

005002280

V.A.

Овчинников Василий Андреевич

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
НАПРЯЖЕННЫХ ОЛЕФИНОВ В РЕАКЦИИ
С ОЗОНОМ

02.00.04 – физическая химия

17 НОЯ 2011

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва-2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук,
Крисюк Борис Эдуардович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Разумовский Станислав Дмитриевич
доктор химических наук,
Игнатов Станислав Константинович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН

Защита диссертации состоится «30» ноября 2011 года в 13:30 часов на заседании диссертационного совета Д 002.039.01 при Учреждении Российской академии наук Институте биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН по адресу: 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

Автореферат разослан 28 октября 2011 г.

Учёный секретарь
Диссертационного совета Д 002.039.01,

кандидат химических наук



Л. И. Мазалецкая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Изучение влияния напряжений на уровне элементарного акта реакции озона с двойной связью олефинов является важной задачей физической химии, так как деформирование – это еще один путь влияния на скорость элементарных реакций наряду с температурой, катализом, влиянием заместителей. В связи с этим следует отметить, что прогресс в области компьютерной техники и квантово-химических методов расчета, за последние годы, делает возможным описание данной реакции на высоком уровне.

Впервые, влияние напряжений было отмечено более полувека назад при сравнении реакционной способности циклоолефинов с их линейными аналогами в реакциях окисления. В дальнейшем было установлено, что деформация реакционного центра действительно может, иногда на порядки, изменять реакционную способность различных соединений в различных реакциях. Особый интерес представляют реакции окисления каучуков и резин, для которых, как известно, существует понятие критической деформации (10-40%). В этой области деформаций, изделия из резины больше всего подвержены озонной деструкции. Эксперименты по влиянию напряжений в этом случае дают только количественную оценку, но на качественном уровне объяснить эффект критической деформации не представляется возможным. В таком случае просто необходимо изучение влияния деформаций на уровне элементарного акта реакции.

Существует и обратный путь, когда по характеристикам элементарных реакций можно будет прогнозировать влияние деформации на уровне макромолекул. В таком случае будет получен мощный аппарат для механохимии, позволяющий более обдуманно проводить эксперименты и трактовать результаты.

Другой не менее важный вопрос, который ставится в исследовании – это влияние напряжений на конкуренцию механизмов согласованного и несогласованного присоединения озона к $C=C$ связи. В случае, если деформация



влияет на механизм реакции, то силовым воздействием можно влиять на продукты реакции.

Цель работы

Целью данной работы являлось квантово-химическое исследование влияния деформации C=C связи и углеродного фрагмента, содержащего C=C связь, на кинетику первой стадии её (связи) реакции с озоном. В расчетах рассматривались два наиболее вероятных путей реакции: механизма согласованного (Криге) и несогласованного присоединения (ДеМура). Объектами исследования выбраны три простейших олефина: этилен, *цис*- и *транс*-бутен-2.

Научная новизна работы

Современными методами квантовой химии (B3LYP, QCISD, MCSCF, MRMP2) установлено, что растяжение C=C связи экспоненциально ускоряет реакции этилена, *цис*- и *транс*-бутена-2 с озоном, а растяжение углеродного остова в молекулах *цис*- и *транс*-бутена-2 реакцию с озоном экспоненциально тормозит. Показано, что деформация C=C связи и углеродного остова не приводит к заметному изменению соотношения каналов согласованного и несогласованного присоединения (чувствительности каналов $\alpha_1/\alpha_2 \approx 1$). Выполнены расчеты геометрии структур от исходных к переходным состояниям по обоим каналам реакции. Рассчитаны энергии активации, константы скорости. В соответствии с разработанным ранее представлением о влиянии напряжений на кинетику реакции рассчитаны параметры характеризующие чувствительность данной реакции к деформациям.

Практическая значимость

Практическая ценность результатов работы заключается в том, что они помогают глубже понять механизм влияния деформации на реакционную способность в любых реакциях и тем самым вносят вклад в формирование нового раздела кинетики – кинетики реакций напряженных структур. Рассчитанные параметры, характеризующие чувствительность реакции к деформациям, могут быть использованы при моделировании реакций озона с непердельными

деформированными углеводородами, в том случае если деформация обусловлена изменением валентных углов либо длины двойной связи. Растяжение углеродного остова молекулы *цис*-бутен-2 тормозит реакцию присоединения озона, что хорошо согласуется с фактом замедления прорастания трещин в каучуках и резинах при больших деформациях.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке задач, планировании и проведении квантово-химических расчетов, а также обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы в виде стендовых и устных докладов были представлены на следующих конференциях: XIX, XX, XXI симпозиумы “Современная химическая физика” (Туапсе, 2008, 2009, 2010), “Всероссийская конференция по математической и квантовой химии” (Уфа, 2008), “XVI, XVII и XVIII Всероссийская школа - симпозиум молодых ученых по химической кинетике” (Мос.обл., 2008, 2009, 2010), “III молодежная конференция ИОХ РАН” (Москва, 2009), XIII, IX, X Ежегодная молодежная конференция ИБХФ РАН-ВУЗЫ “Биохимическая Физика” (Москва, 2008, 2009, 2010), “VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. ИМЕТ РАН” (Москва, 2009), XVIII Международная конференция “Математика. Компьютер. Образование” (Пущно, 2011), 7-ая Всероссийская конференция “Молекулярное моделирование” (Москва, 2011), Всероссийская рабочая химическая конференция “Бутлеровское наследие-2011” (Казань, 2011).

