

**ОПИСАНИЕ РАЗЛИЧНЫМИ
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ ПЕРВИЧНОЙ СТАДИИ
ОЗОНОЛИЗА ЭТИЛЕНА И
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

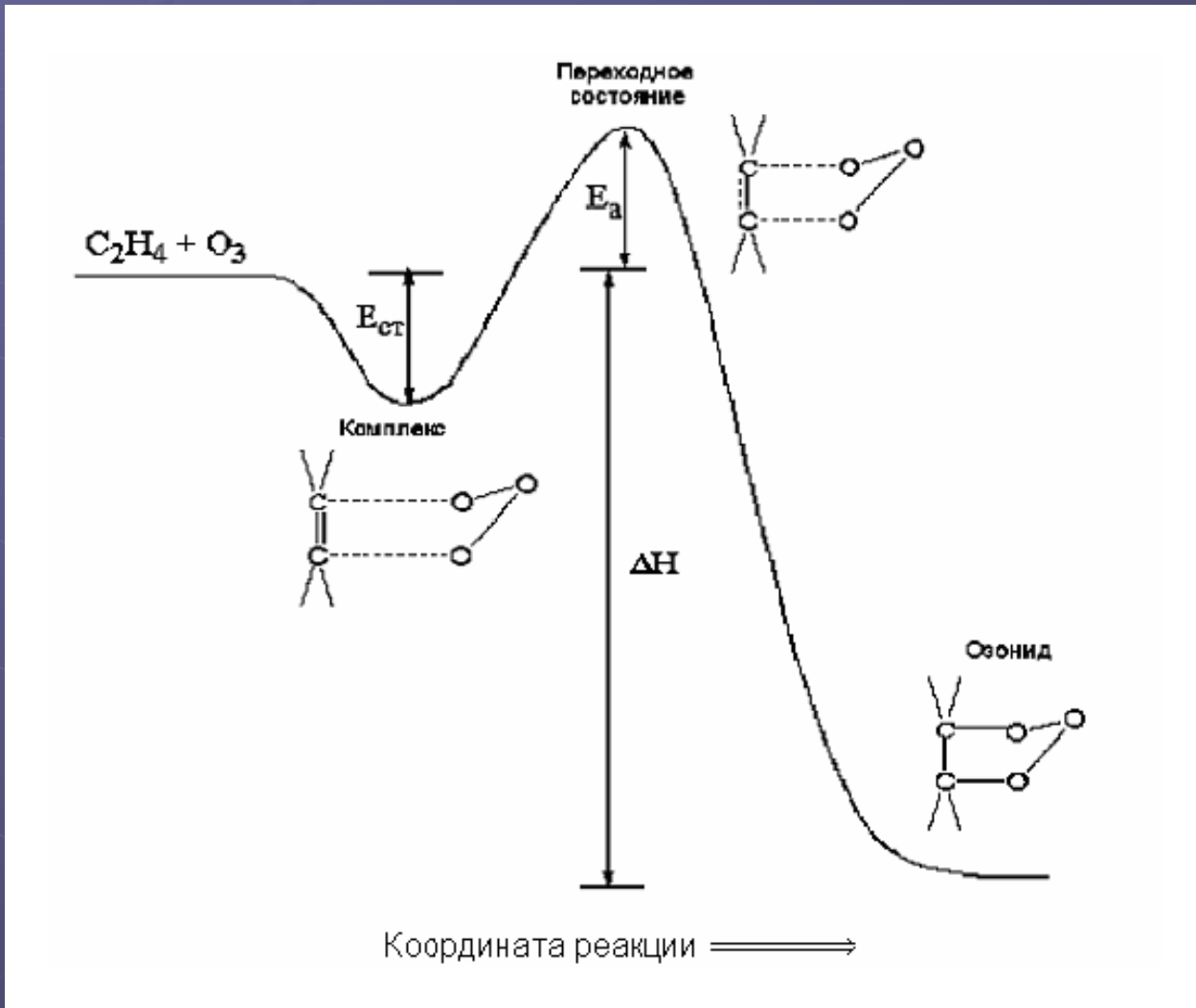
Б.Э. Крисюк, А.В. Майоров, А.А. Попов

Москва 2011

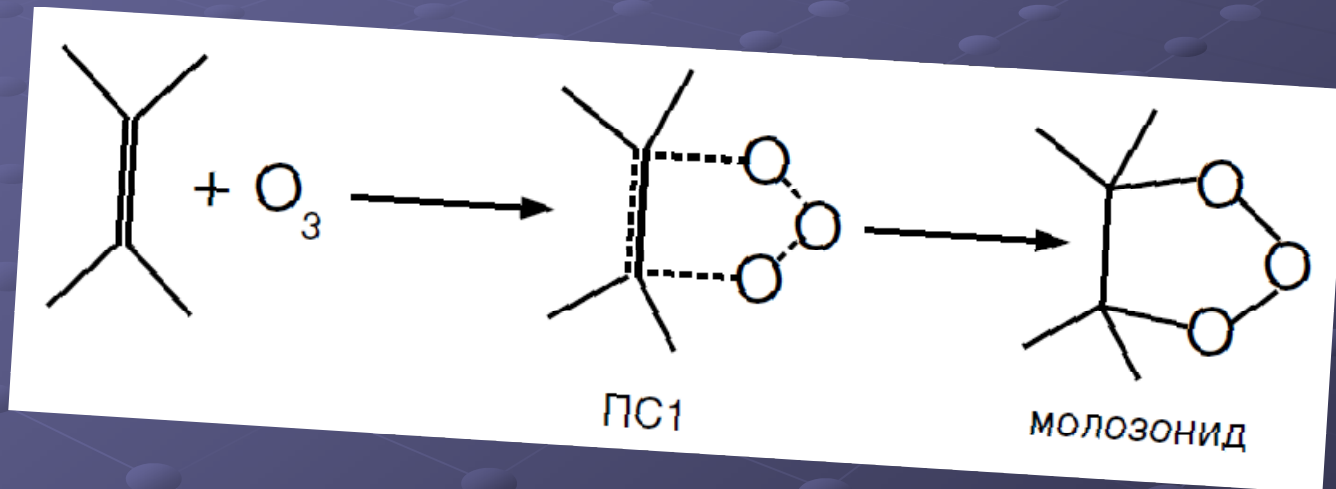
Озон играет важную роль

- Обеззараживание воды – озонирование;
- Органический синтез – получение монокарбоновых и дикарбоновых кислот путем окисления углеводородов;
- Аналитическая химия – определение количества и местоположения двойных связей;
- Причина старения резин на основе ненасыщенных каучуков;
- Озоновый слой препятствует проникновению жесткого УФ-излучения на землю.

