

DOI: 10.26730/1999-4125-2017-4-176-181

УДК 544.144.7+547.264

**ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ РАЗРЫВА СН-СВЯЗЕЙ 2-БУТАНОЛА
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ****ESTIMATION OF CH-BOND DISSOCIATIONS ENERGIES OF 2-BUTANOL
BY QUANTUM-CHEMICAL METHODS****Пучков Сергей Вениаминович,**

кандидат хим. наук, доцент, e-mail: psv.toos@kuzstu.ru

Puchkov Sergey V., C. Sc. (Chemistry)**Непомнящих Юлия Викторовна,**

кандидат хим. наук, доцент, e-mail: julia.n78@mail.ru

Непомnyashchikh Yulia V., C. Sc. (Chemistry), Associate Professor

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, ul. Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian
Federation

Аннотация. Бутиловые спирты, получаемые из возобновляемого сырья, возможно использовать как альтернативу или компонент смеси для обычных нефтяных топлив. Так называемый "биобутанол" содержит в основном 1-бутанол, но современные методы биотехнологии позволяют получать 2-бутанол. Последний, при равном с 1-бутанолом теплосодержании, имеет большее октановое число. Для лучшего понимания химических превращений, происходящих при взаимодействии спиртов с кислородом в процессе хранения и сгорания в двигателях необходимо знание кинетических параметров реакций. Современные квантово-химические методы позволяют проводить расчеты термодинамических и кинетических величин с достаточно высокой точностью. Целью настоящей работы явилась оценка энергий разрыва СН-связей 2-бутанола с применением квантово-химических расчетов. Методами G3MP2B3, CBS-QB3 и V3LYP в базисе 6-311G(d,p), были рассчитаны энергии разрыва всех типов СН-связей 2-бутанола. Полученные данные, позволяют определить доминирующие пути превращения 2-бутанола в реакциях окисления.

Abstract. It is possible to use the butyl alcohols received from renewable materials as an alternative or a component of mixture for usual oil fuels. The so-called "biobutanol" mainly contains 1-butanol, but modern methods of biotechnology allow us to receive 2-butanol. The latter, at equal heat content with 1-butanol, has a bigger octane number. To have a better understanding of the chemical transformations which happen at reaction of alcohols with oxygen in the course of storage and combustion in engines, one requires knowledge of kinetic parameters of reactions. The modern quantum-chemical methods allow us to carry out calculations of thermochemical and kinetic values with quite a high precision. The research purpose was to estimate CH-bond dissociations energies of the 2-butanol with application of quantum-chemical methods. By G3MP2B3, CBS-QB3 and V3LYP methods in basis 6-311G (d, p), there have been calculated dissociation energies of all types of 2-butanol CH-bonds.

Ключевые слова: 2-бутанол, относительная реакционная способность, энергия разрыва связи, квантово-химические методы расчета.

Keywords: 2-butanol, the relative reactivity, bond dissociations energy, the quantum-chemical methods.

Одной из насущных проблем в настоящее время является поиск новых видов жидких моторных топлив, которые оказывали бы меньшее негативное влияние на окружающую среду. 1-Бутанол, получаемый анаэробной ферментацией растительного сырья [1-3], широко применяется в качестве «биотоплива» или как высокооктановая добавка к бензинам. Современные биохимические методы позволяют получать 2-бутанол из возобновляемого сырья [1,2], в связи с чем перспективным направлением представляется использование 2-бутанола в качестве моторных топлив или компонентов нефтяных топлив. 2-Бутанол при одинаковом с 1-бутанолом теплосодержании имеет более высокое октановое число [4,5]. Направленность превращения 2-бутанола, а, следовательно, и состав продуктов в процессе окислительных превращений спирта в двигателях внутреннего сгорания определяется реакциями радикального отрыва атома водорода [6]. В реакциях радикального отрыва энергия разрыва связи определяет энергию активации [7-9], а, сле-

довательно, и реакционную способность этой связи в радикальных реакциях. Современные квантово-химические методы позволяют проводить расчеты энергии разрыва связи с достаточно высокой точностью. Целью настоящей работы явилась оценка энергий разрыва СН-связей 2-бутанола с применением квантово-химических расчетов. Данные о закономерностях протекания реакций окисления 2-бутанола необходимы для разработки кинетических моделей таких реакций.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

