

УДК 547.379.1+544.42/.43

МЕХАНИЗМ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ С=C-СВЯЗИ В АЛЛИЛФЕНИЛСУЛЬФИДЕ ПРИ КАТАЛИЗЕ МЕТАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Д.Н. Митягин^{1*}, И.М. Габбасова², А.В. Анисимов³, Е.А. Кантор¹

(¹ ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра физики; ² ФГБОУ ВО «Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России», кафедра общей химии; ³ ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа; *e-mail: mitya213@yandex.ru)

Квантовохимически с использованием теории функционала плотности в приближении V3PW91/6-31G** проанализирован механизм перемещения С=C-связи в аллилфенилсульфиде в присутствии метансульфонової кислоты. Реакция протекает через образование 1-(фенилтио)проп-2-иля и 2-метил-1-фенилтириания. Расчеты показывают возможность протекания реакции протонирования аллилфенилсульфида и депротонирования образующегося катиона в пропенилфенилсульфид. Показана также возможность раскрытия тирианиевого катиона под действием метилсульфоната с образованием комплекса пропенилфенилсульфида с метансульфонової кислотой. Сравнение результатов расчета без растворителя и с его учетом, показывает, что энергетический профиль реакции (ΔG_{298}^0 , ΔE_{tot}^{ZPE}) практически сохраняется.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, переходное состояние, аллилфенилсульфид, пропенилфенилсульфид, катион тириания.

Одно из значимых свойств непредельных соединений заключается в способности к перегруппировке со сдвигом двойной связи и сохранением исходного скелета [1]. Миграцию двойной связи можно катализировать, используя сильные основания [1] или сильные кислоты [2]. При катализе сильными кислотами образуются карбониевые ионы, способные к скелетным перегруппировкам [2].

Сравнение термодинамических параметров превращения аллилфенилсульфида (I) в возможные продукты показало, что энергетически выгоднее образование S-кумарана или S-хромана, по сравнению с пропенилфенилсульфидом [3]. Однако при действии кислот Бренстеда на молекулу I происходит миграция двойной связи [4].

Нами проведен квантово-химический анализ возможных превращений молекулы I в присутствии протона, донором которого служит метансульфонової кислота (МСК). Расчеты выполнены методом V3PW91/6-31G (d, p) с использованием пакета прикладных программ Firefly 8.2.0 [5]. Для частиц с оптимизированными геометрическими параметрами решена колебательная задача определения типа стационарного состояния и выполнен расчет энергетических параметров: энергии Гиббса и полной

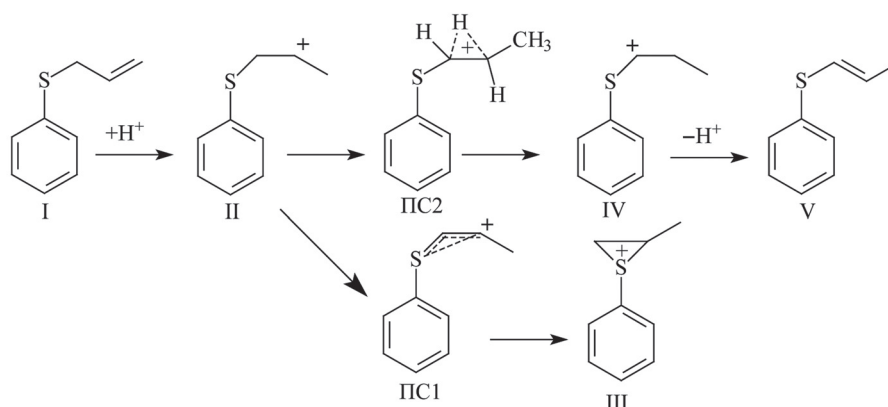
энергии с учетом нулевых колебаний. Отсутствие отрицательных элементов в диагонализированной матрице Гессе свидетельствует о том, что структура соответствует минимуму потенциальной энергии (ППЭ); наличие одного отрицательного элемента указывает на точку ППЭ, соответствующую структуре переходного состояния. Методом внутренней координаты реакции (IRC) доказано соответствие критических точек соединяющей их градиентной линии [6].