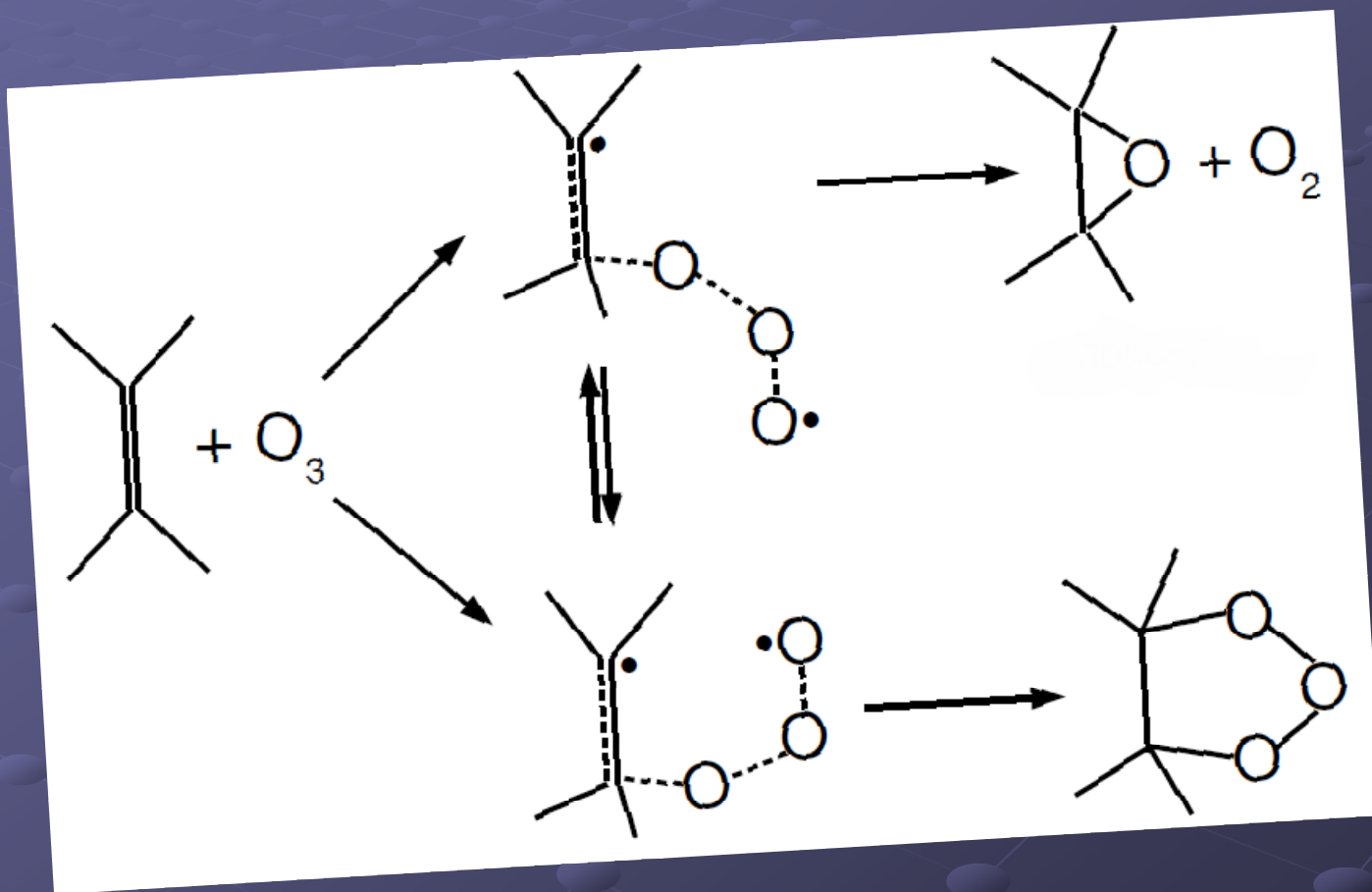
Энергетическая диаграмма



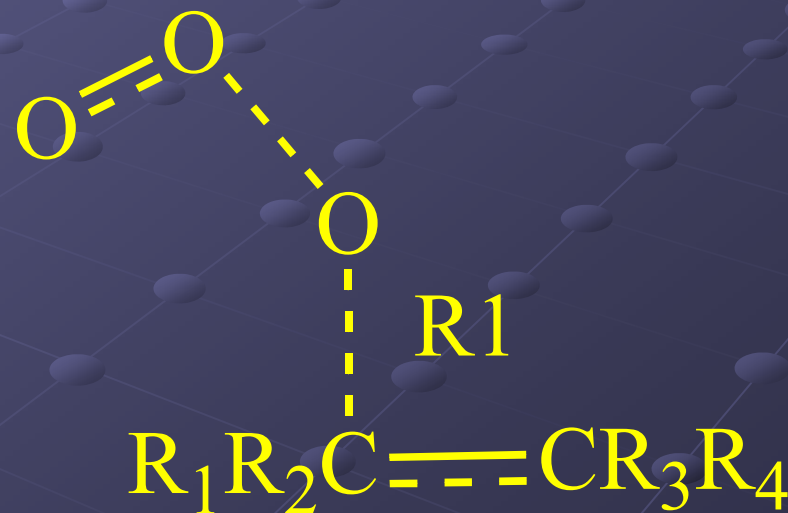
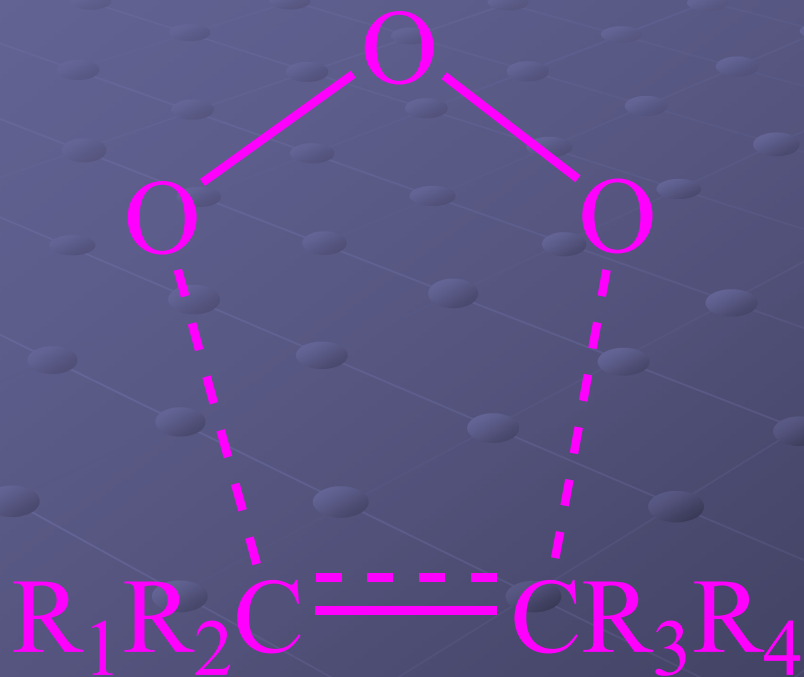
Механизм Криге



Механизм Демура



Переходные состояния по механизмам Криге и Демура



Доводы в пользу несогласованного присоединения

