

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.

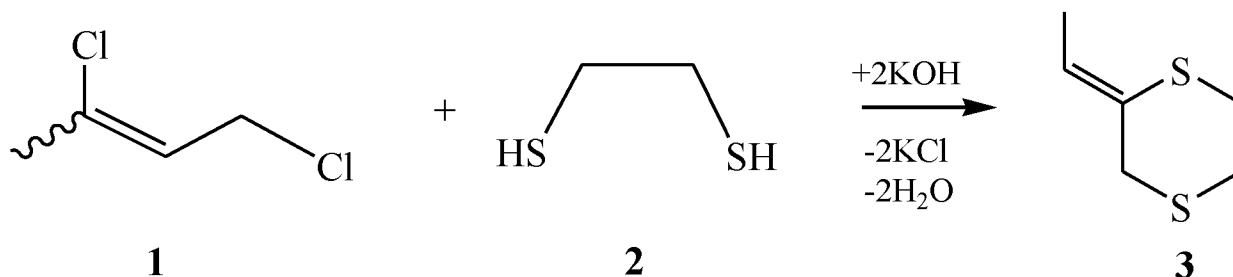
Ключевые слова: 1,3-дихлорбутен-2, 1,2-этандитиол, аллильная карбанион, механизм реакции, нуклеофильное присоединение, теория функционала электронной плотности, B3LYP, энергетический профиль реакции.

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.

В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) проведено теоретическое изучение механизма взаимодействия 1,3-дихлорбутена-2 **1** с

1,2-этандитиолом **2** в системе гидразин-гидрат-КОН, приводящее к образованию ранее неизвестного 2-этилиден-1,4-дителиана **3** [1]:



Известно, что 1,3-дихлорбутен-2 может существовать в виде двух геометрических изомеров с существенным преобладанием *Z*-изомера [1]. Согласно квантово-химическим расчетам, выполненным на уровне B3LYP/6-311++G(d,p), *Z*-изомер 1,3-дихлорбутена-2 немного выгоднее по энергии, чем *E*-изомер (на 1 ккал/моль). Поэтому в настоящем исследовании рассмотрено взаимодействие 1,2-этандитиола с *Z*-изомером 1,3-дихлорбутена-2 с добавлением в расчетное пространство одной молекулы гидразин-гидрата и двух молекул КОН.

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/3ζ [2].

Поиск переходных состояний осуществляли методом релаксированного сканирования по координате реакции, а локализацию переходных состояний проводили по алгоритму Берни [3]. 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 [4] в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p).

На рисунке 1 представлен энергетический профиль данного взаимодействия. 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.