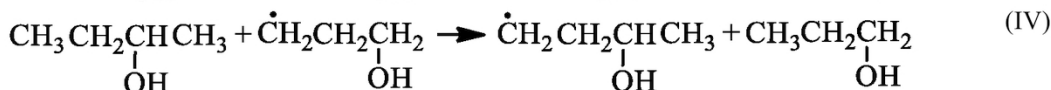
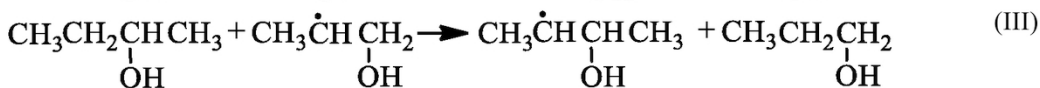
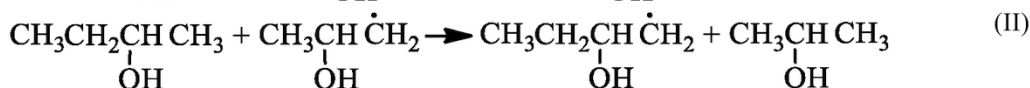
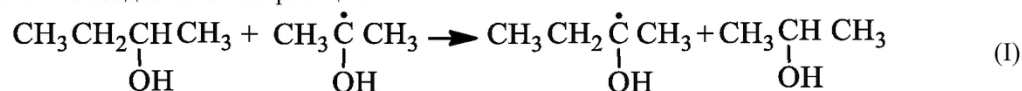
Абсолютные энтальпии 2-бутанола, 2-пропанола, 1-пропанола, этанола, бутана, циклогексана, соответствующих радикалов и атома водорода рассчитывали методами G3MP2B3, CBS-QB3 и V3LYP в базе 6-311G(d,p).

Из абсолютных энтальпий перечисленных соединений, соответствующих радикалов и атома водорода рассчитывали энергию разрыва СН-связей по уравнению [10]:

$$D(C-H) = H^\circ(R^\bullet) + H^\circ(H^\bullet) - H^\circ(RH), \quad (1)$$

где, $H^\circ(R^\bullet)$, $H^\circ(H^\bullet)$, $H^\circ(RH)$ – абсолютные энтальпии углеродцентрированного радикала, атома водорода и углеводорода соответственно.

Для расчета энергии разрыва СН-связей 2-бутанола, так же использовали метод изодесмических реакций (ИДР) [10]. Для проведения расчета прочности СН-связей 2-бутанола методом ИДР были составлены формальные изодесмические реакции:



Применение метода ИДР позволяет повысить точность расчета энергии разрыва связи так как при расчете энтальпии изодесмической реакции неучтенная часть энергии электронной корреляции в начальных и конечных соединениях примерно одинакова и взаимно сокращается [10, 11].

Энтальпии приведенных изодесмических реакций равны разности прочностей СН-связей в 2-бутаноле и соединении сравнения (реперном соединении) [10]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ИДР}} &= H^\circ(R^\bullet\text{OH}) + H^\circ(\text{repH}) - H^\circ(\text{RHOH}) - H^\circ(\text{rep}^\bullet) = \\ &= D(\text{RHOH}) - D(\text{repH}) \end{aligned} \quad (2)$$

где $H^\circ(R^\bullet\text{OH})$, $H^\circ(\text{repH})$, $H^\circ(\text{RHOH})$, $H^\circ(\text{rep}^\bullet)$ – абсолютные энтальпии соответствующего углеродцентрированного радикала, образованного из 2-бутанола, реперного соединения, 2-бутанола, соответствующего углеродцентрированного радикала, образованного из реперного соединения соответственно; $D(\text{RHOH})$, $D(\text{repH})$ – энергии разрыва соответствующих СН-связей в 2-бутаноле и реперном соединении соответственно.