Защищаемые положения

1. Результаты расчета кинетических параметров реакций этилена, *цис*- и *транс*-бутена-2 с озоном.
2. Данные о влиянии деформации C=C связи и углеродного остова молекулы на кинетику реакций этилена, *цис*- и *транс*- бутена-2 с озоном.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 25 печатных работ, в том числе 5 статей в отечественных журналах (3 статьи входят в перечень журналов, рекомендованных ВАК) и 20 публикаций тезисов в трудах научных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, результатов и их обсуждения и выводов. Материал работы изложен на 98 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков, 17 таблиц. Список литературы включает 94 наименования.

Список принятых сокращений

ПС1 – переходное состояние по механизму согласованного присоединения (механизму Криге)

ПС2 – переходное состояние по механизму несогласованного присоединения (механизму ДеМура)

E_a – энергия активации (учитывает энергию нулевых колебаний)

E_a^{el} – электронная энергия активации равная разности полных электронных энергий реагентов и ПС без учета энергии нулевых колебаний

MP2 – метод с поправками теории возмущений Меллера-Плессета 2-ого порядка

V3LYP – метод теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом Becke3LYP

MCSCF – метод многоконфигурационного взаимодействия

MRMP2 – многоконфигурационный метод с поправками теории возмущений. Используется в расчетах поправки энергии без оптимизации геометрической структуры

IRC – метод сканирования внутренней координаты пути реакции

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность за помощь при проведении исследований и их анализе Майорову Алексею Владимировичу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели работы, её научная новизна и практическая значимость.

Глава 1. Обзор литературы. В первой части главы представлен анализ литературных данных посвященных теоретическим и экспериментальным исследованиям озона и его реакций с некоторыми непредельными углеводородами и их производными (ацетилен, этилен, хлор- и фтор- замещенные этилена, бутен-2).

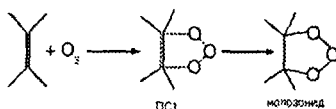


Рис.1 Механизм согласованного присоединения озона к $C=C$ связи.

В литературе описаны три вероятных пути реакции озона с двойной связью непредельных углеводородов, наиболее вероятны из которых: механизм согласованного присоединения (рис.1) с образованием симметричного переходного состояния (ПС1, механизм Криге), и механизм несогласованного присоединения (рис.2) с образованием несимметричного бирадикального переходного состояния (ПС2, механизм ДеМура) (рис.2). Третий путь – механизм прямого эпексидирования по данным литературы (Тюпало Н. Ф., 2000г.) представляется маловероятным.

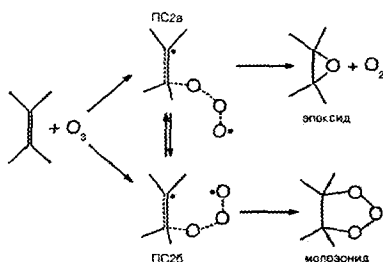


Рис.2 Механизм несогласованного присоединения озона к $C=C$ связи.

Вторая часть главы посвящена анализу литературных данных по влиянию напряжений на скорость химических реакций. На примере реакции отрыва атома водорода озоном, реакции разложения азодинитрилов, гидролиза полиамидов, реакции озона с C=C связью, получена характерная для этих и многих других типов реакций зависимость константы скорости от напряжения:

$$\ln(k/k_0) = \alpha\sigma / RT \quad (1),$$

где коэффициент α зависит от природы реакции, наличия катализаторов, структуры материала и определяет чувствительность процесса к деформации.

Из литературных данных так же известен подход, позволяющий связать изменение энергии активации ΔE_a в рассмотренных реакциях с силой f , действующей на реакционный центр в том случае, если деформация реакционного центра от исходных реагентов до ПС описывается законом Гука.

$$\Delta E_a = -f(L^* - L_0) - f^2(1/D^* - 1/D_0)/4 \quad (2),$$

где L и D – длина и жесткость молекулы, индексы “0” и “*” относятся соответственно к исходному и переходному состояниям.

Глава 2. Методическая часть. Во второй главе рассмотрены вопросы выбора квантово-химических методов расчета, позволяющих на одном уровне расчета сравнивать два механизма реакции озона с двойной связью непредельных углеводородов (QCISD, CCSD, B3LYP, MRMP2). Перечислены программы с помощью которых выполнялись расчеты оптимизации геометрии (Gaussian-03, Gamess US, Firefly) и оценки термодинамических функций (Moltran). Описана методика расчета деформаций методом MRMP2.

Значения констант скорости рассчитывались по теории переходного состояния с использованием полученных значений термодинамических функций:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{P_A} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

где P_A – стандартное давление, равное 101325 Па; $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger — энтальпия и энтропия активации.

Глава 3. Результаты и их обсуждение. Глава состоит из нескольких

разделов.

В первом разделе исследовалась скорость реакции этилена, *цис*- и *транс*-бутена-2 с озоном.

На рис.3 приведены структуры ПС1 и ПС2 для реакции *цис*-бутена-2 с озоном, оптимизированные на синглетной поверхности в приближении MCSCF/6-31+G**, в активном пространстве (14,11). Расчеты на всех уровнях дают схожие структуры ПС для обоих механизмов реакции. Аналогичные ПС были получены для реакций этилена и *транс*-бутена-2 с озоном. Для данных механизмов реакции возможны иные структуры ПС, однако они являются энергетически менее выгодными и поэтому в расчете не учитывались.