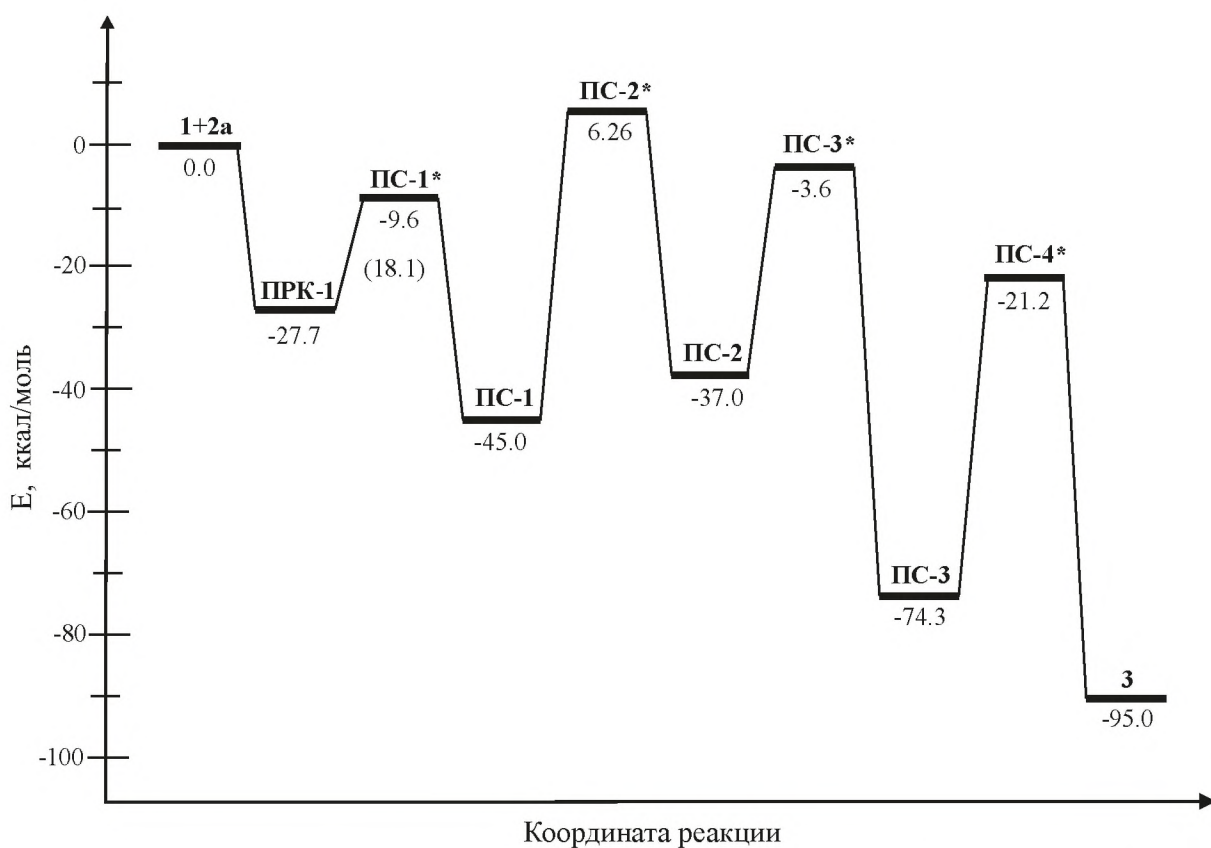
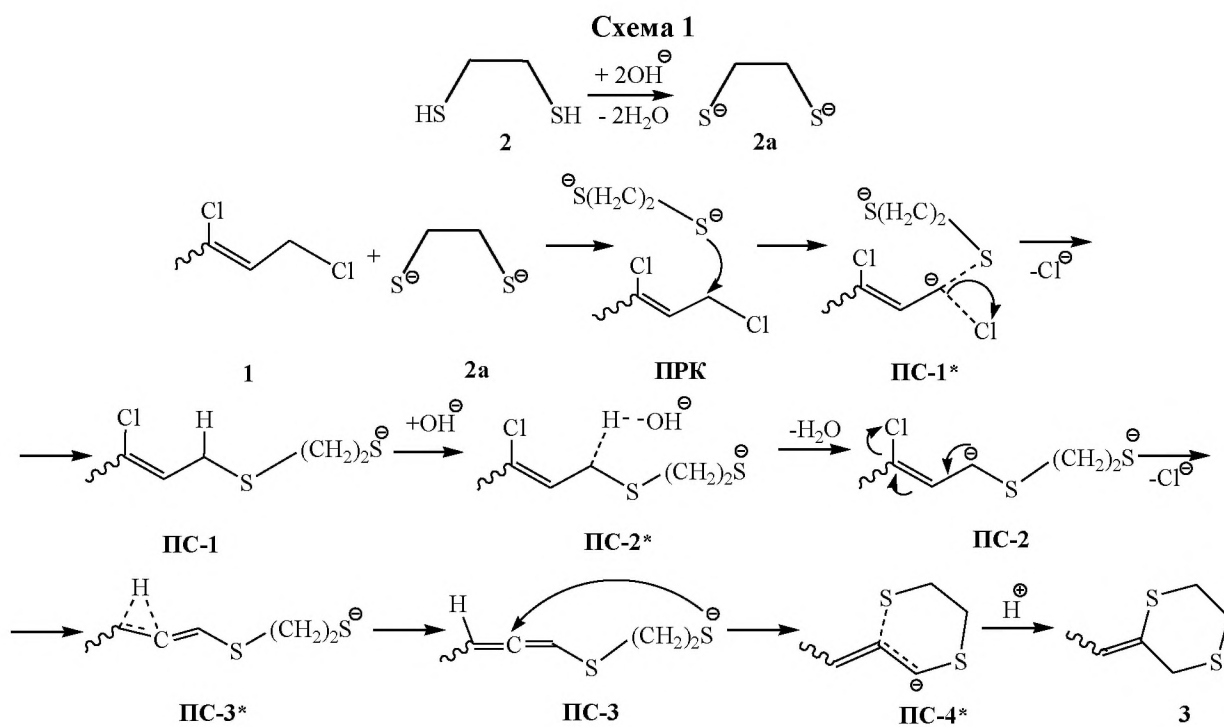


