

Физико-химические свойства триоксильных радикалов

Семеско Дмитрий Геннадьевич

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: SemeskoDG@mail.ru

Полиоксиды и полиоксидные радикалы являются метастабильными соединениями, свойства которых до сих пор практически не изучены. Так, ROOO радикалы образуются в целом ряде окислительных процессов в газовой и жидкой фазах, а также являются интермедиатами реакции разложения озона свободными радикалами. Экспериментальное изучение ROOO чрезвычайно затруднительно ввиду высокой лабильности подобных соединений, именно поэтому на первый план выходят методы квантово-химического моделирования их строения и свойств. В данной работе с помощью методов DFT и *ab initio* рассмотрены строение и основные каналы расщепления HOOO и CH₃OOO. Установлено, что для корректного описания исследуемых систем необходим одновременный учет как динамической, так и статической составляющих энергии электронной корреляции. В приближении MRMP2 (19x11)/aug-cc-pVTZ установлено, что устойчивыми являются как цис-, так и транс-структуры триоксильных радикалов (энергетически более выгоден цис-изомер), а гош-конформер является вершиной потенциального барьера. Энергетический барьер вращения по RO-OO связи находится в пределах 11 – 20 кДж/моль для HOOO и 19 – 39 кДж/моль для CH₃OOO. Рассмотрены основные каналы расщепления ROOO-радикалов: распад на RO-радикал и молекулярный кислород или изомеризация с последующим разложением на гидропероксильный радикал и карбонильное соединение (последняя реакция протекает при наличии C-H связей). При использовании MRMP2(19x11)/aug-cc-pVTZ//PBE0/aug-cc-pVTZ суммарные затраты энергии на разрыв O-O связи в HOOO и CH₃OOO можно оценить в 20 кДж/моль. Высота энергетического барьера реакции изомеризации CH₃OOO, определенная в том же приближении, составляет 8.0 кДж/моль.