

СРАВНЕНИЕ ПЕРВИЧНОЙ СТАДИИ ОЗОНОЛИЗА 1,3-БУТАДИЕНА И БУТЕНА-1. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

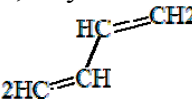
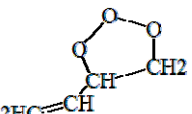
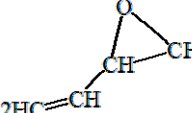
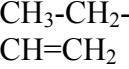
¹**А.В. Майоров**, ²**Б.Э. Крисюк**, ¹**А.А. Попов**

¹*Институт биохимической физики, Москва*

²*Институт прикладной химической физики, Черноголовка*

В данной работе методами квантовой химии: МП2, НБЗЛЯП, МКССП в наборе базисных функций 6-311++G(2d,2p) и aug-CC-PVDZ проводится сравнение реакционной способности сопряженной двойной связи в бутадиене и обычной двойной связи в бутене-1 при взаимодействии с озоном. Рассчитываются и сравниваются константы скорости реакции. Показано, что скорость озonoлиза двойной связи убывает согласно следующей последовательности: сопряженная двойная связь в бутадиене, двойная связь в бутене-1, бывшая сопряженная двойная связь в бутадиене в соседстве с эпоксидом и бывшая сопряженная двойная связь в соседстве с молонидом. Полученные данные показывают, что двойные связи в четырех вышеописанных ситуациях могут быть дифференцированы методом озonoлиза. Данные расчетов представлены в Табл. 1

Таблица 1. Отношения констант скорости реакции по механизму согласованного и несогласованного присоединения (k_1/k_2) и расчетная величины суммарной константы скорости ($k = n \cdot k_1 + n \cdot k_2$, л·моль⁻¹·с⁻¹). ГА – Gaussian06, ПС – pcgamess.

В-во	Метод	k_1/k_2	$k \cdot 10^3$
 1,2-бутадиен	ub3lyp/aug-cc-pvdz ГА	0,036	4640
	ub3lyp/aug-cc-pvdz ПС	0,023	1856
	mcscf(8,8)/6-311+G** с поправками MRMP2		2
	GamessUS		
	Экспр. [Treacy 1992]		3,7
 1,2-бутадиен-эпоксид	ub3lyp/aug-cc-pvdz ГА	15,63	6,33
	ub3lyp/aug-cc-pvdz ПС	21,8	2,28
 1,2-бутадиен-молонид	ub3lyp/aug-cc-pvdz ГА	4,6	28,4
	ub3lyp/aug-cc-pvdz ПС	5,07	11,0
			6
 бутен-1 CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂	ub3lyp/aug-cc-pvdz ГА	7,9	232
	ub3lyp/aug-cc-pvdz ПС	6,4	101
	mcscf(8,8)/6-311+G** с поправками MRMP2		28,4
	GamessUS		
	Экспр. [Wegener 2007]		5