- Озон с С-Н-связями реагирует как пероксильный радикал;
- Озон обладает высоким сродством к электрону, что облегчает образование полярного ПС;
- Более вероятная конфигурация при столкновении;
- Образование эпоксидов и карбониллов

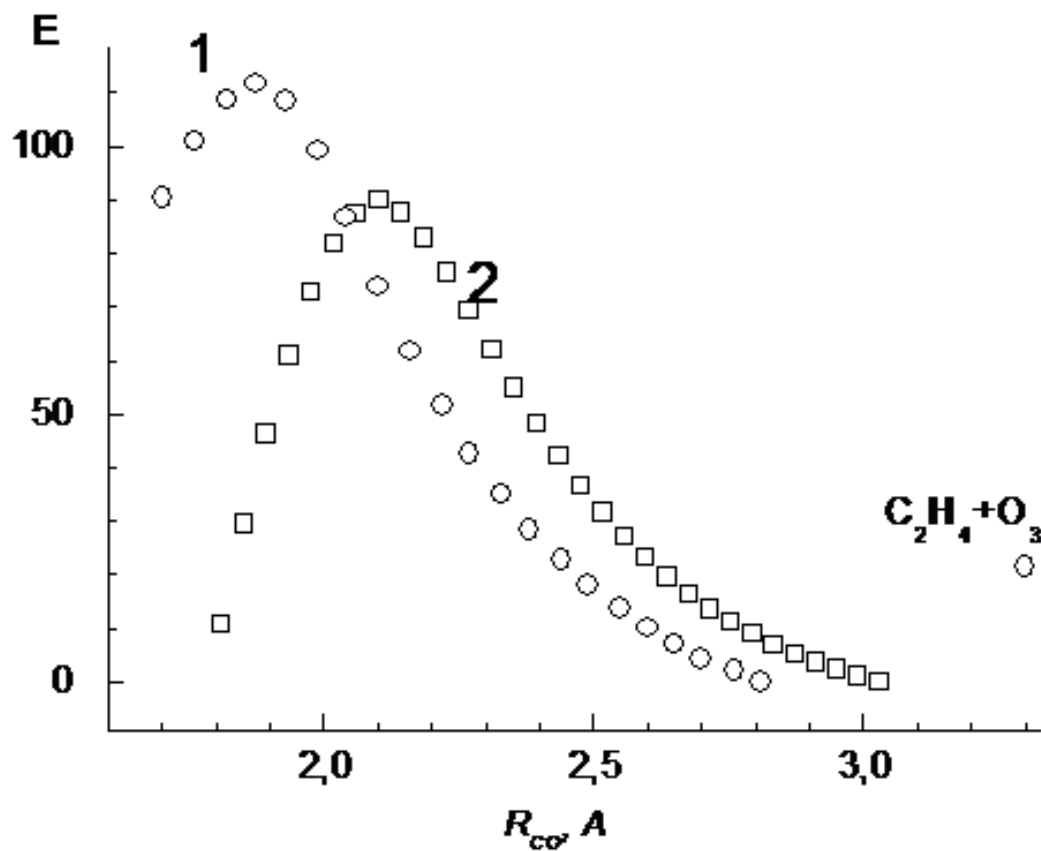
Озонирование этилена, однодетерминантные методы-ТФП

