

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,2-ЭТАНДИТИОЛА С 1,3-ДИХЛОРПРОПЕНОМ В СИСТЕМЕ ГИДРАЗИНГИДРАТ–КОН

Chirkina E.A.

THEORETICAL STUDY OF 1,2-ETHANDITHIOL INTERACTIONS WITH 1,3-DICHLORPROPENE IN THE SYSTEM HYDRAZINEHYDRATE–KOH

Аннотация. По результатам квантово-химического изучения в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p) предложен теоретический механизм взаимодействия 1,3-дихлорпропена с 1,2-этандитиолом в системе гидразингидрат–КОН. Показано, что реакция протекает последовательно в несколько стадий, включающих нуклеофильное замещение атома хлора, находящегося у sp^3 -гибридизованного атома углерода, на атом серы с образованием продукта монозамещения, который претерпевает прототропную аллильную перегруппировку, обеспечивающую миграцию двойной связи к атому серы. Далее происходит замыкание дитиоланового цикла за счет нуклеофильной атаки сульфид-аниона второй тиольной группы реагента на атом углерода, находящийся в γ -положении по отношению ко второму атому хлора. Образующийся при этом винилдитиолан в результате прототропной аллильной перегруппировки изомеризуется в более устойчивый этилидендитиолан.

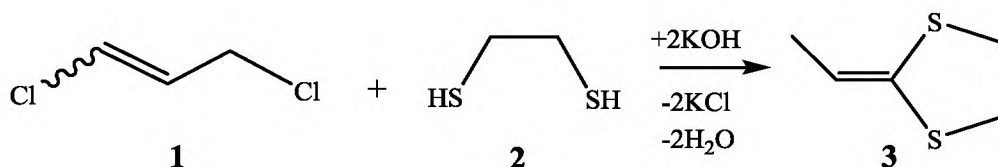
Ключевые слова: 1,3-дихлорпропен, 1,2-этандитиол, аллильная перегруппировка, механизм реакции, нуклеофильное присоединение, теория функционала электронной плотности, B3LYP, энергетический профиль реакции.

Abstract. According to the results of quantum chemical studies in the framework of the electron density functional theory, the B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) method proposed a theoretical mechanism for the interaction of 1,3-dichloropropene with 1,2-ethanedithiol in the hydrazine-hydrate–KOH system. It was shown that the reaction proceeds sequentially in several stages, including the nucleophilic substitution of the chlorine atom of the sp^3 hybridized carbon atom to the sulfur atom with the formation of the mono-substitution product, which undergoes prototropic allyl rearrangement, providing the double bond to the atom sulfur. Next, the dithiolan ring closes due to the nucleophilic attack of the sulfide anion of the second thiol group of the reagent on the carbon atom, which is in the γ position relative to the second chlorine atom. The resulting vinylthiolan is isomerized to a more stable ethylidene-dithiolan as a result of prototropic allyl rearrangement.

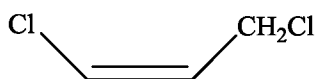
Keywords: 1,3-dichloropropene, 1,2-ethanedithiol, allyl regrouping, reaction mechanism, nucleophilic addition, electron density functional theory, B3LYP, reaction energy profile.

Взаимодействие 1,3-дихлорпропена с серосодержащими нуклеофилами открывает широкие возможности получения ненасыщенных сераорганических соединений – перспективных реагентов для органического синтеза [1, 2].

В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) проведено теоретическое изучение механизма взаимодействия 1,3-дихлорпропена **1** с 1,2-этандитиолом **2** в системе гидразингидрат–КОН, приводящее к образованию 2-этилиден-1,3-дитиолана **3**:



Направление рассматриваемой реакции в значительной степени зависит от структуры соответствующего дигалогенпроизводного, то есть в данном случае определяющим фактором является характер гибридизации атома углерода, к которому присоединен галоген. В 1,3-дихлорпропене один атом хлора присоединен к sp^3 -гибридизованному атому



1a (Z)

$E = 0.0$ ккал/моль

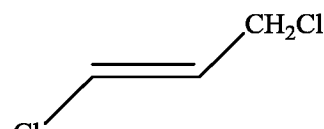
По данным квантово-химических расчетов, выполненных на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) с добавлением в расчетное пространство молекулы гидразингидрата и двух молекул KOH, *Z*-изомер 1,3-дихлорпропена энергетически выгоднее *E*-изомера. Поэтому в настоящей работе рассмотрено взаимодействие 1,2-этандитиола с *Z*-изомером 1,3-дихлорпропена в системе $N_2H_4 \cdot H_2O - 2KOH$.

