КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ БЕНЗОИЛАЦЕТИЛЕНА С ДИСЕЛЕНОМАЛОНАМИДОМ

Chirkina E.A.

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE MECHANISM OF REACTION OF BENZOELACETHYLENE WITH DISELENOMALONAMIDE

Аннотация. По результатам квантово-химического изучения в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G (d, p) предложен теоретический механизм реакции бензоилацетилена с диселеномалономидом. Показано, что реакция включает в себя следующие стадии: нуклеофильное присоединение селеноамидного фрагмента к электронодефицитному β -углеродному атому бензоилацетилена с образованием кетовинилселенида и дальнейшую внутримолекулярную циклизацию монопроизводного за счет нуклеофильного присоединения второго атома селена селенольной группы реагента по тому же β -углероду с образованием гетероциклического продукта.

Ключевые слова: бензоилацетилен, диселеномалономид, механизм реакции, нуклеофильное замещение, теория функционала электронной плотности, B3LYP, поверхность потенциальной энергии.

Abstract. According to the results of a quantum chemical study in the framework of the electron density functional theory using the B3LYP/6-311++G (d, p) method, a theoretical mechanism of the reaction of benzoylacetylene with dyselenomalonamide is proposed. It was shown that the reaction includes the following stages: nucleophilic addition of the selenoamide fragment to the electron-deficient β -carbon atom of benzoylacetylene with the formation of ketovinyl selenide and further intramolecular cyclization of the mono-derivative due to nucleophilic addition of the second selenium atom of the selenol group of the reagent via the same β -carbon with the formation of a heterocyclic product.

Keywords: benzoyl acetylene, dyselenomalonamide, reaction mechanism, nucleophilic substitution, electron density functional theory, B3LYP, potential energy surface.

Целью настоящей работы явилось квантово-химическое изучение взаимодействия бензоилацетилена **1** с диселеномалономидом **2**, приводящее к возможному образованию 2-(6-амино-4-имино-4H-1,3-диселенин-2-ил)-1-фенилэтан-1-она **3** [1]:

Оптимизацию геометрии всех локализованных стационарных точек и гармонический колебательный анализ проводили в программном пакете GAUSSIAN 09 в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G (d, p).

Анализ полученных расчетных данных позволил предложить следующий теоретический механизм взаимодействия бензоилацетилена **1** с диселеномалономидом **2**:

Согласно рассчитанному механизму, реакция начинается с образования предреакционного комплекса **PRC**, в котором один из селенид-анионов диселеномалонамида **2** располагается напротив электронодефицитного β -углеродного атома ацетиленового фрагмента бензоилацетилена **1** перед последующим нуклеофильным присоединением. Далее **PRC** через переходное состояние **TS-1** трансформируется в промежуточное соединение **IC-1**. Впоследствии протекает внутримолекулярная циклизация **IC-1** через переходное состояние **TS-2** за счет нуклеофильного присоединения второго атома селена селенольной группы реагента по тому же β -углеродному атому с образованием гетероциклического полупродукта **IC-2**, который в результате прототропной имин-енаминной таутомерии через переходное состояние **TS-3** превращается в более выгодное по энергии конечное гетероциклическое соединение **3**.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nizovtseva T.V., Komarova T.N., Nakhmanovich A.S., Larina L.I., Lopyrev V.A., Kalistratova E.F. Reaction of dithiomalonamide and dianilide with α -acetylene ketones // Russ J. Org. Chem. 2002. V. 38. P. 1205-1207.