

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 65, №3, 2012 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7

**КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕР-
МИЧЕСКОГО РАСПАДА ВИНИЛПРОПИЛОВОГО
И ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРОВ**

Б. ШАХРОХ, Г. Н. САРГСЯН 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 28 VI 2012

Представлены результаты по нахождению промежуточного переходного состояния мономолекулярного термического распада винилпропилового и винилбутилового эфиров и расчета факторов частоты при распаде этих состояний. Предложенный подход основывается на механизме формирования внутримолекулярной водородной связи при термической активации молекулы и применении математических компьютерных программ молекулярной механики (MM2) и программного пакета для расчета структуры и свойств молекулярных систем Gaussian 09 Rev A.01 IA32. На основе полученных величин для характерных параметров переходного состояния рассчитываются зависимости констант скорости термического распада этих соединений от давления. Расчетным путем показано, что только один тип из возможных нескольких вариантов образования внутримолекулярной водородной связи приводит к термическому распаду рассмотренных эфиров.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылки 11.

Часто при термической активации сложных органических соединений происходят процессы, вызванные внутримолекулярной перегруппировкой атомов, вследствие которых образуются не только различные изомеры, но и иные насыщенные молекулы – продукты распада [1].

Проблеме экспериментального и теоретического исследования процесса распада виниловых эфиров посвящено немало работ [1-9], однако нерешенных вопросов достаточно много в силу сложности задачи. Описание мономолекулярного распада органических соединений и установление механизмов, приводящих к их спонтанному распаду только экспериментальными методами, является трудной проблемой в силу сложности исследуемых молекулярных систем. Поэтому необходимо также

моделировать эти процессы для более точного определения механизмов их протекания. В данной работе с целью изучения механизма термического мономолекулярного распада винилпропилового (ВПЭ) и винилбутилового (ВБЭ) эфиров используется подход, разработанный в работе [2], основанный на применении метода молекулярной механики (ММ) и программного пакета для расчета структуры и свойств молекулярных систем Gaussian 09 Rev A.01 IA32, а также программы Mathcad-2001i для расчета зависимости констант скорости этих процессов от давления.

Как показано в работе [2], в пределах квантовой теории возмущений для процесса мономолекулярного термического распада, протекающего по механизму образования внутримолекулярной водородной связи (так называемого “водородного моста”), получается формула, позволяющая определить константу скорости распада при заданной энергии, равной или выше энергии порога (активационной энергии):

$$k_n = \frac{\Gamma}{h},$$

где k_n – константа скорости распада при энергиях, превышающих порог реакции; Γ – ширина линии квантового состояния; h – постоянная Планка.

В данной работе поставлена задача рассчитать величины фактора частоты распада ВПЭ и ВБЭ и получить зависимости констант скорости (k) этих процессов от давления. В силу сложности точного определения расчетной величины энергии активации для удобства целесообразно пользоваться отношением константы скорости k к ее величине при высоких давлениях (когда она не зависит от давления) – k/k_∞ , где k_∞ – константа скорости при высоких давлениях.

Для зависимости k/k_∞ от давления используется полученное Слейтером [10] соотношение:

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

где $\nu = \Gamma/h$ – фактор частоты (частота, при которой происходит разрушение молекулы), ω – частота столкновений молекул при заданном давлении. Совпадение выражений для k_n и ν показано Слейтером [10].

Согласно последнему выражению, единственным неизвестным для нахождения величины k/k_∞ является фактор частоты (ν), и, имея эту величину, можно построить зависимость константы скорости термической мономолекулярной реакции от давления. Для этого используется разработанный в [2] подход, основанный на использовании возможности компьютерной программы ChemBio Ultra 11.0.

Расчет мономолекулярного термического распада ВПЭ. В работе [11], основываясь на полученных экспериментальных данных относительно термического мономолекулярного распада ВПЭ, а также исходя из анализа продуктов распада, сделаны предположения относительно преиму-

ществленного механизма распада этого соединения. Согласно выдвинутым предположениям, в процессе распада важную роль может играть внутримолекулярная водородная связь.