Результаты расчета показали, что при протонировании двойной связи молекулы I происходит не только формирование 1-(фенилтио)проп-2-иля (II), но и образование 2-метил-1-фенилтириания (III). Вероятный путь перехода от соединения I к пропенилфенилсульфиду (V) – депротонирование катионов II и IV, находящихся в равновесии.

Возможный маршрут реакции предполагает образование катиона III из катиона II через переходное состояние ПС1 (схема 1). Следует отметить, что энергетически ПС1 и ПС2 практически одинаковы.

Полная энергия (ΔE_{tot}^{ZPE}) иона III меньше, чем иона IV на 2,5 ккал/моль, а свободная энергия меньше на 2,1 ккал/моль (табл. 1, рисунок). Величины энергетических барьеров различаются

Схема 1



незначительно, что и предопределяет более высокое содержание III в реакционной массе.

Таким образом, представляется возможным участие катиона III в развитии реакции. Тирианиевые ионы ключевые в перегруппировке β-хлорсульфидов [7], их образование предопределяет формирование *транс*-аддуктов в реакции сульфенилхлорида с олефинами [8], а также быстрый сольволиз *транс*-изомеров β-арилтиоциклоалкилхлоридов по сравнению с *цис*-изомерами [9]. Имеются сообщения о стабильных [10] и нестабильных тирианиевых ионах

[11]. Установлено, что тирианиевый цикл способен раскрываться под действием нуклеофильных частиц (например, CH₃O⁻) в сравнительно мягких условиях [12].

В связи с тем, что синтез сульфида V из молекулы I проводится в диэтилкарбитоле [4], а в ионных реакциях растворитель может существенным образом влиять на состав образующихся продуктов, проведены расчеты в рамках континуальной модели (PCM). Характеристики некоторых кислородсодержащих органических растворителей, в том числе тетрагидрофурана, извест-

Таблица 1

Энергетические характеристики (ΔG_{298}^0 , ΔE_{tot}^{ZPE} , ккал/моль) молекул, ионов и переходных состояний реакции превращения II в III и IV

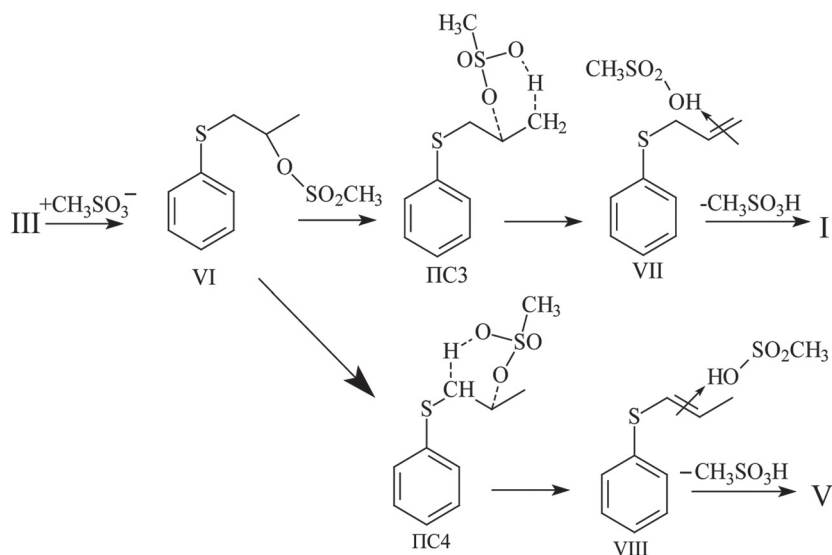
Соединение	ΔE_{tot}^{ZPE}	ΔG_{298}^0	Переходное состояние	ΔE_{tot}^{ZPE}	ΔG_{298}^0
II	0,0	0,0	PC1	1,1	1,5
III	-27,6	-26,8	PC2	0,9	1,2
IV	-25,1	-24,8	-	-	-

Таблица 2

Энергетические характеристики (ΔG_{298}^0 , ΔE_{tot}^{ZPE} , ккал/моль) молекул, ионов, переходных состояний реакции превращения II в III и IV (континуальная модель)

Соединение	ΔE_{tot}^{ZPE}	ΔG_{298}^0	Переходное состояние	ΔE_{tot}^{ZPE}	ΔG_{298}^0
II	0,0	0,0	PC1	1,6	1,5
III	-21,9	-21,0	PC2	0,2	0,2
IV	-20,2	-18,6	-	-	-

Схема 2



ны [5]. Для диэтилкарбитола они отсутствуют. Учет влияния ТГФ на энергетический профиль ключевых превращений показывает, что энергия ионов и переходных состояний уменьшается на 38–45 ккал/моль, однако общий профиль потенциальной энергии сохраняется.

