ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հшјшиտшић рриђшиши ћшићи 65, №1, 2012 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7

МЕХАНИЗМ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПАДА ВИНИЛЭТИЛОВОГО ЭФИРА ПО МЕХАНИЗМУ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Б. ШАХРОХ, Г. Н. САРГСЯН, А. Г. ДАВТЯН и А. Б. АРУТЮНЯН

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения Армения, 0014, Ереван, ул. П.Севака, 5/2 E-mail: garnik@ichph.sci.am

Поступило 26 XII 2011

Приводится квантово-механическое обоснование механизма распада виниловых эфиров, в частности винилэтилового эфира, посредством образования водородной связи. Предложен способ расчета величины константы скорости для процесса термического мономолекулярного распада указанного эфира через образование двух типов внутримолекулярной водородной связи в пределах теории РРКМ, с использованием математических компьютерных программ ММ2 и Gaussian. Предложенный подход позволяет расчетным путем получить значения для частот, приводящих к распаду молекулы эфира (фактор частоты), что является основой для расчета величины константы скорости распада и её зависимости от давления.

Рис. 5, табл. 2, библ. ссылок 15.

При термической активации сложных соединений (многоатомных молекул) и их распаде, как правило, образуются атомы и радикалы. Однако часто одновременно происходят и процессы, вызванные внутримолекулярной перегруппировкой атомов, вследствие чего в продуктах распада образуются различные изомеры, а часто и насыщенные молекулы [1].

Существуют многочисленные экспериментальные и теоретические работы [2-12], в которых приводятся результаты исследований по распаду винилэтилового и других эфиров и на основе экспериментальных данных определяется константа скорости распада. Следует отметить работу [4], в которой рассматриваются некоторые важные типы переходных комплексов в случае распада винилэтилового эфира (ВЭЭ) и рассчитана константа скорости реакции. В работе [12], посвященной расче-

ту энергетических и геометрических параметров ВЭЭ в пределах полуэмпирической квантово-химической теории РМЗ (Parameterized Model number 3), интегрированной в математический код программы MOPAC (Molecular Orbital Package), путем вариации межатомных расстояний и углов связей удалось получить значения аррениусовских параметров для ВЭЭ.

Описание мономолекулярного распада органических соединений и установление механизмов, приводящих к их спонтанному распаду только экспериментальными методами, является сложной задачей в силу многокомпонентности исследуемых молекулярных систем. Поэтому в данной работе поставлена задача посредством методов молекулярной механики (ММ) и квантово-химических теорий изучить механизм термического мономолекулярного распада ВЭЭ, а также рассчитать зависимость константы скорости этого процесса от давления. Для расчетов энергетических и геометрических параметров исследуемых систем использовались программные комплексы MM2 и Gaussian. Эти методы, широко используемые при решении задач изомеризации молекул или их распада, являются также эффективными инструментами при исследовании термического распада комплексных соединений, каковыми являются рассматриваемые эфиры. Программы ММ (ММ2 и др.) в основном используются для оптимизации геометрии сложных молекул и определения их термодинамических и ИК данных. Они оперируют в основном кулоновским и дальнодействующим поляризованными силами в представлении классической механики. В данном случае ММ2 используется для определения переходного состояния (ПС) при активации виниловых эфиров, a Gaussian – для определения фактора частоты наиболее вероятного канала распада ПС.

В силу трудности описания электронных переходов в многоатомных молекулах были развиты классические представления [1,3] для интерпретации экспериментальных данных. Часто эти представления позволяют правильно рассчитать устойчивость или наиболее вероятную конструкцию сложной системы. Весьма актуальной является возможность применения этих представлений к термическому мономолекулярному распаду различных эфиров (в том числе и ВЭЭ) в связи с интересом химической промышленности к продуктам распада этих соединений (ацетальдегид, этилен и т.д.).

В настоящее время можно с достаточной уверенностью сказать, что процесс внутримолекулярной перегруппировки во многих органических соединениях, приводящий к их распаду, осуществляется путем образования водородной связи [1] между атомом водорода и атомом углерода (эфиры) или кислородом (кетоны), что является следствием разности электроотицатель ностей этих атомов и малости размеров атома водорода.

В данной работе для нахождения водородной связи, формирующей циклическую конструкцию молекулы эфира ("водородного моста"), приводящей к последующему ее распаду, используется программа ММ2. Это позволяет с достаточной точностью рассчитать геометрические параметры и факторы частоты сложного состояния распадающейся молекулы.