Применим разработанный в работе [2] метод для расчета константы скорости процесса мономолекулярного термического распада сложных соединений к термическому распаду ВПЭ. Эта молекула отличается от рассмотренной в [2] молекулы винилэтилового эфира (ВЭЭ) тем, что у нее дополнительный CH_2 фрагмент в алкильной группе, и, естественно можно ожидать, что между процессами распада этих соединений может быть много общего, а также возможны специфические особенности.

Применение разработанного в [2] метода к молекуле ВПЭ в случае образования водородной связи между (- и (-атомами водорода пропиловой группы (по отношению к атому кислорода эфира) с крайним атомом углерода виниловой группы, не дало положительного результата. То есть образованное промежуточное состояние после минимизации энергии по программе Gaussian (применение процедуры минимизации энергии переходного состояния) возвращалось в исходное состояние. Это означает, что при образовании “водородного моста” с участием (- и (- атомами водорода пропиловой группы термодинамическое равновесие смещено в сторону исходного состояния.

Иная картина наблюдается при рассмотрении варианта с образованием водородной связи между (-атомом водорода пропиловой группы и крайним атомом углерода виниловой группы. Здесь образующееся промежуточное состояние является переходным, со смещением термодинамического равновесия к продуктам реакции, а именно, ацетальдегиду и пропилену.

Переходное состояние (ПС), образующееся в молекуле ВПЭ при его термической активации, полученное по программе Chembio Ultra 11.0, представлено на рис. 1.

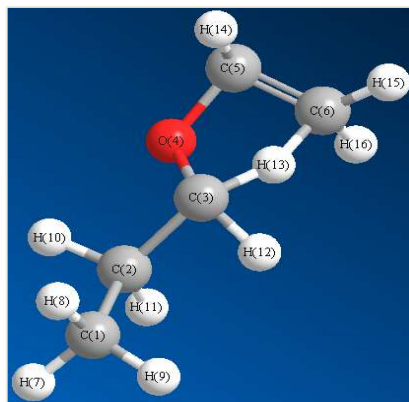


Рис. 1. ПС при активации молекулы ВПЭ, полученное по программе Chembio Ultra 11.0.

В табл. 1 приведены величины межатомных расстояний и углов, участвующих в циклической конструкции атомов, рассчитанные по программе молекулярной механики MM2 для ПС молекулы ВПЭ.

Таблица 1

**Межатомные расстояния, углы связей
и тетраэдральные углы молекулы ВПЭ (рис. 1)**

Межатомные расстояния, Å	Углы связей	Тетраэдральные углы
C(5)-C(6) 1.3370	H(12)-C(3)-H(13) 74.8293	O(4)-C(5)-C(6)-H(16) 78.0721
O(4)-C(5) 1.3550	H(12)-C(3)-O(4) 127.6860	O(4)-C(5)-C(6)-H(15) -148.0720
C(3)-O(4) 1.3890	H(13)-C(3)-O(4) 75.2848	H(14)-C(5)-C(6)-H(16) -171.4273
C(6)-H(16) 1.1000	C(2)-C(3)-O(4) 92.9446	H(14)-C(5)-C(6)-H(15) -37.5714
C(6)-H(15) 1.1000	C(3)-O(4)-C(5) 109.3307	C(3)-O(4)-C(5)-C(6) 42.0462
C(5)-H(14) 1.1000	H(15)-C(6)-H(16) 105.4448	C(3)-O(4)-C(5)-H(14) -68.7515
C(3)-H(13) 1.1110	H(15)-C(6)-C(5) 124.6330	C(2)-C(3)-O(4)-C(5) -175.0384
C(3)-H(12) 1.1110	H(16)-C(6)-C(5) 115.7695	H(13)-C(3)-O(4)-C(5) -31.3713
	H(14)-C(5)-O(4) 106.9819	H(12)-C(3)-O(4)-C(5) -88.3616
	H(14)-C(5)-C(6) 107.3443	
	O(4)-C(5)-C(6) 97.5765	

Для фактора частоты, разрушающей молекулу ВПЭ, в пределах приближения Хартри-Фока, в базисе 6-31G получается величина $\nu = 192.1585 \text{ см}^{-1}$.

Для расчета константы скорости используется полученная Слейтером [10] формула

$$k = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где ν – фактор частоты, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура среды.

