

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

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

1,2-ЭТАНДИТИОЛА С 1,3-ДИХЛОРПРОПЕНОМ

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

THEORETICAL STUDY OF THE REACTION MECHANISM

1,2-ETHANEDIOL WITH 1,3-DICHLOROPROPENE

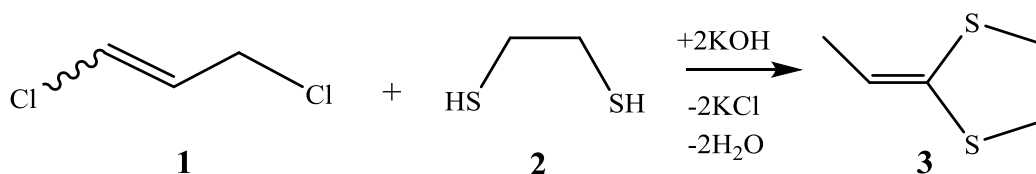
Аннотация. По результатам квантово-химического изучения в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p) предложен теоретический механизм взаимодействия 1,3-дихлорпропена с 1,2-этандитиолом в системе "гидразингидрат-КОН", согласно которому реакция протекает последовательно в несколько стадий, включающих нуклеофильное замещение атома хлора, находящегося у sp^3 -гибридизованного 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 нуклеофильного замещения, 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.

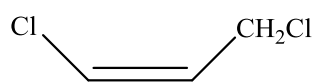
Keywords: 1,2-ethanedithiol, 1,3-dichloropropene, reaction mechanism, nucleophilic substitution, prototropic allyl rearrangement, theory of the electron density functional, B3LYP, potential energy surface.

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 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 [9].

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



1a (Z)

$$E = 0,0 \text{ ккал/моль}$$



1b (E)

$$E = 8,4 \text{ ккал/моль}$$

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 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{KOH}$.

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 [14].

Поиск переходных состояний осуществляли методом релаксированного сканирования по координате реакции, а локализацию переходных состояний проводили по алгоритму Берни [15]. 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 (см. таблицу).

Окончательную оптимизацию геометрии всех локализованных стационарных точек и гармонический колебательный анализ проводили в программном пакете GAUSSIAN 09 [16] в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p).

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.

Таблица 1 – Относительные энергии основных и переходных состояний в реакции 1,2-этандитиола с 1,3-дихлорпропеном

Молекулярная система	Тип системы ^{a)}	Относительная энергия, ккал/моль	Мнимая частота в ИК-спектре, см ⁻¹
1+2	ОС	0.0	нет
ПРК-1	ОС	-1.5	нет
ПС-1*	ПС*	72.1	-220.9
ПС-1	ОС	14.2	нет
ПС-2*	ПС*	-9.7	-189.6
ПС-2	ОС	-51.1	нет
ПС-3*	ПС*	-13.7	-207.0
ПС-3	ОС	-48.7	нет
ПС-4*	ПС*	-19.7	-12.3
3	ОС	-111.7	нет

Примечание. ^{a)} Используемые обозначения: ОС – основное состояние, ПС* – переходное состояние, ПРК – предреакционный комплекс.

Использование процедуры следования по внутренней координате реакции методом Гонзалеса-Шлегеля [17, 18] 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.