Рисунок 1 – Энергетический профиль взаимодействия 1,2-эандитиола с 1,3-дихлорбутеном-2.



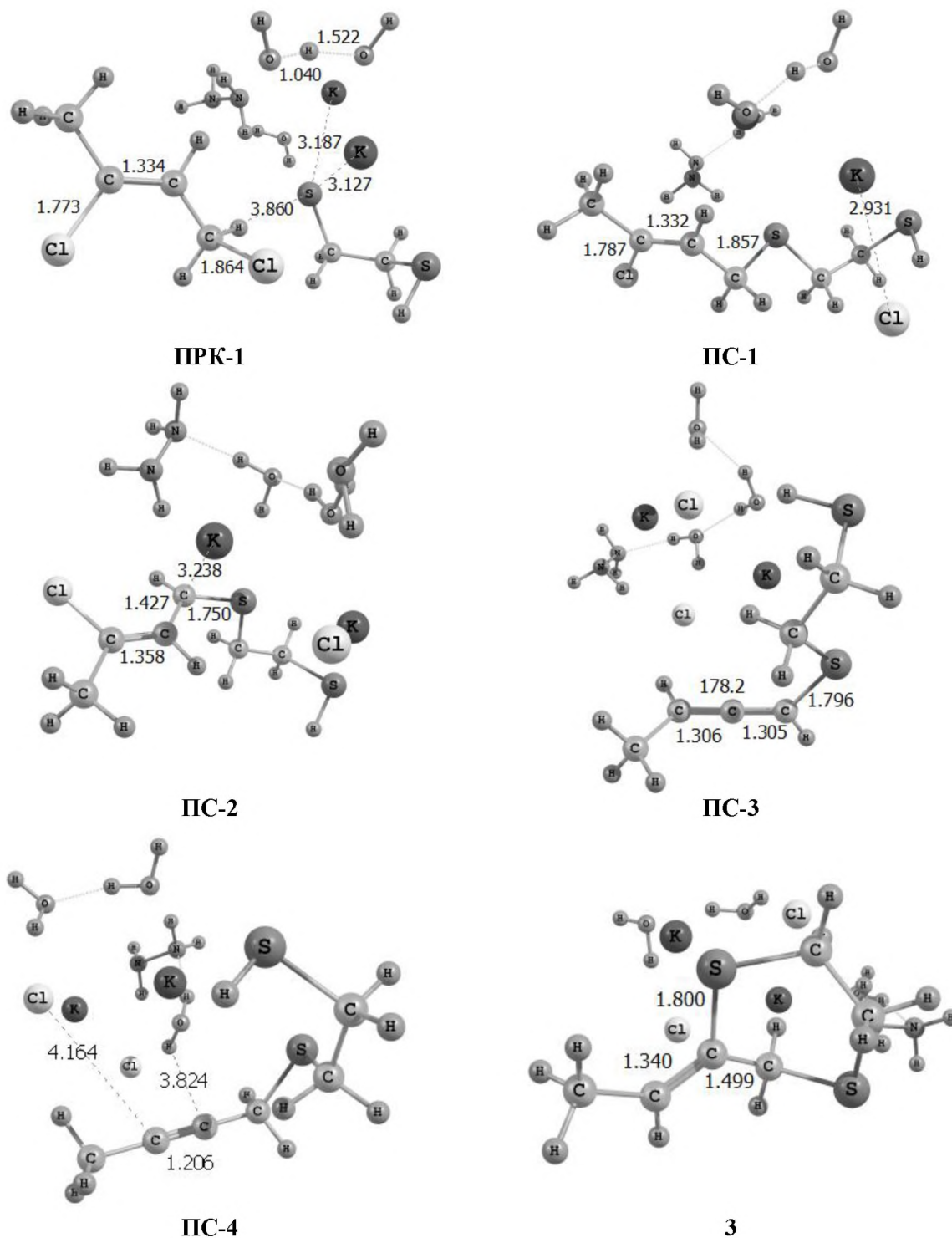


Рисунок 2 – Пространственное строение предреакционного комплекса (ПРК), промежуточных соединений (ПС-1–ПС-4) и продукта реакции (3), оптимизированных методом B3LYP/6-311++G(d,p). Длины связей приведены в Å.

По мере протекания реакции предреакционный комплекс превращается в промежуточное соединение ПС-1 через переходное состояние ПС-1* с энергетическим барьером 18.1 ккал/моль.

Анализ геометрических параметров локализованного переходного состояния ПС-1* позволяет предположить бимолекулярный механизм нуклеофильного замещения (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 1.2 Å), в то время как связанный с ним атом хлора, напротив, отдален на 0.5 Å, в результате чего атакуемый атом углерода становится пентакоординированным (рис. 2, 3). Следует также отметить, что уходящий хлорид-анион впоследствии связывается одним из ионов калия.

Таким образом, ближайшие гомологи 1,3-дихлорпропен и 1,3-дихлорбутен-2 при взаимодействии с 1,2-этандитиолом в системе гидразин-гидрат-КОН на первом этапе одинаково вступают в реакции нуклеофильного замещения атома хлора у sp^3 -гибридизованного атома углерода на атом серы по механизму S_{N2} , образуя первичные продукты монозамещения. Далее превращения полученного монопроизводного дихлорбутена существенно отличаются от трансформаций монопроизводного дихлорпропена [1].

