

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОЛЕФИНОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

¹**В.А. Овчинников**, ²**Б.Э. Крисюк**, ¹**А.В. Майоров**, ¹**А.А. Попов**

¹ИБХФ им. Эмануэля РАН, Москва

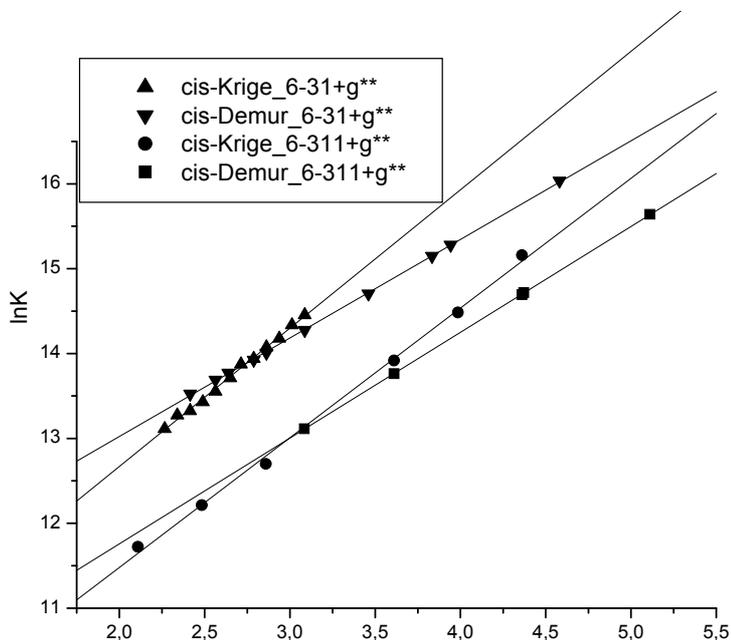
e-mail: fizhim@rambler.ru

²ИПХФ РАН, Черноголовка

e-mail: bkris@mail.ru

Различными квантово-химическими методами (B3LYP, QCISD, MP2) с использованием базисов 6-31+G** и 6-311+G** выполнены расчеты реакции озона с *цис*-, *транс*-бутеном-2 и этиленом для двух механизмов реакции - механизма Криге и Демура. В работе исследовалось влияние деформации двойной связи и бутенового фрагмента на кинетику реакции, для этого расчеты производились при различных фиксированных длинах двойной C=C связи и фиксированной длине между концевыми атомами бутена.

Найдено, что при деформации двойной связи, энергия активации убывает с увеличением длины двойной связи, а реакция активируется как по механизму Криге, так и по механизму Демура, причем чувствительность к деформации каналов Криге и Демура различна. Для *цис*-бутена канал Криге активируется в большей степени, чем канал Демура. При деформации бутенового фрагмента картина обратная. Энергия активации растёт с увеличением длины между концевыми атомами углерода, а реакция тормозится.



По данным расчета UB3LYP/6-31+G** и UB3LYP/6-311+G** при растяжении двойной C=C связи молекулы *цис*-бутена происходит смена доминирующего механизма реакции с механизма Демура на механизм Криге.