

Кинетика и механизм присоединения озона к 1,3-бутадиену по данным квантово-химических расчетов

© Вязовая^{1*} Анастасия Александровна, Крисяк^{2,3*} Борис Эдуардович,
Майоров^{1,4*} Алексей Владимирович и Попов^{1,3} Анатолий Анатолиевич

¹ Лаборатория физико-химии композиций синтетических и природных полимеров.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. Ул. Косыгина, 4. г. Москва, 119334. Россия.

² Лаборатория кинетики термических превращений. Институт проблем химической физики РАН. пр-т Академика Семенова, 1. г. Черноголовка, 142432. Московская область.

Российская Федерация. Тел.: (905) 503-69-33. E-mail: bkris@mail.ru

³ Кафедра химии и физики. Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова.

Стремянный пер., 36. г. Москва, 117997. Российская Федерация.

⁴ Biomolecular Measurement Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA.

Phone: +7 (301) 975-40-12. E-mail: hruk78@gmail.com, alexey.mayorov@nist.gov

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантово-химический расчет, озон, бутадиен, энергия активации, константа скорости.

Аннотация

Механизм начальной стадии озонирования 1,3-бутадиена в транс-конфигурации был изучен с помощью метода теории функционала плотности (DFT) B3LYP, дважды гибридного метода B2PLYP на основе DFT и приближения MP2 и метода связанных кластеров CCSD. Было изучено два возможных озонирования бутадиена: согласованное 1,3-циклоприсоединение, которое приводит к образованию первичного озонида (механизм Криге); и ступенчатый механизм присоединения озона через бирадикальное переходное состояние (механизм Демура). Были получены: предварительная геометрия промежуточных комплексов и переходных состояний, энергия элементарных стадий и активационного барьера. Геометрические структуры стационарных состояний, определяющих константу скорости реакции, были полностью оптимизированы с применением упомянутых методов в базисе aug-cc-pVDZ. Были посчитаны константы скорости реакции по обоим каналам. Степень конкуренции составила приблизительно 1:6 в пользу механизма Криге. Согласно B2PLYP/aug-cc-pvdz суммарная (с учетом обоих каналов реакции) константа скорости составила $3664 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как расчет CCSD/aug-cc-pvdz дал $2848 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Эти результаты согласуются с данными эксперимента ($k = 3 \cdot 10^3$) и предыдущими результатами расчетов.