

Чиркина Елена Александровна,

к.х.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: chirkina_ea@mail.ru

Кривдин Леонид Борисович,

д.х.н., профессор, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: krivdin_office@irioch.irk.ru

Корчевин Николай Алексеевич,

д.х.н., профессор, Ангарский государственный технический университет

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

1,2-ЭТАНДИТИОЛА С 1,3-ДИХЛОРПРОПЕНОМ

Chirkina E.A., Krivdin L.B., Korchevin N.A.

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE REACTION MECHANISM

1,2-ETHANEDIOL WITH 1,3-DICHLOROPROPENE

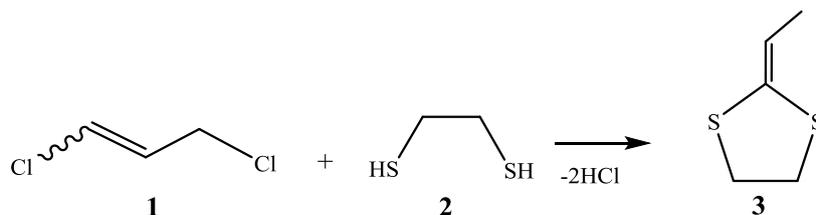
Аннотация. По результатам квантово-химического изучения в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p) предложен теоретический механизм взаимодействия 1,3-дихлорпропена с 1,2-этандитиолом в системе "гидразингидрат-КОН", согласно которому реакция протекает последовательно в несколько стадий, включающих нуклеофильное замещение атома хлора, находящегося у sp^3 -гибризованного атома углерода, на атом серы с образованием продукта монозамещения, который претерпевает прототропную аллильную перегруппировку, обеспечивающую миграцию двойной связи к атому серы с последующим замыканием в дитиолановый цикл за счет нуклеофильной атаки сульфид-аниона второй тиольной группы реагента на атом углерода находящийся в γ -положении по отношению ко второму атому хлора.

Ключевые слова: 1,2-этандитиол, 1,3-дихлорпропен, механизм реакции нуклеофильное замещение, прототропная аллильная перегруппировка, теория функционала электронной плотности, B3LYP, поверхность потенциальной энергии.

Abstract. The theoretical mechanism of the interaction of 1,3-dichloropropene with 1,2-ethanedithiol in the system "hydrazine hydrate-KOH" has been proposed by the method of B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) in the framework of the theory of the electron-density functional according to which the reaction proceeds successively in several stages, including the nucleophilic substitution of the chlorine atom present in the sp^3 -hybridized carbon atom with a sulfur atom to form a mono-substitution product that undergoes a prototropic allylic rearrangement that migrates the double bond to the sulfur atom, followed by closure in the dithiolane cycle due to the nucleophilic attack of the sulfide anion of the second thiol group of the reagent per carbon atom located in the γ -position with respect to the second chlorine atom.

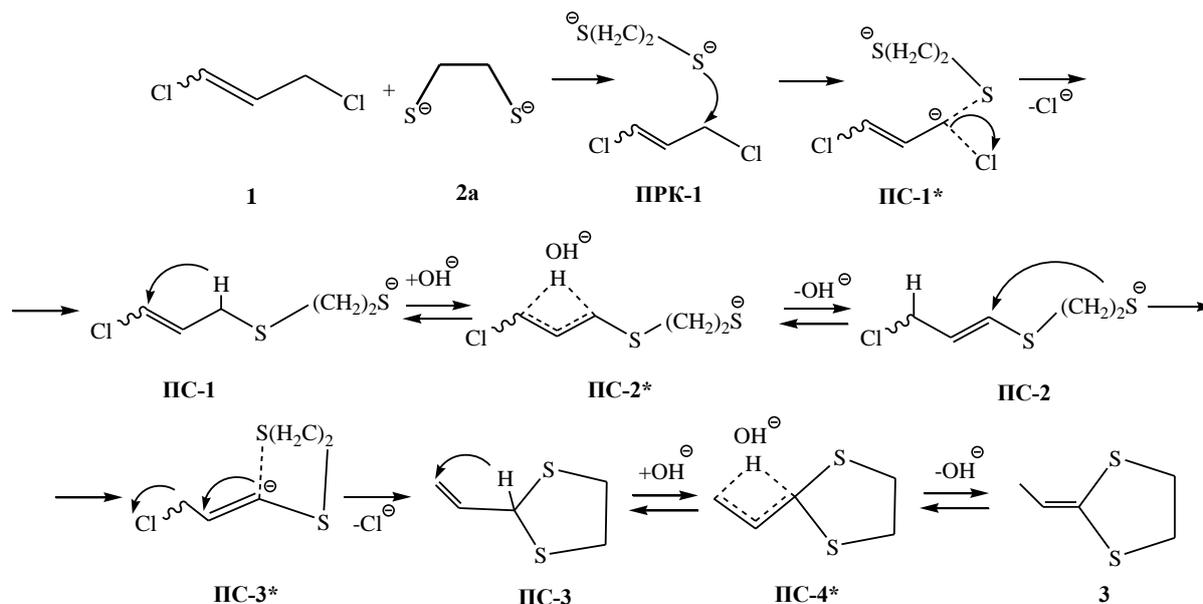
Keywords: 1,2-ethanedithiol, 1,3-dichloropropene, reaction mechanism, nucleophilic substitution, prototropic allyl rearrangement, theory of the electron density functional, B3LYP, potential energy surface.

Целью настоящей работы являлось квантово-химическое изучение взаимодействия 1,3-дихлорпропена **1** с 1,2-этандитиолом **2** в системе гидразингидрат-КОН, приводящее к образованию 2-этилиден-1,3-дитиолана **3** [1]:



Оптимизацию геометрии всех локализованных стационарных точек и гармонический колебательный анализ проводили в программном пакете GAUSSIAN 09 в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G (d, p).

Анализ поверхности потенциальной энергии путем релаксированного сканирования по координате реакции позволил предложить следующий теоретический механизм взаимодействия 1,3-дихлорпропена **1** с 1,2-дитиолятом калия **2a**, который генерируется из 1,2-этандитиола **2** в щелочной среде:



Реакция 1,3-дихлорпропена **1** с 1,2-этандитиолятом **2a** протекает в несколько стадий, включающих нуклеофильное замещение атома хлора, находящегося у sp^3 -гибридизованного атома углерода, на атом серы с образованием продукта монозамещения **ПК-1**, который претерпевает прототропную аллильную перегруппировку, обеспечивающую миграцию двойной связи к атому серы с образованием промежуточного соединения **ПК-2**, с последующим замыканием в дитиолановый цикл **ПК-3** за счет нуклеофильной атаки сульфид-аниона второй тиольной группы реагента на атом углерода находящийся в γ -положении по отношению к заместителю. В дальнейшем промежуточное соединение **ПК-3** также претерпевает прототропную аллильную перегруппировку с образованием конечного продукта 2-этилиден-1,3-дитиолана **3**.

ЛИТЕРАТУРА

1. Леванова Е.П., Никонова В.С., Албанов А.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. Синтез 2-пропилиден-1,3-дитиолана из 1,3-дихлорпропена и 1,2-этандитиолята // ЖОрХ. 2016. Т. 52. Вып. 10. С. 1540-1541.