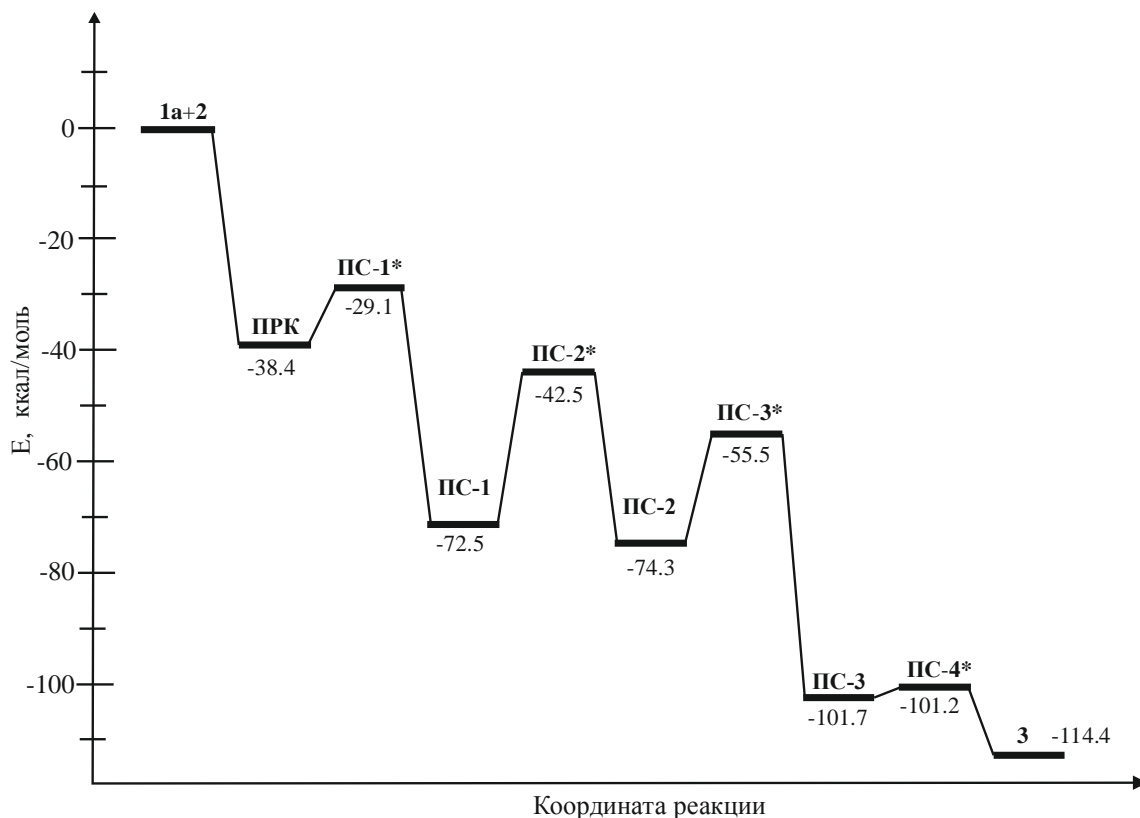
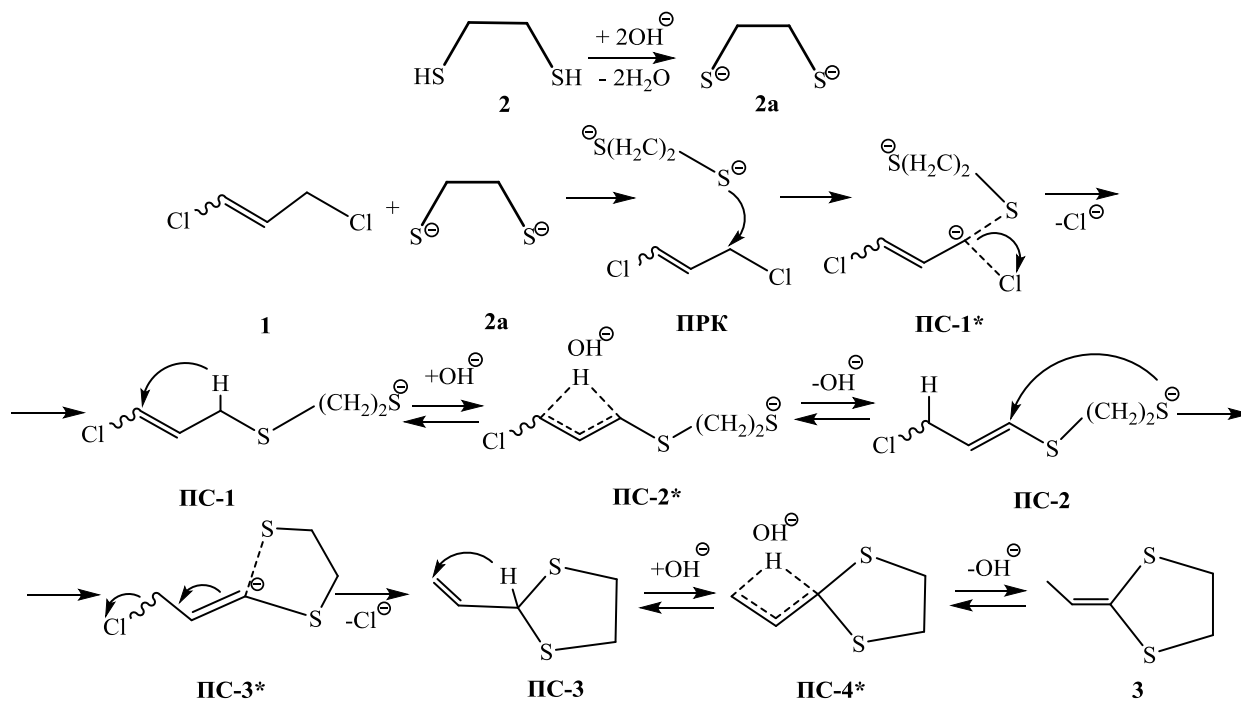