Процесс распада виниловых эфиров представляется с помощью следующей последовательности этапов:

- а) сильное возбуждение C-H связи в этиловой (пропиловой, бутиловой) группе, приводящее к ослаблению этой связи и удалению атома водорода от равновесного расстояния;
- б) образование водородной связи между атомом водорода этиловой (пропиловой, бутиловой) группы и атомом углерода виниловой группы, что в случае колебательно-возбужденной двойной связи С=С можно представить как воздействие на атома водорода внешней осциллирующей силы;
- в) отрыв атома водорода (разрыв валентных связей) от атома углерода этиловой (пропиловой, бутиловой) группы;
- г) присоединение (рекомбинация) этого атома Н к виниловой группе, вследствие чего начинается процесс перераспределения энергии в молекуле, приводящий к серии перегруппировок и диссоциации молекулы.

Это явление можно представить как распад гипотетической двухатомной молекулы под воздействием внешних сил. Его объяснение в рамках квантовой теории можно найти в теории возмущения – переход квантовой системы в континуум (непрерывный спектр) под влиянием зависящих от времени внешних сил [14]. Из теории возмущения квантовой механики известно, что если на квантовую систему действует внешняя электрическая сила осциллирующего характера, то решение уравнения Шредингера допускает переходы системы на непрерывный спектр, т. е. система может распадаться. Вероятность распада системы (W) описывается формулой:

$$W = \frac{\left|F_{E,n}\right|^2}{h},\,$$

где h — постоянная Планка; $F_{E,n}$ — матричный элемент перехода из дискретного спектра (связанное состояние) в непрерывный спектр.

Если связь С-Н в этиловой группе сильно возбуждается и атом водорода входит в водородную связь с крайним атомом углерода виниловой группы (рассматривается ВЭЭ), и если двойная связь С=С также колебательно возбуждена, можно представить, что на связь С-Н этиловой группы воздействует внешнее осциллирующее поле колеблющегося атома углерода виниловой группы.

В пределах квантовой теории возмущений получается, что на возбужденную систему (С-Н связь этиловой группы) действует внешняя осциллирующая сила (сила осциллирующего атома углерода виниловой группы). Вследствие этого происходит уширение линии (неопределенность энергии состояния), и появляется вероятность распада состояния:

$$\Gamma = \left| F_{E,n} \right|^2,$$

где Γ — ширина линии возбужденной гипотетической "двухатомной" молекулы H---($CH_2CH_2OCHCH_2$) (рис 1).

Как уже отмечалось, в терминологии квантовой механики это означает, что появляется неопределенность величины энергии состояния (уширение линии) и ограничение времени жизни $\tau \sim h/\Gamma$, и, как следствие, выражение для константы скорости мономолекулярного распада принимает вид: $k \sim \Gamma/h$.

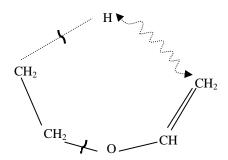


Рис. 1. Схема образования "водородного моста" (циклической структуры) в молекуле ВЭЭ.

Из литературы известно [15], что атом водорода на расстоянии примерно 4Å может создавать связь, обладающую энергией примерно 10^{-2} эВ (0.23 ккал/моль). Следовательно, на атом водорода — участника водородной связи, будет действовать осциллирующее поле атома углерода (также участника водородной связи) в пределах ≈ 0.23 ккал/моль. Эта энергия и характеризует разрушающую частоту (фактор частоты по Слейтеру), порядок величины которой будет $v \ge 2.4 \cdot 10^{12} \ c^{-1}$. Эта величина сопоставима с величиной предэкспоненты для константы скорости мономолекулярного распада эфиров.

Таким образом, в разумных пределах межатомных расстояний и передаваемой энергии вышеописанный процесс вполне вероятен. Схожее рассмотрение вопроса распада возбужденной молекулы через переходное состояние приводится в работе [7]. Полученные в этой работе рассчетные данные по величине константы скорости распада хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

также получение зависимости является рости мономолекулярного термического распада $k_{uni}(P,T)$, от давления каналами возбуждения и релаксаобусловленной соотношением между ции молекулы при активации путем столкновений, если в системе ещё не достигнуто термическое равновесие. Для получения такой зависимости в случае ВЭЭ приходится вычислять величину константы скорости мономолекулярного термического распада при одном значении энергии его начального состояния и при фиксированной температуре. После этого, учитывая распределение состояний исходной системы по энергетическим состояниям (как правило, по распределению Больцмана), путем интегрирования можно получить зависимость константы скорости мономолекулярного распада ВЭЭ от давления при определенной температуре.

