

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ДИМЕТИЛ(ХЛОРЭТИНИЛ) ФОСФОНАТА С 5-МЕТИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2(3Н)-ТИОНОМ И 1-МЕТИЛ-1,3-ДИГИДРО-2Н-ИМИДАЗОЛ-2-ТИОНОМ

Верещагина Я.А.,^а Чачков Д.В.,^б Исмагилова Р.Р.,^а Егоров Д.М.,^в Догадина А.В.^в

^аХимический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, e-mail: yavereshchagina@gmail.com

^бКазанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиал ФГУ «ФНЦ Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», 420111, Казань, ул. Лобачевского, 2/31

^вСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

Оригинальный метод синтеза 3-фосфорилированных N,S-гетероциклических соединений на основе реакции хлорэтинфосфонатов с различными тиазолами описан недавно в работе¹. Мы провели теоретическое изучение механизма реакций присоединения 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2(3Н)-тиона (схема 1а) и 1-метил-1,3-дигидро-2Н-имидазол-2-тиона (схема 1б) к диметил(хлорэтинил)фосфонату 1 [DFT B3PW91/6-311++G(df,p)], возможными продуктами которых являются линейные замещенные этинилфосфонаты 2, 4 или бициклические соли 3, 5.

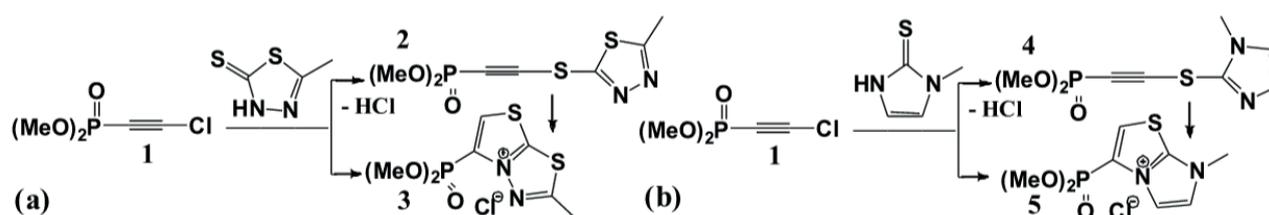


Схема 1.

Определены термодинамические параметры реакций: для 2 ΔH_p 0.6 кДж/моль, ΔG_p 1.9 кДж/моль; для 3 ΔH_p 5.1 кДж/моль, ΔG_p 23.7 кДж/моль; для 4 ΔH_p 36.8 кДж/моль, ΔG_p 38.4 кДж/моль; для 5 ΔH_p 2.6 кДж/моль, ΔG_p 23.4 кДж/моль. Найлены переходные состояния превращения 2 в 3 (ΔH^\ddagger 72.0 кДж/моль, ΔG^\ddagger 85.0 кДж/моль) и 4 в 5 (ΔH^\ddagger 61.3 кДж/моль, ΔG^\ddagger 71.4 кДж/моль). Вероятно, протекает синхронный процесс отщепления HCl и внутренней гетероциклизации, возможно, с участием растворителя.

Литература

1. Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Эрхитуева Е.Б., Свиницкая Н.И., Догадина А.В. Журнал общей химии, 2017, 87, 1440.