно, что изучение реакций этилена с атомами и радикалами, такими как H, O, OH, CH<sub>3</sub>O, является актуальной задачей и представляет большой практический и теоретический интерес.

### **Цель работы**

Целью настоящей диссертации является сравнительный анализ поверхности потенциальной энергии (ППЭ) систем, характеризующих взаимодействие этилена с атомами и радикалами (H, O, OH, CH<sub>3</sub>O), возникающими при его окислительном превращении, включая сопоставление структурных и энергетических характеристик стационарных точек, рассчитанных полуэмпирическими методами, гибридными методами B3LYP и M06-2X теории функционала плотности (*Density Functional Theory*, DFT) и последовательностью *ab initio* расчётов композитного метода CBS-QB3.

Для достижения поставленной цели в диссертации решены следующие основные задачи:

- методами B3LYP и CBS-QB3 исследована ППЭ системы, характеризующей последовательное присоединение атомов водорода и кислорода к этилену
- методами B3LYP, M06-2X и CBS-QB3 исследована ППЭ системы, характеризующей взаимодействие атома кислорода с этиленом
- методами B3LYP, M06-2X и CBS-QB3 исследована ППЭ системы, характеризующей взаимодействие гидроксильного радикала с этиленом
- методами UHF, B3LYP, M06-2X и CBS-QB3 исследована ППЭ системы, характеризующей взаимодействие метоксильного радикала с этиленом.

### **Научная новизна:**

Впервые, различными квантово-химическими методами проведено детальное сравнительное исследование элементарных стадий реакций атомов водорода и кислорода, а также гидроксильного и метоксильного радикалов с молекулой этилена на уровне расчётов поверхностей потенциальной энергии основного состояния реагирующих систем.

— Проведён сравнительный анализ энергетических характеристик, полученных гибридными DFT методами B3LYP и M06-2X, а также многокомпонентным методом CBS-QB3 и выявлены основные пути протекания реакций.

— Идентифицированы новые пред- и пост- реакционные межмолекулярные комплексы, стабильные и метастабильные молекулярные структуры на ППЭ систем  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  и определены их геометрические и энергетические характеристики.

— Показано, что гибридный метод DFT M06-2X хорошо описывает образование Ван-дер-Ваальсовых комплексов, не всегда воспроизводимых методами B3LYP и CBS-QB3

— Показано, что использование экстраполяции к полному базисному набору в CBS-QB3 и базисных функций 6-31G(d) и 6-311+G(2d,p) при расчёте методом M06-2X, позволяет более точно описывать ППЭ исследованных систем.

Достоверность полученных результатов и выводов определяется использованием современных методов теоретической и квантовой химии и сопоставлением результатов с литературными данными теоретических и экспериментальных исследований механизмов аналогичных реакций.

### **Практическая значимость:**

— В работе приводятся данные геометрических параметров, энергии активации и термодинамические параметры реакций, играющих важную роль в реальных процессах горения углеводородов. Эти данные могут представлять практический интерес для широкого круга специалистов, изучающих строение и реакционную способность радикалов и процессы окисления углеводородов.

— Сравнительное исследование ППЭ систем различными методами даёт важную информацию о границах применимости этих методов для решения конкретных задач.

— Полученные результаты могут служить отправной точкой для исследования взаимодействия более сложных радикалов с ненасыщенными углеводородами, в том числе биологически важными соединениями.

— Результаты исследования путей реакций могут быть положены в основу механизмов реакций при интерпретации результатов экспериментов.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Результаты квантово-химических расчётов значений геометрических и энергетических параметров реагентов, предреакционных комплексов, переходных состояний, интермедиатов, продуктов реакции этилена с атомами и радикалами – Н, О, ОН, СН<sub>3</sub>О
- Пути минимальных энергий на ППЭ систем, отражающих взаимодействие этилена с атомами Н и О, а также радикалами ОН и СН<sub>3</sub>О
- Энергии активации взаимопревращений реагентов на ППЭ систем Н + С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, О + С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>, О + С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, ОН + С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> и СН<sub>3</sub>О + С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>
- Термохимические параметры для всех молекулярных структур, возникающих на путях реакций.

### **Апробация работы:**

Результаты, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на конференциях:

1. Асатрян Р.С., Давтян А.Г., Маилян Н.Ш., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. "Радикальные превращения в модельной системе СН<sub>3</sub>О+С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>. Теоретические аспекты". Химическая наука Армении на пороге XXI века, Май 18-20, 2000, Ереван, Сборник тезисов докладов с.37.

2. Давтян А.Г. "Квантово-химическое изучение путей образования оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта при взаимодействии атомов и радикалов с этиленом". II-ая научная конференция Армянского химического общества (с международным участием) "Новые материалы и процессы". Сборник тезисов докладов, 4-8 Октябрь 2010 г. Ереван – Горис, с.174

3. Давтян А.Г., Асатрян Р.С., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. "Квантово-химическое исследование поверхностей потенциальной энергии систем С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>+О и С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>+ОН методом теории функционала плотности". IV Конф. Арм. хим. общества "Достижения и проблемы". Материалы конференции. 7-11 окт. 2014. Ереван-Ванадзор, с. 118.

4. Давтян А.Г. "Квантово-химическое исследование системы С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>+Н+О методом теории функционала плотности". IV Конф. Арм. хим. общества "Достижения и проблемы". Материалы конференции. 7-11 окт. 2014. Ереван-Ванадзор, с. 133.

5. Давтян А.Г., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. "Исследование поверхности потенциальной энергии системы СН<sub>3</sub>О+С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> методом ВЗЛУР теории функционала

плотности". IV международная конференция "Современные проблемы химической физики". Сборник тезисов докладов, 5-9 октября 2015 г. Ереван, с.225.

**Публикации:**

Содержание работы опубликовано в 9 работах, в том числе 4 научные статьи в рецензируемых журналах, удовлетворяющих требованиям ВАК, а также тезисы, представленные на вышеперечисленных конференциях.

1. Асатрян Р.С., Давтян А.Г., Маилян Н.Ш., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. "К механизму газофазного окисления непредельных углеводородов. Квантохимическое исследование различных участков поверхности потенциальной энергии системы  $\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_4$ ". Хим. журн. Армении, 1998, т. 51, № 3-4, с. 82-98.
2. Давтян А.Г. "Квантово-химическое исследование процессов последовательного присоединения атомов Н и О к этилену". Хим. журн. Армении, 2014, т. 67, № 2-3, с. 188-196.
3. Давтян А.Г., Асатрян Р.С., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. "Изучение поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома кислорода с этиленом". Хим. журн. Армении, 2015, т. 68, № 3, с. 358-366.
4. Давтян А.Г., Асатрян Р.С., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. "Энергетические пути образования оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта на поверхности потенциальной энергии взаимодействия гидроксильного радикала с этиленом". Хим. журн. Армении, 2015, т. 68, № 3, с. 367-375.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### § 1.1 Механизм окисления олефиновых углеводородов.

Процессы окисления углеводородов относятся к классу сложных химических реакций, протекающих с участием свободных радикалов. Исследования в данной области имеют большое значение с точки зрения развития теории цепных реакций. Особого внимания заслуживает задача установления связи между строением углеводорода и его реакционной способностью.

Естественно, что окисление углеводородов, принадлежащих одному гомологическому ряду, будет иметь характерные особенности, специфические для данного ряда. В то же время, должны существовать общие законы, единые для всех классов углеводородов. При этом причины индивидуальных различий в поведении отдельных окисляющихся систем, очевидно, следует искать в различном строении конкретных углеводородов.

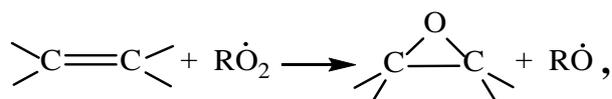
В настоящее время [1-7] экспериментально установлено, что процессы окисления простейших парафиновых углеводородов протекают с участием алкильных, алкилпероксидных, гидропероксидных и других радикалов. Существенный вклад в понимание механизма окисления парафинов внесли также работы по математическому моделированию этих процессов [8-10]. Использование метода замораживания радикалов позволило установить, что при окислении олефинов, как и при окислении парафинов, образуются алкилпероксидные и гидропероксидные радикалы [11, 12]. Полученные экспериментальные данные позволили предложить новый взгляд на механизм окисления олефинов [13], сущность которого заключается в том, что процессы окисления как парафинов, так и олефинов протекают с участием одних и тех же радикалов. На основании имеющихся данных были предложены принципиально новые механизмы окисления этилена и пропилена [14-16].

Известно, что углеводороды являются основным исходным сырьём для получения многих промышленно важных соединений, таких как оксиды олефинов, альдегиды, спирты и т. д. Особое место среди продуктов, получаемых из олефинов занимают их оксиды, в частности оксид этилена [17] и его производные, которые являются крупнотоннажными продуктами органического синтеза [18-20].

В настоящее время считается, что превращение олефинов в оксиды олефинов происходит при их взаимодействии с надкислотами [21-23], гидропероксидами [24, 25] и

радикалами [14, 26-36]. Анализ литературных данных показывает, что основным каналом образования оксидов этилена и пропилена в газовой фазе является радикальное эпексидирование.

Как известно, при окислении простейших олефинов – этилена и пропилена образуются алкилпероксидные радикалы, концентрация которых превышает  $10^{14}$  част/см<sup>3</sup> [11, 37, 38]. В определенных условиях возможно также образование гидропероксидных радикалов [39]. Используя метод замораживания радикалов в сочетании со спектроскопией ЭПР [1], авторы [14, 32-35] показали, что при окислении систем, содержащих непредельные углеводороды, протекает реакция эпексидирования



в результате которой образуется оксид олефина и более активный алкоксильный радикал.

Экспериментально измеренные в работах [12, 14, 32-36] константы скорости эпексидирования этилена и пропилена определяются следующими выражениями:

$$k_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = 0.97 \times 10^{11} \times 10^{-13760/\text{RT}} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$$

$$k_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = 1.86 \times 10^{11} \times 10^{-11750/\text{RT}} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

Измеренная константа скорости эпексидирования этилена хорошо согласуется с полученным позднее в работе [28] значением.

В работах [40-45] приводятся значения теплот образования ряда соединений, образующихся при окислительном превращении этилена.

Очевидно, что возможность управления процессом определяется уровнем информации о его детальном механизме. Следует особо подчеркнуть, что получение экспериментальной информации обычно связано с преодолением ряда технических сложностей, а во многих случаях просто невозможно. В таких случаях на помощь приходят неэкспериментальные методы, в частности математическое моделирование и расчёты, использующие аппарат квантовой механики.

## § 1.2 Обзор вычислительных методов химии

В последние годы всё больше внимания уделяется применению вычислительных методов для решения конкретных проблем, которые не могут быть решены экспериментально. Можно сказать, что в настоящее время возникла новая область науки – компьютерная химия, которую можно охарактеризовать как часть химии, использующую положения теоретической химии в комбинации с компьютерными программами для

вычисления возможных путей протекания химических процессов, а также структуры молекул и твёрдых веществ. Основными направлениями, разрабатываемыми методами компьютерной химии являются:

- предсказание или подтверждение структуры молекул
- предсказание свойств молекул
- выяснение механизма реакций, которые недостаточно полно изучены экспериментально
- интерпретация экспериментальных данных, таких как спектроскопические пики и др.
- разработка и развитие более эффективных методов получения ценных продуктов
- визуализация структур и свойств: электронные орбитали, распределение зарядов и т.п.
- разработка теоретических аспектов химической науки.

Методы, которые могут быть применены в компьютерной химии весьма разнообразны и многочисленны. Однако, в силу технических сложностей, лишь незначительное число химических проблем может быть напрямую решено вычислительным путём. В то же время значительная часть задач может быть описана в рамках количественной или близкой к количественной схемы.

Для вычисления свойств и определения структуры молекулярных систем вычислительная химия использует теоретические методы классической и квантовой физики, реализованные в виде эффективных компьютерных программ. В ряде случаев вычислительная химия позволяет предсказать экспериментально не обнаруженные химические явления. Таким образом, развитие вычислительной техники позволило создать новый метод проведения исследований – компьютерный эксперимент и компьютерное моделирование.

Моделирование с использованием методов молекулярной механики, основанной на законах классической физики, позволяет предсказывать структуру и свойства молекул. Каждый из этих методов характеризуется выбором компонентов силового поля, в котором находится исследуемая молекулярная система. В этом случае решение задачи включает несколько этапов:

- выбор уравнений, которые описывают изменение потенциальной энергии в зависимости от распределения входящих в состав системы атомов
- составление уравнений соответственно типу атомов, т.е. соответственно гибридизации и заряду составных частей системы

- выбор и составление уравнений путём параметризации. Силовые константы подбираются так, чтобы уравнения воспроизводили экспериментальные значения атомных характеристик, таких как компоненты энергии и структурные данные.

В методах, использующих молекулярную механику, не учитываются электронные свойства молекул, а электронные эффекты заложены в силовых уравнениях посредством параметризации. Поэтому, в пределах этих методов, невозможно решение таких химических проблем, где электронные эффекты играют существенную роль. Вследствие того, что учитываются взаимодействия только между нуклонами, каждый из методов подходит для работы только с определённым классом молекул, имеющих схожие электронные свойства. С другой стороны, данные методы, несмотря на указанные ограничения, позволяют исследовать системы с большим количеством атомов, не требуя больших вычислительных ресурсов.

В последнее время всё большее применение находят методы квантово-химического расчёта, которые решают следующие задачи:

- установление строения отдельных молекул,
- установление строения молекулярных ассоциатов
- установление строения фрагментов твёрдых тел,
- выявление механизмов химических реакций на молекулярном уровне.

Наиболее важными задачами при расчёте строения вещества является установление взаимосвязи электронного и пространственного строения молекулярных систем с их физическими и химическими свойствами. Для учёта электронного строения вещества при исследовании молекулярной структуры наиболее эффективными являются методы вычислительной химии, основанные на законах квантовой механики.

### § 1.2.1 Квантово-механические методы.

Основой квантовой химии являются фундаментальные законы квантовой механики и их математические формулировки. Методы, применяемые в квантовой химии основаны на решении уравнения Шрёдингера [46, 47]. Они учитывают электронные свойства молекул, основанные на законах квантовой механики, согласно которым энергетические состояния и все связанные с ними свойства молекул могут быть определены путём решения волнового уравнения [48]:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + E_p(\vec{r})\Psi \quad (1)$$

где  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$ - постоянная Планка,  $m$  - масса частицы,  $E_p(\vec{r})$  – потенциальная энергия в точке  $\vec{r}$  ( $\vec{r}$  - многомерный вектор),  $\Delta$  - оператор Лапласа.

В трёхмерном случае пси-функция является функцией трёх координат и Лапласиан  $\Delta\Psi$  в декартовой системе координат заменяется выражением:

$$\Delta\Psi = \frac{\partial^2\Psi(\vec{r}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi(\vec{r}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi(\vec{r}, t)}{\partial z^2}$$

Стационарное уравнение Шрёдингера в трехмерном пространстве имеет вид [48]:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + [E - E_p(x, y, z)]\Psi = 0 \quad (2)$$

При нерелятивистском и время-независимом рассмотрении уравнение (2) имеет вид

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

где  $E$  представляет собой общую энергию системы,  $\vec{r}$  – трехмерный вектор,  $\Psi$  – волновая функция,  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + E_p(x, y, z)$  – оператор Гамильтона (гамильтониан).

Для молекулярной системы оператор Гамильтониана  $\hat{H}$  включает пять членов, описывающих взаимодействие электронов и ядер в молекуле

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} \quad (3)$$

В приведённом уравнении  $\hat{T}_e$  и  $\hat{T}_n$  представляют собой операторы кинетической энергии электронов и ядер соответственно.  $\hat{V}_{ee}$  и  $\hat{V}_{nn}$  являются операторами электрон-электронного и межъядерного отталкивания, а  $\hat{V}_{ne}$  – электрон-ядерного притяжения. Применение приближения Борна-Оппенгеймера т.е. разделение движения электронов и ядер [49] позволяет пренебречь членами  $T_n$  и  $V_{nn}$ , в результате чего получаем стационарное

электронное уравнение Шрёдингера, в котором энергия электронов и их волновая функция в явном виде зависят от координат электронов и, параметрически от координат ядер.

$$(\hat{H}_e + \hat{H}_N + \hat{H}_{eN})\Psi' = E\Psi' \quad (4)$$

где  $\Psi'$  – волновая функция электронов и ядер,  $\hat{H}_e + \hat{H}_N + \hat{H}_{eN} = \hat{H}$  – суммарный гамильтониан системы в приближении Борна-Оппенгеймера.

где

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$\hat{H}_e$  – гамильтониан электронной подсистемы, суммирование проводится по всем электронам;

$$\hat{H}_N = -\frac{1}{2} \sum_n \frac{1}{m_n} \nabla^2(n)$$

$\hat{H}_N$  – гамильтониан ядерной подсистемы, суммирование ведётся по всем ядрам;

$$\hat{H}_{eN} = - \sum_n \left[ \sum_i \frac{z_n}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} + \frac{1}{2} \sum_{n' \neq n} \frac{z_n z_{n'}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|} \right]$$

$\hat{H}_{eN}$  – гамильтониан электронно-ядерного взаимодействия.

Электронная волновая функция должна соответствовать двум фундаментальным требованиям. Во-первых, она должна быть нормализована, т. е. при интегрировании по всему объёму вероятность нахождения электрона в данном объёме должна равняться единице. Во-вторых, необходимо выполнение принципа Паули, т. е. многоэлектронная волновая функция должна быть несимметрична в отношении замены координат двух любых электронов. Вообще говоря, уравнение (4) может быть решено для системы, состоящей из N электронов при любом расположении ядер, в результате чего получается функция, определяющая зависимость энергии электронов от координат ядер, именуемая поверхностью потенциальной энергии.

Так как точное решение уравнения Шрёдингера возможно только для ограниченного числа простейших атомных систем, то разработано множество математических методов для приближённого решения этих уравнений. Методы, которые могут быть применены в квантовой химии, весьма разнообразны и многочисленны. Выделяются три основных класса квантово-химических методов, которые рассмотрены ниже.

### **§ 1.2.1.1 Полуэмпирические методы.**

При использовании неэмпирических расчётов основные затраты времени ЭВМ направлены на вычисление интегралов межэлектронного взаимодействия. По мере увеличения размеров молекулы число таких интегралов резко возрастает. Соответственно этому увеличиваются время и стоимость расчётов. С целью уменьшения затрат компьютерных ресурсов было разработано несколько упрощённых схем, в которых трудно вычисляемые интегралы заменяются некоторыми параметрами. Это могут быть величины, взятые из экспериментальных данных, либо параметры, не имеющие физического смысла, но подобранные таким образом, чтобы расчёты хорошо согласовывались с экспериментальными данными. Кроме того, используются различные приближённые выражения, включающие эти параметры, для оценки интегралов взаимодействия.

Основанные на данном подходе методы называются полуэмпирическими. Набор параметров и уравнений для оценки интегралов определяют параметризацию полуэмпирического метода. Различные уровни пренебрежения интегралами межэлектронного взаимодействия образуют иерархию полуэмпирических методов.

Ниже рассмотрены полуэмпирические методы валентного приближения, которые, в отличие от неэмпирических методов, учитывают только валентные электроны на атомных орбиталях валентных оболочек. Влияние невалентных электронов неявно учитывается в эмпирических параметрах. Очевидно, что результаты полуэмпирических расчётов не могут точно описывать все физические и химические свойства молекул. Во-первых, упрощение теории неизбежно приводит к закруглению результатов расчётов, во-вторых, подгонка параметров производится по одному, реже по нескольким свойствам. В связи с этим возникают различные параметризации методов, призванные удовлетворительно описывать определённое свойство или группу свойств.

Упрощённые теоретические модели должны удовлетворять следующим основным требованиям:

1. Полуэмпирические методы должны быть достаточно просты, чтобы их можно было применять для расчёта больших молекул.

2. Они должны, с помощью параметризации, компенсировать электронную корреляцию и энергию нулевых колебаний.

3. Результаты расчётов должны быть инвариантны по отношению к ортогональным преобразованиям атомных орбиталей, т. е. энтальпия образования, дипольный момент, электронное распределение и т. д. не должны зависеть от поворота молекулы как целого в пространстве.

В полуэмпирических методах вводится приближение в схеме Хартри-Фока-Рутана, где дифференциальное перекрывание между атомными орбиталями равно нулю (многоцентровые интегралы взаимодействия полагаются равными нулю), что также существенно сокращает время расчёта. Это приближение расчётной схемы называют приближением нулевого дифференциального перекрывания (NDO - Neglect of Differential Overlap или ZDO - Zero Differential Overlap). Однако такое упрощение часто приводит к неудовлетворительным результатам расчётов. Поэтому в расчётах используются модифицированные методы, в которых приближение NDO реализуется по разным вариантам аппроксимации. Уровень аппроксимации отражается в названии полуэмпирических методов. Наиболее известные:

1. **CNDO** (Complete Neglect of Differential Overlap) – полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием [50].

Основной недостаток метода CNDO состоит в том, что при его использовании пренебрегают различием в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами, что приводит к снижению точности расчётов. С учётом недостатков этот метод применяется только в простейших расчётах [51].

2. **INDO** (Intermediate Neglect of Differential Overlap) – частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием [52]. Этот метод позволяет рассчитывать одноцентровые обменные интегралы, но двухцентровые принимаются равными нулю. Как следствие, метод INDO неплохо воспроизводит электронную структуру соединений с открытыми оболочками, но неприменим для расчёта энергетических характеристик молекулы и, следовательно, для построения ППЭ и изучения механизмов реакций [51].

М. Дьюар модифицировал метод INDO, введя эмпирическую оценку некоторых кулоновских, а также остовных интегралов с тем, чтобы получить правильные значения теплот образования и геометрии молекул. Предложенный метод (*Modified INDO*) получил широкое распространение в параметризации MINDO/3 [53, 54]. Он достаточно хорошо

воспроизводит кривизну ППЭ, что делает его удобным для моделирования механизмов химических реакций. В то же время метод обладает рядом недостатков, которые сужают область его применения. В частности, в ряде случаев переоценивается стабильность малых циклов, особенно содержащих два соседних гетероатома, даёт плохие результаты для соединений, содержащих соседние гетероатомы с неподеленными электронными парами, малопригоден для расчёта энергии переходного состояния и неверно рассчитывает валентные углы [51].

3. **NDDO** (Neglect of Diatomic Differential Overlap) – пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием [51, 54].

4. **MNDO** (Modified Neglect of Diatomic Overlap) – учитываются интегралы межэлектронного отталкивания, включающие одноцентровые перекрывания [51]. Важным преимуществом метода MNDO по сравнению с MINDO/3 является отказ от параметризации резонансного интеграла. Метод MNDO в целом заметно превосходит MINDO/3, хотя энергетика и геометрические параметры таких соединений как трёх- и особенно четырёхчленные циклы, азот- и кислородсодержащие соединения, пероксиды, соединения с трет-бутильными фрагментами воспроизводятся неудовлетворительно. Во многом это обусловлено переоценкой энергии взаимодействия остовов на расстояниях, превышающих расстояния связывания атомов [60-62].

5. **AMI** (Austin Model) – для лучшего воспроизведения водородной связи и улучшения результатов расчёта активационных параметров, в параметризации AM1 в выражении для энергии отталкивания остовов используются дополнительные члены, учитывающие Ван-дер-Ваальсовы силы отталкивания [54, 56, 57, 62, 63]. Метод применяется для органических молекул, содержащих азот и кислород. Вычисляет электронную структуру, оптимизирует геометрию, рассчитывает полную энергию и теплоты образования [51].

6. **PM3** – в этом методе параметры, аппроксимирующие интегралы взаимодействия, оптимизируются набором надёжно измеренных экспериментальных величин. Метод PM3 хорошо воспроизводит строение и энергетику так называемых гипервалентных соединений [64, 65]. Рассмотренные выше методы основаны на валентном приближении, т. е. принимается, что в образовании химических связей участвуют только *s*- и *p*-орбитали. В связи с этим полуэмпирические методы в принципе не годятся для расчёта соединений, в которых химическое связывание осуществляется за счет *d*-орбиталей. Например,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SF}_6$  и т. п. В этих соединениях атомы P и S проявляют свою высшую валентность, т. е. являются гипервалентными. Шесть химических связей в  $\text{SF}_6$  обусловлены  $sp^3d^2$ -гибридизацией атома серы, т. е. вовлечением *d*-орбиталей в образование химической связи. В

методе PM3 нет теоретических предпосылок для удовлетворительного описания таких соединений [51].

Анализ возможностей полуэмпирических методов приводит к выводу, что они, в частности MNDO, AM1 и PM3, могут обеспечить достаточную точность при качественном воспроизведении многих физико-химических свойств молекул, могут быть использованы для моделирования механизмов химических реакций. Их следует использовать для сравнительного анализа каких-либо свойств соединений, тогда как надёжные количественные оценки можно получить только с помощью *ab initio* методов.

### § 1.2.1.2 Методы *ab initio*.

Результаты неэмпирических или *ab initio* (т.е. "из начальных принципов") методов достигаются решением уравнения Шрёдингера. Они не зависят от каких-либо экспериментальных данных, кроме фундаментальных констант таких, как скорость света, массы и заряды электронов и нуклонов и постоянной Планка [66].

**Метод Хартри-Фока.** Широко применяемым приближением для решения уравнения Шрёдингера является метод Хартри-Фока [67]. Основной идеей этого метода является замена одной N-электронной волновой функции на пакет, включающий N одноэлектронных волновых функций. При таком подходе принимается, что каждый, отдельно взятый, электрон взаимодействует с усреднённым полем (так называемый HF-potential), которое создаётся спин-орбиталями N-1 электронов. Исходя из этих спин-орбиталей строится детерминант Слэтера (Slater), который определяет несимметричную многоэлектронную волновую функцию. Применение данной теории требует подмены неизвестных пространственных молекулярных орбиталей набором известных орбиталей. Наилучшее описание основного состояния определяется детерминантом, спин-орбитали которого удовлетворяют требованиям ассиметрии, т.е. уравнению Рутана-Хола (*Roothan-Hall*) [68, 69] и даёт минимальную электронную энергию E. Чем полнее и точнее основные функции, тем точнее расчёт и ниже энергия системы. Теоретически минимум получается при бесконечно большом числе функций и соответствует так называемому HF-пределу  $E_{HF}$ . Разница между  $E_{HF}$  и точным значением нерелятивистской энергией основного состояния  $E_0$  в рамках приближения Борна-Оппенгеймера называется корреляционной энергией  $E_{corr}$  [51].

**Метод теории возмущений Меллера-Плессе** (*Moller-Plesset, MP*) [70]. Теория возмущений была одной из первых пост-хартри-фокской процедур, применённой квантовыми химиками для учёта электронной корреляции. На сегодняшний день теория

возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка остается наиболее используемым методом расчета корреляционной энергии [71-75]. Основная концепция теории возмущений состоит в том, что система, для которой невозможно получить точного решения, делится на две части. Первая, упрощенная часть точно решается, а вторая рассматривается как возмущающая часть первой, и к ней применяется аппарат теории возмущений. Вычисления для энергии Меллера-Плессе третьего (MP3 [76, 77]), четвертого (MP4 [78]) и последующих (MP5 [79], MP6 и т.д.) порядков существенно усложняются и требуют больших компьютерных ресурсов. В принципе теория возмущений способна полностью учесть энергию электронной корреляции при использовании поправок вплоть до бесконечного порядка (MP $\infty$ ). Однако, также как и в случае полного КВ (см. ниже), такой метод расчёта требует астрономических ресурсов и практически неприменим [51].

**Метод конфигурационного взаимодействия** (*configuration interaction - CI*). Данный метод является наиболее прямым воплощением идеи о многодетерминантном представлении пробной волновой функции. Полную волновую функцию записывают в виде линейной комбинации слэтеровских определителей, отвечающих различным электронным конфигурациям  $\Psi = \sum_{k=0}^M A_k \Psi_k$ , где  $M$  – число учитываемых конфигураций, а детерминанты Слэтера  $\Psi_k$  определяются как различные способы размещения электронов по всем орбиталам. Конфигурация  $\Psi_0$  соответствует основному состоянию, а остальные – возбуждённым состояниям. Не все они являются истинными возбуждёнными состояниями, однако это несущественно для дальнейших расчётов. Коэффициенты  $A_{kl}$  находят с помощью вариационного принципа. В зависимости от характера учитываемых возбуждённых состояний и количества членов разложения  $M$  различают несколько вариантов метода CI [51]:

1. **CIS** [80] включает только однократно возбуждённые состояния (*single*). Метод CIS не даёт улучшения расчёта корреляционной энергии по сравнению с методом Хартри-Фока. Однако, электронные переходы в видимой и ультрафиолетовой области спектра широко используются для идентификации химических соединений и слежения за протеканием химических реакций. Поэтому данное представление волновой функции используют обычно при расчётах такой важной физико-химической характеристики вещества как электронный спектр поглощения молекулы.

2. **CISD** [81, 82]. В этом методе рассматриваются как однократные (*single*), так и двойные (*double*) возбуждения и соответствующие им детерминанты. Метод CISD обеспечивает до 95% учтённой корреляционной энергии. Недостатком этого метода является отсутствие так называемой размерной согласованности, которую упрощённо можно

определить следующим образом. Если рассчитывать энергию двух молекул (А и В), разделённых очень большим расстоянием (скажем, 100 Å), то энергия этой системы, очевидно, должна быть равна сумме энергий отдельных молекул,  $E_{AB} = E_A + E_B$ . Выполнение этого равенства определяет размерную согласованность метода, которая не достигается в методе CISD. По этой причине широкое распространение получил метод QCISD, который получается из метода CISD добавлением дополнительных квадратичных членов более высокого порядка для достижения размерной согласованности.

3. **CISDT** и более сложные приближения. CISDT – это очень затратный метод, учитывающий кроме одинарных и двойных также и тройные (*triple*) возбуждения и применимый только к малым химическим системам. Учёт тройных возбуждений требует значительных компьютерных ресурсов, поэтому получил широкое распространение метод, в котором энергия от тройных вкладов приближённо оценивается с помощью теории возмущений 5-го порядка. Такой метод обозначается CISD(T). По причине, отмеченной выше, более надёжен размерно-согласованный метод QCISD(T) [83], который учитывает до 98 – 99% корреляционной энергии. В принципе возможно дальнейшее усложнение волновой функции (например, CISDTQ), однако высокая затратность такого метода сильно ограничивает его практическое использование.

4. Полное конфигурационное взаимодействие (*full CI, FCI*) представляет собой самый полный учёт электронной корреляции в рамках используемого базисного набора. В данном методе рассматриваются все возможные состояния: от однократно до *n*-кратно возбужденных. Оставшаяся неучтённой  $E_{corr}$  обусловлена только несовершенством используемого базисного набора. Однако FCI оперирует с астрономическим количеством детерминантов и практически применим только для двухатомных молекул. Отметим, что FCI является размерно-согласованным методом [51].

**Метод объединенных кластеров** (*coupled clusters, CC*). Методы теории возмущений добавляют все типы поправок (S, D, T, Q и т.д.) к волновой функции данного порядка (2, 3, 4 и т.д.). Главная идея метода объединенных кластеров состоит во включении всех поправок данного типа вплоть до бесконечных порядков теории [51].

Волновая функция в методе CC записывается в виде

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0$$

где  $\Psi_0$  – хартри-фоковская волновая функция, а  $\hat{T}$  – кластерный оператор. Т.е. метод CC, также как и предыдущие методы, использует метод Хартри-Фока, как отправную точку для

улучшения решения многоэлектронной задачи [84, 85]. Минимальный уровень приближения метода объединённых кластеров CCD (*Coupled Cluster Doubles*) можно использовать для оптимизации строения соединений [85]. По сравнению с количеством дважды возбуждённых детерминантов число однократно возбуждённых сравнительно мало. Поэтому, часто используется метод CCSD [86-88].

Метод CCSD (и CCD) характеризуется вычислительными затратами  $\sim N^6$ , где  $N$  – число базисных функций. Более сложный метод CCSDT в настоящее время является слишком ресурсоёмким, для него затратность равна  $\sim N^8$ . Метод объединённых кластеров имеет много общего с теорией возмущений Мёллера-Плессе. Очень хорошие результаты демонстрирует метод CCSD(T). Параметр "T" включает тройное возбуждение (*triple excitations*) [83], в котором тройные вклады оцениваются с использованием теории Мёллера-Плессе 5-го порядка и добавляются к CCSD результатам. Таким образом, в настоящее время метод учёта электронной корреляции CCSD(T) является, пожалуй, наиболее полным, если принять во внимание разумные вычислительные затраты.

Важно отметить, что CCSD(T) является размерно-согласованным методом. Близким, по качеству получаемых результатов, является метод QCISD(T). Недостатком методов CC является итерационный способ нахождения амплитуд, что существенно увеличивает время расчёта. Приближение CCSD(T) обеспечивает расчёт  $\sim 99\%$  корреляционной энергии, однако в силу своей сложности оно применимо к сравнительно небольшим химическим системам, содержащим не более 10 тяжёлых (неводородных) атомов второго периода.

"Традиционные" методы квантовой химии, основанные на методе Хартри-Фока в качестве отправной точки и использующие представление о волновой функции, как характеристике состояния квантовой системы, в принципе могут дать точный ответ о строении, энергии и химических свойствах исследуемого соединения. Для этого необходим полный учёт энергии коррелированного движения электронов и представление АО, не содержащее погрешности базисного набора. В настоящий момент такие расчёты возможны только для самых простых молекул. Даже наиболее удачные приближения к FullCI, такие как CC или MCSCF, применимы к молекулярным системам, содержащим порядка 10 тяжёлых атомов.

Привлекательной альтернативой приведённым методам является подход, основанный на использовании теории функционала плотности (*Density Functional Theory*, DFT) [89-91]. Оказалось, что методы DFT, несмотря на подчас довольно грубые приближения, во многих случаях и для многих систем дают результаты на уровне или даже превышающие по точности таковые, полученные методами объединённых кластеров или

квадратичного КВ. При этом, затраты времени и компьютерных ресурсов такие же, как и в методе Хартри-Фока. Неудивительно, что лучшие DFT методы сейчас сильно потеснили HF методы. Кратко рассмотрим основные понятия и представления теории функционала плотности.

### § 1.2.1.3 Методы теории функционала плотности

В 1998 г. Нобелевская премия по химии была присуждена Джону Поплу (John Pople) за разработку квантово-механических моделей и программ [92] и Вальтеру Кону (Walter Kohn) за разработку теории функционала плотности [90]. Концепцию функционала плотности в конце 1920-х разработали Э. Ферми [93] и Л. Томас [94], которые предложили выражать энергию системы, как функцию электронной плотности. В 1951 г. Слэйтер использовал эту же фундаментальную идею для развития метода Хартри-Фока-Слэйтера, который считается предшественником DFT. Хотя указанные теории могли установить (с некоторыми ограничениями) взаимосвязь энергии системы и её свойств с электронной плотностью, тем не менее, формальное обоснование данного подхода было осуществлено в 1960-х, когда П. Хохенберг и В. Кон (*P.Hohenberg and W.Kohn*), опубликовали теорему [95], доказывающую, что энергия основного состояния невырожденной электронной системы и соответствующие электронные свойства однозначно определяются электронной плотностью. Однако, указывая на наличие связи между электронной плотностью и энергией системы, теория Хохенберга-Кона не даёт аналитического выражения для такой связи. Поиск функционалов, связывающих эти две характеристики системы, является задачей DFT. Теория функционала плотности позволяет рассчитать энергию электронов и характеристики молекул как функцию электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  [91, 96]. Для системы, состоящей из N электронов,  $\rho(\mathbf{r})$  представляет собой общую электронную плотность в заданной точке пространства  $\mathbf{r}$ , а энергия электронов является функцией электронной плотности. Такой подход базируется на вышеуказанной теореме Хохенберга-Кона, которая утверждает, что потенциал и, следовательно, оператор Гамильтона непосредственно определяются электронной плотностью. Следовательно, электронная плотность определяет также и волновую функцию. Энергия электронов при этом выражается функционалом

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E_T + E_V + E_J + E_X + E_C \quad (5)$$

где  $E_T$  – кинетическая энергия электронов,

$E_V$  – энергия притяжения ядро-электрон,

$E_J$  – энергия электрон-электронного отталкивания,

$E_X$  – обменная энергия,

$E_C$  – корреляционная энергия.

Члены  $E_V$  и  $E_J$  являются классическими кулоновскими функционалами.

В ряде интерпретаций DFT слагаемые  $E_T$ ,  $E_X$  и  $E_C$  рассматриваются как орбитальные функционалы. Ранее отмеченный HF-метод также может быть описан в рамках формализма DFT [67].

Достоинства метода DFT иллюстрируются следующим простым примером: для системы, состоящей из  $N$  электронов, волновая функция должна иметь три координаты и по одной дополнительной для каждого электрона, если учитывать его спин. Всего получается  $4N$  координат, в то время, как электронная плотность зависит лишь от трёх координат, независимо от числа электронов, входящих в систему [97]. Таким образом, если сложность волновой функции с увеличением числа электронов возрастает, то число переменных для электронной плотности остаётся неизменным.

