

УДК 544.15+544.18+547.451.5

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦЕТОФЕНОНА И 4-СІ-Рн-МЕТИЛКЕТОНА С АЦЕТИЛЕНОМ¹

Абсалямов Д.З., Орел В.Б.

*Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1
e-mail: 666damir777@mail.ru*

Известно, что выходы 6,8-диокса-бицикло[3,2,1]октанов (БЦО) в реакциях ацетиленов с ацетофеноном и 4-хлорфенилэтанона существенно различаются (85% и 15%) [1]. В анионной модели с включением молекулы H₂O и с оптимизацией геометрии структур на сечении поверхности потенциальной в рамках модели IEFPCM проведено квантовохимическое (B2PLYP/6-311 + G**//B3LYP/6-31 + G*) исследование реакции С-винилирования этих кетонов (рис. 1).

Оба образующихся β,γ-ненасыщенных кетона, прекурсора БЦО, стабильней реагентов на ~ 19 ккал/моль, кроме того, активационные барьеры их образования близки, что не объясняет разницы выходов БЦО. В системе с 4-хлорфенилэтанонам можно предположить замещение атома хлора в бензольном кольце, свободная

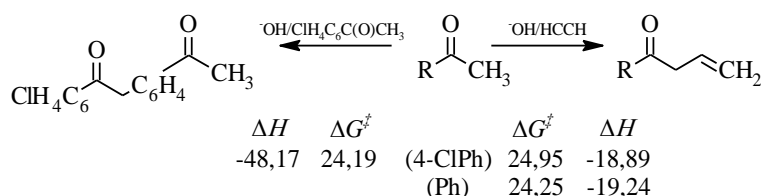


Рис. 1.

4-хлорфенилэтанонам может быть связан с возможностью осуществления конкурирующей реакции замещения атома хлора в бензольном кольце.

Литература

1. Trofimov B.A., Schmidt E.Y., Ushakov I.A., et.al. European Journal of Organic Chemistry, 2009. P. 5142.

¹ Работа выполнена на основе экспериментальных исследований ак. Б.А.Трофимова, д.х.н. Е.Ю. Шмидт, под руководством д.х.н., проф. Н.М. Витковской в рамках Госзадания Минобрнауки России, № 4.1671.2017/4,6 и поддержана грантом РФФИ № 18-0300573-а