Рисунок 1 – Энергетический профиль взаимодействия 1,2-этандитиола с 1,3-дихлорпропеном.

Схема 1



Анализ полученных данных в результате расчета реакции в системе гидразингидрат-КОН 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 дитиолановый 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**.

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 (рисунок 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 (рисунок 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.

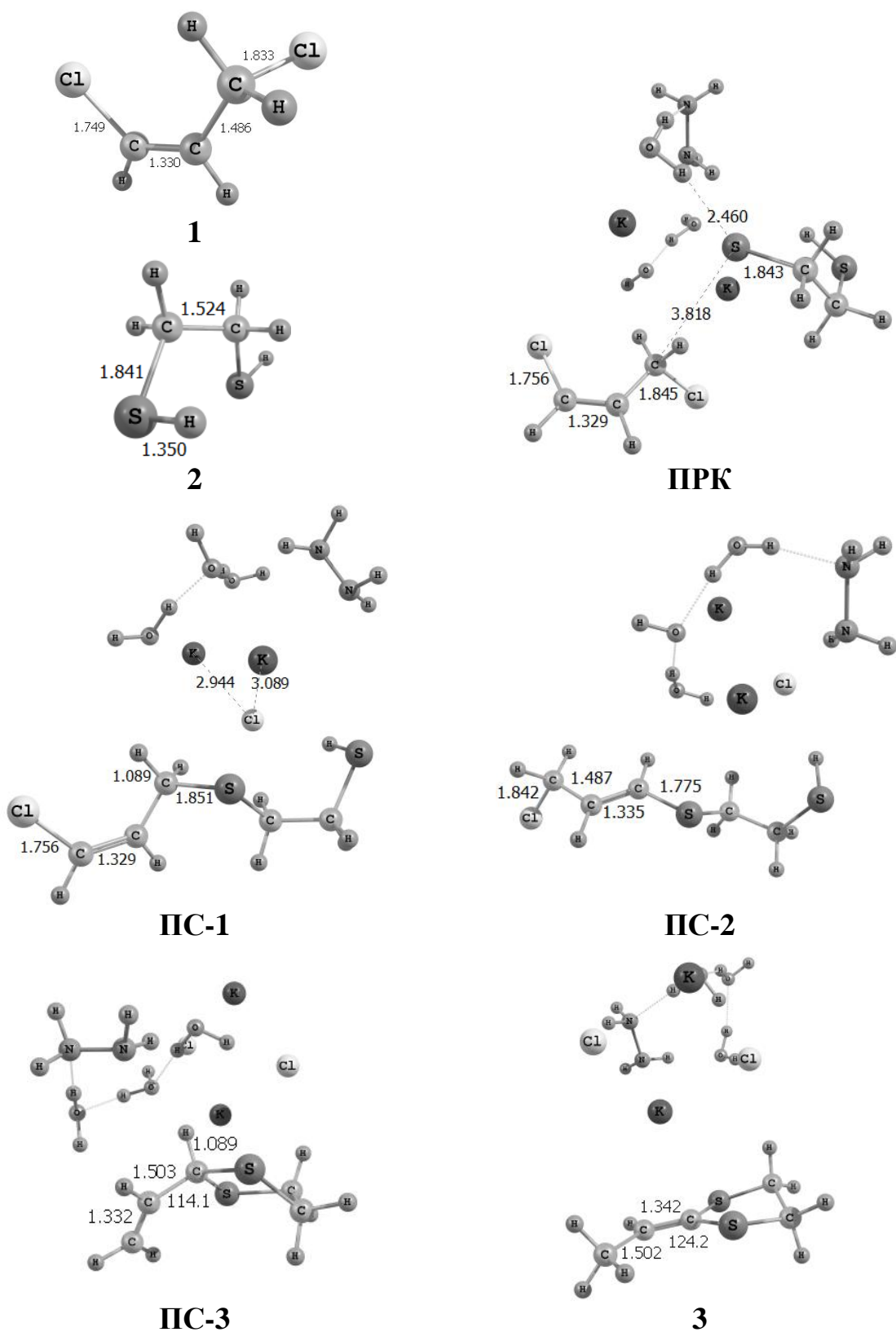


Рисунок 2 – Пространственное строение исходных реагентов реакции (1 и 2), предреакционного комплекса (ПРК), промежуточных соединений (ПС-1–ПС-3) и продукта реакции (3). Длины связей приведены в Å, валентные углы – в градусах.

