

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ անվ. Քիմիական Ֆիզիկայի Ինստիտուտ

## ԴԱՎԹՅԱՆ ԱՐԱՄ ՀԱՄԼԵՏԻ

ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԵՏ  $H$ ,  $O$  ԱՏՈՄՆԵՐԻ և  $OH$ ,  $CH_3O$   
ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ  
ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՄԱԿԵՐԵՆՈՒՅԹԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ

Բ.00.04 – “Ֆիզիկական քիմիա” մասնագիտությամբ  
քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի  
հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ – 2016

---

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. А.Б. НАЛБАНДЯНА НАН РА

ДАВТЯН АРАМ ГАМЛЕТОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ  
ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ  $H$  И  $O$ , И  
РАДИКАЛОВ  $OH$  И  $CH_3O$  С ЭТИЛЕНОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
МЕТОДОВ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук по специальности  
02.00.04 - “физическая химия”

ЕРЕВАН – 2016

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվ.  
Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի Գիտական խորհրդի կողմից

Գիտական ղեկավար՝

քիմ. գիտ. դոկտոր,  
Ս.Դ. Արսենյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր,  
Հ.Գ. Խաչատրյան

ֆ.-մ. գիտ. թեկնածու,  
Հ.Պ. Սարգսյան

Առաջատար կազմակերպություն՝

Երևանի պետական համալսարան

Պաշտպանությունը կայանալու է 2016 թ. փետրվարի 11-ին, ժամը 15-ին ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում գործող ՀՀ ԲՈՀ-ի 017 «Ֆիզիկական և անօրգանական քիմիա» մասնագիտական խորհրդում (0014, Երևան, Պ. Սևակի փող., 5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2016 թ. հունվարի 11-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար,  
քիմիական գիտությունների թեկնածու



Հ.Գ. Հակոբյան

---

Тема диссертации утверждена Учёным советом Института химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА

Научный руководитель:

доктор хим. наук, С.Д. Арсентьев

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук, профессор, А.Г. Хачатрян

кандидат ф.-м. наук, Г.П. Саркисян

Ведущая организация:

Ереванский государственный университет

Защита диссертации состоится “11” февраля 2016 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании Специализированного совета 017 ВАК РА “Физическая и неорганическая химия”, действующего при Институте химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА (0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики НАН РА. Автореферат разослан “11” января 2016 г.

Учёный секретарь специализированного совета,  
кандидат химических наук



А.Г. Акопян

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

В настоящее время процессы окисления ненасыщенных углеводородов активно исследуются в связи с большой практической значимостью процессов 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, реакция взаимодействия атома водорода с этиленом протекает во всех процессах окислительного превращения этилена и является обязательной 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 и в процессах окисления и горения углеводородов. Относительно 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.

При горении олефинов одной из основных стадий их окисления является реакция взаимодействия с гидроксильным радикалом. Значение этой реакции велико как для процессов, происходящих на Земле, так и для 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 этих 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. Поскольку применяемые в квантово-химических расчётах методы имеют специфические недостатки, ограничивающие их применение для определённых классов реакций, то, при выборе метода расчёта, следует учитывать характер конкретной задачи. Кроме этого, при выборе того или иного метода, с увеличением размеров исследуемой системы, возникает необходимость учёта не только точности, но и времени счёта.

В связи с этим, 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 понятно, 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 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 проведены детальные сравнительные исследования различными методами DFT элементарных стадий химических реакций атомов водорода и кислорода, а также гидроксильного и метоксильного радикалов с молекулой этилена на поверхности потенциальной энергии основного состояния.

- Проведено сравнение энергетических характеристик, полученных гибридными методами DFT – B3LYP и M06-2X, а также композитным методом CBS-QB3.
- Идентифицированы новые пред- и пост- реакционные комплексы и молекулярные структуры на ППЭ систем H + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OH + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и определены их геометрические и энергетические параметры.
- Показано, что гибридный метод DFT M06-2X хорошо описывает Ван-дер-Ваальсовы комплексы, не всегда локализуемые методами B3LYP и CBS-QB3.

— 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.

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.

— 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.

— 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>, ОН + С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> и СН<sub>3</sub>О + С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>
- Термодинамические параметры для всех молекулярных структур, возникающих на путях реакций.

### **Апробация работы.**

Результаты, представленные в диссертации, докладывались на конференциях: Химическая наука Армении на пороге XXI века, 18-20 мая 2000 г., Ереван; II-ая научная конференция Армянского химического общества (с международным участием) "Новые материалы и процессы", 4-8 октября 2010 г., Ереван – Горис; IV Конф. Арм. хим. общества "Достижения и проблемы", 7-11 октября 2014 г.,

Ереван-Ванадзор; IV международная конференция "Современные проблемы химической физики", 5-9 октября 2015 г., Ереван.

### **Публикации.**

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

### **Структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методики расчёта, расчётной части, выводов, приложений, списка использованной литературы, включающего 255 наименований. Работа изложена на 135 страницах, содержит 17 рисунков и 11 таблиц.

