

УДК 547.305:547.385:544.18

Л.И. Бажан¹, И.В. Бодриков¹, В.Е. Стацюк²

АМБИВАЛЕНТНОСТЬ СИСТЕМ ТИОЛ - АМИН КАК ИНВЕРТОР РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТИОЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АЦЕТИЛЕНАМИ

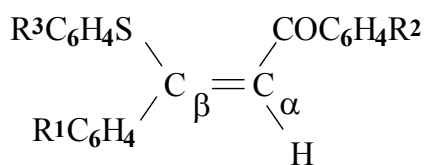
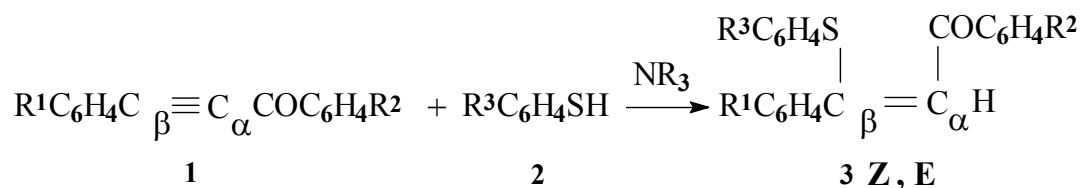
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева¹,
Тольяттинский государственный университет²

Квантовохимическими методами (MNDO, MNDO/M) определены наиболее вероятные формы активированных аминами тиолов в растворителях и влияния соотношения тиол/катализатор, а также заместителей в ароматическом ядре реагентов на энергетические барьеры Ad_N-реакций тиолов с диарилпропинонами. Найдены две формы активированных аминами тиолов (амбивалентность) в Ad_N-реакциях с пропинонами: Н-комплексы и тиолят-анионы, электронные свойства заместителей в которых оказывают противоположное влияние на энергетические барьеры реакций с пропинонами.

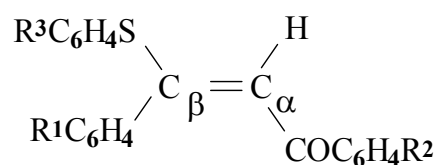
Ключевые слова: амины, инверсия, инвертор, квантовохимические расчеты, комплексы с водородной связью, пропиноны, реакционная способность, тиолы, тиолят-анионы.

Инверсия реакционной способности реагентов при варьировании значимых характеристик реакций является одним из интригующих явлений в химии. Случаи обращения знака влияния электронных свойств заместителей на реакционную способность, селективность и другие характеристики реагентов наблюдается в некоторых Ad_E-реакциях непредельных соединений [1], в процессах радикального [2] и нуклеофильного [3] типа. Однако, несмотря на многочисленность случаев реализации инверсии, стимуляторы (инверторы) этого явления до настоящего времени систематически не изучались.

Ранее нами установлено [3], что при взаимодействии диарилпропинов (1) с тиолами (2) в метаноле образуются β-арилтиовинилкетоны (3) Z- и E-конфигурации, при этом изменение концентрации амина (катализатор) обуславливает инверсию реакционной способности тиолов: при низких концентрациях амина реакция ускоряется акцепторными заместителями в тиоле, при высоких - донорными:



Z-изомер



E-изомер

3

R¹ = H, R² = 4- OCH₃ (а), 4- CH₃ (б), H (в), 4- Cl (г), 4- NO₂ (д);

R³ = 4-NO₂(а), 4-Cl (б), H (в), 4-CH₃ (г), 4-OCH₃ (д);

Учитывая принципиальную теоретическую и практическую важность явления инвер-

сии, настоящая работа посвящена выявлению сути инвертора, ответственного за обращение знака электронного влияния заместителей в тиолах (обращение знака реакционной константы ρ) на скорость Ad_N -реакций с диарилпропинонами при варьировании соотношения реагент/катализатор. Контроль за характером трансформации реагирующих систем в ходе реакции проводился нами полуэмпирическими квантовохимическими методами MNDO [4] и MNDO/M [5] по программе [6]. Определены квантовохимические характеристики систем тиол-катализатор и реакций этих систем с 1,3-диарил-1-пропин-3-онами (**1**) без учета среды и в метаноле.

