

УДК 544.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ *I*-ПРОПИЛЬНЫЙ И *N*-ПРОПИЛЬНЫЙ РАДИКАЛЫ

© 2024 г. А. Г. Давтян¹, З. О. Манукян¹, С. Д. Арсентьев^{1*},
Л. А. Тавадян¹, В. С. Арутюнов²

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук
Республики Армения, Ереван, Республика Армения

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 20.07.2023

Вычислительными методами квантовой химии исследованы энергетические пути возможных реакций распада и изомеризации *изо*-пропильного (*i*-C₃H₇) и *н*-пропильного (*n*-C₃H₇) радикалов. Методами B3LYP, M062X, MP2и CBS-QB3 локализованы стационарные точки на поверхности потенциальной энергии системы, содержащей пропильные радикалы. Выявлен ряд промежуточных соединений, образующихся при изомеризации и распаде пропильных радикалов, получена информация об их структуре и термодинамических параметрах. По результатам исследований построена диаграмма энергетических уровней рассматриваемой системы.

Ключевые слова: пропильные радикалы, пропан, пропилен, окисление, поверхность потенциальной энергии, диаграмма энергетических уровней.

DOI: 10.31857/S0207401X24040065 EDN: VENXWM

ВВЕДЕНИЕ

Окислительная конверсия газовых смесей, содержащих углеводороды, является базисом процессов получения энергии и химической переработки природного газа, на котором основано решение многих прикладных задач газохимии и горения [1–7]. Поскольку окисление углеводородов – сложный процесс, включающий большое количество реакций с участием различных промежуточных соединений, для детального понимания механизма этих процессов необходимо иметь достоверную информацию о структуре и путях превращения интермедиатов, в том числе свободных радикалов.

В связи с тем, что концентрации радикалов, ответственных за развитие цепей в процессах окисления углеводородов, очень низки, а времена их жизни коротки, прямое экспериментальное определение путей их превращения представляет собой крайне сложную техническую задачу. Развитие теоретических методов химической кинетики и

квантовой химии сделали теорию химической активности и реакционной способности эффективным инструментом изучения кинетики и механизмов реакций, в частности таких сложных по содержанию реакций, как мономолекулярные превращения алкильных радикалов. В настоящее время используя возможности вычислительной химии, в частности методы теории функционала плотности (DFT), такие как B3LYP [8–10], M062X [11, 12], *ab initio* методы MP2 [13, 14] и CBS [15–19], можно оценить возможные пути превращения реагентов, а также обнаружить ранее неизвестные химически активные частицы и сравнительно стабильные соединения.

Известно, что при термическом газофазном окислении углеводородов образуются атомы и радикалы, которые являются основными носителями цепи в этих процессах [20–23]. В ряду парафиновых углеводородов пропан представляет особый интерес, являясь первым представителем ряда, содержащим группу –CH₂–. Поэтому

понимание механизмов горения и пиролиза пропана важно для создания адекватной реакционной схемы процессов окислительной конверсии всего ряда алканов. Пропан – первый представитель гомологического ряда, способный образовывать первичный радикал C_3H_7 , имеющий два изомера – $n-C_3H_7$ (н-пропильный) и $i-C_3H_7$ (изо-пропильный), которые являются важными промежуточными частицами в процессах, протекающих в атмосфере, а также при горении углеводородов. Эти радикалы, образуемые при взаимодействии пропана с активными частицами, возникающими при его окислении, имеют высокую реакционную способность и могут распадаться как по C–C-, так и по C–H-связям. Последнее свойство может оказывать существенное влияние на природу промежуточных и конечных продуктов реакции.

В связи с этим целью настоящего исследования было, используя вычислительные методы [24–32] установить возможные промежуточные соединения, образующиеся при изомеризации и распаде пропильных радикалов, и получить информацию об их структуре и термодимических параметрах.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для проведения расчетов использовали программный комплекс Gaussian 16 [33]. Ввод исходных параметров реагентов и просмотр результатов счета проводили с применением программы визуализации Gauss View 6.1 [34].