Следовательно, энергия разрыва СН-связи 2-бутанола будет равна:

$$D(\text{RHOH}) = D(\text{repH}) + \Delta H_{\text{ИДР}}, \quad (3)$$

Энергии разрыва соответствующих СН-связей в подобранных реперных соединениях принимались из справочника [12], и рассчитывались по уравнению (1) используя значения абсолютных энтальпий рассчитанных методами G3MP2B3, CBS-QB3 и V3LYP в базе 6-311G(d,p). Энтальпии изодесмических реакций рассчитывали по уравнению (2) с применением абсолютных энтальпий соединений и радикалов, полученных перечисленными выше квантово-химическими методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При расчете энергий разрыва связи различные квантово-химические методы дают не одинаковое отклонение получаемых результатов от экспериментальных данных [13,14]. В литературе касающейся применения квантово-химических методов для расчетов прочностей связей из десятков методов предпочтение отдается трем V3LYP, G3MP2B3 и CBS-QB3 [6, 10, 15].

На первом этапе исследования необходимо было выбрать наиболее подходящий для расчета прочности $C-H$ связи метод и подобрать комбинацию методов для расчета энергии разрыва $C-H$ связей методом ИДР. Квантово-химические расчеты очень ресурсоемки, поэтому подбор метода расчета, производили на простых соединениях, содержащих ограниченное количество атомов в молекуле, но в тоже время содержащих необходимые типы $C-H$ связей. По уравнению (1) были рассчитаны энергии разрыва $C-H$ связей в 2-бутаноле, 2-пропанол, 1-пропанол, этаноле, бутане, циклогексане.

Результаты расчетов приведены в табл.1.

Таблица 1. Энергии разрыва $C-H$ связей ($D(C-H)$), кДж/моль

Разрываемая $C-H$ связь	Справочное значение [12]	Метод расчета					
		G3MP2B3		B3LYP 6-311G(d,p)		CBS-QB3	
		Значение	Отклонение от справочного %	Значение	Отклонение от справочного %	Значение	Отклонение от справочного %
CH_3CH_2OH	396,6	396,6	0	381,4	3,83	398,9	0,58
CH_3CH_2OH	423,8	430,5	1,58	424,5	0,16	434,6	2,55
$CH_3CH(OH)CH_3$	380,7	394,2	3,56	375,7	1,32	404,4	6,22
$CH_3CH(OH)CH_3$	394,6	426,9	8,20	417,6	5,83	427,5	8,34
$CH_3CH_2CH_2OH$	392,0	397,5	1,40	381,9	2,58	399,6	1,94
$CH_3CH_2CH_2OH$	394,6	417,8	5,88	404,7	2,57	419,5	6,32
$CH_3CH_2CH_2OH$	406,3	424,6	4,50	414,2	1,95	425,4	4,70
$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	—*	426,6	8,10	417,2	5,73	429,6	8,87
$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	—*	395,9	3,99	377,3	0,89	396,8	4,23
$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	—**	419,3	6,26	404,8	2,58	421,3	6,77
$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	—**	423,8	4,31	415,8	2,34	427,1	5,12
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	421,3	424,6	0,79	416,6	1,11	427,7	1,51
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	411,1	413,2	0,52	399,6	2,80	414,8	0,91
c-C ₆ H ₁₂	416,3	414,7	0,39	400,8	3,70	416,3	0,003
Среднее отклонение, %			3,53		2,67		4,15

* – использовали справочное значение для соответствующей $C-H$ связи 2-пропанола

** – использовали справочное значение для соответствующей $C-H$ связи 1-пропанола

Из табл.1 видно, что среднее отклонение расчетных значений энергий разрыва связи, полученных тремя квантово-химическими методами, от справочных данных не превышает 5 %. Но если рассматривать отклонения расчетных значений от справочных данных в каждом конкретном случае, то можно отметить, что значения прочностей $C-H$ связей рассчитанные в приближении B3LYP 6-311G(d,p) в большинстве случаев занижены.

Исключение составляют прочности связей $CH_3CH(OH)CH_3$, $CH_3CH_2CH_2OH$, $CH_3CH_2CH_2OH$ значения которых получились выше справочных.