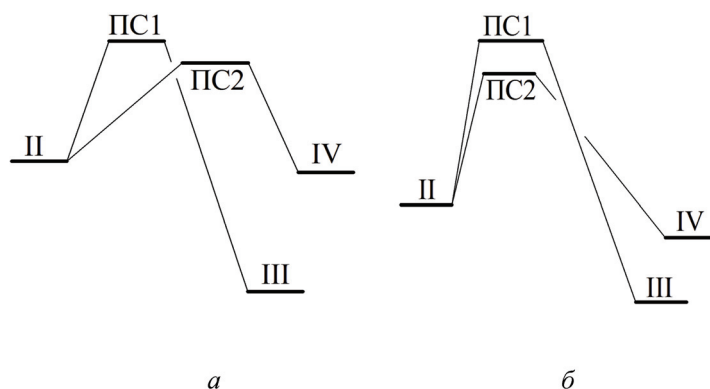
Менее стабилен катион II, более стабильны катионы III и IV. Переходные состояния PC1 и PC2 отличаются по энергии на 1,4 ккал/моль, в то время как образование соединения III энергетически выгоднее, чем образование соединения IV на 1,8 ккал/моль (табл. 2).

В качестве одного из катализаторов перегруппировки молекулы I используют МСК [4]. Расчеты показывают, что в результате сближения аниона CH_3SO_3^- с катионом III со стороны третичного атома углерода происходит образование соединения VI, способного превращаться в моле-

кулярные комплексы веществ I или V с МСК (VII и VIII соответственно) через переходные состояния PC3, PC4 (схема 2).

Образование комплекса VIII выгоднее, чем образование комплекса VII на 4,1 ккал/моль, а молекула V энергетически устойчивее молекулы I, поэтому развитие реакции на этих стадиях будет происходить преимущественно по маршруту VI \rightarrow PC4 \rightarrow VIII \rightarrow V. То, что энергетический уровень PC4 несколько превышает энергетический уровень PC3 (1,4 ккал/моль), вероятно, не сможет обеспечить кинетический контроль за реакцией, поэтому равновесие будет сдвинуто в сторону молекулы V.

Атака анионом CH_3SO_3^- метиленового фрагмента катиона III приводит к образованию эфира IX, который на 1,4 ккал/моль превосходит по энергии эфир VI. Реализация перехода молекулы



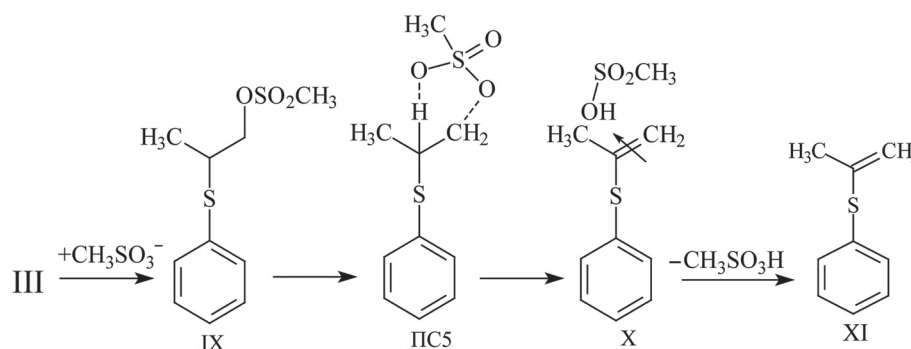
Изменение полной (ΔE_{tot}^{ZPE}) (a) и энергии Гиббса (ΔG_{298}^0) (б) превращения II в III и IV

Т а б л и ц а 3

Энергетические характеристики (ΔG_{298}^0 , ΔE_{tot}^{ZPE} , ккал/моль) атаки 2-метил-1-фенилтириания анионом метансульфокислоты

Соединение	ΔE_{tot}^{ZPE}	ΔG_{298}^0	Переходное состояние	ΔE_{tot}^{ZPE}	ΔG_{298}^0
VI	0,0	0,0	ПС3	34,0	31,5
VII	12,5	11,6	ПС4	35,4	33,0
VIII	8,4	4,9	ПС5	42,8	41,1
IX	1,4	-1,1	-	-	-
X	7,3	2,2	-	-	-

С х е м а 3



IX в комплекс X через переходное состояние ПС5 требует энергетических затрат в 41,4 ккал/моль (табл. 3). По всей вероятности, такой высокий барьер активации будет служить препятствием для реализации направления, приводящего к продуктам, образование которых связано со скелетной изомеризацией аллильного фрагмента молекулы I (схема 3).