На практике DFT – расчёты проводятся с использованием орбиталей Кона-Шэма, методов линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO) и самосогласующегося поля (*self-consistent field* - SCF). Как известно, основной проблемой формализма DFT была сложность определения кинетической энергии системы. Подход Кона-Шэма [98] предполагает представление кинетической энергии системы в виде двух слагаемых, первое из которых может быть рассчитано непосредственно в предположении, что электроны не взаимодействуют между собой, а второе слагаемое учитывает электрон-электронное взаимодействие.

Важным преимуществом DFT является одновременное определение  $E_C$  вместе с другими функционалами. Недостатком методов, основанных на теории функционала плотности, является сложность определения аналитических выражений для  $E_T$ ,  $E_X$ ,  $E_C$  и, как следствие, невозможность уточнения этих функционалов.

Наиболее простой функционал получается при рассмотрении гомогенного электронного газа в приближении локальной плотности (*local density approximation* - LDA). Впервые приближение локальной плотности было применено Дираком [99] и наряду с моделью Томаса-Ферми [93, 94] использовалось в так называемом методе Томаса-Ферми-Дирака. В настоящее время метод LDA для решения задач химии напрямую практически не применяется. Однако существенные поправки на градиент электронной плотности (*gradient corrections* - GGA), введённые Вайтцекером [100] в функционал кинетической энергии Томаса-Ферми, позволяют выразить электронную плотность через её градиент.

**Гибридные методы функционала плотности.** В последние годы появился ряд работ, направленных на развитие теории и методов компьютерной химии с целью их применения к решению конкретных проблем [96, 101-110]. Гибридные методы теории функционала плотности стали очень популярными после большого успеха функционала B3PW91 [111, 112] и его более успешного близкого родственного функционала B3LYP [111-114].

Гибридные методы теории функционала плотности используют функционалы, состоящие из комбинации Хартри-Фоковского обменного функционала с обменно-корреляционными функционалами теории функционала плотности. В частности, гибридный функционал B3 (Becke Three Parameter Hybrid Functional) предложенный Бекке в 1993 [112] имеет вид:

$$A \cdot E_X^{\text{Slater}} + (1-A) E_X^{\text{HF}} + B \cdot \Delta E_X^{\text{Becke}} + E_C^{\text{VWN}} + C \cdot \Delta E_C^{\text{non-local}}$$

где  $A$ ,  $B$ , и  $C$  (три параметра Бекке) – константы, которые были подобраны Бекке с использованием надёжных экспериментальных данных для репрезентативного набора сравнительно простых химических соединений (так называемый G1-набор). В обменную часть функционала входят  $E_X^{\text{Slater}}$  – слейтеровский обменный функционал,  $E_X^{\text{HF}}$  – Хартри-Фоковская обменная энергия со вкладом  $1-A$  и  $B \cdot \Delta E_X^{\text{Becke}}$  – обменная поправка Бекке [111]; а корреляционная часть функционала является суммой энергий  $E_C^{\text{VWN}}$  рассчитанной по формуле Воско, Уилка и Нюсэ (Vosko, Wilk, Nusair) и  $C \cdot \Delta E_C^{\text{non-local}}$  являющейся градиентной коррекцией корреляционного функционала.

Существует несколько вариаций этого гибридного функционала. B3LYP является сочетанием функционала B3 и корреляционного функционала LYP (Ли, Янга и Парра), который включает локальные и не локальные термы [113, 115]. В итоге корреляционная компонента гибридного функционала B3LYP принимает следующий вид:

$$C \cdot E_C^{\text{LYP}} + (1-C) E_C^{\text{VWN}}$$

B3LYP, являясь наиболее часто используемым гибридным методом DFT, в основном, хорошо описывает процессы, связанные с большинством классов соединений, однако выявлены серьёзные недостатки, среди которых иногда выявляющаяся в результате расчётов недооценка энергий барьеров реакций, не всегда точное описание процессов, в которых существенную роль играют эффекты, связанные с Ван-дер-Ваальсовским

взаимодействием, процессах насыщения углеводородов и энергий их изомеризации. Все эти проблемы, прямо или косвенно, могут проявляться также и при описании процессов и расчётов энергий исследуемых нами систем.

В работах [116-119] разработан и предложен новый комплекс гибридных функционалов более высокого уровня – M06, основанный на усовершенствованной обобщённой градиентной аппроксимации мета-GGA (*generalized gradient approximation*) с различными долями обменной части функционала  $E_X^{\text{HF}}$  в каждом, и как следствие этого различные преимущества в применении. Это семейство включает следующие функционалы:

- M06-L – локальный,  $E_X^{\text{HF}}=0$ , подходит для расчётов переходных металлов, неорганических соединений и органических соединений с металлами,
- M06 – глобально-гибридный мета-GGA,  $E_X^{\text{HF}}=27\%$ , что приводит к хорошо сбалансированному функционалу и, в среднем, хорошей производительности,
- M06-2X – глобально-гибридный мета-GGA с  $E_X^{\text{HF}}=54\%$ , имеющий самую высокую производительность во всех аспектах и во всех областях химии, включая термехимию и кинетику,
- M06-HF – глобально-гибридный мета-GGA с  $E_X^{\text{HF}}=100\%$ , подходящий для расчётов спектроскопических свойств при переносе зарядов, где ошибки, связанные с эффектами поверхностного взаимодействия, приобретают первостепенное значение.

Наиболее часто используемым из этого семейства, является функционал M06-2X, который эффективен и полезен в применении к исследованию термехимии, кинетики и нековалентного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса, взаимодействия, связанные с переносом заряда и диполь-дипольные взаимодействия.).

Методы гибридных функционалов плотности (H-GGA) сочетают обменно-корреляционный функционал метода GGA с методом Хартри-Фока. Доля каждого из компонентов подбирается эмпирически, используя экспериментально определённые значения энергий атомизации, потенциалов ионизации, сродства к протону и других данных для набора небольших молекул [120]. Поскольку эти методы для многих молекул позволяют получать более достоверные результаты, по сравнению с GGA, они являются весьма популярными в квантово-химических расчётах.

#### § 1.2.1.4 Композитные методы

С целью точного описания термехимических количественных характеристик было развито множество разнообразных методов. Эти методы достигают высокой точности

посредством комбинирования результатов расчётов, получаемых несколькими различными вычислениями высокого уровня. Наиболее распространённые высокоточные семейства Gaussian-n [121-124] и CBS (*Complete Basis Set*) [125-130]. Основным различием методов CBS и Gaussian является то, что Gaussian повышает точность за счёт добавления всё большего количества эмпирических данных, стараясь подгонять используемые модели под известные источники, в то время, как CBS корректирует энергии, стараясь экстраполировать используемый базисный набор к бесконечному.

**Семейство CBS (*Complete Basis Set*)**. При создании этого семейства был использован тот фундаментальный факт, что наиболее серьёзные ошибки при *ab initio* расчётах термодимических параметров возникают из-за усечения набора базисных функций. Поэтому, в методах CBS проведена экстраполяция базиса к пределу полного базисного набора (CBS). Они представляют собой комплексные методы расчёта энергии, включающие несколько заранее определённых вычислений в заданной системе. Полная энергия рассчитывается на основе результатов полученных в серии вычислений. Модификации метода CBS, в частности CBS-4, CBS-QB3, CBS-APNO рассматриваются в [125, 127, 130-135].

Как известно, при расчёте методом CBS-QB3 точность составляет 1-2 ккал/моль, что в два раза хуже, чем 0,5-1 ккал/моль, полученная при расчётах методом CBS-APNO. В то же время, последний применим лишь к соединениям, состоящим из элементов первого ряда периодической таблицы. Однако CBS-QB3 намного быстрее производит вычисления, чем CBS-APNO и применим к молекулярным системам, состоящим из атомов первого и второго ряда периодической таблицы. Наименее точным, зато наиболее быстрым методом из этого семейства является CBS-4, что даёт преимущество при расчётах систем с большим количеством атомов. Применение того или иного метода CBS, в основном, зависит от величины и исследуемой системы и входящих в неё элементов. Кроме этого возникает необходимость учёта не только точности, но и времени счёта.

### **§ 1.2.2 Наиболее популярные вычислительные программные комплексы, использующие принципы квантовой механики.**

**ABINIT** программа позволяет определять полные энергии, плотность зарядов и электронную структуру, а также даёт возможность оптимизации геометрий как основных, так и возбуждённых состояний химических соединений в пределах теории функционала плотности [136].

**GAMESS** (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) – система общего назначения для расчётов атомных и молекулярных структур. На данный момент существует в виде трёх версий: GAMESS-US [137], GAMESS-UK [138] и GAMESS-PC (Firefly) [139],

Программный комплекс **HyperChem** [140] включает в себя программы, реализующие методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики. Наряду с полуэмпирическими методами предусмотрена также возможность использования методов расчёта, основанных на теории функционала плотности и теории возмущений. Используя комплекс можно осуществлять полуэмпирические и некоторые *ab initio* расчёты различных характеристик молекул, а также рассчитывать энергию переходных состояний.

**MOPAC** (*Molecular Orbital PACkage*) является квантово-химической программой разработанной Дж. Стюартом предназначена для полуэмпирических расчётов основанных на NDDO приближении [141]. Позволяет рассчитывать структуры твёрдых тел и молекул. Для расчёта молекулярных орбиталей и теплот образования использует MNDO, AM1, PM3, PM6, RM1, MNDO-d и PM7. Затем, используя полученные результаты, MOPAC рассчитывает колебательные спектры, термодинамические параметры и эффекты изотопного замещения для молекул, радикалов, ионов и полимеров.

ВПК **Gaussian** [142] является наиболее универсальным и реализует наиболее широкий спектр теоретических методов молекулярной и квантовой механики, а также множество типов расчётов, облегчающих исследования ППЭ исследуемых систем.

Поэтому, наиболее распространённым и часто цитируемым на сегодня является ВПК Gaussian, предназначенный для исследования электронных структур молекулярных систем, предсказания энергетических параметров, свойств молекул и изучения механизмов реакций. Каждая последующая версия программы Gaussian включает множество новых особенностей и усовершенствований, обеспечивающих самые передовые вычислительные возможности, которые значительно расширяют диапазон проблем и размерность систем которые могут быть исследованы. Можно моделировать исследования более сложных систем с большим числом атомов, а также использовать наиболее современные теоретические методы в расчётах. Gaussian можно применять к исследованию как стабильных наблюдаемых молекулярных систем так и сложных, экспериментально не наблюдаемых промежуточных и переходных состояний с малым временем жизни.

Более подробно ВПК Gaussian рассмотрен в Главе 2.

## § 1.3 Обзор расчётных работ

### § 1.3.1 Исследование ППЭ системы $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$

Элементарная реакция присоединения атома водорода к этилену  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$  является простейшей реакцией с участием олефиновых углеводородов. Вследствие этого она вызывает большой интерес химиков, так как может рассматриваться в качестве фундаментальной модели реагирования радикалов с олефинами. В связи с этим в 70-80-ые годы, с целью изучения процессов образования и реакций свободных радикалов, разрабатывались и использовались различные экспериментальные методики. Анализы кинетических данных этих исследований позволили предложить механизмы некоторых важных радикальных реакций и оценить их энергии активации ( $\Delta H^\ddagger$ ) с точностью до нескольких килокалорий [143-145]. По экспериментальным результатам, полученным в [143], для  $\Delta H^\ddagger$  реакции  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$  сделана оценка  $\Delta H^\ddagger \sim 0.5-7$  ккал/моль.

В работе [146] образование этильного радикала в результате реагирования атома водорода с этиленом изучено усовершенствованными пост-Хартри-Фоковскими *ab initio* методами самосогласованного поля (self-consistent field, SCF) и конфигурационного взаимодействия (Configuration interaction, CI), которые учитывают электронную корреляцию и являются более точными методами учёта отталкивания между электронами, чем метод Хартри-Фока, где усредняются эффекты электрон-электронного взаимодействия. В результате исследования пути минимальных энергий для реакции  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$  при полной оптимизации геометрии экстремумов с использованием двух экспонентных базисных функций (double zeta basis set) для каждой атомной орбитали (АО), были вычислены тепловой эффект реакции  $\Delta H = -38.3$  ккал/моль и активационный барьер  $\Delta H^\ddagger = 16.5$  ккал/моль. При достаточно хорошем совпадении  $\Delta H$  с экспериментальными данными ( $-40.1$  ккал/моль) [147], значение для  $\Delta H^\ddagger$ , даже после перерасчёта по пути реакции, предложенному в работах [148, 149] составило  $5.1$  ккал/моль, что плохо согласуется с утверждением о наличии небольшого, близкого к нулю энергетического барьера [150]. В этой работе было исследовано так же последующее присоединение атома  $\text{H}$  к этильному радикалу образованием этана. Как и следовало ожидать, не было обнаружено значимое  $\Delta H^\ddagger$  и для этой реакции.

Хас и Шлегель, используя расчёты *ab initio* [151] предложили модель переходного состояния для системы  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ , которая учитывала все имеющиеся экспериментальные данные. Активационные барьеры диссоциации  $\text{C}_2\text{H}_5$  и реакция

присоединения  $\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4$  составили 38.0 и 2.5 ккал/моль соответственно, при энтальпии реакции 35.5 ккал/моль.

В работе [152] проводились исследования с использованием теории возмущений Моллера-Плессета четвёртого порядка (MP4) с учётом валентно-расщеплённых базисных наборов Дж. Поупла 3-21G и набором с поляризационными функциями 6-31G\*. Были вычислены теплоты реакций и энергетические барьеры для реакций  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{F} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{F} \rightarrow \text{H}+\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$  с поправками на энергию нулевых колебаний. Расчёт методом MP4/6-31G\* для реакции  $\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$  приводит к значениям для  $\Delta\text{H}^\ddagger = 9.24$  ккал/моль и  $\Delta\text{H} = 36.3$  ккал/моль. Как видно, имеется хорошее совпадение с литературными данными для  $\Delta\text{H}$ , но, при этом, значение для  $\Delta\text{H}^\ddagger$  существенно завышено.

На поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$  проведены расчёты геометрических параметров, колебательных частот и энергий стационарных точек на различных уровнях *ab initio* теории [150]. Значения частот и энергий минимумов на ППЭ системы  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ , рассчитанные по методам квадратичного конфигурационного взаимодействия QCISD/6-311G\*\* и многоконфигурационного метода MRCI/сс-pVDZ (расширения методов CI) находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Для  $\Delta\text{H}^\ddagger$  получено значение 3.5 ккал/моль, что близко к ранее определённом в [151] и  $\Delta\text{H} = 38.1$  ккал/моль. Энергия активации обратной реакции составила 41.6 ккал/моль, что близко к литературным экспериментальным данным 37.4-40.1 ккал/моль [153-158].

ППЭ системы  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$  была исследована методами *ab initio* и теории функционала плотности (DFT) в [159]. Авторы пришли к выводу, что вычисление  $\Delta\text{H}^\ddagger$  прямой реакции представляет собой серьёзную проблему. Даже *ab initio* методы высокого уровня, такие как MP2 и QCISD, приводят к значениям для  $\Delta\text{H}^\ddagger$ , отличающимся от экспериментально измеренных. В то же время было показано, что расчёты композитным методом G2 предсказывают более точный энергетический профиль для реакции  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ . Исследования, проведённые методами DFT, показали наличие существенных проблем при определении и оптимизации структуры переходного состояния. Многие из этих методов приводят даже к артефактным отрицательным значениям барьера реакции, что было объяснено тем, что DFT методы переоценивают энергию атома водорода. Та же проблема, связанная с невозможностью корректного вычисления  $\Delta\text{H}^\ddagger$  методами DFT с переходами атомов водорода, описана в работах [160, 161].

Без решения описанной выше проблемы использование гибридных DFT методов для вычисления энергетических параметров реакций с участием атомов водорода, будет приводить к недостаточно надёжным результатам. По этой причине есть необходимость

совершенствования гибридных DFT методов на примерах, в которых атом водорода присоединяется к двойной связи.

### § 1.3.2 Обзор исследований ППЭ системы O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Реакция O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> играет важную роль в атмосферной химии, пламенах в смесях C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> и, в целом, в процессах горения и окисления углеводородов.

Ранние теоретические исследования этой реакции и других подобных реакций, основанные на методах квантовой механики, в основном ограничивались определением экстремумов (минимумов и переходных состояний) на триплетной и синглетной ППЭ [162-166]. В работе [167], оптимизируя все важные геометрические параметры вдоль пути сближения кислорода с этиленом, был просчитан путь минимальных энергий для реакции O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, приводящий к образованию бирадикала O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, который более стабилен относительно продуктов O(3P) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Для реакции O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> → O(3P) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> получены значения ΔH = 14.4 ккал/моль и ΔH<sup>#</sup> = 4.7 ккал/моль (CI), ΔH = 9.0 ккал/моль и ΔH<sup>#</sup> = 8.9 ккал/моль (CASSCF) и ΔH = 12.6 ккал/моль (MRD-CI), где в скобках указаны методы конфигурационного взаимодействия, по которым проводились расчёты. Можно видеть, что включение условия электронной корреляции в расчёты имеет большое значение для точного описания величины барьера. Полученное значение для ΔH<sup>#</sup> = 4.7 ккал/моль по методу CI всё же выше экспериментального значения 2 ккал/моль [168].

ППЭ системы O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> исследовалась теоретически различными квантово-химическими методами G3, CBS-QB3, G2M(CC, MP2) и MRCI также в работе [169]. Были построены энергетические поверхности триплетных и синглетных электронных состояний, на которых найдены минимумы и переходные состояния и указаны путь минимальных энергий для образования CH<sub>3</sub> + CHO, H + CH<sub>2</sub>CHO, CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>CO, H + CH<sub>3</sub>CO, H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>CCO и CH<sub>4</sub> + CO. Вычисленные на основе статистической теории RRKM скорости и распределение этих продуктов хорошо совпадают с известными экспериментальными данными, а выход продуктов имеет монотонную зависимость от температуры. Методом теории переходного состояния для температурного интервала 200-2000 К была определена константа скорости реакции O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Реакция присоединения триплетного атома O к двойной C=C связи привлекает особое внимание как теоретиков, так и экспериментаторов, поскольку играет важную роль в атмосферной химии, в процессах окисления и горении углеводородов. С фундаментальной точки зрения эта реакция может рассматриваться как модель полиатомной неадиабатической

многоканальной реакции, которая протекает на мультиплетной поверхности потенциальной энергии, определяемой наличием разных спиновых состояний.

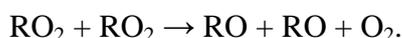
В работе [170] также проведены *ab initio* исследования триплетной и синглетной поверхностей потенциальной энергии системы  $O + C_2H_4$  и на основе теории CCSD(T)/aug-cc-pVTZ определены и охарактеризованы пять основных экзотермических, конкурирующих канала реагирования  $O$  с  $C_2H_4$ , приводящих к образованию  $H + CH_2CHO$ ,  $H + CH_3CO$ ,  $CH_3 + HCO$ ,  $CH_2 + H_2CO$  и  $H_2 + CH_2CO$ . Дальнейшее детальное сравнение теории с экспериментом было проведено для трёх основных радикальных каналов  $H + CH_2CHO$ ,  $CH_3 + HCO$  и  $CH_2 + H_2CO$ . Хорошее совпадение между теорией и экспериментом указывает на то, что вычисления основанные на спаренных многомерных ППЭ, могут предоставлять точную динамичную информацию о многоатомных многоканальных реакциях в которых межсистемные переходы играют важную роль.

Подробное исследование ППЭ энергетически наиболее низко лежащей системы  $O(3P) + C_2H_4$  с использованием методов мультikonфигурационного самосогласующегося поля (MCSCF), и уровней теории MRMP2 и MR-AQCC проводилось авторами [166]. Было получено качественное согласие с результатами, полученными в другими исследователями. В более поздней работе, методами MCSCF и MRMP2 [171] были найдены пути реакции первичного присоединения для основного и возбуждённого, триплетного и синглетного состояний атома кислорода к этилену. При этом особое внимание уделялось путям образования и превращений бирадикала  $CH_2CH_2O$ . Показано, что применение теории возмущений, в данном случае, имеет ограничения в области ППЭ вблизи этого бирадикала. Сделан вывод, что для представления данной области ППЭ необходимо рассматривать минимум четыре состояния.

В работе [172] исследовалась нижележащая ППЭ системы  $O(1D) + C_2H_4$  методом мультikonфигурационного самосогласующегося поля (MCSCF), на уровнях MRMP2, CR-CC(2,3), GVB-PP и MR-AQCC. Было показано, что многие реакции в этой системе происходят с перегруппировкой двойных связей и для получения достаточно точных значений энергетических параметров требуется учёт как динамических, так и нединамических корреляций. Так, в случае пути  $CH_2CHOH \rightarrow$  оксиран, результаты, полученные методом MCSCF, показывают предпочтительность двух-ступенного механизма по сравнению с одиночным элементарным актом.

### § 1.3.3 Обзор исследований ППЭ системы $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$

Алкоксильные радикалы играют важную роль при горении и низкотемпературном окислении углеводородов [11-13]. Основным каналом образования при этом считаются реакции квадратичного взаимодействия пероксидных радикалов:



Авторы [173-187] полагают, что этоксильный радикал, в качестве промежуточного продукта процессов горения и окисления этилена, образуется по реакции  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , и играет особо важную роль в этих процессах.

Этоксильный радикал может образовываться также и в результате взаимодействия атомарного кислорода с этиленом  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}$  [188-190].

В качестве возможных реакций превращения этоксильных радикалов в литературе рассматриваются реакции их распада:



Абсолютные константы скорости для термического распада  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  по указанным реакциям измерены в [191].

Для возбуждённого состояния этоксильного радикала предполагается [192, 193] также, возможность протекания реакций



Гидроксильный радикал присоединяется к двойной связи этилена без энергии активации и образует гидроксиэтильный ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) радикал, тогда как отрыв атома водорода радикалом  $\text{OH}$  происходит при высоких только температурах [194].  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  радикал может стабилизироваться в результате столкновения, распасться на исходные реагенты или прореагировать далее с образованием различных продуктов. В частности, в результате внутримолекулярного переноса атома  $\text{H}$  могут образоваться  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{CHOH}$ , а в результате отрыва – винильный спирт ( $\text{CH}_2\text{CHOH}$ ) и ацетальдегид ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ).

Экспериментальное изучение фотохимической диссоциации этоксильного радикала показало, что основными продуктами его распада являются винильный радикал  $\text{C}_2\text{H}_3$  и вода [193]. Теоретические расчёты с применением метода MP2 в базисе 6-31G\* в рамках Gaussian 92 показали, что действительно, при взаимодействии  $\text{C}_2\text{H}_4$  с  $\text{OH}$  процесс может проходить через четырёхчленное переходное состояние, приводящее к распаду 1-гидрооксиэтильного радикала на винильный радикал и воду.

Для изучения гиперповерхности потенциальной энергии реакции присоединения  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$  в работе [195] были применены два различных подхода. Во-первых, стационарные

точки ППЭ были локализованы по методу MP2(FULL)/6-31G(d,p), после чего из начальной геометрии седловой точки, полученной по методу MP2, был построен путь минимальной энергии (ПМЭ). Для поправки энергетики вдоль ПМЭ, расчёты “седловых” точек были проведены несколькими высокоуровневыми методами, в частности, PMP2, MP4(SDTQ), PMP4(SDTQ) и QCISD(T). Чтобы обеспечить точное определение значений параметров реакционного пути в окрестности переходного состояния допускались различные длины связи C–O при различных приближениях. Вдоль координаты реакции  $R_{C-O}$  проведены расчеты минимумов 16-ти точек по методу MP4(SDQ)/6-311+G(d,p), с последующим обобщённым анализом нормальных колебаний тех же точек на уровне теории MP2(FULL)/6-311+G(d,p). Начальные данные, полученные посредством этих двух приближений, были использованы для вычисления константы скорости присоединения в каноническое вариационное переходное состояние в температурном интервале 200 – 1000 К. Эти вычисления выявили обратную зависимость константы скорости от температуры при  $T < 565$  К. Это согласуется с экспериментальными данными показывающими, что при комнатной температуре реакция имеет отрицательную энергию активации. Энтальпийный и энтропийный вклад в свободную энергию Гиббса позволяет объяснить такие отрицательные значения энергии активации.

В работе [196] различными квантово-химическими методами были изучены реакции присоединения гидроксильного радикала к этилену, с фторэтилену  $CH_2CHF$  и с хлорэтилену  $CH_2CHCl$ . По методу UMP2/6-311+G(2d,p) были оптимизированы и вычислены колебательные частоты локализованных реагентов, предреакционных комплексов, переходных состояний и продуктов реакций. Геометрии переходных состояний значительно отличаются от структур предреакционных комплексов. Энергии активации  $\Delta H^\ddagger$  и изменения энтальпии  $\Delta H$  систематически изучены в зависимости от выбора размеров и количества базисных функций и корреляцией энергии. Лучшее совпадение с экспериментальными данными обнаружено при расчётах по методу MP2/aug-cc-pVTZ.

В работе [197] вычислительными методами изучено взаимодействие OH с этиленом. Показано, что отрыв атома H от этилена протекает только при высоких температурах. В случае присоединения OH к этилену образуется 2-гидроксиэтил радикал ( $CH_2CH_2OH$ ), дальнейшие превращения которого исследованы как в газовой фазе, так и в присутствии одной молекулы воды. Рассмотрены два варианта сдвига атома водорода приводящие к изомеризации  $CH_2CH_2OH$  радикала в  $CH_3CH_2O$  и в  $CH_3CHOH$ . Показано, что в присутствии воды существенно понижается энергетический барьер соответствующих перегруппировок при изомеризации.

Методы квантовой механики позволяют рассчитывать и константы скоростей элементарных актов. Так, в [198] методами *ab initio* и гибридными методами теории функционала плотности рассчитаны константы скоростей реакции мономолекулярного распада этильного радикала  $C_2H_5O \rightarrow CH_2O + CH_3$ . При оптимизации геометрии стационарных точек и при вычислении пути минимальной энергии использовались методы MPW1K/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) и MP2(full)/6-31G(d). Энергии всех стационарных точек уточнены последовательностью многоуровневых методов. Среди всех использованных методов наилучшее согласие энергетических параметров с экспериментом получено методом QCISD(T)/aug-cc-pVTZ. На основе энергий, рассчитанных методом QCISD(T)/aug-cc-pVTZ//MPW1K/6-31+G(d,p), используя микроканоническую вариационную теорию переходного состояния и теорию RRKM (Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus), были оценены константы скоростей в температурном интервале 300–2500 K.

*Ab initio* исследования некоторых областей ППЭ системы  $C_2H_5O$ , являющегося основным продуктом реагирования OH с  $C_2H_4$ , были проведены в [199]. В этом исследовании геометрические параметры и частоты вычислялись по методу QCISD, а энергии, полученные по методу RQCISD(T) были экстраполированы к полному набору базисных функций. Константы скоростей для реакции OH с  $C_2H_4$  были вычислены используя эту ППЭ. Проведённые вычисления воспроизводят большинство из экспериментальных данных, включая зависимость констант скоростей от температуры и давления.

Небольшая поправка (порядка 0.4 ккал/моль) требуется только к энергии активации реакции прямого отрыва атома водорода. Отрыв атома водорода, затем, приводит к образованию винилового спирта, образование которого наблюдали авторы работы [200] в пламёнах этилена при низких давлениях.

Константы скорости мономолекулярного распада и изомеризации радикала  $C_2H_5O$  были рассчитаны также в [201], где ППЭ основного состояния системы  $C_2H_5O$  исследована *ab initio* методами с использованием оптимизированных геометрических параметров. При этом расчёты проводились в температурном интервале 200–3000 K для всех трёх изомеров – этоксильного ( $CH_3CH_2O$ ), 1-гидроксиэтильного ( $CH_3CHOH$ ) и 2-гидроксиэтильного ( $CH_2CH_2OH$ ) радикалов. Энергии экстремумов основного состояния ППЭ системы  $C_2H_5O$  были пересчитаны методами G2M и CCSD(T)/6-311+G(3df,2p), основываясь на геометрических параметрах, оптимизированных методом B3LYP/6-311+G(3df,2p). Вычисленные константы скоростей в достаточной мере согласуются с экспериментальными данными. Кроме того, энергии образования трёх изомеров радикала  $C_2H_5O$  находятся в согласии с известными экспериментальными и теоретическими значениями.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА РАСЧЁТА

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

Исследования поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) проводились гибридными методами B3LYP и M06-2X теории функционала плотности (DFT) и *ab initio* методом CBS-QB3 из семейства композитных методов CBS, успешно применяемых в расчётах систем с открытыми электронными оболочками.

Поиск и локализация экстремумов ППЭ – локальных минимумов и переходных состояний – проводились посредством метода DFT-B3LYP с набором базисных функций 6-31G(d). Основываясь на геометрических параметрах, установленных в результате расчётов в рамках DFT-B3LYP, с целью получения более точных значений для энергетических параметров найденных экстремумов, были проведены вычисления методами CBS-QB3 и гибридным методом M06-2X с набором базисных функций 6-31G(d) и 6-311+G(2d,p). Использование полных базисных наборов в CBS-QB3 и базисного набора 6-311+G(2d,p) при расчёте методом M06-2X позволяет выполнить более точные вычисления, а также понять влияние увеличения базисного набора на результаты расчётов.

Расчёты методами B3LYP, CBS-QB3 и M06-2X проводились с помощью программных комплексов Gaussian [202, 203], которые включают в себя возможность локализации минимумов и ПС по методу STQN [204]. Для поиска ПС использовалась также и процедура STQN-QST2, позволяющая производить поиск ПС при наличии оптимизированных геометрий продуктов и реагентов. Для локализации ПС в определённых ситуациях проводилось также сканирование ППЭ. С целью подтверждения наличия ПС в полученной структуре были рассчитаны также частоты колебаний атомов – наличие одной мнимой частоты свидетельствует о существовании переходного состояния.

### § 2.1 Теоретические методы расчёта.

**Метод B3LYP (Beck3-Lee-Yang-Parr)** является наиболее распространённым и используемым из гибридных методов DFT [111-114, 205]. Этот метод хорошо описывает процессы, связанные с большинством классов соединений и наиболее часто и успешно применяется в расчётах систем с открытыми электронными оболочками [206, 207]. Существенно также и то, что при удовлетворительном описании структурных параметров локализованных экстремумов метод B3LYP не требует больших компьютерных ресурсов и

затрат времени. Однако, являясь одним из относительно простых методов DFT, он имеет ряд недостатков. В частности, этот метод не учитывает дисперсионные взаимодействия, вследствие чего при расчётах может выявляться недооценка величин барьеров реакций, энергетических параметров реакций изомеризации углеводородов, неточное описание процессов, в которых существенную роль играют эффекты, связанные с Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием. В результате расчёты иногда приводят к артефактному отрицательному значению для величин барьеров реакций с переносом атомов водорода [159].

**Метод CBS-QB3 (Complete Basis Set - QB3)** относится к семейству композитных методов, использующих полный набор базисных функций. Этот метод, предложенный в работах [125, 130], в ряде случаев позволяет получать более точные результаты, и, в отличие от относительно простых методов DFT, точнее оценивает энергетические характеристики молекулярной системы. Многоуровневая расчётная схема CBS-QB3 включает определение геометрий и частот колебаний молекул по методу B3LYP с использованием базисного набора CBSB7 (см. § 1.2.1.4). Затем, геометрические параметры, определённые методом DFT-B3LYP, используются при вычислении энергетических параметров с применением различных *ab initio* методов более высокого уровня, таких как: а) – метод связанных кластеров CCSD(T), где учтены тройные возбуждения теории возмущений; б) – энергия уточняется с учётом электронной корреляции по теории возмущений Мёллера-Плессе 4-го порядка (MP4SDQ) и в) – производится уточнение энергии с учётом электронной корреляции по теории возмущений Мёллера-Плессе 2-го порядка (MP2).

Использование функционала B3LYP, как уже отмечено, и экстраполяция на полный базисный набор позволяет довольно точно оптимизировать и определять структурные параметры исследуемых соединений. А указанная выше последовательность *ab initio* расчётов более высокого уровня максимально точно определяет энергетические параметры локализованных структур.

В настоящее время изложенная выше комбинация гибридного функционала B3LYP с *ab initio* методами CCSD(T), MP4SDQ и MP2 является одним из наиболее эффективных подходов при исследовании сложных радикальных реакций, дающих достоверные результаты [208, 209].

Недостатком композитных методов семейства CBS является то, что они применимы лишь к молекулярным системам, состоящим из атомов первого и второго ряда периодической таблицы и требовательны в отношении вычислительных ресурсов, что существенно при расчётах молекулярных систем с большим количеством атомов.

**Гибридный DFT функционал M06-2X.** Для расчётов термодинамики, термодинамической кинетики, невалентных взаимодействий и возбуждённых состояний в работах [116-119] был предложен новый комплекс гибридных (обменно-корреляционных) функционалов более высокого уровня – M06, разработанных в Университете Миннесоты в 2006 году. Разработанный комплекс использует усовершенствованное обобщённое градиентное приближение (generalized gradient approximation - GGA). Это семейство включает функционалы M06-L, M06, M06-2X и M06-HF, с различными долями обменной части функционала в каждом, и, как следствие, обладают различными преимуществами в применении. Для исследования термодинамики, и невалентных взаимодействий наиболее эффективным признано применение функционала M06-2X в котором  $E_X^{\text{HF}}=54\%$ , где  $E_X^{\text{HF}}$  хартри-фоковская обменная компонента функционала [117].

## § 2.2 Наборы базисных функций.

Аналогично тому, как молекулярные орбитали (МО) представляются в виде линейной комбинации атомных орбиталей (АО), АО также целесообразно представлять линейным набором базисных функций. Наиболее распространённый способ описания АО состоит в использовании атомных функций гауссова типа [51]. В наших исследованиях расчёты осуществлялись с использованием наборов базисных функций 6-31G(d), 6-311+G(2d,p) и 6-311G(2d,d,p).

Выбор набора 6-31G(d) базисных функций означает, что требуется использовать 6 гауссовых функций для описания АО внутренних электронов. Для валентных электронов орбитали разделяются на две компоненты (валентное-расщепление) и представляются в виде линейной комбинации сжатых (или компактных) и диффузных функций. В данном случае приняты 3 гауссовых функции для описания сжатых и одна гауссова функция для диффузной компоненты валентной орбитали. В базисный набор включена также функция *d*-типа для тяжёлых атомов, позволяющая описать поляризацию АО [51].

Выбор комплекта базисных функций 6-311+G(2d,p) означает, что требуется использовать 6 гауссовых функций для описания АО внутренних электронов и тройное расщепление валентной орбитали, а для описания поляризации АО – две функции *d*-типа для тяжёлых атомов и *p*-типа для водорода. Знаком "+" в поляризационный базисный набор включены также и диффузные функции *s*- и *p*-типа, устраняющие определённые несоответствия с экспериментом [51]. Таким образом, добавив к валентно-расщеплённому набору поляризационные и диффузные функции, было получено такое представление АО,

которое позволяет с достаточной точностью рассчитать энергетические и геометрические параметры исследуемых систем.

Использованный нами в расчётах по методу CBS базисный набор поповского типа 6–311G(2d,d,p) (CBSB7) включает *2d*-функции на элементах второго периода периодической таблицы, *d*-поляризационные функции на элементах первого периода, и, дополнительные *p*-поляризационные функции на атомах водорода.

### § 2.3 Вычислительный программный комплекс Gaussian.

Интенсивное развитие вычислительной техники, увеличение производительности рабочих станций и появление новых теоретических методов описания молекулярных систем привели к разработке разнообразных вычислительных программных комплексов (ВПК) (см. § 1.2.2). Различные ВПК характеризуются использованием различных вариантов реализации математических методов и алгоритмов при моделировании процессов с использованием современных квантово-химических теорий. Несмотря на имеющиеся различия, все они основаны на одних и тех же принципах и понятиях квантовой физики. Современные квантово-химические методы молекулярного моделирования позволяют изучать электронные свойства и строение химических соединений с точностью сравнимой с экспериментом. Возможность предсказания энергетических параметров химических систем, свойств молекул и механизмов протекания реакций, а также возможность применения указанных принципов и понятий к исследованию как стабильных, наблюдаемых молекулярных систем, так и сложных, экспериментально не наблюдаемых промежуточных и переходных состояний с малым временем жизни, придаёт особую привлекательность использованию ВПК как теоретиками, так и экспериментаторами.

В настоящее время наибольшее распространение получили программные пакеты серии Gaussian [202, 203]. Эти пакеты предоставляют собой богатый набор высокоточных методов определения энергий и предсказания значений термодинамических величин, таких как *B3LYP*, *CBS-QB3* и *M062X* и другие. Кроме величин изменения энтальпии ( $\Delta H$ ) и изменения потенциала Гиббса ( $\Delta G$ ) можно с высокой степенью точности предсказать энергии образования, атомизации, ионизации, сродство к электрону и протону для большого числа различных соединений.

Причиной популярности является также разнообразие способов представления заданий расчётов программами пакетов серии Gaussian. Поэтому, среди прочих, для расчёта структур и свойств исследуемых нами молекулярных систем был выбран ВПК Gaussian.