Для величины энергии активации распада ВПЭ в работе [11] экспериментальным путем получено значение $43,6 \text{ ккал/моль}$. Используя эту величину, а также полученное в данной работе расчетное значение фактора частоты, можно по приведенной выше формуле рассчитать константу скорости распада ВПЭ. При температуре 721K для константы скорости по вышеприведенной формуле получается значение 0.323 с^{-1} . Для сравнения отметим, что в [11] при этой же температуре получено значение $k=0.189 \text{ с}^{-1}$. С учетом разброса данных при экспериментальном определении энергии активации (в пределах 10-30%) можно считать, что указанные расчетное и экспериментально измеренное значения константы скорости находятся в удовлетворительном согласии.

Расчет зависимости k/k_0 от давления для распада ВПЭ. Полученная с помощью программы ChemBio Ultra 11.0 величина фактора частоты для термического распада молекулы ВПЭ $\nu = 5.76 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ позволяет рассчи-

тять зависимость константы скорости процесса от давления. Здесь, как и в работе [2], используется приведенная выше формула Слейтера для k/k_∞ . Для частоты столкновений при атмосферном давлении (ω_0), с использованием классических формул теории столкновений газов, приведенных в [2], получается $\omega_0 = 6(10^{10} \text{ c}^{-1})$.

Имея расчетные значения ν и ω_0 , с учетом зависимости $\omega = \omega_0 \cdot P/760$ (где P – давление, *Torr*), легко рассчитать зависимость k/k_∞ от давления реакционной смеси (рис. 2).

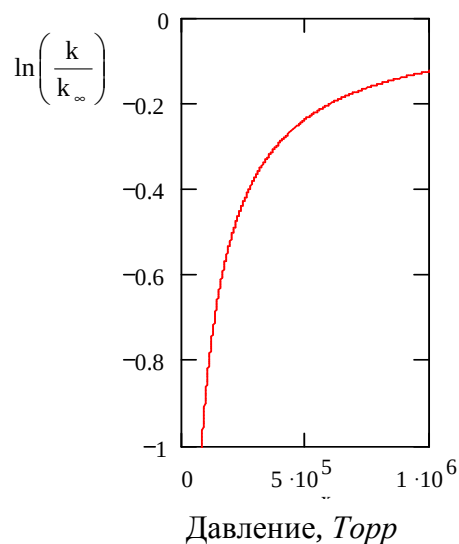


Рис. 2. Зависимость $\ln(k/k_\infty)$ от давления при термическом распаде ВПЭ.

Расчет мономолекулярного термического распада ВБЭ. Вследствие более сложного строения молекулы ВБЭ здесь имеется больше возможных вариантов строения (больше степеней свободы), и молекула может накопить больше внутренней энергии, что увеличивает количество возможных каналов спонтанного распада. По этой причине применение к молекуле ВБЭ разработанного в [2] подхода по получению переходного состояния и исследование процесса его термического распада потребовало много расчетного времени для достижения поставленной цели. О сложности протекающего процесса распада ВБЭ свидетельствуют также экспериментальные данные [11], согласно которым, основными продуктами распада ВБЭ являются ацетальдегид и изобутан, а также малые количества пропилена, метана, CO, H_2 .

Применение процедуры минимизации энергии для ПС молекулы ВБЭ по программному пакету Gaussian показало, что, как и в случае ВПЭ, только возникновение водородной связи между (α -атомом водорода бутиловой группы и крайним атомом углерода виниловой группы приводит к эффективному распаду молекулы ВБЭ. Детальный анализ проведенных расчетов для других вариантов водородной связи (с участием β -, γ - и δ -атомов водорода бутиловой группы), образующейся

вследствие термической активации молекулы ВБЭ, показал, что соответствующее ПС с большей вероятностью релаксирует в исходное состояние, т.е. не имеет места распад молекулы.

Переходное состояние, образующееся при термической активации молекулы ВБЭ, полученное по программе ChemBio Ultra 11.0, представлено на рис. 3.



Рис. 3. ПС при активации молекулы ВБЭ, полученное по программе ChemBio Ultra 11.0.