Так, наличие в 1,3-дихлорбутеновом производном метильной группы, обладающей положительным индукционным эффектом, препятствует протеканию прототропной аллильной перегруппировки, как это происходит в случае с монопроизводным дихлорпропена. Вместо этого, в высокоосновной системе гидразин-гидрат-2КОН в образующемся продукте монозамещения **ПС-1** происходит активация метиленовой группы дихлорбутенового фрагмента, в результате чего облегчается диссоциация входящего в нее протона. Данное превращение осуществляется через переходное состояние **ПС-2*** с достаточно высоким энергетическим барьером 51.3 ккал/моль. Надо отметить, что в переходном состоянии **ПС-2*** наблюдается значительное уменьшение длины, соответствующей C-S связи более чем на 0.1 Å и соседней с ней углерод-углеродной связи на 0.06 Å (рис. 3).

Полученный полупродукт **ПС-2** представляет собой аллильный карбанион, который формируется после захвата протона свободной гидроксильной группой с образованием молекулы воды (рис. 3), причем стабилизация карбанионного центра происходит вследствие его сопряжения с двойной C=C

связью, а также за счет резонансного влияния 3d-орбиталей соседней сульфидной серы.

На основании анализа геометрических параметров можно предположить, что карбанион **ПС-2** существует в виде ионной пары с катионом калия (рис. 3).

