

УДК 544.15+544.18+547.451.5

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ КЕТОНОВ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

Бобков А.С.

Иркутский государственный университет  
664003, Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1  
e-mail: alex.bobkov@isu.ru

Методом CBS-Q//B3 с учетом энергии сольватации в DMSO в рамках модели IEF PCM исследована реакция альдольной конденсации ацетона и ацетофенона. Взаимная ориентация двух карбонильных групп в переходном состоянии характеризуется двугранным углом  $\angle\text{OCCO}$ , определяющим конформацию образующегося альдоля.

Нуклеофильное присоединение  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2^-$  по карбонильной группе приводит к образованию только AC-аниона альдоля. В случае  $\text{R} = \text{Ph}$  активационный барьер образования термодинамически менее стабильного SC-конформера на 2.2 ккал/моль выше, чем для AC-.

Присутствие молекулы воды, сольватирующей карбанионный центр, увеличивает барьеры и стабилизирует SC-конформеры анионов альдолей.

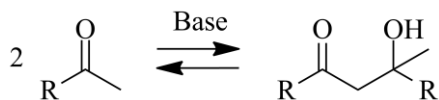


Рис. 1. Схема образования альдоля (R = Me, Ph)

Реакция конденсации с ее невысокими активационными барьерами могла бы конкурировать с реакцией нуклеофильного присоединением кетонов к

ацетиленам в суперосновной среде ( $\Delta G^\ddagger \approx 21\text{-}24$  ккал/моль), но малая стабильность образующихся альдолей способствует их распаду при нагревании в условиях эксперимента и определяет их отсутствие в составе продуктов.

Табл. 1. Энтальпии  $\Delta H$  и активационные барьеры  $\Delta G^\ddagger$  образования альдолей, ккал/моль

	R = CH <sub>3</sub>			R = Ph			
	0	1	1	0	0	1	1
$\angle\text{OCCO}$	AC (132.2°)	SC (70.3°)	AC (126.0°)	SC (8.8°)	AC (144.3°)	SC (21.6°)	AC (148.1°)
$\Delta H$	0.0	-6.9	0.0	1.3	-1.3	-5.8	0.1
$\Delta G^\ddagger$	9.9	10.9	14.0	9.4	11.6	10.4	13.0

<sup>1</sup> Работа выполнена под руководством д.х.н., проф. Н.М. Витковского, в рамках Госзадания Минобрнауки России, № 4.1671.2017/4.6, и поддержана грантом РФФИ, № 18-0300573-а