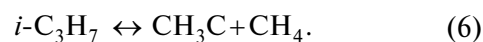
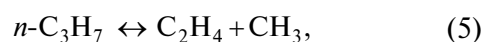
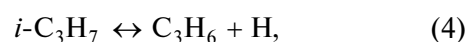
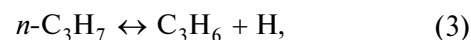
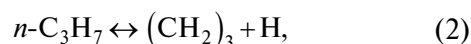
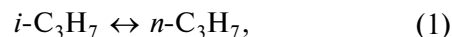
Исследование энергетически возможных путей превращения пропильных радикалов $n-C_3H_7$ и $i-C_3H_7$ на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы проводили методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP. С целью уточнения термодимических величин все локализованные экстремумы были пересчитаны с применением гибридного функционала более высокого уровня, M062X, в также *ab initio* методом MP2, учитывающим значения корреляционной энергии электронов. Для методов B3LYP, M062X и MP2 использовали наборы базисных функций 6-31G(*d,p*), 6-311+G(2*d,p*) [35] и aug-cc-pVTZ [36]. Минимальный набор базисных функций 6-31G(*d,p*) применяли в основном для первоначального скрининга и локализации основных экстремумов на ППЭ с целью получения ее качественных характеристик. Более широкие наборы базисных

функций, (6-311+G(2*d,p*) и aug-cc-pVTZ) применяли для получения более точных количественных результатов. В ряде случаев использовали также метод CBS-QB3. Все расчеты термодимических и структурных параметров проводили для температуры $T = 298.15$ К и давления $P = 1$ атм.

Каждая оптимизированная структура была проверена на соответствие переходному состоянию (TS, Transition State) или локальному минимуму путем анализа частот гармонических колебаний. При этом использовали метод Берни [37] и процедуры STQN-QST2 [38, 39], а при необходимости уточнения продуктов и реагентов, соответствующих найденным переходным состояниям, применяли процедуру расчета внутренней координаты реакции (IRC, intrinsic reaction coordinate) [40, 41], заложенную в программный код Gaussian 16.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При окислении пропана в результате его взаимодействия с различными присутствующими в системе радикалами первоначально образуются изо- и нормальный пропильные радикалы. В ходе дальнейшего развития цепного процесса с участием этих радикалов происходит образование различных промежуточных и конечных продуктов реакции. В связи с принципиальной ролью пропильных радикалов в процессе окисления пропана была исследована ППЭ, описывающая эти радикалы, продукты их изомеризации и распада, а также реакции, в которые они могут вступать. Были определены переходные состояния для следующих реакций



Расчеты показали, что глобальному энергетическому минимуму рассматриваемой системы соответствует *i*-пропильный радикал.

На рис. 1 приведена энергетическая диаграмма полной энергии интермедиатов относительно