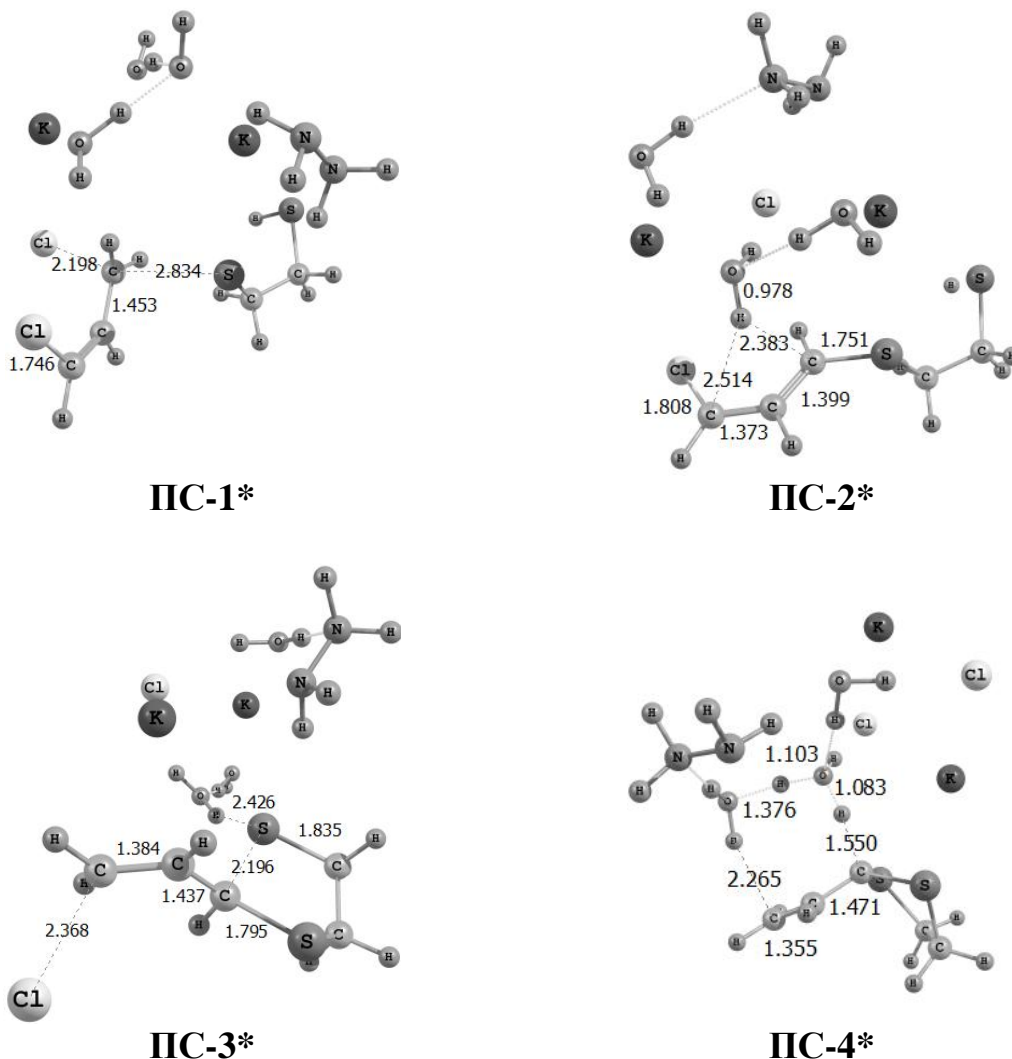


Рисунок 3 – Пространственное строение переходных состояний ПС-1*–ПС-4*. Длины связей приведены в Å.

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 бимолекулярном 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 (рисунок 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 гидразингидрат-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 (рисунок 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** (рисунок 2). Характерно, что процесс изомеризации сопровождается значительным энергетическим барьером в 30,0 ккал/моль.

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 сульфиданиона 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 хлориданиона с образованием промежуточного продукта дитиоланового типа **ПС-3** через циклическое пятицентровое переходное состояние **ПС-3*** и сопровождается энергетическим барьером 18,8 ккал/моль (рисунок 1).

Геометрические параметры локализованного переходного состояния **ПС-3*** доказывают предложенный механизм превращения: так, например, сульфиданион 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 углерод-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 (рисунок 3). Кроме того, по результатам проведенного расчета следует, что пятичленный цикл энергетически

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 (рисунок 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– CH_2 (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-дितिолан **3**, образование которого сопровождается значительным понижением полной энергии системы на 114.4 ккал/моль (рисунок 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 дितिолановый 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-дितिолан в результате прототропной аллильной перегруппировки изомеризуется в более устойчивый 2-этилиден-1,3-дितिолан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Леванова Е.