Сравнение величин энергии комплексов VII, VIII и X показывает, что наиболее выгодно образо-

вание комплекса X (комплексы VII и VIII соответственно на 5,1 и 1,0 ккал/моль выше по энергии). Из молекул I, V и XI наиболее устойчив пропенилфенилсульфид (V). Изопропенилфенилсульфид (XI) уступает ему. Энергетическая стабильность XI и I составляет соответственно 1,1 и 5,3 ккал/моль.

Таким образом, в проанализированной схеме реакции вполне вероятным является переход $I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow VI \rightarrow VIII \rightarrow V$, в котором ключевую роль играет 2-метил-1-фенилтирианий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hubert A.J., Reimlinger H. // Synthesis. 1969. P. 97.
2. Hubert A.J., Reimlinger H. // Synthesis. 1970. P. 405.
3. Митягин Д.Н., Хуснитдинов Р.Н., Абдрахманов И.Б., Кантор Е.А. // Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20. № 2. С. 140.
4. Kwart H., Schwartz J.L. // J. Org. Chem. 1974. Vol. 39. N 11. P. 1575.
5. Granovsky A.A. PC GAMESS / Firefly version 8.2.0. URL : <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
6. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия. М., 2008.
7. Mueller W.H. // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1969. Vol. 8. N 7. P. 482.
8. Kharasch N., Buess C.M. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. N 8. P. 2724.
9. Goering H.L., Howe K.L. // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79. N 24. P. 6542.
10. Mueller W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. N 5. P. 1223.
11. Smit W.A., Krimer M.Z., Vorob'eva E.A. // Tetrahedron Lett. 1975. N 29. P. 2451.
12. Michinori O., Nakanishi W., Fukunada M. // Chem. Lett. 1975. P. 1277.

Поступила в редакцию 10.06.2018
Получена после доработки 10.11.2018
Принята к публикации 15.11.2018

MECHANISM FOR MOVING OF THE C=C BOND MIGRATION ALLYLPHENYLSULFIDE CATALYZED BY METHANESULFONIC ACID

D.N. Mityagin^{1*}, I.M. Gabbasova², A.V. Anisimov³, E.A. Kantor¹

(¹ *Physics Department, Ufa State Petroleum Technological University;* ² *Chemistry Department, Bashkortostan State Medical University;* ³ *Chemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University;* *e-mail: mitya213@yandex.ru)

Quantumchemically, using the density functional theory in the B3PW91/6-31G approximation the mechanism of C=C bond displacement in allylphenylsulfide in the presence of methanesulfonic acid was analyzed. The reaction proceeds through the formation of 1-(phenylthio)prop-2-yl or 2-methyl-1-phenyl-thiirany. The calculations show the possibility of the protonation reaction of allylphenylsulfide proceeding and the deprotonation of the resulting cation to propenylphenylsulfide, as well as the opening of the thiranium cation under the action of methylsulfonate to form the propenylphenylsulfide complex with methanesulfonic acid. Comparison of the calculation results without solvent and with its account, shows that the profile of the potential energy of the reaction is practically preserved.**

Key words: quantum-chemical calculations, transition state, allylphenylsulfide, propenylphenylsulfide, thiranium cation.

Сведения об авторах: Митягин Дмитрий Николаевич – аспирант ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра физики (mitya213@yandex.ru); Габбасова Инна Маратовна – сотр. ФГБОУ ВО «Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России», кафедра общей химии, канд. хим. наук (imgabbasova@gmail.com); Анисимов Александр Владимирович – профессор ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа, докт. хим. наук (sulfur45@mail.ru); Кантор Евгений Абрамович – профессор ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра физики, докт. хим. наук (evgkantor@mail.ru).