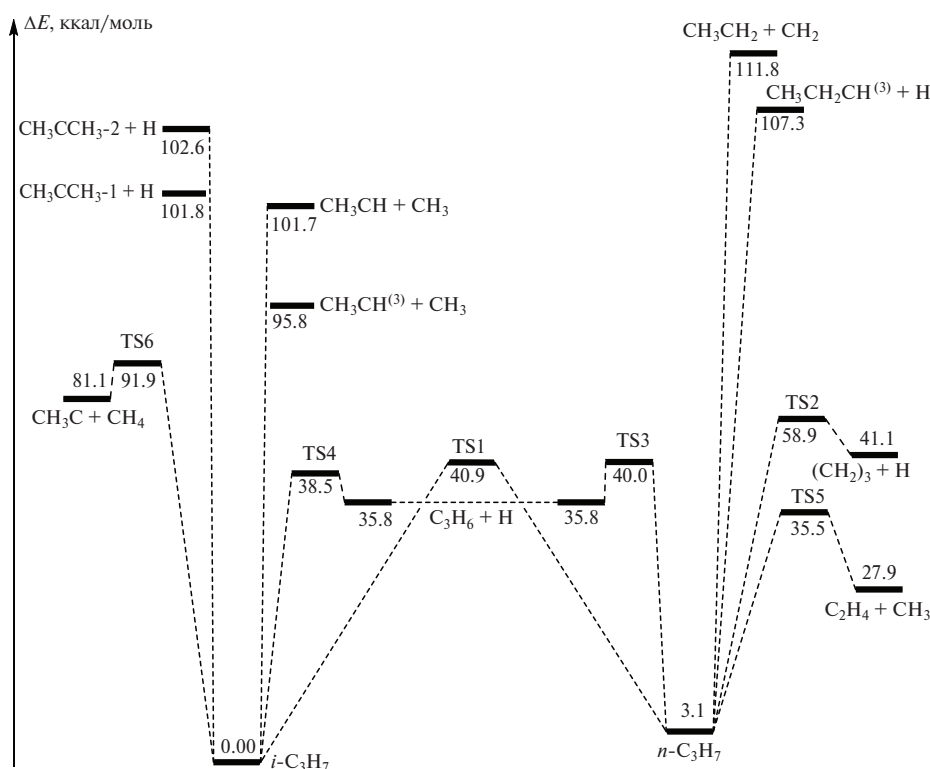


Рис. 1. Диаграмма полной энергии интермедиатов относительно $i\text{-C}_3\text{H}_7$, рассчитанная методом M062X/6-311+G(2d,p). TS1–TS6 – переходные состояния; $\text{CH}_3\text{CCH}_3\text{-1}$ и $\text{CH}_3\text{CCH}_3\text{-2}$ – два конформера диметилкарбена.

энергетического уровня радикала $i\text{-C}_3\text{H}_7$, рассчитанная методом M062X/6-311+G(2d,p). Как видно из этого рисунка, отсутствуют переходные состояния в каналах реакций образования CH_3CCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH} + \text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} + \text{H}$. Переходные состояния для этих реакций нами не были обнаружены, а сканирование ППЭ по сечению указанных реакций показало монотонный рост энергии и отсутствие максимума. Можно предположить, что обратные реакции протекают без барьера.

Поскольку процесс окисления пропана протекает в температурном интервале 550–900 К, было интересно сравнить результаты расчетов при различных температурах. Расчеты методом M062X/6-311+G(2d,p) значений энергии активации и тепловых эффектов реакций (3) и (4) для $T = 570$ К и $P = 1$ атм, показали, что отклонение от значений, рассчитанных для $T = 298$ К не превышает величины 0.2 ккал/моль. Следовательно, результаты расчетов, полученные для $T = 298$ К, можно использовать и для более высоких температур.

В табл. 1 приведены относительные значения энтальпии интермедиатов, рассчитанные различ-

ными методами с использованием разных базисов. За точку отсчета приняты значения, полученные для радикала $i\text{-C}_3\text{H}_7$.

Структура CH_3CH , рассчитанная методом MP2 в базисе aug-cc-pVTZ, не была локализована. При использовании этого базиса сразу образуется этилен без промежуточного образования CH_3CH . Как видно из табл. 1, изменение энтальпии при образовании переходного состояния (TS4) для реакции $i\text{-C}_3\text{H}_7 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$, рассчитанное методом B3LYP, имеет отрицательное значение ($\Delta H = -0.2$ ккал/моль), что указывает на недооценку энергетического барьера этим методом.

Путем внутримолекулярного переноса атома водорода изомеры пропильного радикала могут превращаться друг в друга. Исследование реакции изомеризации i -пропильного радикала в n -пропильный радикал показало наличие двух конформеров для $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (второй конформер на диаграмме не представлен). Разность значений полной энергии этих конформеров $n\text{-C}_3\text{H}_7$, рассчитанная методом M062X/6-311+G(2d,p), не превышает величины 1 ккал/моль. Локализовано переходное состояние TS1 для реакции образования более стабильного конформера, структура которого пока-

Таблица 1. Значения энтальпии интермедиатов (ΔH , ккал/моль) относительно $i\text{-C}_3\text{H}_7$, рассчитанные методами B3LYP, M062X, MP2

Система	Расчет в базисе G-311+G(2d,p)			Расчет в базисе aud-cc-pVTZ		
	B3LYP	M062X	MP2	B3LYP	M062X	MP2
$iso\text{-C}_3\text{H}_7$	0	0	0	0	0	0
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	3.9	3.2	2.5	4.0	3.3	2.4
$\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_2$	108.9	112.4	114.2	108.8	111.9	115.7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^{(3)} + \text{H}$	111.2	107.9	104.6	111.5	108.0	107.6
$\text{CH}_3\text{CH} + \text{CH}_3$	98.0	102.3	103.7	97.9	101.7	
$\text{CH}_3\text{CH}^{(3)} + \text{CH}_3$	93.9	96.4	96.2	93.9	96.0	99.4
$\text{CH}_3\text{CCH}_3\text{-1} + \text{H}$	103.0	102.4	101.1	103.1	102.4	102.4
$\text{CH}_3\text{CCH}_3\text{-2} + \text{H}$	103.7	103.2	102.0	103.8	103.3	103.4
$(\text{CH}_2)_3 + \text{H}$	48.1	41.7	38.7	47.5	41.1	37.8
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	24.6	28.5	25.8	24.4	28.3	27.3
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	37.9	36.4	30.3	37.8	36.5	31.8
$\text{CH}_3\text{C} + \text{CH}_4$	77.3	81.7	84.2	77.4	81.6	86.0
TS1	40.7	40.9	41.9	40.3	40.6	40.4
TS2	60.5	58.9	61.5	60.0	58.6	59.1
TS3	39.3	40.0	42.7	39.1	40.0	42.9
TS4	37.7	38.5	40.8	37.5	38.5	41.0
TS5	31.8	35.5	40.7	31.6	35.4	41.2
TS6	88.9	91.9	96.2	88.8	91.6	99.0