Модельным катализатором в расчетах взят аммиак, который по характеру действия на тиолы не отличается принципиальным образом от триэтиламина, используемого в работе [3].

Как и в экспериментальной работе [3], в качестве растворителя использовался метанол, молекула которого включалась в системы с тиолами и аммиаком (приближение супермолекулы). Общее же влияние среды в различных состояниях систем реагент-субстрат оценивалось в рамках псевдоконтинуальной модели методом точечных диполей [7].

Для исходных тиолов (**2**) и пропинонов (**1**) нами рассчитаны длины связи S–H (R_{S-H}), заряды на атомах S и H, энергия высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО), вклады атомной орбитали (АО) серы в ВЗМО арилтиолов (табл. 1), энергии ВЗМО и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), заряды на атомах тройной связи и карбонильной группы диарилпропинонов (табл. 2). Эти характеристики являются наиболее информативными для суждения о свойствах изучаемых систем.

Таблица 1

Квантовохимические характеристики арилтиолов (**2**) в метаноле

R^3	$R_{SH}, \text{Å}$	W_{S-H}	Заряды на атомах, ед. е		$E_{ВЗМО}, \text{эВ}$	Вклад p_Z АО атома серы в ВЗМО, %
			S	H		
4-OCH ₃	1.3021	0.9909	0.118	- 0.011	- 8.78	29.83
4-CH ₃	1.3021	0.9909	0.116	- 0.011	- 8.97	36.82
H	1.3021	0.9909	0.115	- 0.011	- 9.01	39.27
4-Cl	1.3024	0.9909	0.137	- 0.011	- 9.11	39.95
4-NO ₂	1.3025	0.9910	0.170	- 0.004	- 9.39	52.77

Таблица 2

Квантовохимические характеристики пропинонов (**1**)

R^2	Энергия граничных орбиталей, эВ		Заряды на атомах, ед. е			
	ВЗМО	НВМО	C_β	C_α	C	O
4-OCH ₃	- 9.35	- 0.57	0.030	- 0.238	0.429	- 0.340
4-CH ₃	- 9.41	- 0.57	0.030	- 0.238	0.426	- 0.340
H	- 9.41	- 0.58	0.029	- 0.238	0.426	- 0.340
4-Cl	- 9.39	- 0.57	0.038	- 0.242	0.424	- 0.333
4-NO ₂	- 9.32	- 1.48	0.050	- 0.245	0.419	- 0.318

Поскольку заместители R^2 в пропинонах не оказывают значительное влияние на квантовохимические характеристики пропинонов (табл. 2), сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) рассчитаны для реакций серии тиолов в системах тиол-катализатор с базисным соединением изучаемой серии ацетиленов – 1,3-дифенил-1-пропин-3-оном (**1в**).

Согласно экспериментальным данным [8], внутреннее вращение S–H связи в арилтиолах (**2**) происходит практически свободно. Однако угол внутреннего вращения S–H связи

влияет на уровни ВЗМО в арилтиолах (2) довольно значительно (рис. 1), что, по-видимому, обуславливает репульсивное взаимодействие заполненных молекулярных орбиталей субстратов и реагентов при их сближении [9]. Это является одним из факторов, препятствующим взаимодействию пропионов с неактивированными тиолами.