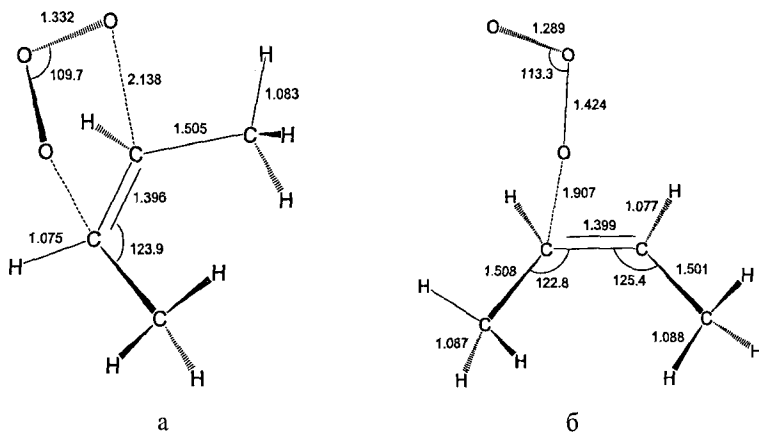


Рис.3 Структура ПС реакции озона с *цис*-бутеном-2 по механизму Криге (а) и ДеМура (б). Значения R_{CO} и R_{CC} приведены для расчета MCSCF/6-31+G**.

Полученные геометрии ПС использовались в качестве исходных при IRC расчете пути реакции. На рис.4а для примера (для других методов и иных ПС результаты качественно аналогичные) приведены результаты сканирования координаты пути реакции согласованного и несогласованного присоединения озона к *цис*-бутену-2. Видно, что кривые не имеют разрывов, что говорит об отсутствии вторгшихся состояний и иных расчетных артефактов. Расчет пути

реакции методом MRMP2 производили поточно, выполняя расчет энергии MRMP2 для геометрий реагентов вдоль пути реакции, рассчитанных методом MCSCF (рис.4б).

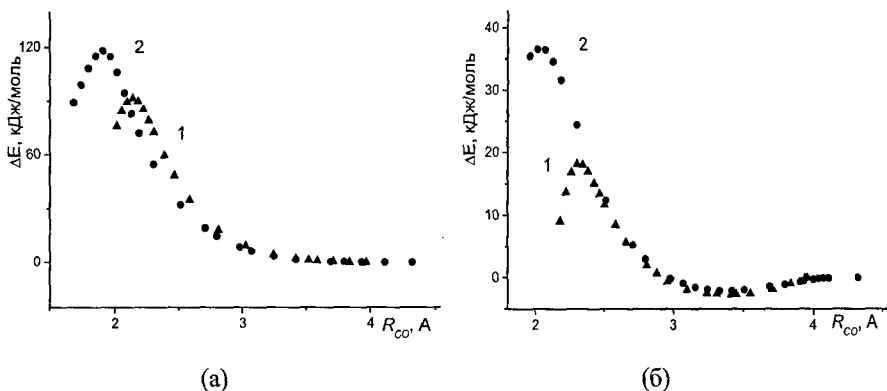


Рис.4. Изменение относительной энергии реагентов «цис-бутен-2+озон» ΔE (кДж/моль) при сканировании координаты пути реакции через ПС1, (1) и ПС2, (2). Расчет методом MCSCF(14,11)/6-31+G** (а) и MRMP2(14,11)/6-31+G** (б).

Из рисунков 4 (а, б) видно, что при учете динамической корреляции методом MRMP2(14,11), ПС смещается в сторону больших значений R_{CO} , а значение электронной энергии активации уменьшается. В области значений $R_{CO} \approx 4 \text{ \AA}$ энергия системы выходит на плато, что соответствует энергии слабо взаимодействующих реагентов.

Полученное таким образом ПС не является истинным для MRMP2 расчета, а частотный анализ, выполненный методом MCSCF, показывает наличие нескольких мнимых частот. Чтобы избежать на данном этапе серьезных ошибок в расчете константы скорости, термодинамические функции в методе MRMP2 рассчитывались из частот нормальных колебаний, рассчитанных для истинных ПС в MCSCF расчете. Таким образом, мы недооцениваем расстояние между реагентами в расчете термодинамических функций, однако данный факт несколько компенсируется переоценкой длины C=C связи, которая для двух ПС отличается на $0,04 \text{ \AA}$.

В табл.1 приведены значения кинетических параметров, рассчитанных для реакций этилена и бутена-2 с озоном методом MRMP2. Данный метод лучше всего подходит для описания исследуемых механизмов реакции.

Табл.1 Кинетические параметры реакции этилена и бутена-2 с озоном (k и A – в л/(моль·с), E_a – в кДж/моль). Расчет MRMP2 в активном пространстве (n,m).

Реагент	(n,m)	Базис	Реакция через ПС1			Реакция через ПС2			$k1/k2$
			E_a	$k1$	$A \cdot 10^{-5}$	E_a	$k2$	$A \cdot 10^{-6}$	
этилен	(10,9)	6-31+G**	27,1	$2,13 \cdot 10^0$	1,20	56,7	$1,22 \cdot 10^{-4}$	1,08	$1,75 \cdot 10^4$
	(14,11)	6-31+G**	28,7	$1,70 \cdot 10^0$	1,85	53,1	$7,51 \cdot 10^{-4}$	1,50	$2,26 \cdot 10^3$
	(14,11)	aug-cc-pVDZ	21,5	$2,01 \cdot 10^1$	1,17	50,3	$3,25 \cdot 10^{-3}$	2,12	$6,18 \cdot 10^3$
		Эксперимент	20,0	$1,00 \cdot 10^3$					
цис-бутен-2	(10,9)	6-31+G**	18,9	$8,84 \cdot 10^1$	1,78	44,7	$3,10 \cdot 10^{-2}$	2,12	$2,85 \cdot 10^3$
	(14,11)	6-31+G**	21,2	$3,80 \cdot 10^1$	1,98	37,3	$7,20 \cdot 10^{-1}$	2,48	$5,27 \cdot 10^1$
	(14,11)	aug-cc-pVDZ	13,8	$1,01 \cdot 10^3$	1,98	27,3	$4,07 \cdot 10^1$	2,48	$2,47 \cdot 10^1$
транс-бутен-2	(10,9)	6-31+G**	22,4	$3,39 \cdot 10^1$	2,88	40,4	$2,09 \cdot 10^{-1}$	2,48	$1,62 \cdot 10^2$
	(14,11)	6-31+G**	24,8	$1,22 \cdot 10^1$	2,71	44,9	$3,86 \cdot 10^{-2}$	2,88	$3,17 \cdot 10^2$
	(14,11)	aug-cc-pVDZ	17,6	$2,24 \cdot 10^2$	2,71	37,0	$9,30 \cdot 10^{-1}$	2,88	$2,40 \cdot 10^2$
		Эксперимент	10,0	$1,00 \cdot 10^5$					

