

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НА МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОЗОНА С МОНОХЛОРЕТИЛЕНОМ

¹Мамин Э. А., ²Крисюк Б. Э., ¹Майоров А. В., ¹Попов А. А.

¹Институт Биохимической Физики им. Эмануэля РАН, Москва

²Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка

Электронный адрес: Yeldar443@mail.ru

Реакция присоединения озона к двойной связи широко распространена, давно используется в технике, например для исследования состава каучуков. Эта реакция важна в экологии, в частности является эффективным каналом распада продуктов сгорания, сажи. Несмотря на это, до сих пор нет детального понимания механизма этой реакции. В литературе обсуждались разные механизмы протекания – согласованное присоединение (Криге) и несогласованное (Демур). Первичным продуктом является молозонид, он неустойчив и быстро распадается на спектр других продуктов, поэтому анализ механизма по продуктам реакции затруднен.

Цель данной работы исследовать влияние деформации двойной связи на реакцию озона с 1-хлорэтилене. Деформация последнего моделирует реакцию озона с циклоолефинами и фрагментами полимеров. Кроме того, деформация изменяет параметры переходных состояний (седловых точек), реагентов и может изменить соотношение каналов реакции. Для расчета выбраны многоконфигурационные методы с поправками 2-го порядка теории возмущений, а также гибридный метод функционала плотности. Использовали набор базисных функций 6-31+G**, программы GAUSSIAN-03, US GAMESS, PC GAMESS.

Деформируемая связь C=C в задачах на поиск минимума (в случае реагента C₂H₃Cl) и поиска седловой точки первого порядка фиксировалась. Последнее находили, используя геометрию состояний, находящихся до и после ПС на координате реакции. В найденных таким образом точках проводили расчет частот нормальных колебаний, и, с помощью программы *MOLTRAN*, энтальпию, энтропию. Все последующие данные, если это не оговорено, получены в базисе 6-31+G**.

При растяжении C=C связи энергия активации уменьшается для всех методов, чего и следовало ожидать т.к. растягивающая сила в этом случае действует вдоль координаты реакции.

Константа скорости растет с деформацией экспоненциально, такая зависимость вообще характерна для реакций с напряжением, независимо от порядка и механизма. Отношение скоростей реакции через ПС1 и ПС2 для этилена составляет примерно 100:1, для 1-хлорэтилена – примерно 1:2, поэтому в последнем случае можно в принципе наблюдать продукты ПС2.