

геометрических параметров исследуемых систем использовались программные комплексы Gaussian.

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 [8] между атомом водорода и атомом углерода (эфиры) или кислорода (кетоны), что является следствием разности величин электроотрицательности этих атомов и малости размеров атома водорода.

Метод, который развивается в данной работе, в основном базируется на теории возмущения квантовой механики, с помощью которой рассчитывается константа скорости спонтанного распада сложной молекулы. Наряду с этим используются также классические понятия теорий Слейтера и РРKM.

Для нахождения водородной связи, формирующей циклическую конструкцию в молекуле эфира (“водородного моста”) [12] и приводящей к последующему ее распаду, используется программа MM2 [16]. Это позволяет с достаточной точностью рассчитать геометрические параметры и факторы частоты переходного состояния (ПС) распадающейся молекулы. Процесс распада виниловых эфиров представляется с помощью следующей последовательности этапов:

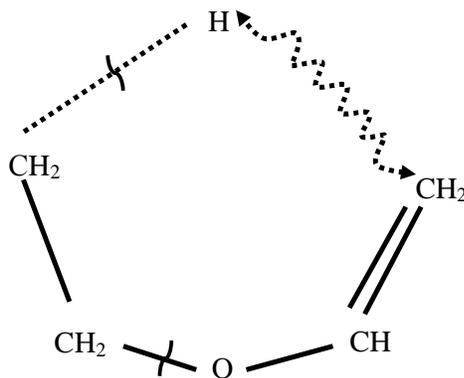
а) сильное возбуждение C – H связи в алкильной группе, приводящее к ее ослаблению и удалению атома водорода от равновесного расстояния;

б) образование водородной связи между атомом водорода алкильной группы и атомом углерода виниловой группы, что в случае колебательно-возбужденной двойной связи C == C можно представить как воздействие на атом водорода внешней осциллирующей силы;

в) отрыв атома водорода от атома углерода алкильной группы;

г) присоединение этого атома H к виниловой группе, вследствие чего начинается процесс перераспределения энергии в молекуле, приводящий к серии перегруппировок и диссоциации молекулы.

На примере ВЭЭ схематически это можно представить как



Из теории возмущения квантовой механики известно, что если на квантовую систему действует внешняя электрическая сила осциллирующего характера, то решение уравнения Шредингера допускает распад системы. Вероятность распада системы (W) описывается формулой [17]:

$$W = \frac{|F_{E,n}|^2}{h}, \quad (1)$$

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

Отсюда можно представить, что на возбужденную систему (С–Н связь этиловой группы) действует внешняя осциллирующая сила (сила осциллирующего атома углерода виниловой группы). Вследствие этого происходит уширение линии уровня (неопределенность энергии состояния), и появляется вероятность распада состояния:

$$\Gamma = |F_{E,n}|^2, \quad (2)$$

где Γ – ширина линии уровня возбужденной гипотетической “двухатомной” молекулы Н--(молекулярный остов).

Важным является также получение зависимости константы скорости мономолекулярного термического распада от давления $k_{uni}(P, T)$, определяемой соотношением между каналами возбуждения и релаксации молекулы при активации путем столкновений, если в системе ещё не достигнуто термическое равновесие.

Такую возможность предоставляет известная теория РПКМ:

$$k_{uni}(T) = \int_{E_n}^{\infty} \frac{k_n \rho(E)}{1 + \frac{k_n}{\omega}} dE, \quad (3)$$

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 используемое для описания энергетического распределения молекул) для $k_{uni}(T)$ получится

$$k_{uni}(T) = \frac{k_n}{1 + \frac{k_n}{\omega}} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (4)$$

где E_0 – минимальная энергия, необходимая для совершения элементарного акта; ω – частота столкновений молекул при данном давлении.

Для получения такой зависимости в случае ВЭ приходится вычислять величину константы скорости мономолекулярного термического распада при одном значении энергии его начального состояния и при фиксированной температуре.