Такую возможность предоставляет известная теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ). В [5] получена формула для расчета этой зависимости в рамках теории РРКМ:

$$k_{uni}(T) = \int_{E_n}^{\infty} \frac{k_n \rho(E)}{1 + \frac{k_n}{\alpha}} dE,$$

где $k_n = \frac{\Gamma}{h}$; $\rho(E)$ – плотность состояний по энергии; ω – частота столкновений.

При условии
$$\rho(E) = \frac{1}{RT} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$$
 (распределение Больцмана, часто ис-

пользуемое для описания энергетического распределения двухатомных молекул) для $k_{uni}(T)$ получится:

$$k_{uni}(T) = \frac{k_n}{1 + \frac{k_n}{\omega}} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)_x$$

где E_0 – минимальная энергия, необходимая для совершения элементарного акта.

Часто расчет точного значения энергии активации затруднен и поэтому для определения зависимости константы мономолекулярного распада $k_{uni}(T)$ от давления и исключения величины энергии активации рассматривается соотношение k/k_{∞} , где k_{∞} – константа скорости при высоких давлениях (когда она не зависит от давления).

Как было изложено выше, в случае распада сложных молекул явление хорошо описывается, если многоатомную молекулу рассматривать как некую гипотетическую двухатомную систему, в которой силовые характеристики разрывающейся связи соответствуют силовым характеристикам этой связи в многоатомной молекуле. В этом случае, если определяется так называемый фактор частоты (частота разрывающейся связи), то он является предэкспонентой для константы скорости, представленной в аррениусовом виде.

Учитывая вышеизложенное, для зависимости $k_{uni}(T)$ от давления используется полученное Слейтером [13] соотношение, что в рассматриваемом случае не противоречит теории РРКМ:

$$\frac{k}{k_{\infty}} = \frac{1}{1 + \frac{v}{\omega}},$$

где v- фактор частоты; **w**- частота столкновений молекул при данном давлении.

Таким образом, согласно последнему выражению, единственным неизвестным является фактор частоты и, имея эту величину, можно построить зависимость константы скорости термической мономолекулярной реакции от давления.

Метод расчета фактора частоты v для мономолекулярного термического распада виниловых эфиров по механизму образования водородной связи.

Процесс термического мономолекулярного распада виниловых эфиров рассматривается строго по механизму образования "водородного моста" (переходное состояние), который в дальнейшем распадается на продукты. А именно, процесс активации и распада представляется как возможность образования циклической структуры вследствие возникновения водородной связи между атомом водорода этиловой группы и крайним атомом углерода виниловой группы. Расчет фактора частоты проводится по программе Gaussian. В рамках этой программы принимается, что между атомами действуют силовые поля, которым предписываются величины сил притяжения и отталкивания в пределах кулоновского взаимодействия между атомами.

В пределах применения классических (механических) представлений программы ММ2 рассмотрение явления образования "водородного моста" можно представить как появление новой связи, а именно, добавление нового силового поля между атомом водорода этиловой группы и крайним атомом углерода виниловой группы. После минимизации энергии подобной конструкции в пределах программы ММ2 получается наиболее оптимальное строение, соответствующее минимальной энергии образования.

Особенно важно использование визуальных возможностей применяемых компьютерных программ при описании процессов распада вышеупомянутых эфиров, что является одним из важных аспектов данной работы. Предлагаемый в данной работе подход при рассмотрении процесса распада виниловых эфиров, протекающего по механизму образования водородного моста, включает следующие этапы:

- а) с использованием программы Chem. Bio Ultra 11.0 строится молекулярная структура предлагаемого эфира;
- б) в полученную структуру вводится новая полярная связь (водородная) между атомом водорода этиловой группы и атомом углерода виниловой группы;
- в) по программе MM2 производится минимизация энергии этой структуры с учетом новой связи;

г) по программам Gaussian производится минимизация энергии образованного промежуточного состояния с учетом квантовых эффектов, что дает возможность установить, на какие фрагменты распадается промежуточное состояние, и рассчитать фактор частоты.