П., Никонова В.С., Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. ЖОрХ. 2016, 52, 631. [Levanova E.P.,

- Nikonova B.C., Grabel'nyh V.A., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Rosentsveig I.B., Korchevin N.A. Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.), 2016, 52, 615].
2. Corey E.J., Ericson B.W., Naylor R. J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 1724.
 3. Леванова Е.П., Никонова В.С., Албанов А.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. ЖОрХ. 2016, 52, 1540. [Levanova E.P., Nikonova B.C., Albanov A.I., Rosentsveig I.B., Korchevin N.A. Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.), 2016, 52, 1535].
 4. Anderson N.H., Duffy P.E., Dennisfon A.D., Crotjahn D.E. Tetrahedron Lett. 1978, 19, 4315.
 5. Okuyoma T., Fujiwara W., Fueno T. Bull. Chtm. Soc. Jpn. 1986, 59, 453.
 6. Wedel T., Podlech J. Synlett. 2006, 2043.
 7. Levanova E.P., Grabel'nyh V.A., Vahrina V.S., Albanov A.I., Klyba L.V., Russavskaya N.V., Korchevin N.A. J. Sulf. Chem. 2014, 35, 179.
 8. Лайков Д. Н., Устынюк Ю. А. Изв. АН Сер. хим. 2005, 804. [Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2005, 54, 820].
 9. Berne V.J., Tuckerman M., Martyna G. J. Chem. Phys. 1991, 94, 6811.
 10. 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., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
 11. González C., Schlegel H.B. J. Phys. Chem. 1990, 94, 5523.
 12. González C., Schlegel H. B. J. Chem. Phys. 1991, 95, 5853.