Анализ результатов расчета реакций этилена и бутена-2 с озоном позволяет заключить, что для данной задачи активного пространства (10,9) недостаточно, гораздо лучше воспроизводят путь реакции данные с пространством (14,11). Следует обратить внимание на то, что расчеты в таком активном пространстве дают адекватные результаты (табл.1), но при использовании базисного набора 6-31+G** значение электронной энергии активации получается несколько завышенным. Лучше соответствует эксперименту расчет в базисе aug-cc-pVDZ. В этом случае соотношение каналов реакции также не противоречит предварительным оценкам.

Результаты расчетов в однопредельном приближении *ab initio* методами MP2, QCISD, CCSD и DFT методом B3LYP так же подтверждают существование двух механизмов реакции этилена и бутена-2 с озоном и не противоречат расчетам в многоконфигурационном приближении.

Таким образом, выполненные расчеты подтвердили данные о том, что реакция озона с этиленом и бутеном-2 может протекать по двум механизмам – согласованного и несогласованного присоединения, причем механизм Криге в данных реакциях является основным. Оба механизма на одном уровне расчета можно описать методами B3LYP, MRMP2, QCISD, CCSD, однако последний является ресурсоемким и малоприменимым для молекул сложнее этилена.

Во втором разделе исследовалась деформация исходных и свободных реагентов.

В случае реакции этилена с озоном, для однозначной трактовки результатов исследования по влиянию деформации на кинетику реакции, достаточно ограничиться расчетами в однодетерминантном приближении, методами B3LYP и QCISD, причем в расчетах данными методами должна использоваться волновая функция неограниченного вида Ψ_{UKS} . В случае же реакции бутена-2 с озоном однодетерминантного приближения недостаточно, поэтому наряду с методом B3LYP расчеты выполнялись методом MRMP2.

В работе за исходные реагенты принимаются реагенты, удаленные друг от друга по координате пути реакции на расстояние $R_{CO} \approx 4 \text{ \AA}$, таким образом в расчетах решается проблема размерной несогласованности методов, суть которой состоит в том, что рассчитанная энергия удаленных на расстояние $R_{CO} \approx 4 \text{ \AA}$ реагентов и сумма энергий свободных реагентов не совпадают. На рис.5 приведены характерные зависимости (для других исходных и свободных реагентов результаты качественно аналогичные) изменения относительной электронной энергии исходных реагентов “*цис*-бутен-2 + озон” и свободной молекулы *цис*-бутен-2 от удлинения ε двойной связи.

Из рис.5 видно, что данные хорошо аппроксимируются параболической зависимостью, из чего можно сделать вывод, что деформация C=C связи для исходных и свободных реагентов подчиняется закону упругих деформаций (закон Гука). Тот факт, что зависимости 1 и 2 описываются одной параболой, говорит о

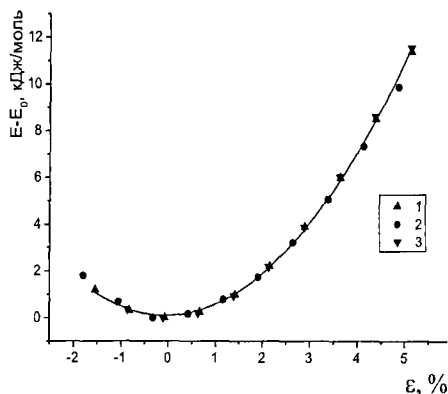


Рис.5. Значения относительной электронной энергии исходных реагентов “*цис*-бутен-2+озон”, рассчитанные методом $MRMP2(14,11)$ (1), и *цис*-бутена-2, рассчитанные методами $MRMP2(14,11)$ (2) и $V3LYP$ (3) от удлинения $C=C$ связи. Расчет в базе $6-31+G^{**}$.

том, что исходные реагенты слабо взаимодействуют, так как их жесткость (коэффициент при квадратичном члене) не отличается от жесткости свободной молекулы *цис*-бутена-2. Из рис.5 так же следует, что разные методы (кривые 2 и 3) одинаково описывают деформацию свободных, а следовательно и исходных реагентов.

Минимумы энергий E_0 , рассчитанные для данных зависимостей, с точностью 0,5 кДж/моль совпадают с энергиями соответствующих недеформированных исходных реагентов.

Деформация углеродного фрагмента производилась в молекулах *цис*- и *транс*-бутена-2, изменением длины углеродного остова. Полученные результаты качественно не отличаются от результатов описанных выше. Характерные значения жесткости D_0 и длины L_0 исходных реагентов для двух типов деформаций обсуждаются в седьмом разделе.

В третьем разделе исследовалась деформация ПС.

На рисунках, представленных ниже, приведены зависимости изменения относительной электронной энергии ПС1 и ПС2 для реакции *цис*- и *транс*-бутена-2 с озоном в зависимости от удлинения $C=C$ связи (рис.6) и углеродного остова в молекуле бутен-2 (рис.7).