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

- Результаты квантово-химических расчётов геометрических и энергетических параметров реагентов, предреакционных комплексов, переходных состояний, интермедиатов, продуктов реакции этилена с атомами и радикалами – Н, О, ОН,  $\text{CH}_3\text{O}$
- Пути минимальных энергий на ППЭ систем, отражающих взаимодействие этилена с атомами Н и О, а также радикалами ОН и  $\text{CH}_3\text{O}$
- Энергии активации взаимопревращений реагентов 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  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$
- Термохимические параметры для всех молекулярных структур, возникающих на путях реакций.

### **Краткое содержание работы.**

Во введении обоснована актуальность темы, изложены цели, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведены литературные данные относительно механизмов окисления углеводородов, в частности олефинов. Представлен обзор квантово-химических вычислительных методов и приведены литературные данные теоретических исследований поверхности потенциальной энергии взаимодействия систем  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ .

Во второй главе описаны применённые в работе методы теории функционала плотности и процедуры вычислительного программного комплекса Gaussian.

В третьей главе изложены полученные данные и обсуждены результаты исследований.

В конце диссертации приводятся выводы, приложения и список использованной литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ППЭ СИСТЕМ $C_2H_4 + H$ , $C_2H_5+O$ , $C_2H_4 + O$ , $C_2H_4 + OH$ и $C_2H_4 + CH_3O$

Для изучения различных профилей ППЭ систем были применены гибридные методы ВЗLYP и M06-2X теории функционала плотности и последовательность *ab initio* расчётов композитного метода CBS-QB3. Первоначальный скрининг ППЭ и определение геометрий стационарных точек был проведён с использованием метода ВЗLYP, который, в основном, хорошо описывает процессы, включающие широкий спектр химических превращений. Поскольку метод ВЗLYP не учитывает дисперсионные взаимодействия, важные для правильного описания механизмов газофазных реакций ненасыщенных соединений, возможно неточное описание процессов, в которых существенную роль играют эффекты, связанные с Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием. Поэтому, нами применялся также гибридный функционал более высокого уровня M06-2X в сочетании с расширенным набором базисных функций 6-311+G(2d,p). Для верификации и уточнения энергетических параметров найденных молекулярных структур использовался композитный многоуровневый метод CBS-QB3, включающий последовательность *ab initio* расчётов более высокого уровня.

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

В таблице 1 приведены значения полных и относительных энтальпий экстремумов ППЭ системы  $H + C_2H_4$ .

Таблица 1

Относительные и полные энтальпии экстремумов ППЭ системы  $H + C_2H_4$ .

Система	H (298.15K) <sup>1</sup> , а.е.		$\Delta H^{\ddagger}$ , ккал/моль	
	ВЗLYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3	ВЗLYP/ 6-31G(d)	CBS-QB3
H	-0.497912	-0.497457	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-78.532245	-78.412630	-	-
H+C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-79.030157	-78.910087	0.0	0.0
[H·C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]	-79.030025	-78.910021	0.1	0.0
TS	-79.030837	-78.909095	-0.4	0.6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-79.093313	-78.966613	-39.6	-35.5

1). Полная энтальпия при 298.15 K в атомных единицах энергии;

2). энтальпии относительно исходных реагентов при 298.15 K.

Исследования показали, что присоединение атома водорода к этилену происходит через Ван-дер-Ваальсовый комплекс  $[H \cdot C_2H_4]$  – рис. 1. Для реакции (1) локализовано переходное состояние (ПС) TS и продукт присоединения – этильный радикал  $C_2H_5$ .

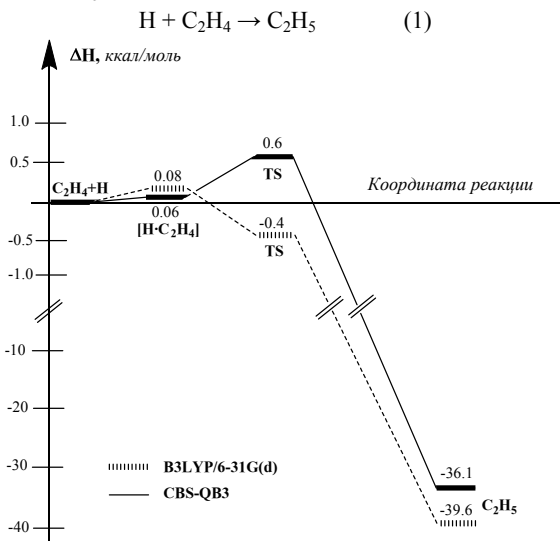
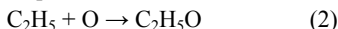


Рис. 1. Сечение ППЭ системы  $H + C_2H_4$ , соответствующее образованию радикала  $C_2H_5$ , рассчитанное методами V3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3 при  $T = 298.15 \text{ K}$  и  $P = 1 \text{ атм}$ .

Метод V3LYP/6-31G(d) для реакции (1) даёт экзотермичность образования ПС  $0.4 \text{ ккал/моль}$  и тепловой эффект  $\Delta H = 39.6 \text{ ккал/моль}$ . Пересчёт экстремумов методом CBS-QB3 приводит к более точному описанию пути реакции и значению для энергии активации  $\Delta H^\ddagger = 0.6 \text{ ккал/моль}$ , а для  $\Delta H = 36.1 \text{ ккал/моль}$ . По литературным данным пределы для  $\Delta H^\ddagger = 0.5 \div 7.0 \text{ ккал/моль}$  и значение для  $\Delta H = -40.1 \text{ ккал/моль}$ .