Если состояние имеет конечное время жизни (имеет место уширение линии уровня вследствие водородной связи), то в пределах применимости этих программ возможен разлет фрагментов (распад молекулы).

Попытаемся применить эти представления для получения константы скорости термического мономолекулярного распада ВЭЭ и ее зависимости от давления. В силу содержания меньшего числа атомов и относительно простого строения ВЭЭ является наиболее простым и наглядным объектом для изучения механизма пиролиза эфиров. По этой причине исследователи часто обращаются к этой молекуле для понимания процессов активации, образования ПС с последующим распадом по различным каналам [4,12]. Одна из наиболее вероятных причин распада ВЭЭ, широко обсуждающейся в литературе, считается водородная связь, образующаяся между β-атомом водорода этиловой группы (по отношению к атому кислорода) и крайним атомом углерода виниловой группы. Вследствие этого формируется циклическая структура (рис.1), как правило, приводящая к распаду молекулы на ацетальдегид и этилен [1]. Следует отметить, что компьютерное моделирование и расчет строения молекулы ВЭЭ по программе ММ2 (получение переходного состояния) проведены впервые, а полученные результаты, как будет показано ниже, хорошо согласуются с имещимися литературными данными.

Этапы развития процесса термического распада молекулы ВЭЭ представлены на рис. 2a,б,в, а в табл. 1a,б приведены величины межатомных расстояний и углов, рассчитанные для соответствующих строений.

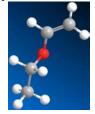


Рис. 2a. Строение молекулы ВЭЭ, полученное по программе ChemBio Ultra 11.0.

Применение развитого в данной работе подхода к распаду ВЭЭ показывает, что действительно β-атом водорода этиловой группы может стать причиной термического распада этой молекулы.

 $\it Taблица~1a$ Межатомные расстояния, углы связей и тетраэдральные углы молекулы ВЭЭ в основном состоянии (рис. 2a)

Межатомные расстояния, А [°]		Углы связей	Тетраэдральные углы
C(4)-C(5)	1.3370	H(6)-C(1)-H(7) 109.000	O(3)-C(4)-C(5)-H(13) 0.5729
O(3)-C(4)	1.3550	H(6)-C(1)-H(8) 109.0000	O(3)-C(4)-C(5)-H(12) 180.0000
		H(6)-C(1)-C(2) 110.0000	H(11)-C(4)-C(5)-H(13) 180.0000
C(2)-O(3)	1.3890	H(7)-C(1)-H(8) 108.8118	H(11)-C(4)-C(5)-H(12) -0.5729
C(1)-C(2)	1.5140	H(7)-C(1)-C(2) 110.0000	C(2)-O(3)-C(4)-C(5) 120.0000
C(1)-H(8)	1.1130	H(8)-C(1)-C(2) 110.0000	C(2)-O(3)-C(4)-H(11)-59.4470
C(1)-H(7)	1.1130	H(9)-C(2)-H(10) 116.7826	C(1)-C(2)-O(3)-C(4) 180.0000
C(1)-H(6)	1.1130	H(9)-C(2)-C(1) 109.4100	H(10)-C(2)-O(3)-C(4) 62.7666
		H(9)-C(2)-O(3) 106.7000	H(9)-C(2)-O(3)-C(4) -62.7666
C(5)-H(13)	1.1000	H(10)-C(2)-C(1) 109.4100	H(8)-C(1)-C(2)-O(3) -9.9224
C(5)-H(12)	1.1000	H(10)-C(2)-O(3) 106.7000	H(8)-C(1)-C(2)-H(10 55.5266
C(4)-H(11)	1.1000	C(1)-C(2)-O(3) 107.4000	H(8)-C(1)-C(2)-H(9) -75.3715
C(2)-H(10)	1.1110	C(2)-O(3)-C(4) 110.8000	H(7)-C(1)-C(2)-O(3) 59.9224
C(2)-H(9)	1.1110	H(12)-C(5)-H(13) 118.9988	H(7)-C(1)-C(2)-H(10) 175.3715
		H(12)-C(5)-C(4) 120.5000	H(7)-C(1)-C(2)-H(9-55.5266
		H(13)-C(5)-C(4) 120.4987	H(6)-C(1)-C(2)-O(3) 180.0000
		H(11)-C(4)-O(3) 117.5989	H(6)-C(1)-C(2)-H(10) -64.5510
		H(11)-C(4)-C(5) 121.1987	H(6)-C(1)-C(2)-H(9) 64.5510
		O(3)-C(4)-C(5) 121.2000	