Примечание. В скобках указана мультиплетность молекулярной структуры.

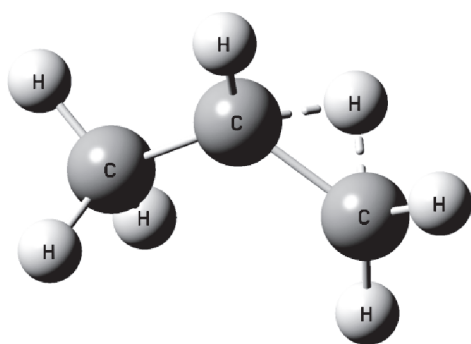


Рис. 2. Переходное состояние реакции изомеризации $i\text{-C}_3\text{H}_7 \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7$, рассчитанное методом M062X/6-311+G(2d,p).

зана на рис. 2. Достаточно высокое значение TS1 (~41 ккал/моль) для практически термонеutralной реакции внутримолекулярного переноса атома водорода связано с высокой энергией напряжения при образовании трехчленного цикла в переходном состоянии реакции изомеризации.

Теоретическое исследование реакций с участием пропильных радикалов проводилось в работе [30]. Сравнение полученных нами значений энергии активаций с данными работы [30], в которой для оптимизации геометрии при расчетах электронной структуры в реакциях без отщепления

атома водорода использовали метод CCSD(T)/cc-pVTZ, а в реакциях с отщеплением атома водорода – метод MP2/6-311++G(d,p), представлено в табл. 2. За энергию активации нами принималась разность полных энергий, включающих электронные и тепловые энергии переходного состояния и реагентов ($E_a = E_{\text{тс}} - E_{\text{реаг}}$).

В работе [42], в которой полная оптимизация геометрии переходных состояний выполнялась на уровне CCSD/6-311++G(3df,2p), для теплового эффекта реакции (1), $i\text{-C}_3\text{H}_7 \leftrightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7$, получено значение $\Delta H = 2.99$ ккал/моль. Расчеты, проведенные в данном исследовании, дают близкую величину, равную 3.10 ккал/моль. Взятая из работы [42] экспериментально полученное значение теплового эффекта реакции (3), $n\text{-C}_3\text{H}_7 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$, составляет $\Delta H = 31.6$ ккал/моль. Расчеты, проведенные в нашем исследовании, дают близкую величину, равную 32.7 ккал/моль.

В работе [43] для верхнего предела разности энергий активации между двумя положениями присоединения (реакции (3) и (4)) при $T = 298$ К приводится экспериментально определенное значение, равное 1.8 ккал/моль. Наши расчеты дают 1.5 ккал/моль.

Таблица 2. Сравнение рассчитанных значений энергии активации (ΔE , ккал/моль) с данными работы [30]

Реакция	По данным работы [30]	Расчет в данной работе
$C_3H_6 + H \rightarrow n-C_3H_7$	4.2	4.2
$C_3H_6 + H \rightarrow i-C_3H_7$	2.4	2.7
$i-C_3H_7 \rightarrow n-C_3H_7$	41.0	40.9
$n-C_3H_7 \leftrightarrow C_2H_4 + CH_3$	30.7	32.4

Примечательными являются частицы, локализованные на ППЭ анализируемой системы, структуры которых приведены на рис. 3. Метилкарбеновый радикал CH_3C представляет собой малоизученную частицу, для которой отсутствует даже точное значение теплоты образования [44]. Образование дуплетной частицы CH_3C возможно по реакции мономолекулярного распада *i*-пропильного радикала:



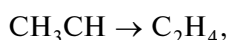
для которой локализовано переходное состояние TS6 (рис. 1). Энергия активации этой реакции, рассчитанная методом M062X/6-311+G(2*d*,*p*), составила 91.9 ккал/моль.

