

# ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ВЛИЯНИЯ СОПРЯЖЕННОСТИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НА МЕХАНИЗМ ОЗОНОЛИЗА НА ПРИМЕРЕ ПРОПИЛЕНА, АКРОЛЕИНА, АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, АЛЛЕНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А.В.Майоров<sup>1</sup>, Б.Э.Крисяк<sup>2</sup>, А.А.Попов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики, Москва, [hruk@list.ru](mailto:hruk@list.ru)

<sup>2</sup>Институт прикладной химической физики, Черноголовка

Электронный адрес: [hruk@list.ru](mailto:hruk@list.ru)

В данной работе производили расчеты следующими методами квантовой химии: методом, основанным на использовании теории функционала плотности (ТФП) с использованием гибридных функционалов: трехпараметровый функционал Бекке и корреляционный функционал Ли, Янга и Парра (B3LYP); а также методом, основанным на теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка (МП2); и многоконфигурационным методом самосогласованного поля (МКССП) с использованием поправок МКМП2. Расчеты проводились в базисных наборах функций 6-31+G\*\*/6-311+G\*\* и aug-cc-PVDZ.

Для расчетов использовали программы Gamess US, Pcgamess, Gaussian06, программы для расчета термодинамики из нормальных частот колебаний Moltran.

Было проведено сравнение реакционной способности сопряженной двойной связи в Изучение методами квантовой химии конкуренции механизмов озонлиза Криге и Демур сопряженных и несопряженных систем на примере пропилена, акролеина, акриловой кислоты, аллена и акриловой кислоты при взаимодействии с озоном. Рассчитаны константы скорости реакции и соотношение путей озонлиза  $k_{\text{криге}}:k_{\text{демура}}$ . Для пропилена это – 2.5, для акролеина – 1.7, для акриловой кислоты – 0.005, для аллена – 1.14, для аллилового спирта – 172. То есть в случае полноценного сопряжения (акриловая кислота) реакция идет по механизму бирадикального взаимодействия (Демур), для пропилена реакция идет в основном по механизму 1,3-циклоприсоединения (Криге), для систем со слабым сопряжением (акролеин и аллен) наблюдается конкуренция обоих механизмов. При этом в случае полноценного сопряжения и в случае обычной двойной связи скорость реакции (пропилен и акриловая кислота) на 2-3 порядка выше, чем в случае слабого сопряжения, когда наблюдается конкуренция механизмов.

Полученные данные показывают, что двойные связи в вышеописанных ситуациях могут быть дифференцированы методом озонлиза. Так же в данной работе показано, что метод B3LYP является размерно несогласованным методом.