

## Теоретическое изучение перегруппировки и фрагментации катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона

© Гарифзянова Гюзель Габдульбаровна

Кафедра интеллектуальных систем и управления информационными ресурсами.  
Казанский национальный исследовательский технологический университет.  
ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.  
Тел.: +7 (843) 231-42-53. E-mail: garifz@kstu.ru

**Ключевые слова:** перегруппировка Мак-Лафферти, 4,4-диметил-2-пентанон, квантово-химический расчет, метод ВЗЛР.

### Аннотация

Проведено теоретическое изучение перегруппировки, а также фрагментации катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона. С помощью метода ВЗЛР/6311+G(df,p) для этих реакций найдены переходные состояния, с которых выполнены спуски по координате реакции. Осуществлено сравнение полученных теоретических данных с недавно опубликованными результатами фемтосекундных измерений для катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона. Джейкоб Штамм с сотрудниками из Мичиганского государственного университета с применением метода сверхбыстрого разрушающего зондирования после ионизации 4,4-диметил-2-пентанона наблюдали перегруппировку Мак-Лафферти в виде быстрой стадии переноса  $\gamma$ -водорода катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона с образованием шестичленного переходного состояния. По данным метода ВЗЛР/6311+G(df,p) энтальпия активации данной реакции составляет всего 1.05 ккал/моль, энтальпия активации обратного направления данного элементарного акта составляет 0.35 ккал/моль. То есть, в данном случае следует говорить о критически низкоэнергетическом термодинамическом равновесии, протекающем в фоновом режиме, поэтому совокупная реакционная специфика формально может определяться только последующими элементарными актами. Однако переходное состояние второй стадии перегруппировки Мак-Лафферти локализовать не удалось. Это свидетельствует о том, что для корректного теоретического описания этой перегруппировки необходимо учитывать структурно-энергетическую специфику высоковозбужденных состояний исходного катион-радикала.

Для реакции фрагментации катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона в ходе разрыва  $\beta$ -связи С-С также было найдено переходное состояние. Энтальпия активации прямого направления данной реакции составляет 16.02 ккал/моль. Энтальпия активации обратной реакции составляет 15.50 ккал/моль. То есть, в данном случае имеет место термодинамически преодолимое термодинамическое равновесие.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Гарифзянова Г.Г. Теоретическое изучение перегруппировки и фрагментации катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона. *Бутлеровские сообщения*. 2023. Т.76. №10. С.151-157. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-151

### Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Гарифзянова Г.Г. Теоретическое изучение перегруппировки и фрагментации катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона. *Бутлеровские сообщения А*. 2023. Т.6. №4. Id.21. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-151/ROI-jbc-RA/23-6-4-21