Расчеты показали, что радикал CH_3C может с достаточно малым значением энергии активации превратиться в винильный радикал по реакции



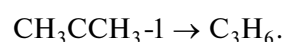
Значения энергии активации такого перехода, рассчитанные методами B3LYP/6-31G(*d*,*p*), M062X/6-31G(*d*,*p*) и CBS-QB3 составили 6.4, 6.1 и 5.1 ккал/моль. Соответствующие тепловые эффекты реакции, рассчитанные этими методами, составили -46.6 , -48.3 и -49.7 ккал/моль соответственно.

Образование метилкарбенового радикала CH_3CH , для которого основным состоянием является триплетное, наблюдалось в ряде экспериментов при диссоциации этильного радикала авторами работы [45]. Наши расчеты показали, что существует также и синглетное состояние. Разница между значениями энтальпии триплетного и синглетного состояний CH_3CH , рассчитанная различными методами с использованием разных базисов, составляет 4.0–7.5 ккал/моль (табл. 1). Исследована также возможность реакции изомеризации синглетной частицы CH_3CH в этилен:



и локализовано переходное состояние для этой реакции. Расчеты энергии активации методами B3LYP/6-31G(*d*,*p*), M062X/6-31G(*d*,*p*) и CBS-QB3 дали значения 1.3, 0.3 и 0.8 ккал/моль соответственно. Соответствующие этим значениям тепловые эффекты этой реакции составили -74.3 , -75.2 и -75.2 ккал/моль.

По мнению авторов работы [46], возможно образование диметилкарбена CH_3CCH_3 при термическом распаде пропана. Для этой частицы нами локализовано два конформера (рис. 1). Рассмотрена возможность изомеризации более стабильного радикала CH_3CCH_3-1 в пропилен и локализовано переходное состояние этой реакции:



Расчеты энергии активации этой реакции методами B3LYP/6-31G(*d*,*p*), M062X/6-31G(*d*,*p*) и CBS-QB3 дали значения 7.0, 5.8 и 6.2 ккал/моль. Рассчитанные этими же методами тепловые эффекты реакции составили -66.5 , -67.6 и -68.0 ккал/моль. Следует отметить, что, хотя существование вышеуказанных частиц подтверждено экспериментально, их реакции в известных механизмах окисления пропана не учитываются.

Проанализирована также реакция изомеризации циклопропана в пропилен:

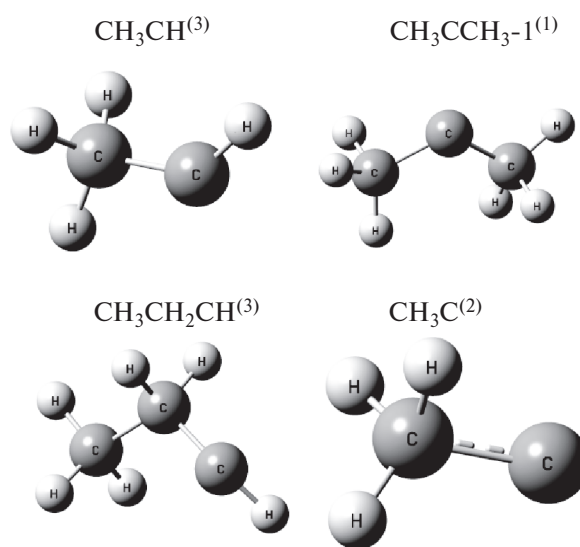
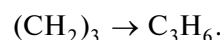


Рис. 3. Пространственные структуры свободных радикалов, локализованных на ППЭ системы, содержащей *i*-пропильный и *n*-пропильный радикалы. В скобках указана мультиплетность молекулярной структуры.

В работе [47] экспериментально исследованы пути превращения циклопропана в пропилен. Установлено, что такая реакция протекает по двум каналам: через промежуточное образование бирадикала 1-пропилидена:



и через промежуточное образование бирадикала триметилена:



Расчеты энергии активации этой реакции через бирадикал триметилена методами V3LYP/6-31G(d,p), M062X/6-31G(d,p) и CBS-QB3 дали значения 77.8, 90.5 и 65.0 ккал/моль. Рассчитанные этими же методами тепловые эффекты реакции составляют -8.37 , -3.43 и -8.26 ккал/моль.

