

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ ПРИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ И ЕЕ ДЕФОРМАЦИИ НА РЕАКЦИЮ ОЗОНА С ЭТИЛЕНОМ.

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

¹УРАН ИБХФ, г. Москва

²Институт Проблем Химической Физики РАН, г. Черноголовка

Для озона реакция присоединения к двойной связи широко распространена, давно используется в технике, например для исследования состава каучуков. В литературе обсуждались разные механизмы протекания – согласованное, (Криге) и несогласованное (Демур). Первичным продуктом является молозонид, он неустойчив и быстро распадается на спектр других продуктов и анализ механизма по продуктам реакции затруднен.

В данной работе с помощью методов квантовой химии рассчитывали константы скорости реакции озона с 1-хлорэтиленом. Рассмотрены оба переходных состояния. Эту же реакцию мы рассмотрели введя деформацию двойной связи. Вообще деформация в ряде случаев существенно меняет реакционную способность молекул и макромолекул. Моделирование деформации двойной связи в небольшой молекуле с одной стороны показывает как изменятся реакционная способность соединения ее содержащее, с другой – как изменится механизм реакции, т.е. соотношение скорости превращения через разные переходные состояния.

Для расчета выбраны многоконфигурационные методы с поправками MP2, а также метод ТФП (B3LYP). Использовали набор базисных функций 6-31+G**, программы GAUSSIAN-03, US GAMESS, PC GAMESS

Мы использовали методы, хорошо зарекомендовавшие себя для расчета констант скорости присоединения озона к хлорзамещенным – моно-, ди-, три-, тетрахлорэтилену, для реакции с озона с деформированной С=С связью в 1-хлорэтилене. Они показали, что для этого объекта константа присоединения к озону примерно поровну складывается из двух разных по природе каналов - молекулярного (Криге) и бирадикального (Демура). Эти же методы описывают напряженную реакцию достаточно физично – выполняется закон Гука для растянутых монохлорэтилена и ПС, причем жесткости нечувствительны к методу расчета.