### § 2.3.1 Типы и методы представления задания для вычислений в программном комплексе Gaussian.

Программы, входящие в программный комплекс Gaussian, позволяют производить следующие расчёты [66, 210, 211]:

- *Расчёт энергии в одной точке.* Рассчитывается энергия молекулярной структуры с определёнными (заданными) геометрическими параметрами.
- *Оптимизация геометрии.* Выполняется подгонка геометрических параметров структуры до тех пор, пока не будет обнаружена стационарная точка на ППЭ. Возможна оптимизация геометрических параметров, как к локальному минимуму, так и к переходному состоянию.
- *Анализ термодинамических параметров и частот колебаний.* Рассчитываются силовые константы, т.е. вторые производные энергии и, как следствие, частоты колебаний, а также производится определение термодинамических параметров (свободная энергия Гиббса, энтальпия, энтропия и др.)
- *Расчёт пути реакции.* Этот тип вычислений требует выполнения расчёта интегрированием по пути реакции вдоль внутренних координат реакции.
- *Нахождение максимальной энергии вдоль определённого пути реакции.*
- *Сканирование поверхности потенциальной энергии* и др.

#### Методы вычислений, реализованные в GAUSSIAN

##### *Методы молекулярной механики.*

Основаны на принципах классической физики. Используют эмпирические данные, значительно упрощающие вычисления молекулярных систем с большим количеством атомов. Взаимодействие электронов учитывается посредством параметризации, т.е. подбором силовых констант при выборе силового поля [66, 210, 211].

##### *Методы, учитывающие электронную корреляцию:*

- Полуэмпирические методы –AM1, PM3, PM3MM, PM6, PDDGDFTB и DFTBA. Методы вычислительной химии использующие эмпирические данные для упрощения вычислений [66, 210, 211].

- *Ab initio* методы – не используют эмпирические параметры, основаны исключительно на принципах квантовой механики [66, 210, 211];

- Методы теории возмущений Мёллера-Плессе – MP2, MP3, MP4(SDQ), MP4(SDTQ) и MP5 [66, 210, 211];
- Метод полного активного пространства орбиталей – CASSCF [66, 210, 211];
- Метод конфигурационного взаимодействия – CISD [66, 210, 211];
- Квадратичный метод конфигурационного взаимодействия – QCISD(TQ) [66, 210, 211];
- Методы, основанные на теории функционала плотности – гибридные B3LYP, M062X и др. [66, 210, 211].
- Композитные методы – CBS-QB3 и др., основанные на комбинации методов *ab initio* и DFT [66, 210, 211].

### § 2.3.2 Основные опции ВПК Gaussian, использованные нами при расчётах.

#### Опция *Opt*.

Соответствующим выбором ключевого слова *Opt* можно задавать оптимизацию геометрии. Геометрия будет корректироваться пока не будет обнаружен локальный минимум на ППЭ. Таким образом, будут получены геометрические параметры равновесного состояния молекулярной системы. Используя найденную геометрию заданной структуры, программа вычисляет энергию в этой точке и градиент, после чего определяет в каком направлении сделать следующий шаг. Градиент указывает в каком направлении вдоль по ППЭ от текущей точки энергия убывает более быстро, а также крутизну наклона ППЭ. В большинстве оптимизационных алгоритмов, реализованных в Gaussian, вычисляются также и вторые производные энергии по координатам молекулярной структуры, обновляя матрицу силовых констант (матрицу Гессе). Эти силовые константы определяют кривизну ППЭ в данной точке и дают дополнительную информацию для определения направления поиска следующей точки [66, 210, 211].

Задание на поиск переходного состояния посредством ключевых слов *Opt = TS* приводит к оптимизации геометрии по алгоритму Берни. При этом для задания вычисления требуется предполагаемая геометрия переходного состояния. Для поиска и локализации переходных состояний в сложных ситуациях предусмотрены так же и процедуры **QST2** и **QST3**, реализующие метод STQN (synchronous transit quasi-Newton) внедрённый Н. В. Schlegel с соавторами [204]. QST2 требует задания оптимизированных геометрий реагентов и продуктов, а QST3 также и задания предполагаемой начальной геометрии переходного состояния. Порядок задания координат атомов реагентов, продуктов и переходного состояния в QST2 и QST3 должны быть идентичны.

### **Ключевое слово *Scan*.**

В программном комплексе Gaussian, при задании ключевого слова *Scan*, предусмотрен тип вычислений, который позволяет производить сканирование ППЭ [66, 210, 211]. При этом необходимо задание начальных значений, количества шагов и величины шага каждой из выбранных координат (переменных).

В случае задания *Scan-relaxed* программа определяет и выдаёт энергии и оптимизированные геометрии молекулярной структуры в стартовой точке и автоматически переходит к минимизации и расчёту энергии следующей точки. При этом выбранные координаты на каждом шаге замораживаются (не минимизируются), а все остальные минимизируются (релаксируются - *relaxed*). Результаты сканирований ППЭ дают возможность довольно точно представить профили ППЭ в выбранной области приращения координат.

Выбор сканирования ППЭ посредством *Scan-rigid* задаёт выполнение расчёта энергии вдоль по прямоугольной координатной сетке из выбранных для сканирования координат. При таком виде сканирования на каждом шаге внутренних координат все координаты жёстко (*rigid*) закреплены т.е. не минимизируются. Результаты этого вида сканирования предоставляют зависимости энергии от сканируемых координат.

### **Ключевое слово *Freq***

Посредством задания ключевого слова *Freq* возможно задание вычисления силовых констант и, как следствие, частот колебаний. При расчётах методами DFT силовые константы определяются аналитически. Колебательные частоты рассчитываются на основе определения вторых производных энергий по декартовым координатам нуклонов и дальнейшем преобразовании в координатах центра масс (*mass-weighted coordinates*). Это преобразование возможно только для стационарных точек, т.е. точек ППЭ, в которых первые производные энергий равны нулю. Наличие одной мнимой колебательной частоты у стационарной точки говорит о том, что стационарная точка является седловиной первого порядка, т.е является переходным состоянием [66, 210, 211].

### **Ключевое слово *IRC***

Вычисления типа *IRC* (*intrinsic reaction coordinate*) [66, 210, 211] предоставляют возможность изучать пути реакции вдоль внутренних координат реакции, тем самым однозначно определяя реагенты и продукты, соответствующие данному переходному состоянию. Результаты вычислений IRC дают возможность точно представить кривизну

сечений ППЭ соответствующих исследуемым реакциям, точно определяя зависимость энергии от внутренних координат исследуемой системы. В качестве начальной геометрии задаётся геометрия ПС, а путь реакции можно указывать в одном или обоих направлениях от начальной точки. По умолчанию Gaussian считает по шесть точек в обоих направлениях. Для того чтобы убедиться, что данное ПС действительно представляет реагенты с искомыми продуктами дополнительно проведена полная оптимизация краевых структур, полученных по процедуре IRC.

В Gaussian 09 использованы новые алгоритмы [212, 213, 214] для расчёта точек на пути реакции, которые намного эффективнее алгоритмов, заложенных в более ранних версиях Gaussian.

## ГЛАВА 3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ППЭ СИСТЕМ

### $C_2H_4 + H$ , $C_2H_5 + O$ , $C_2H_4 + O$ , $C_2H_4 + OH$ и $CH_3O + C_2H_4$ .

#### § 3.1 Квантово-химическое исследование процессов последовательного присоединения атомов водорода и кислорода к этилену.

Материалы данного параграфа опубликованы в [215].

В данном параграфе представлены результаты исследования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) систем, которые описывают энергетические пути последовательного присоединения атомов водорода и кислорода к этилену, полученные с использованием гибридного метода V3LYP [111, 112, 113] теории функционала плотности и композитного метода CBS-QB3 из семейства композитных методов CBS, включающих расчёты различными методами *ab initio* [130-135].

Экстремумы ППЭ указанных систем первоначально локализовались методом V3LYP с применением стандартного набора базисных функций 6-31G(d). Гибридный метод V3LYP широко распространён и успешно применяется в расчётах систем с открытыми электронными оболочками [208, 209]. Однако, как и прочие, относительно простые, методы DFT, метод V3LYP также приводит к артефактному отрицательному значению для величин барьеров реакций с переносом атомов водорода [159]. Однако структурные параметры радикалов и молекул, в целом, определяются корректно. Исходя из этого, геометрические параметры всех молекулярных структур в точках энергетических экстремумов, найденных методом V3LYP, были использованы для пересчёта их энергетических параметров другими методами в частности методом CBS-QB3. Расчётная схема CBS-QB3 включает определение геометрий и частот колебаний частиц в точках энергетических экстремумов на DFT уровне V3LYP/CBSB7. Используемый в CBS-QB3 базисный набор 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 H. Наличие p-поляризационных функций может сыграть решающую роль в адекватном определении структуры и энергии переходных состояний реакций при исследовании ППЭ систем  $C_2H_4 + H$  и  $C_2H_5 + O$ . В методе CBS-QB3 проведена так же экстраполяция базиса к пределу полного базисного набора (CBS). Дополнительная коррекция полной энергии достигается с помощью введения поправок к спин-контаминации систем с открытой оболочкой, а также эмпирических членов. Поэтому, метод CBS-QB3 позволяет получать более достоверные

значения для термодинамических параметров, в частности, для реакций с переходом атомов водорода.

Для определения структурных и термодинамических параметров локальных и глобальных минимумов и переходных состояний (ПС), а также реагентов в пред- и пост-реакционных координированных состояниях (Ван-дер-Ваальсовых комплексах), применялись методы оптимизации геометрий, описанные в [204]. Поиски ПС осуществлялись посредством методов Берни и STQN-QST2 [204, 214], заложенных в программный код Gaussian 98 [202]. Для локализации ПС с использованием процедуры STQN-QST2 использовались структурные параметры продуктов и реагентов. Все расчёты проводились для  $T = 298.15 \text{ K}$  и  $P = 1 \text{ атм.}$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Система $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$

Исследования ППЭ системы  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$  показали, что присоединение атома водорода к этилену происходит через пред-реакционное состояние – Ван-дер-ваальсовый комплекс  $[\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$  (см. рис. 3.1.1а). Для реакции 3.1.1 было локализовано также переходное состояние TS (см. рис. 3.1.1б) и продукт присоединения – этильный радикал  $\text{C}_2\text{H}_5$  (см. рис. 3.1.1в).

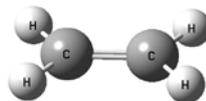
Результаты расчётов полных и относительных энтальпий экстремумов ППЭ системы  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$  приведены в таблице 3.1.1.

Предварительные расчёты в рамках гибридной теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d) показали, что для реакции

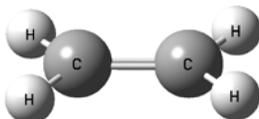


образование ПС экзотермично на  $0.4 \text{ ккал/моль}$ , а тепловой эффект реакции ( $\Delta H$ ) равен  $39.6 \text{ ккал/моль}$ . Пересчёт экстремумов методом CBS-QB3 приводит к более точному описанию пути реакции и значению для энергии активации ( $\Delta H^\ddagger$ ) прямой реакции  $0.6 \text{ ккал/моль}$  и  $36.1 \text{ ккал/моль}$  для обратной.

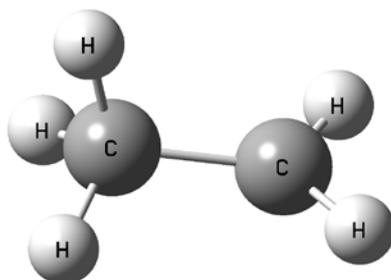
На основе данных по относительным энтальпиям, приведённым в таблице 3.1.1, на рис. 3.1.2 построена сравнительная диаграмма, описывающая сечения ППЭ, соответствующие реакции 3.1.1.



а)



б)



в)

Рис. 3.1.1. Пространственные структуры:  
а) Ван-дер-Ваальсов комплекс  $[H \cdot C_2H_4]$ ,  
б) переходное состояние реакции 3.1.1,  
в) этильный радикал  $CH_3CH_2$ .

Таблица 3.1.1.

Параметры экстремумов на ППЭ системы  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ , рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3.

Система	$\text{H} (298.15\text{K})^1, a.e.$		$\Delta\text{H}^2, \text{ккал/моль}$		$\nu_1^3, \text{см}^{-1}$	
	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3
H	-0.497912	-0.497457				
$\text{C}_2\text{H}_4$	-78.532245	-78.412630				
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	-79.030157	-78.910087	0.0	0.0		
$[\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4]$	-79.030025	-78.910021	0.1	0.0		
TS	-79.030837	-78.909095	-0.4	0.6	-203.88	-309.2
$\text{C}_2\text{H}_5$	-79.093313	-78.966613	-39.6	-35.5		

- 1) Полная энтальпия при 298.15 K в атомных единицах энергии;
- 2) Относительные к исходным реагентам величины энтальпии при 298.15 K;
- 3) Мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния.

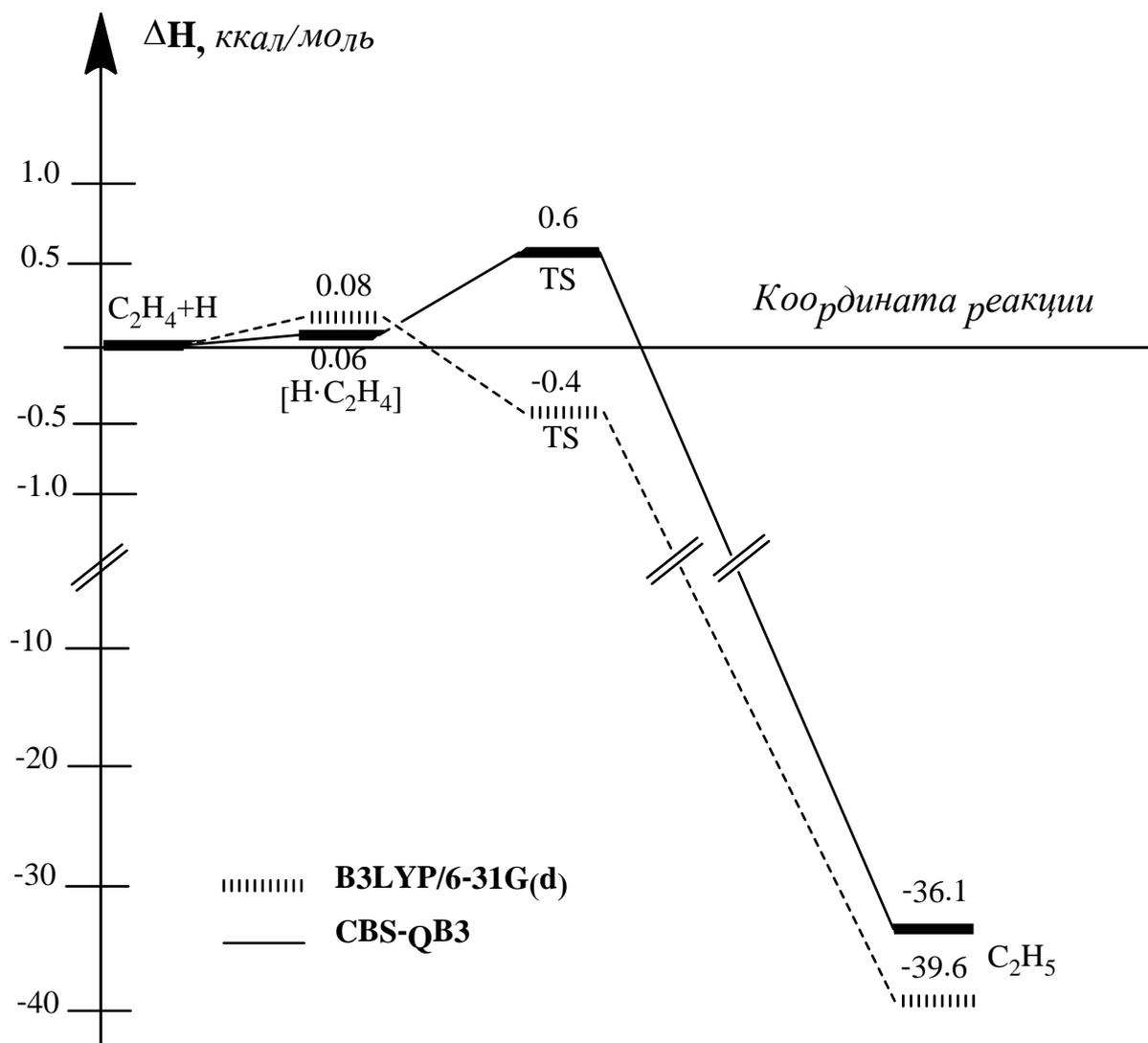


Рис. 3.1.2. Диаграмма, описывающая сечение ППЭ системы  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ , соответствующее реакции 3.1.1, рассчитанное методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3 при  $T = 298.15 \text{ K}$  и  $P = 1 \text{ атм.}$

Полученный нами методом B3LYP/6-31G(d) тепловой эффект прямой реакции ( $\Delta H_{\text{гxn}} = -39.6 \text{ ккал/моль}$ ) близок к значению энергии активации обратной реакции ( $38 \text{ ккал/моль}$ ), рассчитанному в работе [164]. Близость результатов свидетельствует о корректном определении методом B3LYP/6-31G(d) энергий изолированных реагентов и продуктов.

Теоретические исследования, проведённые в [158], дают значения  $\Delta H^\ddagger = 5.1 \text{ ккал/моль}$  ( $\Delta H_{\text{гxn}} = -43.4 \text{ ккал/моль}$ ), а в [216]  $\Delta H^\ddagger = 3.1 \text{ ккал/моль}$  ( $\Delta H_{\text{гxn}}$  варьируется в пределах  $-37.4 \div -40.0 \text{ ккал/моль}$ ). Как видим, наблюдается некоторое отличие наших

результатов от данных работ [158, 216], особенно заметное для  $\Delta H^\ddagger$ . Очевидно это является следствием применения различных приближений.

Значения  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta H_{\text{гxn}}$  для рассматриваемой реакции 3.1.1 были определены также экспериментально. В частности, в [143] оценены пределы  $\Delta H^\ddagger = 0.5 \div 7.0$  ккал/моль, а  $\Delta H_{\text{гxn}} = -40.1$  ккал/моль [217].

Ранее, авторами работы [159] было показано, что при расчёте ППЭ системы Н +  $C_2H_4$  на различных DFT уровнях, т.е., в зависимости от выбранного функционала и базисных функций, возможен разброс вычисляемых значений  $\Delta H^\ddagger$  от  $-14.6$  ккал/моль до  $+12.1$  ккал/моль. По-видимому, проблема связана с переоценкой полной энергии атома Н, что приводит к отсутствию энергетического барьера в реакциях с их переносом. Вместе с тем, приведённые в настоящей работе данные хорошо согласуются с данными [159] по  $\Delta H^\ddagger$  обратной реакции  $36.2 \div 47.4$  ккал/моль.

### Система О + $C_2H_5$ .

Представленные выше результаты проведённых расчётов показывают, что, как и ожидалось, взаимодействие атома водорода с этиленом приводит к образованию этильного радикала  $C_2H_5$ . Очевидно, что в присутствии атомарного кислорода весьма вероятной реакцией этого радикала является его взаимодействие с кислородом. Поскольку эта реакция играет важную роль в процессах горения углеводородов, представлялось необходимым так же и её изучение.

Исследования ППЭ системы О +  $C_2H_5$  методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3 показывают, что наиболее вероятным является канал присоединения атома кислорода к этильному радикалу с образованием этоксильного радикала по реакции



Результаты расчётов полных и относительных энтальпий реагентов и продуктов реакции 3.1.2 приведены в таблице 3.1.2, на основе которой построена диаграмма, приведённая на рис. 3.1.3.

Таблица 3.1.2.

Параметры экстремумов на ППЭ систем  $O + C_2H_5$ , рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3.

Система	$H^1)$ , а.е.		$\Delta H^2)$ , ккал/моль	
	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3
O	-75.058263	-74.985269		
$C_2H_5$	-79.093313	-78.966613		
$O + C_2H_5$	-154.151576	-153.951882	0.0	0.0
$C_2H_5O$	-154.300107	-154.099618	-93.2	-92.7

- 1) Полная энтальпия при 298.15 K в атомных единицах энергии;
- 2) Относительные к исходным реагентам величины энтальпии при 298.15 K.

На основе данных по энтальпиям, приведённым в таблице 3.1.2 построена, представленная на рис. 3.1.3, диаграмма, описывающая сечения ППЭ, соответствующие реакции 3.1.2.

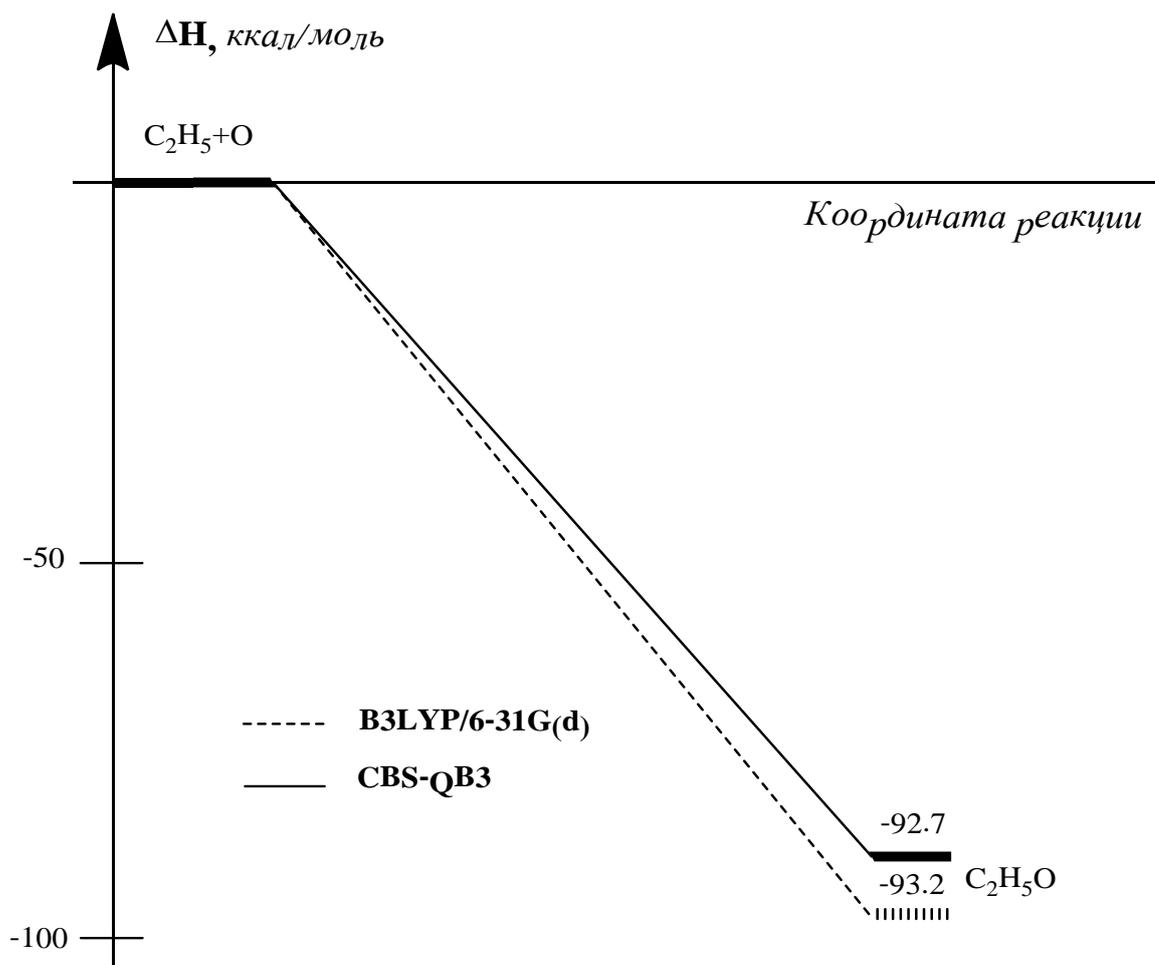


Рис. 3.1.3. Диаграмма, описывающая сечение ППЭ системы  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$ , соответствующее реакции 3.1.2, исследованное методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3.

Как видно из рисунка 3.1.3, тепловые эффекты, рассчитанные в настоящей работе методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3 составили 93.21 и 92.71 ккал/моль, соответственно.

Экспериментально определённые значения теплот образования реагентов реакции 3.1.2, известные из литературных источников приведены в таблице 3.1.3.

Вычисленный на основе данных таблицы 3.1.3 тепловой эффект реакции 3.1.2 составляет  $\Delta H_{\text{rxn}} = -91.72$  ккал/моль, что хорошо согласуется с полученным нами результатом. При этом реакция присоединения протекает без активационного барьера, что подтверждается результатами сканирования ППЭ системы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  по координате  $\text{R}_{\text{C-O}}$ . Результат сканирования приведён на рис. 3.1.4.

Таблица 3.1.3.

Экспериментальные значения теплот образования атомарного кислорода,  
а также этильного и этоксильного радикалов

Состав	Теплота образования $\Delta H_f^{298K}$ , ккал/моль	Источник
O	59.57	[218]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	28.90	[219]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	-3.25	[220]

Исследование методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3 ППЭ взаимодействия системы H + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, с последующим присоединением к образовавшемуся этильному радикалу атома кислорода O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, показало, что наиболее вероятным направлением реакции является образование этоксильного радикала C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.

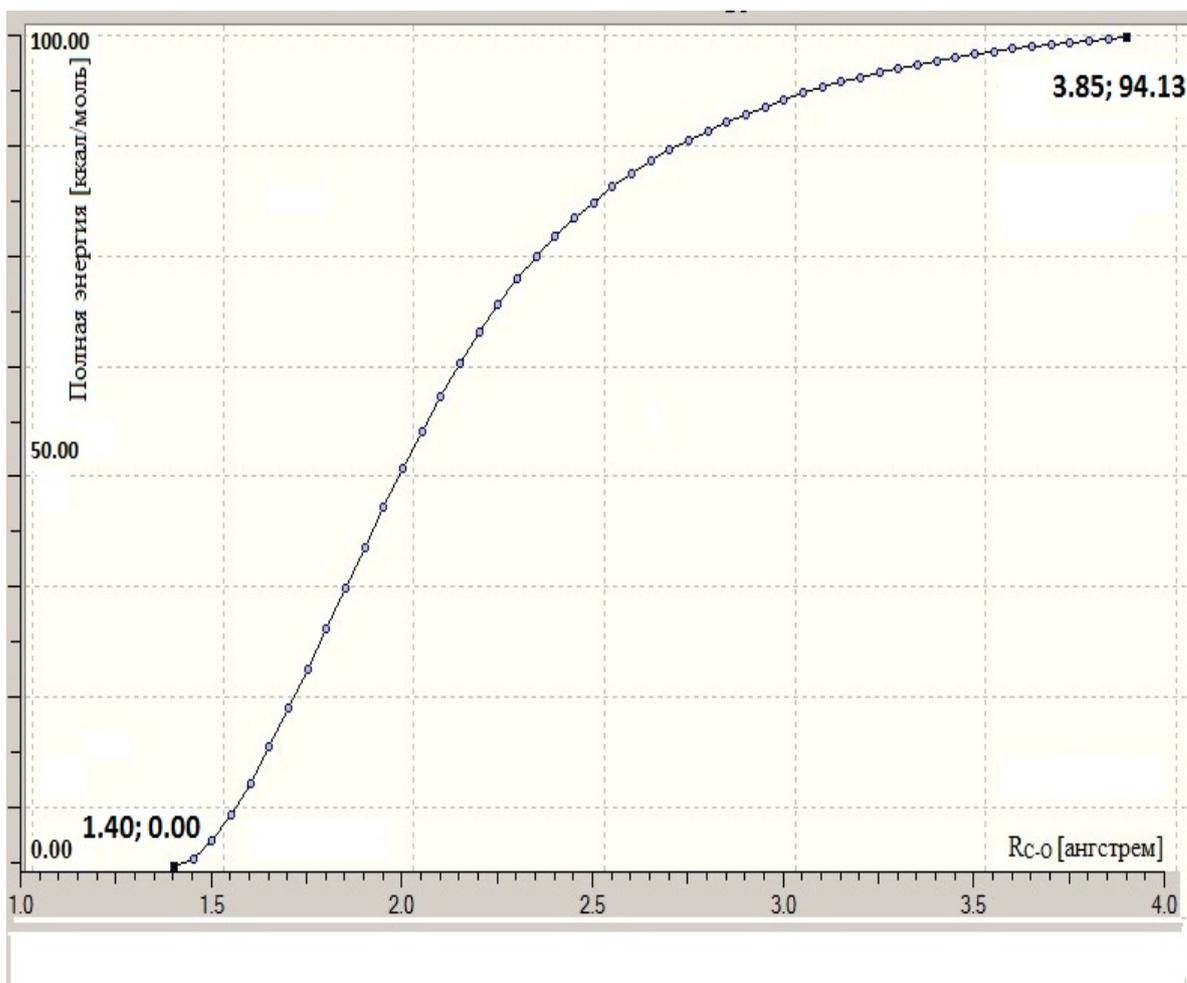
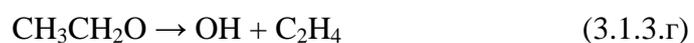


Рис. 3.1.4. Зависимость полной энергии системы C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, полученная сканированием сечения ППЭ по координате R<sub>C-O</sub> методом B3LYP/6-31G(d).

### Радикал C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.

Образовавшийся в результате последовательного присоединения атомов Н и О к этилену, этоксильный радикал C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O оказывается в потенциальной яме глубиной в 128 ккал/моль (рис. 3.1.5).

Очевидно, что он обладает избытком энергии и может подвергнуться дальнейшим превращениям. Нами исследованы следующие возможные пути его последующего реагирования:



Результаты расчётов энтальпий и энергий Гиббса при  $T = 298.15\text{ K}$  приведены в таблице 3.1.4. В данном случае в качестве точки отсчёта принята энтальпия этоксильного радикала.

На основе данных по энтальпиям, приведённым в таблице 3.1.4, построена диаграмма, обобщающая приведённые в этом параграфе результаты исследований (рис. 3.1.5).

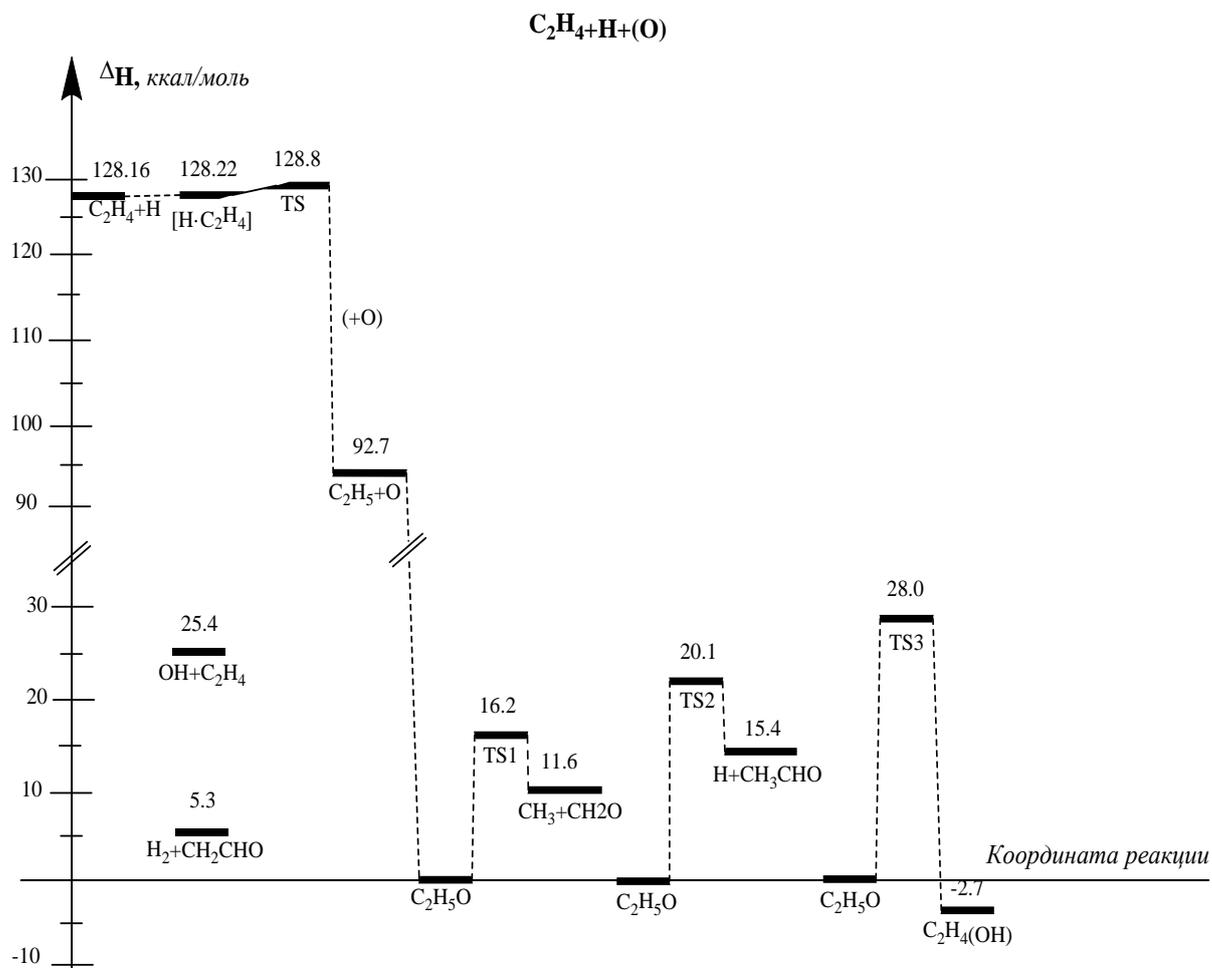


Рис. 3.1.5. Диаграмма энтальпии для системы  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ . Система рассчитана методом CBS-QB3. Энергии показаны относительно  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ .

Таблица 3.1.4.

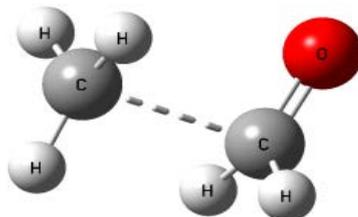
Относительные энтальпии и свободные энергии Гиббса экстремумов на ППЭ системы  $C_2H_5O$ , рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3.

Система	$\Delta H^1$ , ккал/моль		$\Delta G^2$ , ккал/моль		$\nu_1^3$ , $cm^{-1}$	
	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3
$C_2H_5O$	0.00	0.00	0.00	0.00		
$C_2H_4+H+O$	132.79	128.16	117.63	114.75		
$[H\bullet C_2H_4]+O$	132.87	128.22	121.08	117.20		
TS	132.36	128.79	122.58	120.91	-203.81	-309.15
$C_2H_5+O$	93.16	92.70	83.54	84.76		
$H_2 + CH_2CHO$	8.56	5.32	0.31	-1.19		
$CH_3 + CH_2O$	16.19	11.59	4.68	1.89		
$H + CH_3CHO$	20.50	15.40	13.10	9.75		
$OH + C_2H_4$	35.11	25.43	26.27	18.35		
$CH_2CH_2OH$	5.89	-2.69	5.67	-1.16		
TS1	19.22	16.20	18.32	17.14	-301.92	-340.21
TS2	24.08	20.09	23.86	21.56	-815.53	-813.20
TS3	32.88	27.99	33.61	30.45	-2018.84	-1985.18

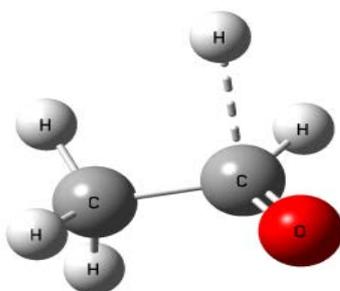
1) Относительные к исходным реагентам величины энтальпии при  $T = 298.15 K$  и  $P = 1 атм.$ ;

2) Относительные к исходным реагентам величины свободной энергии Гиббса при  $T = 298.15 K$  и  $P = 1 атм.$ ;

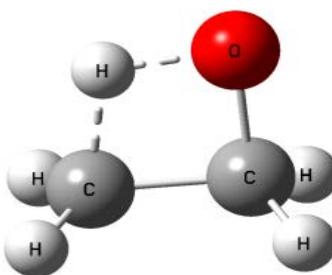
3) Мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния.



а)



б)



в)

Рис. 3.1.6. Пространственные структуры переходных состояний:

а) реакции 3.1.3.б – TS1,

б) реакции 3.1.3.в – TS2

в) реакции 3.1.3.д – TS3.

Переходные состояния (TS) удалось локализовать только для реакций (3.1.3.б) TS1 (рис. 3.1.6.а) с энергией активации 16,2 ккал/моль, реакции (3.1.3.в) TS2 (рис. 3.1.6.в) – 20,1 ккал/моль и (3.1.3.д) TS3 (рис. 3.1.6.в) – 28,0 ккал/моль. Причем, гидроксильный радикал, образующийся по реакции (3.1.3.д) оказывается глобальным минимумом на ППЭ (рис.3.1.5). С энергетической точки зрения наиболее выгодным оказался путь распада этоксильного радикала на формальдегид и метильный радикал.