Предварительную оптимизацию геометрических параметров взаимодействующих реагентов и продуктов реакции, а также поиск промежуточных соединений и переходных состояний проводили в программном пакете PRIRODA 6.0 методом DFT-PBE/3 ζ [4].

Поиск переходных состояний осуществляли методом релаксированного сканирования по координате реакции, а локализацию переходных состояний проводили по алгоритму Берни [5]. Все рассчитанные в данной работе структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что было подтверждено анализом теоретических колебательных спектров, рассчитанных из соответствующих матриц Гесса, при этом в каждом конкретном случае было установлено, что для минимумов на ППЭ диагонализированная матрица Гесса содержала только положительные члены, а для переходных состояний наблюдалась единственная мнимая частота. Окончательную оптимизацию геометрии всех локализованных стационарных точек и гармонический колебательный анализ проводили в программном пакете GAUSSIAN 09 [6] в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p).

углерода, а другой – к sp^2 -гибридизованному атому, при этом реакция 1,2-этандитиола протекает только с участием хлора, находящегося при sp^3 -гибридизованном атоме углерода [3].

Известно, что 1,3-дихлорпропен существует в виде двух возможных *Z* и *E* изомеров:



1b (E)

$E = 8.4$ ккал/моль

На рисунке 1 представлен энергетический профиль данного взаимодействия, полученный по результатам анализа ППЭ путем релаксированного сканирования по координате реакции на уровне DFT методом B3LYP/6-311++G(d,p). В результате проведенного поиска на ППЭ были локализованы стационарные точки, соответствующие основным состояниям исходных реагентов, предреакционному комплексу, промежуточным соединениям и продукту реакции, а также переходным состояниям, представленным в таблице. Использование процедуры следования по внутренней координате реакции методом Гонзалеса-Шлегеля [7, 8] подтвердило, что переходные состояния действительно являются таковыми на пути от предреакционного комплекса к продукту реакции. Геометрические параметры предреакционного комплекса, интермедиатов и продукта реакции представлены на рисунке 2, а локализованных переходных состояний – на рисунке 3.

Анализ полученных данных в результате расчета реакции в системе гидразингидрат-KOH позволяет предложить следующий теоретический механизм взаимодействия 1,3-дихлорпропена с 1,2-этандитиолятом калия (схема 1).

Согласно предложенному механизму, из 1,2-этандитиола **2** в щелочной среде генерируется дитиолят **2a**. Дальнейшая реакция с 1,3-дихлорпропеном **1** начинается с образования предреакционного комплекса ПРК, в котором ион серы одной из тиольных групп реагента **2a** располагается напротив sp^3 -гибридизованного атома углерода 1,3-дихлорпропена **1** перед последующим нуклеофильным замещением атома хлора. Далее

ПРК через переходное состояние ПС-1* трансформируется в промежуточное соединение ПС-1, которое претерпевает прототропную аллильную перегруппировку, обеспечивающую миграцию двойной связи к атому серы через четырехцентровое переходное состояние ПС-2* с образованием промежуточного соединения ПС-2, которое, в свою очередь, через пятицентровое переходное состояние ПС-3* замыкается в ди-

тиолоновый цикл ПС-3 за счет нуклеофильной атаки сульфид-аниона второй тиольной группы реагента на атом углерода, находящийся в γ -положении по отношению к заместителю (атому хлора). В дальнейшем промежуточное соединение ПС-3 также претерпевает прототропную аллильную перегруппировку через переходное состояние ПС-4* с образованием конечного продукта реакции 3.