| Метод | Базис | Вид ПС | E_a | $k \cdot 10^{-3}$ | $k1/k2$ |
|---------------|-------------|--------|-------|---------------------|------------|
| B3LYP | 6-31+G** | ПС1 | 2.9 | 37.6 | 120 |
| | | ПС2 | 22.8 | 0.31 | |
| | aug-cc-PVDZ | ПС1 | 5.9 | 2.94 | 184 |
| | | ПС2 | 27.17 | 0.016 | |
| PBE0 | aug-cc-PVDZ | ПС1 | 6.65 | 7.88 | 81 |
| | | ПС2 | 25.53 | 0.097 | |
| B3PW91 | aug-cc-PVDZ | ПС1 | 3.81 | 24.7 | 452 |
| | | ПС2 | 26.36 | 0.055 | |
| BLYP | aug-cc-PVDZ | ПС1 | 1.04 | 85 | 4326 |
| | | ПС2 | 26.86 | 0.020 | |
| OLYP | aug-cc-PVDZ | ПС1 | 19.43 | 0.028 | 7025 |
| | | ПС2 | 47.98 | $4 \cdot 10^{-6}$ | |
| OPTX | aug-cc-PVDZ | ПС1 | 55.67 | $7 \cdot 10^{-9}$ | 0.18 |
| | | ПС2 | 63.14 | $4 \cdot 10^{-8}$ | |
| CPW91 | aug-cc-PVDZ | ПС1 | 30.22 | $7 \cdot 10^{-5}$ | 26 |
| | | ПС2 | 49.33 | $2.7 \cdot 10^{-6}$ | |

Озонирование этилена, однодетерминантные методы-2

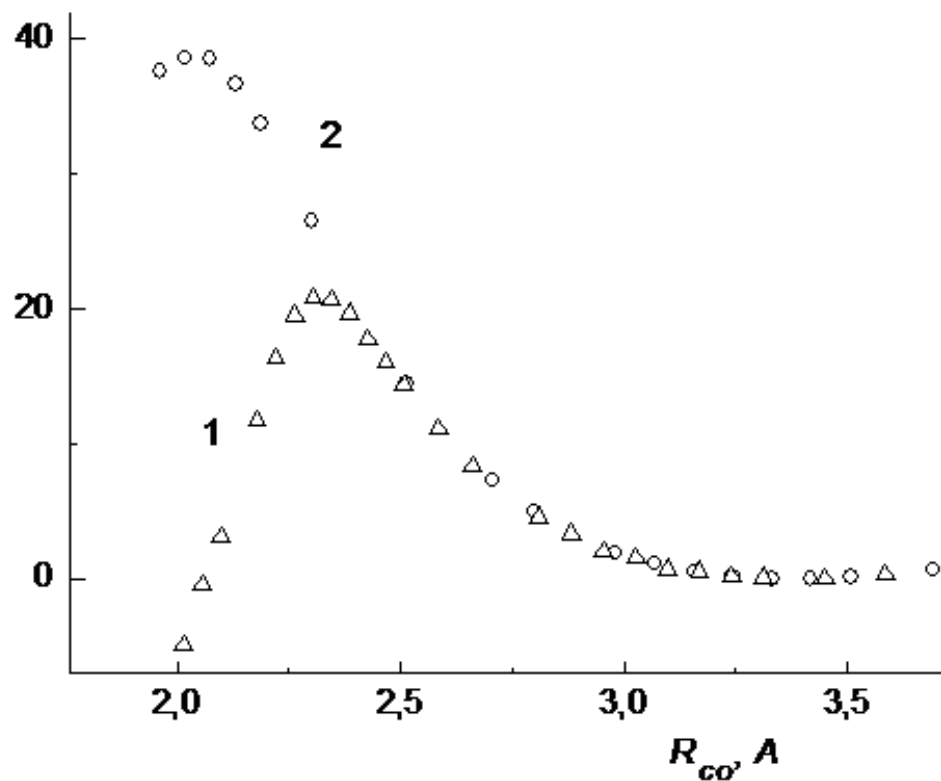
| Метод | Базис | Вид ПС | E_a | $k \cdot 10^{-3}$ | $k1/k2$ |
|--------|-------------|--------|--------|-------------------|-------------|
| UMP2 | 6-31+G** | ПС1 | 13.76 | 4.57 | |
| | | ПС2 | 212.57 | - | |
| | cc- PVTZ | ПС1 | 9.09 | 19.0 | |
| | | ПС2 | 216.86 | - | |
| | aug-cc-PVDZ | ПС1 | 0.81 | 758 | |
| | | ПС2 | 209.86 | - | |
| UQCISD | 6-31+G** | ПС1 | 26.98 | 0.00299 | 1.78 |
| | | ПС2 | 35.07 | 0.00168 | |
| | aug-cc-PVDZ | ПС1 | 19.54 | 0.0503 | 5.69 |
| | | ПС2 | 29.31 | 0.00884 | |
| UCCSD | aug-cc-PVDZ | ПС1 | 14.93 | 1.72 | 616 |
| | | ПС2 | 36.59 | 0.00279 | |

