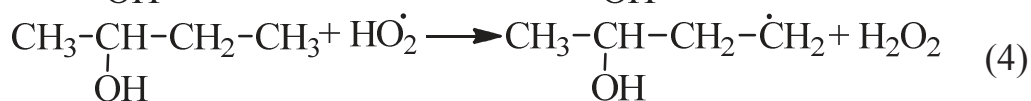
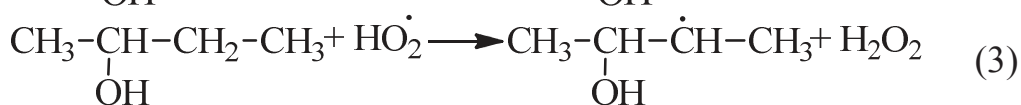
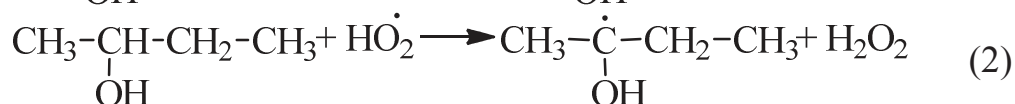
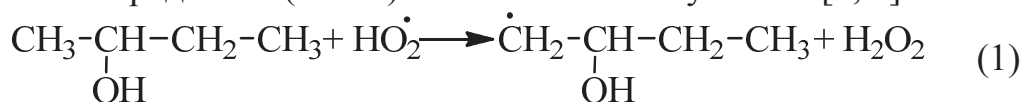


Ю.В. Непомнящих, доц.; С.В. Пучков  
(ФГБОУ «Кузбасский государственный технический университет  
им. Т.Ф. Горбачева», г. Кемерово, Россия)

### РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛА НОО• С СН-СВЯЗЯМИ 2-БУТАНОЛА

Наряду с прочими кислородсодержащими органическими соединениями, применяемыми в качестве высокооктановых присадок к моторным топливам, все большее значение приобретает использование 2-бутанола [1].

Состав продуктов глубокого окисления 2-бутанола в двигателях внутреннего сгорания определяется направленностью первичной атаки пероксильными радикалами молекулы спирта [2], причем в условиях горения топлива наибольшее значение имеют реакции гидропероксильного радикала (НОО•) с СН-связями 2-бутанола [1, 3]:



Энергии активации реакций (1-4) рассчитывали, как разность полных энергий переходного состояния и исходных веществ [4]. Оптимизацию геометрических параметров исходных соединений, решение колебательной задачи, поиск переходных состояний по алгоритму Берни, релаксированное сканирование по внутренней координате реакции проводили методом функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311++G(d,p) [4,5].

Получены значения энергий активации реакций 1, 2, 3 и 4 соответственно, кДж/моль: 77.03, 37.80, 65.56 и 73.69. Значительное отличие (приблизительно в 2 раза) энергии активации реакции (2) от энергий активации реакций (1, 3, 4) показывает, что из параллельных реакций (1-4) предпочтительной является реакция (2). Такое заключение подтверждается экспериментальными данными. Так известно, что при жидкофазном окислении 2-бутанола при 60 °С подавляющее количество продуктов образуется при взаимодействии пероксильных ради-

калов с СН-связью спирта в положении 2 по реакции типа (2) [2]. При увеличении температуры вклад параллельной реакции (2) с самым низким значением энергии активации должен снижаться, а вклад параллельных реакций (1, 3, 4) с более высокими энергиями активации должен увеличиваться. Поэтому можно ожидать, что при достаточно высоких температурах в условиях сгорания топлива в двигателях суммарный вклад реакций (1, 3, 4) может быть соизмерим с вкладом реакции (2). Для подтверждения таких предположений требуется проведение дополнительных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

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. Пучков, С.В. Реакционная способность СН-связей 2-бутанола в процессе жидкофазного окисления / С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих // *Журн. Физ. Химии*. – 2017. – Т.91. – №12. – С. 2050-2056.
3. Пучков, С.В. Оценка энергий разрыва СН-связей 2-бутанола квантово-химическими методами / С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих // *Вестн. КузГТУ*. – 2017. – № 4. – С. 176-181.
4. Хурсан, С.Л. Влияние природы diaзосоединений и олефинов на протекание реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения / С.Л. Хурсан, А.Б. Самаркина // *Вестн. Башкирского университета*. – 2008. – Т.13. – №3(1). – 780-783.
5. Чиркина, Е.А. Квантово-химическое изучение механизмов органических реакций VI. О взаимодействии 1,2-этандитиола с винилиденхлоридом / Е.А. Чиркина, Е.П. Леванова, Л.Б. Кривдин // *Журнал органической химии*. – 2017. – Т. 53. – № 7. – 974-983.