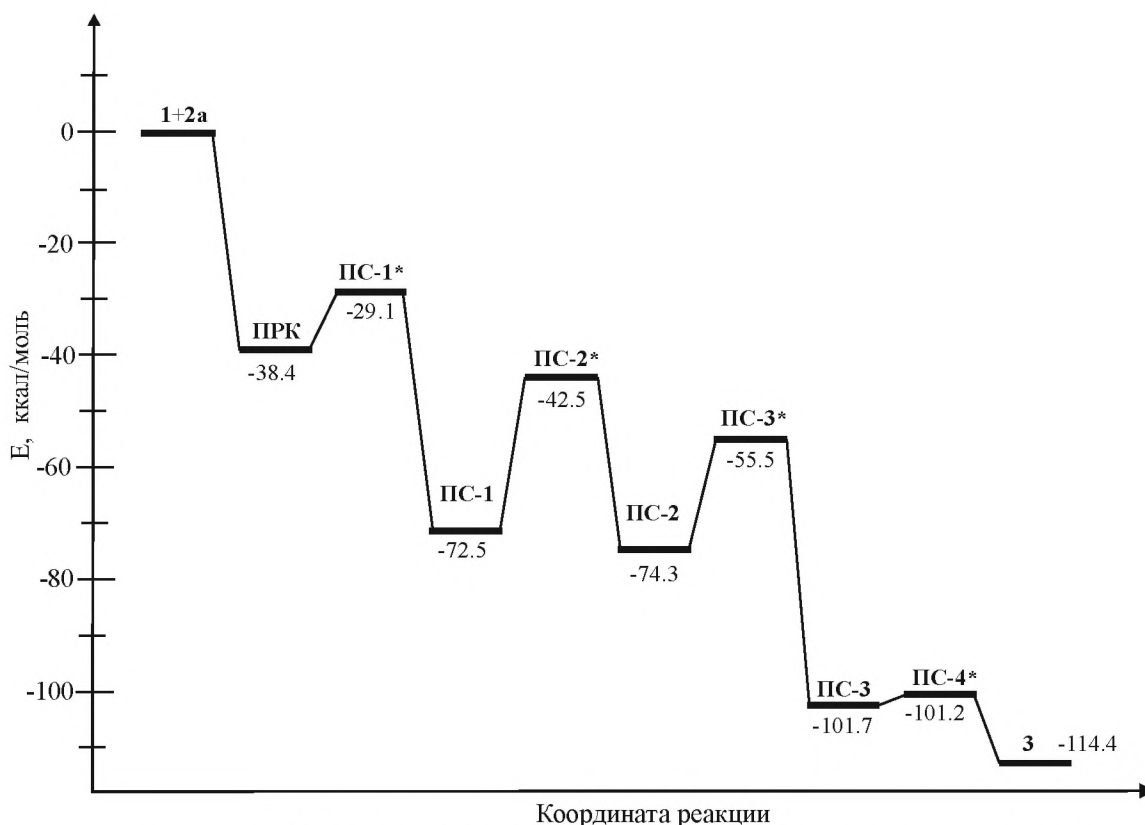


Рисунок 1 – Энергетический профиль взаимодействия 1,2-этандитиола с 1,3-дихлорпропеном.

Рассмотрим обсуждаемые превращения более подробно.