Вероятно, это связано с тем, что энергии разрыва связей для $CH_3CH(OH)CH_3$, $CH_3CH_2CH_2OH$, $CH_3CH_2CH_2OH$ приведенные в справочнике [12] являются расчетными, а не экспериментально определенными величинами [16] и по мнению авторов работы [16] и составителей справочника [12] носят ориентировочный характер и вполне могут быть занижены. Композитные методы G3MP2B3 и CBS-QB3 дают в основном близкие к справочным значения прочностей $C-H$ связей, а особенно хорошая сходимости расчетных и справочных значений прочностей $C-H$ связей наблюдается для бутана, циклогексана и $C-H$ связей в положении 1 этанола и 1-пропанола. Рассчитанные композитными методами (G3MP2B3 и CBS-QB3) прочности связей $CH_3CH(OH)CH_3$, $CH_3CH_2CH_2OH$, $CH_3CH_2CH_2OH$, также как и в случае применения метода B3LYP 6-311G(d,p), значительно отличаются от справочных данных. Вероятная причина такого расхождения уже описана выше.

Таким образом, результаты расчетов, приведенные в табл.1 показывают, что в большинстве случаев применение композитных методов G3MP2B3 и CBS-QB3 позволяет получить значения энергии разрыва $C-H$ связей наиболее приближенные к экспериментальным данным.

По данным работы [10] применение метода ИДР позволяет повысить точность расчета энергий разрыва связей. В настоящей работе метод ИДР был применен для расчета энергий разрыва $C-H$ связей 2-бутанола. Методика расчета прочностей $C-H$ связи по методу ИДР описана выше. В табл.2 приведены результаты расчетов энергий разрыва $C-H$ связей 2-бутанола методом ИДР, когда значения энергии раз-

рыва СН-связей в реперных соединениях принимались из справочника [12].

Таблица 2. Энергии разрыва СН-связей 2-бутанола рассчитанные методом ИДР (энергии разрыва СН-связей реперов приняты из справочника [12])

Тип СН-связи	Изодегидрическая реакция	$D(C-H)$, кДж/моль		
		Метод расчета		
		G3MP2B3	B3LYP 6-311G(d,p)	CBS-QB3
Положение 1	I	394,2	394,2	396,7
Положение 2	II	382,4	382,3	373,1
Положение 3	III	396,1	394,7	396,4
Положение 4	IV	405,5	407,8	408,0

Из табл. 2 видно, что значения прочностей СН-связей 2-бутанола рассчитанные методом ИДР с применением трех различных методов практически одинаковы. Расчетное значение энергии разрыва СН-связи 2-бутанола в положении 2 хорошо соответствует справочному значению энергии разрыва одинаковой с ней по типу СН-связи 2-пропанола в положении 2 [12]. Расчетные значения прочности остальных типов СН-связей 2-бутанола оказались сильно занижены по сравнению с соответствующими (вторичными или первичными) СН-связями н-бутана [12]. Из полученных (табл.2) данных следует, что на результат расчета энергии разрыва СН-связи методом ИДР большое влияние оказывает точность и достоверность значения энергии разрыва СН-связи в реперном соединении. Применение подхода [10] для расчета энергии разрыва связи в пределах метода ИДР сущность которого состоит в расчете энергии разрыва связи в реперном соединении одним квантово-химическим методом, а энтальпии изодесмической реакции другим позволяет получать достаточно точные значения энергий разрыва связей в исследуемом соединении без использования справочных значений энергий разрыва связей в реперных соединениях. В работе [10] для расчета прочности NH-связи в урацилах использована следующая комбинация методов: энергия разрыва NH-связи в реперном соединении рассчитана с применением метода G3MP2B3, а энтальпии изодесмических реакций в приближении B3LYP 6-311G(d,p). Применяя такую же комбинацию методов для расчета прочности СН-связей в 2-бутаноле получены значения энергий разрыва СН-связей 2-бутанола в положениях 1, 2, 3 и 4 соответственно, кДж/моль: 426.6, 395.9, 417.8, 426.1

Известно, что неплохие результаты при расчетах энергий разрыва СН-связей в спиртах дает метод CBS-QB3 [15]. Поэтому для расчета прочности СН-связей в 2-бутаноле была предложена комбинация методов (G3MP2B3 + CBS-QB3), когда прочность СН-связи в реперном соединении рассчитана методом G3MP2B3, а энтальпии изодесмических реакций (I-IV) рассчитаны методом CBS-QB3. Рассчитанные с применением этого сочетания методов энергий разрыва СН-связей 2-бутанола в положениях 1, 2, 3 и 4 составили соответственно, кДж/моль: 429.1, 386.7, 419.6, 426.3.

