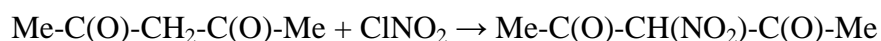
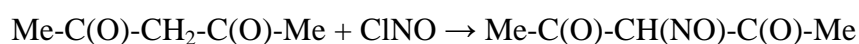
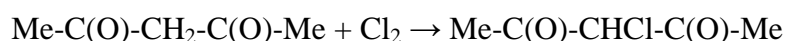


КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ β-ДИКЕТОНОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

Ю. В. Иванов, Л. А. Цой

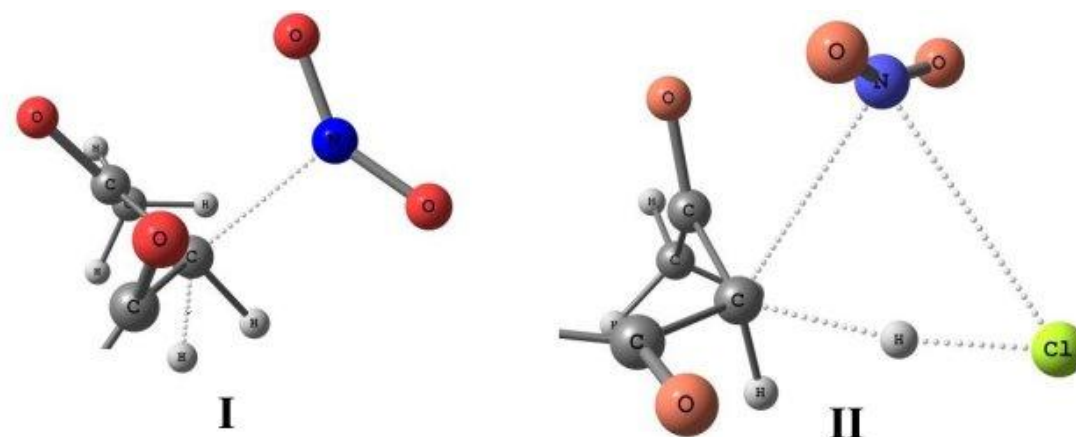
*Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный универси-
тет (ДВГТРУ)*

Квантовохимическими методами PM3 и RHF/STO 6-31G** рассчитан энергетический профиль реакций электрофильного замещения Н в ацетилацетоне:



Расчеты были проведены как для кетонных, так и для енольных форм ацетилацетона в предположении реализации ионного и молекулярного механизма реакции (см. рис.). Переходные состояния были локализованы методом синхронного транзита.

Показано, что неэмпирический расчет занижает барьер реакции по сравнению с расчетами, выполненными полуэмпирическим методом (PM3) (10-25 кДж/моль).



Замещение Н по ионному механизму с обращением конфигурации (I) и по молекулярному (II) без обращения конфигурации атома углерода.

Во всех случаях расчет показал предпочтительность замещения в енольной форме, а реализация ионного механизма имеет меньший энергетический барьер (на ~40 кДж/моль) без учета энергии, необходимой для образования NO_2^+ .