Далее в аллильном карбанионе **ПС-2** за счет делокализации отрицательного заряда и перемещения кратной связи происходит отщепление хлорид-аниона, и миграция атома водорода в результате чего образуется более устойчивое алленовое производное **ПС-3**, что сопровождается понижением полной энергии системы на 74.3 ккал/моль. Данное превращение осуществляется через трехцентровое переходное состояние **ПС-3*** с энергетическим барьером 33.4 ккал/моль (рис. 1). В локализованном переходном состоянии **ПС-3*** происходит сближение атома водорода с атомом углерода, связанным с метильной группой на 0.6 Å, значительное увеличение расстояния C-Cl на 1.7 Å, уменьшение длины углерод-углеродных связей в образующемся алленовом фрагменте на 0.07 Å и увеличение валентного угла $\angle C_{SS}$ алленовой системы почти на 40° (рис. 3). В образующемся промежуточном соединении **ПС-3** происходит окончательное формирование линейной алленовой системы.

Впоследствии полученный полупродукт **ПС-3** замыкается в конечный дитиановый цикл **3** в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки второго сульфид-аниона по электрофильному sp -гибридизованному атому углерода алленового фрагмента через циклическое шестицентровое переходное состояние **ПС-4*** с достаточно высоким энергетическим барьером 53.1 ккал/моль.

В локализованном переходном состоянии **ПС-4*** происходит существенное сближение сульфид-аниона с центральным атомом алленового фрагмента на 2.5 Å и атом водорода приближается к sp^2 -гибридизованному атому углерода, связанному с серой на 4 Å (рис.3).

Далее переходное состояние **ПС-4*** трансформируется в 2-этилиден-1,4-дитиан **3**, при этом происходит понижение полной энергии системы на 95.0 ккал/моль.