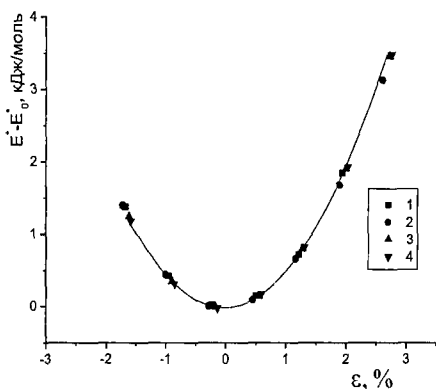


Рис.6

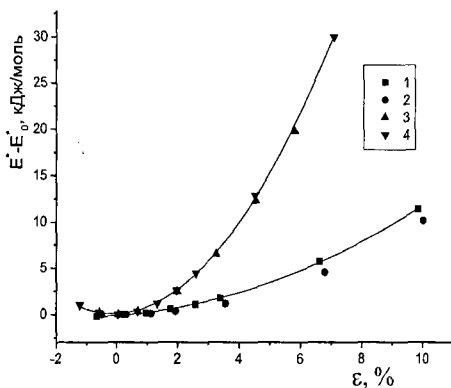


Рис.7

Рис.6 Зависимости относительной электронной энергии ПС от удлинения $C=C$ связи в реакции *цис*-(1, 2) и *транс*-бутена-2 (3, 4) с озоном по механизму Криге (1, 3) и ДеМура (2, 4), рассчитанные методом MRMP2(14,11) в базе 6-31+G**.

Рис.7 Зависимости относительной электронной энергии ПС от удлинения углеродного остова в реакции *цис*-(1, 2) и *транс*-бутена-2 (3, 4) с озоном по механизму Криге (1, 3) и ДеМура (2, 4), рассчитанные методом MRMP2(14,11) в базе 6-31+G**.

Значения относительной электронной энергии от удлинения (рис.6) описываются одной параболой, с близкими значениями параметров D^* и L^* . Данный факт, видимо, связан с отсутствием учета нединамической корреляции в MRMP2 расчетах. В общем случае предполагается, что механизмы Криге и ДеМура оптимизируются с несколько отличающимися значениями L^* (см. расчет V3LYP в табл.2).

Рассчитанные значения энергии ПС и L^* при нулевой деформации ($\epsilon=0$) в однодетерминантном приближении (QCISD, V3LYP для этилена и V3LYP для бутена-2) с точностью 0,5 кдж/моль и 0,005Å совпадают с энергией и длиной $C=C$ связи соответствующего недеформированного ПС. При сравнении результатов расчета методом MRMP2 оказалось, что значения энергии ПС и L^* не совпадают. Объясняется это с отсутствием оптимизации геометрии в методе MRMP2, поэтому

при расчете недеформированного ПС не был учтен сдвиг энергии по координате L^* . Учет данного сдвига необходим и приводит к более точному расчету константы скорости реакции недеформированных реагентов (см. раздел 6).

Жесткости ПС в случае деформации углеродного остова в молекулах *цис*- и *транс*-бутена-2 (рис.7) отличаются незначительно для реакции одного реагента (кривые 1 и 2 или 3 и 4). Рассчитанные значения энергии (E_0^*) ПС и L^* при нулевой деформации ($\varepsilon=0$) для всех методов с точностью 0,5 кДж/моль и 0,005Å совпадают с энергией и длиной углеродного остова в соответствующем недеформированном ПС. Данный факт подтверждает предположение о том, что в расчете ПС методом MRMP2 достаточно учесть сдвиг ПС, рассчитанного методом MCSCF, по двум координатам: L^* и R_{CO} .

Отметим, что деформация ПС во всех рассмотренных случаях подчиняется закону упругих деформаций (закон Гука), поэтому для исследуемых реакций применим подход (2) описанный выше.

В четвертом разделе исследовалось изменение электронной энергии активации при деформации.

Значение электронной энергии активации E_a^{el} отличается от истинной энергии активации E_a на величину энергии нулевых колебаний, которая меняется слабо от деформации и поэтому в данном разделе не учитывалась.

На рисунках ниже приведены характерные зависимости электронной энергии активации от удлинения С=C связи (рис.8) и углеродного остова в молекуле бутен-2 (рис.9).

Из рис.8 видно, что электронная энергия активации во всех случаях убывает при удлинении С=C связи, поэтому деформация двойной связи должна ускорять реакцию присоединения озона. Падение электронной энергии активации линейно во всем исследуемом диапазоне деформаций, что говорит о преобладании

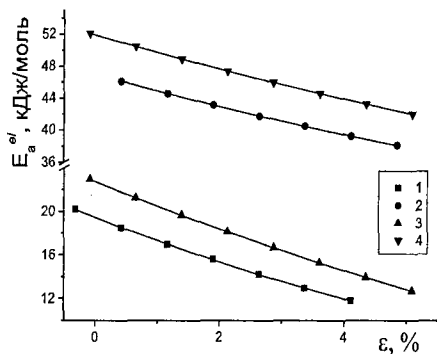


Рис.8

Рис.8 Зависимости электронной энергии активации от удлинения $C=C$ связи, в реакциях цис- (1, 2) и транс-бутена-2 (3, 4) с озоном по механизму Криге (1, 3) и механизму ДеМура (2, 4). Расчет методом MRMP2(14,11) в базе 6-31+G**.

