

Чиркина Елена Александровна,
к.х.н., доцент, Ангарский государственный технический университет
e-mail: chirkina_ea@mail.ru

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ
ПРОПАРГИЛХЛОРИДА С 1,3-ПРОПАНДИТИОЛЯТОМ КАЛИЯ
В СИСТЕМЕ ГИДРАЗИНГИДРАТ-КОН**

Chirkina E.A.

**THEORETICAL STUDY OF THE REACTION MECHANISM
PROPARGYL CHLORIDE WITH POTASSIUM 1,3-PROPANEDITHIOLATE
IN THE HYDRAZINE HYDRATE-KOH SYSTEM**

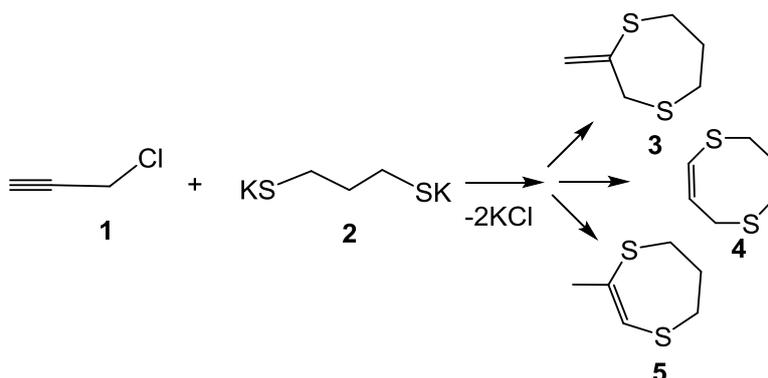
Аннотация. Проведено квантово-химическое моделирование механизма взаимодействия пропаргилхлорида с 1,3-пропандитиолятом калия в системе гидразингидрат–КОН с использованием комбинированного подхода CCSD(T)/6-31+G**/B3LYP/6-311++G**. Установлены элементарные стадии реакции, возможные промежуточные соединения и переходные состояния.

Ключевые слова: механизмы реакций, нуклеофильное замещение, прототропная аллильная перегруппировка, теория функционала электронной плотности, B3LYP, CCSD(T).

Abstract. Quantum-chemical modeling of the mechanism of interaction between propargyl chloride and potassium 1,3-propanedithiolate in the hydrazine hydrate–KOH system was carried out using the combined approach CCSD(T)/6-31+G**/B3LYP/6-311++G**. The elementary stages of the reaction, possible intermediates and transition states are established.

Keywords: reaction mechanisms, nucleophilic substitution, prototropic allyl rearrangement, electron density functional theory, B3LYP, CCSD(T).

Проведено исследование взаимодействия пропаргилхлорида **1** с 1,3-пропандитиолятом калия **2** в системе гидразингидрат-КОН [1], которое может приводить к образованию трех различных гетероциклических соединений: 2-метилен-1,4-дитиепана **3**, 4,6,7,8-тетрагидро-1,5-дитиоцина **4** и 2-метил-6,7-дигидро-5H-1,4-дитиепина **5**:



Оптимизацию геометрии всех локализованных стационарных точек, поиск переходных состояний и гармонический колебательный анализ выполняли в программном пакете GAUSSIAN 09 в рамках теории DFT IEFPCM B3LYP/6-311++G (d, p). Уточнение энергий стационарных точек осуществляли с помощью односточечного вычисления методом CCSD(T)/6-31+G (d).

На рисунке 1 представлен энергетический профиль рассматриваемой реакции.

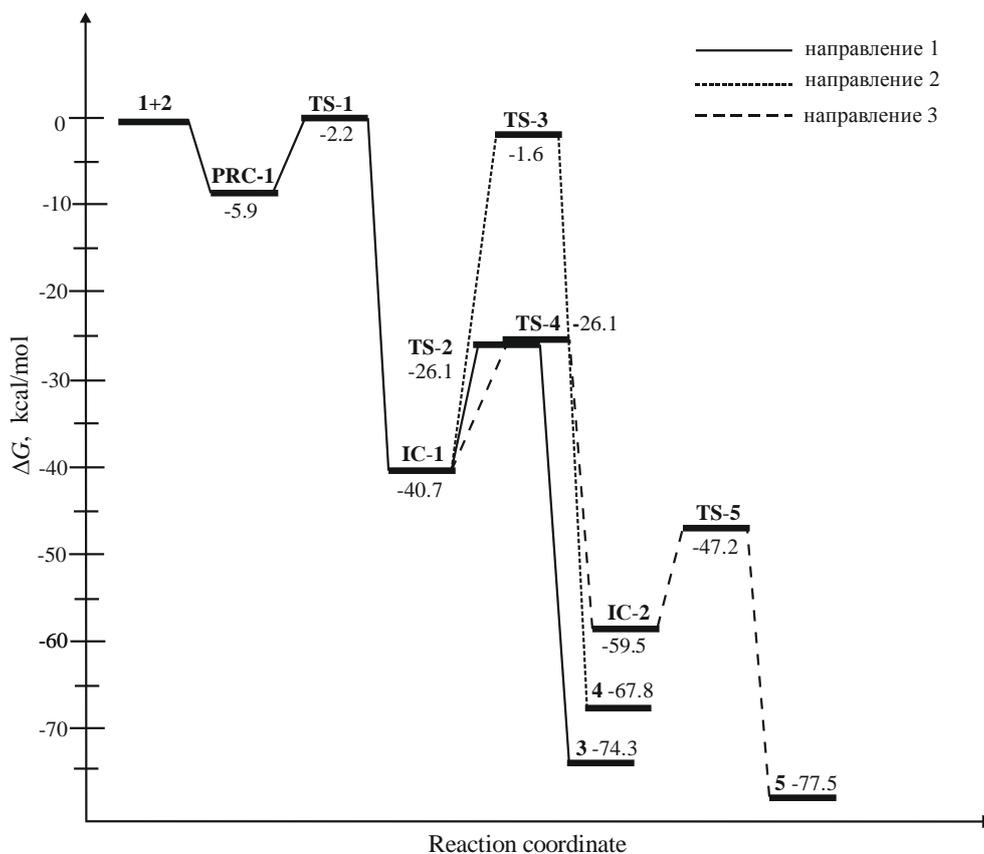


Рисунок 1 – Энергетический профиль реакции пропаргилхлорида **1** с 1,3-пропандитиолом **2**, приводящей к образованию гетероциклов **3**, **4**, **5**.

Установлены следующие стадии первого пути реакции: 1 - замещение атома хлора пропаргилхлорида на один из сульфид-анионов 1,3-пропандитиолята с образованием продукта монозамещения **IC-1**; 2 – внутримолекулярная гетероциклизация интермедиата **IC-1** за счет нуклеофильной атаки тиолят-анионов по интернальному атому углерода ацетиленового фрагмента (направление 1) с образованием продукта **3** или по терминальному атому углерода (направление 2) с образованием продукта **4**. Альтернативным путем возможного превращения интермедиата **IC-1** может быть ацетилен-алленовая перегруппировка (направление 3) с образованием кумулированного диенового производного **IC-2** с его дальнейшим замыканием в цикл **5**.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дерягина, Э. Н.** Синтез халькогенорганических соединений в основных восстановительных системах / Э. Н. Дерягина, Н. В. Руссавская, Л. К. Паперная и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – № 11. – С. 2395.