Соответствующие величины межатомных расстояний и углов, рассчитанные для ПС молекулы ВБЭ по программе MM2, приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Межатомные расстояния, углы связей
и тетраэдральные углы молекулы ВБЭ (рис. 3)**

Межатомные расстояния, Å	Углы связей		Тетраэдральные углы	
C(5)-C(6) 1.3370	H(12)-C(3)-O(4)	127.6860	O(4)-C(5)-C(6)-H(16)	78.0721
O(4)-C(5) 1.3550	H(13)-C(3)-C(2)	142.2964	O(4)-C(5)-C(6)-H(15)	-148.0720
C(3)-O(4) 1.3890	H(13)-C(3)-O(4)	75.2848	H(14)-C(5)-C(6)-H(16)	-171.4273
C(6)-H(16) 1.1000	C(2)-C(3)-O(4)	92.9446	H(14)-C(5)-C(6)-H(15)	-37.5714
C(6)-H(15) 1.1000	C(3)-O(4)-C(5)	109.3307	C(3)-O(4)-C(5)-C(6)	42.0462
C(5)-H(14) 1.1000	H(15)-C(6)-H(16)	105.4448	C(3)-O(4)-C(5)-H(14)	-68.7515
	H(15)-C(6)-C(5)	124.6330	C(2)-C(3)-O(4)-C(5)	-175.0384
	H(16)-C(6)-C(5)	115.7695	H(13)-C(3)-O(4)-C(5)	-31.3713
	H(14)-C(5)-O(4)	106.9819	H(12)-C(3)-O(4)-C(5)	-88.3616
	H(14)-C(5)-C(6)	107.3443		
	O(4)-C(5)-C(6)	97.5765		

Для фактора частоты по программному пакету Gaussian (в базисе 6-31G) получена величина ($\nu = 174.7585 \text{ см}^{-1}$).

Следует подчеркнуть, что в литературе отсутствуют достоверные данные по величине константы скорости мономолекулярного распада ВБЭ и энергии активации этого процесса. Полученное в данной работе значение фактора частоты позволит при возможности определения

энергии активации распада ВБЭ по приведенной выше зависимости рассчитать константу скорости.

Расчет зависимости k/k_0 от давления для распада ВБЭ. Полученная расчетным путем величина фактора частоты ($\omega = 5.236 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$) позволяет рассчитать зависимость константы скорости термического распада ВБЭ от давления.

Здесь применяется тот же подход, что и в случае с ВПЭ. При температуре 700 K и давлении 1 атм для частоты столкновения молекулы ВБЭ, по аналогии с [2], получается $\omega_0 = 8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

На основе этих расчетных значений (ω и ω_0) рассчитывается зависимость k/k_0 от давления (рис. 4).

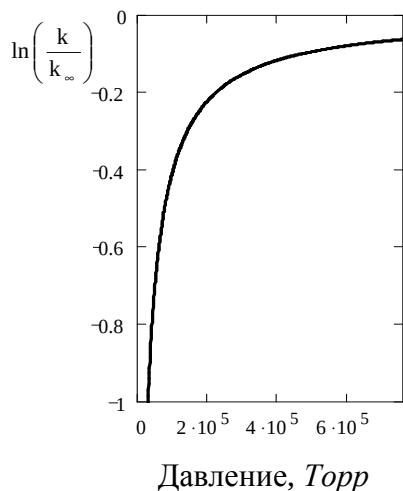


Рис. 4. Зависимость $\ln(k/k_0)$ от давления при термическом распаде ВБЭ.

На основании проведенных расчетов установлено, что к распаду указанных эфиров приводит только водородная связь, образованная между (-атомом водорода алкильной группы и крайним атомом углерода виниловой группы. Использование полученных в данной работе расчетных параметров (величины фактора частоты, приводящей к распаду молекулы и частоты столкновений молекул) позволило рассчитать величины констант скоростей мономолекулярного термического распада эфиров, а также получить зависимость констант скоростей распада от давления.

Полученные в настоящей работе расчетные данные подтверждают, что распад указанных эфиров протекает по схеме, предполагающей образование внутримолекулярной водородной связи и формирование циклической структуры молекул через так называемый “водородный мост”.

Полученные новые данные по математическому моделированию процесса распада сложных молекул на примере виниловых эфиров, а также удовлетворительное согласие значений расчетных параметров с результатами экспериментальных исследований свидетельствуют о кор-

ректности предложенного метода исследования и перспективности применения для сложных систем, которые трудно поддаются точному расчету.

ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԻԼ ԵՎ ՎԻՆԻԼԲՈՒՏԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՄՈՆՈՄՈԼԵԿՈԼԱՅԻՆ ՏՐՈՂՄԱՆ ՔՎԱՆՏԱՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿԸ

Բ. ՇԱՀՐՈԽ, Գ. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ա. Բ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Բերվում են վինիլպրոպիլ և վինիլբուտիլ եթերների մոնոմոլեկուլային ջերմային տրոհման միջանկյալ անցումային վիճակի հետազոտման և այդ վիճակների տրոհման հաճախության գործոնների հաշվարկի տվյալները: Առաջարկվող մոտեցումը հիմնված է մոլեկուլի ջերմային ակտիվացման հետևանքով ներմոլեկուլային ջրածնական կապի առաջացման մեխանիզմի և մոլեկուլային մեխանիկայի ու Gaussian մաթեմատիկական համակարգչային ծրագրերի կիրառման վրա: Անցումային վիճակը բնութագրող պարամետրերի համար ստացված արժեքների հիման վրա հաշվարկվում են նշված միացությունների ջերմային տրոհման արագության հաստատունների կախումը ճնշումից: Հաշվարկային եղանակով ցույց է տրված, որ ներմոլեկուլային ջրածնական կապի առաջացման հնարավոր տարբերակներից միայն մեկն է բերում դիտարկվող եթերների ջերմային տրոհմանը:

QUANTUM-MECHANICAL CALCULATION OF THERMAL MONOMOLECULAR DECAY OF VINYL PROPYL AND VINYL BUTYL ETHERS

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

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

To study the mechanism of thermal monomolecular decay of vinyl propyl ether (VPE) and vinyl butyl ether (VBE) in this work an approach is offered, based on applying the method of molecular mechanics and the software Gaussian 09 Rev A.01 IA32B developed for the calculation of structure and properties of molecular systems. Besides, the program Mathcad-2001i was used to calculate rate constant – pressure relationships for the decay processes.

It is established that only hydrogen bonds formed between α -hydrogen atoms (in relation to the oxygen atom) of the alkyl groups with the extreme carbon atom of the vinyl group are responsible for thermal decay of these ethers. Thus, calculations carried out have shown that only one type from possible several alternatives of the intermolecular hydrogen bond formation leads to the thermal decay of ethers under study. Using the values of calculated parameters (frequency factor and collision frequency of molecules) it became possible to obtain the values of rate constants for the thermal monomolecular decay of the ethers considered, as well as to establish the dependency of rate constants on the pressure.

The obtained calculation data testify that these ethers decompose according to the scheme suggesting the appearance of an intermolecular hydrogen bond and formation of a cyclic structure through the so-called “hydrogen bridge”. New results obtained with

mathematical modeling of the decay of complex molecules by the example of vinyl ethers, as well as their satisfactory fit with the experimental results are indicative of correctness of the offered approach and its availability to be applied for complex systems, that are difficult to exact calculation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Comprehensive Chemical Kinetics, v. 3. "The formation and decay of excited species"/ Edited by C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, Elsevier Publishing Company, London-New York, 1969, p. 320.
- [2] Шахрех Б., Саргсян Г.Н., Давтян А.Г., Арутюнян А.Б. // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, №1, с. 19.
- [3] Namikoshi T., Hashimoto T., Kodaira T. // J. Polym. Sci. Part A: Polym.Chem., 2004, v. 42(14), p. 3649.
- [4] Peskin Ury, Reisler and Miller H. William // J. Chem. Phys., 1994, v.101(11), p. 9672.
- [5] Busfield W.K, Jenkins I.D, Monteiro M.J. // J. Polym. Sci. Part A: Polym.Chem., 1997, v. 35, p. 263.
- [6] Leitner M.D., Wolynes G.P. // Chem. Phys., 2006, v. 329, p. 163.
- [7] Pritchard O.H. // Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 284.
- [8] Pokidova T.S, Shestakov A.F. // Russian J. Phys.Chem. A, Focus on Chemistry, 2009, v. 83(11), p. 1860.
- [9] Bamkole T.O. // J. Applaed Science, 2006, v. 6(3), p. 631.
- [10] Slater N.B. Theoty of Unimolecular Reactions, Cornell Unyversity, New York, 1959.
- [11] Blades A.T., Murry C.W. // J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1039.