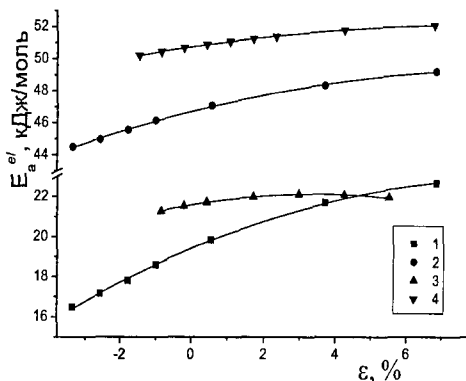


Рис.9

Рис.9 Зависимости электронной энергии активации от удлинения углеродного остова в реакциях цис- (1, 2) и транс-бутена-2 (3, 4) с озоном по механизму Криге (1, 3) и механизму ДеМура (2, 4). Расчет методом MRMP2(14,11) в базе 6-31+G**.

линейного члена в зависимости энергии активации (2),

$$E_a \sim -f(L^* - L_0) ,$$

то есть, для данных систем можно ограничиться членом первого порядка для описания энергии активации. Это справедливо как для реакций бутена-2, так и этилена с озоном рассчитанных методами B3LYP, QCISD и MRMP2.

В случае деформации углеродного остова в молекуле бутен-2 электронная энергия активации возрастает (рис.9), следовательно реакция должна тормозиться. Рост электронной энергии активации при удлинении замедляется, что указывает на наличие квадратичного члена в формуле разложения энергии активации по степеням силы (2).

В пятом разделе вычислялись константы скорости реакций деформированных реагентов.

На рис. 10 приведена зависимость логарифма константы скорости от удлинения $C=C$ связи в реакции *цис*-бутена-2 с озоном по двум механизмам.

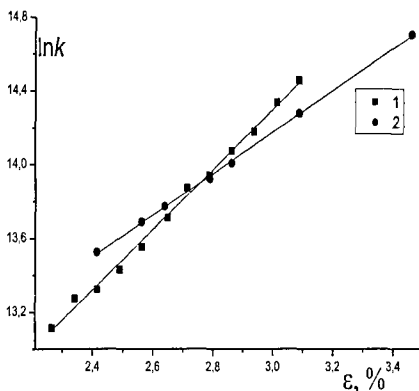


Рис.10 Зависимость логарифма константы скорости от удлинения $C=C$ связи, рассчитанные для реакций *цис*-бутена-2 с озоном по механизму Криге (1) и механизму ДеМура (2) методом ВЗЛР в базе $6-31+G^{**}$.

На рис. 10 видно, что прямые, описывающие зависимости реакции по механизму Криге и механизму ДеМура, пересекаются, что может свидетельствовать о возможной конкуренции двух механизмов реакции. Однако это ошибочное суждение, объясняется оно тем, что метод ВЗЛР сильно завышает значения константы скорости по механизму несогласованного присоединения, что проявлялось в схожих по порядку константах скорости в реакциях недеформированных реагентов.

На рис.11, 12 приведены зависимости логарифма константы скорости реакции бутена-2 с озоном от удлинения $C=C$ связи и углеродного остова в молекулах *цис*- и *транс*-бутен-2. Из рисунков видно, что для реакции одного реагента (кривые 1 и 3 или 2 и 4) зависимости практически параллельны, что говорит об отсутствии влияния деформации на конкуренцию механизмов реакции. Отметим так же отличительную особенность двух типов деформаций – они по разному влияют на кинетику реакции: деформация $C=C$ связи её ускоряет (рис.11), а деформация углеродного остова молекулы бутен-2 – тормозит (рис.12).

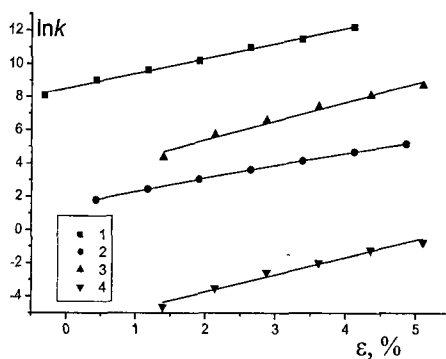


Рис. 11

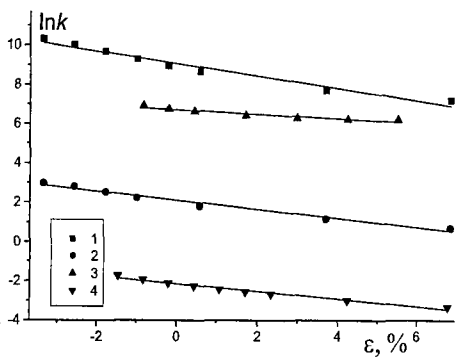


Рис. 12

Рис.11 Зависимости логарифма константы скорости от удлинения $C=C$ связи в реакциях *цис*- (1, 2) и *транс*-бутена-2 (3, 4) с озоном по механизму Криге (1, 3) и механизму ДеМура (2, 4). Расчет методом MRMP2(14,11) в базе 6-31+G**.

Рис.12 Зависимости логарифма константы скорости от удлинения углеродного остова в реакциях *цис*- (1, 2) и *транс*-бутена-2 (3, 4) с озоном по механизму Криге (1, 3) и механизму ДеМура (2, 4). Расчет методом MRMP2(14,11) в базе 6-31+G**.

Во всех расчетах, полученные зависимости $\ln k(\epsilon)$ хорошо аппроксимируются прямой в исследованном диапазоне деформаций, то есть для исследуемых систем справедлива формула (1).

В шестом разделе уточнялись значения константы скорости реакции *цис*- и *транс*-бутена-2 с озоном.

В предыдущих разделах отмечалось, что расчет электронной энергии ПС методом MRMP2 без учета сдвига ПС по координате реакции (увеличение L^*), приводит к переоценке энергии ПС. Расчет термодинамических функций в первом разделе выполнялся для истинных ПС из MCSCF расчета, что также снижает точность расчета константы скорости. Рассчитанные в данном разделе константы скорости с учетом поправок получаются в 2-4 раза больше, тем самым приближаясь к экспериментальному значению. Энергия активации с учетом

поправки лучше соответствует экспериментальным данным из литературных источников. Отношение констант скоростей по двум механизмам реакции равно 10^2-10^3 .