Таким образом, изучение ППЭ последовательного взаимодействия атомов водорода и кислорода с этиленом, позволяет заключить следующее:

1. Показано, что присоединение атома Н к этилену и образование этильного радикала  $C_2H_5$  происходит через образование промежуточного комплексного состояния (Ван-дер-Ваальсов комплекс)  $[H \cdot C_2H_4]$  с энергией активации  $\Delta H^\ddagger = 0.6$  ккал/моль и тепловым эффектом  $\Delta H_{гхп} = -39.6$  ккал/моль.
2. Установлено, что метод B3LYP/6-31G(d), локализуя комплексное состояние  $[H \cdot C_2H_4]$ , тем не менее, недооценивает энергию ПС, что приводит к артефактному отрицательному значению энергии активации.
3. Композитный метод CBS-QB3 адекватно оценивает термодимические параметры исследованных реакций.
4. Результаты сканирования ППЭ системы  $O + C_2H_5$  вдоль координаты реакции  $R_{C-O}$  указывают на то, что наиболее вероятным является путь присоединения атома кислорода к этильному радикалу с образованием этоксильного радикала с нулевой энергией активации и тепловым эффектом  $\Delta H_{гхп} = -92.7$  ккал/моль.
5. Этоксильный радикал  $C_2H_5O$  образуется с избытком энергии в 128 ккал/моль и может подвергаться дальнейшим превращениям по реакциям распада или изомеризации с образованием продуктов по реакциям.
6. Глобальным минимумом ППЭ системы  $C_2H_4 + H + O$  является гидроксильный радикал.

### § 3.2 Изучение ППЭ взаимодействия атома кислорода с этиленом.

Материалы данного параграфа опубликованы в [221].

Известно, что различные, применяемые в квантово-химических расчётах, методы имеют специфические недостатки, ограничивающие их применение. Поэтому, при выборе метода расчёта, следует учитывать характер конкретной задачи. Для изучения различных профилей ППЭ системы  $O + C_2H_4$  были применены гибридные методы B3LYP и M06-2X теории функционала плотности и последовательность *ab initio* расчётов композитного метода CBS-QB3.

При изучении реакций присоединения  $O + C_2H_4$  для первоначального скрининга ППЭ системы и определения геометрий стационарных точек был использован метод B3LYP, который, в основном, хорошо описывает процессы, включающие широкий спектр химических превращений (см. § 3.1). Одним из недостатков этого метода является то, что он не учитывает дисперсионные взаимодействия, важные для правильного описания механизмов газофазных реакций ненасыщенных соединений. В связи с этим, в результате расчётов может выявляться неверная оценка величин барьеров реакций, энергетических параметров реакций изомеризации углеводородов, неточное описание процессов, в которых существенную роль играют эффекты, связанные с Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием (см. § 3.1). Из имеющихся литературных источников известно [222], что некоторые точки, в частности "ранние" ПС, не всегда корректно локализируются данным методом. Поэтому, наряду с необходимостью более детального изучения элементарной реакции этилена с атомарным кислородом, возникает также необходимость тестирования применимости для расчёта сложных химических соединений и более строгих методов. С этой целью нами выбран гибридный функционал более высокого уровня M06-2X, разработанный специально для кинетических исследований. В настоящее время функционал M06-2X является наиболее эффективным и часто используемым при исследовании термохимии и нековалентного взаимодействия [117, 119].

Для верификации и уточнения энергетических параметров, найденных молекулярными структурами выбран композитный многоуровневый метод CBS-QB3, включающий *ab initio* метод более высокого уровня – CCSD(T) [125, 130], который считается одним из наиболее корректных методов исследования радикальных процессов [208,209].

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

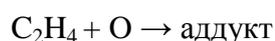
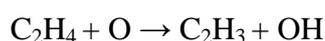
геометрических параметрах, с целью получения более точных значений для энергетических параметров, найденные экстремумы были пересчитаны методом CBS-QB3. Использование полного базисного предела в CBS-QB3 и базисного набора 6-311+G(2d,p) при расчёте методом M06-2X позволяет выполнить более точные вычисления, а так же понять влияние расширения базисного набора на результаты расчётов. Для сравнения проведены также расчёты в рамках традиционного метода B3LYP.

С целью верификации переходного состояния (ПС), 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 расчёты методами B3LYP, CBS-QB3 и M06-2X проводились с помощью программных комплексов Gaussian [202, 203]. Минимумы и ПС локализованы по методу STQN (см. § 3.1). Для поиска ПС использовалась также и процедура STQN-QST2, позволяющая производить поиск ПС на основе структурных параметров продуктов и реагентов.

Полученные в результате расчётов методами B3LYP, CBS-QB3 и M06-2X относительные (по отношению к исходным реагентам) энтальпии и энергии Гиббса приведены в таблице 3.2.1. 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 и присоединение кислорода к двойной связи этилена.



Вследствие большой энергии связи C-H в молекуле этилена ( $\sim 110.7 \text{ ккал/моль}$ ), отрыв атома водорода требует преодоления значительного энергетического барьера, локализованного на  $\sim 10\div 12 \text{ ккал/моль}$  [222] выше энергии входного канала реакции и, следовательно, реакция H-отрыва не играет существенной роли при умеренных и низких температурах. Поэтому, основное внимание было уделено сечению ППЭ реакции присоединения и дальнейших превращений основных продуктов.

Таблица 3.2.1

Характеристические параметры ППЭ системы O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>1)</sup>

Система	$\Delta H$ <sup>2)</sup> , ккал/моль			$\Delta G$ <sup>3)</sup> , ккал/моль			$\nu_1$ <sup>4)</sup> , см <sup>-1</sup>		
	B3LYP <sup>5)</sup>	M06-2X <sup>6)</sup>	CBS-QB3	B3LYP <sup>5)</sup>	M06-2X <sup>6)</sup>	CBS-QB3	B3LYP <sup>5)</sup>	M062X <sup>6)</sup>	CBS-QB3
O + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.00	0.0	0.00	0.00	0.0	0.00			
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	-31.3	-27.9	-25.2	-24.5	-21.0	-18.4			
CH <sub>3</sub> CHO	-112.3	-111.7	-112.8	-104.5	-103.9	-105.0			
<i>cis</i> -C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH	-96.6	-102.3	-102.4	-88.3	-94.0	-94.1			
<i>trans</i> -C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH	-94.5	-101.0	-101.3	-86.6	-93.1	-93.3			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-84.1	-86.7	-86.1	-75.3	-77.9	-77.4			
CHCH <sub>2</sub> OH	-12.5	-17.4	-18.6	-4.3	-9.1	-10.5			
<i>cis</i> -CH <sub>3</sub> OCH	-40.6	-40.7	-41.1	-32.8	-32.9	-33.3			
<i>trans</i> -CH <sub>3</sub> OCH	-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 <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> O	8.0	6.8	2.5	5.0	3.8	-0.5			
CH <sub>2</sub> CHO+H	-19.9	-17.7	-17.5	-20.1	-17.8	-17.7			
CH <sub>3</sub> CO+H	-24.4	-23.4	-23.0	-25.3	-24.4	-23.9			
CH <sub>3</sub> +CHO	-29.6	-26.5	-27.5	-34.1	-31.0	-32.0			

- 1) Энергетические параметры рассчитаны при T = 298.15 K и P = 1 атм.;
- 2) Относительные к O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> величины энтальпий;
- 3) Относительные к O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 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).

Как показали расчёты, присоединение триплетного атома кислорода к этилену происходит без активационного барьера и приводит к образованию бирадикала  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  в возбуждённом триплетном состоянии. Согласно [222, 223], этот бирадикал, вследствие межсистемного пересечения (intersystem crossing – ISC) ППЭ, из триплетного состояния может легко переходить в синглетное с выигрышем энергии 1.9 ккал/моль. Поскольку триплетная ППЭ соответствует возбуждённым 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 практически без активационного барьера с образованием "горячих" колебательно возбуждённых частиц.

Характеристические параметры ППЭ системы  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ , полученные в результате расчётов различными методами и в различных базисах приведены в таблице 3.2.1. Диаграмма сечений ППЭ синглетного состояния системы  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ , отражающая наличие различных продуктов в данной системе, приведена на рис. 3.2.1.

Как видно из данных таблицы 3.2.1 и рис. 3.2.1, с энергетической точки зрения, в рассматриваемой системе, наиболее выгодным является образование ацетальдегида, энергия которого находится на 111.7 ккал/моль ниже энергии входного канала (ВК). Энергетический барьер изомеризации ацетальдегида в *cis*- $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$  по реакции



рассчитанный методом M06-2X/6-311+G(2d,p) составляет 65.8 ккал/моль, а энергия ПС (TS1) этой реакции на 45.9 ккал/моль ниже, чем энергия входного канала. Расчёты также показали наличие *trans*- изомера винилового спирта, который может образоваться из *cis*- изомера путём внутримолекулярной перегруппировки



Энергия активации изомеризации *cis*- $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$  в *trans*- $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$  по реакции 3.2.2 через переходное состояние TS2 равна 3.9 ккал/моль.

Ацетальдегид также может изомеризоваться в оксид этилена с энергетическим барьером  $\Delta H^\ddagger = 98.1$  ккал/моль (реакция 3.2.3), а относительная энтальпия ПС TS3 равна - 13.6 ккал/моль.



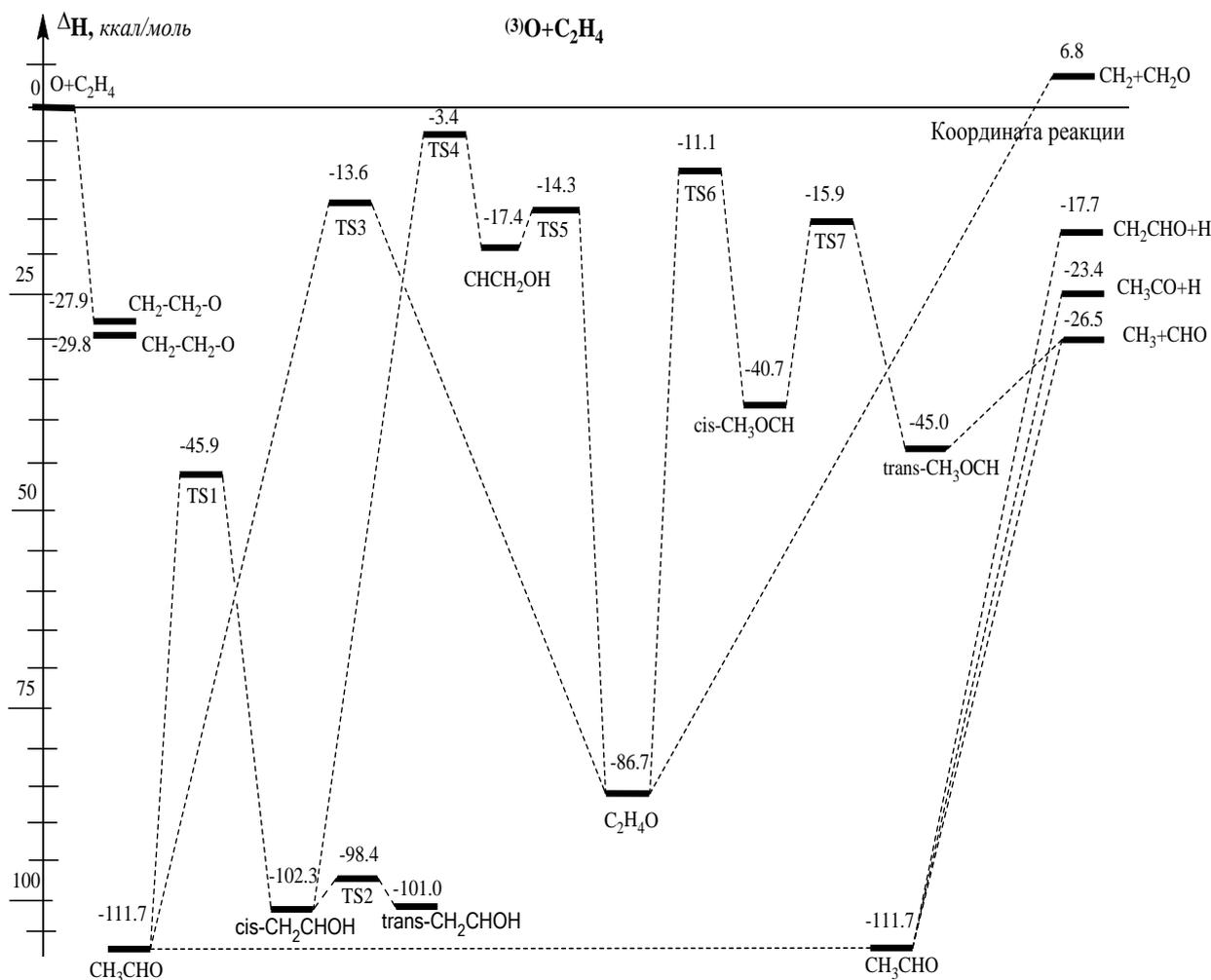


Рис. 3.2.1. Относительные энтальпии стационарных точек на синглетной ППЭ системы  $O + C_2H_4$ , рассчитанные методом M062X/6-311+G(2d,p).

Оксид этилена может, также, образоваться из винилового спирта через образование промежуточного продукта  $CHCH_2OH$ , пространственная структура которого показана на рис. 3.2.2а. Энергия переходного состояния образования этого продукта из *cis*-CH<sub>2</sub>CHOH (реакция 3.2.4) составляет -3.4 ккал/моль, а изомеризации в C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (реакция 3.2.5) равна -14.3 ккал/моль относительно ВК.



Найден также путь изомеризации оксида этилена в другой промежуточный продукт – *cis*-CH<sub>3</sub>OCH (рис. 3.2.2б) через переходное состояние TS6 (реакция 3.2.6) с  $\Delta H^\ddagger = 75.6$  ккал/моль, который имеет и *trans*-изомер (рис. 3.2.2в).



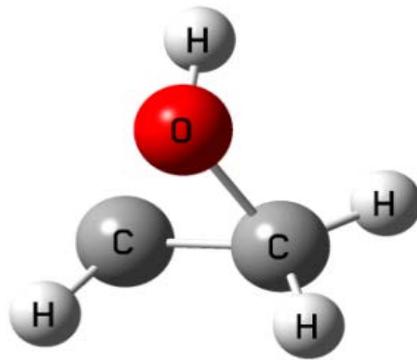
Пространственные структуры локализованных нами переходных состояний всех описанных выше реакций представлены на рис. 3.2.3.

Как видно из приведённых в таблице 3.2.1 данных, в большинстве случаев для энергий равноценных состояний и энергетических барьеров существует хорошее (в пределах 1-2 ккал/моль) согласие результатов расчётов, полученных методами M06-2X и CBS-QB3. Исключение составляют только энергии, рассчитанные методом CBS-QB3 для переходного состояния реакции 3.2.3. Более значительные расхождения, как и следовало ожидать, наблюдаются с результатами, полученными методом B3LYP.

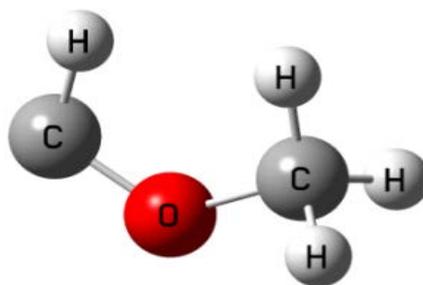
Полученные нами результаты расчётов энергий практически всех экстремумов (исключением является значение энергии переходного состояния изомеризации ацетальдегида в оксид этилена) согласуются с данными теоретических исследований, приведёнными в [222, 223]. Однако, в отличие от результатов этих исследований, показано, что переходное состояние процесса образования оксида этилена из винилового спирта не является тривиальным, а происходит в два этапа через образование промежуточного состояния  $\text{CHCH}_2\text{OH}$ .

Следует обратить внимание на необычность продуктов *cis*- $\text{CH}_3\text{OCH}$  и *trans*- $\text{CH}_3\text{OCH}$ , структурные формулы которых показаны на рис. 3.2.2. Примечательно, что атомы углерода в этих структурах находятся в разных валентных состояниях. При этом, тот факт, что спин этих соединений равен нулю, говорит о том, что они являются молекулами, а не бирадикалами.

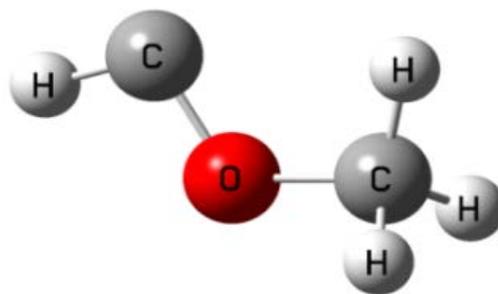
Исследование ППЭ системы  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  показало также наличие таких продуктов распада, как  $\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$  и  $\text{CH}_3 + \text{CHO}$ . На рис. 3.2.1 указаны также каналы образования и характеристики путей реакций, приводящих к этим продуктам. Подробное изучение этого направления процесса не проводилось, но может служить направлением дальнейших исследований.



а)

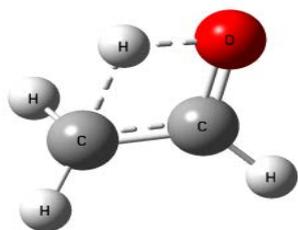


б)

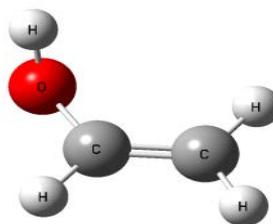


в)

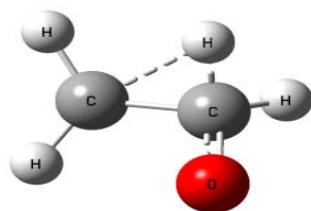
Рис. 3.2.2. Пространственная структура промежуточных соединений:  
а)  $\text{CHCH}_2\text{OH}$ , б) *cis*- $\text{CH}_3\text{OCH}$ , в) *trans*- $\text{CH}_3\text{OCH}$ .



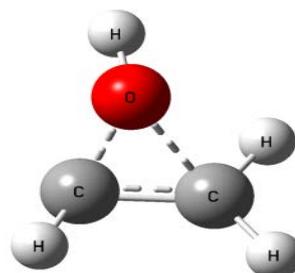
а)



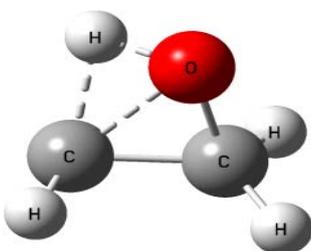
б)



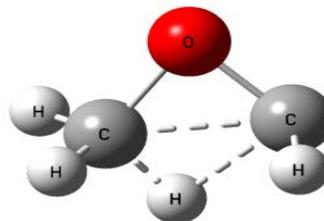
в)



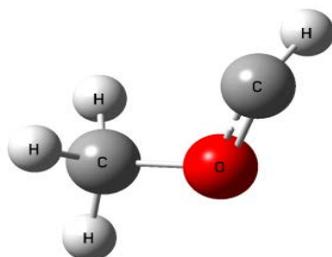
г)



д)



е)



з)

Рис. 3.2.3. Пространственная структура переходных состояний:

а) TS1; б) TS2; в) TS3; г) TS4; д) TS5; е) TS6; з) TS7

Таким образом, изучение ППЭ взаимодействия атома кислорода с этиленом, позволяет заключить следующее:

1. Локализованы переходные состояния и рассчитаны энергетические барьеры отдельных элементарных актов на ППЭ системы  $O + C_2H_4$ .
2. 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.
3. Показано, что образование оксида этилена из винилового спирта не является элементарным актом, а происходит в два этапа через образование промежуточного состояния  $C_2H_3OH$ .
4. Выявлены каналы образования и характеристики путей следующих продуктов распада:  $CH_2 + CH_2O$ ,  $CH_2CHO + H$ ,  $CH_3CO + H$  и  $CH_3 + CHO$ .
5. Показано, что гибридный метод M06-2X в расширенном triple- $\zeta$  базисе 6-311+G(2p,d) хорошо воспроизводит взаимодействие атомарного кислорода с ненасыщенной связью и может быть применён к подобным реакциям сложных соединений.

### § 3.3 Исследование ППЭ взаимодействия гидроксильного радикала с этиленом

Материалы данного параграфа опубликованы в [224].

В данном параграфе приводятся результаты изучения ППЭ системы  $OH + C_2H_4$ , проведённого с целью установления путей образования оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта при взаимодействии гидроксильного радикала с этиленом.

Несмотря на важность этой системы для химии горения в понимании механизма горения органических соединений [199] и большой интерес исследователей к реакции взаимодействия гидроксильного радикала с этиленом [190, 191, 225-233] остаётся ряд расхождений в результатах, полученных как экспериментальным, так и расчётным путём. В частности, сильно различаются константы элементарных реакций, определённые в [187, 234-237]. Проведение исследования ППЭ с использованием различных расчётных методов, основанных на современных теориях квантовой химии, даст возможность оценить их применимость для конкретных реакций класса радикал-молекула. Основные результаты при исследовании ППЭ системы  $OH + C_2H_4$  были получены с применением гибридного метода M06-2X теории функционала плотности, специально разработанного для кинетических

исследований [238]. Обнаружение новых стационарных точек на ППЭ, лежащих на путях образования стабильных продуктов присоединения (в частности минимумов, соответствующих метастабильным промежуточным продуктам присоединения), поможет выявить детали механизма образования оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта при взаимодействии гидроксильного радикала с этиленом. С другой стороны, результаты расчётов методом M06-2X позволят определить возможности и целесообразность его применения к подобным реакциям с участием сложных соединений и ОН-радикалов.

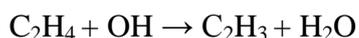
Для изучения профиля ППЭ системы  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$  была применена также последовательность *ab initio* расчётов композитного метода CBS-QB3 [125]. Первоначальный поиск и локализация экстремумов ППЭ – локальных минимумов и переходных состояний – проводились методом V3LYP [205] с набором базисных функций 6-31G(d). С целью получения более точных значений энергетических параметров найденных экстремумов, для этих структур были проведены дополнительные вычисления методами CBS-QB3 и гибридным методом M06-2X, основываясь на геометрических параметрах, установленных в результате исследований в рамках метода V3LYP. Использование метода CBS-QB3 и базисных функций 6-31G(d) и 6-311+G(2d,p) при расчёте методом M06-2X позволяет выполнить более точные вычисления, а также понять влияние расширения базисного набора на результаты расчётов.

С целью верификации переходного состояния (ПС), методами M06-2X и CBS-QB3 были проанализированы так же колебательные моды атомов в полученных структурах переходных состояний. Наличие одной мнимой частоты (см. Таблицу 3.3.1) свидетельствует о том, что данная структура является переходным состоянием вдоль данного колебания.

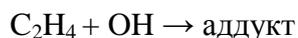
Расчёты методами V3LYP, CBS-QB3 и M062X проводились с помощью программных комплексов Gaussian [202, 203], которые включают в себя возможность локализации минимумов и ПС по методу STQN (см. § 3.1). Для поиска ПС использовалась также процедура STQN-QST2, позволяющая производить поиск ПС при наличии оптимизированных геометрий продуктов и реагентов. Для локализации ПС в определённых ситуациях проводилось также сканирование ППЭ.

Полученные в результате расчётов методами V3LYP, M06-2X и CBS-QB3 относительные энтальпии и значения мнимых частот приведены в таблице 3.3.1. Значения всех термодимических параметров определены для  $T = 298.15 \text{ K}$  и  $P = 1 \text{ атм}$ .

При взаимодействии гидроксильного радикала с этиленом возможны два основных пути реакции – отрыв атома водорода от молекулы этилена



и присоединение радикала к двойной связи этилена



Основное внимание нами было уделено исследованию реакции присоединения гидроксильного радикала к этилену, поскольку дальнейшие превращения аддукта приводят к образованию важных кислородсодержащих продуктов.

Данные по относительным энтальпиям стационарных точек на ППЭ системы  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ , рассчитанные методом CBS-QB3 приведены на рис. 3.3.1. На этом же рисунке, сплошной линией, показано сечение реакции присоединения  $\text{OH}$  к этилену и образования радикала  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , рассчитанное по методу M062X/6-311+G(2d,p).

Как видно из рис. 3.3.1, взаимодействие гидроксильного радикала с этиленом происходит без энергетического барьера через образование промежуточных комплексных структур (Ван-дер-Ваальсовы комплексы)  $[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]'$  и  $[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]''$  (рис. 3.3.2a' и 3.3.2a''). Согласно [199], преодоление небольшого барьера порядка 0.2 ккал/моль приводит к образованию радикального аддукта  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Наши исследования показали, что этот радикал имеет два изомера – *cis*- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и *trans*- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (рис. 3.3.2б и 3.3.2в соответственно). Расчёты методом M06-2X показали, что переход промежуточной комплексной структуры  $[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]''$  происходит в *cis*-изомер радикала  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  с энергией активации 1.8 ккал/моль в базисе 6-31G(d) и 1.2 ккал/моль в базисе 6-311+G(2d,p) (см. сплошную линию на рис. 3.3.1).

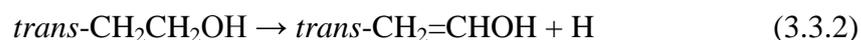
Следует обратить внимание на то, что межмолекулярный комплекс  $[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]'$  удалось локализовать всеми использованными методами, в то время как структура  $[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]''$  не стабилизируется в рамках методов B3LYP, а также CBS-QB3. Как отмечено выше, метод CBS-QB3 использует тот же B3LYP метод для определения геометрий и частот колебаний (B3LYP/CBSB7). Такие результаты свидетельствуют о том, что гибридный метод B3LYP не всегда может описать Ван-дер-Ваальсовы комплексы. Вероятно, это связано с недооценкой дисперсионных сил этим методом, как это показано в работе [239].

Как уже отмечено, присоединение  $\text{OH}$  к этилену и образование радикала  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  происходит через промежуточный Ван-дер-Ваальсовый комплекс. При этом радикал  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  образуется в *cis*-состоянии (реакция 3.3.0) и может перейти в *trans*-изомер через переходное состояние TS1 (реакция 3.3.1).



Энергии активации этих реакций, рассчитанные методами M06-2X/6-311+G(2d,p) и CBS-QB3 представлены в таблице 3.3.2.

Отрыв водорода от этого радикала с образованием винилового спирта с группой OH в *trans*-состоянии происходит по реакции 3.3.2 через переходное состояние TS2.



Отрыв водорода с образованием винилового спирта в *cis*-состоянии происходит с через переходное состояние TS3 (реакция 3.3.3)



*Cis*-изомер радикала CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH может изомеризоваться в этоксильный радикал CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O (рис. 3.3.2г) через TS4. Миграция атома водорода от атома кислорода к атому углерода происходит по реакции 3.3.4.



Таблица 3.3.1.

Характеристические параметры ППЭ системы  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ <sup>1)</sup>

Система	$\Delta\text{H}^{2)}$ , ккал/моль					$\nu_1^{3)}$ , $\text{cm}^{-1}$	
	B3LYP <sup>4)</sup>	B3LYP <sup>5)</sup>	CBS-QB3	M062X <sup>4)</sup>	M062X <sup>5)</sup>	M062X <sup>5)</sup>	CBS-QB3 <sup>6)</sup>
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
$[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]^{7)}$	-	-	-	-3.4	-2.7		
$[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]^{m7)}$	-2.6	-1.6	-1.8	-3.1	-2.4		
<i>trans</i> - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}) + \text{H}$	3.1	5.0	1.4	-1.5	0.0		
<i>cis</i> - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}) + \text{H}$	1.1	3.8	0.4	-3.6	-1.3		
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$	-14.6	-7.1	-10.0	-17.5	-10.7		
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}$	13.6	22.5	16.6	6.2	14.3		
<i>trans</i> - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-27.9	-25.4	-27.5	-30.9	-29.3		
<i>cis</i> - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-29.2	-26.1	-28.1	-32.2	-30.1		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	-35.1	-26.5	-25.4	-35.8	-28.4		
$\text{CH}_3\text{OCH}_2$	-28.9	-21.0	-22.5	-30.9	-24.3		
$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$	-0.2	-6.8	-8.5	-1.2	-7.4		
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	-18.9	-13.9	-13.9	-17.0	-12.8		
TS0	-	-	-	-1.6	-1.5	-405.05	-
TS1	-27.7	-25.3	-27.4	-30.6	-29.1	-256.48	-279.71
TS2	4.0	6.4	4.0	2.8	4.3	-898.48	-626.53
TS3	3.0	6.0	3.9	1.8	3.8	-978.39	-740.86
TS4	-2.2	3.3	2.5	-2.6	1.8	-1841.20	-1984.95
TS5	-11.0	-3.5	-5.4	-11.7	-5.0	-919.79	-812.95
TS6	19.1	26.8	25.1	18.6	25.1	-1242.63	-1236.63
TS7	29.9	38.6	35.4	26.5	34.0	-1427.04	-1307.17
TS8	-15.9	-9.4	-9.2	-14.3	-8.9	-439.97	-341.03
TS9	1.4	-0.2	2.7	4.7	3.4	-1235.99	-1236.38

1) Энергетические параметры рассчитаны при  $T = 298.15 \text{ K}$  и  $P = 1 \text{ атм.}$ ;2) Относительные к  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  величины энтальпий;

3) Мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния;

4) В базисе 6-31G(d);

5) В расширенном базисе 6-311+G(2d,p);

6) Мнимые частоты, рассчитанные методом B3LYP/6-311G(2d,d,p);

7) Ван-дер-Ваальсовы комплексы.

Таблица 3.3.2

Энергии активаций, изученных на ППЭ системы  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$  реакций.

Реакция	Переходное состояние	Энергия активации ( $\Delta H^\ddagger$ ), ккал/моль	
		CBS-QB3	M06-2X/6-311+G(2d,p)
3.3.0	TS0	–	1.2
3.3.1	TS1	0.2	0.1
3.3.2	TS2	31.5	33.6
3.3.3	TS3	32.0	33.9
3.3.4	TS4	30.6	31.9
3.3.5	TS5	20.0	23.4
3.3.6	TS5	50.0	53.5
3.3.7	TS7	67.9	58.3
3.3.8	TS8	15.3	19.5
3.3.9	TS9	2.7	3.4

Отметим хорошее согласие наших результатов с данными [199], предсказывающими для реакции 3.3.4 наличие активационного барьера 31.9 ккал/моль. Для отрыва атома водорода от радикала  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , с образованием ацетальдегида через TS5 по реакции 3.3.5



требуется энергия активации порядка 20.0÷23.4 ккал/моль. Эти данные также находятся в хорошем согласии с результатами работы [199] – 21.3 ккал/моль.

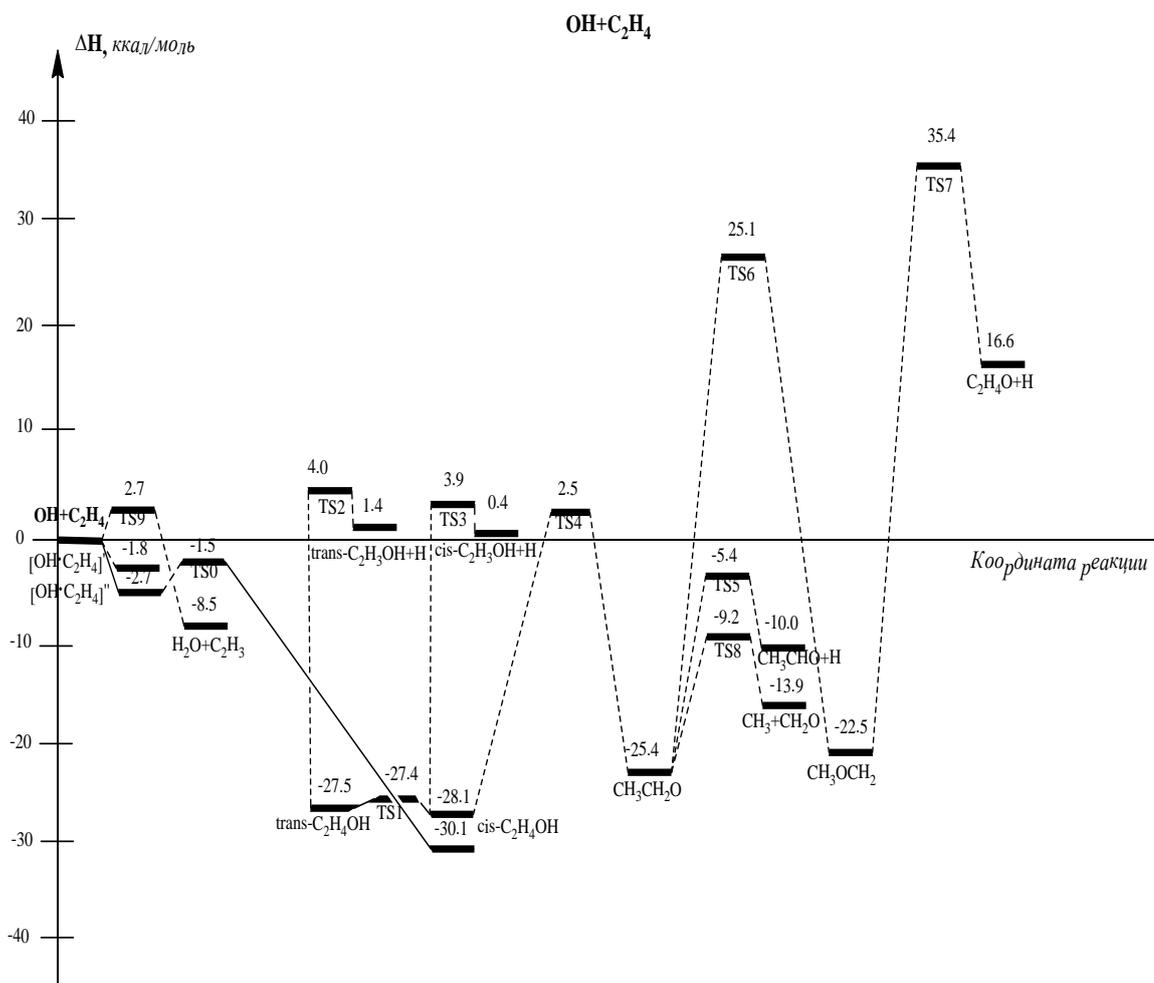


Рис. 3.3.1. Относительные энthalпии стационарных точек на ППЭ системы  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ , рассчитанные методом CBS-QB3.

Сплошной линией показано сечение ППЭ, соответствующее реакции присоединения  $\text{OH}$  к этилену, рассчитанное методом M062X/6-311+G(2d,p).

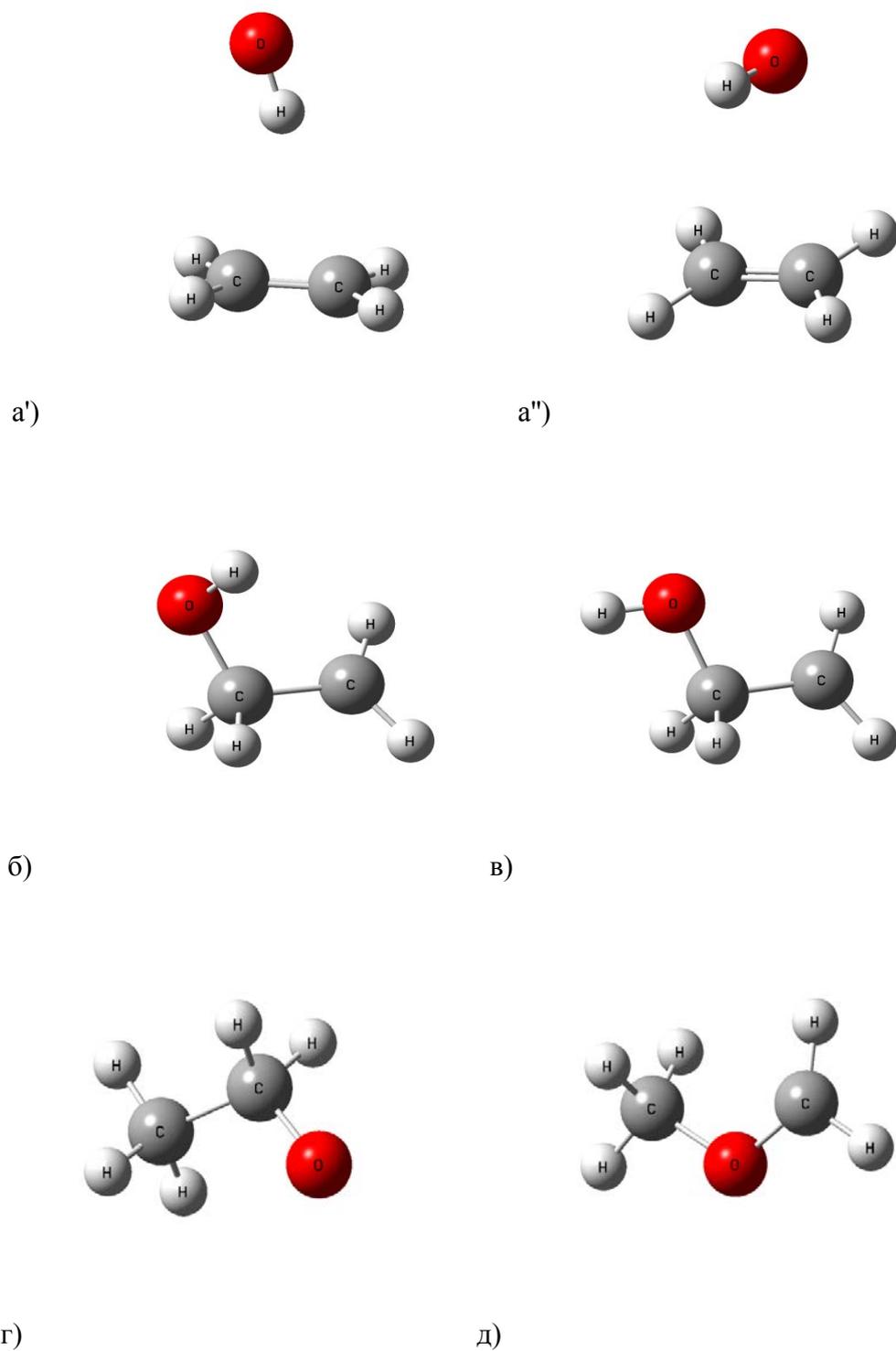
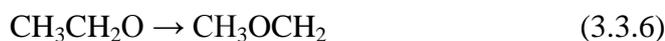


Рис. 3.3.2. Пространственные структуры промежуточных соединений:  
 а') и а'') – Ван-дер-Ваальсовы комплексы  $[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]'$  и  $[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]''$ ;  
 б) и в) *cis-trans*-изомеры гидроксипропилового радикала  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;  
 г) этоксильный радикал  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ; д) метоксиметильный радикал  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ .

