ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/11

ВЛИЯНИЕ ГАЛОИДНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И СОПРЯЖЕНИЯ НА РЕАКЦИЮ ОЗОНА С ОЛЕФИНАМИ

^{1,2}Крисюк Б.Э., ³Майоров А.В., ^{2,3}Мамин Э.А., ^{2,3}Овчинников В.А.,
^{2,3}Тюбаева П.М., ^{2,3}Попов А.А.

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²ФГБОУ ВПО Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

⁴National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, United States
yeldar443@mail.ru

Реакция озона с двойной связью – одна из главных причин деструкции резин в условиях их эксплуатации. Она имеет сложный механизм вследствие высокой экзотермичности (в случае этилена) и наличия множества продуктов первичной стадии, взаимодействующих между собой, а также благодаря тому, что первичная стадия присоединения может происходить по согласованному и несогласованному механизму – 1,3-циклоприсоединение (механизм Криге) и несогласованное (ДеМура).

Как показано в литературе и предыдущих работах превалирующим механизмом присоединения в случае системы озон+этилен является 1,3-циклоприсоединение. Однако, ввиду того, что в замещенных этиленах имеется значительное перераспределение электронной плотности, относительные вклады этих механизмов в суммарную константу скорости могут меняться. На это указывает и более высокое (на порядок) значение энтропии активации присоединения по механизму ДеМура.

Для исследования кинетики реакции озона с моно- и дизамещенными этиленами, *цис*-бутадиеном, *транс*-бутадиеном и акролеином применили квантово-химические методы расчета B2PLYP, MP2, CASSCF(14,11), CCSD на основе базисных наборов 6-31+G**, aug-cc-pVDZ. На основе этих методов были исследованы особые точки на поверхности потенциальной энергии реакции, соответствующие реагентам, продуктам, переходному состоянию (поиск произведен с помощью функций QST2(3) или TS). Это позволило оценить энергию активации реакции, геометрию переходных состояний реагентов, определить константы скорости соответствующие отдельным переходным состояниям. В истинности переходных состояний убеждались расчетом частот нормальных колебаний. Константы скорости рассчитывали с помощью теории переходного состояния. Расчеты выполняли с помощью программ GAUSSIAN, GAMESS и FireFly QC в ВЦ ИПХФ РАН и NIST (Gaithersburg).

Данные работы показывают известное из эксперимента уменьшение суммарной константы скорости реакции с увеличением замещения атомов водорода на хлор или фтор. При этом появляется несколько разновидностей переходных состояний. В случае механизма Криге имеется два переходных состояния (случай монохлорэтилена) – с озоном, наклоненных в сторону с водородами и в сторону с хлором и водородом. Для механизма ДеМура имеет место атака озоном атома углерода соединенного с водородом и хлором и атома углерода, соединенного только с водородами. Расчеты показали, что при замещении возрастает доля несогласованного присоединения в суммарной константе скорости k . Согласно данным B2PLYP константа скорости k_2 присоединения озона к этилену вносит 1%-ный вклад в общую константу скорости, в присоединении к 1,1-дифторэтилену соотношение $k_2 : k$ достигает 20%.

Влияние сопряжения было исследовано на примере *цис*-бутадиена, *транс*-бутадиена и акролеина. В этих системах большую роль начинает играть k_2 . В случае *транс*-бутадиена его вклад достигает ~30%. Данный результат требует дальнейшей проверки и интерпретации.