

- **Тема работы:** Высокоточные квантовохимические расчеты первичных реакций разложения винилазида

- **Состав коллектива:** Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, ст. преп. кафедры химической и биологической физики ФФ НГУ, с.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН. Грицан Нина Павловна, д.х.н., проф., в.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, зав. лабораторией механизмов реакций ИХКГ СО РАН.

- **Научное содержание работы:**

1. **Постановка задачи.** Установить первичные реакции разложения винилазида – модельного соединения для широкого класса азидов.

2. **Современное состояние проблемы.** Винилазид – простейший прототип широкого класса органических азидов. Сравнительно небольшой размер молекулы данного соединения позволяет применять наиболее надежные современные расчетные методы. В то же время, в недавней работе (J. Phys. Chem. A 2014, 118, 5038) были изучены первичные каналы термического разложения винилазида с помощью простых расчетов методами теории функционала плотности и теории возмущений MP2. В то же время, возможный многоконфигурационный характер волновой функции переходного состояния отрыва азота (как и возможное образование винилнитрена в качестве продукта первичных реакций) не принимался во внимание. Кроме того, для точного расчета активационных барьеров необходимы высокоуровневые квантовохимические расчеты.

3. **Подробное описание работы и основные результаты.** Первоначально переходные состояния реакции элиминирования азота для переходных состояний TS1 и TS2, отвечающих разным конформерам VA, были оптимизированы с помощью многоконфигурационного метода CASSCF(12e,10o) с последующим уточнением энергии с помощью многочастичной теории возмущений NEVPT2 (рис. 1, синие цифры). Волновые функции обоих переходных состояний имеют доминирующий вклад от одной хартри-фоксовской конфигурации (~86 и 88%, соответственно). Таким образом, для расчета наиболее точных величин активационных барьеров применимы одноконфигурационные методы. Мы оптимизировали геометрии VA и обоих переходных состояний с помощью явно коррелированного метода CCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12 с последующим уточнением энергии методом CCSD(T)-F12/cc-VTZ-F12. Интересно отметить, что величины T1-диагностики CCSD-волновых функций для обоих переходных состояний оказались невелики: 0.027 и 0.021 для TS1 и TS2, соответственно. Самый низкий активационный барьер (31.3 ккал/моль) был найден для переходного состояния TS1 (рис. 1, красные цифры). Оба барьера заметно ниже, чем соответствующие величины, ранее рассчитанные методами B3LYP и MP2 (J. Phys. Chem. A 2014, 118, 5038). Из рисунка 1 также следует, что многоконфигурационные методы недооценивают активационные барьеры разложения VA на 5-6 ккал/моль по сравнению с CCSD(T)-F12.

Также было установлено, что 1,5-диполярная циклизация syn-VA с образованием 4H-таутомера триазола (TS3, рис. 1) имеет активационный барьер около 31 ккал/моль и кинетически конкурирует с элиминированием азота. Триазольное кольцо, в свою очередь, может разлагаться до конечных продуктов через различные реакции ретро-циклоприсоединения. По предварительным оценкам, эффективные относительные барьеры для некоторых подобных реакций ниже 30 ккал/моль, что делает этот канал важным при изучении механизма разложения VA.

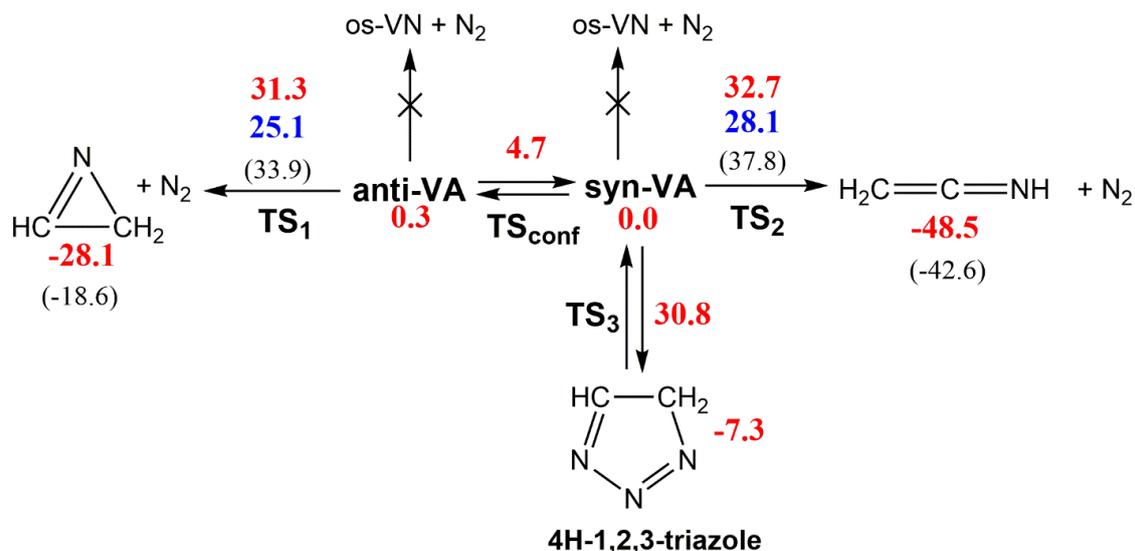


Рисунок 1. Относительные энтальпии при 0 К для стационарных точек на ППЭ, отвечающих различным каналам термического разложения винилазида (VA) в газовой фазе. Для расчета энергии методом CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12 (красные цифры) использована геометрия, оптимизированная методом CCSD(T)-F12b/cc-pVTZ-F12. ZPE и термические поправки к энергии рассчитаны этим же методом. Для расчета энергии методом NEVPT2/TZVP (синие цифры) использована геометрия, оптимизированная методом CASSCF(12,10)/TZVP. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для син-конформера (*syn*-VA). В скобках приведены относительные электронные энергии (ΔE) из работы (J. Phys. Chem. A 2014, 118, 5038), рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p). Все значения в ккал/моль.

- **Использование кластера:** все расчеты в рамках работы выполнены в ССКЦ НГУ. Оптимизации геометрии и расчеты энергии стационарных точек на ППЭ винилазида явно коррелированным методом CCSD(T)-F12 проведены на кластере с использованием пакета MOLPRO 2010. Многоконфигурационные расчеты выполнены с использованием пакета программ ORCA.

Перечень публикаций: M.T. Nguyen, T.D. Hang, N.P. Gritsan, V.G. Kiselev, Comment on "Computational Study on the Vinyl Azide Decomposition". *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 12906–12907. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b10449. (импакт-фактор 2.693).