Превращение этоксильного радикала в оксид этилена происходит через промежуточную стадию изомеризации в эфирный радикал  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  (рис. 3.3.2д) с последующим отрывом атома водорода и циклизацией – реакции 3.3.6 и 3.3.7.



Отметим также, что энергетический барьер реакции 3.3.6 составляет  $50.0 \div 53.5$  ккал/моль, а отрыв водорода с образованием оксида этилена протекает через переходное состояние TS7 (реакция 3.3.7) и требует энергии активации  $58.3 \div 67.9$  ккал/моль.

Найдено также переходное состояние TS8 (рис. 3.3.1) для реакции распада этоксильного радикала  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  на формальдегид и метильный радикал (реакция 3.3.8).



Для этой реакции получено значение  $\Delta\text{H}^\ddagger = 15.3 \div 19.5$  ккал/моль, что близко к значению  $17.3$  ккал/моль, полученному в [199].

В работе [240], было действительно показано образование формальдегида в реакции  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ . Посредством флуоресценции лазерного излучения было определено, что  $\text{OH}$  радикалы образуются в избытке во время лазерного флеш-фотолиза  $\text{HNO}_3$ , и выход формальдегида является функцией от давления при температуре  $300$  К. Образование формальдегида было достигнуто между  $(30 \pm 10)$  % и  $(8 \pm 3)$  % для давлений между  $27$  и  $600$  мБар.

Нами была изучена также и реакция отрыва атома водорода от этилена с образованием воды и винильного радикала (реакция 3.3.9)



Было установлено, что отрыв атома водорода гидроксильным радикалом от этилена требует преодоления энергетического барьера, локализованного выше энергии входного канала реакции. Расчёты показали наличие барьера в  $2.7$  ккал/моль на уровне CBS-QB3 и  $3.4$  ккал/моль по методу M06-2X для коллинеарного отрыва атома водорода. Эти данные

согласуются с величиной 4.9 ккал/моль, рассчитанной в [199] композитным методом RQCIT/QCI, основанном на QCISD/6-311++G(d,p) геометриях.

Анализ приведённых в таблице 3.3.1 данных, полученных разными методами, указывает на то, что метод M06-2X даёт более точные результаты, чем метод B3LYP при применении одного и того же набора базисных функций 6-311+G(2d,p) для всех переходных состояний.

Таким образом, изучение ППЭ взаимодействия гидроксильного радикала с этиленом, позволяет заключить следующее:

1. Для коллинеарного отрыва атома водорода  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$  расчёты показали наличие барьера в 2.7 ккал/моль при использовании метода CBS-QB3 и 3.4 ккал/моль по методу M06-2X.

2. Показано, что присоединение гидроксильного радикала к этилену происходит через образование промежуточной комплексной структуры  $[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]^\ddagger$ .

3. По методу M06-2X рассчитана энергия активации реакции перехода промежуточной комплексной структуры  $[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]^\ddagger$  в *cis*-изомер радикального аддукта  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , которая составляет 1.8 ккал/моль в базисе 6-31G(d) и 1.2 ккал/моль в базисе 6-311+G(2d,p).

4. В системе  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$  найдены основные пути и переходные состояния реакций, ведущих к образованию оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта. Рассчитаны энергетические барьеры отдельных элементарных актов.

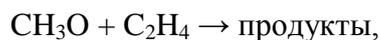
5. Установлено, что метод M06-2X даёт более точные результаты, чем B3LYP и что наилучшее совпадение с результатами расчётов энтальпий методом CBS-QB3 достигается при установке в методе M06-2X расширенного набора базисных функций 6-311+G(2d,p).

6. Установлено, что в отличие от методов B3LYP и CBS-QB3, метод M06-2X может находить и локализовывать определённые Ван-дер-Ваальсовы пред-реакционные комплексы.

### § 3.4 Исследование ППЭ взаимодействия метоксильного радикала с этиленом

Материалы данного параграфа опубликованы в [241, 242].

ППЭ реакций и теоретические вопросы региоселективности процессов присоединения к замещенным этиленам, таких радикалов как H, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH, исследованы весьма детально [243-245]. В то же время, реакции кислородсодержащих органических радикалов с ненасыщенными углеводородами оставлены без должного внимания. Простейшей реакцией в этом ряду является взаимодействие метоксильного радикала с этиленом



которая может рассматриваться как модельная для данного класса реакций.

В качестве возможных каналов превращения нами были рассмотрены следующие реакции:



Вопросы термодинамической стабильности изомеров C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O являлись предметом специального теоретического исследования в рамках прецизионных неэмпирических методов ССП МО ЛКАО в различных базисах и с учётом электронной корреляции [40]. Согласно полученным в этой работе результатам, наиболее стабильным изомером является ацетальдегид. Оценка методом MP3/TZdp показала, что с энергетической точки зрения образование винилового спирта на 10.8, а оксида этилена на 27.4 ккал/моль менее выгодно, чем ацетальдегида. Наши расчёты с использованием метода M06-2X, приведённые в § 3.3, предсказывают значения 9.4 и 25 ккал/моль, соответственно.

Превращение винилового спирта в уксусный альдегид по механизму 1,3-сигматропной миграции водорода, по данным работы [246], требует преодоления высокого активационного барьера. Оценка неэмпирическим методом CEP4/DZP дала значение  $\Delta H^\ddagger = 67.2$  ккал/моль. Наши расчёты с использованием метода M06-2X, также приведённые в § 3.3, дают значение 56.4 ккал/моль.

Для изомеризации оксида этилена в ацетальдегид в численных кинетических экспериментах [247] используется найденное Болдуином и др. [248] значение 52.34 ккал/моль. Наши расчёты, приведённые в § 3.3, дают значение 73.1 при использовании

метода M06-2X, в то время как композитный метод CBS-QB3 предсказывает близкое к данным [248] значение 55 ккал/моль.

Ниже приводятся результаты сравнительного исследования ППЭ системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  полуэмпирическим методом и методами DFT.

### § 3.4.1 Исследование ППЭ системы $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ полуэмпирическим методом.

Из-за сравнительно больших размеров реагирующей системы, достаточно полное исследование ППЭ методами *ab initio*, тем более с учётом эффектов базисного набора и электронной корреляции, представляет собой весьма сложную и технически трудновыполнимую задачу. Поэтому, в качестве исходного подхода, нами был выбран неограниченный метод Хартри-Фока (UHF) с использованием гамильтониана MNDO [54]. Указанным методом был произведён поиск экстремумов и найдены локальные минимумы системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ , соответствующие вероятным интермедиатам и продуктам, а также проведён ряд других модельных расчётов. Были рассчитаны также энергии образования ( $\Delta H_{\text{MNDO}}$ ) найденных молекулярных состояний.

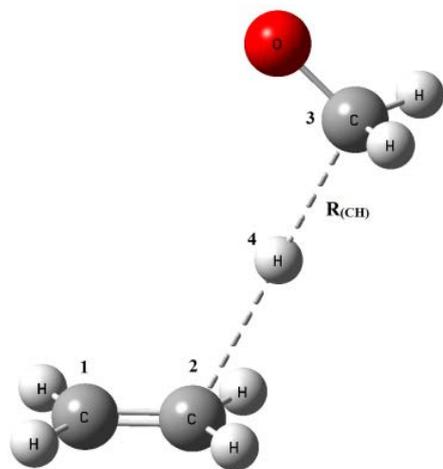
Среди возможных стереохимических моделей взаимодействия радикала  $\text{CH}_3\text{O}$  с  $\text{C}_2\text{H}_4$  на ППЭ взаимодействия и возможных энергетических путей между продуктами и реагентами на первой стадии нами были выбраны две наиболее вероятные стереохимические модели, иллюстрированные на рис. 3.4.1.1а и 3.4.1.1б. Т.е. было рассмотрено два наиболее приемлемых с точки зрения поставленных выше задач возможных варианта пространственного приближения радикала  $\text{CH}_3\text{O}$  к атому углерода этилена – водородом (модель 1 – атака водородом) и кислородом (модель 2 – атака кислородом).

В Таблице 3.4.1.1 приведены теоретические и экспериментальные значения теплот образования возможных реагентов и продуктов.

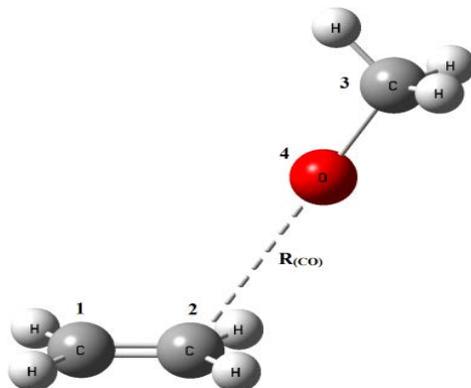
Таблица 3.4.1.1.

Рассчитанные и экспериментальные значения теплот образования реагентов и продуктов взаимодействия метоксильного радикала с этиленом.

Система	Эксперимент		Расчёт
	$\Delta H_f^0(298 \text{ K}), \text{ ккал/моль}$	Литература	$\Delta H_{\text{MNDO}}, \text{ ккал/моль}$
CH <sub>3</sub> O	-0.5 ; 2±2	[41, 42]	-5.75
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>g</sub> )	12.496	[44]	15.40
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ( <sup>1</sup> B <sub>1</sub> )	-	-	39.81
CH <sub>2</sub> O	-27.7	[43]	-32.88
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	28±1	[44]	10.52
CH <sub>3</sub> OH	-48	[43]	-57.41
CH <sub>2</sub> =CH	63÷72	[42, 45]	63.72
CH <sub>2</sub> =CH(OH)	-26.53	[40]	-34.87
CH <sub>3</sub> CHO	-39.7	[40]	-42.41
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-12.15	[40]	-15.54
CH <sub>3</sub>	34±1	[41]	26.50
<i>cis</i> -CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-	-	-23.75
<i>cis</i> -CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	-	-31.41



a)



б)

Рис. 3.4.1.1 Модели взаимодействия  $\text{CH}_3\text{O}$  с  $\text{C}_2\text{H}_4$

- а) модель 1 – атака водородом,
- б) модель 2 – атака кислородом

Как видно из данных таблицы 3.4.1.1, метод MNDO-UHF удовлетворительно передаёт значения  $\Delta H_f^\#$  для производных этилена  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , занижая их значения на 2-3 ккал/моль по сравнению с экспериментом. В то же время этот метод завышает значение теплоты образования самого этилена. Существенное занижение энтальпии наблюдается для алкильных радикалов  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$  на 8 и 17 ккал/моль, соответственно. Указанные погрешности могут существенно сказаться на термодинамических характеристиках и, в меньшей степени, на профиле реакций. Известно [249], что метод MNDO, в отличие от родственного MINDO/3 и методов *ab initio* с учётом эффектов электронной корреляции [246], занижает энтальпию образования циклической структуры этил-катиона и, можно было ожидать, что в случае оксида этилена также будет наблюдаться отклонение. Однако, как видно из данных табл. 3.4.1.1, энтальпии образования изомеров с общей формулой  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  вполне удовлетворительно определяются в рамках метода MNDO, в полном согласии с упомянутыми выше неэмпирическими расчётами [246]. Расчёты показали также, что значения разности энтальпий образования винилового спирта и оксида этилена по отношению к ацетальдегиду составляет 7.5 и 27 ккал/моль, соответственно.

Можно сказать, что, в целом, полуэмпирический метод вполне приемлем для качественных анализов. Для количественных оценок нами использованы более строгие методы. Результаты описаны в разделе 3.4.2.

### **Образование этильного радикала.**

Расчёты пути минимальной энергии реакции присоединения атома водорода к этилену согласно модели (1) (рис. 3.4.1.1a) с полной оптимизацией всех внутренних переменных привели к наличию "раннего" переходного состояния (ПС) при  $R_{(\text{CH})} = 2,15 \text{ \AA}$  (здесь  $R_{(\text{CH})}$  – длина связи между атомами C2 и H4), с высотой энергетического барьера 2.3 ккал/моль. В то же время, в работах [152, 246, 250] показано, что расчёты *ab initio* с учётом конфигурационного взаимодействия (КВ) переоценивают этот барьер (со сходной структурой ПС) на несколько ккал/моль. Наши расчёты, использующие композицию методов DFT и *ab initio*, дают величину 0.6 ккал/моль (см. § 3.1). Энергия активации обратной реакции – разрыва C-H связи в радикале  $\text{C}_2\text{H}_5$ , рассчитанная методом MNDO получается завышенной – ( $\Delta H^\# = 59.3 \text{ ккал/моль}$ ) [247], тогда как для высокотемпературной области известно экспериментальное значение 43.1 ккал/моль. Это, видимо, связано с переоценкой энтальпии образования радикала  $\text{C}_2\text{H}_5$  при использовании метода MNDO (табл. 3.4.1.1).

### **Распад метоксильного радикала.**

При составлении схем газофазного окисления углеводородов в качестве канала образования формальдегида ряд авторов [251-253] рассматривает реакцию мономолекулярного распада метоксильного радикала



представляющую самостоятельный интерес. Высота барьера данного процесса (рис. 3.4.1.2, кр.П), локализованного при  $R_{(\text{CH})} = 1.75 \text{ \AA}$ , нами оценена в  $31.5 \text{ ккал/моль}$ . При этом, барьер реакции обратного процесса составляет  $6.5 \text{ ккал/моль}$ . В работе [252], при моделировании процесса окисления метана при высоких давлениях, принято оценочное значение  $30 \text{ ккал/моль}$ , а авторами [247] для окисления этилена при средних ( $600 < T < 900 \text{ K}$ ) температурах использовано значение  $\Delta H^\ddagger = 33.26 \text{ ккал/моль}$  ( $\Delta H^\ddagger_{\text{обратн.}} = 9.7 \text{ ккал/моль}$ ). Наилучшие в методологическом плане теоретические расчёты [254] методом MP3/6-31G(d,p), с учётом вклада нулевых колебаний дают значение  $36 \text{ ккал/моль}$ . Таким образом, полученные нами полуэмпирическим методом MNDO-UHF данные вполне вписываются в общую экспериментально-теоретическую картину.

### **Отрыв этиленом атома водорода от метоксильного радикала**

Как сказано выше, метоксильный радикал может распадаться с образованием формальдегида и атома водорода. Последний достаточно быстро, по реакции исследованной в § 3.1, присоединяется к молекуле этилена с образованием этильного радикала. Представлялось интересным исследовать возможность прямого взаимодействия радикала  $\text{CH}_3\text{O}$  с этиленом с образованием формальдегида и этильного радикала в одном элементарном акте:



Путь минимальной энергии для реакции (3.4.1.1) по модели 1, определён путём полной оптимизации всех геометрических параметров реагирующей системы при различных фиксированных значениях длины разрывающейся  $R_{(\text{CH})}$  связи радикала. Структура и энергетика переходного состояния уточнены дополнительной оптимизацией варьируемых параметров с учётом деформации угла атаки фрагмента  $\text{CH}_3\text{O}$  по терминальному атому C2 этилена. Геометрические параметры ПС, реагентов и продуктов приведены в табл. 3.4.1.2.

На рис. 3.4.1.2, наряду с данными по реакции 3.4.1.1 – кр. III, приведены данные и для реакций  $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$  и  $CH_3O \rightarrow CH_2O + H$ , являющихся составляющими общего процесса 3.4.1.1. Данные табл. 3.4.1.2, а также рис. 3.4.1.2 показывают, что ПС локализовано во входном канале, т.е. имеем "раннее" ПС для реакции 3.4.1.1, как это имеет место в случае реакции прямого отрыва атома H, с соблюдением основных выводов эмпирического правила Хаммонда [250]. Величина барьера по данному сечению составляет 37 ккал/моль. С учётом возможной переоценки барьера можно заключить, что данная реакция, хотя и может протекать в высокотемпературной области окислительного процесса, тем не менее, постадийное протекание энергетически более выгодно.

Таблица 3.4.1.2.

Геометрические параметры реагентов, продуктов и переходного состояния реакции 3.4.1.1, рассчитанные методом UHF-MNDO согласно модели I.

Параметр	Исходные реагенты	Переходное состояние	Продукты реакции	
Длина связи, Å	$R_{(C1-C2)}$	1,3347	1,3920	1,4751
	$R_{(C1-H)}$	1,0891	1,0869	1,0823
	$R_{(C2-H)}$	1,0891	1,1001	1,1093
	$R_{(C3-O)}$	1,3604	1,2454	1,2166
	$R_{(C3-H)}$	1,1175	1,1176	1,1060
	$R_{(C3-H4)}$	1,1175	1,3200	–
	$R_{(C1-H4)}$	–	1,4100	1,1093
Угол, град.	$\theta_{(C1-C2-H)}$	123,2	122,2	110,5
	$\theta_{(O-C3-H)}$	107,6	114,6	123,3
	$\theta_{(C1-C2-C3)}$	–	113,1	113,1

Необходимо заметить, что применение *ab initio* методов, учитывающих электронную корреляцию, может снизить высоту найденного нами полуэмпирическим методом барьера реакции 3.4.1.1. Для более точной оценки  $\Delta H^\ddagger$  реакции 3.4.1.1 необходимо дальнейшее проведение ограниченных расчётов *ab initio* в окрестностях ПС.

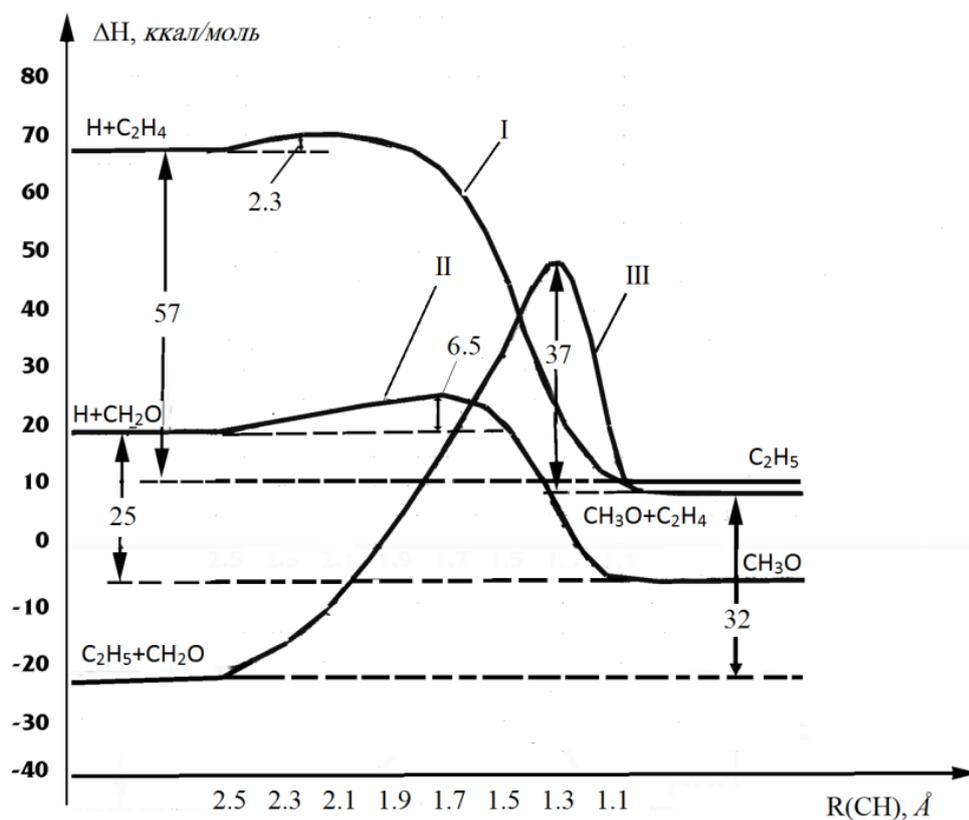


Рис. 3.4.1.2. Пути реакций  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$  (кр. I),  $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$  (кр. II) и  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$  (кр. III)– модель 1.

### Присоединение метоксильного радикала к этилену

Известно, что двойные связи в олефиновых углеводородах обладают повышенной химической активностью и легко вступают в реакции присоединения. В связи с этим представляется вполне естественным предположить возможность протекания следующей реакции:



На рис. 3.4.1.3 показан профиль реакции образования метоксиэтильного радикала  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$  ( $\text{R}_1$ ) при фиксированном значении угла  $\theta_{(\text{C}_1-\text{C}_2-\text{O})} = 120^\circ$  (рис. 3.4.1.1 модель 2). Наличие потенциальной ямы глубиной 35 ккал/моль, даже с учётом значительной переоценки стабильности в расчёте, свидетельствует о важной роли этого радикала в процессе взаимодействия  $\text{CH}_3\text{O}$  с этиленом. С другой стороны, найдено, что образование

этого радикала требует преодоления энергетического барьера, оценённого в рамках используемого нами метода в 22.5 ккал/моль. Отметим, что в результирующей системе имеет место внутреннее вращение терминальной группы  $\text{CH}_2$  ("скручивание"). Хотя, само вращение происходит уже в выходном канале реакции (сразу на  $\sim 40^\circ$ , начиная с  $R_{(\text{CO})} = 1.5 \text{ \AA}$ ), но в области ПС (2.1-1.85  $\text{ \AA}$ ) происходит смешивание электронных состояний различной мультиплетности и для адекватной оценки высоты барьера требуются дальнейшие более строгие расчёты, выходящие за рамки однодетерминантного приближения.

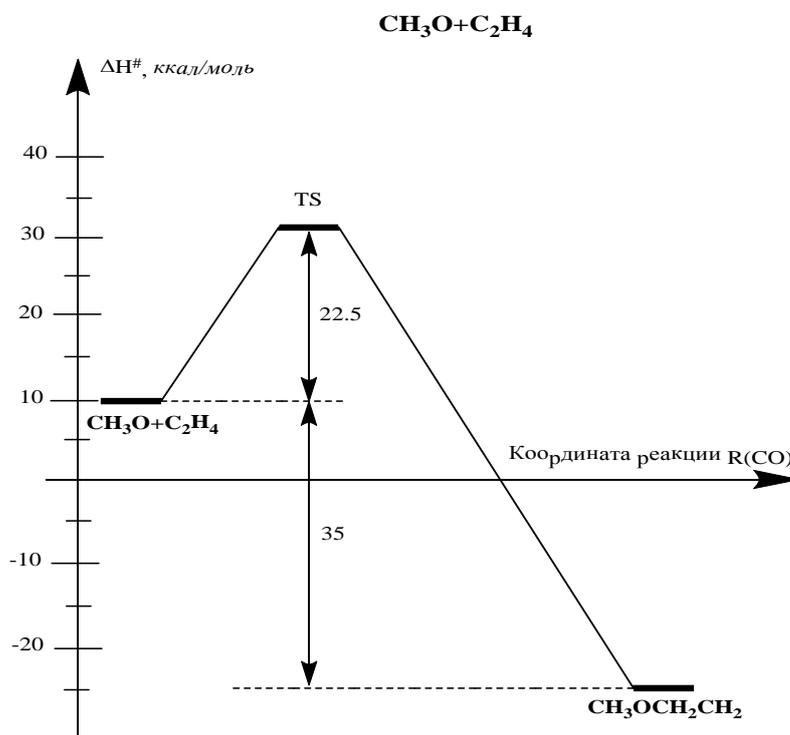


Рис. 3.4.1.3. Энергетический путь реакции образования радикала  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$  согласно модели 2.

Анализ ППЭ системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  показал также, что при вариации угла  $\theta_{(\text{C}_1-\text{C}_2-\text{O})}$  по данному пути обнаруживаются соизмеримые барьеры, ведущие к образованию других продуктов:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2=\text{CH}$  и  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH}) + \text{CH}_3$ , что также весьма интересно и требует дальнейшего уточнения.

Предварительный анализ участка ППЭ, соответствующего атаке  $\text{CH}_3\text{O}$  строго по центру двойной связи по биссектрисе угла  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{}$  дополнительно указывает на следующее:

а) в рамках использованного нами метода не был обнаружен локальный минимум, соответствующий циклическому  $\pi$ -комплексу, возможность образования которого не исключалась по мнению авторов [255].

б) по данному сечению последовательно (начиная с  $\approx 1.8 \text{ \AA}$ ) расположены три перевала, ведущие, соответственно, к реализации реакции отрыва атома Н от этилена



образованию радикала  $R_1$  по реакции 3.4.1.2 и к высокоэнергетической фрагментации

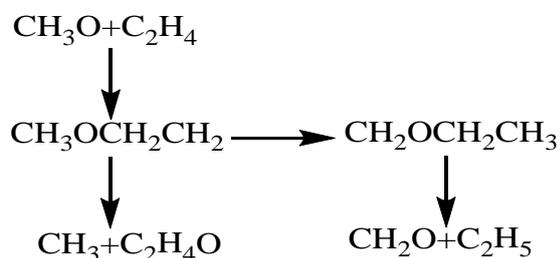


Таким образом, каналы присоединения, как мы и предполагали при выборе модели 2, предпочтительно реализуются лишь при терминально-ангулярном сближении метоксильного радикала и этилена.

Дальнейшие исследования показали, что *cis*-изомер радикала  $R_1$  находится по энергии выше *trans*-изомера этого радикала с барьером вращения  $3.1 \text{ ккал/моль}$ , что создаёт возможность для внутримолекулярной миграции атома Н и образования радикала  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  ( $R_2$ ). Радикал  $R_2$  на  $7.7 \text{ ккал/моль}$  стабильнее радикала  $R_1$ , т.е. изомеризация, по сути, является экзотермическим процессом, выгодным термодинамически.

Энергия диссоциации этоксиметильного радикала с образованием продуктов  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$ , нами оценена в  $41 \text{ ккал/моль}$ , она, вероятно, также завышена и является результатом применения однодетерминантного приближения.

Из анализа ППЭ системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  следует, что при температурах термического окисления этилена принципиально возможны как образование радикалов присоединения типа  $R_1$  и  $R_2$ , так и их распад, с образованием молекулярных продуктов и алкильных радикалов – продолжателей цепей. В общем виде взаимодействие метоксильного радикала с этиленом можно отобразить следующей схемой:



Указанная схема, хотя и основана на сопоставлении с экспериментальными данными, тем не менее, носит предварительный характер и требуется проведение контрольных расчётов в окрестностях найденных экстремумов ППЭ системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  более строгими методами *ab initio* и DFT в достаточно широком базисе и с учётом эффектов электронной корреляции.

### § 3.4.2 Исследование ППЭ системы $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ методами DFT.

К исследованию поверхности потенциальной энергии взаимодействия системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  были применены гибридные методы теории функционала плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31G(d) (см. §§ 3.1-3.3) и M06-2X с наборами базисных функций 6-31G(d) и 6-311+g(2d,p) (см. § 3.2 и § 3.3). На основе структурных параметров, полученных в результате исследований методами DFT, была проведена последовательность *ab initio* расчётов композитного метода CBS-QB3 (см. §§ 3.1-3.3). Метод B3LYP, который, в основном, хорошо описывает взаимодействия широкого спектра химических соединений (см. § 3.1 и § 3.2), был использован для первоначального скрининга ППЭ системы и определения геометрий стационарных точек. Учитывая недостатки B3LYP, выявленные в §§ 3.1-3.3, с целью получения более точных значений термодинамических параметров экстремумов ППЭ, были проведены вычисления более строгим гибридным методом M06-2X, который, как было показано в § 3.2 и § 3.3, более целесообразно применять к реакциям с участием сложных радикалов. Для верификации результатов DFT исследований был проведён пересчёт термодинамических параметров всех локализованных экстремумов композитным методом CBS-QB3. Высокая точность результатов вычислений многоуровневым методом CBS-QB3 достигается за счёт экстраполяции на полный базисный набор (complete basis set – CBS) с последующей серией *ab initio* вычислений:

- B3LYP/CBSB7, где CBSB7 эквивалентен базисному набору поплковского типа 6-311G(2d,d,p)
- CCSD(T), где в методе связанных кластеров в приближении CCSD учтены тройные возбуждения методом теории возмущений
- MP4SDQ, в котором энергия уточняется с учётом электронной корреляции по теории возмущений Мёллера-Плессе 4-го порядка
- MP2, уточнение энергии осуществляется с учётом электронной корреляции по теории возмущений Мёллера-Плессе 2-го порядка.

С целью идентификации переходных состояний, в рамках тех же методов M06-2X и CBS-QB3 были проанализированы колебательные моды атомов в полученных структурах переходных состояний. Наличие одной мнимой частоты свидетельствует о том, что данная структура является переходным состоянием вдоль данного колебания.

Расчёты проводились с помощью программных комплексов Gaussian, которые включают в себя возможность локализации минимумов и ПС по методу STQN (см. § 3.2 и § 3.3). Для поиска ПС проводилось сканирование ППЭ по определённым координатам и

использовалась процедура STQN-QST2, позволяющая производить поиск ПС при наличии оптимизированных геометрий продуктов и реагентов. Оптимизация геометрий в этом случае производилась методом B3LYP.

Полученные в результате расчётов относительные энтальпии и значения мнимых частот приведены в таблице 3.4.2.1. Значения всех термодимических параметров определены для  $T = 298.15 \text{ K}$  и  $P = 1 \text{ атм}$ .

Расчёты показали, что при взаимодействии метоксильного радикала с этиленом возможны три основных пути реакции:

— присоединение радикала к этилену с образованием радикального аддукта  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,

— отрыв атома водорода от метокси радикала с образованием формальдегида и этильного радикала:  $\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$ ,

— отрыв атома водорода от молекулы этилена с образованием метанола и винильного радикала  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3$ .

Результаты расчётов, полученные методом CBS-QB3, представлены на рис. 3.4.2.1 в виде диаграммы относительных энтальпий. За точку отсчёта принята суммарная энтальпия исходных реагентов.

Как видно из диаграммы, переходные состояния реакций образования  $\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3$  расположены значительно выше энергии входного канала реагирующей системы в отличие от ПС реакции образования метоксиэтильного радикала  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ .

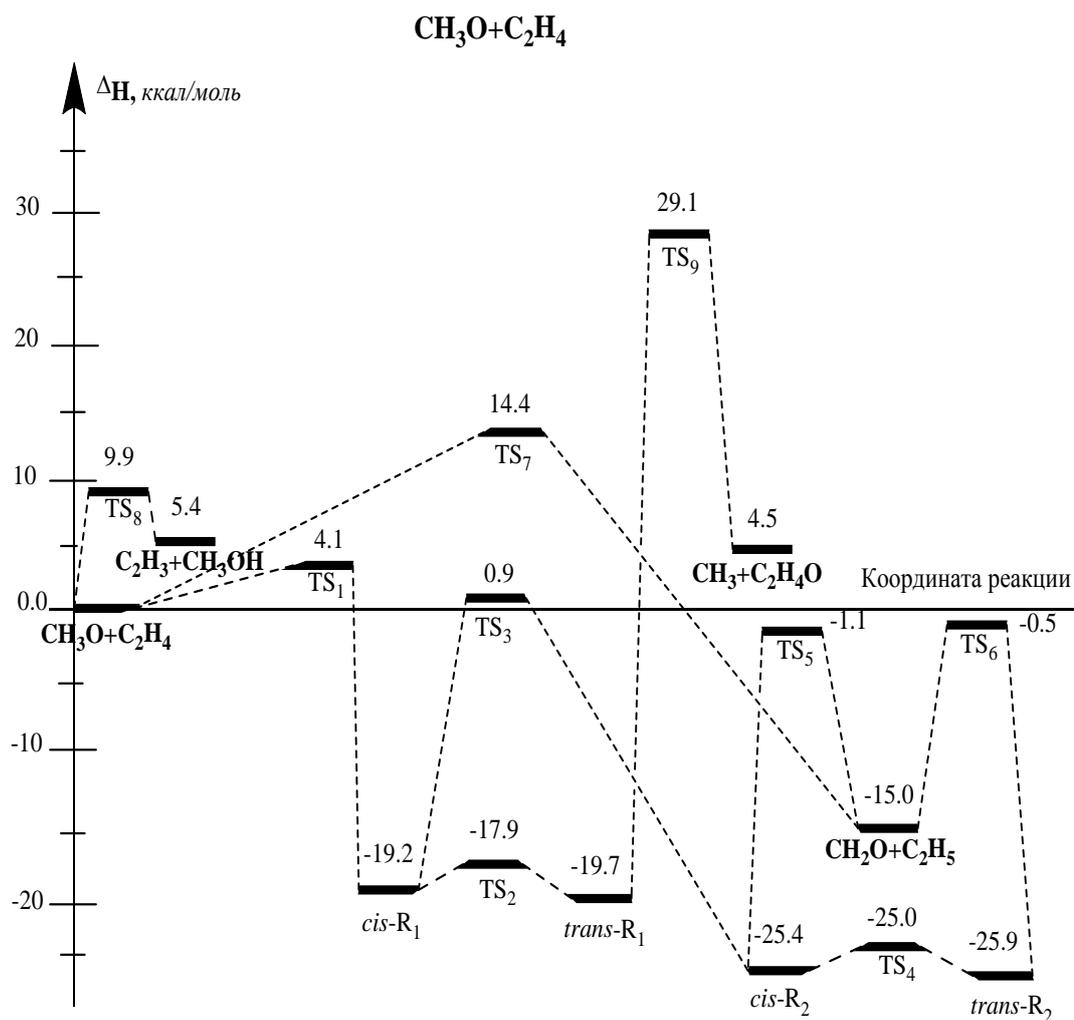


Рис. 3.4.2.1. Относительные энтальпии стационарных точек на ППЭ системы CH<sub>3</sub>O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, рассчитанные методом CBS-QB3.

Основное внимание нами было уделено пути минимальной энергии взаимодействия метоксильного радикала с этиленом, т.е. реакции присоединения и последующим превращениям. Наши исследования, как полуэмпирическим методом, так и методами DFT, показали, что этот радикал имеет два изомера – *cis*-CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (*cis*-R<sub>1</sub>) и *trans*-CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (*trans*-R<sub>1</sub>), структура которых приведена на рис. 3.4.2.2а и 3.4.2.2б. Образование этого радикала происходит по реакциям 3.4.1.2 и 3.4.2.1:



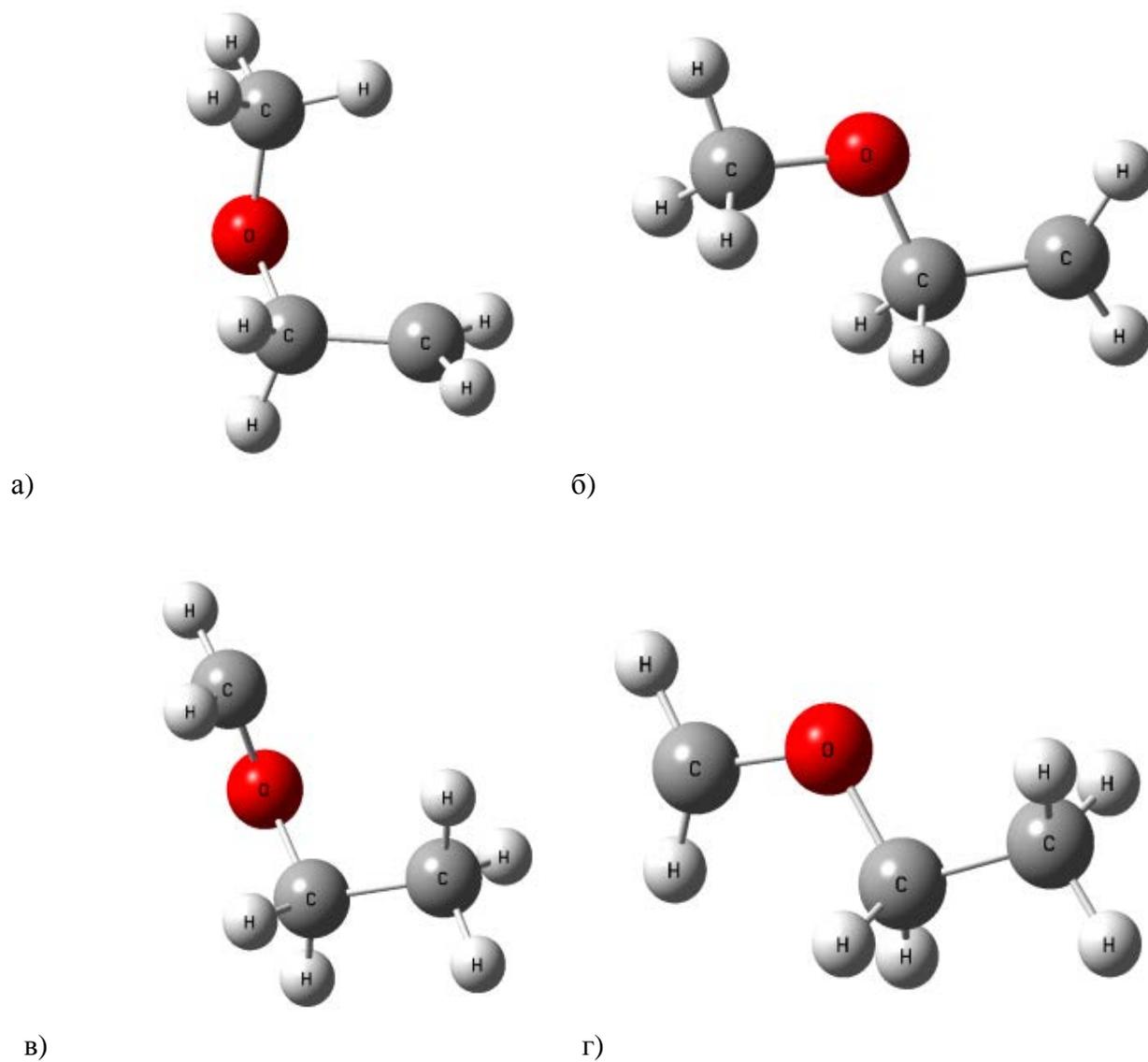


Рис. 3.4.2.2. Структуры промежуточных продуктов присоединения и изомеризации, полученные методом CBS-QB3:

- a)  $cis\text{-CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,
- б)  $trans\text{-CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,
- в)  $cis\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,
- г)  $trans\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ .

В результате внутримолекулярной миграции атома водорода (реакция 3.4.2.2) радикал *cis*-R<sub>1</sub> может изомеризоваться в более стабильный ( $\Delta H \sim 6.2$  ккал/моль, см. таб. 3.4.2.1) этоксиметильный радикал в *cis*- состоянии *cis*-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (*cis*-R<sub>2</sub>) (рис. 3.4.2.2в) с последующей изомеризацией (реакция 3.4.2.3) в *trans*-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (*trans*-R<sub>2</sub>) (рис. 3.4.2.2г)

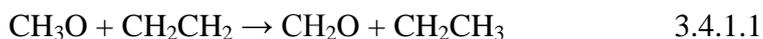


На ППЭ системы CH<sub>3</sub>O+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> изучены также сечения, соответствующие реакциям распада *cis*-R<sub>2</sub> и *trans*-R<sub>2</sub> на формальдегид и этильный радикал



Как видно из результатов, представленных на рис.3.4.2.1 значения энергии активации ( $\Delta H^\ddagger$ ) этих процессов находятся в пределах энергии входного канала (значения TS5 и TS6 см. в табл.3.4.2.1).

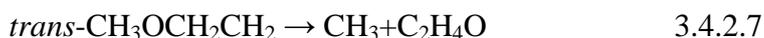
Образование формальдегида и этильного радикала возможно, также, в результате межмолекулярного переноса атома водорода по реакции 3.4.1.1



но, как уже отмечалось (см. рис. 3.4.2.1), этот путь требует большей энергии активации  $\Delta H^\ddagger \approx 15$  ккал/моль (значение TS7 см. в таб. 3.4.2.1), чем присоединение по реакции 3.4.1.2 с  $\Delta H^\ddagger \approx 4-6$  ккал/моль. На предпочтительность реакции присоединения указывают также и результаты расчётов полуэмпирическими методами – 37 и 22.5 ккал/моль соответственно для реакции 3.4.1.1 и 3.4.1.2 (см. § 3.4.1.1).

Учитывая погрешность определения величин  $\Delta H_f^0$  методом MNDO для продуктов и реагентов реакции 3.4.1.1 (таблица 3.4.1.1), найденную величину барьера TS7 можно считать обоснованным.

Изучены также пути минимальной энергии реакций образования метанола и винильного радикала при взаимодействии метоксильного радикала с этиленом (реакция 3.4.2.6) и распада радикала *trans*-R<sub>1</sub> на оксид этилена и метильный радикал (реакция 3.4.2.7).



Энергии активации всех описанных выше реакций, рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d), M06-2X/6-31G(d), M06-2X/6-311+G(2d,p) и CBS-QB3 обобщены в таблице

3.4.2.2. Для сравнения приведены также значения  $\Delta H^\ddagger$  реакций 3.4.1.2, 3.4.2.1 и 3.4.1.1, изученных полуэмпирическим методом UHF-MNDO и рассмотренных в § 3.4.1. Из таблицы видно, что имеется большая переоценка значений  $\Delta H^\ddagger$ , рассчитанных методом UHF-MNDO для реакций образования метоксиэтильного радикала и прямой реакции образования  $\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$ . Естественна также небольшая переоценка энергии активации для реакции изомеризации 3.4.2.1 (см. § 3.4.1). Как было отмечено в § 3.4.1, применение современных методов, учитывающих электронное взаимодействие, исключает большие переоценки  $\Delta H$  и  $\Delta H^\ddagger$ .

На рис. 3.4.2.3 представлено сечение ППЭ реакции образования метанола и винильного радикала по реакции 3.4.1.6 рассчитанное всеми применёнными методами. Результаты расчётов, проведённых методом B3LYP/6-31G(d), показали, что энергия переходного состояния реакции меньше энергии продуктов, т.е.  $\Delta H^\ddagger$  обратной реакции отрицательна  $-2$  ккал/моль. Значения энергии ПС, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) близки к значениям, полученным остальными методами – разница в пределах 2-3 ккал/моль. Серьёзное расхождение и переоценка до 10 ккал/моль имеет место для суммарной энергии продуктов. Следовательно, в данном случае, метод B3LYP неадекватно описывает энергетические параметры продуктов.

Как видно из приведённых в таблицах 3.4.2.1 и 3.4.2.2 данных, в большинстве случаев для энергий и энергетических барьеров существует хорошее (в пределах 1-2 ккал/моль) совпадение результатов расчётов, полученных методами M06-2X и CBS-QB3. Исключение составляют только энергии, рассчитанные методом M06-2X для переходного состояния TS9 – реакции образования оксида этилена. Напомним, что такой же результат был получен в § 3.2. Как и следовало ожидать, в случае применения более простого метода B3LYP, наблюдается заметная переоценка энергий.

Как уже говорилось, результаты расчётов могут существенно зависеть от использованного подхода. С целью более наглядной демонстрации этой зависимости от выбранного базиса, на рис. 3.4.2.3 приведены результаты различных вариантов расчёта в рамках одного и того же метода для реакции образования метанола и винильного радикала. Как видим, наблюдается значительное различие, как в энергетическом барьере, так и в тепловом эффекте реакции.

Таблица 3.4.2.1.

Относительные энтальпии экстремумов ППЭ системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  и мнимые частоты переходных состояний при  $T = 298.15 \text{ K}$  и  $P = 1 \text{ атм.}$

Система	$\Delta H^{1)}$ , ккал/моль				$\nu_1^{2)}$ , $\text{см}^{-1}$		
	ВЗLYP <sup>3)</sup>	M06-2X <sup>3)</sup>	M06-2X <sup>4)</sup>	CBS-QB3	M06-2X <sup>3)</sup>	M06-2X <sup>4)</sup>	CBS-QB3 <sup>5)</sup>
$\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	0.0	0.0	0.00	0.0			
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	8.9	2.7	4.6	4.5			
$\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	-12.6	-13.7	-13.0	-15.0			
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$	15.1	11.5	6.6	5.4			
<i>cis</i> -R <sub>1</sub>	-16.2	-23.6	-20.2	-19.2			
<i>trans</i> -R <sub>1</sub>	-16.4	-23.1	-20.2	-19.7			
<i>cis</i> -R <sub>2</sub>	-22.6	-29.3	-26.0	-25.4			
<i>trans</i> -R <sub>2</sub>	-23.0	-29.1	-26.2	-25.9			
TS1	4.2	4.7	6.2	4.1	-604.76	-589.71	-376.65
TS2	-14.7	-21.3	-18.4	-17.9	-129.51	-129.21	-121.85
TS3	3.6	-2.2	1.5	0.9	-1761.34	-1728.36	-1819.27
TS4	-22.3	-28.3	-25.3	-25.0	-103.49	-96.94	-96.81
TS5	-1.7	-2.3	-0.1	-1.1	-658.28	-671.58	-500.15
TS6	-1.4	-1.1	1.0	-0.5	-696.62	-702.63	-503.36
TS7	13.4	15.6	15.5	14.4	-2111.07	-2040.78	-1793.85
TS8	13.1	12.2	11.2	9.9	-1509.19	-1626.65	-1590.30
TS9	32.0	31.7	33.8	29.1	-1091.06	-1098.40	-844.94

- 1) Относительные к  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  величины энтальпий;
- 2) Мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния;
- 3) В базисе 6-31G(d);
- 4) В расширенном базисе 6-311+G(2d,p);
- 5) Мнимые частоты, рассчитанные методом ВЗLYP/6-311G(2d,d,p).

Таблица 3.4.2.2

Энергии активации изученных реакций в системе  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ .

Реакция	Переходное состояние	Энергия активации ( $\Delta H^\ddagger$ ), ккал/моль				
		UHF-MNDO <sup>1)</sup>	B3LYP/6-31G(d)	M06-2X/6-31G(d)	M06-2X/6-311+G(2d,p)	CBS-QB3
3.4.1.2	TS1	22.5	4.2	4.7	6.2	4.1
3.4.2.1	TS2	3.1	1.5	2.3	1.8	1.3
3.4.2.2	TS3	-	19.8	21.4	21.7	20.1
3.4.2.3	TS4	-	0.3	1.0	0.7	0.4
3.4.2.4	TS5	-	20.9	27.0	25.9	24.3
3.4.2.5	TS6	-	21.6	28.0	27.2	25.4
3.4.1.1	TS7	37.0	13.4	15.6	15.5	14.4
3.4.1.6	TS8	-	13.1	12.2	11.2	9.9
3.4.1.7	TS9	-	48.4	54.8	54.0	48.8

1) Найдены полуэмпирическим методом (см. § 3.4.1)

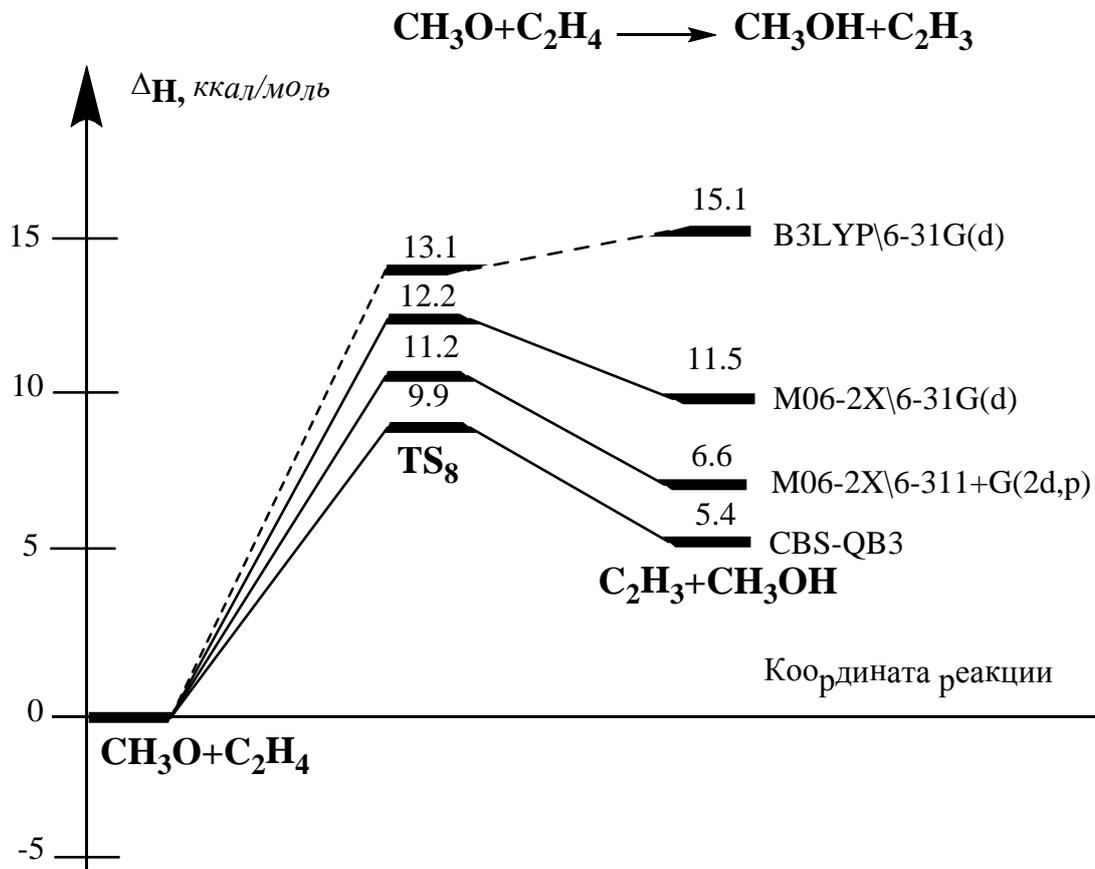


Рис. 3.4.2.3. Сечение ППЭ системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ , соответствующее реакции образования метанола и винильного радикала, рассчитанное методами B3LYP, M06-2X и CBS-QB3.

Обобщая результаты, изложенные в § 3.4, можно сказать следующее:

1. Полуэмпирический метод MNDO-UHF в большинстве рассматриваемых случаев занижает энтальпию образования соединений, что может существенно сказаться на вычисляемых термодинамических характеристиках, однако вполне удовлетворительно описывает профили реакций.

2. Найдены энергетические барьеры для коллинеарных отрывов атома водорода от метоксильного радикала  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$  ( $\Delta H^\ddagger \approx 15$  ккал/моль) и от этилена  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3$  ( $\Delta H^\ddagger \approx 10$  ккал/моль)

3. Показано, что присоединение метоксильного радикала к этилену и образование метоксэтильного радикала энергетически более выгодно ( $\Delta H^\ddagger \approx 4$  ккал/моль), чем межмолекулярные переходы атома водорода.

4. Этоксиметильный радикал более стабилен, чем метоксиэтильный ( $\Delta H \approx 6$  ккал/моль). Рассчитана  $\Delta H^\ddagger$  распада этоксиметильного радикала на  $\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$  ( $\Delta H^\ddagger \approx 25$  ккал/моль).

5. Найден путь реакции образования оксида этилена. Рассчитаны энергетические параметры этой реакции.

6. Установлено, что метод M06-2X даёт более точные результаты, чем B3LYP. Наилучшее совпадение с результатами расчётов энтальпий методом CBS-QB3 достигается при использовании в методе M06-2X расширенного набора базисных функций 6-311+G(2d,p). В отличие от CBS-B3 и M06-2X, метод B3LYP может серьёзно переоценивать энергии определённых молекулярных структур.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены детальные сравнительные исследования различными квантово-химическими методами поверхностей потенциальной энергии основного состояния для элементарных стадий химических реакций атомов водорода и кислорода, а также гидроксильного и метоксильного радикалов с молекулой этилена.
2. Проведено сравнение энергетических характеристик, полученных гибридными методами B3LYP и M06-2X, а также композитным методом CBS-QB3.
3. Показано, что гибридный метод DFT M06-2X хорошо описывает Ван-дер-Ваальсовы комплексы, не всегда локализуемые методами B3LYP и CBS-QB3
4. Показано, что использование полных базисных наборов в CBS-QB3 и базисных наборов 6-31G(d) и 6-311+G(2d,p) при расчёте методом M06-2X позволяет более точно описывать ППЭ исследованных нами систем.
5. Впервые исследована поверхность потенциальной энергии взаимодействия метоксильного радикала с этиленом.
6. Идентифицированы новые пред- и пост- реакционные комплексы, стабильные и метастабильные молекулярные структуры на ППЭ систем  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  и определены их геометрические и энергетические параметры.
7. Установлено, что присоединение атома водорода и гидроксильного радикала к этилену происходит через Ван-дер-Ваальсовы комплексы, в то время как взаимодействие атома кислорода и метоксильного радикала с этиленом приводит к непосредственному образованию аддуктов.
8. Найдены молекулы, в которых атомы углерода находятся в разных валентных состояниях.

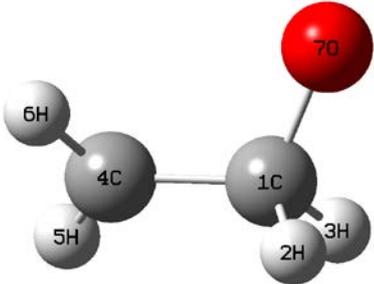
**Приложение 1.** Пространственные структуры и геометрические параметры экстремумов ППЭ системы  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}$ .

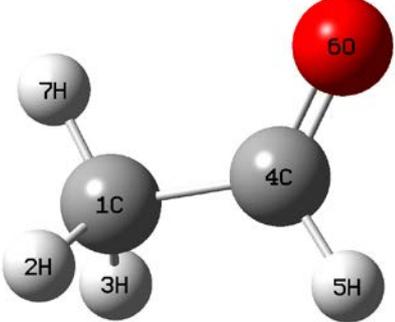
В приложении приводятся структурные параметры для промежуточных стабильных и метастабильных молекулярных структур и переходных состояний (ПС), локализованных на поверхности потенциальной энергии взаимодействия системы  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}$ , рассчитанные методом M06-2X с применением набора базисных функций 6-311+G(2d,p). В таблицах приведены координаты (в ангстремах и градусах):

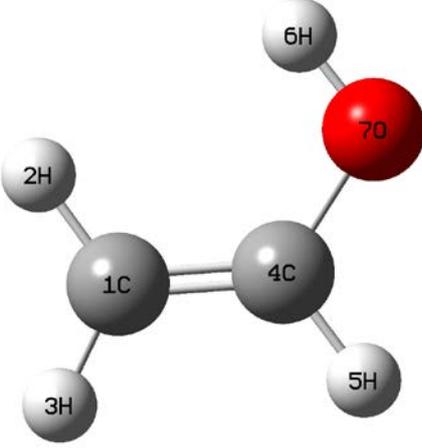
R - межатомное расстояние,

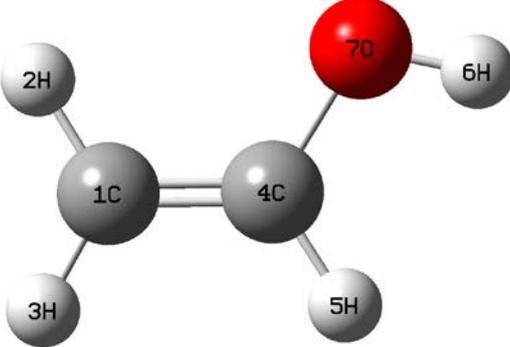
A - плоский угол,

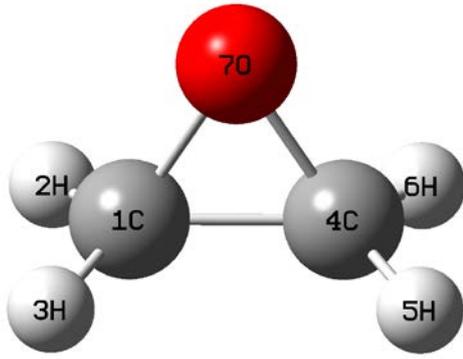
D - двугранный угол.

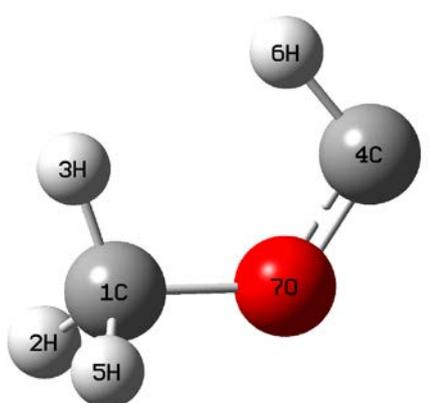
$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ (Бирадикал)	Координата	Значение
	R(1,2)	1.1141
	R(1,3)	1.0983
	R(1,4)	1.4838
	R(1,7)	1.3757
	R(4,5)	1.0795
	R(4,6)	1.0802
	A(2,1,3)	104.8987
	A(2,1,4)	111.3294
	A(2,1,7)	102.5915
	A(3,1,4)	112.4808
	A(3,1,7)	111.4614
	A(4,1,7)	113.3194
	A(1,4,5)	120.8737
	A(1,4,6)	119.2797
	A(5,4,6)	119.8465
	D(2,1,4,5)	-105.956
	D(2,1,4,6)	74.1515
	D(3,1,4,5)	11.4507
	D(3,1,4,6)	-168.4418
	D(7,1,4,5)	139.0092
D(7,1,4,6)	-40.8833	

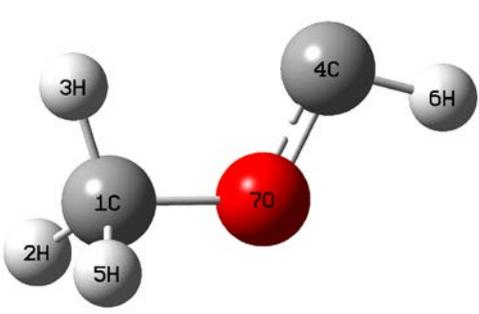
$\text{CH}_3\text{CHO}$ (Ацетальдегид)	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0927
	R(1,3)	1.0927
	R(1,4)	1.5001
	R(1,7)	1.0876
	R(4,5)	1.1082
	R(4,6)	1.1996
	A(2,1,3)	107.0385
	A(2,1,4)	109.3311
	A(2,1,7)	110.3051
	A(3,1,4)	109.3312
	A(3,1,7)	110.3052
	A(4,1,7)	110.4586
	A(1,4,5)	115.7268
	A(1,4,6)	124.2819
	A(5,4,6)	119.9913
	D(2,1,4,5)	58.4412
	D(2,1,4,6)	-121.5586
	D(3,1,4,5)	-58.4398
	D(3,1,4,6)	121.5604
	D(7,1,4,5)	-179.9994
D(7,1,4,6)	0.0008	

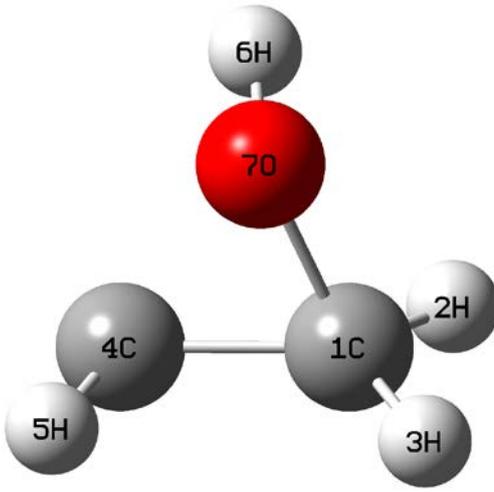
<i>цис</i> - $\text{CH}_2\text{CHOH}$ (Виниловый спирт)	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0837
	R(1,3)	1.0792
	R(1,4)	1.3248
	R(4,5)	1.0828
	R(4,7)	1.3564
	R(6,7)	0.9631
	A(2,1,3)	118.2158
	A(2,1,4)	121.9103
	A(3,1,4)	119.8738
	A(1,4,5)	122.6156
	A(1,4,7)	126.5985
	A(5,4,7)	110.7859
	A(4,7,6)	109.3807
	D(2,1,4,5)	180.0
	D(2,1,4,7)	0.0
	D(3,1,4,5)	0.0
	D(3,1,4,7)	180.0
	D(1,4,7,6)	0.0
D(5,4,7,6)	180.0	

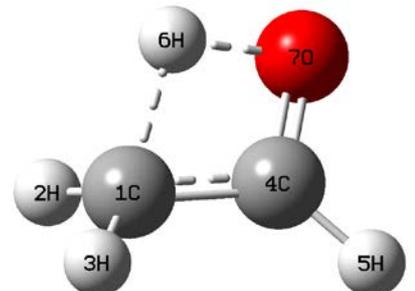
<i>trans</i> -CH <sub>2</sub> CHOH (Виниловый спирт)	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0816
	R(1,3)	1.079
	R(1,4)	1.3219
	R(4,5)	1.0855
	R(4,7)	1.3625
	R(6,7)	0.9593
	A(2,1,3)	119.2553
	A(2,1,4)	121.0001
	A(3,1,4)	119.7447
	A(1,4,5)	122.0285
	A(1,4,7)	122.1031
	A(5,4,7)	115.8685
	A(4,7,6)	110.0521
	D(2,1,4,5)	180.0
	D(2,1,4,7)	0.0
	D(3,1,4,5)	0.0
	D(3,1,4,7)	180.0
D(1,4,7,6)	180.0	
D(5,4,7,6)	0.0	

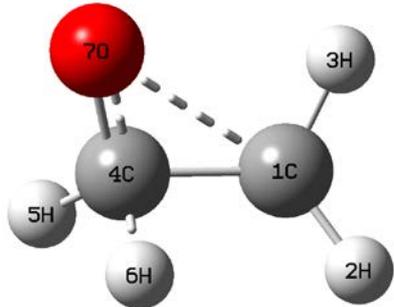
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (Оксид этилена)	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0841
	R(1,3)	1.0841
	R(1,4)	1.4649
	R(1,7)	1.4167
	R(4,5)	1.0841
	R(4,6)	1.0841
	R(4,7)	1.4167
	A(2,1,3)	116.1576
	A(2,1,4)	119.2914
	A(2,1,7)	115.1257
	A(3,1,4)	119.2914
	A(3,1,7)	115.1257
	A(1,4,5)	119.2914
	A(1,4,6)	119.2914
	A(5,4,6)	116.1576
	A(5,4,7)	115.1257
	A(6,4,7)	115.1257
D(2,1,4,5)	-153.4144	

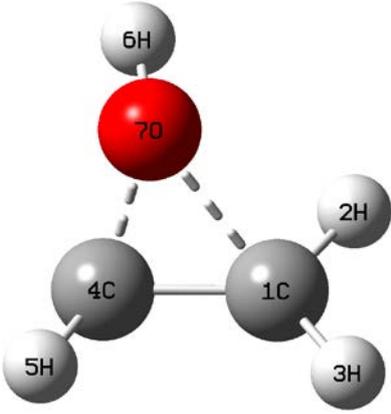
<i>cis</i> -CH <sub>3</sub> OCH	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0878
	R(1,3)	1.0901
	R(1,5)	1.0878
	R(1,7)	1.4424
	R(4,6)	1.1227
	R(4,7)	1.286
	A(2,1,3)	111.0924
	A(2,1,5)	109.9464
	A(2,1,7)	107.5463
	A(3,1,5)	111.0924
	A(3,1,7)	109.4853
	A(5,1,7)	107.5463
	A(6,4,7)	106.8218
	A(1,7,4)	123.4553
	D(2,1,7,4)	120.8141
	D(3,1,7,4)	0.001
	D(5,1,7,4)	-120.8121
D(6,4,7,1)	0.0001	

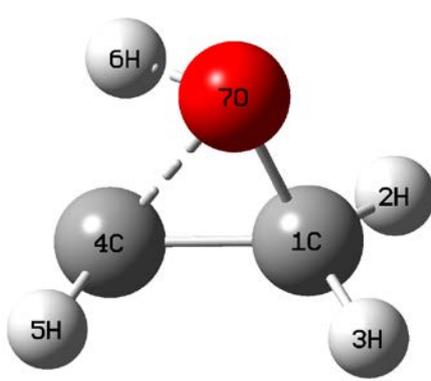
<i>trans</i> -CH <sub>3</sub> OCH	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0881
	R(1,3)	1.0877
	R(1,5)	1.0881
	R(1,7)	1.4368
	R(4,6)	1.1117
	R(4,7)	1.289
	A(2,1,3)	111.5472
	A(2,1,5)	109.9926
	A(2,1,7)	107.4238
	A(3,1,5)	111.5472
	A(3,1,7)	108.7225
	A(5,1,7)	107.4238
	A(6,4,7)	102.4675
	A(1,7,4)	116.8581
	D(2,1,7,4)	120.8503
	D(3,1,7,4)	-0.0004
	D(5,1,7,4)	-120.851
D(6,4,7,1)	179.9997	

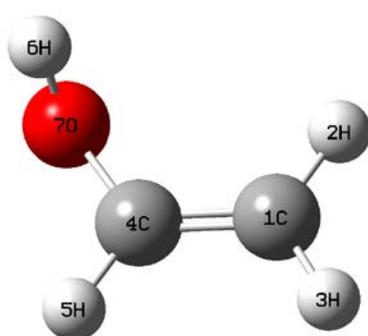
CHCH <sub>2</sub> OH	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0869
	R(1,3)	1.0877
	R(1,4)	1.4826
	R(1,7)	1.4655
	R(4,5)	1.0984
	R(6,7)	0.9641
	A(2,1,3)	112.9647
	A(2,1,4)	118.8957
	A(2,1,7)	112.3977
	A(3,1,4)	123.5602
	A(3,1,7)	107.7132
	A(4,1,7)	71.8796
	A(1,4,5)	105.6297
	A(1,7,6)	109.0271
	D(2,1,4,5)	166.2714
	D(3,1,4,5)	11.989
	D(7,1,4,5)	-87.6288
	D(2,1,7,6)	27.0417
	D(3,1,7,6)	152.1154
	D(4,1,7,6)	-87.481

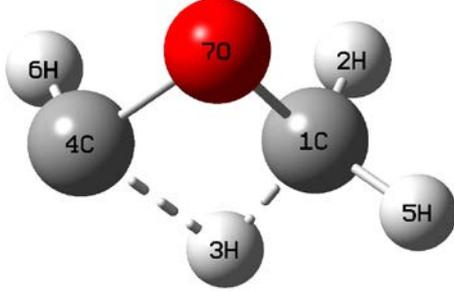
ПС изомеризации CH <sub>3</sub> CHO → <i>cis</i> -CH <sub>2</sub> CHOH	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0895
	R(1,3)	1.0824
	R(1,4)	1.4086
	R(1,6)	1.4851
	R(4,5)	1.0917
	R(4,6)	1.5829
	R(4,7)	1.2702
	R(6,7)	1.2861
	A(2,1,3)	114.3766
	A(2,1,4)	111.3433
	A(2,1,6)	86.4329
	A(3,1,4)	122.3769
	A(3,1,6)	146.9068
	A(1,4,5)	130.2372
	A(1,4,7)	110.5806
	A(5,4,6)	166.5346
	A(5,4,7)	119.1421
	A(1,6,7)	105.1135
	D(2,1,4,5)	-116.029
	D(2,1,4,7)	66.3401
	D(3,1,4,5)	24.5453
	D(3,1,4,7)	-153.0856
	D(2,1,6,7)	-106.1147
D(3,1,6,7)	122.4532	

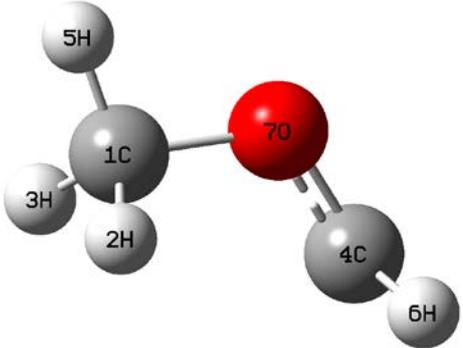
ПС изомеризации $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0881
	R(1,3)	1.0856
	R(1,4)	1.465
	R(4,5)	1.1079
	R(4,6)	1.1444
	R(4,7)	1.3008
	A(2,1,3)	117.5272
	A(2,1,4)	122.2973
	A(3,1,4)	116.2172
	A(1,4,5)	117.0348
	A(1,4,6)	91.8768
	A(1,4,7)	106.2555
	A(5,4,6)	105.194
	A(5,4,7)	122.1897
	A(6,4,7)	109.8961
	D(2,1,4,5)	-85.6754
	D(2,1,4,6)	22.4512
	D(2,1,4,7)	133.8115
	D(3,1,4,5)	117.2915
	D(3,1,4,6)	-134.5819
D(3,1,4,7)	-23.2216	

ПС реакции <i>cis</i> - $\text{CH}_2\text{CHOH} \rightarrow \text{CHCH}_2\text{OH}$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0875
	R(1,3)	1.0954
	R(1,4)	1.4033
	R(1,7)	1.7757
	R(4,5)	1.0885
	R(4,7)	1.5737
	R(6,7)	0.9667
	A(2,1,3)	113.9822
	A(2,1,4)	119.8099
	A(2,1,7)	96.3706
	A(3,1,4)	126.0069
	A(3,1,7)	121.1981
	A(1,4,5)	112.0734
	A(5,4,7)	102.88
	A(1,7,6)	111.7548
	A(4,7,6)	105.1352
	D(2,1,4,5)	-175.3155
	D(3,1,4,5)	10.1597
D(2,1,7,6)	29.8547	
D(3,1,7,6)	152.9296	
D(5,4,7,6)	-144.6573	

ПС реакции $\text{CHCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0854
	R(1,3)	1.0847
	R(1,4)	1.4798
	R(1,7)	1.4391
	R(4,5)	1.0931
	R(4,6)	1.4108
	R(6,7)	1.096
	A(2,1,3)	114.6329
	A(2,1,4)	119.6654
	A(2,1,7)	113.6948
	A(3,1,4)	118.9912
	A(3,1,7)	108.8274
	A(4,1,7)	72.7051
	A(1,4,5)	109.7923
	A(1,7,6)	97.4989
	D(2,1,4,5)	161.5204
	D(3,1,4,5)	11.7512
	D(7,1,4,5)	-90.5992
	D(2,1,7,6)	79.6596
	D(3,1,7,6)	-151.2503
D(4,1,7,6)	-35.7728	

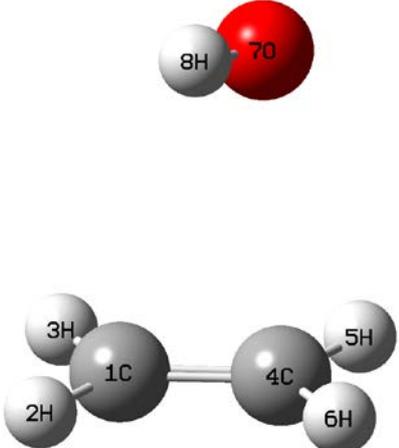
ПС реакции $\text{cis-CH}_2\text{CHOH} \rightarrow \text{CHCH}_2\text{OH}$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0825
	R(1,3)	1.0808
	R(1,4)	1.32
	R(4,5)	1.0866
	R(4,7)	1.3788
	R(6,7)	0.9614
	A(2,1,3)	118.9454
	A(2,1,4)	120.9599
	A(3,1,4)	120.0926
	A(1,4,5)	122.3344
	A(1,4,7)	123.2212
	A(5,4,7)	114.3592
	A(4,7,6)	109.7652
	D(2,1,4,5)	178.3759
	D(2,1,4,7)	1.9226
	D(3,1,4,5)	-1.0874
	D(3,1,4,7)	-177.5407
	D(1,4,7,6)	-86.3993
	D(5,4,7,6)	96.8901

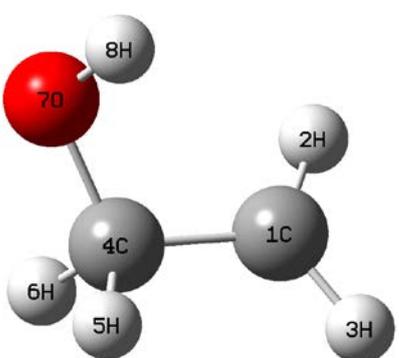
ПС реакции $C_2H_4O \rightarrow cis\text{-}CH_3OCH$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0852
	R(1,3)	1.1588
	R(1,5)	1.086
	R(1,7)	1.4186
	R(3,4)	1.5952
	R(4,6)	1.1189
	R(4,7)	1.3951
	A(2,1,3)	109.8299
	A(2,1,5)	116.2022
	A(2,1,7)	112.7235
	A(3,1,5)	101.6655
	A(3,1,7)	105.1044
	A(5,1,7)	110.1757
	A(6,4,7)	104.4224
	A(1,7,4)	82.6755
	D(2,1,7,4)	105.4287
	D(3,1,7,4)	-14.1731
	D(5,1,7,4)	-122.9752
D(6,4,7,1)	-81.6079	

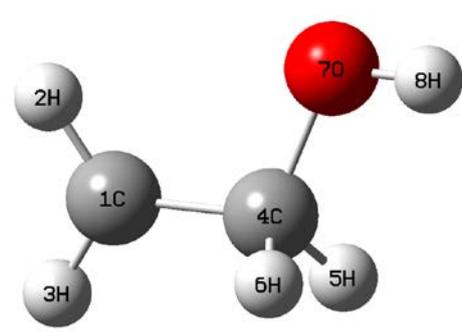
ПС изомеризации $cis\text{-}CH_3OCH \rightarrow trans\text{-}CH_3OCH$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0934
	R(1,3)	1.0915
	R(1,5)	1.0852
	R(1,7)	1.4255
	R(4,6)	1.1261
	R(4,7)	1.3332
	A(2,1,3)	110.0266
	A(2,1,5)	109.9246
	A(2,1,7)	110.5087
	A(3,1,5)	110.3889
	A(3,1,7)	109.7893
	A(5,1,7)	106.1377
	A(6,4,7)	104.4872
	A(1,7,4)	119.0741
	D(2,1,7,4)	65.7239
	D(3,1,7,4)	-55.8211
	D(5,1,7,4)	-175.1324
	D(6,4,7,1)	-91.4334

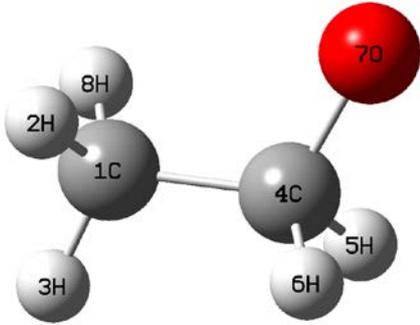
**Приложение 2.** Структурные параметры экстремумов ППЭ системы  $\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_4$  полученные при расчёте методом M06-2X с применением базисного набора 6-311+G(2d,p).

