

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ДИФОРМИЛГИДРАЗИНА С О-АМИНОФЕНОЛОМ

Chirkina E.A.

THEORETICAL STUDY OF THE REACTION MECHANISM DIPHENYLHYDRAZINE WITH O-AMINOPHENOL

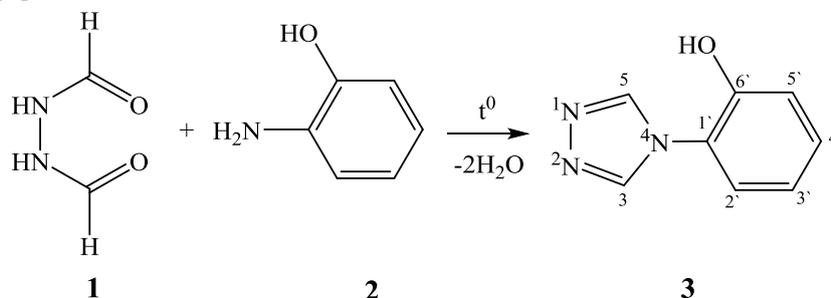
Аннотация. По результатам квантово-химического изучения в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G (d,p) предложен механизм реакции диформилгидразина с о-аминофенолом. Показано, что первой стадией данного взаимодействия является нуклеофильное присоединение атома азота аминофенольного фрагмента по одной из карбонильных групп диформилгидразина с образованием неустойчивого геминального аминспирта, который дегидратируется до гидразонамида. Полученный гидразонамид в результате нуклеофильной атаки атома азота по второй карбонильной группе превращается в циклический аминспирт и при его дальнейшей дегидратации формируется конечный 1,2,4-триазол.

Ключевые слова: о-аминофенол, диформилгидразин, механизм реакции нуклеофильного замещения, теория функционала электронной плотности, B3LYP, поверхность потенциальной энергии.

Abstract Based on the results of a quantum-chemical study within the framework of the electron density functional theory by the B3LYP/6-311++G (d,p) method, a mechanism for the reaction of diformylhydrazine with o-aminophenol was proposed. It is shown that the first stage of this interaction is the nucleophilic addition of the nitrogen atom of the aminophenol fragment at one of the carbonyl groups of diformylhydrazine with the formation of an unstable geminal amino alcohol, which is dehydrated to hydrazoneamide. The resulting hydrazoneamide as a result of the nucleophilic attack of the nitrogen atom on the second carbonyl group, is converted into a cyclic amino alcohol, and upon its further dehydration, the final 1,2,4-triazole is formed.

Keywords: o-aminophenol, diformylhydrazine, nucleophilic substitution reaction mechanism, electron density functional theory, B3LYP, potential energy surface.

Проведено исследование взаимодействия диформилгидразина **1** с о-аминофенолом **2**, которое приводит к образованию 4-замещенного 1,2,4-триазола **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).

На рисунке представлен энергетический профиль взаимодействия диформилгидразина **1** с *o*-аминофенолом **2**, приводящего к образованию 4-(*o*-гидроксифенил)-1,2,4-триазола **3**. Свободные энергии реагирующих веществ **1** и **2** были приняты за 0.0 ккал/моль.

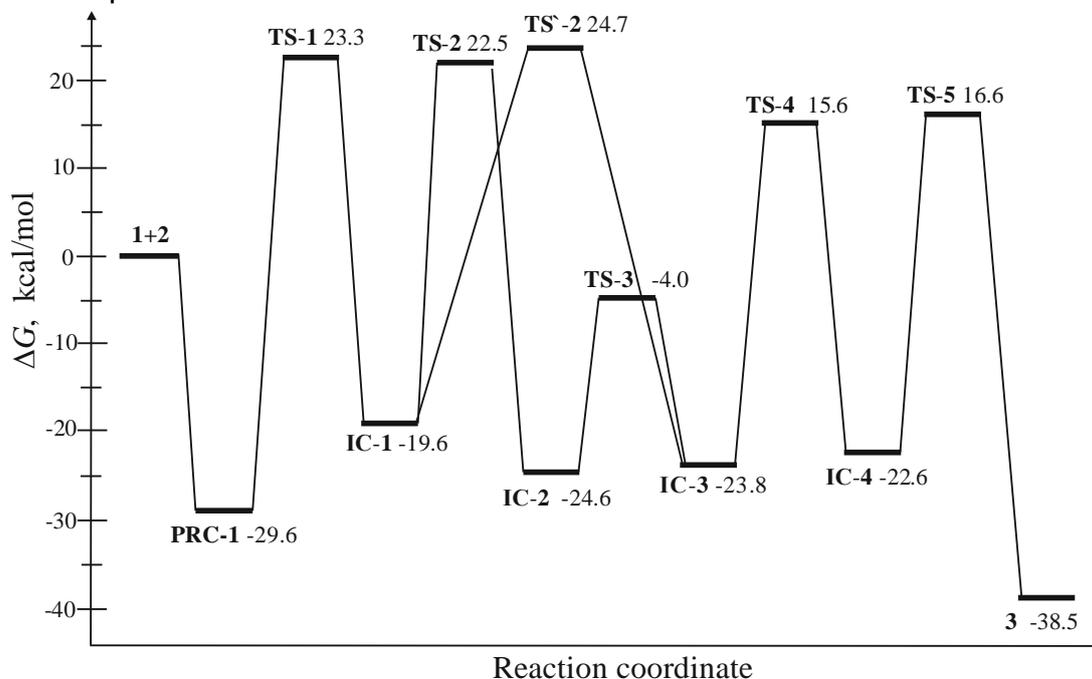


Рисунок – Энергетический профиль взаимодействия диформилгидразина (**1**) с *o*-аминофенолом **2** с образованием 1,2,4-триазола (**3**).

Установлены следующие элементарные стадии реакции: первая – нуклеофильное присоединение *o*-аминофенола **2** по одной из карбонильных групп диформилгидразина **1** с образованием неустойчивого α -аминоспирта **IC-1**; вторая – дегидратация геминального аминоспирта, которая может протекать с образованием интермедиатов иминогидразида **IC-2** или гидразонамида **IC-3**. Показано, что при образовании иминогидразида возникает дополнительная стадия процесса, заключающаяся в установлении прототропной имино-аминной таутомерии, в результате которой иминогидразид превращается в гидразонамид. На третьей стадии протекает гетероциклизация гидразонамида в результате нуклеофильной атаки атома азота по второй карбонильной группе с образованием циклического α -аминоспирта **IC-4**. Четвертой заключительной стадией является дегидратация циклического α -аминоспирта и образование конечного продукта 1,2,4-триазола **3**.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елохина В.Н., Нахманович А.С., Ярошенко Т.И., Степанова З.В., Ларина Л.И. Синтез 4-гидроксифенил-1,2,4-триазолов // ЖОХ. – 2006. – Т. 76. – С. 161-163.