Очевидно, что в присутствии атомарного кислорода весьма вероятной реакцией образовавшегося радикала  $C_2H_5$  является его взаимодействие с кислородом. Исследование ППЭ системы  $O + C_2H_5$  методами V3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3 показало, что наиболее вероятным является путь присоединения (с энергией активации близкой к нулю) атома кислорода к этильному радикалу с образованием этоксильного радикала.



Тепловой эффект реакции (2), рассчитанный методами V3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3 равен  $-93.2$  и  $-92.7 \text{ ккал/моль}$  соответственно, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением  $\Delta H = -91.72 \text{ ккал/моль}$ .



Образовавшийся в результате последовательного присоединения атомов Н и О к этилену, этоксильный радикал  $C_2H_5O$  обладает избытком энергии в 128 ккал/моль и может подвергнуться дальнейшим превращениям. Нами исследованы следующие возможные пути его последующего реагирования:

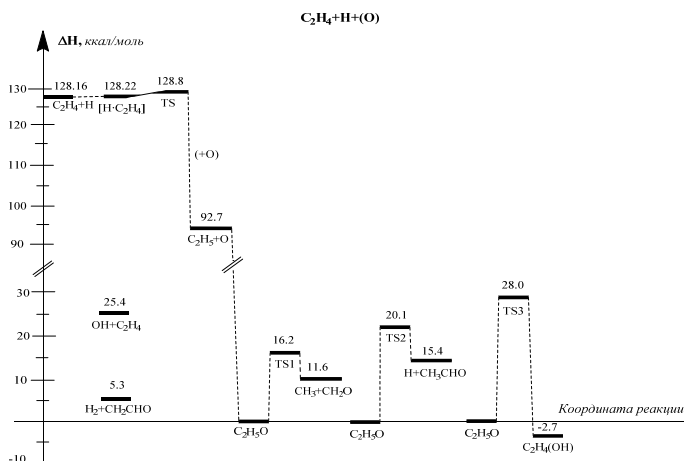
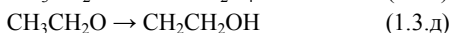
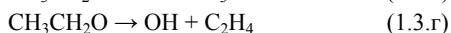
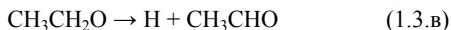
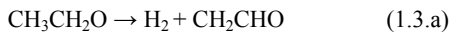


Рис. 2. Диаграмма энтальпии для системы  $C_2H_4+H+O$ . Система рассчитана методом CBS-QB3. Энергии показаны относительно  $C_2H_5O$ .

В таблице 2 приведены энтальпии и энергии Гиббса относительно к  $C_2H_5O$ .

Таблица 2.  
Относительные энтальпии и энергии Гиббса экстремумов на ППЭ системы  $C_2H_5O$ .

Система	$\Delta H^1$ , ккал/моль		$\Delta G^2$ , ккал/моль		$\nu_1^3$ , см <sup>-1</sup>	
	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	114.8	-	-
$[H \cdot C_2H_4]+O$	132.87	128.22	121.08	117.2	-	-
TS	132.36	128.79	122.58	120.9	-203.8	-309.2
$C_2H_5+O$	93.16	92.70	83.54	84.8	-	-
$H_2 + CH_2CHO$	8.56	5.32	0.31	-1.2	-	-
$CH_3 + CH_2O$	16.19	11.59	4.68	1.9	-	-
$H + CH_3CHO$	20.50	15.40	13.10	9.8	-	-
$OH + C_2H_4$	35.11	25.43	26.27	18.4	-	-
$CH_2CH_2OH$	5.89	-2.69	5.67	-1.2	-	-
TS1	19.22	16.20	18.32	17.1	-301.9	-340.2
TS2	24.08	20.09	23.86	21.6	-815.5	-813.2
TS3	32.88	27.99	33.61	30.5	-2018.8	-1985.2

- 1) Относительные к исходным реагентам величины энтальпии при  $T=298.15K$  и  $P=1атм.$ ;
- 2) Относительные к исходным реагентам величины энергии Гиббса при  $298.15 K$ ;
- 3) Мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния.

## 2. Изучение поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома кислорода с этиленом.

В таблице 3 приведены энтальпии и энергии Гиббса (относительно исходных реагентов) стационарных точек, полученные методами B3LYP, CBS-QB3 и M06-2X. Как видно из приведённых данных, в большинстве случаев имеется хорошее (1-2 ккал/моль) согласие между результатами расчётов, полученных методами M06-2X и CBS-QB3. Исключение составляют только энергии, рассчитанные методом CBS-QB3 для переходного состояния реакции  $CH_3CHO \rightarrow C_2H_4O$ . Более значительные отклонения, как и следовало ожидать, наблюдаются в случае более простого метода B3LYP.

Таблица 3.