Метод МКСПП(14,11) этилен



Метод МКМП2 от МКСПП ЭТИЛЕН

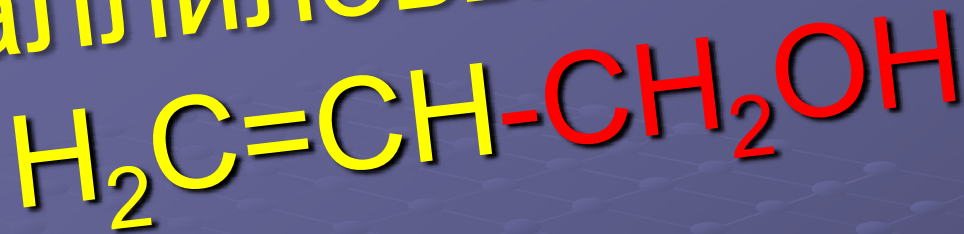
ΔE , кДж/моль



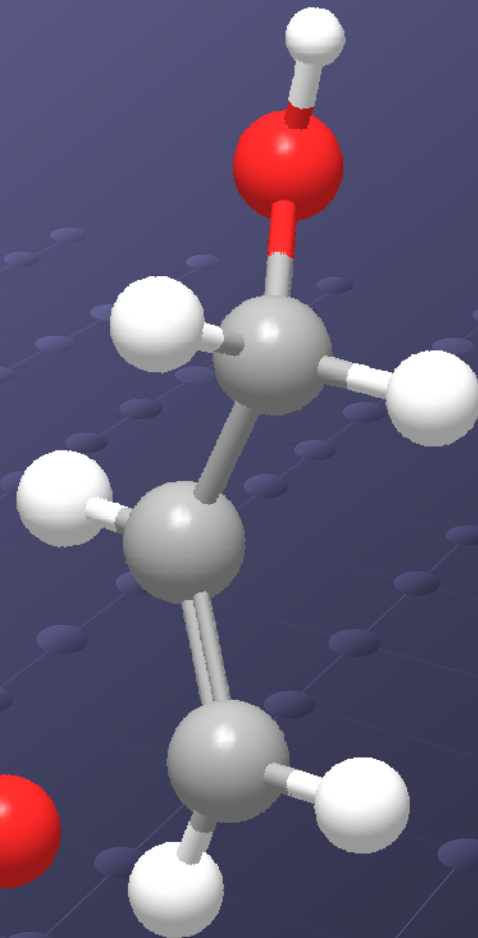
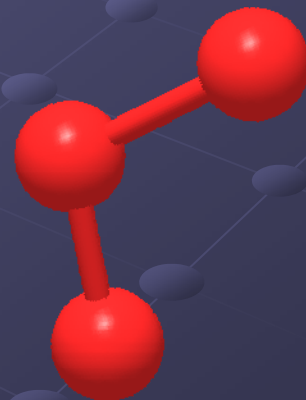
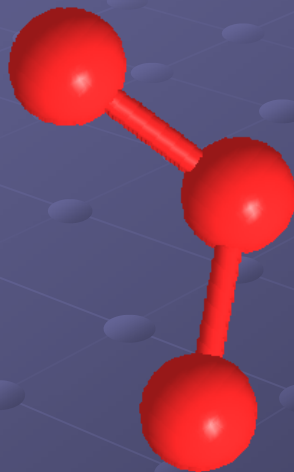
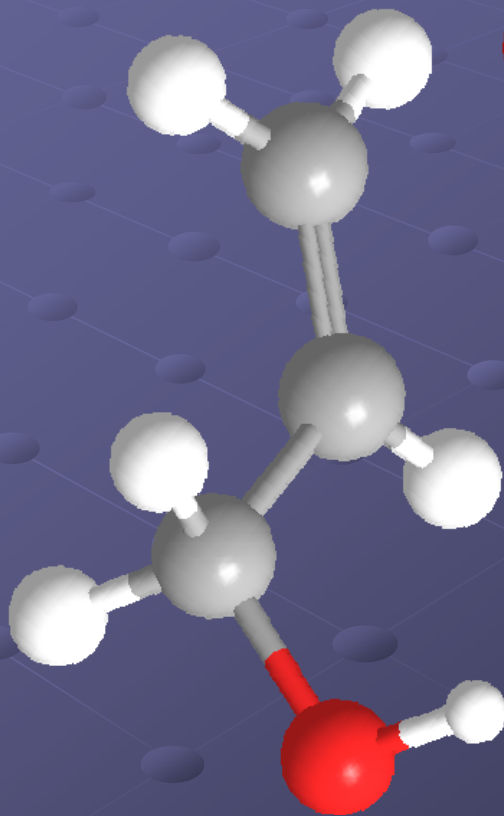
Озонирование этилена, многодетерминантные методы

