

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ 1,2-ЭТАНДИТИОЛА С 1,3-ДИХЛОРБУТЕНОМ-2

Chirkina E.A., Krivdin L.B.

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE REACTION MECHANISM 1,2-ETHANEDITHIOL WITH 1,3-DICHLOROBUTEN-2

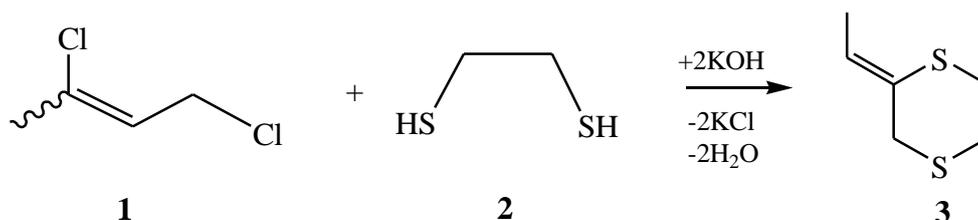
Аннотация. По результатам квантово-химического изучения в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p) предложен теоретический механизм реакции 1,3-дихлорбутена-2 с 1,2-этандитиолом в системе гидразингидрат-КОН. Показано, что данное взаимодействие протекает последовательно в несколько стадий, включающих нуклеофильное замещение атома хлора, находящегося у sp^3 -гибридизованного атома углерода, на атом серы (механизм S_N2) с образованием продукта монозамещения, который под действием щелочи подвергается дегидрохлорированию по бимолекулярному механизму E2, с образованием ацетиленового полупродукта. Полученное ацетиленовое производное замыкается в конечный дитиановый цикл в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки свободной тиолятной группы на β -углеродный атом ацетиленового фрагмента.

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

Abstract. According to the results of a quantum chemical study in the framework of the electron density functional theory 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 is shown that this interaction proceeds sequentially in several stages, including nucleophilic substitution of the chlorine atom located on the sp^3 hybridized carbon atom by the sulfur atom (S_N2 mechanism) with the formation of a monosubstitution product, which under the action of alkali undergoes dehydrochlorination by the bimolecular mechanism E2, to form acetylene intermediate. The obtained acetylene derivative closes into the final dithian cycle as a result of the intramolecular nucleophilic attack of the free thiolate group on the β -carbon atom of the acetylene fragment.

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

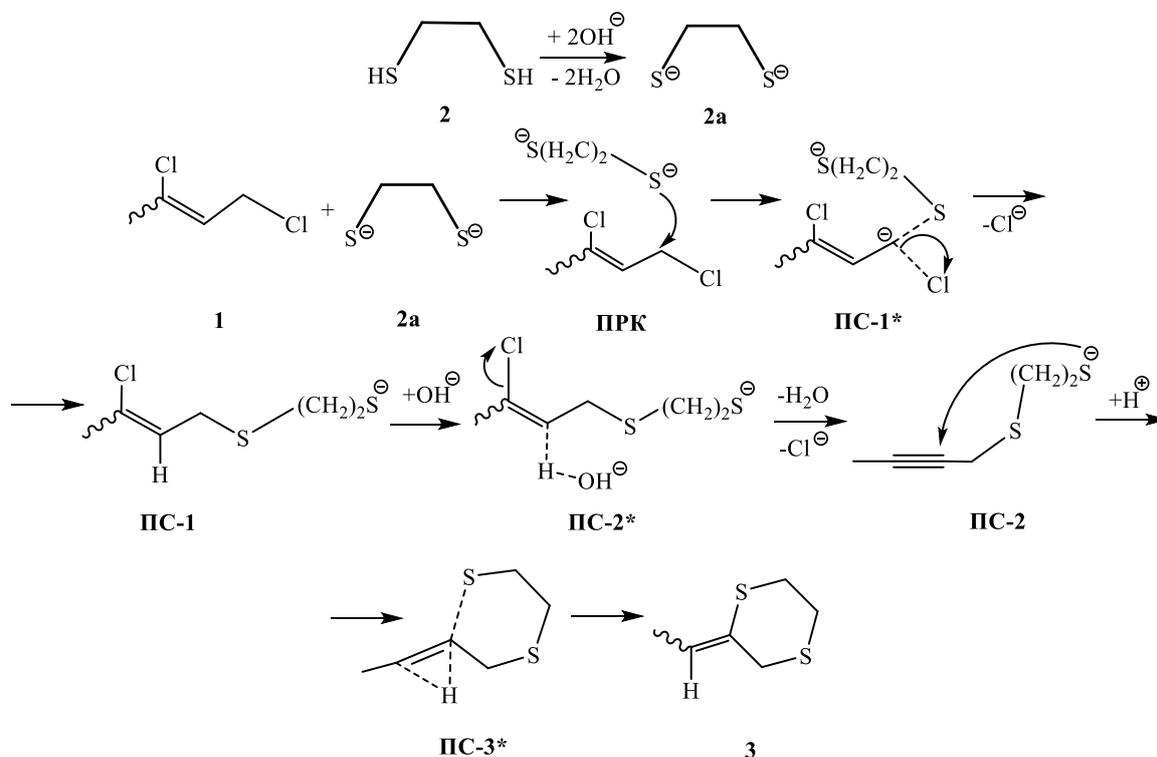
Целью настоящей работы являлось квантово-химическое изучение взаимодействия 1,3-дихлорбутена-2 **1** с 1,2-этандитиолом **2** в системе гидразингидрат-КОН, приводящее к образованию ранее неизвестного 2-этилиден-1,4-дитиана **3** [1]:



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-дихлорбутена-2 **1** с 1,2-дителиолятом калия **2a**, который генерируется из 1,2-этандитиола **2** в щелочной среде:



Реакция 1,3-дихлорбутена-2 **1** с 1,2-этандитиолятом **2a** начинается с образования предреакционного комплекса **ПРК**, который трансформируется в продукт монозамещения **ПС-1**, за счет нуклеофильного замещения атома хлора, находящегося у sp^3 -гибридизованного атома углерода, на атом серы через переходное состояние **ПС-1***. Далее интермедиат **ПС-1** под действием щелочи подвергается дегидрохлорированию по бимолекулярному механизму E_2 через переходное состояние **ПС-2***, с образованием ацетиленового полупродукта **ПС-2**. Полученное ацетиленовое производное через переходное состояние **ПС-3*** замыкается в конечный дитиановый цикл **3** в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки свободной тиолятной группы на β -углеродный атом ацетиленового фрагмента.

ЛИТЕРАТУРА

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-дихлорбут-2-ена органическими дихалькогенидами в системе гидразингидрат-щелочь //ЖОрХ. 2018. Т. 54. №12. С.1740-1745.