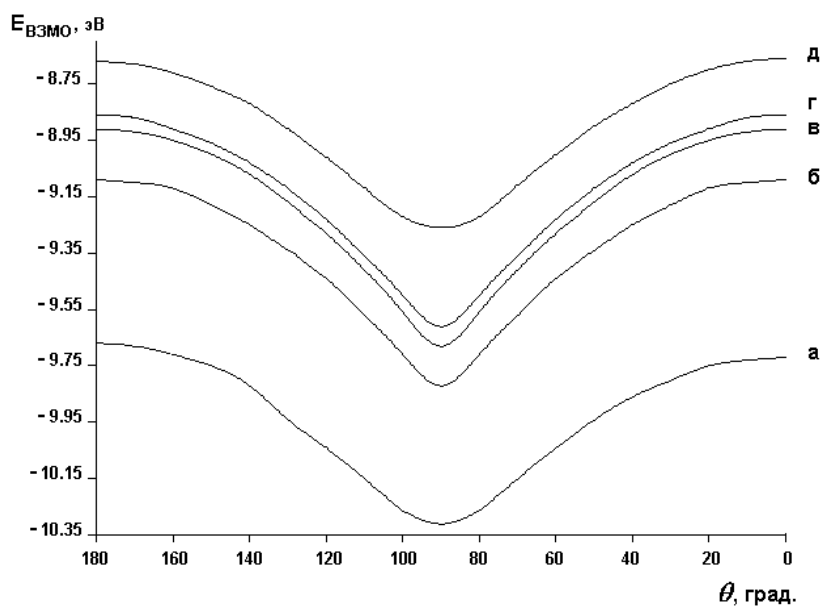
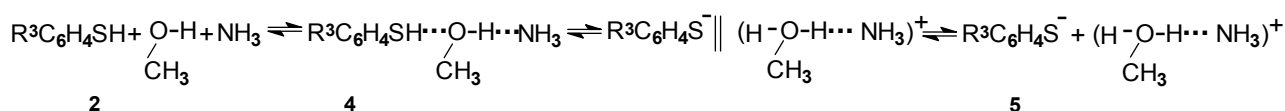


Рис. 1. Зависимость уровней ВЗМО тиолов (2) от двугранного угла θ связи S–H

Поэтому, как и в работе [3], изучаемый аддитивный процесс стимулировался предреакционным растяжением связи S–H в реагенте основанием, обеспечивающим увеличение энергетической щели между ВЗМО реагента и субстрата и уменьшение энергии между взаимодействующими орбиталями π^* -МО субстрата и $2p_z$ АО тиолов.

В принципе в системе арилтиол-амин в метаноле может возникнуть ансамбль состояний от сольватированных комплексов с водородной связью (Н-комплексов) реагент-катализатор, реагент-растворитель-катализатор до тиолят-анионов:



Из этого ансамбля состояний в настоящей работе нами приводятся квантовохимические характеристики наиболее принципиально отличающихся форм системы реагент-катализатор в метаноле – Н-комплексов (4) (табл. 3) и тиолят-анионов (5) (табл. 4).

Таблица 3
Квантовохимические характеристики Н-комплексов (4) в метаноле

R ³	E _{ВЗМО} , эВ	Заряды на атомах, ед. e		Вклад p _z АО атома серы в ВЗМО, %
		S	H	
4-OCH ₃	- 8.82	0.071	0.038	31.69
4-CH ₃	- 8.99	0.070	0.040	39.94
H	- 9.03	0.067	0.041	41.88
4-Cl	- 9.14	0.074	0.050	41.89
4-NO ₂	- 9.45	0.107	0.051	52.76

Таблица 4
Квантовохимические характеристики тиолят-анионов (5) в метаноле

R ¹	E _{ВЗМО} , эВ	Заряд	Вклад p _Z АО атома серы в ВЗМО, %
		на атоме, ед. е	
4-OCH ₃	- 6.42	- 0.719	58.94
4-CH ₃	- 6.48	- 0.715	61.40
H	- 6.49	- 0.715	62.56
4-Cl	- 6.76	- 0.679	61.40
4-NO ₂	- 7.18	- 0.604	59.90

Характеристики взаимодействия Н-комплексов (4) и тиолят-анионов (5) с базисным субстратом (1в) приведены в табл. 5 и 6 соответственно.