| (э,о) | метод | Тип ПС | E_a | k | k_1/k_2 |
|---------|-------------------|--------|-------------|--|--------------------------|
| (10,9) | МКМП2 от МКССП | ПС1 | 25.7 | 2.13 | 10^4 |
| | | ПС2 | 58.8 | $1.22 \cdot 10^{-4}$ | |
| | МКМП2 от ВЗЛУР | ПС1 | 24.1 | 1.93 | 10^4 |
| | | ПС2 | 50.6 | $1.14 \cdot 10^{-3}$ | |
| (10,10) | МКМП2 от МКССП | ПС1 | 20.3 | 21.14 | 10^5 |
| | | ПС2 | 58.9 | $6.3 \cdot 10^{-5}$ | |
| (14,11) | МКМП2 от МКССП | ПС1 | 24.8 | 1.70 | 10^5 |
| | | ПС2 | 54.1 | $5.06 \cdot 10^{-4}$ | |
| | МКМП2 от ВЗЛУР | ПС1 | 23.4 | 2.63 | 10^3 |
| | | ПС2 | 50 | $1.4 \cdot 10^{-3}$ | |

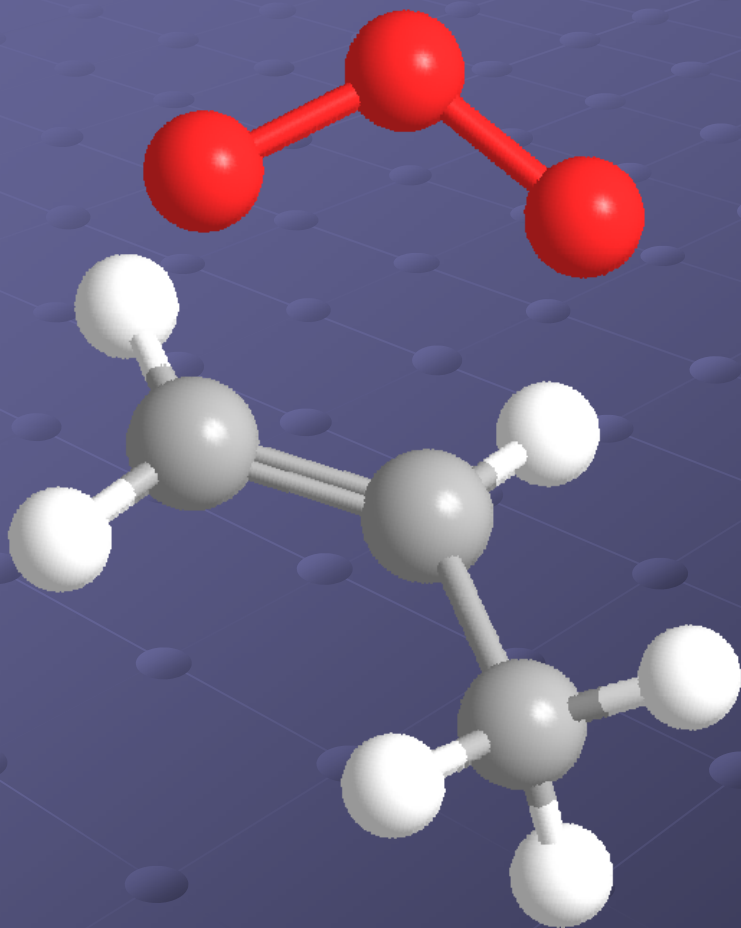
аллиловый спирт



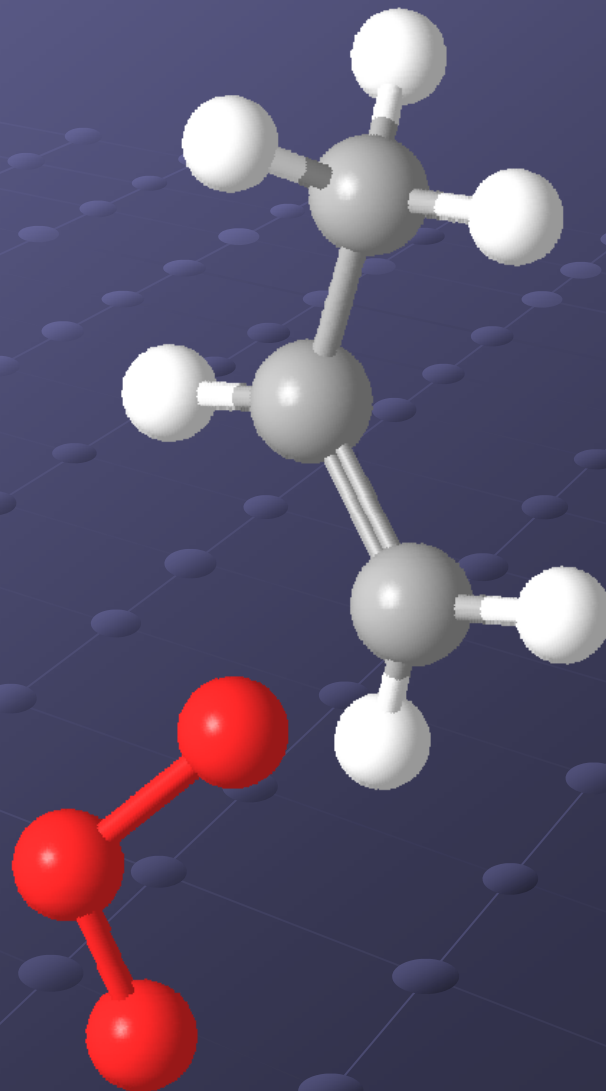
10²



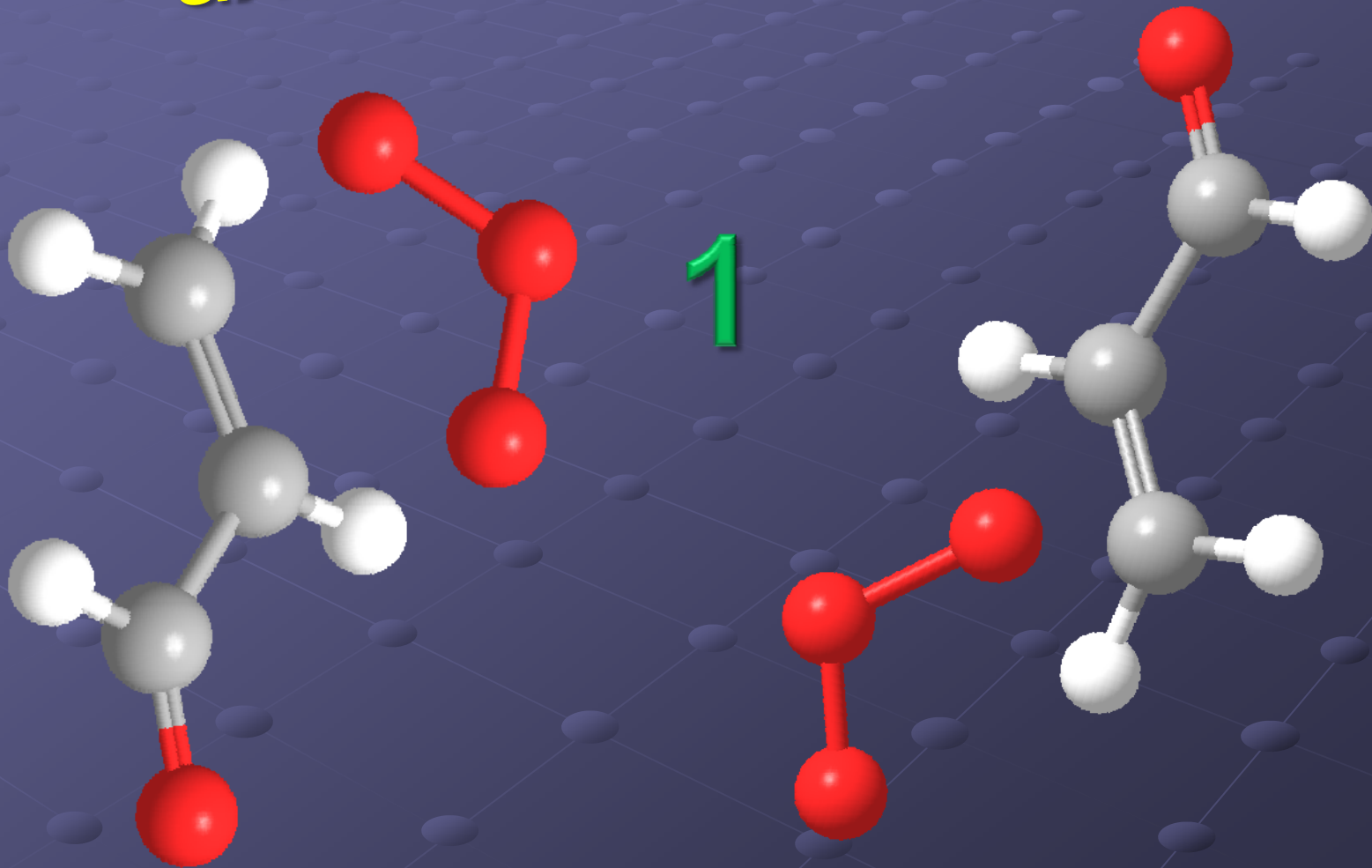
пропен
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$