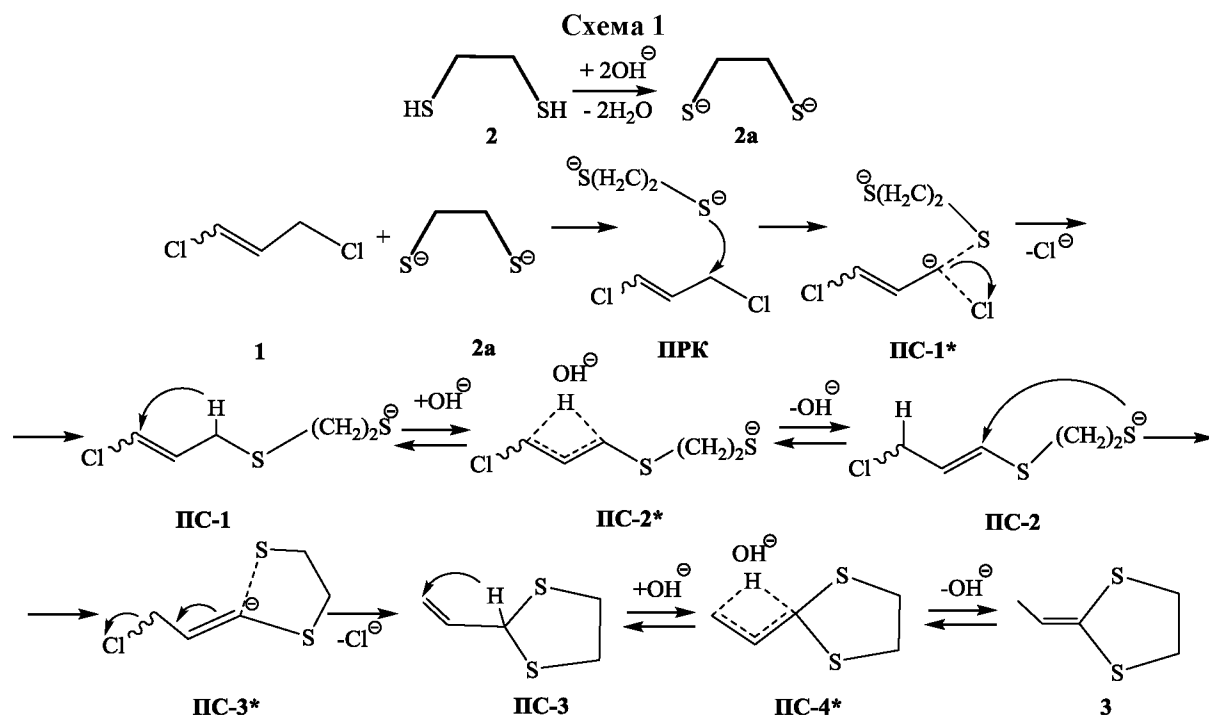
На начальной стадии реакции локализован предреакционный комплекс ПРК, образование которого сопровождается значительным понижением полной энергии системы на 38.4 ккал/моль (рис. 1). Это связано с дополнительной стабилизацией ПРК за счет сильного межмолекулярного взаимодействия свободного гидроксид-аниона с водородом одной из тиольных групп 1,2-этандитиола, которое приводит к образованию молекулы воды (рис. 2). При этом вторая гидроксогруппа не оказывает подобного воздействия на другую тиольную группу, а образует водородную связь с одной молекулой воды. В образовавшемся комплексе ПРК

молекула реагента располагается практически напротив sp^3 -гибридизованного атома углерода 1,3-дихлорпропена, предоставив для нуклеофильной атаки один из своих сульфид-анионов, при этом молекулы субстрата и реагента практически не претерпевают геометрических изменений, за исключением связей C-Cl в 1,3-дихлорпропене, которые заметно удлиняются на 0.012 Å при sp^3 - и на 0.007 Å при sp^2 -гибридизованных атомах углерода, соответственно.

Дальнейшее превращение предреакционного комплекса в промежуточное соединение ПС-1 через переходное состояние ПС-1* характеризуется сравнительно небольшим энергетическим барьером в 9.3 ккал/моль. Геометрические параметры локализованного

переходного состояния **ПС-1*** позволяют сделать вывод о протекающем бимолекуляр-

ном нуклеофильном замещении (S_N2) атома хлора на атом серы.



Так, в **ПС-1*** происходит значительное сближение сульфид-аниона дитиолята **2a** с sp^3 -гибридизованным атомом углерода (на 1 Å), в то время как связанный с ним атом хлора, напротив, отдаляется на 0.4 Å, в результате чего атом углерода становится пентакоординированным (рис. 3). Далее переходное состояние **ПС-1*** трансформируется в промежуточное соединение **ПС-1**, что сопровождается понижением полной энергии системы на 72.5 ккал/моль. Следует также отметить, что уходящий хлорид-анион впоследствии связывается ионами калия.