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

Система	ΔH <sup>2)</sup> , ккал/моль			ΔG <sup>3)</sup> , ккал/моль			ν <sub>i</sub> <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	-2199.7	-2197.6	-2181.1
TS2	-91.7	-98.4	-98.8	-83.2	-89.9	-90.3	-426.6	-377.6	-440.3
TS3	-19.3	-13.6	-31.1	-10.9	-5.2	-22.8	-732.9	-848.3	-741.2
TS4	-0.2	-3.4	-4.5	8.3	5.2	4.0	-873.7	-962.5	-878.5
TS5	-10.5	-14.3	-15.6	-1.9	-5.6	-7.0	-1083.2	-1115.7	-1179.8
TS6	-6.4	-11.1	-9.9	2.3	-2.6	-1.4	-684.4	-377.2	-616.7
TS7	-15.3	-15.8	-15.2	-7.6	-8.0	-7.5	-1006.6	-1004.1	-1029.1
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, указывающие на наличие переходных состояний; 5) В базисе 6-31G(d); 6) В расширенном базисе 6-311+G(2d,p).

На основе рассчитанных значений энтальпий построена диаграмма (рис. 3) сечений ППЭ синглетного состояния системы O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, отражающая наличие различных продуктов в данной системе.

Как видно из рис. 3, глобальным минимумом на ППЭ является ацетальдегид, изомеризация которого в оксид этилена проходит в два этапа, через промежуточную структуру CHCH<sub>2</sub>OH. Исследование ППЭ системы O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> показало также наличие таких продуктов распада, как CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>CHO + H, CH<sub>3</sub>CO + H и CH<sub>3</sub> + CHO.

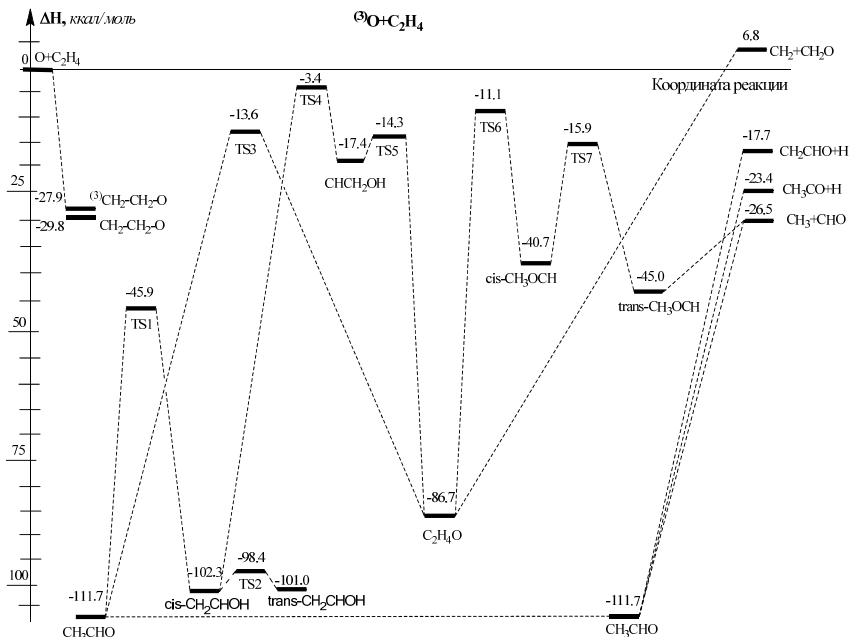


Рис. 3. Относительные энthalпии стационарных точек на синглетной ППЭ системы  $O(^3P) + C_2H_4$ , рассчитанные методом M062X/6-311+G(2d,p).

### 3. Исследование путей образования оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта при взаимодействии гидроксильного радикала с этиленом.

Несмотря на важность этой реакции для химии горения органических соединений, остаётся ряд расхождений в результатах, полученных как экспериментальным, так и расчётным путём. В частности, сильно различаются константы элементарных реакций, протекающих в процессе взаимодействия  $OH$  с  $C_2H_4$ , рассчитанные на основе значений термодимических параметров, определённых в результате *ab initio* исследований.

Применение современных высокоточных методов M06-2X и CBS-QB3 к исследованию системы  $OH + C_2H_4$  и обнаружение новых стационарных точек на ППЭ, лежащих на путях образования стабильных продуктов присоединения поможет выявить детали механизма образования оксида этилена, ацетальдегида и винилового спирта.

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

Результаты расчётов методами B3LYP, M06-2X и CBS-QB3 относительных энтальпий и значений мнимых частот локализованных экстремумов приведены в таблице 4.

На основе данных полученных методом CBS-QB3 по относительным к OH + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> энтальпиям стационарных точек построена диаграмма рис. 4.

Таблица 4.

