

Описание механизма первичной стадии озонолиза этилена и н-бутена различными методами квантовой химии

Крисюк Б.Э.,^а Майоров А.В.,^б Овчинников В.А.,^б Попов А.А.^б

^а Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка *bkris@mail.ru*;

^б Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, *hruk@list.ru*

Выполнены *ab initio* (MP2, CASSCF, MRMP2, CCSD, QCISD) и DFT (B3LYP, PBE0, B3PW91) расчеты в базисе 6-31+G** и *aug-CC-PVDZ* реакционной способности С=C связи молекулы этилена и н-бутена в реакции с озоном. Исследовали механизмы согласованного и несогласованного присоединения. Показано, что наилучшим методом для описания обоих механизмов первичной стадии озонолиза является метод B3LYP, и что результаты полученные с его помощью качественно подтверждаются другими методами.

Реакция присоединения озона к двойной связи в монохлорэтилене широко известна, и уже давно используется в технике, например, для исследования состава каучуков. Несмотря на это, до сих пор нет детального понимания механизма этой реакции. Изучение же механизма модельной реакции присоединения озона к двойной связи позволяет в дальнейшем исследовать влияние растворителя, заместителя, деформации валентных связей. В ряде работ было показано, что деформация реакционного центра может существенно (иногда на порядки) изменять реакционную способность разных соединений в самых различных химических реакциях. Причем причина возникновения такой деформации (внешние напряжения или внутренние структурные напряжения) роли не играет, эффект наблюдается как для низкомолекулярных соединений [1, 2], так и для полимеров [3, 4].

Однако для изучения влияния деформаций на озонолиз двойной связи С=C надо сначала разобраться по какому механизму протекает присоединение озона. По симметричному механизму согласованного 1,3-циклоприсоединения (Криге) или по бирадикальному механизму, когда озон атакует двойную связь одним из своих краевых кислородов (Демур). А так же необходимо подобрать расчетные методы, которые описывали бы оба механизма на одном уровне расчетов. Для этого в данной работе рассчитывается константа скорости реакции для обоих путей. В соответствии со стандартной теорией переходного состояния константа скорости бимолекулярной реакции может быть описана следующим образом:

$$k = \frac{k_B T}{h} * \frac{RT}{P_A} * e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

где k_B – постоянная Больцмана, P_A – стандартное давление, ΔG^\ddagger – энергия Гиббса образования ПС:

$$\Delta G = \Delta H_{TETM} + \Delta E_{эл} - T\Delta A$$

В работе [5] исследованы два варианта переходных состояний ПС1 для механизма Криге, и ПС2 для реакции по механизму Демура. Вычисления производили методом B3LYP в базисах семейства 6-31+G** и *aug-CC-PVDZ*. В [5] рассчитаны константы

скорости реакции через эти два ПС, и вклад который каждое из них вносит в суммарную константу скорости, а именно для реакции озона с этиленом было получено отношение констант скорости реакции 120:1 в пользу механизма Криге.

В нашей работе то же самое было проделано для бутена, где так же реакция протекает через механизм Криге, но немного меньшим преимуществом. Так же мы уточнили данные работы [5] применив к реакции озона с этиленом не только метод B3LYP, но и другие методы DFT и показали, что PBE0, B3PW91 так же годятся для расчетов данной системы. Так же мы применили многоконфигурационные методы следующим образом: сперва IRC расчет MCSCF(14,11)/6-31+G** критических точек вдоль координаты реакции, далее рассчитывали для уже полученных геометрий поправки MRMP2(14,11), см. рис. 1.

В расчетах использовали программы PCGAMESS(firefly), GAUSSIAN 03, MOLTRUN [6].

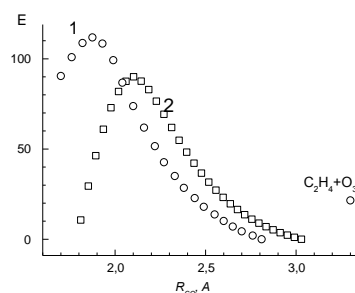


Рис.1. 1 – механизм Демура, 2 – механизм Криге.

Библиографический список

1. Johes S.H., Whittle E. // Intern. J. Chem. Kinetics. 1970. V. 2. № 6. P. 479.
2. Попов А.А. & Zaikov G.E. // J. Macromolec. Sci., Rev. Macromol. 1987/1988. V. 27. № 3/4. P. 343. P. 379.
3. Крисюк Б.Э., Попов А.А., Денисов Е.Т. // Высокомолекуляр. соединения А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1736.
4. Крисюк Б.Э., Черемисин В.В. // Высокомолекуляр. соединения А. 1992. Т. 34. № 11. С. 93.
5. Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Мамин Э. А., Попов А. А. // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 9. С. 20.
6. Ignatov S.K. Moltran v.2.5, Nizhny Novgorod, 2004. <http://ichem.unn.ru/tcg/Moltran.htm>