Часто расчет точного значения энергии активации затруднен, и поэтому для определения зависимости константы скорости мономолекуляр-

ного 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), что в рассматриваемом случае не противоречит теории РРКМ:

$$\frac{k}{k_{\infty}} = \frac{1}{1 + \frac{\nu}{\omega}}, \quad (5)$$

где ν – фактор частоты.

Таким образом, единственным неизвестным является фактор частоты. Имея эту величину, можно построить зависимость константы скорости термической мономолекулярной реакции от давления.

Метод расчета фактора частоты ν . В пределах программы MM2 образование “водородного моста” можно представить как появление новой связи, а именно, добавление нового силового поля между атомом водорода алкильной группы и крайним атомом углерода виниловой группы. После минимизации энергии подобной конструкции получается наиболее оптимальное строение. По программам Gaussian производится минимизация энергии образованного промежуточного состояния с учетом квантовых эффектов, что позволяет установить, на какие фрагменты оно распадается, и рассчитать ν .

Если состояние имеет конечное время жизни (имеет место уширение линии уровня вследствие водородной связи), то возможен распад молекулы.

Расчет фактора частоты распада ВЭЭ. Этапы развития процесса термического распада молекулы ВЭЭ представлены на рис. 1, а – в.

Одной из наиболее вероятных причин распада ВЭЭ 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, б), приводящая к распаду молекулы на ацетальдегид и этилен [9, 13]. Картина, представленная на рис. 1, б, получается после формирования “водородного моста”. Образуются два ПС состояния в зависимости от того, какие атомы водорода вступают в водородную связь – α или β (рис. 1, а–в).

После минимизации по программе Gaussian Job: # RHF/6-31G Freq Test, в пределах программного комплекса ChemBio Ultra 11.0 получается картина (рис.1, в), свидетельствующая о том, что молекула ВЭЭ распадается на CH_3CHO и C_2H_6 . При этом для фактора частоты получается значение $\nu = 344.1315 \text{ см}^{-1}$ в случае ($\beta\text{H} \cdots \text{C}$) и $\nu = 278.1486 \text{ см}^{-1}$ в случае ($\alpha\text{H} \cdots \text{C}$).

Следует отметить, что компьютерное моделирование и расчет строения молекулы ВЭЭ по программе MM2 проведены впервые, а результаты хорошо согласуются с литературными данными [9]. Применение развитого в данной работе подхода к распаду ВЭЭ показывает, что действительно один из α - или β -атомов водорода алкильной группы может стать причиной термического распада этой молекулы.

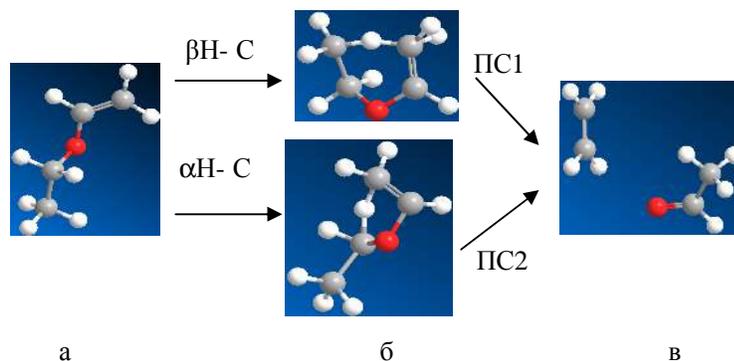


Рис. 1. Структура основного состояния молекулы ВЭЭ (а), после образования “водородного моста” и минимизации по программе MM2 (б) и после минимизации по программе Gaussian Job: # RHF/6-31G Freq Test (в), в пределах программного комплекса ChemBio Ultra 11.0.

Расчет фактора частоты распада винил-пропилового эфира (ВПЭ). Рассмотрение различных вариантов формирования внутримолекулярной водородной связи в молекуле ВПЭ по аналогии с ВЭЭ привели к следующим результатам. Этапы развития процесса термического распада молекулы ВПЭ представлены на рис. 2, а – в. Из рисунка видно, что связь одного из α -атомов водорода пропиловой группы с крайним атомом углерода виниловой группы приводит к образованию ПС.