В высокоосновной системе гидразин-гидрат-2КОН **ПС-1** претерпевает прототропную аллильную перегруппировку, в результате которой происходит миграция атома водорода от sp^3 -гибридизованного атома углерода к sp^2 -гибридизованному углероду с одновременным перемещением кратной связи. Данное превращение осуществляется через циклическое черырехцентровое переходное

состояние **ПС-2***, представляющее собой аллильный карбанион, который формируется после захвата протона свободной гидроксильной группой с образованием молекулы воды (рис. 3), причем устойчивость карбаниону придает делокализация электронов двойной связи. Надо отметить, что для аллильного карбаниона предпочтительна *цисоидная* геометрия. Далее, в результате репротонирования молекулы воды, атом водорода перемещается к атому углерода связанному с хлором, в результате чего образуется промежуточное соединение **ПС-2**. Следует отметить, что в результате перемещения кратной связи происходит не только структурная, но пространственная изомеризация. Так, промежуточное соединение **ПС-1**, являющееся *Z*-изомером, переходит в более энергетически выгодный *E*-изомер **ПС-2** (рис. 2). Характерно, что процесс изомеризации сопровождается значительным энергетическим барьером в 30.0 ккал/моль.

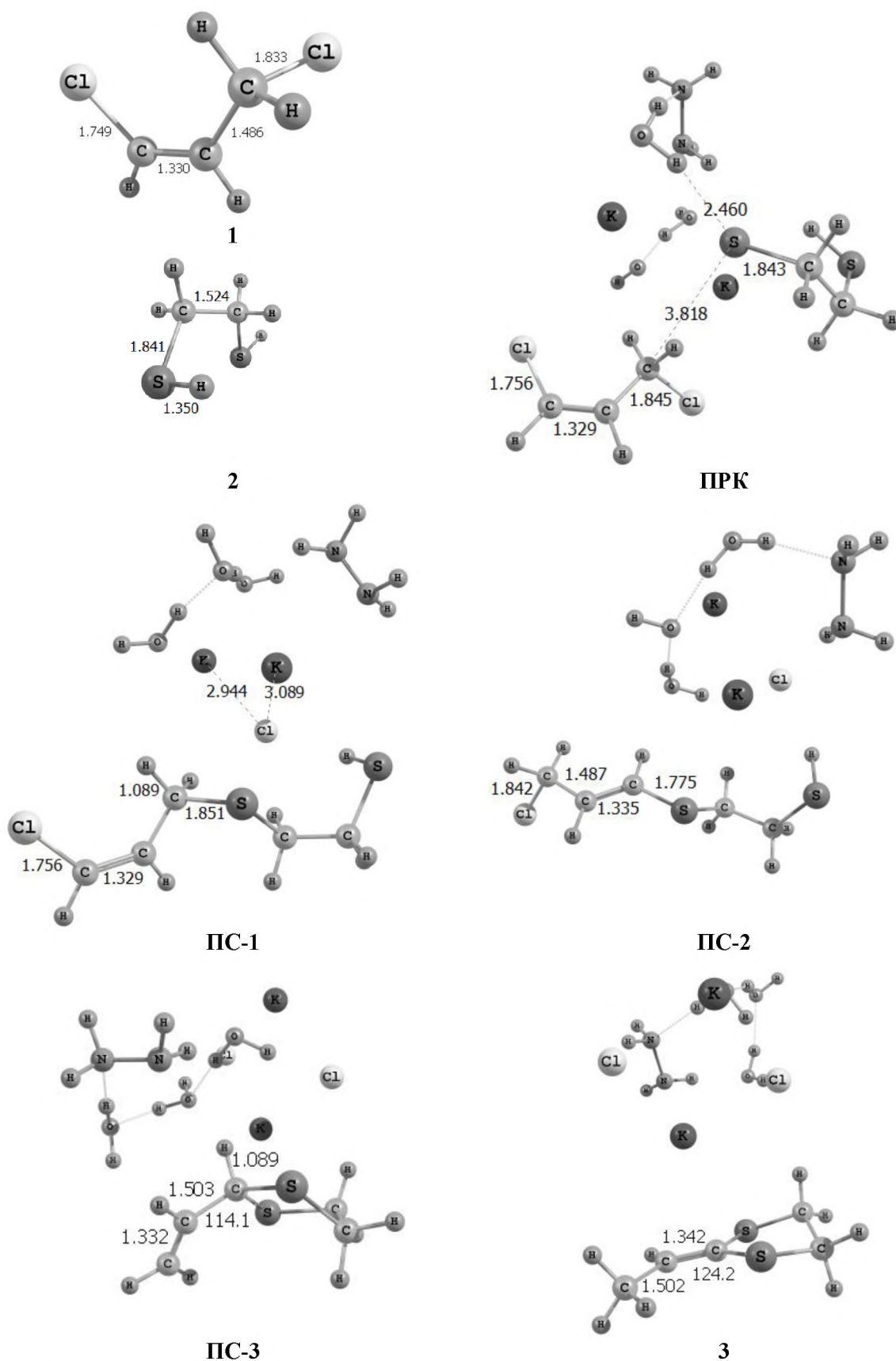


Рисунок 2 – Пространственное строение исходных реагентов реакции (1 и 2), предреакционного комплекса (ПРК), промежуточных соединений (ПС-1–ПС-3) и продукта реакции (3), оптимизированных методом B3LYP/6-311++G(d,p). Длины связей приведены в Å, валентные углы – в градусах.

При дальнейшей трансформации промежуточного соединения **ПС-2** можно было бы ожидать образование семичленного гетероцикла за счет протекания аналогичного нуклеофильного замещения типа S_N2 второго атома хлора, находящегося при sp^3 -гибридизованном атоме углерода, на атом серы второй тиольной группы. Однако в данном случае нуклеофильная атака сульфид-аниона происходит не по насыщенному

α -углероду, а по ненасыщенному углеродному атому в γ -положении (конкурирующий механизм S_N2'), при этом происходит одновременный сдвиг электронов двойной связи и выталкивание хлорид-аниона с образованием промежуточного продукта дитиоланового типа **ПС-3** через циклическое пятицентровое переходное состояние **ПС-3*** и сопровождается энергетическим барьером 18.8 ккал/моль (рис. 1).