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

Система	ΔH <sup>2)</sup> , ккал/моль					ν <sub>1</sub> <sup>3)</sup> , см <sup>-1</sup>	
	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>
OH + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
[OH•C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>7)</sup>	-	-	-	-3.4	-2.7		
[OH•C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>7)</sup>	-2.6	-1.6	-1.8	-3.1	-2.4		
<i>trans</i> -CH <sub>2</sub> CH(OH) + H	3.1	5.0	1.4	-1.5	0.0		
<i>cis</i> -CH <sub>2</sub> CH(OH) + H	1.1	3.8	0.4	-3.6	-1.3		
CH <sub>3</sub> CHO + H	-14.6	-7.1	-10.0	-17.5	-10.7		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O + H	13.6	22.5	16.6	6.2	14.3		
<i>trans</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-27.9	-25.4	-27.5	-30.9	-29.3		
<i>cis</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-29.2	-26.1	-28.1	-32.2	-30.1		
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	-35.1	-26.5	-25.4	-35.8	-28.4		
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	-28.9	-21.0	-22.5	-30.9	-24.3		
H <sub>2</sub> O+C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	-0.2	-6.8	-8.5	-1.2	-7.4		
CH <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub> O	-18.9	-13.9	-13.9	-17.0	-12.8		
TS0	-	-	-	-1.6	-1.5	-405.1	-
TS1	-27.7	-25.3	-27.4	-30.6	-29.1	-256.5	-279.7
TS2	4.0	6.4	4.0	2.8	4.3	-898.5	-626.5
TS3	3.0	6.0	3.9	1.8	3.8	-978.4	-740.8
TS4	-2.2	3.3	2.5	-2.6	1.8	-1841.2	-1984.9
TS5	-11.0	-3.5	-5.4	-11.7	-5.0	-919.8	-812.9
TS6	19.1	26.8	25.1	18.6	25.1	-1242.6	-1236.6
TS7	29.9	38.6	35.4	26.5	34.0	-1427.0	-1307.2
TS8	-15.9	-9.4	-9.2	-14.3	-8.9	-439.9	-341.0
TS9	1.4	-0.2	2.7	4.7	3.4	-1235.9	-1236.4

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

Как видно из рис. 4, взаимодействие гидроксильного радикала с этиленом происходит без энергетического барьера через образование промежуточных Ван-дер-Ваальсовых комплексов [OH•C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>1)</sup> и [OH•C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>1)</sup>. Расчёты методом M06-2X показали, что переход комплексной структуры [OH•C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>1)</sup> в *cis*-изомер радикала

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  происходит с энергией активации 1.8 *ккал/моль* в базе 6-31G(d) и 1.2 *ккал/моль* в базе 6-311+G(2d,p). Наши исследования показали, что этот радикал имеет два изомера – *cis*- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и *trans*- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

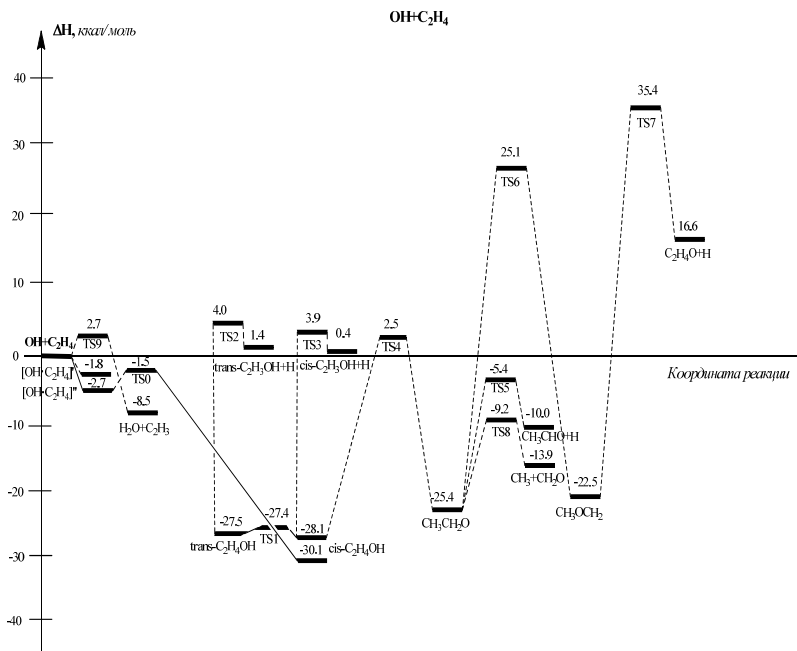


Рис. 4. Относительные энthalпии стационарных точек на ППЭ системы  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ , рассчитанные методом CBS-QB3. Сплошной линией показано сечение реакции присоединения  $\text{OH}$  к этилену, рассчитанное методом M062X/6-311+G(2d,p).

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 локализуется в рамках методов V3LYP и CBS-QB3. Это говорит о том, что гибридный метод V3LYP не всегда может описать Ван-дер-Ваальсовы комплексы. Вероятно, это связано с недооценкой дисперсионных сил этим методом.

#### 4. Квантохимическое исследование ППЭ системы $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ .

Из-за сравнительно больших размеров реагирующей системы, достаточно полное исследование ППЭ методами *ab initio*, тем более с учетом 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. 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 модельных расчётов. Были рассчитаны так же энергии образования ( $\Delta H_{\text{MNDO}}$ ) найденных молекулярных состояний.

На ППЭ системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  методом MNDO-UHF были исследованы следующие возможные каналы реакций:

**Образование этильного радикала** по реакции  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$  с  $\Delta H^\ddagger = 2.3$  ккал/моль и  $\Delta H_{\text{обр}}^\ddagger = 59.3$ ,  $\Delta H_{\text{эксп}}^\ddagger = 43.1$  ккал/моль. Видно, что  $\Delta H^\ddagger$  обратной реакции завышена на 16.2 ккал/моль.

