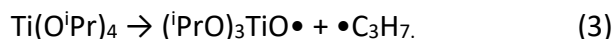
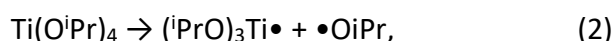
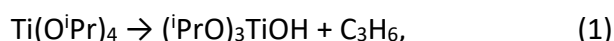


- **Тема работы:** Новые каналы разложения тетраизопророксида титана $Ti(O^iPr)_4$ по данным экспериментов по УФ-фотодиссоциации и квантовохимических расчетов.
- **Состав коллектива:** Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, ст. преп. кафедры химической и биологической физики ФФ НГУ, с.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН. Бакланов Алексей Васильевич д.х.н., проф., в.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, зав. группой молекулярной фотодинамики ИХКГ СО РАН.
- **Грант:** РНФ 16-13-10155 «Высокоточные квантовые расчеты и компьютерное моделирование свойств молекулярных магнитных и энергетических материалов», руководитель – Грицан Н.П.
- **Научное содержание работы:**
 1. **Постановка задачи.** При УФ-фотодиссоциации тетраизопророксида титана (ТТИР), важного прекурсора TiO_2 в процессах синтеза в пламени и CVD, были обнаружены атомный титан и оксид титана (II), TiO . Для объяснения полученных результатов были использованы квантовохимические расчеты.
 2. **Современное состояние проблемы.** Различные молекулярные и радикальные каналы разложения ТТИР рассматривались ранее с помощью расчетов методами теории функционала плотности (*Proc. Combust. Inst.* **2013**, *34*, 1143). Отщепление пропена с активационным барьером около 57 ккал/моль (1) доминировало над безбарьерными радикальными каналами (2) и (3) с теплотами реакций выше 80 ккал/моль:



Окончательно схема мономолекулярного распада ТТИР предполагалась в виде

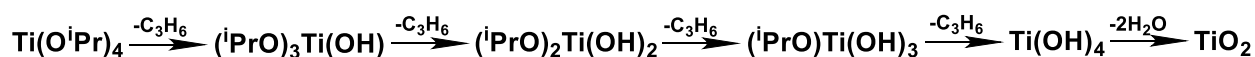
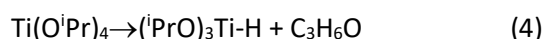


Схема 1.

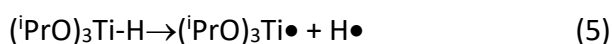
и не могла объяснить появление продуктов, наблюдаемых в экспериментах по УФ-фотодиссоциации ТТИР.

- **Подробное описание работы и основные результаты.** Вопреки литературным представлениям, расчеты методом теории функционала плотности M06-2X показали, что мономолекулярное разложение ТТИР протекает через ранее не известную реакцию элиминирования ацетона (4):



По данным M06-2X расчетов (рис. 1), подтвержденных высокоточными вычислениями методом DLPNO-CCSD(T), эффективный активационный барьер данного канала составляет около ~49 ккал/моль, что примерно на ~13 ккал/моль ниже, чем соответствующая величина для ближайшей конкурирующей реакции элиминирования пропилена. Продукт

первичной реакции, гидрид $(i\text{PrO})_3\text{Ti-H}$, распадается через радикальное элиминирование атома водорода:



с эффективным активационным барьером около 48 ккал/моль (рис. 2). Подобный двухстадийный процесс повторяется для образовавшегося радикала и т.д. На основании экспериментальных данных по фотолизу ТПР в условиях молекулярного пучка и результатов квантовохимических расчетов был предложен новый механизм термического разложения ТПР, обобщенный на схеме 2.