Таблица 5
Квантовохимические характеристики ПС реакций Н-комплексов (4) с пропиноном (1в)

R ³	Энергии граничных орбиталей, эВ		Заряды на атомах, ед.е					
	ВЗМО	НВМО	C _β	C _α	C	O	S	H
4-OCH ₃	- 7.21	0.08	0.192	- 0.478	0.450	- 0.368	- 0.479	0.365
4-CH ₃	- 7.08	0.08	0.199	- 0.478	0.450	- 0.368	- 0.479	0.365
H	- 7.10	0.06	0.199	- 0.478	0.451	- 0.369	- 0.479	0.365
4-Cl	- 7.22	0.02	0.195	- 0.466	0.449	- 0.367	- 0.472	0.363
4-NO ₂	- 7.41	- 1.09	0.183	- 0.440	0.445	- 0.362	- 0.449	0.360

Таблица 6
Квантовохимические характеристики ПС реакций тиолят-анионов (5) с пропиноном (1в)

R ³	Энергии граничных орбиталей, эВ		Заряды на атомах, ед.е				
	ВЗМО	НВМО	C _β	C _α	C	O	S
4-OCH ₃	- 6.22	0.56	0.198	- 0.468	0.457	- 0.382	- 0.529
4-CH ₃	- 6.22	0.59	0.199	- 0.470	0.457	- 0.382	- 0.530
H	- 6.24	0.58	0.199	- 0.466	0.457	- 0.382	- 0.530
4-Cl	- 6.14	0.52	0.185	- 0.596	0.475	- 0.409	- 0.331
4-NO ₂	- 6.30	0.55	0.181	- 0.552	0.468	- 0.400	- 0.322

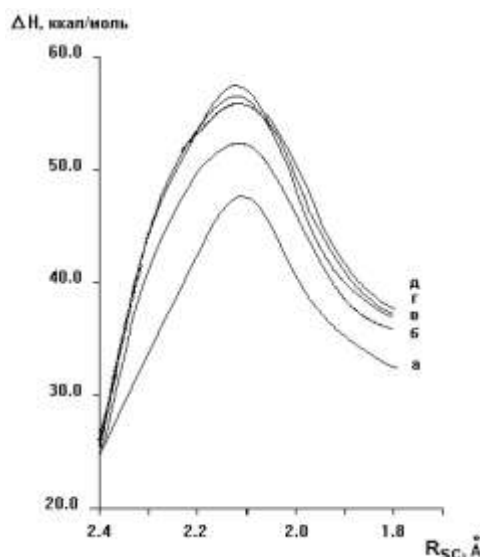


Рис. 2. Влияние заместителя (R³) в реагенте на барьеры реакций Н-комплексов (4) с пропиноном (1в) в метаноле

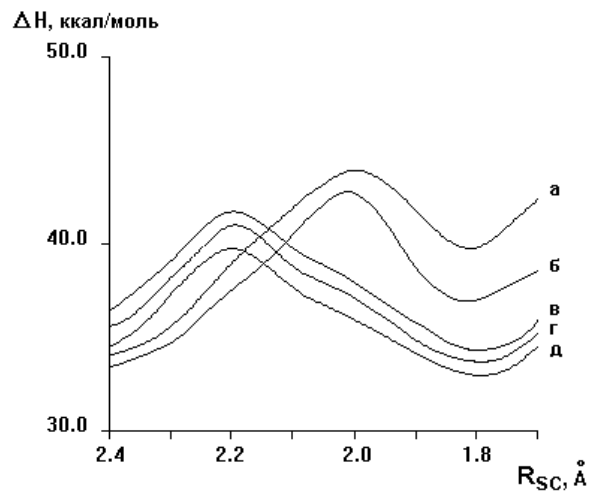


Рис. 3. Влияние заместителя (R^3) в реагенте на барьеры реакций тиолят-анионов (5) с пропионом (1в) в метаноле

