

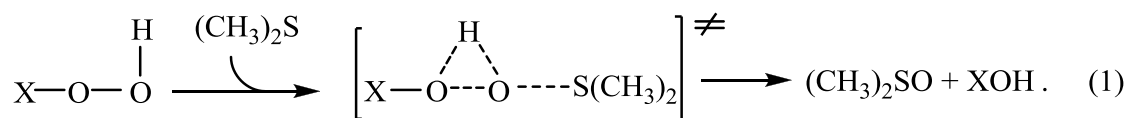
МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА И ПЕРОКСИБОРАТАМИ

С.Л. Литвиненко^а, В.Л. Лобачев^а, Л.М. Дятленко^б, Н.А. Туровский^б

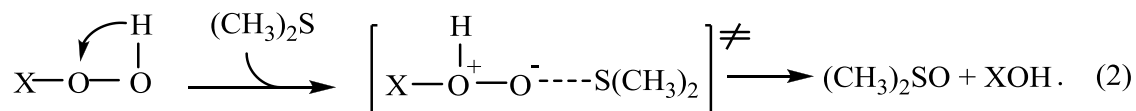
^аИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАНУ
Украина 83114, Донецк, ул. Р.Люксембург, 70. E-mail: lmarvl@ivc.com.ua

^бДонецкий Национальный Университет, Украина 83055, Донецк, ул. Универси-
тетская, 24

Квантово-химическими методами изучены два механизма окисления диметилсульфида (Me₂S) пероксидами ХООН (Х=Н, В(ОН)⁻₃ и В(О₂Н)(ОН)⁻₂). Первый (механизм “переноса О-атома”) предполагает, что разрыв связи О–О в ХООН и образование связи О–S происходит в медленной стадии реакции с синхронным или последующим переносом Н-атома на удаленный атом кислорода:



Во втором механизме (“переноса Н-атома”) атака кислорода на субстрат происходит после 1,2-сдвига атома водорода в молекуле ХООН



Методом DFT в приближении B3LYP/6-311G-d,p найдено, что для пероксида водорода (Х=Н) механизм (1) является энергетически более выгодным, чем механизм (2): активационные барьеры (ΔG) составляют 31,5 и 43,2 ккал/моль соответственно.

В случае пероксиборатов предпочтительным является механизм (2): для реакций с монопероксиборатом (Х=В(ОН)₃⁻) и дипероксиборатом (Х=В(ОН)₂ООН⁻) барьеры маршрута (2) соответственно на 11 и 12 ккал/моль ниже, чем для маршрута (1).

Рассчитанное отношение констант скорости реакций Me₂S с H₂O₂, В(ООН)(ОН)₃⁻ и В(ООН)₂(ОН)₂⁻ равно 1:4:80, что близко к экспериментально найденному отношению 1:3:100.