

03 04

На правах рукописи

0026-8006-1001

БАЖАН ЛЮДМИЛА ИВАНОВНА

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
СОСТОЯНИЙ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТИОЛОВ И ТРИОКСИДА СЕРЫ
С ДОНОРНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ**

02.00 03 - органическая химия (химические науки)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

НИЖНИЙ НОВГОРОД - 2000

Работа выполнена в Нижегородском государственном техническом университете

Научный руководитель: заслуженный деятель науки и техники РФ,
доктор химических наук, профессор
Бодриков И.В.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Литинский А.О.

Официальные оппоненты: член-корреспондент АН РФ,
доктор химических наук, профессор
Домрачев Г.А.

кандидат химических наук, доцент
Вышинский Н.Н.

Ведущая организация: НИИ Химии при Нижегородском государственном
университете имени Н.И.Лобачевского

Защита состоится "28" декабря 2000 г. в 13 часов
на заседании диссертационного совета Д 063.85.05
в Нижегородском государственном техническом университете
(Нижний Новгород, ул. Минина, 24)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Нижегородского государственного технического университета.
Автореферат разослан "28" ноября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.Ю.Субботин

Г252.81-271.7с116,0
Г264.22.0

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Ситуации аномального поведения реагирующих систем содержат важную информацию о природе переходных состояний и интермедиатов. Они представляют собой эффективный инструментарий для обоснованного создания подходов к реализации новых направлений реакций. Среди известных аномалий в химических реакциях наибольший интерес представляют инверсия кинетической реакционной способности и принципиальное изменение направлений превращения реагирующих систем при варьировании какого-нибудь параметра реакции.

Так, обнаружены две области реагирования тиолов при варьировании концентрации катализатора - триэтиламина в реакции тиолирования диарилпропионов в метаноле и ацетонитриле (Бодриков И.В., Коршунов С.П. и сотр.). Найдено изменение направления донорно-акцепторного взаимодействия в системах нитрил - триоксид серы при варьировании электронодонорной способности заместителей в нитрилах. Получаемые из этих комплексов аддукты – 1.3.2.4.5-диоксадитиазин-2.2.4.4-тетраоксиды (тетраоксиды) также реагируют с нуклеофильными реагентами по двум принципиально отличным направлениям, которые генетически связаны с природой предшествующих комплексов (Бодриков И.В., Мичурин А.А. и сотр.).

Несмотря на большую синтетическую и теоретическую значимость явления инверсии реакционной способности, суть этого явления до настоящего времени не анализировалась методами квантовой химии.

Работа выполнена в рамках Единого заказ-наряда при финансовой поддержке Госкомвуза России (номер государственной регистрации темы 01860120275).

Цель работы. Выявление механизма инверсии реакционной способности тиолов в реакциях с диарилпропинами при варьировании концентрации катализатора и донорно-акцепторного взаимодействия нитрилов с триоксидом серы при изменении структурных факторов в нитрилах, а также направления раскрытия цикла тетраоксидов методами квантовой химии (CNDO/2, INDO, MNDO, MNDO/M).

Научная новизна и практическая значимость работы. Методами квантовой химии впервые найдено, что тиолы в присутствии амина в метаноле находятся в виде состояний типа Н-комплексов тиол-растворитель-амин и сольватированных тиолят-анионов. Влияние заместителей в тиолах на их реакционную способность при взаимодействии с пропинами в этих состояниях противоположно. Таким образом, впервые выявлено, что инверсия реакционной способности тиолов представляет собой смену формы участия реагента при взаимодействии с субстратами.

Выявлена инверсия в форме координирования триоксида серы с нитрилами при изменении электронных свойств заместителей в нитрилах. Найденная зависимость позволяет предсказывать не только структуру комплексов, но и направления превращения получаемых из этих комплексов тетраоксидов. В частности, данные по взаимодействию нитрилов с триоксидом серы, в том числе по формам найденных комплексов, явились основой при обзорном анализе реакций нитрилов с электрофильными реагентами (Гриднев И.Д., Гриднева Н.А. Усп. хим. 1995 г.).