Если за критерий оценки точности полученных результатов принять отклонение расчетного значения энергии разрыва СН-связи 2-бутанола в положении 2 от справочного значения энергии разрыва однотипной СН-связи 2-пропанола в положении 2 ($D_{C-H} = 380,7$ кДж/моль [12]), то расчет с применением комбинации методов G3MP2B3 + B3LYP 6-311G(d,p) дает 4 % отклонения, а комбинация методов G3MP2B3 + CBS-QB3 всего 1.5 %. Следовательно, можно заключить, что в случае 2-бутанола, применение предложенной комбинации методов (G3MP2B3 + CBS-QB3) для расчета энергий разрыва СН-связей позволяет получить более точные результаты.

Рассчитанное комбинацией методов (G3MP2B3 + CBS-QB3) значение энергии разрыва СН-связи 2-бутанола в положении 2 значительно ниже энергии разрыва вторичной СН-связи в н-бутане (табл.1), [12], что свидетельствует о значительной активации этой СН-связи спирта по сравнению с соответствующей СН-связью углеводорода в реакциях радикального отрыва. Полученные величины энергии разрыва СН-связей 2-бутанола в положениях 1, 3 и 4 несколько выше энергий разрыва соответствующих типов (вторичных или первичных) СН-связей н-бутана (табл.1), [12], что позволяет сделать предположение о дезактивации этих СН-связей спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, Y. Enhancing bio-butanol production from biomass of *Chlorella vulgaris* JSC-6 with sequential alkali pretreatment and acid hydrolysis / Y. Wang [and ets] // *Bioresource Technology*. – 2016. – V. 200. – P. 557-564.

2. Nigam, P.S. Production of liquid biofuels from renewable resources / P.S. Nigam, A. Singh // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2011. – V. 37. – P. 52-68.
3. Тарасов, В.И. Бутанол – биотопливо нового поколения / В.И. Тарасов, В.М. Бирюков, В.К. Попов // *Энергия: экономика, техника, экология*. – 2009. – №11. – С. 44–50.
4. Jin, C. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel / C. Jin [and ets] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – V. 15. – № 8. – P. 4080-4106.
5. Bøddeker, K.W. Pervaporation of isomeric butanols / K.W. Bøddeker, G. Bengtson, H. Pingel // *Journal of Membrane Science*. – 1990. – V. 54. – №1-2. – P. 1–12.
6. Black, G. Barrier heights for H-atom abstraction by HO_2 from n-butanol—A simple yet exacting test for model chemistries? / G. Black, J. M. Simmie J. // *Computational Chemistry*. – 2010. – V. 31. – № 6. – P. 1236–1248.
7. Denisov, E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. – Boca Raton (FL): Taylor and Francis, 2005. – 981 p.
8. Moore, J.W. Kinetics and Mechanism / J.W. Moore, R.G. Pearson. New York.: Wiley-Interscience, 1981. – 480 p.
9. Денисов, Е.Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е.Т. Денисов, Г.И. Ковалев. М.: Химия, 1983. – 272 с.
10. Даутова, И.Ф. Энергии диссоциации N-H связей 5, 6-дизамещенных производных урацила / И.Ф. Даутова, С.Л. Хурсан // *Вестник Башкирского университета*. 2009. – Т. 14. – № 1. – С. 57–61.
11. Hehre, W. J. Ab Initio Molecular Orbital Theory / W.J. Hehre [and ets] // N.Y.: John Wiley & Sons, 1986. – 576 p.
12. Luo, Yu-Ran. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. CRC PRESS, Boca Raton London New York Washington. 2003. – 380 p.
13. Шамо́в, А.Г. Критерии выбора квантово-химического метода исследования механизмов химических реакций. Часть 1. Общие аспекты / А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – Т. 14. – № 24. – С. 12-19.
14. Шамо́в, А.Г. Критерии выбора квантово-химического метода исследования механизмов химических реакций. Часть 2. Анализ точности расчета энтальпий образования соединений и радикалов, энергий диссоциаций связей в молекулах / А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. – № 8. – С. 7–15.
15. Sarathy, S.M. A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers / S.M. Sarathy, S. Vranckx, K. Yasunaga // *Combustion and Flame*. – 2012. – V. 159. – № 6. – P. 2028–2055.
16. Holmes, J.L. The present state and utility of ion thermochemistry / *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* – 1992. – V. 118/119. – P. 381–394.