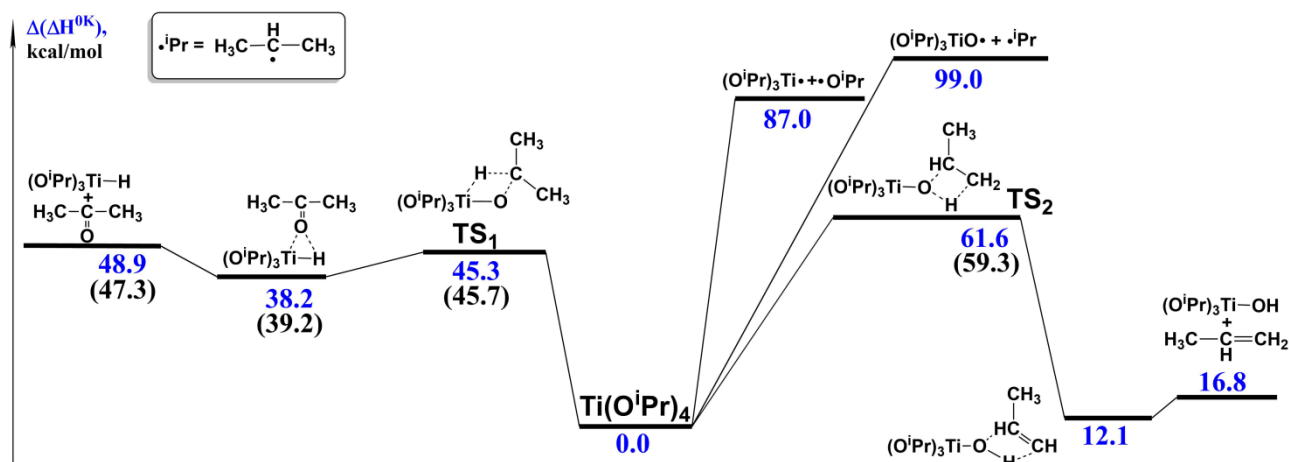


Рисунок 1. Относительные энтальпии при 0 К ($\Delta(\Delta H^{0\text{K}})$) в газовой фазе для конкурирующих каналов разложения ТПР. Оптимизация геометрии и расчеты термодинамических потенциалов проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p). Для некоторых точек на ППЭ значения электронной энергии уточнены методом DLPNO-CCSD(T)/aVTZ (даны в скобках).

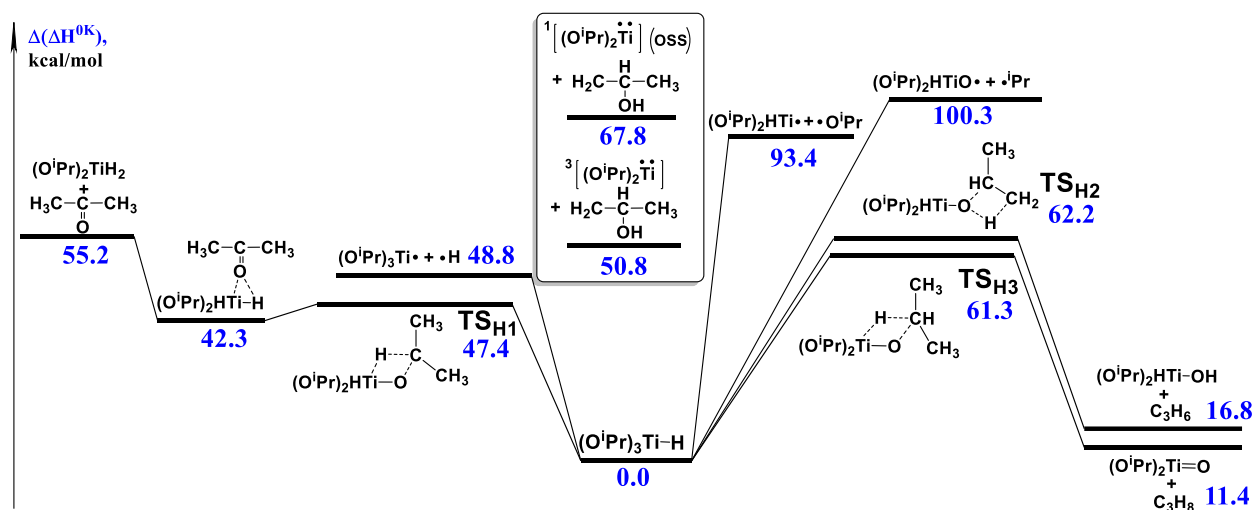


Рисунок 2. Относительные энтальпии при 0 К ($\Delta(\Delta H^{0\text{K}})$) в газовой фазе для каналов разложения гидридного интермединта $(i\text{PrO})_3\text{Ti-H}$. Оптимизация геометрии и расчеты термодинамических потенциалов проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p).

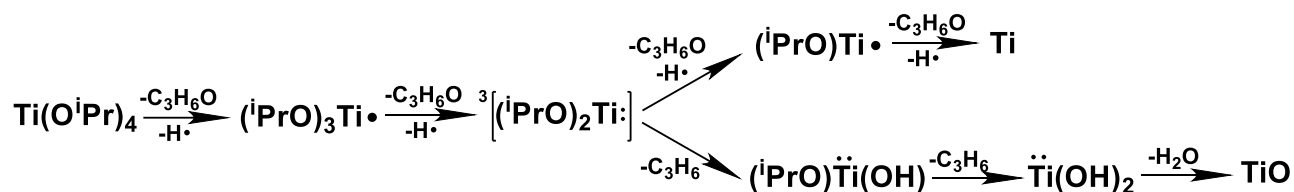


Схема 2.

Установленные факты указывают на необходимость пересмотра предложенных к настоящему времени детальных механизмов разложения ТТИР (*Proc. Combust. Inst.* **2017**, *36*, 1019).

- **Использование кластера:** все расчеты методом DLPNO-CCSD(T)/aVTZ проведены на кластере с использованием пакета ORCA 4.0. Эти расчеты играют ключевую роль в верификации результатов работы.
- **Перечень публикаций:** K.S. Ershov, S.A. Kochubei, **V.G. Kiselev**, A.V. Baklanov, Decomposition Pathways of Titanium Isopropoxide $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$: New Insights from UV-Photodissociation Experiments and Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 1064–1070. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b10396 (импакт-фактор 2.847).