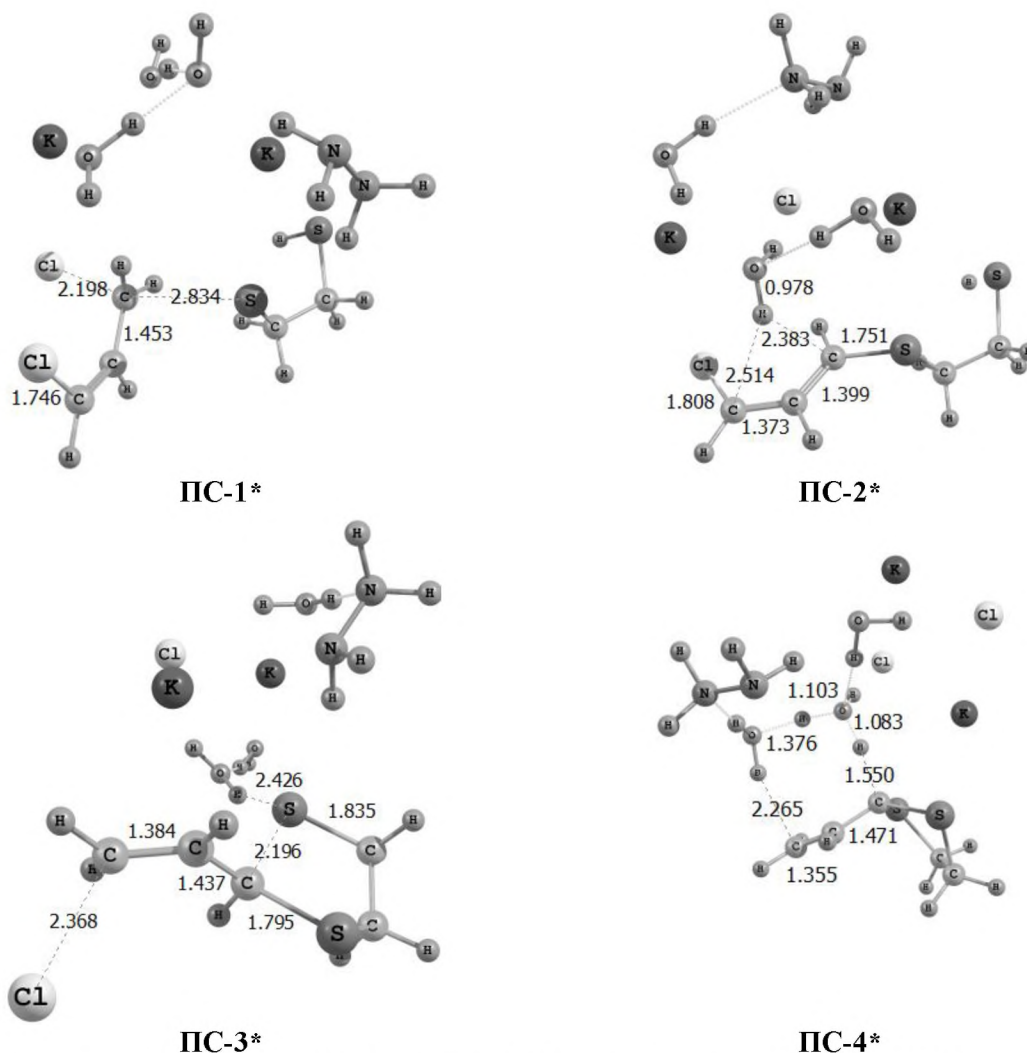


Рисунок 3 – Пространственное строение переходных состояний **ПС-1***–**ПС-4***, оптимизированных методом B3LYP/6-311++G(d,p). Длины связей приведены в Å.

Геометрические параметры локализованного переходного состояния **ПС-3*** доказывают предложенный механизм превращения: так, например, сульфид-анион значительно сближается с γ -углеродным атомом (почти на 3 Å) для последующей нуклеофильной атаки, при этом расстояние C-Cl увеличивается на 0.526 Å, а характер угле-

род-углеродных связей аллильного фрагмента существенно изменяется, так длина связи C_α -C уменьшается на 0.1 Å, что более характерно для двойной связи, а связь C- C_γ - напротив, увеличивается на эту же величину и становится близка к одинарной связи (рис. 3). Кроме того, по результатам проведенного расчета следует, что пятичленный цикл энер-

гетически выгоднее семичленного на 45 ккал/моль, к тому же образование семичленного цикла пространственно затруднено.

Образующийся промежуточный продукт **ПС-3** претерпевает прототропную аллильную перегруппировку, изомеризуясь из менее устойчивого винилдитиолана в более устойчивый на 12.7 ккал/моль этилидендитиолан **3**. Процесс миграции атома водорода от sp^3 -гибридизованного атома углерода к sp^2 -гибридизованному углероду с одновременным перемещением кратной связи протекает практически безбарьерно (0.5 ккал/моль).

В образовании переходного состояния **ПС-4***, представляющего собой аллильный карбанион, активно участвуют две молекулы воды (рис. 3). Одна молекула H_2O захватывает протон у винилдитиолана и образует ион гидроксония, при этом расстояние C–H заметно увеличивается (почти на 0.5 Å), а расстояние H_2O-H – напротив, существенно сокращается (на 2 Å). Вторая молекула воды, с одной стороны, предоставляет свой водородный атом метиленовому атому углерода винилдитиолана, в результате чего происходит значительное уменьшение расстояния H–CH₂ (на 0.9 Å), а с другой стороны, оттягивает один из атомов водорода у образовавшегося

иона гидроксония для своего последующего восстановления. Далее переходное состояние **ПС-4*** трансформируется в конечный продукт реакции – 2-этилиден-1,3-дителиолан **3**, образование которого сопровождается значительным понижением полной энергии системы на 114.4 ккал/моль (рис. 1).

