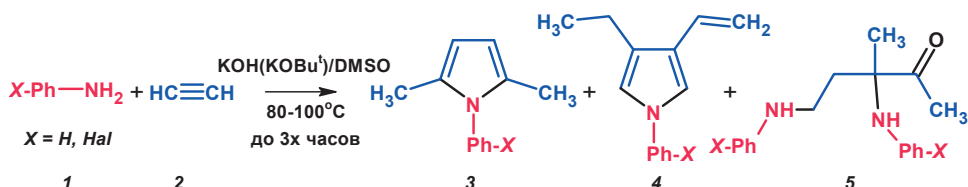


**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ОБРАЗОВАНИЯ 3,5-БИС(2-ХЛОРАНИЛИН)-3-МЕТИЛПЕНТАН-2-ОНА
ИЗ 2-ХЛОРАНИЛИНА И АЦЕТИЛЕНА
В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ КОН/DMSO**

Абсалямов Д.З.

Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

Экспериментально показано, что под действием супероснований КОН(КОВu^t)/DMSO ариламины и ацетилены способны к одnoreакторному каскадному образованию сложных соединений, которые не только обладают биологической и фармацевтической активностью, но и синтетически значимы (см. рисунок).



Каскадная одnoreакторная сборка *N*-фенил-2,5-диметилпиррола **3**,
N-фенил-3-винил-4-этилпиррола **4** и 3,5-бис(галоанилин)-3-метилпентан-2-она **5**
из ариламинов с ацетиленов в суперосновной среде КОН(КОВu^t)/DMSO

В рамках квантовохимического подхода B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-311+G* проведено изучение механизма одnoreакторной сборки 3,5-бис(2-хлоранилин)-3-метилпентан-2-она **5** из двух молекул 2-хлоранилина, трех молекул ацетилена и одной молекулы воды в суперосновной среде КОН/DMSO. Сравниваются рассчитанные кинетические и термодинамические характеристики ключевых элементарных актов каскадныхборок **3**, **4**, **5** (см. рисунок).

Сборка **5** в КОВu^t/DMSO осуществляется через следующие элементарные акты: винилирование анилина ацетиленом, енамин-иминная таутомерия, превращение пропина через аллен в енимин, присоединение аниона анилина по C=C связи енимина, этилирование C=N связи, присоединение аниона анилина по интернальному атому C=C связи диамина, енамин-иминная таутомерия, гидролиз C=N связи молекулой воды с элиминированием анилина и образованием кетогруппы. Нуклеофильное присоединение аниона анилина по интернальному атому C≡C связи диамина ($\Delta G^\ddagger = 21,3$ ккал/моль) является скоростью определяющей стадией каскадной сборки **5**. Отсутствие продукта **5** для незамещенного анилина связано с более высоким барьером этой стадии, $\Delta G^\ddagger = 24,7$ ккал/моль. Для незамещенного анилина более вероятно образование **3**, т.к. связано с более низким барьером активации, $\Delta G^\ddagger = 23,2$ ккал/моль.

Исследование выполнено под руководством д-ра хим. наук, проф. Витковской Н.М. в рамках государственного задания Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.