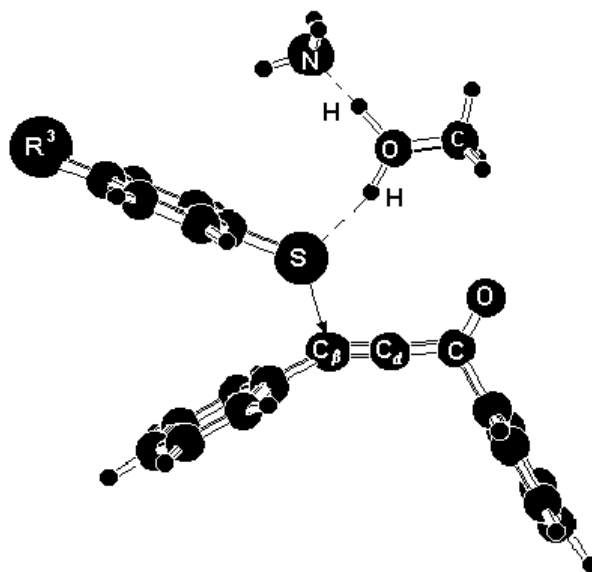


Рис. 4. Структура переходного состояния реакций Н-комплексов (4) с пропионом (1в) в метаноле

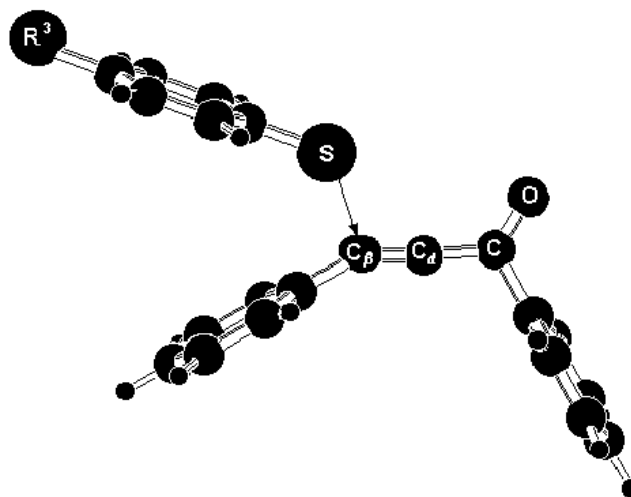


Рис. 5. Структура переходного состояния реакций тиолят-анионов (5) с пропионом (1в) в метаноле

Сечения ППЭ реакций Н-комплексов (4) и тиолят-анионов (5) с пропином (1в) представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Структуры переходных состояний реакций Н-комплексов (4) и тиолят-анионов (5) с пропином (1в) представлены на рис. 4 и 5 соответственно.

Из данных, представленных на рис. 2 и 3, видно, что для реакции тиолов в форме Н-комплексов и тиолят-анионов четко прослеживаются различия в энергетических барьерах при взаимодействии их с пропином.

В реакциях пропинов с тиолами в форме Н-комплексов энергетические барьеры профилей ППЭ, соответствующие лимитирующей стадии присоединения тиола по тройной связи субстратов (рис. 2), снижаются с ростом акцепторной способности заместителей (R^3) в тиолах (увеличение активности тиолов). Обратная картина наблюдается для реакций пропинов с тиолами в форме тиолят-анионов: энергетические барьеры присоединения реагентов по тройной связи снижаются с ростом донорной способности заместителей в тиолах (рис. 3).

Таким образом, впервые показано, что роль инвертора реакционной способности нуклеофилов в реакциях с активированными карбонильной группой ацетиленами выполняет амбивалентность (двойственность) форм систем реагент-катализатор. Из данных табл. 3 и 4 видно, что в реагентах Н-комплексного типа рост акцепторной способности заместителей R^3 хотя и обуславливает некоторое снижение уровня ВЗМО, но рост вклада $2p_z$ АО атома серы в ВЗМО, очевидно, компенсирует первый неблагоприятный фактор и обеспечивает в целом активацию реагента. В тиолах в форме тиолят-анионов другое влияние заместителей на реакционную способность реагентов: рост донорной способности заместителей в реагенте обеспечивает значительное повышение энергетического уровня в ВЗМО и увеличение отрицательного заряда на атоме серы реагента.