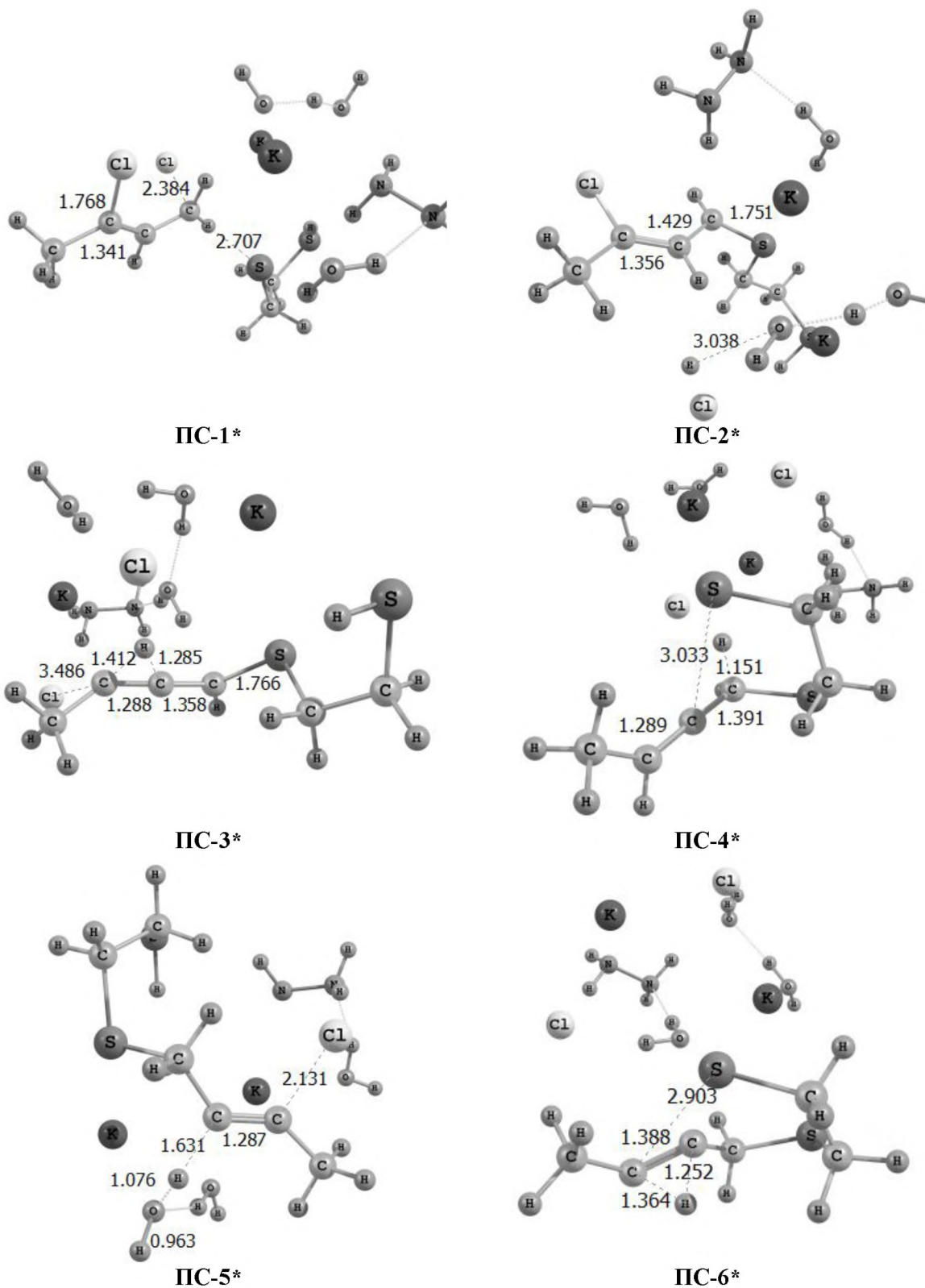


Рисунок 3 – Пространственное строение переходных состояний ПС-1*–ПС-6*, оптимизированных методом В3LYP/6-311++G(d,p). Длины связей приведены в Å.

Таким образом, взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с 1,2-этандитиолом в системе гидразин-гидрат-КОН протекает последо-

вательно в несколько стадий, включающих нуклеофильное замещение атома хлора, находящегося у sp^3 -гибризованного атома

углерода, на атом серы с образованием продукта монозамещения (механизм S_N2), который под действием щелочи подвергается депротонированию, с образованием аллильного карбаниона. В результате миграции водорода и отщепления хлора карбанион преобразуется в алленовое производное, которое, в свою очередь, замыкается в конечный дитиановый цикл в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки свободной тиолятной группы на центральный атом углерода алленового фрагмента.

Важно, также отметить, что стадии взаимодействия 1,3-дихлорбутена-2 с 1,2-этандитиолом, приводящие к образованию дитианового цикла, сопровождаются более высокими энергетическими барьерами, по сравнению с превращениями 1,3-дихлорпропена с подобным реагентом, что требует создания более жестких условий реакции – повышения температуры до 80° , большой избыток щелочи (реагент-КОН 1:10) и увеличения времени реакции до 10 ч, причем массовый выход циклического продукта составляет всего 22 % [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леванова Е.П., Никонова В.С., Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Чиркина Е.А., Албанов А.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. Особенности халькогенирования 1,3-дихлорбутена-2 органическими дихалькогенидами в системе гидразин-гидрат-КОН //ЖОрХ. 2018, 54 (в печати).
2. Лайков Д. Н., Устынюк Ю. А. Программа «Природа» //Изв. АН Сер. хим. 2005, 804.
3. Berne V.J., Tuckerman M., Martyna G. Reversible multiple time scale molecular dynamics //J. Chem. Phys. 1991, 94, 6811.
4. 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., 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., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
5. González C., Schlegel H.B. Ab Initio Methods in Quantum Chemistry //J. Phys. Chem. 1990, 94, 5523.
6. González C., Schlegel H. B. An improved algorithm for reaction path following //J. Chem. Phys. 1991, 95, 5853.
7. 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.