**Распад метоксильного радикала** по реакции  $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$  с  $\Delta H^\ddagger = 31.5$  ккал/моль и  $\Delta H_{\text{обр}}^\ddagger = 6.5$  ккал/моль.

**Отрыв этиленом атома водорода от метоксильного радикала** –  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O}$ . Величина барьера по данному сечению составляет 37 ккал/моль.

**Присоединение метоксильного радикала к этилену** –  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$  с  $\Delta H^\ddagger = 22.5$  ккал/моль,  $\Delta H = 35$  ккал/моль.

**Изомеризация метоксиэтильного радикала** –  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  в результате внутримолекулярной миграции атома Н и образование этоксиметильного радикала  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , который на 7.7 ккал/моль стабильнее.

**Диссоциация этоксиметильного радикала** –  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$ . Энергия диссоциации этоксиметильного радикала с образованием продуктов формальдегид и этильный радикал, нами оценена в 41 ккал/моль.

Полученные результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5.

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

Система	Эксперимент (Литература)	Расчёт
	$\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})$ , ккал/моль	$\Delta H_{\text{MNDO}}$ , ккал/моль
$\text{CH}_3\text{O}$	-0.5 ; 2±2	-5.75
$\text{C}_2\text{H}_4$ ( $^1\text{A}_g$ )	12.496	15.40
$\text{C}_2\text{H}_4$ ( $^1\text{B}_1$ )	-	39.81
$\text{CH}_2\text{O}$	-27.7	-32.88
$\text{C}_2\text{H}_5$	28±1	10.52
$\text{CH}_3\text{OH}$	-48	-57.41
$\text{CH}_2=\text{CH}$	63-72	63.72
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})$	-26.53	-34.87
$\text{CH}_3\text{CHO}$	-39.7	-42.41
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	-12.15	-15.54
$\text{CH}_3$	34±1	26.50
<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$	-	-23.75
<i>cis</i> - $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	-	-31.41

Как видно из данных таблицы 5 и значений для  $\Delta H^\ddagger$  исследованных нами реакций, метод MNDO-UHF в целом приемлем для качественных анализов. Для количественных оценок нами использованы более строгие методы DFT.

**Исследование ППЭ системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$  методами DFT.** Полученные в результате расчётов относительные энтальпии и значения мнимых частот, локализованных нами экстремумов ППЭ, приведены в таблице 6.

Таблица 6.

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				$\nu_1^{(2)}$ , $\text{см}^{-1}$		
	B3LYP <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>3)</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			
$\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$	-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 B3LYP/6-311G(2d,d,p).

Как видно из приведённых в таблице 6 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. Как и следовало ожидать, в случае применения более простого метода B3LYP, наблюдается заметная переоценка энергий.

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 метоксильного 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. 5 в виде диаграммы относительных энтальпий. За точку отсчёта принята суммарная энтальпия исходных реагентов.

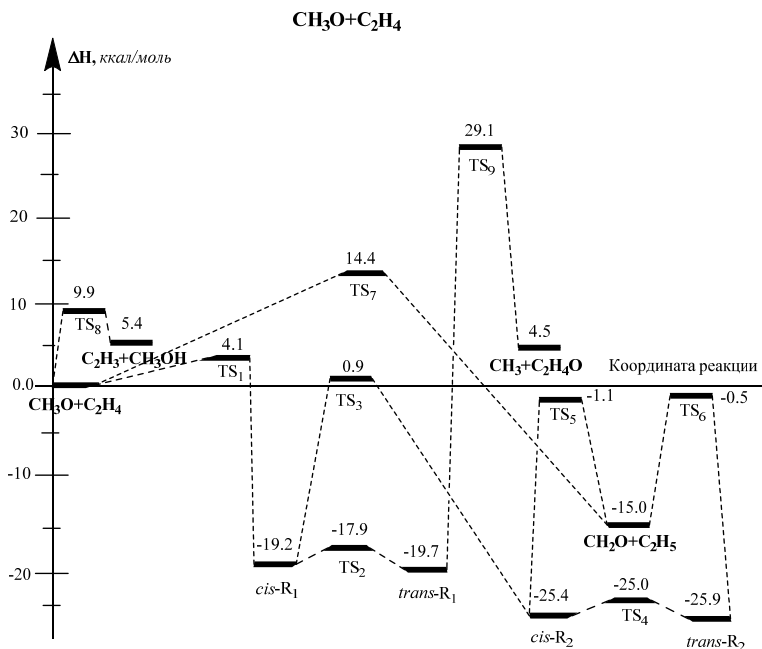


Рис. 5. Относительные энтальпии стационарных точек на ППЭ системы  $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ , рассчитанные методом CBS-QB3.

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 выше энергии входного канала реагирующей системы, в отличие от ПС реакции образования метоксиэтильного радикала  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ .

## 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.

### Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

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.