Таблица 16 Межатомные расстояния, углы связей и тетраэдральные углы молекулы ВЭЭ после образования водородного моста и минимизации по программе ММ2

Межатомные расстояния, A°	Углы связей	Тетраэдральные углы
O(3)-C(4) 1.3550	H(6)–C(1)–H(7) 114.3020	O(3)-C(4)-C(5)-H(13) 155.5861
C(2)-O(3) 1.3890	H(6)–C(1)–H(8) 112.8344	O(3)-C(4)-C(5)-H(12) -113.5208
C(1)-C(2) 1.5140	H(6)–C(1)–C(2) 93.4343	H(11)-C(4)-C(5)-H(13) -28.5194
C(1)-H(8) 1.1130	H(7)-C(1)-H(8) 110.2318	H(11)-C(4)-C(5)-H(12 62.3737
C(1)-H(7) 1.1130	H(7)-C(1)-C(2) 115.4846	C(2)-O(3)-C(4)-C(5) 27.7634
C(1)-H(6) 1.1130	H(8)–C(1)–C(2) 109.6417	C(2)-O(3)-C(4)-H(11)-148.4133
C(5)-H(13)1.1000	H(9)-C(2)-H(10) 106.1692	C(1)-C(2)-O(3)-C(4)-55.4714
C(5)-H(12)1.1000	H(9)-C(2)-C(1) 110.1034	H(10)-C(2)-O(3)-C(4) 178.1266
C(4)-H(11)1.1000	H(9)-C(2)-O(3) 107.2145	H(9)-C(2)-O(3)-C(4) 62.8601
C(2)-H(10)1.1110	H(10)-C(2)-C(1) 115.1849	H(8)-C(1)-C(2)-O(3-69.0898
C(2)-H(9) 1.1110	H(10)-C(2)-O(3) 110.4688	H(8)-C(1)-C(2)-H(10) 54.4745
	C(1)-C(2)-O(3) 107.4484	H(8)-C(1)-C(2)-H(9) 174.4617
	C(2)-O(3)-C(4) 111.3483	H(7)-C(1)-C(2)-O(3) 165.6790
	H(12)-C(5)-H(13) 84.4690	H(7)-C(1)-C(2)-H(10)-70.7568
	H(12)-C(5)-C(4) 101.1792	H(7)-C(1)-C(2)-H(9) 49.2305
	H(13)C(5)-C(4) 124.2189	H(6)-C(1)-C(2)-O(3) 46.6449
	H(11)-C(4)-O(3) 117.9639	H(6)-C(1)-C(2)-H(10) 170.2091
	H(11)-C(4)-C(5) 124.6528	H(6)-C(1)-C(2)-H(9) -69.8036
	O(3)–C(4)–C(5) 117.2615	

Картина, представленная на рис. 26, получается после формирования "водородного моста" (добавления нового силового поля в пределах механических представлений и минимизации по программе MM2), а полученные для такого строения соответствующие параметры приведены в табл. 16.

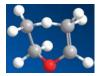


Рис. 26. Строение молекулы ВЭЭ после образования "водородного моста" и минимизации по программе ММ2.

При этом для фактора частоты получается значение $v = 344.1315 \ cm^{-1}$ в пределах метода Хартри-Фока (*один из методов самосогласованного поля*) в базисе 6-31G.

После применения минимизации по программе Gaussian получается картина (рис. 2в), свидетельствующая о том, что молекула ВЭЭ фактически распадается на ацетальдегид и этилен.

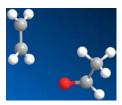


Рис. 2в. Распад молекулы ВЭЭ после применения программы Gausssian (минимизации энергии) к комплексу с водородной связью.

Поскольку в литературе не исключается также механизм распада ВЭЭ при образовании "водородного моста" с участием α-атома водорода этиловой группы с атомом углерода виниловой группы [4], попытаемся изучить механизм распада ВЭЭ через этот путь и установить, каким образом это может иметь место (рис. 3). На рис.4а,б этот процесс представлен в пределах моделирования программой Chem. Віо. Ultra 11.0, а в табл. 2 приведены значения характерных параметров.

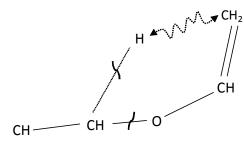


Рис. 3. Схема образования "водородного моста" (циклического строения) в молекуле ВЭЭ вследствие возникновения водородной связи между α-атомом водорода и атомом углерода виниловой группы.

