

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

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ТИАКРАУНЭФИРА

Chirkina E.A.

THEORETICAL STUDY OF THE MECHANISM OF THIA CROWN Ether FORMATION

Аннотация. По результатам квантово-химического изучения в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G (d,p) предложен механизм реакции образования тиакраунэфира. Показано, что начальной стадией реакции является атака тиольной группы молекулы реагента по хлорзамещенному атому углерода пропаргилхлорида. Далее следует изомеризация ацетиленового продукта в алкадиеновое производное с кумулированными связями. Димеризация полученного алленового полупродукта приводит к образованию макроцикла.

Ключевые слова: механизмы реакций, нуклеофильное замещение, тиакраунэфир, ацетилен-алленовая аллильная перегруппировка, теория функционала электронной плотности, B3LYP.

Abstract. Based on the results of a quantum chemical study within the framework of electron density functional theory using the B3LYP/6-311++G (d,p) method, a reaction mechanism for the formation of thiacyclopentadiene has been proposed. It was shown that the initial step of the reaction is an attack by the thiol group of the reagent molecule on the chlorine-substituted carbon atom of propargyl chloride. This is followed by isomerization of the acetylene product to an alkadiene derivative with cumulated bonds. Dimerization of the resulting allene intermediate leads to the formation of a macrocycle.

Keywords: reaction mechanisms, nucleophilic substitution, thiacyclopentadiene, acetylene-allene allylic rearrangement, electron density functional theory, B3LYP.

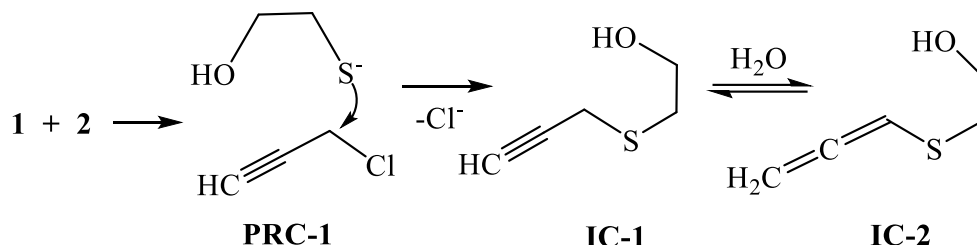
Макрогетероциклы обладают уникальными комплексообразующими свойствами с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, являются катализаторами многих органических реакций, способны переносить катионы металлов через мембраны [1].

В настоящей работе проведено квантово-химическое исследование механизма образования макроцикла (2Z,8Z)-2,8-диметил-1,7-диокса-4,10-дитиациклододека-2,8-диена **3** в результате взаимодействия пропаргилхлорида **1** с меркаптоэтанолом **2**.

Оптимизацию геометрии всех локализованных стационарных точек, поиск переходных состояний и гармонический колебательный анализ выполняли при использовании программного пакета GAUSSIAN 09 в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p) с учетом эффекта растворителя (гидразингидрата) в рамках модели поляризуемого континуума IEFPCM.

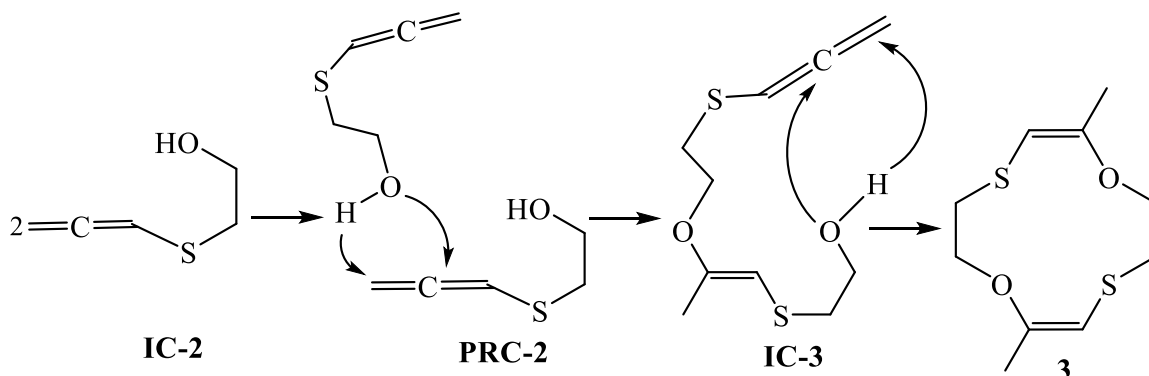
До момента взаимодействия формируется предреакционный комплекс **PRC-1**. В результате нуклеофильного замещения атома хлора пропаргилхлорида на сульфид-анион меркаптоэтанола (который генерируется в щелочной среде) образуется продукт монозамещения **IC-1**. Далее происходит ацетилен-алленовая перегруппировка ацетиленового продукта **IC-1** в более устойчивое алкадиеновое производное с кумулированными связями **IC-2** (схема 1).

Схема 1



Далее, в результате димеризации интермедиата **IC-2** образуется двенадцатичленный гетероциклический продукт **3** (схема 2).

Схема 2



Сначала формируется предреакционный комплекс **PRC-2**. В результате нуклеофильного присоединения гидроксигруппы одной молекулы **IC-2**, выступающей в качестве реагента, к электрофильному *sp*-гибридизованному атому углерода другой молекулы **IC-2**-субстрата, предреакционный комплекс **PRC-2** превращается в промежуточное соединение **IC-3**. Заключительной стадией димеризации является гетероциклизация полученного продукта **IC-3** в конечный тиакраунэфир **3** за счет подобной нуклеофильной атаки второй гидроксигруппы по концевым атомам углерода алленового фрагмента.

Сравнение на квантово-химическом уровне участия нуклеофильных центров (-SH и -OH) в рассматриваемых реакциях убедительно показывает предпочтительную роль более нуклеофильного центра (тиолят-аниона) как в процессе замещения, так и в реакции присоединения к алленовой системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Караулова Е.Н. Реакции насыщенных циклических сульфидов // Успехи химии. – 1988. – Vol. 77. – Вып. 2. – Р. 1131-1169.