Результаты проведенных расчетов не позволяют делать однозначные выводы о реальном вкладе тех или иных реакций. Тем не менее полученные результаты дают возможность оценить как, отдельные элементарные стадии в процессах горения и окисления углеводородов, так и вероятность различных направлений превращения химических компонентов в исследуемых реакционных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное квантовохимическое исследование поверхности потенциальной энергии продуктов, образующихся на основе пропильного радикала, позволило локализовать различные реакционные интермедиаты, рассчитать их термодинамические параметры и построить энергетически возможных путей изомеризации и распада *i*- и *n*-пропильного радикалов. Анализ полученной энергетической диаграммы позволяет сделать следующие выводы:

1. Изомеризация по реакции $i\text{-C}_3\text{H}_7 \leftrightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7$ требует большей энергии активации, чем реакции распада пропильных радикалов на $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$ и $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$.

2. Наиболее вероятным каналом распада *n*-пропильного радикала является реакция образования этилена и метильного радикала.

3. Отрыв атома водорода от *n*- C_3H_7 и образование циклопропана требует высокой энергии активации, составляющей ~ 60 ккал/моль. Для обратимой реакции изомеризации циклопропана

в пропилен впервые локализованы бирадикалы 1-пропилидена и триметилена.

4. Идентифицированы интермедиаты $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$, CH_3CH , CH_3CCH_3 , CH_3C . Реакции с их участием следует учитывать при составлении моделей окислительной конверсии легких углеводородов.

Исследование выполнено в рамках совместного научного проекта при финансовой поддержке Комитетом по науке Республики Армения (проект 20RF-002) и Российским Фондом фундаментальных исследований (проект № 20-53-05001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ushakova A., Zatsepin V., Varfolomeev M., Emelyanov D. // J. Combust. 2017. V. 11. Article 2526596. <https://doi.org/10.1155/2017/2526596>
2. Манташян А.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 18. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040105>
3. Pogosyan N.M., Pogosyan M.Dj., Arsentiev S.D., Tavadyan L.A., Strekova L.N., Arutyunov V.S. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 3. P. 316. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
4. Grigoryan R.R., Arsentev S.D. // Ibid. 2020. V. 60. № 2. P. 187. <https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
5. Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060097>
6. Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г., Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110024>
7. Озерский А.В., Старостин А.Д., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2022. Т. 15. № 1. С. 30. <https://doi.org/10.30826/CE22150104>
8. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
9. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
10. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
11. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
12. Zhao Y., Truhlar D.G. // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 157. <https://doi.org/10.1021/ar700111a>
13. Frisch M.J., Head-Gordon M., Pople J.A. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 166. № 3. P. 275. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)80029-D](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)80029-D)
14. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. // Ibid. 1988. V. 153. № 6. P. 503. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)85250-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)85250-3)