Таким образом, взаимодействие 1,3-дихлорпропена с 1,2-этандитиолом в системе гидразингидрат-КОН протекает последовательно в несколько стадий, включающих нуклеофильное замещение атома хлора, находящегося у sp^3 -гибридизованного атома углерода, на атом серы с образованием продукта монозамещения (механизм S_N2), который претерпевает прототропную аллильную перегруппировку, обеспечивающую миграцию двойной связи к атому серы с последующим замыканием в дителиоловый цикл за счет нуклеофильной атаки сульфид-аниона по ненасыщенному углеродному атому в γ -положении, в результате чего происходит одновременный сдвиг электронов двойной связи и выталкивание хлорид-аниона (конкурирующий механизм S_N2'). Образующийся при этом 2-винил-1,3-дителиолан в результате прототропной аллильной перегруппировки изомеризуется в более устойчивый 2-этилиден-1,3-дителиолан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леванова Е.П., Никонова В.С., Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. Влияние халькогенильного заместителя на протекание аллильной перегруппировки при халькогенировании 1,3-дихлорпропена // ЖОрХ. 2016, 52, 631.
2. Corey E.J., Ericson B.W., Naylor R. The preparation of the γ -thioacetalated phosphonium salts // J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 1724.
3. Леванова Е.П., Никонова В.С., Албанов А.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. Синтез 2-пропилиден-1,3-дителиолана из 1,3-дихлорпропена и 1,2-этандитиолята // ЖОрХ. 2016, 52, 1540.
4. Лайков Д.Н., Устынюк Ю. А. Программа «Природа» // Изв. АН Сер. хим. 2005, 804.
5. Berne B.J., Tuckerman M., Martyna G. Reversible multiple time scale molecular dynamics // J. Chem. Phys. 1991, 94, 6811.
6. Gaussian 09, Revision C.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J.

7. González C., Schlegel H.B. Ab Initio Methods in Quantum Chemistry // J. Phys. Chem. 1990, 94, 5523.

8. González C., Schlegel H. B. An improved algorithm for reaction path following // J. Chem. Phys. 1991, 95, 5853.

УДК 541+547.314

Чиркина Елена Александровна,

к.х.н., доцент кафедры химии,

ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»

e-mail: chirkina_ea@mail.ru

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
1,2-ЭТАНДИТИОЛА С 1,3-ДИХЛОРБУТЕНОМ-2 В СИСТЕМЕ
ГИДРАЗИНГИДРАТ–КОН**

Chirkina E.A.

**QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF INTERACTION 1,2-ETHANEDITHIOL WITH
1,3-DICHLOROBUTENE-2 IN THE SYSTEM HYDRASINEHYDRATE–KOH**

Аннотация. По результатам квантово-химического изучения в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p) предложен теоретический механизм реакции 1,3-дихлорбутена-2 с 1,2-этандитиолом в системе гидразин-гидрат–КОН. Показано, что данное взаимодействие протекает последовательно в несколько стадий, включающих нуклеофильное замещение атома хлора, находящегося у sp^3 -гибридизованного атома углерода, на атом серы с образованием продукта монозамещения (механизм S_N2), который под действием щелочи подвергается депротонированию метиленовой группы, с образованием аллильного карбаниона. Полученный карбанион, за счет миграции водорода и отщепления хлора преобразуется в алленовое производное, которое в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки свободной тиолятной группы на центральный атом углерода алленового фрагмента замыкается в конечный дитиановый цикл.

Ключевые слова: 1,3-дихлорбутен-2, 1,2-этандитиол, аллильная карбанион, механизм реакции, нуклеофильное присоединение, теория функционала электронной плотности, B3LYP, энергетический профиль реакции.

Abstract. According to the results of quantum-chemical studies in the framework of the theory of functional density of the electron density using the B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) method, a theoretical mechanism of the reaction of 1,3-dichlorobutene-2 with 1,2-ethanedithiol in the hydrazine hydrate-KOH system has been proposed. It has been shown that this interaction proceeds sequentially in several stages, including the nucleophilic substitution of the chlorine atom of the sp^3 hybridized carbon atom to the sulfur atom with the formation of a monosubstitution product (S_N2 mechanism), which under the action of alkali undergoes deprotonation of the methylene group to form an allyl carbanion. The resulting carbanion, due to the migration of hydrogen and the removal of chlorine, is converted into an allene derivative, which as a result of the intramolecular nucleophilic attack of the free thiolate group on the central carbon atom of the allene fragment closes into the final dithian cycle.

Keywords: 1,3-dichlorobutene-2, 1,2-ethanedithiol, allyl carbanion, reaction mechanism, nucleophilic addition, electron density functional theory, B3LYP, reaction energy profile.