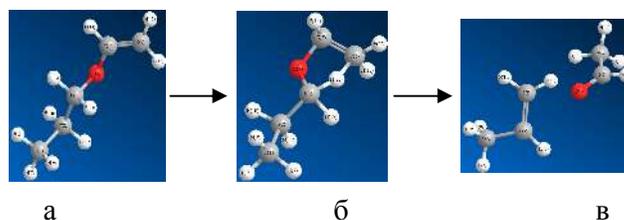


Рис. 2. Структура основного состояния молекулы ВПЭ (а), после образования “водородного моста” и минимизации по программе MM2 (б) и после минимизации по программе Gaussian Job: # RHF/6-31G Freq Test (в), в пределах программного комплекса ChemBio Ultra 11.0.

Для фактора частоты распада ВПЭ получается величина: $\nu = 192.1585\text{см}^{-1}$ - Gaussian Job: # RHF/6-31G Freq Test, в пределах программного комплекса ChemBio Ultra 11.0.

Расчет фактора частоты распада винил-бутилового эфира (ВБЭ). Этапы развития процесса термического распада молекулы ВБЭ представлены на рис. 3, а – в.

Анализ возможных вариантов образования водородной связи в возбужденной молекуле ВБЭ и применение процедуры минимизации энергии по отношению к промежуточному состоянию с водородной связью по

программе Gaussian показали, что только водородная связь между одной из α -атомов водорода бутиловой группы с крайним атомом углерода виниловой группы приводит к эффективному распаду молекулы ВБЭ на бутилен и ацетальдегид.

Согласно данным [13,14] при распаде ВБЭ преимущественно образуются ацетальдегид и изобутан.

Для фактора частоты распада ВБЭ получается величина: $\nu = 174.7585 \text{ см}^{-1}$ - Gaussian Job: # RHF/6-31G Freq Test, в пределах программного комплекса ChemBio Ultra 11.0.

Расчет зависимости отношений констант скорости распада ВЭ от давления. Полученные величины частот, приводящие к разрушению молекулы ВЭ, позволяют рассчитать зависимость константы скорости термического распада ВЭ от давления по формуле (5) при известном значении ω .

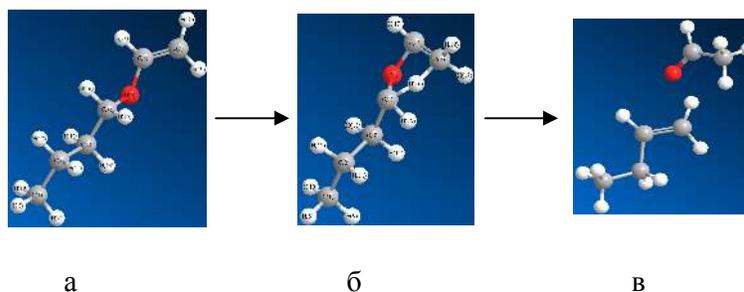


Рис. 3. Строение основного состояния молекулы ВБЭ (а), после образования “водородного моста” и минимизации по программе MM2 (б) и после минимизации по программе Gaussian Job: # RHF/6-31G Freq Test (в), в пределах программного комплекса ChemBio Ultra 11.0.

Расчет частоты столкновений между молекулами А и В в приближении жестких сфер проводится по формуле

$$\omega_0 = D_{A,B}^2 \cdot n_b \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где ω_0 – частота столкновений молекулы А при 1 атм, $D_{A,B}$ – наименьшее расстояние между центрами сталкивающихся частиц А и В; n_b – концентрация молекул В; k – постоянная Больцмана; Т – температура среды, μ – приведенная масса сталкивающихся частиц.

Если учесть, что среда состоит только из молекул одного сорта (в данном случае ВЭ), то можно получить значение ω_0 . Тогда по формуле $\omega = \omega_0 \frac{P}{760}$ получается значение ω .

ВЭЭ. Для ВЭЭ $\nu = 344.1315$ и 278.1486 см^{-1} . При Т = 700К и атмосферном давлении для ω_0 из кинетической теории газов получается значение $3.3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Зависимость k/k_∞ от давления из-за “водородного

моста” между β -атомом водорода и крайним атомом углерода виниловой группы дается кривой 1, а между α -атомом водорода и крайним атомом углерода виниловой группы – кривой 2 (рис. 4).

