

Квантово-химическое исследование поверхности потенциальной энергии фотохимической конверсии пиперилена в изопрен

© Вакулин* Иван Валентинович, Миргалеев[†] Денис Сергеевич,
Талипов Рифкат Фаатович, Пасько Павел Александрович
и Талипова Гузалия Рафаиловна

Башкирский государственный университет. Кафедра органической и биоорганической химии.

ул. З. Валиди, 32. г. Уфа, 450076. Тел./факс: (347) 229-97-29.

E-mail: denso190995@mail.ru

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: [2+2] циклоприсоединение, пиперилен, изопрен, изомеризация, переходное состояние, B3LYP/6-31G(d,p).

Аннотация

Пиперилен является одним из крупнотоннажных побочных продуктов нефтехимического синтеза, который не нашел широкого практического применения. Наряду с другими факторами, образование пиперилена существенно снижает эффективность получения изопрена путем дегидрирования C_5 фракции. Поэтому поиск путей квалифицированного использования пиперилена является важной и актуальной задачей. Мы полагаем, что одним из способов такой утилизации может стать конверсия пиперилена в изопрен. В данной работе нами теоретическими методами рассмотрена возможность протекания прямой фотохимической изомеризации пиперилена в изопрен, которая состоит из трех последовательно протекающих превращений: [2+2] фотохимической циклизации пиперилена; изомеризации 3-метилциклобутена в метилциклобутен и раскрытия последнего в изопрен по обратной реакции [2+2] циклизации. Для этого методами квантовой химии с использованием неэмпирического приближения B3LYP/6-31G(d,p) нами изучена поверхность потенциальной энергии (ППЭ) предлагаемой схемы конверсии пиперилена в изопрен. Были определены структуры предреакционных комплексов и переходных состояний, а также рассчитаны термодинамические параметры отдельных стадий схемы.

По данным расчетов найдено, что непосредственная конверсия пиперилена в изопрен является слабо эндотермической реакцией. Анализ энтропийного фактора показывает, что ее проведение выгоднее осуществлять при $T < 150$ °С, так как в этом случае свободная энергия Гиббса не превышает 9.6 кДж/моль ($\Delta G_r^{298} = 9$ кДж/моль). При температуре выше 150 °С энтропийный фактор существенно увеличивается, что отражается в увеличении свободной энергии Гиббса ($\Delta G_r^{423} = 18.5$ кДж/моль). Наиболее выгодными являются синглетные реакции, при этом энергии активации не превышают 200 кДж/моль.