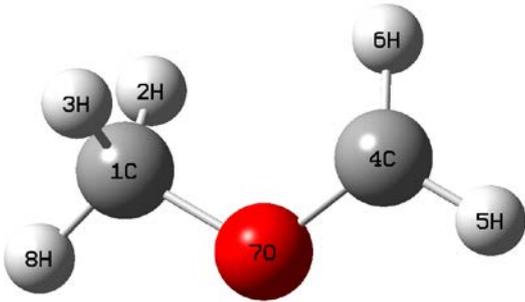
Ван-дер-ваальсов комплекс – $[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]'$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0837
	R(1,3)	1.0837
	R(1,4)	1.3253
	R(1,8)	2.4448
	R(4,5)	1.0837
	R(4,6)	1.0837
	R(4,8)	2.4448
	R(7,8)	0.977
	A(2,1,3)	116.9241
	A(2,1,4)	121.5373
	A(2,1,8)	98.3218
	A(3,1,4)	121.5373
	A(3,1,8)	98.3311
	A(1,4,5)	121.5372
	A(1,4,6)	121.5374
	A(5,4,6)	116.9241
	A(5,4,8)	98.3315
	A(6,4,8)	98.3222
	A(1,8,7)	164.2715
	A(4,8,7)	164.2751
	D(2,1,4,5)	-179.5749
	D(2,1,4,6)	0.0001
	D(3,1,4,5)	0.0
	D(3,1,4,6)	179.5749
	D(2,1,8,7)	59.5606
	D(3,1,8,7)	-59.3817
	D(5,4,8,7)	59.382
	D(6,4,8,7)	-59.5606

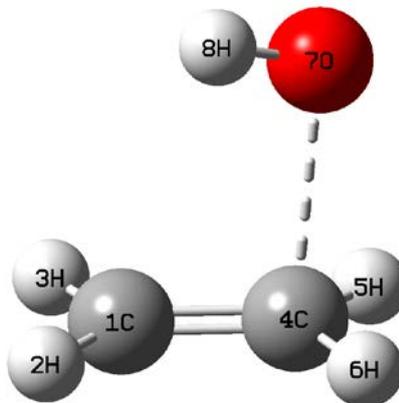
Ван-дер-ваальсов комплекс – [ОН•С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> ]"	Координата	Значение
	R(1,2)	1.084
	R(1,3)	1.0832
	R(1,4)	1.3268
	R(1,7)	2.9051
	R(1,8)	2.7606
	R(3,7)	2.9801
	R(4,5)	1.0828
	R(4,6)	1.0838
	R(4,7)	2.6915
	R(4,8)	2.7759
	R(5,7)	2.5878
	R(7,8)	0.9718
	A(2,1,3)	117.2264
	A(2,1,4)	121.5121
	A(2,1,7)	121.2292
	A(2,1,8)	101.695
	A(3,1,4)	121.2609
	A(3,1,8)	92.2588
	A(1,4,5)	121.4575
	A(1,4,6)	121.4722
	A(5,4,6)	117.0702
	A(5,4,8)	93.1818
	A(6,4,7)	112.3014
	A(6,4,8)	102.0048
	A(1,7,5)	44.6104
	A(3,7,4)	43.1708
	A(3,7,5)	51.7189
	A(3,7,8)	82.105
	A(5,7,8)	108.198
	D(2,1,4,5)	179.4765
	D(2,1,4,6)	-0.3849
	D(3,1,4,5)	-0.2407
	D(3,1,4,6)	179.8979
D(2,1,7,5)	142.0379	
D(6,4,7,3)	-146.8485	

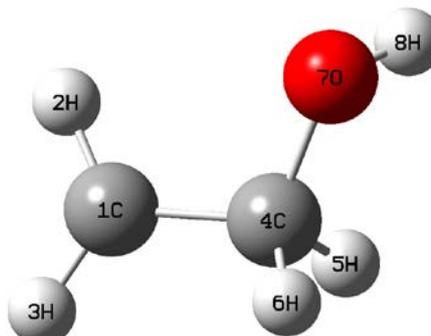
Гидроксиэтильный радикал – <i>cis</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0817
	R(1,3)	1.0805
	R(1,4)	1.4825
	R(4,5)	1.0965
	R(4,7)	1.4195
	R(7,8)	0.9619
	A(2,1,3)	118.9134
	A(2,1,4)	119.0329
	A(3,1,4)	120.9036
	A(1,4,5)	110.4562
	A(1,4,6)	110.9978
	A(1,4,7)	112.6108
	A(6,4,7)	104.8996
	A(4,7,8)	107.9133
	D(2,1,4,5)	-164.2868
	D(2,1,4,6)	77.572
	D(2,1,4,7)	-39.6991
	D(3,1,4,5)	28.1031
	D(3,1,4,6)	-90.0381
D(5,4,7,8)	71.5581	
D(6,4,7,8)	-173.6193	

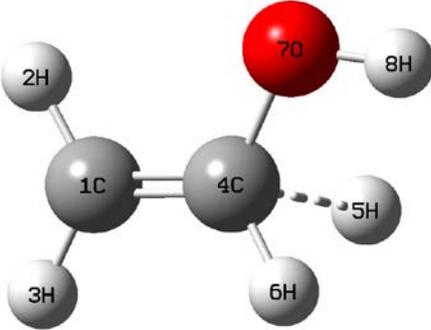
Гидроксиэтильный радикал – <i>trans</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Координата	Значение
	R(1,2)	1.08
	R(1,3)	1.0797
	R(1,4)	1.4782
	R(4,5)	1.0984
	R(4,7)	1.4184
	R(7,8)	0.9602
	A(2,1,3)	119.7572
	A(2,1,4)	119.157
	A(3,1,4)	120.2106
	A(1,4,7)	108.7243
	A(5,4,6)	106.7604
	A(5,4,7)	110.8956
	A(6,4,7)	110.0136
	A(4,7,8)	108.9099
	D(2,1,4,5)	-147.0877
	D(2,1,4,6)	95.3203
	D(2,1,4,7)	-25.374
	D(3,1,4,7)	165.3587
	D(1,4,7,8)	172.9802
D(5,4,7,8)	-65.752	
D(6,4,7,8)	52.1244	

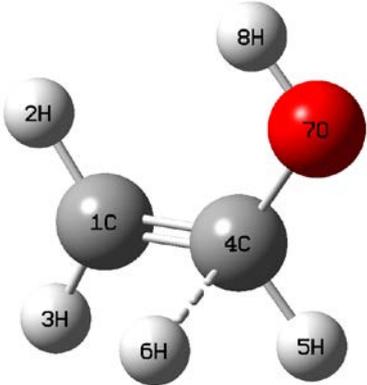
Этоксильный радикал – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0902
	R(1,3)	1.0914
	R(1,4)	1.5183
	R(1,8)	1.0902
	R(4,5)	1.1032
	R(4,6)	1.1033
	A(2,1,3)	108.6115
	A(2,1,4)	110.1957
	A(2,1,8)	108.3672
	A(3,1,4)	110.8026
	A(1,4,5)	111.9381
	A(1,4,6)	111.9157
	A(1,4,7)	114.8596
	A(5,4,6)	103.807
	A(5,4,7)	106.8151
	A(6,4,7)	106.7397
	D(2,1,4,5)	178.2487
	D(2,1,4,6)	62.1853
	D(2,1,4,7)	-59.7235
	D(8,1,4,5)	-62.2097
D(8,1,4,6)	-178.2731	
D(8,1,4,7)	59.818	

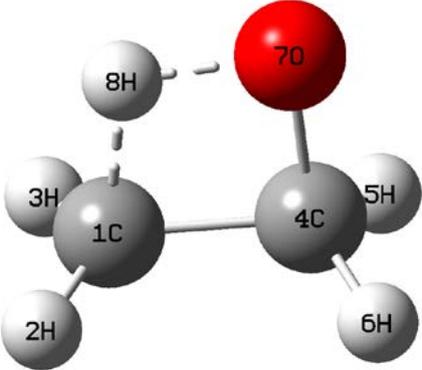
$\text{CH}_3\text{OCH}_2$ – Метоксиметильный радикал	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0941
	R(1,3)	1.0928
	R(1,7)	1.4141
	R(1,8)	1.087
	R(4,5)	1.0791
	R(4,6)	1.0848
	R(4,7)	1.3481
	A(2,1,3)	109.474
	A(2,1,7)	110.4378
	A(2,1,8)	109.5967
	A(3,1,7)	110.3635
	A(3,1,8)	109.816
	A(7,1,8)	107.1216
	A(5,4,6)	121.1984
	A(5,4,7)	113.8956
	A(6,4,7)	117.9878
	A(1,7,4)	114.3801
	D(2,1,7,4)	59.1484
	D(3,1,7,4)	-62.0368
	D(8,1,7,4)	178.4445
D(5,4,7,1)	-177.0849	
D(6,4,7,1)	-25.7958	

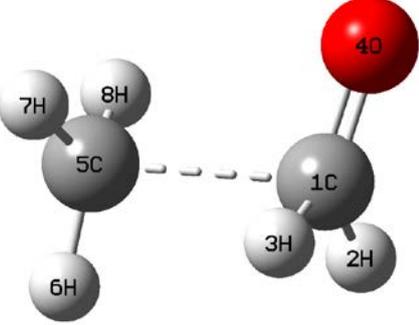
ПС реакции $[\text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]^n \rightarrow \text{cis-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0834
	R(1,3)	1.0823
	R(1,4)	1.3458
	R(1,7)	2.6348
	R(4,6)	1.0812
	R(5,7)	2.3378
	R(6,7)	2.4482
	R(7,8)	0.9703
	A(2,1,3)	117.4828
	A(2,1,4)	121.2919
	A(2,1,7)	110.9671
	A(2,1,8)	92.5611
	A(5,4,8)	108.0322
	A(6,4,8)	93.8443
	A(5,7,6)	45.223
	A(5,7,8)	124.794
	A(6,7,8)	99.2013
	D(2,1,4,5)	174.7957
	D(2,1,4,6)	5.6107
	D(3,1,4,5)	-7.3192
D(3,1,4,6)	-176.5042	
D(3,1,7,6)	-148.2401	

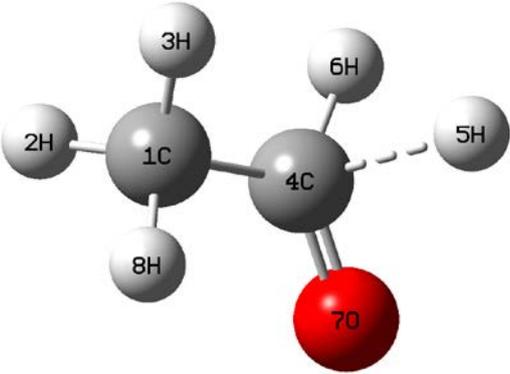
ПС реакции $\text{cis-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{trans-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0801
	R(1,3)	1.0806
	R(1,4)	1.4817
	R(4,5)	1.1004
	R(4,7)	1.4214
	R(7,8)	0.9584
	A(2,1,3)	119.5726
	A(2,1,4)	119.4999
	A(3,1,4)	120.4467
	A(1,4,5)	110.8576
	A(1,4,7)	111.3511
	A(5,4,6)	105.9797
	A(5,4,7)	110.1555
	A(6,4,7)	108.2128
	A(4,7,8)	109.3594
	D(2,1,4,5)	-96.5534
	D(2,1,4,6)	146.4944
	D(2,1,4,7)	26.4608
	D(3,1,4,7)	-161.5277
	D(1,4,7,8)	-114.3867
D(5,4,7,8)	9.0286	
D(6,4,7,8)	124.4639	

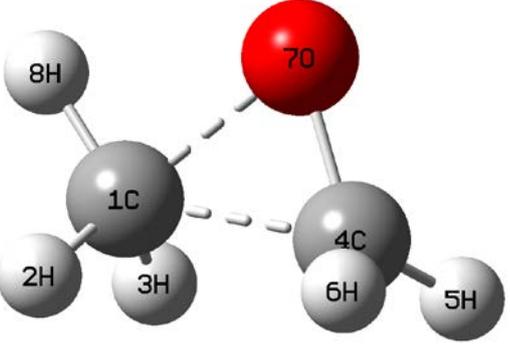
ПС реакции $trans\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow trans\text{-CH}_2\text{CHOH}+\text{H}$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0812
	R(1,3)	1.0792
	R(1,4)	1.3416
	R(1,5)	2.4556
	R(4,5)	1.853
	R(4,6)	1.0854
	R(4,7)	1.3632
	R(7,8)	0.9608
	A(2,1,3)	119.5412
	A(2,1,4)	120.7039
	A(2,1,5)	114.8947
	A(3,1,4)	119.6794
	A(1,4,7)	120.5815
	A(5,4,6)	84.552
	A(5,4,7)	99.2757
	A(6,4,7)	116.3663
	A(4,7,8)	109.7887
	D(2,1,4,6)	173.6031
	D(2,1,4,7)	9.3923
	D(3,1,4,6)	-9.5704
D(1,4,7,8)	-165.8168	
D(5,4,7,8)	-59.2571	
D(6,4,7,8)	29.2291	

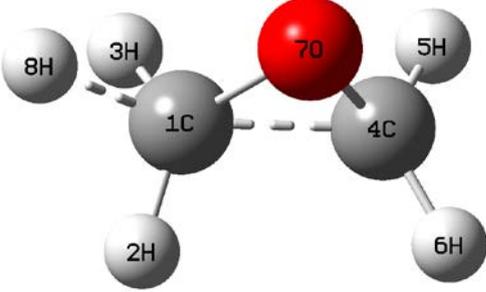
ПС реакции $cis\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow cis\text{-CH}_2\text{CHOH}+\text{H}$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0831
	R(1,3)	1.0792
	R(1,4)	1.3474
	R(1,6)	2.4165
	R(4,5)	1.0828
	R(4,6)	1.8194
	R(4,7)	1.3572
	R(7,8)	0.963
	A(2,1,3)	118.4994
	A(2,1,4)	121.5784
	A(2,1,6)	116.104
	A(1,4,7)	125.3046
	A(5,4,6)	84.3885
	A(5,4,7)	111.1212
	A(6,4,7)	99.3804
	A(4,7,8)	109.5451
	D(2,1,4,5)	-173.2215
	D(2,1,4,7)	-9.6146
	D(3,1,4,5)	12.3444
	D(3,1,4,7)	175.9514
D(5,4,7,8)	176.5654	
D(6,4,7,8)	-95.8665	

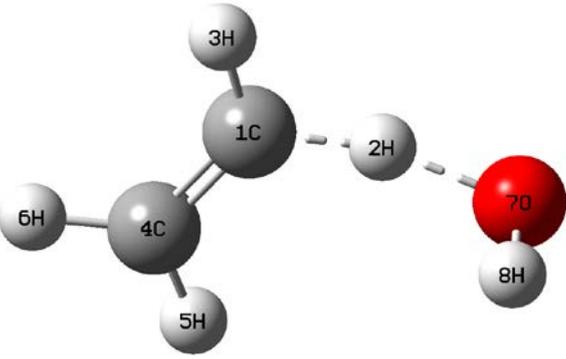
ПС реакции $cis\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0833
	R(1,3)	1.0833
	R(1,4)	1.4973
	R(1,8)	1.3385
	R(4,5)	1.0896
	R(4,6)	1.0896
	R(4,7)	1.4357
	A(2,1,3)	117.8082
	A(2,1,4)	118.0631
	A(2,1,8)	106.7777
	A(3,1,4)	118.0631
	A(3,1,8)	106.7777
	A(1,4,6)	115.5377
	A(1,4,7)	89.3286
	A(5,4,6)	111.0436
	A(5,4,7)	111.834
	A(6,4,7)	111.834
	D(2,1,4,5)	142.0305
	D(2,1,4,6)	10.0155
	D(3,1,4,5)	-10.0155
D(3,1,4,6)	-142.0305	
D(3,1,4,7)	103.977	
D(8,1,4,5)	-113.9925	
D(8,1,4,6)	113.9925	
D(8,1,4,7)	0.0	

ПС реакции $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	Координата	Значение
	R(1,2)	148.3351
	R(1,3)	1.1029
	R(1,4)	1.2251
	R(1,5)	2.1427
	R(1,6)	2.5599
	R(1,7)	2.5497
	R(2,5)	2.42
	R(3,5)	2.4201
	R(4,5)	2.7067
	R(5,6)	1.082
	R(5,7)	1.08
	R(5,8)	1.08
	A(2,1,3)	115.7343
	A(2,1,4)	120.9536
	A(3,1,4)	120.9633
	A(6,5,7)	117.5696
	A(6,5,8)	117.5736
	A(7,5,8)	116.9435
	D(2,1,4,3)	-161.859
D(6,5,8,7)	1.1029	

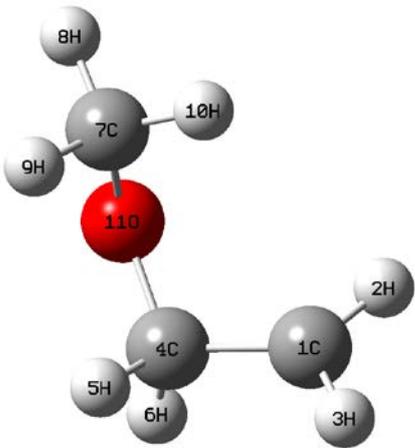
ПС реакции $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0939
	R(1,3)	1.0899
	R(1,4)	1.5082
	R(1,8)	1.0883
	R(4,5)	1.7861
	R(4,6)	1.1083
	R(4,7)	1.2168
	A(2,1,3)	107.9937
	A(2,1,4)	107.7011
	A(2,1,8)	108.7765
	A(3,1,4)	111.4438
	A(1,4,6)	116.0039
	A(1,4,7)	123.1549
	A(5,4,6)	83.9034
	A(5,4,7)	99.7032
	A(6,4,7)	119.6477
	D(2,1,4,5)	163.3836
	D(2,1,4,6)	76.9741
	D(2,1,4,7)	-90.47
	D(3,1,4,5)	45.1062
D(8,1,4,5)	-78.1227	
D(8,1,4,6)	-164.5323	
D(8,1,4,7)	28.0237	

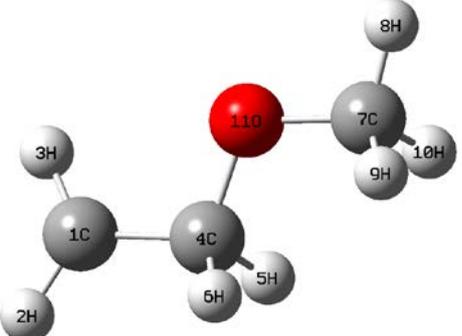
ПС реакции $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0888
	R(1,3)	1.0888
	R(1,7)	1.6936
	R(1,8)	1.0982
	R(4,5)	1.0895
	R(4,6)	1.0895
	R(4,7)	1.3615
	A(2,1,3)	112.0846
	A(2,1,7)	117.8705
	A(2,1,8)	108.3479
	A(3,1,8)	108.3479
	A(7,1,8)	88.884
	A(5,4,6)	117.5001
	A(5,4,7)	117.3213
	A(6,4,7)	117.3213
	A(1,7,4)	71.9176
	D(2,1,7,4)	69.7663
	D(3,1,7,4)	-69.7655
	D(8,1,7,4)	-179.9996
	D(5,4,7,1)	105.7923
D(6,4,7,1)	-105.7921	

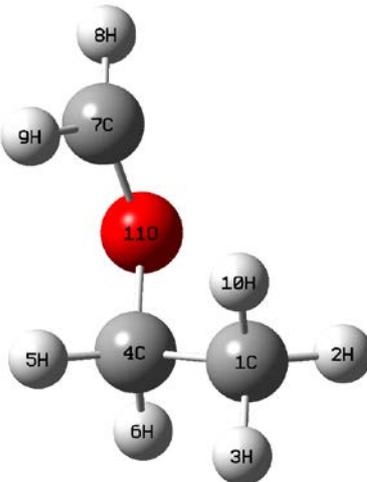
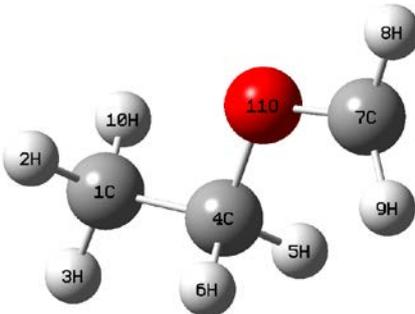
ПС реакции $\text{CH}_3\text{OCH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}$	Координата	Значение
	R(1,2)	103.9283
	R(1,3)	1.0855
	R(1,4)	1.6152
	R(1,7)	1.424
	R(1,8)	1.4838
	R(4,5)	1.0849
	R(4,6)	1.0849
	R(4,7)	1.3868
	A(2,1,3)	120.4584
	A(2,1,4)	106.4357
	A(2,1,7)	119.7609
	A(2,1,8)	88.5114
	A(3,1,4)	106.4357
	A(7,1,8)	94.4084
	A(1,4,5)	117.7979
	A(1,4,6)	117.7979
	A(5,4,7)	115.9293
	A(6,4,7)	115.9293
	D(2,1,4,5)	140.8949
	D(3,1,4,5)	11.2486
	D(3,1,4,6)	-140.8949
	D(8,1,4,5)	-103.9283
	D(8,1,4,6)	1.0855

ПС реакции $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0836
	R(1,3)	-19.2612
	R(1,4)	1.3138
	R(2,7)	1.3055
	R(4,5)	1.0839
	R(4,6)	1.086
	R(7,8)	0.9704
	A(2,1,3)	114.2698
	A(2,1,4)	118.2599
	A(3,1,4)	127.4697
	A(1,4,5)	121.4235
	A(1,4,6)	121.1829
	A(5,4,6)	117.3888
	A(2,7,8)	99.1347
	D(3,1,2,7)	116.2806
	D(4,1,2,7)	-63.9799
	D(2,1,4,5)	1.1076
	D(2,1,4,6)	-178.0693
	D(3,1,4,5)	-179.1917
	D(3,1,4,6)	1.6314
D(1,2,7,8)	1.2019	

**Приложение 3.** Структурные параметры основных экстремумов ППЭ системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ , полученные методом M06-2X с применением базисного набора 6-311+G(2d,p).

Метоксиэтильный радикал <i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0816
	R(1,3)	1.0804
	R(1,4)	1.4864
	R(4,5)	1.0991
	R(4,6)	1.097
	R(4,11)	1.413
	R(7,11)	1.4084
	A(2,1,3)	118.8824
	A(2,1,4)	119.0172
	A(3,1,4)	121.0738
	A(8,7,10)	109.2746
	A(8,7,11)	107.2179
	A(9,7,10)	108.6764
	A(9,7,11)	110.847
	A(10,7,11)	111.623
	A(4,11,7)	112.6085
	D(2,1,4,5)	-163.4571
	D(5,4,11,7)	54.5729
	D(6,4,11,7)	169.5355
	D(8,7,11,4)	-178.5596
D(9,7,11,4)	-59.5033	
D(10,7,11,4)	61.7982	

Метоксиэтильный радикал <i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0795
	R(1,3)	1.0798
	R(1,4)	1.4782
	R(4,5)	1.1061
	R(4,6)	1.1013
	R(7,11)	1.405
	A(2,1,3)	119.7361
	A(2,1,4)	120.1917
	A(3,1,4)	119.218
	A(1,4,5)	110.8839
	A(8,7,11)	107.5278
	A(10,7,11)	111.1734
	A(4,11,7)	112.0485
	D(2,1,4,5)	74.01
	D(2,1,4,6)	-43.6863
	D(3,1,4,5)	-95.3828
	D(3,1,4,6)	146.921
	D(9,7,11,4)	-59.6515
	D(10,7,11,4)	61.5504

Этоксиметильный радикал <i>cis</i> -CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0903
	R(1,3)	1.0911
	R(1,4)	1.5164
	R(1,10)	1.0905
	R(4,5)	1.0959
	R(4,6)	1.0895
	R(4,11)	1.4216
	R(7,11)	1.3492
	A(2,1,3)	108.7001
	A(3,1,4)	110.1656
	A(3,1,10)	108.6317
	A(4,1,10)	110.6803
	A(1,4,6)	111.0546
	A(8,7,9)	120.9252
	A(8,7,11)	113.8366
	A(9,7,11)	117.7291
	A(4,11,7)	114.8884
	D(2,1,4,5)	-179.5937
	D(2,1,4,6)	59.7699
	D(3,1,4,6)	-60.1321
D(3,1,4,11)	-177.5888	
D(10,1,4,11)	62.2513	
D(1,4,11,7)	-74.2181	
Этоксиметильный радикал <i>trans</i> -CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0901
	R(1,3)	1.0905
	R(1,4)	1.5102
	R(1,10)	1.0899
	R(4,5)	1.0947
	R(4,6)	1.096
	R(4,11)	1.4211
	R(7,8)	1.0792
	A(2,1,3)	108.7012
	A(2,1,4)	110.4227
	A(2,1,10)	108.546
	A(3,1,4)	110.1374
	A(1,4,5)	111.3217
	A(1,4,6)	111.1917
	A(5,4,6)	108.2274
	A(4,11,7)	114.6853
	D(2,1,4,5)	-179.9359
	D(2,1,4,6)	59.3034
	D(2,1,4,11)	-60.3178
	D(3,1,4,5)	60.0012
D(3,1,4,6)	-60.7596	
D(5,4,11,7)	-60.8733	
D(6,4,11,7)	56.8882	

ПС реакции $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{cis-CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0821
	R(1,3)	1.0828
	R(1,4)	1.3526
	R(4,5)	1.0824
	R(4,6)	1.0806
	R(4,11)	2.0204
	R(5,11)	2.3403
	A(2,1,3)	117.366
	A(2,1,4)	121.1224
	A(3,1,4)	121.3681
	A(1,4,5)	120.7534
	A(1,4,6)	120.7061
	A(1,4,11)	101.42
	A(5,4,6)	116.513
	D(2,1,4,11)	-85.8
	D(3,1,4,6)	-173.9332
	D(3,1,4,11)	89.7298
	D(1,4,11,7)	-62.8593
	D(8,7,11,4)	-164.2899
	D(10,7,11,6)	81.014

ПС реакции $\text{cis-CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{trans-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Координата	Значение
	R(1,2)	1.0869
	R(1,3)	1.0847
	R(1,4)	1.5114
	R(1,10)	1.3929
	R(4,5)	1.0962
	R(7,9)	1.094
	A(2,1,3)	114.0966
	A(2,1,4)	115.8727
	A(2,1,10)	104.0904
	A(3,1,4)	118.2154
	A(3,1,10)	110.2193
	A(4,1,10)	90.3572
	A(9,7,10)	103.8628
	A(9,7,11)	114.651
	A(10,7,11)	95.6418
	A(1,10,7)	126.9832
	A(4,11,7)	107.1032
	D(2,1,4,5)	162.5374
	D(2,1,4,6)	39.0507
	D(2,1,4,11)	-78.7258
D(3,1,4,5)	21.7178	
D(3,1,4,6)	-101.7689	
D(3,1,4,11)	140.4546	
D(10,1,4,5)	-91.5839	

## ЛИТЕРАТУРА

1. Налбандян А. Б., Манташян А. А., Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван. Изд. АН Арм. ССР, 1975, 258 с.
2. Гарибян Т. А., Манташян А. А., Налбандян А. Б., Саакян А. С., Обнаружение перекисных радикалов в фотохимических реакциях окисления метана, этана и пропана методом вымораживания, Арм. хим. журнал, 1970, т. 23, № 9, с. 857-859.
3. Алавердян Г. Ш., Сачян Г. А., Налбандян А. Б., Обнаружение радикалов  $\text{HO}_2$  в процессе термического окисления пропана, ДАН СССР. 1972, т. 204, № 3, с. 603-605.
4. Манташян А. А., Исследование кинетики и механизма окисления углеводородов в газовой фазе методом вымораживания радикалов, Дисс. докт. хим. наук, Ереван, 1974, 208 с.
5. Гукасян П. С., Манташян А. А., Саядян Р. А., Обнаружение высоких концентраций радикалов в зоне холодного пламени в реакции окисления пропана, ФГВ, 1976, т. 12, № 5, с. 789-792.
6. Симонян Т. Р., Манташян А. А., Закономерности накопления радикалов в холодных пламенах бутанов, Арм. хим. журнал, 1979, т. 32, № 10, с. 757-762.
7. Погосян М. Дж., Арсентьев С. Д., Манташян А. А., Закономерности накопления радикалов и основных продуктов при высокотемпературном окислении пропана, Кин. и кат. 1989, т. 30, № 3, с. 454-455.
8. Налбандян А. Б., Варданян И. А., Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений, Ереван, Изд-во АН Арм. ССР, 1986, 227 с.
9. Сукиасян А. А., Цепное превращение углеводород-кислородных смесей в условиях лазерного подогрева, Дисс. канд. хим. наук, Ереван, 1990, 150 с.
10. Саркисян Л. А., Арсентьев С. Д., Манташян А. А., Математическое моделирование механизма термического окисления метана, Хим. журн. Армении. 1998, т. 51, № 3-4, с. 7-24.
11. Манташян А. А., Арсентьев С. Д., Исследование механизма термического газофазного окисления этилена. Часть 1., Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 4, с. 898-902.
12. Grigoryan R. R., Arsentiev S. D., Mantashyan A. A., Propylene epoxidation in the gas-phase oxidation of propane-propylene mixtures, React. Kinet. Catal. Letters, 1982, vol. 21, № 3, p. 347-350.
13. Манташян А. А., К механизму газофазного окисления этилена, Арм. хим. журнал, 1979, т. 32, № 6, с. 417-420.

14. Манташян А. А., Арсентьев С. Д., Исследование механизма газофазного термического окисления этилена II, Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 6, с. 1389-1393.
15. Манташян А. А., Арсентьев С. Д., Григорян Р. Р., Газофазное термическое окисление пропилена, Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 4, с. 782-788.
16. Арсентьев С. Д., Особенности механизма развития цепей в процессах окисления ненасыщенных углеводородов в газовой фазе, Дисс. докт. хим. наук. Ереван, 1996. 313 с.
17. Зимаков П. В., Дымент О. Н., Богословский Н. А., Вайсберг Ф. И., Степанов Ю. Н., Колчина Н. А., Казарновская Р. Ш., Соколова В. А., Козлова Ю. А., Вол Ю. Ц., Шишаков Н. А., Окись этилена, М.: Химия, 1967, 320 с.
18. Будников М. А., Взрывчатые вещества и пороха, М.: Оборонгиз, 1955, 206 с.
19. Altwicker E., Garriett A. Patent. USA. № 3106582. 8/10-1963.
20. Barry J., Schneiderman H. Patent USA. № 3048350. 23/7-1963.
21. Прилежаева Е. Н., Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление, М. Наука, 1974, 332 с.
22. Метелица Д. И., Активация кислорода ферментными системами, Успехи химии. 1972, т. 41, № 10, с. 1737.
23. Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А., Механизм эпоксирирования пропилена в процессе газофазного окисления, Нефтехимия, 1973, т. 13, № 5, с. 673.
24. Толстикова Г. А., Реакции гидроперекисного окисления, М.: Наука, 1976, 200 с.
25. Сапунов В. Н., Исследование гидроперекисного эпоксирирования олефинов, Дисс. докт. хим. наук, Москва, 1980, 315 с.
26. Diaz R. R., Selby K., Waddington D. J., Reactions of oxygenated radicals in the gas phase. Part I. Reaction of peracetyl radicals and but-2-ene, J. Chem. Soc. Perkin II, 1975, pp. 758-763.
27. Selby K., Waddington D. J., Reactions of oxygenated radicals in the gas phase. Part II. Reactions of peracetyl radicals and butenes, J. Chem. Soc. Perkin II, 1975, pp. 1715-1718.
28. Moray S. Stark, Addition of Peroxyl Radicals to Alkenes and the Reaction of Oxygen with Alkyl Radicals, J. Am. Chem. Soc., 2000, pp. 4162-4170.
29. Diaz R. R., Selby K., Waddington D. J., Reactions of oxygenated radicals in the gas phase. Part 3. Reactions of peracetyl radicals with alkenes, J. Chem. Soc. Perkin II, 1977, pp. 360-363.

30. Пароникян Д. Г., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б., Реакции радикалов  $\text{CH}_3\text{CO}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$  в газовой фазе, Химическая физика, 1982, № 10, с. 1356-1359.
31. Osborn D. A., Waddington D. J., Reactions of oxygenated radicals in the gas phase. Part 7. Reactions of methylperoxyl radicals and alkenes, J. Chem. Soc. Perkin II, 1980, pp. 925-930.
32. Arsentiev S. D., Mantashyan A. A. Main Reaction of Peroxy Radicals in the Gas-Phase Oxidation of Ethylene, React. Kinet. Catal. Letters, 1980, vol. 13, № 2, pp. 125-130.
33. Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниязян О. М., Арсентьев С. Д., О реакциях перекисных радикалов в процессах медленного окисления метана и этилена, Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 3, с. 580-584.
34. Mantashyan A. A., Chachatryan L. A., Niazyan O. M., Arsentiev S. D., On the reactions of peroxy radicals in the slow combustion of methane and ethylene, Combustion and Flame, 1981, vol. 43, pp. 221-227.
35. Григорян Р. Р., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. Термическое окисление этилен-пропиленовых смесей, Химическая физика, 1985, т. 4, № 1, с. 75-78.
36. Григорян Р. Р., Арсентьев С. Д., Манташян А. А., Влияние добавок ацетальдегида на выход продуктов окисления пропилена, Хим. журн. Армении. 2007, т. 60, № 3, с. 395-404.
37. Арсентьев С. Д., Манташян А. А., Ведущие активные центры в реакции газофазного окисления этилена, Арм. хим. журнал, 1978, т. 31, № 9, с. 643-647.
38. Григорян Р. Р., Арсентьев С. Д., Манташян А. А., Активные центры реакции термического газофазного окисления пропилена, Арм. хим. журнал, 1983, т. 36, № 1, с. 24-28.
39. Арсентьев С. Д., Манташян А. А., Влияние давления на соотношение перекисных радикалов в реакции термического окисления этилена, Арм. хим. журн., 1979, т. 32, № 6, с. 429-433.
40. Bouma W.J., Radom L., Rodwell W.R., Structures and thermodynamic stabilities of the  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  isomers: Acetaldehyde, vinyl alcohol and ethylene oxide, Theor. Chim. Acta, 1980, vol. 56, p. 149.
41. Гурвич Л. В., Караченцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону., М.: Наука, 1974, 351 с.
42. Bischof P.F., Friedrich G., Thermodynamical properties and structural data of radicals calculated by MNDO-UHF, J. Comp. Chem., 1982, v.3, N4, pp. 486-494.

43. Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник Л.: Химия, 1979, 448 с.
44. Castelhana A.L., Marriott P.R., Griller D., Heat of formation of tert-butyl and ethyl radicals, J. Amer. Chem. Soc., 1981, v.103, № 14, pp. 4262-4263.
45. Klemm R.B., Kuo S.-Ch., Thorn R.P., Stief L.J., Monks P.S., 23th Informal Conf. Photochem., Pasadena, 1998, Poster paper M18.
46. Schrödinger E., Quantisierung als Eigenwertproblem, Ann. Physik 1926, vol. 79, pp. 489-527.
47. Шрёдингер Э., Избранные труды по квантовой механике, М.: Наука, 1976, 424 с.
48. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика - нерелятивистская теория, М. Физматлит, 2004, т.3, 800 с.
49. Born M., Oppenheimer J. P. On the Quantum Theory of Molecules, Ann. Physik 1927, v. 84, p. 458.
50. Segal G., Pople J., Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. III. CNDO Results for AB<sub>2</sub> and AB<sub>3</sub> Systems, J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, pp. 3289-3297.
51. Хурсан, С. Л., Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций, Уфа: ЧП Раянов, 2005, 164 с.
52. Pople J. A., Beveridge D., Dobosh P., Approximate Self-Consistent Molecular-Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap, J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, pp. 2026-2033.
53. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H., Ground-states of molecules. 25. MINDO-3 - Improved version of MINDO semiempirical SCF-MO method, J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, pp. 1285-1293.
54. Dewar M. J. S., Thiel W., Ground-States of Molecules. 38. The MNDO Method: Approximations and Parameters, J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, pp. 4899-4907.
55. Dewar M. J. S., Rzepa H. S., Ground-states of molecules. 45. MNDO results for molecules containing beryllium, J. Am. Chem. Soc., 1978, vol. 100, pp. 777-784.
56. Dewar M. J. S., McKee M. L., Rzepa H. S., MNDO parameters for 3rd period elements, J. Am. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 3607.
57. Dewar M.J. S., Zoebisch E. G., and Healy E. F., AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model, J. Am. Chem. Soc., 1985, vol. 107, pp. 3902-3909.
58. Dewar M. J. S., Jie C., and Zoebisch E. G., AM1 calculations for compounds containing boron, Organometallics, 1988, vol. 7, pp. 513-521.