В седьмом разделе исследовалось влияние типа деформации на кинетику реакций.

В табл.3 приведены параметры исходных и переходных состояний для исследованных реакций. Видно, что значение параметра ($L^* - L_0$) положительное в случае деформации C=C связи в молекуле бутена-2, а при деформации углеродного остова в молекуле бутен-2 – отрицательное. Поэтому, согласно разработанному ранее подходу, деформация двойной связи реакцию должна ускорять, а деформация углеродного остова – тормозить. В случае реакции этилена с озоном так же происходит увеличение расстояния между атомами углерода в ПС, поэтому деформация двойной связи реакцию должна ускорять.

Табл.2 Значения жесткости D (Хартри/Å²) и равновесной длины L (Å) для реагентов и переходных состояний (ПС) реакции с озоном.

Реагент	Метод/базис	Исходная молекула		ПС1/ПС2		$L^* - L_0$	$L^* - L_0$
		L_0	D_0	L^*	D^*	(ПС1)	(ПС2)
Деформация C=C связи							
этилен	V3LYP/6-31+G**	1,334	1,102	1,364/1,380	1,419/1,049	0,030	0,046
	QCISD/6-311+G**	1,341	1,077	1,376/1,382	1,077/0,988	0,036	0,042
цис-бутен-2	V3LYP/6-31+G**	1,341	1,040	1,374/1,392	1,290/1,049	0,033	0,050
	V3LYP/6-311+G**	1,336	1,025	1,374/1,390	1,243/1,043	0,038	0,054
	MRMP2/6-31+G**	1,354	0,878	1,383/1,384	0,973/0,918	0,029	0,030
транс-бутен-2	V3LYP/6-31+G**	1,338	1,033	1,374/1,390	1,043/1,026	0,036	0,052
	V3LYP/6-311+G**	1,333	1,016	1,373/1,389	1,104/1,035	0,040	0,055
	MRMP2/6-31+G**	1,351	0,830	1,382/1,382	0,933/0,917	0,031	0,031
Деформация углеродного остова							
цис-бутен-2	V3LYP/6-31+G**	3,174	0,054	3,091/3,136	0,039/0,041	-0,083	-0,038
	MRMP2/6-31+G**	3,182	0,054	3,095/3,090	0,038/0,042	-0,087	-0,092
транс-бутен-2	V3LYP/6-31+G**	3,935	0,159	3,924/3,923	0,149/0,146	-0,011	-0,012
	MRMP2/6-31+G**	3,933	0,149	3,922/3,923	0,140/0,144	-0,011	-0,010

Эти выводы подтверждаются выполненным нами расчетом соответствующих констант скорости k в пятом разделе. Там же отмечалось, что для обоих типов деформаций, зависимости логарифма константы скорости от деформации практически линейны в диапазоне нескольких процентов деформации. В координатах $\ln k(\varepsilon)$ эти зависимости имеют вид:

$$\ln(k) = \alpha\varepsilon + \beta$$

где β - постоянная, равная логарифму константы скорости при нулевой деформации ($\varepsilon = 0$), а параметр α определяет чувствительность реакции к деформации. Если пренебречь зависимостью энтропии активации от удлинения ε , то можно сделать вывод, что α пропорционален $(L^* - L_0)$. Значения параметра α для всех реагентов, полученные на различных уровнях расчета, приведены в табл.3. В таблице видно, что значение α слабо зависит от механизма реакции (через ПС1 или ПС2) и практически не зависит от базиса. Следует отметить, что в случае деформации углеродного остова чувствительность к деформации α заметно (примерно в 3-5 раз) ниже, чем в случае деформации C=C связи.

Табл.3 Значение параметра α для двух механизмов реакции.

Реагент	Метод/базис	Величина α для		Отношение $\alpha_{\text{ПС1}}/\alpha_{\text{ПС2}}$
		ПС1	ПС2	
деформация C=C связи				
этилен	V3LYP/6-31+G**	0,94	0,59	1,60
	QCISD/6-311+G**	0,64	0,80	0,81
цис- бутен-2	V3LYP/6-31+G**	1,63	1,16	1,40
	V3LYP/6-311+G**	1,53	1,25	1,23
	MRMP2/6-31+G**	0,60	0,55	1,08
транс- бутен-2	V3LYP/6-31+G**	1,20	1,18	1,02
	V3LYP/6-311+G**	1,20	1,33	0,91
	MRMP2/6-31+G**	0,77	0,72	1,06
деформация углеродного остова				
цис- бутен-2	V3LYP/6-31+G**	-0,23	-0,11	2,09
	MRMP2/6-31+G**	-0,39	-0,27	1,46
транс- бутен-2	V3LYP/6-31+G**	-0,22	-0,20	1,10
	MRMP2/6-31+G**	-0,28	-0,24	1,20

Из полученных результатов следует, что растяжение C=C связи ускоряет реакцию, а растяжение углеродного остова в молекуле бутен-2 – тормозит. Чтобы понять природу этих эффектов рассмотрим, как деформация реакционного центра влияет на скорость реакции. Образование переходного состояния изменяет геометрию реакционного центра. Если при этом некоторое расстояние увеличивается, то растяжение этой координаты в исходном реакционном центре сближает структуру исходного и переходного состояний. В результате реакция ускоряется. Иначе говоря, если внешняя сила действует вдоль той координаты, которая при образовании ПС увеличивается, то эта сила совершает работу по изменению данной координаты, энергия активации при этом уменьшается на величину такой работы. И наоборот, если какая-то координата при образовании ПС уменьшается, то растяжение вдоль этой координаты будет реакцию тормозить. Более подробно эти эффекты были рассмотрены ранее, сейчас же отметим следующее. Длина двойной связи при образовании ПС в реакции по обоим каналам увеличивается ($L^* - L_0 > 0$) и в соответствии с приведенными выше рассуждениями ее растяжение реакцию действительно ускоряет. Расстояние же между крайними атомами C в бутене при образовании ПС уменьшается ($L^* - L_0 < 0$), здесь растяжение действует в противоположном реакции направлении и, соответственно, реакцию тормозит.