Таблица 2 Межатомные расстояния, углы связей и тетраэдральные углы молекулы ВЭЭ после образования водородного моста (αH---C) и минимизации по программе MM2

Углы связей		Тетраэдральные углы	
H(6)-C(1)-H(7)	108.0929	O(3)-C(4)-C(5)-H(13)	81.8958
H(6)-C(1)-H(8)	101.7713	O(3)-C(4)-C(5)-H(12)	-145.0269
H(6)-C(1)-C(2)	111.8142	H(11)-C(4)-C(5)-H(13)	-170.4525
H(7)-C(1)-H(8)	105.0259	H(11)-C(4)-C(5)-H(12)	-37.3752
H(7)-C(1)-C(2)	115.8194	C(2)-O(3)-C(4)-C(5)	37.1427
H(8)-C(1)-C(2)	113.1689	C(2)-O(3)-C(4)-H(11)	-7 0.3758
H(9)-C(2)-H(10)	72.7914	C(1)-C(2)-O(3)-C(4)	-166.8237
H(9)-C(2)-C(1)	85.6106	H(10)-C(2)-O(3)-C(4)	-27.6744
H(9)-C(2)-O(3)	131.1111	H(9)-C(2)-O(3)-C(4)	-7 8.1179
H(10)-C(2)-C(1)	138.7161	H(8)-C(1)-C(2)-O(3)	-37.7668
H(10)-C(2)-O(3)	75.1935	H(8)-C(1)-C(2)-H(10)	-111.1907
C(1)-C(2)-O(3)	95.1995	H(8)-C(1)-C(2)-H(9)	-168.7012
C(2)-O(3)-C(4)	111.0128	H(7)-C(1)-C(2)-O(3)	83.5879
H(12)-C(5)-H(13)	104.2138	H(7)-C(1)-C(2)-H(10)	10.1640
H(12)-C(5)-C(4)	123.5980	H(7)-C(1)-C(2)-H(9)	-47 .3465
H(13)-C(5)-C(4)	117.7698	H(6)-C(1)-C(2)-O(3)	-151.9911
H(11)-C(4)-O(3)	104.7969	H(6)-C(1)-C(2)-H(10)	134.5849
H(11)-C(4)-C(5)	104.6361	H(6)-C(1)-C(2)-H(9)	77.0745
O(3)-C(4)-C(5)	97.9951		
	H(6)-C(1)-H(7) H(6)-C(1)-H(8) H(6)-C(1)-C(2) H(7)-C(1)-H(8) H(7)-C(1)-C(2) H(8)-C(1)-C(2) H(9)-C(2)-H(10) H(9)-C(2)-C(1) H(9)-C(2)-C(1) H(10)-C(2)-C(1) H(10)-C(2)-C(3) C(1)-C(2)-O(3) C(1)-C(2)-O(3) C(1)-C(5)-H(13) H(12)-C(5)-H(13) H(12)-C(5)-C(4) H(11)-C(4)-C(5) H(11)-C(4)-C(5)	H(6)-C(1)-H(7) 108.0929 H(6)-C(1)-H(8) 101.7713 H(6)-C(1)-C(2) 111.8142 H(7)-C(1)-H(8) 105.0259 H(7)-C(1)-C(2) 115.8194 H(8)-C(1)-C(2) 113.1689 H(9)-C(2)-H(10) 72.7914 H(9)-C(2)-C(1) 85.6106 H(9)-C(2)-C(1) 138.7161 H(10)-C(2)-C(1) 138.7161 H(10)-C(2)-O(3) 75.1935 C(1)-C(2)-O(3) 95.1995 C(2)-O(3)-C(4) 111.0128 H(12)-C(5)-H(13) 104.2138 H(12)-C(5)-C(4) 123.5980 H(13)-C(5)-C(4) 117.7698 H(11)-C(4)-O(3) 104.7969 H(11)-C(4)-C(5) 104.6361	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

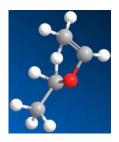


Рис. 4a. Картина формирования "водородного моста" между α-атомом водорода (по отношению к атому кислорода) и крайним атомом углерода виниловой группы после минимизации по программе MM2.

При этом для фактора частоты в пределах метода Хартри-Фока в базисе 6-31G получается: $v = 278.1486 \ cm^{-1}$.