Таким образом, в первой ситуации в активацию реагента больше вносит орбитально-контролируемая составляющая, в то время как в реагенте в форме тиолят-аниона реализуется как составляющая орбитального контроля (повышение уровня ВЗМО), так и зарядового контроля (рост заряда на реакционном центре нуклеофила).

Библиографический список

1. **Bodrikov, I.V.** Inversion of the substituent effects on the rate of $ArSCl Ad_E$ -reactions with styrenes / I.V. Bodrikov [at al.] // *Tetrahedron Lett.* 1980. V. 21. N 1. P. 115 - 118.
2. **Giese, B.** Grundlagen und Grenzen des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips // *Angew. Chem.* 1977. V. 89. S. 162–173.
3. **Giese, B.** Basis and Limitations of the Reactivity-Selectivity Principle // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977. V. 16. P. 125–136.
4. **Giese, B.** The **isoselective relationship** // *Acc. Chem. Res.* 1984. V. 17. 438–442.
5. **Коршунов, С.П.** Инверсия реакционной способности тиолов в Ad_N -реакциях ацетиленов / С.П. Коршунов [и др.] // *ЖОрХ.* 1988. Т. 24. Вып. 4. С. 679–682.
6. **Dewar, M.J.S., Thiel W.** Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Applications and parameters // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99 N 15. P. 4899 - 4907.
7. **Dewar, M.J.S., Thiel W.** Ground states of molecules. 39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen and oxygen // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99. N 15. P. 4907 - 4917.
8. **Близнюк, А.А.** Исследование комплексов с водородными связями методом MNDO / М. / А.А. Близнюк, А.А. Войтюк // *ЖСХ.* 1988. Т. 29. № 2. С. 31 - 37.
9. **Близнюк, А.А.** Комплекс программ MNDO-85 для расчета электронной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности молекулярных систем полуэмпирическими методами MNDO, MNDOC и AM1 / А.А. Близнюк, А.А. Войтюк // *ЖСХ.* 1986. Т. 27. № 4. С. 190–191.
10. **Бурштейн, К.Я.** Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К.Я. Бурштейн, П.П. Шорыгин. – М.: Наука, 1989. – 104 с.
11. **Schaefer, T.** The rotational angle dependence of $^5J_m^{H,SH}$ in benzenethiol / T. Schaefer, T.A. Wildman, R. Sebastian // *Canad. J. Chem.* 1982. Vol. 60. N 15. P. 1924–1927.

12. Бодриков, И.В. Квантовохимический критерий и синтетический аспект ассоциативных и диссоциативных процессов в химии неперелых соединений // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 5. С. 118–120.

*Дата поступления
в редакцию 13.05.2011*

L.I Bazhan, I.V. Bodrikov, V.E. Statsyuk

**AMBIVALENCE OF THE SYSTEM THIOL-AMINE AS INVERTOR
OF REACTIVITY OF THE THIOLS AT THE INTERACTION WITH ACETHYLENES**

The most probable forms of the activated by amines thiols in solvents and the effect of the ratio of thiol/catalyst and the substituents in the aromatic ring of the reagents on the energy barriers of the Ad_N -reactions of the thiols with the diarylpropinones are determined by the quantum-chemical methods (MNDO, MNDO/M). Two forms of activated by amines thiols (ambivalence) in Ad_N -reactions with propinones: H-complexes and thiolate anions, the electronic properties of the substituents of which have opposite effects on the energy barriers of reactions with propinones are founded.

Key words: amines, inversion, invertor, quantum-chemical calculations, complexes with hydrogen bond, propinones, reactivity, thiols, thiolate.