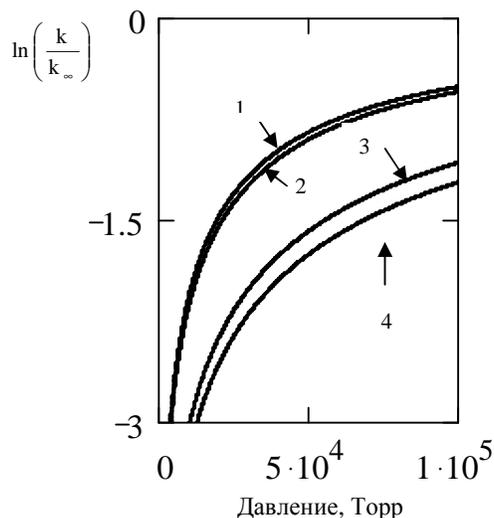


Рис. 4. Зависимость k/k_∞ от давления при мономолекулярном распаде ВЭЭ (кривые 1 и 2), ВПЭ (кривая 3), ВБЭ (кривая 4).

ВПЭ. Для ВПЭ $\nu = 192.1585 \text{ см}^{-1}$. При температуре 700К и давлении 1 атм. для ω_0 получается значение $6 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Зависимость k/k_∞ от давления представлена на рис. 4.

ВБЭ. Для ВБЭ $\nu = 174.7585 \text{ см}^{-1}$. В этом случае $\omega_0 = 8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Зависимость константы скорости термического распада ВБЭ от давления представлена на рис. 4.

Исследование явления термического мономолекулярного распада виниловых эфиров в рамках подхода, предложенного в данной работе, позволило выявить некоторые интересные особенности. Во-первых, установлено, что к распаду указанных эфиров на насыщенные соединения приводит только водородная связь между α -атомом водорода алкильной группы и крайним атомом углерода виниловой группы. Только в случае ВЭЭ водородная связь между β -атомом водорода этиловой группы с атомом углерода виниловой группы также приводит к разрушению эфира. Во-вторых, удалось также объяснить и получить зависимость констант скоростей распада от давления.

Авторами работы [12] выдвигалось предположение, что при термическом распаде винилпропилового и винилбутилового эфиров основную роль играет сформированный замкнутый цикл вблизи эфирной группы, так как в продуктах распада обнаруживался преимущественно ацетальдегид. Полученные в настоящей работе расчетные данные подтверждают, что распад указанных эфиров действительно можно обосновать по схеме,

предполагающей образование внутримолекулярной водородной связи и формирование циклической структуры молекул через так называемый “водородный мост”. Удовлетворительное совпадение значений параметров с результатами экспериментальных исследований свидетельствует о корректности предложенного метода исследования и перспективности его применения в других сложных системах, которые трудно поддаются точному расчету.

Исходя из полученных в работе данных по распаду виниловых эфиров и расчета энергий активации процесса с помощью разработанного нами полуэмпирического метода, основанного на появлении разрыхляющих связей в молекуле эфира вследствие его внутримолекулярных вращений и использования расстояния разрыхляющей связи, определенной в рамках программы Chem.Bio Ultra 11.0, можно определить абсолютное значение константы скорости распада ВЭ.

Институт химической физики
им А. Налбандяна НАН РА

Г. Н. Саргсян

Квантово-химическое обоснование и моделирование механизма мономолекулярного распада органического соединения при термической активации. Определение фактора частот спонтанного распада при термической активации виниловых эфиров. 1

Рассмотрена задача спонтанного распада при термической активации виниловых эфиров (этил, пропил и бутил) на насыщенные продукты в рамках представлений теории возмущений квантовой механики, теорий Слейтера и RRKM. С использованием компьютерных расчетных программ MM2 и Gaussian, а также MATHCAD найдены переходные состояния этих молекул и рассчитаны факторы частот. Рассчитана также зависимость констант скорости распада от давления.

