

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЯ И ДЕФОРМАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НА СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ С ОЗОНОМ

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

*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН,
117997, Москва, ул. Косыгина, д. 4,
e-mail: eldarmamin@gmail.com*

**Институт проблем химической физики,
г. Черноголовка, пр-т Академика Семенова, д.1,
e-mail: bkris@mail.ru*

Механизм первичной стадии присоединения озона к двойной связи достаточно сложен: реакция протекает как путем согласованного 1,3-циклоприсоединения (механизм Криге), так и через бирадикальное переходное состояние (несогласованное присоединение, механизм Демура). Наличие заместителя при двойной связи и ее деформации может повлиять на скорость процесса по каждому из путей. В данной работе методами UQCISD, UB3LYP, UMP2, UCCISD и CASPT2 с использованием базисов 6-31+G**/6-311+G** и aug-cc-PVDZ исследована первичная стадия реакции озона с хлорпроизводными этилена: тетрахлорэтилена (C_2Cl_4), трихлорэтилена (C_2Cl_3H), 1,2-*транс*-дихлорэтилена, 1,2-*цис*-дихлорэтилена, 1,1 – дихлорэтилена и хлорэтилена (C_2ClH_3). Также исследовалась реакция с 1-хлорэтиленом, при деформированной $C=C$ связи, оценена чувствительность к напряжению. Реакцию изучали как при согласованном, так и при несогласованном присоединении озона. Методом DFT UB3LYP в базисе 6-31+G** сопоставлены различные варианты атаки для механизма Криге и Демура для всех вышеперечисленных хлорпроизводных этилена. Для них рассчитана геометрия и энергия переходных состояний, подсчитаны энтропия, энтальпия, оценены константы скорости реакции и их отношение. В целом, метод UB3LYP удовлетворительно описывает оба канала реакции и в большинстве случаев дает разумные величины констант скорости, согласующиеся с экспериментом. Наименее удачно он описывает реакцию 1,1-дихлорэтилена. Здесь однодетерминантное приближение оказывается неприменимым и надо использовать методы MCSCF. Показано, что для механизма Демура именно CASPT2 дает разумные значения констант скорости, в то время как для механизма Криге можно ограничиться расчетом MP2. Отношение скоростей реакции по двум каналам методы UB3LYP/6-31+G**, UCCISD/6-31+G** и UQCISD/aug-cc-PVDZ дают близкие, что еще раз подтверждает универсальность первого.