Таким образом, выполненные в данной работе расчеты показали, что деформация реакционного центра, содержащего двойную C=C связь, влияет на реакционную способность последней в реакции присоединения озона. Это влияние не зависит от того, какой из конкурирующих каналов реакции (согласованное или несогласованное присоединение) преобладает в данном конкретном случае: константа скорости реакции по обоим каналам зависит от деформации подобным образом. При растяжении C=C связи константа скорости с ростом деформации экспоненциально увеличивается, а при растяжении углеродного остова в молекуле бутен-2 уменьшается.

ВЫВОДЫ

1. Деформация растяжения C=C связи приводит к ускорению реакций этилена, *цис*- и *транс*-бутена-2 с озоном, как по механизму согласованного (Криге), так и по механизму несогласованного (ДеМура) присоединения, в исследованном диапазоне деформаций (до 5%).
2. Деформация растяжения углеродного остова в молекулах *цис*- и *транс*-бутен-2 тормозит реакцию с озоном по механизмам согласованного и несогласованного присоединения, в исследованном диапазоне деформаций (до 7%). В случае *цис*-бутена-2 этим можно объяснить замедление трещинообразования в каучуках и резинах при больших деформациях.
3. Деформация C=C связи и углеродного остова не приводит к заметному изменению соотношения каналов согласованного и несогласованного присоединения (чувствительности каналов $\alpha_1/\alpha_2 \approx 1$).
4. Разработана методика, позволяющая исследовать влияние деформации на кинетику присоединения озона к C=C связи с помощью многоконфигурационных методов расчета.
5. Показано, что квантово-химический метод MRMP2 в активном пространстве (14,11) лучше всего подходит для описания реакций этилена и бутена-2 с озоном по обоим каналам реакции. Константы скорости реакции этилена и бутена-2 с озоном согласуются с экспериментальными данными.
6. Показано, что механизм согласованного присоединения является основным в реакциях этилена, *цис*- и *транс*- бутена-2 с озоном. Отношение констант скорости реакции по механизму Криге и ДеМура составляет от 10^2 до 10^4 (Расчет на уровне MRMP2(14,11)/aug-cc-pVDZ).
7. Зависимость реакционной способности C=C связи от деформации, согласуется с разработанными ранее представлениями о влиянии деформации на кинетику реакции и объясняется тем, что растяжение двойной связи приближает структуру исходного реагента к структуре ПС, а растяжение углеродного остова в молекуле бутен-2 структуру исходного реагента от структуры ПС удаляет.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Овчинников В.А., Попов А.А. Влияние деформации на реакционную способность связи С=С в реакции с озоном. Химическая Физика, 2010, том 29, № 10, с.18-25.
2. Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Овчинников В.А., Попов А.А. Квантово-химическое моделирование маршрута реакции бутена-2 с озоном. Бутлеровские сообщения, 2011, том 28, №17, с.11-16.
3. Овчинников В.А., Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Мамин Э.А., Попов А.А. Влияние заместителей при двойной С=С связи на механизм присоединения озона. Бутлеровские сообщения, 2011, том 25, №5, с.45-51.
4. Овчинников В.А. Влияние напряжений на конкуренцию механизмов Криге и ДеМура присоединения озона к *цис*- и *транс*-бутену, VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Сборник статей, ИМЕТ РАН, 2009 г., стр. 382-385.
5. Овчинников В.А., Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Попов А.А. Влияние деформации двойной С=С связи на реакционную способность бутена в реакции с озоном. III Молодежная конференция ИОХ РАН, 2009 г., стр. 47-48.
6. Овчинников В.А., Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Попов А.А. Исследование квантово-химическими методами расчета влияния деформации двойной С=С связи на ее реакционную способность по отношению к озону. IX ежегодная международная молодежная конференция ИБХФ РАН-ВУЗЫ "Биохимическая физика", 2009 г., стр. 187-191.
7. Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Овчинников В.А., Попов А.А. Изменение кинетики реакции олефинов с озоном под действием напряжений. II Всероссийская научно-техническая конференция «Каучук и резина - 2010», стр. 40-41.
8. Майоров А.В., Мамин Э.А., Овчинников В.А., Крисюк Б.Э., Попов А.А. Изучение начальной стадии озонлиза этилена, напряженного *n*-бутена и монохлор-

этилена многоконфигурационными методами. XXII симпозиум «Современная химическая физика», 2010 г., стр. 206-207.

9. Овчинников В.А., Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Попов А.А. Квантово-химический расчет многоконфигурационными методами константы скорости озонлиза деформированного и недеформированного *цис*- и *транс*-бутена-2. 7-ая Всероссийская конференция. Молекулярное моделирование. 2011г. стр.32.
10. Овчинников В.А., Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Попов А.А. Расчет многоконфигурационными методами реакции озонлиза деформированного и недеформированного *цис*- и *транс*-бутена-2. Сборник тезисов докладов на Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики», 2011 г., стр. 103.

Подписано в печать 25 октября 2011 г.

Объем 1,2 п.л.

Тираж 200 экз.

Заказ № 457

Отпечатано в Центре оперативной полиграфии

ООО «Ол Би Принт»

Москва, Ленинский пр-т, д.37