ԴԱՎԹՅԱՆ ԱՐԱՄ ՀԱՄԼԵՏԻ

**ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԵՏ H, ՕՍՏՈՄՆԵՐԻ և OH, CH<sub>3</sub>O ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ  
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՄԱԿԵՐՆՈՒՅԹԻ  
ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ  
ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ**

ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Հաշվողական տեխնիկայի հզորացումը և նոր ծրագրային փաթեթների զարգացումը հնարավորություն են տալիս նոր տեսական մեթոդների կիրառումն առավել բարդ քիմիական համակարգեր նկարագրելու: Դա հնարավորություն է ստեղծում առանց բարդ և թանկարժեք փորձերի իրականացման ստանալ տեղեկություններ ոչ միայն մոլեկուլների հատկությունների, այլև ռեակցիաների մեխանիզմների վերաբերյալ: Սակայն ցանկացած նոր մեթոդի կիրառումն հնարավորությունը այս կամ այն դասի միացությունների և ռեակցիաների ուսումնասիրման համար պահանջում է լուրջ փորձարկում: Մասնավորապես, տեսական հետազոտությունների ժամանակ կիրառվող խտության ֆունկցիոնալի տեսության տարբեր հիբրիդային և կոմպոզիտային մեթոդները տարբեր կերպ են նկարագրում միջանկյալ մետաստաբիլ, կոմպլեքսային և անցումային վիճակների առաջացումը: Բացի այդ, այս կամ այն մեթոդն ընտրելիս անհրաժեշտություն է առաջանում հաշվի առնել ոչ միայն հաշվարկի ճշգրտությունը, այլև ժամանակը:

Օլեֆինների օքսիդացման պրոցեսների ուսումնասիրության ժամանակ հատուկ ուշադրության են արժանանում էթիլենի կրկնակի կապի հետ ստոմների և ռադիկալների ռեակցիաները:

Չնայած այրման քիմիայի համար այս համակարգերի կարևորությանը, այնուամենայնիվ մի շարք անհամաձայնություններ կան ինչպես փորձնական, այնպես էլ տեսական հետազոտությունների արդյունքներում: Մասնավորապես, էթիլենի հետ ռադիկալների փոխազդեցության տեսական հետազոտություններն իրականացվել են տարբեր տեսական մեթոդների կիրառմամբ, ինչն անհնարին է դարձնում ուսումնասիրվող պրոցեսների էներգետիկան բնութագրող պարամետրերի համեմատությունը: Քանի որ հաշվարկային մեթոդների կիրառությունը սահմանափակվում է մոլեկուլյար համակարգերի որոշակի դասի համար, ի հայտ են գալիս թերություններ հաշվարկների արդյունքներում:

Տվյալ ատենախոսության նպատակն է էթիլենի հետ H, O, OH և CH<sub>3</sub>O ատոմների և ռադիկալների փոխազդեցությունը նկարագրող պոտենցիալ էներգիայի մակերևույթի (ՊԷՄ) համեմատական վերլուծությունը, խտության

Ֆունկցիոնալի տեսության հիբրիդայն B3LYP և M06-2X և կոմպոզիտային CBS-QB3 մեթոդներով ստացիոնար կետերի կառուցվածքային և էներգետիկ պարամետրերի համադրումը:

ՊԷՄ-ի սկզբնական հետազոտումը իրականացվել է B3LYP-ի օգնությամբ, որն ընդհանուր առմամբ լավ է նկարագրում տարբեր դասերի միացություններ, սակայն բացահայտվել են լուրջ թերություններ այնպիսի պրոցեսների նկարագրման ժամանակ, որոնցում էական դեր են խաղում Վան-դեր-Վալսյան փոխազդեցության հետ կապված էֆեկտները և H ատոմի անցումները: Դրա համար էլ կատարվել են լրացուցիչ հետազոտություններ և էներգետիկ պարամետրերի վերահաշվարկ M06-2X մեթոդով: Էներգետիկ պարամետրերի ստուգման և ճշգրտման նպատակով կատարվել են հաշվարկներ բարձր ճշգրտություն ապահովող CBS-QB3 մեթոդով:

$C_2H_4 + H$ ,  $C_2H_5 + O$ ,  $C_2H_4 + O$ ,  $C_2H_4 + OH$  և  $C_2H_4 + CH_3O$  համակարգերի ՊԷՄ-երը հետազոտելիս ստացվել են հետևյալ հիմնական արդյունքները.