15. *Montgomery Jr. J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 2822.
16. *Nyden M.R., Petersson G.A.* // *Ibid.* 1981. № 4. V. 75. P. 1843.
17. *Petersson G.A., Al-Laham M.A.* // *Ibid.* 1991. V. 94. № 9. P. 6081.
18. *Petersson G.A., Tensfeldt T.G., Montgomery J.A.* // *Ibid.* 1991. V. 94. P. 6091.
19. *Montgomery Jr. J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A.* // *Ibid.* 2000. V. 112. № 15. P. 6532.
<https://doi.org/10.1063/1.481224>
20. *Arsentev S.D., Mantashyan A.A.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1980. V. 13. № 2. P. 125.
<https://doi.org/10.1007/BF02074183>
21. *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentev S.D.* // *Combust. and Flame.* 1981. V. 43. P. 221.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
22. *Манташян А.А., Едигарян Н.Г., Хачатрян Л.А., Арсентьев С.Д.* // *Химия высоких энергий.* 1989. Т. 23. № 1. С. 63.
23. *Grigoryan R.R., Arsentev S.D.* // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. № 2. P. 187.
<https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
24. *Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 4. С. 20.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23040052>, EDN: MWHERN
25. *Ghosh M.K., Elliott S.N., Somers K.P., Klippenstein S.J., Curran H.J.* // *Combust. and Flame.* 2023. V. 257. Part 1. Article 112492.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112492>
26. *Stark M.S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 17. P. 4162.
<https://doi.org/10.1021/ja993760m>
27. *Huynh L.K., Carstensen H.-H., Dean A.M.* // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 24. P. 6594.
<https://doi.org/10.1021/jp1017218>
28. *Cord M., Husson B., Huerta J.C.L., et al.* // *Ibid.* 2012. V. 116. № 50. P. 12214.
<https://doi.org/10.1021/jp309821z>
29. *Yang Zh., Lin X., Long B., Zhang W.* // *Chem. Phys. Lett.* 2020. V. 749. P. 137442.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137442>
30. *Miller J.A., Klippenstein S.J.* // *J. of Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. № 13. P. 2718.
<https://doi.org/10.1021/jp312712p>
31. *Буравцев Н.Н.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 3. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030037>
32. *Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., et al.* // *Combust. and Flame.* 2021. V. 223. № 1. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.020>
33. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J., E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* *Gaussian 16.* Rev. C.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
34. *Dennington R., Keith T.A., Millam J.M.* *GaussView.* Version 6.1. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2019.
35. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. № 2. P. 724.
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>
36. *Dunning T.H.* // *Ibid.* 1989. V. 90. № 2. P. 1007.
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
37. *Schlegel H.B.* // *J. Comput. Chem.* 1982. V. 3. № 2. P. 214.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540030212>
38. *Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J.* // *Ibid.* 1996. V. 17. № 1. P. 49.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19960115\)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0)
39. *Peng C., Schlegel H.B.* // *Isr. J. Chem.* 1993. V. 33. P. 449.
40. *Fukui K.* // *Acc. Chem. Res.* 1981. V. 14. P. 363.
<https://doi.org/10.1021/ar00072a001>
41. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years.* Eds. Dykstra C.E., Frenking G., Kim K.S., Scuseria G. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 195.
42. *Chen W.-Y., Nguyen T.-N., Lin M.-C. et al.* // *Intern. J. Chem. Kinet.* 2021. V. 53. № 5. P. 646.
<https://doi.org/10.1002/kin.21471>
43. *Falconer W.E., Sunder W.A.* // *Ibid.* 1971. V. 3. № 6. P. 523. <https://doi.org/10.1002/KIN.550030606>
44. *Lee E.P.F., Wright T.G.* // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. № 6. P. 721.
<https://doi.org/10.1021/jp983236m>
45. *Chicharro D.V., Marggi Poullain S., Zanchet A. et al.* // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. № 26. P. 6494.
<https://doi.org/10.1039/c9sc02140j>

46. *Zhu R.S., Xu Z.F., Lin, M.C.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 14. P. 6566.
<https://doi.org/10.1063/1.1665370>
47. *Baldwin J.E., Day L.S., Singer S.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 26. P. 9370.
<https://doi.org/10.1021/ja052678q>

STUDY OF THE POTENTIAL ENERGY SURFACE OF REACTIONS IN A SYSTEM CONTAINING *I*-PROPYL AND *N*-PROPYL RADICALS

© 2024 A. H. Davtyan^a, Z. H. Manukyan^a, S. D. Arsentev^{a*}, L. A. Tavadyan^a, V. S. Arutyunov^b

^a*Institute of Chemical Physics by A.B. Nalbandyan, National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia*

^b*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: arsentiev53@mail.ru

The energy pathways of possible decomposition and isomerization reactions of *iso*-propyl (*i*-C₃H₇) and *n*-propyl (*n*-C₃H₇) radicals have been studied by computational methods of quantum chemistry. B3LYP, M062X, MP2, and CBS-QB3 methods are used to localize stationary points on the potential energy surface of a system containing propyl radicals. A number of intermediate compounds formed during the isomerization and decomposition of propyl radicals have been identified, and information has been obtained on their structure and thermochemical parameters. Based on the results of the research, a diagram of the energy levels of the system under consideration was constructed.

Keywords: propyl radicals, propane, propylene, oxidation, potential energy surface, energy level diagram.