После применения минимизации по программе Gaussian получается картина, приведенная на рис.4б, откуда видно, что молекула ВЭЭ распадается на ацетальдегид и этилен.



Рис. 4б. Распад молекулы ВЭЭ вследствие образования "водородного моста" между α - атомом водорода и крайним атомом углерода этиловой группы.

Таким образом, проведенные расчеты позволили вычислить величины частот (v), которые приводят к распаду молекулы эфира в случаях возникновения водородной связи между: а) β -атомом водорода этиловой группы и атомом углерода виниловой группы: $v = 344.1315 \ cm^{-1}$ и б) α -атомом водорода этиловой группы и атомом углерода виниловой группы: $v = 278.1486 \ cm^{-1}$.

Расчет зависимости k/k_{∞} от давления для реакции мономолекулярного распада ВЭЭ. Полученные с помощью программы Chem. Bio. Ultra 11 величины частот, приводящие к разрушению молекулы ВЭЭ: v=344.1315 и 278.1486 cm^{-1} , позволяют рассчитать зависимость константы скорости термического распада ВЭЭ от давления. Удобно использовать формулу, выведенную Слейтером [13] в случае распада молекул, справедливость которой для самораспада эфиров доказана выше:

$$\frac{k}{k_{\infty}} = \frac{1}{1 + \frac{v_{\min}}{\omega}},$$

где V_{min} – наименьшая частота, приводящая к распаду молекулы; ω – частота столкновений при данном давлении.

Для удобства лучше использовать формулу, связывающую частоту столкновений с ее значением при давлении 1 *атм*.

$$\omega = \omega_0 \frac{P}{760},$$

где ω_0 – частота столкновений при атмосферном давлении и заданной температуре, P – давление (Topp).

Расчет частоты столкновений между молекулами A и B в приближении жестких сфер проводится по формуле:

$$\omega_{A} = D_{A,B}^{2} \cdot n_{b} \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где ω_A – частота столкновений молекулы A; $D_{A,B}$ – наименьшее расстояние между центрами сталкивающихся частиц A и B; n_b – концентрация молекул B; k – постоянная Больцмана; T – температура среды; μ – приведенная масса сталкивающихся частиц.

Если учесть, что среда состоит только из молекул одного сорта (в данном случае – ВЭЭ), то при температуре K = 700 K и атмосферном давлении для ω_0 получается значение $3.3 \cdot 10^{10} \ c^{-1}$. Имея значения частот, легко рассчитать зависимость k/k_{∞} от давления реакционной смеси (рис. 5).

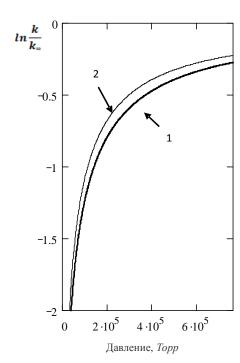


Рис. 5. Зависимость k/k_{∞} от давления при мономолекулярном распаде ВЭЭ. Распад вследствие образования "водородного моста" между β -атомом водорода и крайним атомом углерода виниловой группы (кр. 1); распад вследствие образования "водородного моста" между α -атомом водорода и крайним атомом углерода виниловой группы (кр. 2).

В заключение следует отметить, что нами предложен подход, позвоисследовать явление распада сложных органических соединений, протекающего через образование водородной связи путем моделирования рамках известных математических программ MM2 Gaussian. C рассчитаны частота распадающейся хорошей точностью константы скорости мономолекулярного термичесвязи зависимость

ского распада ВЭЭ от давления. Использование литературных данных по экспериментально определенным значениям энергий активации и рассчитанных по предложенной методике частот позволяет рассчитать величину константы скорости. Расчетные значения констант скоростей термического распада ВЭЭ при использовании величин энергий активации, полученных в [4,9], с удовлетворительной точностью совпадают с экспериментальными данными этих работ.

Впервые с помощью компьютерного моделирования получены зависимости константы скорости мономолекулярного распада ВЭЭ от давления для двух разных вариантов образования водородной связи: с α - и β -атомами водорода (по отношению к атому кислорода) с крайним атомом углерода виниловой группы. Полученные теоретические результаты показывают, что версия о том, что виниловые эфиры при активации распадаются вследствие образования водородной связи между атомом водорода алкильной группы с атомом углерода виниловой группы, правильно отражает механизм явления.

Авторы выражают благодарность М.Дж.Погосяну за ценные замечания.

ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՏՐՈՀՄԱՆ ՄՈՆՈՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ։ ՋՐԱԾՆԱԿԱՆ ԿԱՊԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄՈՎ ԸՆԹԱՅՈՂ ՎԻՆԻԼԷԹԻԼ ԵԹԵՐԻ ՏՐՈՀՄԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՉԱՅԻՆ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ

Բ. ՇԱՀՐՈԽ, Գ. Ն. ՍԱՐԳՍՑԱՆ, Ա. Հ. ԴԱՎԹՑԱՆ և Ա. Բ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՑԱՆ

Բերվում է վինիլային եթերների, մասնավորապես վինիլէթիլ եթերի, տրոհման մեխանիզմի քվանտա-մեխանիկական հիմնավորումը՝ հիմնված ջրածնական կապի առաջացման վրա։ Նշված եթերի մոնոմոլեկուլային ջերմային տրոհման պրոցեսի համար առաջարկվում է արագության հաստատունի հաշվարկային եղանակ՝ երկու տիպի ներմոլեկուլային ջրածնական կապի առաջացումով՝ ՌՌԿՄ տեսության շրջանակներում, օգտագործելով MM2 և Gaussian մաթեմատիկական համակարգչային ծրագրերը։ Առաջարկվող եղանակը թույլ է տալիս հաշվարկային եղանակով ստանալ այն համախությունների արժեքները, որոնք հանգեցնում են եթերի մոլեկուլի տրոհմանը (համախության գործոնը), ինչը հիմք է հանդիսանում արագության հաստատունի մեծության հաշվարկի և ձնշումից դրա կախումը որոշելու համաը։

MECHANISM OF THERMAL MONOMOLECULAR DECAY OF VINYL ETHERS. COMPUTER MODELING OF THE VINYL ETHYL ETHER DECAY BY THE MECHANISM OF HYDROGEN BOND FORMATION

B. SHAHROKH, G. N. SARGSYAN, A. H. DAVTYAN and A.B. HARUTYUNYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS of RA 5/2, P.Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia E-mail: garnik@ichph.sci.am

Quantum-mechanical justification of the decay mechanism of vinyl ethers, in particular, vinyl ethyl ether is suggested by means of hydrogen bond formation. For the mentioned ether a method of calculation of the rate constant of monomolecular thermal decay is developed based on the formation of two types of intramolecular hydrogen bonds in the framework of RRKM theory, using MM2 and Gaussian computer programs. The developed approach enables the computing of the frequency values, leading to decay of the ether molecule (the frequency factor), which provides the basis for the calculation of the rate constant value and determination of its pressure dependency.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Comprehensive Chemical Kinetics, vol.3. "The formation and decay of excited species". Edited by C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York, 1969, p. 320.
- [2] *Namikoshi T., Hashimito T., Kodaira T.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym.Chem., 2004, v. 42(14), p. 3649.
- [3] Peskin Ury, Reisler and Miller H. William // J. Chem. Phys., 1994, v. 101(11), p. 9672.
- [4] Shimofuji K., Saito K., Imamura A. // J. Phys. Chem., 1991, v. 95(1), p. 155.
- [5] Marcus R. A. // J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p.359.
- [6] Busfield W.K, Jenkins I.D, and Monteiro M.J. // J. Polym. Sci. Part A: Polym.Chem., 1997, v.35, p.263.
- [7] Leitner M. David, Wolynes G. Peter // Chem. Phys., 2006, v. 329, p. 163.
- [8] Pritchard O.H. // Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 284.
- [9] *Pokidova T.S, Shestakov A.F.* // Russian J. Phys. Chem. A, Focus on Chemistry, 2009, v. 83(11), p. 1860.
- [10] *Huisken F., Krajnovich D., Zhang Z., Shen Y.R., Lee Y.T.* // J. Chem. Phys., 1983, v. 78(6), p. 3806.
- [11] Brener D.M. // Chem. Phys. Letters, 1978, v. 57(3), p. 357.
- [12] Bamkole T.O. // J. Applaed Science, 2006, v. 6(3), p. 631.
- [13] Slater N.B. Theoty of Unimolecular Reactions, Cornell Unyversity, New York, 1959.
- [14] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. ГИФ-М, Наука, 1963, 702 с.
- [15] Фано У., Фано Л. Физика атомов и молекул. М., Наука, 1980, 656 с.