Գ. Ն. Սարգսյան

Օրգանական կյութերի ջերմային ակտիվացմամբ ինքնաքայքայման մեխանիզմի քվանտաքիմիական հիմնավորումը և մոդելավորումը: Վինիլային էթերների ջերմային ակտիվացմամբ ինքնաքայքայման հաճախականության ֆակտորի որոշումը: 1

Հետազոտված է վինիլային էթերների (էթիլ, պրոպիլ և բութիլ) հազեցած արգասիքների ջերմային ակտիվացմամբ ինքնաքայքայման խնդիրը քվանտային մեխանիկայի զրգռումների տեսության, Սլեյտերի և RRKM տեսությունների սահմաններում: MM2 և Gaussian, ինչպես նաև MATHCAD համակարգչային մաթեմատիկական ծրագրերի օգնությամբ գտնվել են այդ մոլեկուլների անցումային վիճակները և

հաճախականության գործոնները: Chem.Bio Ultra 11.0.հաշվողական կոմպլեքսի սահմաններում հաշվված են վերոհիշյալ ռեակցիաների արագության հաստատունների կախվածությունը ճնշումից:

G. N. Sargsyan

Quantum-Chemical Explanation and Modeling of Mechanism of Unimolecular Decay of Organic Compounds under Thermal Activation. Definition of Factor of Frequency of Spontaneous Decay under Thermal Activation of Vinyl Ethers. 1

The problem of spontaneous decay of vinyl esters (ethyl, propyl and butyl) on the saturated products within the concept of the perturbation theory of quantum mechanics, the Slater and RRKM the theory has been considered. Using computer calculation programs MM2, Gaussian, and MATHCAD these molecules and their transition states have been built. The Frequency factors and the dependence of the rate constants of mentioned processes on the pressure Chem.Bio Ultra 11.0. have been calculated.

Литература

1. *Кассель Л. С.* - Кинетика гомогенных газофазных реакций. ОНТИ. 1937.
2. *Marcus R. A.* - Unimolecular dissociation and free radical recombination reactions. *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. P.359 -364.
3. *Lindemann, F. A., Arrhenius, S., Langmuir I., Dhar N. R., Perrin, J., Mcc. Lewis W. C.* - Transactions of the Faraday Society. 1922. V. 17. P. 598-606.
4. *Slater N.B.* - Theory of Unimolecular Reactions. Cornell Unyversity. New York. 1959. P.
5. *Leitner D.M., Wolynes P.G.* - Chem. Phys. 2006. V. 329. P.163-167.
6. *Pritchard O.H.* - Canad. J. Chem. 1977. V. 55. P. 284-291.
7. *Peskin Ury, Reisler and Miller H. William* - J. Chem. Phys. 1994. V. 101(11). P. 9672.
8. Comprehensive Chemical Kinetics volume 3- Edited by *C. H. Bamford and C. F. H. Tipper.* THE FORMATION AND DECAY OF EXCITED SPECIES. Elsevier Publishing Company. Amsterdam-London-New York. 1969. P. 320.
9. *Shimofuji K., Saito K., Imamura A.* - J. Phys. Chem. 1991. V. 95(1). P.155-172.
10. *Pokidova T. S., Shestakov A. F.* - J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. №.11. P. 1860-1867.
11. *Brener D. M.* - Chem. Phys. Letters. 1978. V. 57(3). P. 357 -361.
12. *Hurd C. D., Blunk F. H.* - *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. N. 10. P. 2419 - 2425.
13. *Blades A. T. and Murry C. W.* - *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 1039 -1041.
14. *Blades A. T.* - *J. of Chemistry.* 1953. V. 31. P. 418-421.
15. *Wang S. N., Winkler C. A.* - Canadian Journal of Research. 1943. V. 21b. N 5. P. 97-11
16. *Allinger N. L, Burkert U.* (1982). Molecular Mechanics. An American Chemical Society Publication. ISBN 0-8412-0885-9
17. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.,* Квантовая механика, Нерелятивистская теория, Гос. изд.- физ.-мат. лит. 1963. 380 с.