REFERENCES

1. A. Ushakova, V. Zatsepin, M. Varfolomeev, D. Emelyanov, *J. Combust.* **11**, 1 (2017).
<https://doi.org/10.1155/2017/2526596>
2. A. A. Mantashyan, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 233 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121020214>
3. N. M. Pogosyan, M. Dj. Pogosyan, S. D. Arsentiev, et al., *Petroleum Chem.* **60** (3), 316 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
4. R. R. Grigoryan, S. D. Arsentev, *Petr. Chem.* **60** (2), 187 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
5. A. S. Palankoeva, A. A. Belyaev, V. S. Arutyunov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (3), 399 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030204>
6. S. D. Arsentev, L. A. Tavadyan, M. G. Bryukov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (6), 1019 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060021>
7. A. V. Ozerskii, A. D. Starostin, A. V. Nikitin, V. S. Arutyunov, *Combust. Explosion* **15** (1), 30 (2022).
<https://doi.org/10.30826/CE22150104>
8. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
9. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
10. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
11. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Account.* **120**, 215 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
12. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **41**, 157 (2008).
<https://doi.org/10.1021/ar700111a>
13. M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **166** (3), 275 (1990).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)80029-D](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)80029-D)
14. M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **153** (6), 503 (1988).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)85250-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)85250-3)
15. Jr. J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **110**, 2822 (1999).
16. M. R. Nyden, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **75**, 1843 (1981).
17. G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **94**, 6081 (1991).
18. G. A. Petersson, T. G. Tensfeldt, J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **94**, 6091 (1991).
19. Jr. J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **112**, 6532 (2000).
<https://doi.org/10.1063/1.481224>
20. S. D. Arsentev, A. A. Mantashyan, *React. Kinet. Catal. Lett.* **13** (2), 125 (1980).
<https://doi.org/10.1007/BF02074183>
21. A. A. Mantashyan, L. A. Khachatryan, O. M. Niazyan, S. D. Arsentev, *Combust. Flame* **43**, 221 (1981).
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
22. A. A. Mantashyan, N. G. Edigaryan, L. A. Khachatryan, S. D. Arsentev, *High Energ. Chem.* **23** (1), 63 (1989).
23. R. R. Grigoryan, S. D. Arsentev, *Pet. Chem.* **60** (2) 187 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
24. A. H. Davtyan, Z. O. Manukyan, S. D. Arsentev, L. A. Tavadyan, V. S. Arutyunov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (2), 336 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020239>
25. M. K. Ghosh, S. N. Elliott, K. P. Somers, S. J. Klippenstein, H. J. Curran, *Combust. Flame* 112492 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112492>
26. M. S. Stark, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (17) 4162 (2000).
<https://doi.org/10.1021/ja993760m>
27. L. K. Huynh, H.-H. Carstensen, A. M. Dean, *J. Phys. Chem. A* **114** (24), 6594 (2010).
<https://doi.org/10.1021/jp1017218>
28. M. Cord, B. Husson, J. C. L. Huerta, O. Herbinet, et al., *J. Phys. Chem. A* **116** (50), 12214 (2012).
<https://doi.org/10.1021/jp309821z>
29. Zh. Yang, X. Lin, B. Long, W. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **749**, 137442 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137442>

30. J. A. Miller, S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A* **117** (13), 2718 (2013).
<https://doi.org/10.1021/jp312712p>
31. N. N. Buravtsev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (2), 218 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122020038>
32. A. Ramalingam, S. Panigrahy, Y. Fenard, H. Curran, K. A. Heufer, *Combust. Flame* **223** (1), 361 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.020>
33. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
34. R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam *GaussView, Version 6.1*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS. 2019.
35. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54** (2), 724 (1971).
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>
36. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90** (2), 1007 (1989).
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
37. H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **3**, 214 (1982).
<https://doi.org/10.1002/jcc.540030212>
38. C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **17** (1), 49 (1996).
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19960115\)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0)
39. C. Peng, H. B. Schlegel, *Israel J. Chem.* **33**, 449 (1993).
40. K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **14**, 363 (1981). <https://doi.org/10.1021/ar00072a001>
41. H. P. Hratchian, H. B. Schlegel, *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years*. Eds. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. Scuseria Elsevier, Amsterdam, 2005, P. 195.
42. W.-Y. Chen, T.-N. Nguyen, M.-C. Lin, N.-S. Wang, H. Matsui, *Intern. J. Chem. Kinetics.* **53**, 646 (2021).
<https://doi.org/10.1002/kin.21471>
43. W. E. Falconer, W. A. Sunder, *Int. J. Chem. Kinet.* **3**, 523 (1971). <https://doi.org/10.1002/KIN.550030606>
44. E. P. F. Lee, T. G. Wright, *J. Phys. Chem. A* **103** (6), 721 (1999). <https://doi.org/10.1021/jp983236m>
45. D. V. Chicharro, S. M. Poullain, A. Zanchet, et al., *Chem. Sci.* **10** (26), 6494 (2019).
<https://doi.org/10.1039/c9sc02140j>
46. R. S. Zhu, Z. F. Xu, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **120** (14), 6566 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1665370>
47. J. E. Baldwin, L. S. Day, S. R. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (26), 9370 (2005).
<https://doi.org/10.1021/ja052678q>