1. Առաջին անգամ ՊԷՄ-ի հիմնական վիճակում կատարվել է էթիլենի հետ H և O ատոմների, ինչպես նաև OH և  $CH_3O$  ռադիկալների քիմիական ռեակցիաների տարրական փուլերի մանրամասն համեմատական հետազոտություն տարբեր քվանտաքիմիական եղանակներով:
2. Իրականացվել է B3LYP, M06-M06 և CBS-QB3 մեթոդներով ստացված էներգետիկ բնութագրերի համեմատություն:
3. Ցույց է տրվել, որ M06-2X մեթոդով հնարավոր է տեղայնացնել Վան-դեր-Վալսյան կոմպլեքսներ, որոնք ոչ միշտ են նկարագրվում B3LYP և CBS-QB3 մեթոդներով:
4. Ցույց է տրվել, որ M06-2X մեթոդում 6-31G(d) և 6-311+G(2d,p) և CBS-QB3-ի լրիվ բազիսային ֆունկցիաների կիրառումը հնարավորություն է տալիս ավելի ճշգրիտ բնութագրել ուսումնասիրված համակարգերի ՊԷՄ-երը:
5. Առաջին անգամ հետազոտվել է էթիլենի հետ մետօքսիլ ռադիկալի փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիայի մակերևույթը:
6.  $H + C_2H_4$ ,  $O + C_2H_4$ ,  $OH + C_2H_4$  և  $CH_3O + C_2H_4$  համակարգերի ՊԷՄ-ի վրա հայտնաբերվել են նոր՝ նախա- և հետ-ռեակցիոն կոմպլեքսներ և մոլեկուլային կառուցվածքներ: Որոշվել են դրանց երկրաչափական և էներգետիկ բնութագրերը:
7. Հաստատվել է, որ էթիլենին H ատոմի և OH ռադիկալի միացումը տեղի է ունենում Վան-դեր-Վալսյան կոմպլեքսների առաջացմամբ, մինչդեռ էթիլենի հետ O ատոմի և  $CH_3O$  ռադիկալի փոխազդեցությունը հանգեցնում է ադդուկտների անմիջական առաջացման:
8. Հայտնաբերված են մոլեկուլներ, որոնցում ածխածնի ատոմները գտնվում են տարբեր վալենտային վիճակներում:

**INVESTIGATION OF THE POTENTIAL ENERGY SURFACES OF H AND O ATOMS AS WELL AS OH AND CH<sub>3</sub>O RADICALS WITH ETHYLENE, USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

## RESUME

The new potentialities of application of theoretical methods for the description of complicated chemical systems appeared as a result of increase of computational capabilities and new efficient hardware and software development. At this it becomes possible to get information not only on the properties of molecules, but on the reaction mechanism too, without complicated and high-priced complex experiments. However admissibility of application of one or another new method for solution of certain chemical problem and description of definite class of chemical compounds or reactions needs comprehensive appraisal. Particularly, various hybrid and composite methods of density functional theory (DFT) which are applied at theoretical studies, describe the formation of intermediate metastable structures, complex compounds and transition states in divergent ways. Moreover choosing the method for definite large system it is necessary to take into account not only accuracy of calculation but the time expenditure too.

Interaction of atoms and radicals with double bond of olefine is of particular interest from point of view of elucidation of mechanism of hydrocarbon oxidative conversion. In spite of an importance of mentioned systems for combustion chemistry, there are a number of discrepancies in results of both experimental and theoretical studies. For instance theoretical studies of atoms and radicals interaction with ethylene were performed on the base of different theories and using different approximations, which makes impossible the comparison of obtained geometric parameters and energetic properties of the studied systems. Specific demerits of quantum chemical methods limit those application for calculations concerning to certain classes of structures and chemical reactions. Therefore choosing calculation method it is necessary to take into account peculiarities of the objective.

The goal of present dissertation is comparative analysis of potential energy surfaces (PES) of systems which describe ethylene interaction with atoms and radicals (H, O, OH, CH<sub>3</sub>O) generated in its oxidative conversion, including comparison of structural and energetic properties of stationary points calculated by means of semiempirical methods, hybrid B3LYP and M06-2X methods of density functional theory (DFT) and execution sequence of *ab initio* calculations by composite CBS-QB3 method.

The initial screening of PES was performed using B3LYP method which, in general, gives satisfactory results for a number classes of compounds, but has serious

disadvantages describing the processes which involve Van der Waals interaction or hydrogen atom transfer. That is why the additional studies and recalculations of energetic parameters were made with M06-2X method. In order to verify and more accurately determine the energetic parameters of molecular structures the composite multilevel CBS-QB3 method was used.

In the present dissertation the results of the investigation of potential energy surfaces describing the systems  $C_2H_4 + H$ ,  $C_2H_5+O$ ,  $C_2H_4 + O$ ,  $C_2H_4 + OH$  and  $C_2H_4 + CH_3O$ , obtained with the use of various quantum chemical methods are discussed. The following main results were obtained:

1. The detailed comparative studies of ground state potential energy surfaces for elementary steps of chemical reactions of hydrogen and oxygen atoms as well as hydroxyl and methoxy radicals with ethylene molecule were performed for the first time using different quantum chemical methods.
2. The comparison of energetic properties obtained with hybrid methods B3LYP and M06-2X as well as composite CBS-QB3 method was realized.
3. It was shown that hybrid DFT method M06-2X can describe Van der Waals complexes which are not always localized with B3LYP and CBS-QB3 methods.
4. It was shown that the use of complete basis set in CBS-QB3 method and basis sets 6-31G(d) and 6-311+G(2d,p) at calculations with M06-2X method brings to more precise description of PES of studied systems.
5. The potential energy surface of methoxy radical interaction with ethylene was studied for the first time.
6. The pre- and post- reaction complexes, stable and metastable molecular structures on PES of  $H + C_2H_4$ ,  $O + C_2H_5$ ,  $OH + C_2H_4$  and  $CH_3O + C_2H_4$  systems were identified and their geometric and energetic parameters were determined.
7. It was established that the addition of hydrogen atom and hydroxyl radical to ethylene pass via Van der Waals complexes, while the interaction of oxygen atom and methoxy radical with ethylene leads to direct formation of adducts.
8. The molecules with carbon atoms in different valence state were revealed.

