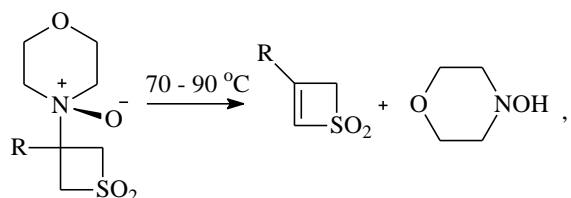


ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КОУПА В РЯДУ N-ОКСИДОВ 3-(N-МОРФОЛИНО)-3-R-ТИЕТАН-1,1-ДИОКСИДОВ

С. Н. Лящук

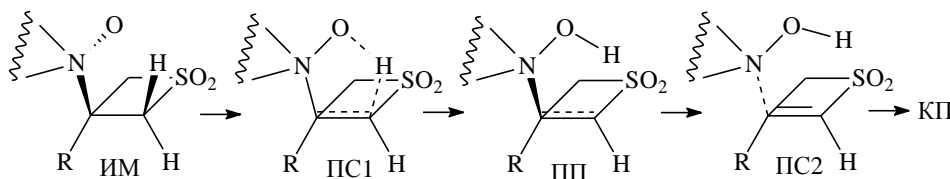
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко
НАН Украины, ул.Р.Люксембург 70, 83114, Донецк, Украина, lyaschuk@ukr.net

Примеров элиминирования по Коупу для соединений, в которых атом азота связан с гетероциклическим фрагментом известно мало, так как в этом случае часто имеются существенные стерические препятствия протеканию такой реакции. Автором показано, что термолитз ряда N-оксидов 3-(N-морфолино)-3-R-тиетан-1,1-диоксидов легко протекает при температуре 70-90 °С:



где R = H, Me; *t*-Bu; Ph; *p*-Cl-Ph.

С целью установления особенностей механизма этой реакции в рамках квантово-химического приближения AM1 с оптимизацией по всем независимым переменным были рассчитаны участки ППЭ, которые соответствуют возможным каналам протекания реакции, проведена полная оптимизация геометрии исходных молекул (ИМ), переходных состояний (ПС), промежуточных и конечных продуктов (ПП и КП) реакции, определены ее термодинамические параметры.



Результаты расчетов указывают на стадийный механизм реакции, причем ПС1 при всех заместителях R не является строго плоским вследствие наличия стерических препятствий точной ориентации атомов. В ряду R: H < Me < *t*-Bu отклонение пятичленного ПС1 от плоскости возрастает и достигает 12 °. В целом, с учетом термодинамики отдельных стадий, исследуемый процесс является энергетически выгодным, что подтверждено экспериментально.