REFERENCES

1. Wang, Y. Enhancing bio-butanol production from biomass of *Chlorella vulgaris* JSC-6 with sequential alkali pretreatment and acid hydrolysis / Y. Wang [and ets] // *Bioresource Technology*. 2016. V. 200. pp. 557-564.
2. Nigam, P.S. Production of liquid biofuels from renewable resources / P.S. Nigam, A. Singh // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011. V. 37. pp. 52-68.
3. Tarasov, V.I. Butanol – biotoplivo novogo pokolenija / V.I. Tarasov, V.M. Birjukov, V.K. Popov // *Jenergija: jekonomika, tehnika, jekologija*. 2009. No.11. pp. 44–50.
4. Jin, C. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel / C. Jin [and ets] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. V. 15, No. 8. pp. 4080-4106.
5. Bøddeker, K.W. Pervaporation of isomeric butanols / K.W. Bøddeker, G. Bengtson, H. Pingel // *Journal of Membrane Science*. 1990. V. 54, No.1-2. pp. 1-12.
6. Black, G. Barrier heights for H-atom abstraction by HO_2 from n-butanol—A simple yet exacting test for model chemistries? / G. Black, J. M. Simmie J. // *Computational Chemistry*. 2010. V. 31, No. 6. pp. 1236-1248.
7. Denisov, E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. Boca Raton (FL): *Taylor and Francis*, 2005. p.981.
8. Moore, J.W. Kinetics and Mechanism / J.W. Moore, R.G. Pearson. New York.: *Wiley-Interscience*, 1981. p.480.
9. Denisov, E.T. Okislenie i stabilizacija reaktivnyh topliv / E.T. Denisov, G.I. Kovalev. M.: *Himija*, 1983. 272 p.
10. Dautova, I.F. Jenergii dissociacii N-H svjazej 5, 6-dizameshhennyh proizvodnyh uracila / I.F. Dautova, S.L. Hursan // *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2009. V. 14, No. 1. pp. 57-61.
11. Hehre, W. J. Ab Initio Molecular Orbital Theory / W.J. Hehre [and ets] // N.Y.: *John Wiley & Sons*, 1986. p.576.

12. Luo, Yu-Ran. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. CRC PRESS, Boca Raton London New York Washington. 2003. P.380.
13. Shamov, A.G. Kriterii vybora kvantovo-himicheskogo metoda issledovaniya me-hanizmov himicheskikh reakcij. Chast' 1. Obshhie aspekty / A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, G.M. Hrapkovskij // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2011. V. 14, No 24. pp. 12-19.
14. Shamov, A.G. Kriterii vybora kvantovo-himicheskogo metoda issledovaniya me-hanizmov himicheskikh reakcij. Chast' 2. Analiz tochnosti rascheta jental'pij ob-razovaniya soedinenij i radikalov, jenergij dissociacij svjazej v molekulah / A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, G.M. Hrapkovskij // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2013. V. 16, No 8. pp. 7-15.
15. Sarathy, S.M. A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers / S.M. Sarathy, S. Vranckx, K. Yasunaga // Combustion and Flame. 2012. V. 159, No. 6. pp. 2028-2055.
16. Holmes, J.L. The present state and utility of ion thermochemistry / Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1992. V. 118/119. pp. 381-394.

Поступило в редакцию 13 июня 2017
Received 13 June 2017