59. Dewar M. J. S. and Merz Jr.K. M., AM1 parameters for zinc, *Organometallics*, 1988, vol. 7, pp. 522-524.
60. Dewar M. J. S. and Jie C., AM1 parameters for phosphorus, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1989, vol. 187, pp. 1-13.
61. Dewar M. J. S. and Yuan Y.-C., AM1 parameters for sulfur, *Inorganic Chem.*, 1990, vol. 29, pp. 3881-3890.
62. Dewar M. J. S. and Holder A. J., AM1 parameters for aluminum, *Organometallics*, 1990, vol. 9, pp. 508-511.
63. Anders E., Koch R., and Freunsch P., Optimization and application of lithium parameters for PM3, *J. Comp. Chem.*, 1993, vol. 14, pp. 1301-1312.
64. Stewart J. J. P., Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method, *J. Comp. Chem.*, 1989, vol. 10, pp.209-220.
65. Stewart J. J. P., Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications, *J. Comp. Chem.*, 1989, vol. 10, pp. 221-264.
66. Foresman J. B., Frisch  $\text{\AA}$ ., *Exploring chemistry with electronic structure methods: A guide to using Gaussian*, 2nd edition, Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 1996. 354 p.
67. Fock V., Näherungs methode zur Losung des quanten-mechanischen Mehrkör per probleme, *Z. Phys.* 1930, vol. 61, p.126.
68. Roothan J. C. C., New Developments in Molecular Orbital Theory, *Rev. Mod. Phys.* 1951, vol. 23, p. 69.
69. Hall, G. G., The molecular orbital theory of chemical valency. VIII A method of calculating ionization potentials, *Proc. Roy. Soc. (London)* 1951, vol. A205, p. 541.
70. Møller C. and Plesset M. S., Note on an approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.*, 1934, vol. 46, pp. 618-622.
71. Head-Gordon M., Pople J. A., and Frisch M. J., MP2 energy evaluation by direct methods, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, vol. 153, pp. 503-506.
72. Saebø S. and Almlöf J., Avoiding the integral storage bottleneck in LCAO calculations of electron correlation, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, v. 154. pp. 83-89.
73. Frisch M. J., Head-Gordon M., and Pople J. A., Direct MP2 gradient method, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, vol. 166, pp. 275-280.
74. Frisch M. J., Head-Gordon M., and Pople J. A., Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, vol. 166, pp. 281-289.

75. Head-Gordon M. and Head-Gordon T., Analytic MP2 Frequencies Without Fifth Order Storage: Theory and Application to Bifurcated Hydrogen Bonds in the Water Hexamer, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, vol. 220, pp. 122-128.
76. Pople J. A., Binkley J. S., and Seeger R., Theoretical Models Incorporating Electron Correlation, *Int. J. Quantum Chem.*, 1976, Suppl. vol. Y-10, pp. 1-19.
77. Pople J. A., Seeger R., and Krishnan R., Variational Configuration Interaction Methods and Comparison with Perturbation Theory, *Int. J. Quant. Chem.*, 1977, Suppl. vol. Y-11, pp. 149-163.
78. Raghavachari K., and Pople J. A., Approximate 4th-order perturbation-theory of electron correlation energy, *Int. J. Quantum Chem.*, 1978, vol. 14, pp. 91-100.
79. Raghavachari K., Pople J. A., Replogle E. S., and Head-Gordon M., Fifth Order Møller-Plesset Perturbation Theory: Comparison of Existing Correlation Methods and Implementation of New Methods Correct to Fifth Order, *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, pp. 5579-5586.
80. Foresman J. B., Head-Gordon M., Pople J. A., and Frisch M. J., Toward a Systematic Molecular Orbital Theory for Excited States, *J. Phys. Chem.*, 1992, vol. 96, pp. 135-149.
81. Head-Gordon M., Rico R. J., Oumi M., and Lee T. J., A Doubles Correction to Electronic Excited-States from Configuration-Interaction in the Space of Single Substitutions, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, vol. 219, pp. 21-29.
82. Head-Gordon M., Maurice D., and Oumi M., A Perturbative Correction to Restricted Open-Shell Configuration-Interaction with Single Substitutions for Excited-States of Radicals, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 246, pp. 114-121.
83. Pople J. A., Head-Gordon M., and Raghavachari K., Quadratic configuration interaction - a general technique for determining electron correlation energies, *J. Chem. Phys.*, 1987, vol. 87, pp. 5968-5975.
84. Bartlett R.J. and Purvis G. D. III, Many-body perturbation-theory, coupled-pair many-electron theory, and importance of quadruple excitations for correlation problem, *Int. J. Quantum Chem.*, 1978, vol. 14, pp. 561-581.
85. Pople J. A., Krishnan R., Schlegel H. B., and Binkley J. S., Electron Correlation Theories and Their Application to the Study of Simple Reaction Potential Surfaces, *Int. J. Quantum Chem.*, 1978, vol. 14, pp. 545-560.
86. Purvis G. D. and Bartlett R. J., A full coupled-cluster singles and doubles model - the inclusion of disconnected triples, *J. Chem. Phys.*, 1982, vol. 76, pp. 1910-1918.

87. Scuseria G. E., Janssen C. L., and Schaefer H. F. III, An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations, *J. Chem. Phys.*, 1988, vol. 89, pp. 7382-7387.
88. Scuseria G. E. and Schaefer H. F., Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration-interaction (QCISD), *J. Chem. Phys.*, 1989, vol. 90, pp. 3700-3703.
89. Кон В., Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности (нобелевские лекции по химии – 1998), *УФН*, 2002, т. 172. с. 336-348.
90. Koch W., *A Chemist's guide to density functional theory*, 2nd edition, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001, p 313.
91. Parr, R. G., *Density-functional theory of atoms and molecules* / R.G. Parr, W. Yang. – Oxford, New York: Oxford University Press, 1989, 352 p.
92. Pople J. A., *Quantenchemische Modelle (Nobel-Vortrag)*, *Angew. Chem.*, 1999, vol. 111, p. 2014-2023.
93. Fermi E., *Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo*, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927, vol. 6, pp. 602-607.
94. Thomas L. H., *The calculation of atomic fields*, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1927, vol. 23, pp. 542-548.
95. Hohenberg P., Kohn W., *Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev. B*, 1964, vol. 136, p.864.
96. Ziegler T., *Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics*, *Chem. Rev.*, 1991, vol. 91, pp. 651-667.
97. Jensen F., *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd edit.; John Wiley & Sons: Chichester, England, 2007, 599 p.
98. Kohn, W.; Sham, L., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *J. Phys. Rev. A*, 1965, vol. 140, p. 1133.
99. Dirac P. A. M., *Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom*, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1930, vol. 26, pp. 376–385.
100. Weizsacker C. F., *Zur Theorie der Kernmassen*, *Z. Phys.*, 1935, vol. 96, pp. 431–458.
101. Parr R. G., *Density Functional Theory Annual Review of Physical Chemistry*, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1983, vol. 34, pp. 631-656.
102. Parr R. G.; Yang W. T., *Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules Annual Review of Physical Chemistry*, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1995, vol. 46, pp.701-728.

103. Gonze X., Adiabatic density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. A*, 1995, vol. 52, pp. 1096.
104. Kohn W.; Becke A. D.; Parr R. G., *Density Functional Theory of Electronic Structure*, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, pp. 12974–12980.
105. Baerends E. J.; Gritsenko O. V., A Quantum Chemical View of Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. A*, 1997, vol. 101, pp. 5383–5403.
106. Chermette H., Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 1998, vol. 180, pp. 699–721.
107. Siegbahn P. E. M., Blomberg M. R. A., Density functional theory of biologically relevant metal centers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1999, vol. 50, pp. 221–249.
108. Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W., *Conceptual Density Functional Theory*, *Chem. Rev.*, 2003, vol. 103, pp. 1793–1874.
109. Burke K., Werschnik J., Gross E. K. U., Time-dependent density functional theory: Past, present, and future, *J. Chem. Phys.*, 2005, vol. 123, p. 62206.
110. Sousa S. F., Fernandes P. A., Ramos M. J., General Performance of Density Functionals, *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, pp. 10439–10452.
111. Becke, A. D., Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior, *Phys. Rev. A*, 1988, vol. 38, pp. 3098–3100.
112. Becke, A. D., Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange, *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, pp. 5648–5652.
113. 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, vol. 37, pp. 785–789.
114. Stephens P., Devlin F., Chabalowski C., Frisch M. J., Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields, *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 98, pp. 11623–11627.
115. Miehlich B., Savin A., Stoll H., and Preuss H., Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, vol. 157, pp. 200–206.
116. Zhao Y., Truhlar D. G., A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions, *J. Chem. Phys.*, 2006, vol. 125, pp. 194101.
117. Zhao Y., Truhlar D. G., The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and

- Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06- Class F, *Theor. Chem. Account*, 2008, vol. 120, pp. 215-224.
118. Zhao Y., Truhlar D. G., Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States, *J. Phys. Chem. A*, 2006, vol. 110, pp. 131.
119. Zhao Y., Truhlar D. G., Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry, *Acc. Chem. Res.*, 2008, vol. 41, pp. 157-167.
120. Becke, A. D., A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, pp. 1372.
121. Pople J. A., Head-Gordon M., Fox D. J., Raghavachari K., Curtiss L. A., Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies, *J. Chem. Phys.*, 1989, vol. 90, pp. 5622-5629.
122. Curtiss, L. A.; Jones, C.; Trucks, G. W.; Raghavachari, K.; Pople, J. A., Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds, *J. Chem. Phys.*, 1990, vol. 93, pp. 2537-2545.
123. Curtiss L. A., Trucks G. W., Raghavachari K., Pople J. A., Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second- row compounds, *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 94, pp. 7221-7230.
124. Curtiss L. A., Raghavachari K., Redfern P. C., Rassolov V., Pople J. A., Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms, *J. Chem. Phys.*, 1998, vol. 109, pp. 7764-7776.
125. Montgomery Jr. J. A., Frisch M. J., Ochterski J. W., and Petersson G. A., A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies, *J. Chem. Phys.*, 1999, vol. 110, pp. 2822-2827.
126. Nyden M. R., Petersson G. A., Complete basis set correlation energies. I. The asymptotic convergence of pair natural orbital expansions, *J. Chem. Phys.*, 1981, vol. 75, pp. 1843-1862.
127. Petersson G. A. and Al-Laham M. A., A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms, *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 94, pp. 6081-6090.
128. Petersson G. A., Tensfeldt T. G., Montgomery J. A., A complete basis set model chemistry. III. The complete basis set-quadratic configuration interaction family of methods, *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 94, pp. 6091-6101.

129. Petersson G. A., Malick D. K., Wilson W. G., Ochterski J. W., Montgomery J. A., Frisch M. J., Calibration and comparison of the Gaussian-2, complete basis set, and density functional methods for computational thermochemistry, *J. Chem. Phys.*, 1998, vol. 109, pp. 10570–10579.
130. Montgomery Jr. J. A., Frisch M. J., Ochterski J. W., and Petersson G. A., A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method, *J. Chem. Phys.*, 2000 vol. 112, pp. 6532–6542.
131. Nyden M. R. and Petersson G. A., Complete basis set correlation energies. I. The asymptotic convergence of pair natural orbital expansions, *J. Chem. Phys.*, 1981, vol. 75, pp. 1843–1862.
132. Petersson G. A., Bennett A., Tensfeldt T.G., Al-Laham M.A., Shirley W. A. and Mantzaris J., A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row atoms, *J. Chem. Phys.*, 1988, vol. 89, pp. 2193–2218.
133. Petersson G. A., Tensfeldt T. G., and Montgomery Jr.J. A., A complete basis set model chemistry. III. The complete basis set-quadratic configuration interaction family of methods, *J. Chem. Phys.*, 1991, v. 94, pp. 6091–6101.
134. Montgomery Jr. J. A., Ochterski J. W., and Petersson G. A., A complete basis set model chemistry. IV. An improved atomic pair natural orbital method, *J. Chem. Phys.*, 1994, vol. 101, pp. 5900–5909.
135. Ochterski J. W., Petersson G. A., and Montgomery Jr.J. A., A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms, *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 104, pp. 2598–2619.
136. <http://www.abinit.org/>.
137. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/>.
138. <http://www.cfs.dl.ac.uk/>.
139. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
140. <http://www.hyper.com/>.
141. <http://openmopac.net/MOPAC2012.html>.
142. <http://www.gaussian.com/>.
143. Jones W.E., Macknight S.D., Teng L., Kinetics of atomic hydrogen reactions in the gas phase, *Chem. Rev.*, 1973, vol. 73, pp. 407–440.
144. Yang K., Free Radical Reactions Initiated by Ionizing Radiations. I. Arrhenius Parameters for the Reactions of Hydrogen Atoms with Propane, Ethylene and Propylene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, vol. 84, pp. 719–721.

145. Азатын В.В, Налбандян А.Б., Цуй Мэн-Юан, Определение констант скоростей элементарных реакций атомарного водорода и кислорода с этиленом, Доклады АН СССР, 1963, т. 149, № 5, с. 1095–1098.
146. Nomura O., Iwata S., Ab Initio Studies of the Hydrogen Atom Addition to Ethylene, Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, vol. 53, No. 1, pp. 61-67.
147. Franklin J. L., Dillard J. G., Rosenstock H. M., Herron J. T., Draxel K., NSRDS-NBS-26, National Bureau of Standards.
148. Sloane C. S., Hase W. L., Ethyl radical potential energy surface, Faraday Discuss. Chem. Soc., 1977, vol. 62, pp. 210–221.
149. Hase W.L, Mrowka G., Brudzynski R.J., Sloane C. S., An analytic function describing the  $H+C_2H_4=C_2H_5$  potential energy surface, J. Chem. Phys., 1978, vol. 69, pp. 3548.
150. Ishikawa Y., Yamabe M., Noda A., Sato S., The Absolute Rate Constants of Reaction of Hydrogen Atoms with Several Olefins, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1978, vol. 51, p. 2488.
151. Hase W.L., Schlegel H.B., Resolution of a paradox concerning the forward and reverse rate constants for ethyl  $\leftrightarrow$  atomic hydrogen + ethylene, J. Phys. Chem., 1982, vol. 86, pp. 3901–3904.
152. Schlegel H.B., Bhalla K.C., Hase W.L., Ab initio molecular orbital studies of atomic hydrogen + ethylene and atomic fluorine + ethylene. 2. Comparison of the energetics, J. Phys. Chem., 1982, vol. 86, pp. 4883–4888.
153. Lin M.C., Back M.H., The Thermal Decomposition of Ethane. Part II. The Unimolecular Decomposition of the Ethane Molecule and the Ethyl Radical, Can. J. Chem., 1966, vol. 44, p. 2357.
154. Loucks L.F., Laidler K., Thermal decomposition of the ethyl radical, Can. J. Chem., 1967, vol. 45, p. 2795.
155. Simon Y., Foucaut J.F., Scacchi G., Étude expérimentale et modélisation théorique de la décomposition du radical éthyle, Can. J. Chem., 1988, vol. 66, pp. 2142–2150.
156. Trenwith A.B., The pyrolysis of ethane. A study of the dissociation reaction  $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$ , J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1986, vol. 82, p. 457.
157. Pacey P.D., Wimalasena J.H., Kinetics and thermochemistry of the ethyl radical. The induction period in the pyrolysis of ethane, J. Phys. Chem., 1984, vol. 88, pp. 5657–5660.
158. Feng Y., Niiranen J.T., Benosura A., Knyazev V.D., Gutman D., Tsang W., Weak collision effects in the reaction ethyl radical  $\leftrightarrow$  ethene + hydrogen, J. Phys. Chem. 1993, vol. 97, pp. 871–880.

159. Jursic. B.S. Ab initio and hybrid density functional theory studies of the forward and reverse barriers for the  $C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$  reaction, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, Issue 3, pp. 637–642.
160. Johnson B.G., Gonzalez C.A., Gill P.M.W., Pople J.A., A density functional study of the simplest hydrogen abstraction reaction. Effect of self-interaction correction, *Chem.Phys. Lett.*, 1995, vol. 221, pp. 100–108.
161. Baker J., Andzelm J., Muir M., Taylor P.R.,  $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ . The importance of ‘exact exchange’ in density functional theory, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 237, pp. 53–60.
162. Dupuis M., Wendoloski J. J, Takada T., Lester Jr. W. A., Theoretical study of electrophilic addition:  $O(3P)+C_2H_4$ , *J. Chem. Phys.*, 1982, vol. 76, p. 481.
163. Fueno T., Takahara Y., Yamaguchi K., Approximately projected UHF Møller-Plesset calculations of the potential energy profiles for the reaction of the triplet oxygen atom with ethylene, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, vol. 167, pp. 291–297.
164. Smith B.J., Nguyen M.T., Bouma W.J., Radom L., Unimolecular rearrangements connecting hydroxyethylidene ( $CH_3-C-OH$ ), acetaldehyde ( $CH_3-CHO$ ), and vinyl alcohol ( $CH_2:CH-OH$ ), *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, pp. 6452–6458.
165. Jursic B.S., Complete basis set ab initio exploring potential energy surface for triplet oxygen reaction with ethylene, *Theochem*, 1999, vol. 492, pp. 85–96.
166. West A.C., Kretchmer J.S., Sellner B., Park K., Hase W.L., Lischka H. and Windus T.L.,  $O(3P) + C_2H_4$  Potential Energy Surface: Study at the Multireference Level, *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, pp. 12663–12674.
167. Wortmann-Saleh D., Engels B., Peyerimhoff S.D., Theoretical Study of the Reaction  $O(3P) + C_2H_4$  and Comparison with the  $CH_2 + C_2H_4$  Reaction, *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, pp. 9541–9545.
168. Westley F., Heron J. T., Cvetanovic R. J., Hampson R. F., Mallard W. G., NIST Standard Reference Database 17, Version 3.0; National Institute of Standards and Technology; Gaithersburg, MD 20899, 1991.
169. Nguyen TL, Vereecken L, Hou XJ, Nguyen MT, Peeters J., "Potential Energy Surfaces, Product Distributions and Thermal Rate Coefficients of the Reaction of  $O(3P)$  with  $C_2H_4(X1Ag)$ : A Comprehensive Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A.*, 2005 vol.109, pp.7489–7499.
170. Bina Fu, Y.-C. Han, J.M. Bowman, F. Leonori, N. Balucani, L. Angelucci, A. Occhiogrosso, R. Petrucci and P. Casavecchia, Experimental and theoretical studies of the

- O(3P) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> reaction dynamics: Collision energy dependence of branching ratios and extent, *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 137, p. 22A532.
171. West A.C., Lynch J.D., Sellner B., Lischka H., Hase W.L., and Windus T.L., O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Potential Energy Surface: Excited States and Biradicals at the Multireference Level, *Theor. Chem. Acc.*, 2012, vol. 131, pp. 1123–1131.
172. West A.C., Lynch J.D., Sellner B., Lischka H., Hase W.L., and Windus T.L., O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Potential Energy Surface: Lowest-lying Singlet at the Multireference Level, *Theor. Chem. Acc.*, 2012, vol. 131, pp. 1279–1293.
173. Morris E.D., Jr. Stedman D.H., Niki H., Mass-spectrometric study of the reactions of the hydroxyl radical with ethylene, propylene, and acetaldehyde in a discharge-flow system, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, vol. 93, pp. 3570–3572.
174. Smith I.W., Zellner R.J., Rate measurements of reactions of OH by resonance absorption. Part 2. Reactions of OH with CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1973, vol. 69, pp. 1617-1627.
175. Pastrana A. V., Carr R. W. Jr., Kinetics of the reaction of hydroxyl radicals with ethylene, propylene, 1-butene, and trans-2-butene, *J. Phys. Chem.* 1975, vol. 79, pp. 765–770.
176. Overend R., Paraskevopoulos G., Rates of OH radical reactions. III. The reaction OH+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+M at 296 °K, *J. Chem. Phys.*, 1977, vol. 67, p. 674.
177. Howard C.J., Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with ethylene and halogenated ethylene compounds, *J. Chem. Phys.*, 1976, vol. 65, p. 4771.
178. Lloyd A.C., Darnall K.R., Winer A.M., Pitts J.N.Jr., Relative rate constants for reaction of the hydroxyl radical with a series of alkanes, alkenes, and aromatic hydrocarbons, *J. Phys. Chem.*, 1976, vol. 80, pp. 789–794.
179. Greiner N.R., Hydroxyl Radical Kinetics by Kinetic Spectroscopy. VII. The Reaction with Ethylene in the Range 300–500°K *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 53, p. 1284.
180. Gordon and Mulac 1975, Gordon S., Mulac W.A., Reaction of OH radical produced by pulse-radiolysis of water vapor, *Int. J. of Chem. Kinet.*, 1975, vol. 7, pp. 289–299.
181. Davis D. D., Fischer S., Schiff R., Watson R. T., Bollinger W. J., A kinetics study of the reaction of OH radicals with two C<sub>2</sub> hydrocarbons: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* 1975, v. 63, p. 1707.
182. Cox R.A., The Photolysis of Gaseous Nitrous Acid-A Technique for Obtaining Kinetic Data on Atmospheric Photooxidation reactions, *Int. J. Chem. Kinet. Symp.*, 1975, vol. 1, pp. 379–398.

183. Atkinson R., Perry R. A., Pitts J. N. Jr., Rate constants for the reaction of OH radicals with ethylene over the temperature range 299–425 K, *J. Chem. Phys.*, 1977, vol. 66, p. 1197.
184. Zellner R., Lorenz K., Laser photolysis/resonance fluorescence study of the rate constants for the reactions of hydroxyl radicals with ethene and propene, *J. Phys. Chem.*, 1984, vol. 88, pp. 984–989.
185. Tully F.P., Laser photolysis/laser-induced fluorescence study of the reaction of hydroxyl radical with ethylene, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, vol. 96, pp. 148–153.
186. Klein T., Barnes I., Becker K.H., Fink E.H., Zabel F., Pressure dependence of the rate constants for the reactions of ethene and propene with hydroxyl radicals at 295 K, *J. Phys. Chem.*, 1984, vol. 88, p. 5020-5025.
187. Bradley J.N., Capey W.D., Fair R.W., Pritchard D.K., A shock-tube study of the kinetics of reaction of hydroxyl radicals with H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1976, vol. 8, p. 549–561.
188. Batt L., Milne R.T., The gas-phase pyrolysis of alkyl nitrites. IV. Ethyl nitrite, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1977, v. 9, p. 549–565.
189. Slagle I.R., Sarzynski D., Gutman D., Miller J.A., Melius C.F., Kinetics of the reaction between oxygen atoms and ethyl radicals, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1988, vol. 84, p. 491.
190. Hoyermann K., Olzmann M., Seeba J., Viskolcz B., Reactions of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> Radicals with O, O<sub>3</sub>, and NO<sub>3</sub>: Decomposition Pathways of the Intermediate C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O Radical, *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, p. 5692.
191. Caralp F., Devolder P., Fittschen C., Gomez N., Hippler H., Mereau R., Rayez M.T., Striebel F., Viskolcz B., The thermal unimolecular decomposition rate constants of ethoxy radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, vol. 1, p. 2935.
192. Osborn D.L., Leahy D.J., Ross E.M., Neumark D.M., Study of the predissociation of CH<sub>3</sub>OA(2A<sub>1</sub>) by fast beam photofragment translational spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 235, p. 484.
193. Choi H., Bise R.T., Neumark D.M., Photodissociation Dynamics of the Ethoxy Radical, *J. Phys. Chem. A*, 2000, vol. 104, pp. 10112–10118.
194. Morris Jr. E. D., Stedman D.H., Niki H., Mass-spectrometric study of the reactions of the hydroxyl radical with ethylene, propylene, and acetaldehyde in a discharge-flow system, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, vol. 93, p. 3570.

195. Villa J., González-Lafont A., Lluch J.M., Understanding the activation energy trends for the  $C_2H_4+OH \rightarrow C_2H_4OH$  reaction by using canonical variational transition state theory, *J. Chem. Phys.*, 1997, vol. 107, p. 7266.
196. Sekušak S., Liedl K.R., Sabljčić A., Reactivity and Regioselectivity of Hydroxyl Radical Addition to Halogenated Ethenes, *J. Phys. Chem. A*, 1998, vol. 102, pp. 1583-1594.
197. Teixeira-Dias J.J.C., Furlani T.R., Shoresa K.S., Garveya J.F., Transition states for H atom transfer reactions in the  $CH_2CH_2OH$  radical: The effect of a water molecule, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, vol. 5, № 22, pp. 5063–5069.
198. Zhang Y., Zhang S., Li Q.S., A dual-level ab initio and hybrid density functional theory dynamics study on the unimolecular decomposition reaction  $C_2H_5O \rightarrow CH_2O + CH_3$ , *Journal of Computational Chemistry*, 2004, vol. 25, Issue 2, pp. 218–226.
199. Senosiain J.P., Klippenstein S.J., Miller J.A., Reaction of Ethylene with Hydroxyl Radicals: A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A*, 2006, vol. 110, pp. 6960–6970.
200. Taatjes C.A., Hansen N., McIlroy A., Miller J.A., Senosiain J.P., Klippenstein S.J., Qi F., Sheng L., Zhang Y., Cool T.A., Wang J., Westmoreland P.R., Law M.E., Kasper T., Kohse-Hoinghaus K., Enols Are Common Intermediates in Hydrocarbon Oxidation, *Science*, 2005, vol. 308, p. 1887–1889.
201. Zhen Feng Xu Dr., Kun Xu, Ming Chang Lin Prof., Ab Initio Kinetics for Decomposition/Isomerization Reactions of  $C_2H_5O$  Radicals, *ChemPhysChem*, 2009, vol. 10, Issue 6, pp. 972–982.
202. Frisch M. J. et al., *Gaussian 98*, Revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
203. Frisch M. J. et al., *Gaussian 09*, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
204. Peng C., Ayala P. Y., Schlegel H. B., and Frisch M. J., Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states, *J. Comp. Chem.*, 1996, vol. 17, pp. 49–56.
205. Sousa S. F., Fernandes P. A., Ramos M. J., General Performance of Density Functionals, *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 10439–10452.
206. Asatryan R., Davtyan A., Khachatryan L., Dellinger B., Molecular modeling studies of the reactions of phenoxy radical dimers: Pathways to dibenzofurans, *J. Phys. Chem. A*, 2005, vol. 109, pp. 11198–11205.
207. Asatryan R.S., Davtyan A.H., Khachatryan L.A., Dellinger B., Theoretical Study of Open-Shell ipso-Addition and bis-keto Dimer Interconversion Reactions Related to Gas-Phase Formation of PCDD/Fs from Chlorinated Phenols, *Organohal. Compds*, 2003, vol. 56, pp. 277–280.

208. Asatryan R.S., Bozzelli J.W., Chain Branching and Termination in the Low-Temperature Combustion of n-Alkanes: 2-Pentyl Radical + O<sub>2</sub>, Isomerization and Association of the Second O<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 114, p. 7693.
209. Asatryan R.S., Bozzelli J.W., Simmie J.M., Thermochemistry of Methyl and Ethyl Nitro, RNO<sub>2</sub>, and Nitrite, RONO, *Organic Compounds*, *J. Phys. Chem. A*, 2008, vol. 112, p. 3172.
210. [http://www.gaussian.com/g\\_tech/g\\_ur/m\\_jobtypes.htm](http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/m_jobtypes.htm).
211. [http://www.gaussian.com/g\\_tech/g\\_ur/m\\_modelchem.htm](http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/m_modelchem.htm).
212. Hratchian H. P. and Schlegel H. B., In *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years*, Ed. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. Scuseria, Elsevier, Amsterdam, 2005, pp. 195–249.
213. Hratchian H.P. and Schlegel H. B., Accurate reaction paths using a Hessian based predictor-corrector integrator, *J. Chem. Phys.*, 2004, vol. 120, pp. 9918–9924.
214. Peng C., Schlegel H. B., Combining synchronous transit and quasi-Newton methods to find transition states, *Israel J. Chem.*, 1993, vol. 33, p. 449.
215. Давтян А.Г., Квантово-химическое исследование процессов последовательного присоединения атомов Н и О к этилену, *Хим. журн. Армении*, 2014, т. 67, № 2-3, с. 188-196.
216. Hase W.L., Schlegel H.B., Balbyshev V., Page M., An ab initio Study of the Transition State and Forward and Reverse Rate Constants for C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → H + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 5354.
217. Franklin J.L., Dillard J.G., Rosenstock H.M., Rosenstock H.M., Draxl K., Herron J.T., NSRDS-NBS-26 National Bureau of Standards.
218. Ruscic B., Pinzon R.E., Morton M.L., Srinivasan N.K., Su M-C., Sutherland J.W., Michael J.V., *Active Thermochemical Tables: Accurate Enthalpy of Formation of Hydroperoxyl Radical, HO<sub>2</sub>*, *J. Phys. Chem. A*, 2006, vol. 110, p. 6592.
219. Berkowitz J., Ellison G.B., Gutman D., Three methods to measure RH bond energies, *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, p. 2744.
220. Ruscic B, Boggs JE, 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., IUPAC Critical Evaluation of Thermochemical Properties of Selected Radicals. Part I, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2005, vol. 34, № 2, p. 573.
221. Давтян А.Г., Асатрян Р.С., Арсентьев С.Д., Манташян А.А., Изучение поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома кислорода с этиленом, *Хим. журн. Армении*, 2015, т. 68, № 3, с. 358-366.

222. Nguyen T. L., Vereecken L., Hou X. J., Nguyen M. T., Peeters J., Potential Energy Surfaces, Product Distributions and Thermal Rate Coefficients of the Reaction of O(3P) with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(X1Ag): A Comprehensive Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A*, 2005, vol. 109, p. 7489.
223. Fu B., Han Y.C., Bowman J. M., Leonori F., Balucani N., Angelucci L., Occhiogrosso A., Petrucci R., Casavecchia P., Experimental and theoretical studies of the O(3P) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> reaction dynamics: Collision energy dependence of branching ratios and extent of intersystem crossing, *J. Chem. Phys.*, 2012, v. 137, p. 22A532.
224. Давтян А.Г., Асатрян Р.С., Арсентьев С.Д., Манташян А.А., Энергетические пути образования оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта на поверхности потенциальной энергии взаимодействия гидроксильного радикала с этиленом, *Хим. журн. Армении*, 2015, т. 68, № 3, с. 367-375.
225. Sosa C., Schlegel H. B., Calculated barrier heights for OH + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and OH + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> using unrestricted Moeller-Plesset perturbation theory with spin annihilation, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, vol. 109, p. 4193.
226. Sosa, C., Schlegel, H. B., An ab initio study of the reaction pathways for OH + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> → HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> → products, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, vol. 109, p. 7007.
227. Villa J., Gonzalez-Lafont A., Lluch J., Corchado, J. C., Espinosa-Garcia J., Understanding the activation energy trends for the C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+OH → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH reaction by using canonical variational transition state theory, *J. Chem. Phys.*, 1997, vol. 107, p. 7266.
228. Sekusak S., Liedl K. R., Sabljic A., Reactivity and Regioselectivity of Hydroxyl Radical Addition to Halogenated Ethenes, *J. Phys. Chem. A*, 1998, vol. 102, p. 1583.
229. Yamada T., Bozzelli J. W., Lay T., Kinetic and Thermodynamic Analysis on OH Addition to Ethylene: Adduct Formation, Isomerization, and Isomer Dissociations, *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, p. 7646.
230. Alvarez-Idaboy J. R., Mora-Diez N., Vivier-Bunge A., A Quantum Chemical and Classical Transition State Theory Explanation of Negative Activation Energies in OH Addition to Substituted Ethenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, p. 3715.
231. Piqueras M. C., Crespo R., Nebot-Gil I., Tomas F., Thermochemical analysis of the OH+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>→C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH reaction using accurate theoretical methods, *Theochem*, 2001, vol. 537, p. 199.
232. Liu G.X., Ding Y.H., Li Z.S., Fu Q., Huang X. R., Sun C.C., Tang A.C., Theoretical study on mechanisms of the high-temperature reactions C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + OH, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, vol. 4, p. 1021.

233. Zhang Y., Zhang S. W., Li Q.S., A theoretical study on the  $\beta$ -C-H fission of ethoxy radical, *Chem. Phys.*, 2004, vol. 296, p. 79.
234. Bott J. F., Cohen N., A shock tube study of the reactions of the hydroxyl radical with several combustion species, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1991, vol. 23, p. 1075.
235. Tully F.P., Hydrogen-atom abstraction from alkenes by OH, ethene and 1-butene, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, vol. 143, p. 510.
236. Westbrook C.K., Thornton M.M., Pitz W.J., Malte P.C., A kinetic study of ethylene oxidation in a well-stirred reactor, *Proc. Combust. Inst.*, 1989, vol. 22, p. 863.
237. Bhargava A., Westmoreland P.R., Measured Flame Structure and Kinetics in a Fuel-Rich Ethylene Flame, *Combust. Flame*, 1998, vol. 113, p. 333.
238. Zhao Y. and Truhlar D. G., The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, vol. 120, p. 215.
239. Grimme S., Density functional theory with London dispersion corrections, *Computational Molecular Science*, 2011, vol. 1, p. 211.
240. Hippler H., Klinger M., Nasterlack S., Olzmann M., Striebel F., Product Yields of the OH + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Reaction, Third European Combustion Meeting ECM 2007.
241. Асатрян Р.С., Давтян А.Г., Маилян Н.Ш., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. "К механизму газофазного окисления непредельных углеводородов. Квантохимическое исследование различных участков поверхности потенциальной энергии системы CH<sub>3</sub>O+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>". *Хим. журн. Армении*, 1998, т. 51, № 3-4, с. 82-98.
242. Давтян А.Г., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. "Исследование поверхности потенциальной энергии системы CH<sub>3</sub>O+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> методом ВЗLYP теории функционала плотности". IV международная конференция "Современные проблемы химической физики". Сборник тезисов докладов, 5-9 октября 2015 г. Ереван, с.225.
243. Delbecq F., Havsky D., Anh N.T., Lefour J.M., Theoretical study of regioselectivity in radical additions to substituted alkenes. 1. Hydrogen addition to ethylene, vinylamine, and vinylborane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, vol.107, N6, p.1623.
244. Canadell E., Eisenstein O., Ohanessian G., Poblet J.M., Theoretical analysis of radical reactions: on the anomalous behavior of methyl toward fluoro-substituted olefins, *J. Phys. Chem.*, 1985, vol.89, № 22, p. 4856.
245. Olivella S., Canadell E., Poblet J.M., Theoretical study of the addition of vinyl and cyclopropyl radicals to ethylene, *J. Org. Chem.*, 1983, vol. 48, p. 4696.

246. Rodwell W.R., Bouma W.J., Radom L., Ab initio studies of 1,3-sigmatropic rearrangements: Effect of basis set and electron correlation, *Int. J. Quant. Chem.*, 1980, vol. 18, p. 107.
247. Wilk R. D., Pitz W. J., Westbrook C. K., Cernansky N. P., Paper WSSCI 89-31, Spring Meeting West State Section, The Combustion Institute 1989, Pullman, Washington.
248. Baldwin R. R., Keen A., Walker R. W., Studies of the decomposition of oxirane and of its addition to slowly reacting mixtures of hydrogen and oxygen at 480 °C, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.I*, 1984, vol. 80, p. 435.
249. Dewar M.J.S., Thiel W., Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, vol. 99, p. 4899.
250. Lischka H., Kohler H.J., Structure and stability of the carbocations  $C_2H_3^+$  and  $C_2H_4X^+$ , X = hydrogen, fluorine, chlorine, and methyl. Ab initio investigation including electron correlation and a comparison with MINDO/3 results, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, vol. 100, p. 5297.
251. Asatryan R.S., Reactivity of the Simplest Radical - the Hydrogen-Atom: Quantum-Chemical Aspects, *Organic Reactivity*, 1988, vol. 25, p. 3.
252. Harding L.B., 25th Symp. (Int'l) Combust., The Combustion Institute, Irvine, 1994, p. 221.
253. Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Тейтельбойм М.А., Количественная модель окисления метана при высоких давлениях. I Описание модели., *Кинетика и катализ*, 1988, т. 29, №1, с. 7.
254. Saebo S., Radom L., Scheafer III H.F., The weakly exothermic rearrangement of methoxy radical ( $CH_3O\cdot$ ) to the hydroxymethyl radical ( $CH_2OH\cdot$ ), *J. Chem. Phys.*, 1983, vol. 78, p. 845.
255. Пирсон Р., Правила симметрии в химических реакциях, Пер. с англ., М., Мир, 1979, 373с.