3

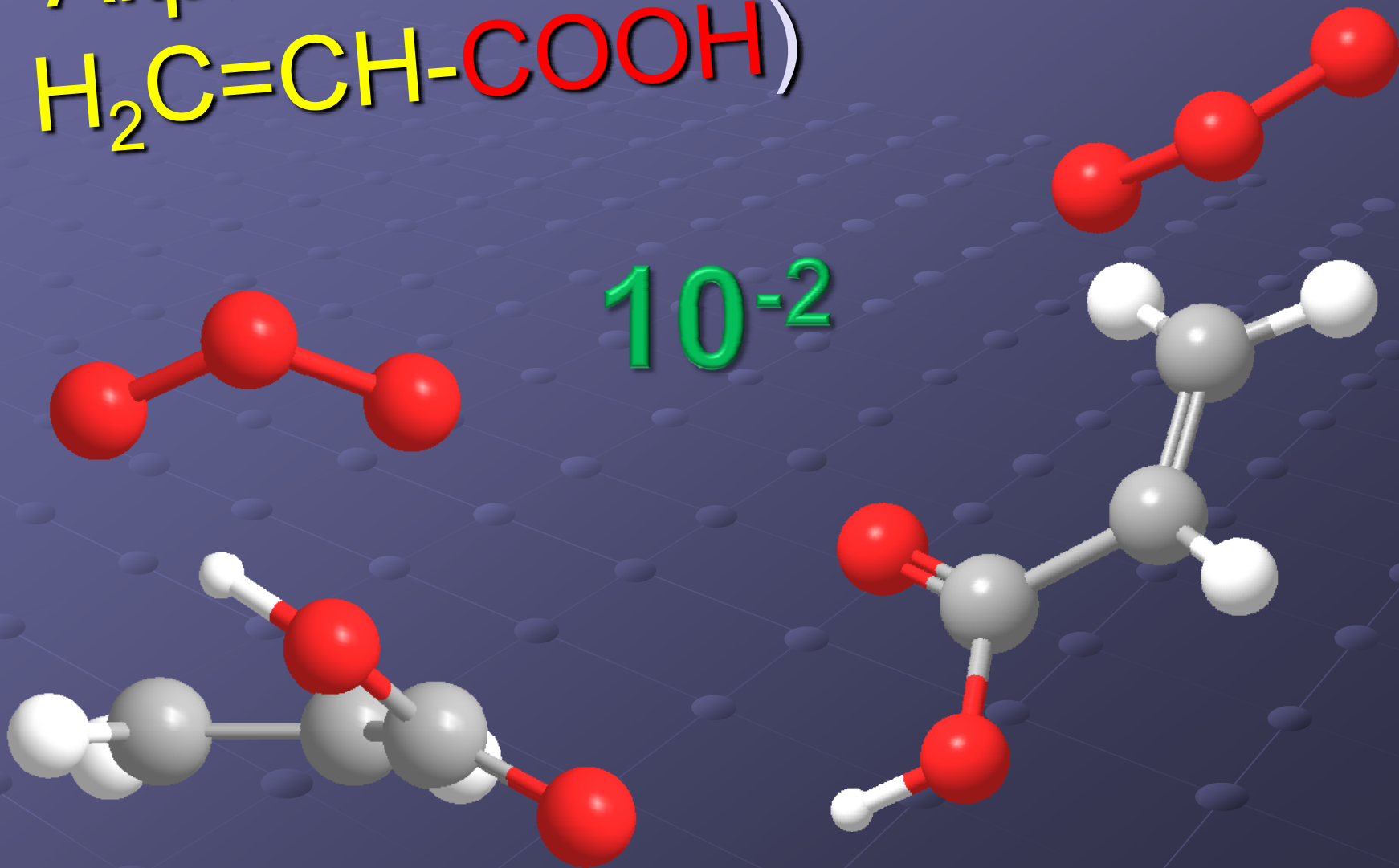


Акроленин $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$,
аллен $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$



Акриловая к-та
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$)

10^{-2}



к и E для этилена и тетрафторэтилена

| МКМП2/АССД | (э,о) | Тип ПС | <i>E_a</i>, КДж/моль | <i>k</i>(298,15), л*моль/сек | <i>k</i>₁/<i>k</i>₂ |
|------------------------|-----------------|-------------------|---|---|--|
| этилен | (14,11) | ПС1 | 16,7 | 20,1 | |
| | | ПС2 | 48,7 | 0,0033 | 6x10³ |
| тетрафторэтилен | | ПС1 | 31,5 | 0,057 | |
| | | ПС2 | 40,8 | 0,073 | 0.78 |
| ВЗЛУР/АССД | | | | | |
| этилен | однодет. | ПС1 | 5,9 | 2940 | |
| | | ПС2 | 27 | 0,016 | 184 |
| тетрафторэтилен | | ПС1 | 19,5 | 10,1 | |
| | | ПС2 | 15,8 | 1840 | 1/184 |

Влияние сопряженности на соотношение механизмов Криге и Демур

| | Криге | 1:1 | Демур | Источник |
|-------|------------------|-------------------------------------|---------------------|--|
| k_k | >10 | $10 > \dots > 10^{-1}$ | $<10^{-1}$ | |
| ---- | C_2H_4 | C_2H_2 | C_2Cl_4 | |
| k_d | цис-бутен | бутен-1 | Бутадиен | DFT(ВЗЛУР), МКССП с поправками МКМП2, Эксперимент [Демур, Кирюхин, Cremer, Treacy, Wegener] |
| | $H_2C=CH-CH_2OH$ | 1-бутен-эпокс | $H_2C=CH-COOH$ | |
| | транс-бутен | $H_2C=CH-CH_3$ транс- $(CClH)_2$ | C_2Cl_3H | |
| | 1-бутен-мол | цис- $(CClH)_2$ | $F_2C=CF-CF_3$ | |
| | | $H_2C=CH-CH=O$ $H_2C=C=CH_2$ | CCl_2-CH_2 | |
| | | C_2ClH_3 | C_2F_4 | |
| | олефины | стиролы, диены | дифенил- этилены | |

ВЫВОДЫ

- Однодетерминантные методы ТФП ВЗЛУР, РВЕ0, ВЗРW91, а так же метод CCSD и QCISD могут быть использованы для одновременного описания закрытых и открытых систем на одном уровне расчета;
- Методы ТФП, кластерные методы, многоконфигурационные методы с поправками МП2, а так же комбинированное использование ТФП, для получения геометрии и МКМП2 для вычисления поправок – все эти методы дают сходные результаты;
- Для этилена, где заместители при $C=C$ - доноры электронов, более 99,99% реакции идет по механизму согласованного 1,3-циклоприсоединения (Криге);
- Однако, когда все заместители акцепторы электронов доля реакции, идущей по механизму бирадикального присоединения (Демур) увеличивается до 99,99%;