Таким образом, в работе сформулированы достаточно строгие критерии реализации инверсий в реакционной способности нуклеофильных реагентов и направления координирования триоксида серы с многоцентровыми донорными компонентами.

Апробация работы. Результаты работы доложены на VI Всесоюзном совещании по проблеме "Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли", Черногоровка, 1984 г., VII Всесоюзной конференции по химии ацетилена, Ереван, 1984 г., IX Всесоюзном совещании по квантовой химии, Черногоровка, 1985 г., Всесоюзной конференции по химии непредельных соединений, посвященной памяти А. М.Бутлерова, Казань, 1986 г., XX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы, Казань, 1999 г.

Публикации. Основное содержание работы отражено в шести публикациях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 123 стр. машинописного текста, включает 48 таблиц, 17 рисунков и состоит из введения, литературного обзора, результатов и обсуждения их, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 92 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

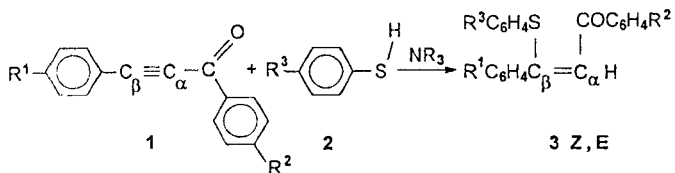
В соответствии с целью работы нами определены наиболее вероятные состояния систем тиол-амин-растворитель, энергетические барьеры реакций тиолов в этих формах с диарилпропионами (методы MNDO, MNDO/M) и вероятные структуры донорно-акцепторных комплексов триоксида серы с нитрилами, имеющими как донорные, так и сильноакцепторные заместители, а также характеристики тетраоксидов, получающихся из этих комплексов (методы CNDO/2, INDO).

1. МЕХАНИЗМ ИНВЕРСИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТИОЛОВ В Ad_N -ПРОЦЕССАХ

Нами изучена реакция активированных ацетиленов – 1,3-диарил-1-пропин-3-онов (**1**) с п-замещенными арилтиолами (**2**) без учета среды и в метаноле. Сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) рассчитаны для реакции базисного соединения выбранной серии ацетиленов – 1,3-дифенил-1-пропин-3-она (**1в**) с п-замещенными тиолами (**2**).

Для сравнения с базисным соединением нами определены также квантовохимические характеристики других представителей этой серии субстратов. В расчетах вероятных состояний систем реагент - растворитель - катализатор использовались п-замещенные арилтиолы (2), электронные свойства заместителей которых варьировались в широком диапазоне при постоянстве стерических помех. В качестве катализатора в расчетах использовался аммиак, который согласно результатам сравнительных расчетов по характеру действия на тиолы не отличается принципиальным образом от триэтиламина, используемого в экспериментальных опытах. В качестве растворителя взят метанол, молекула которого включалась в системы с тиолами и аммиаком. Общее же влияние среды в различных состояниях систем реагент-субстрат оценивалось в рамках псевдоконтинуальной модели методом точечных диполей. Для большей корректности все характеристики систем реагент-катализатор, реагент-растворитель-катализатор рассчитаны для среды с различной полярностью растворителя ($\mu = 0, 0.025$ и 0.06 (10^{30} D/m³)) (см. дисс.). В реферате все данные приводятся для диэлектрической постоянной среды, соответствующей метанолу ($\mu = 0.06$ (10^{30} D/m³)).

Согласно литературным данным в реакции диарилпропионов (1) с тиолами (2) образуются β -арилтиовинилкетоны (3).



$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{-OCH}_3$ (а), 4- CH_3 (б), H (в), 4- Cl (г), 4- NO_2 (д);

$\text{R}^3 = 4\text{-NO}_2$ (а), 4- Cl (б), H (в), 4- CH_3 (г), 4- OCH_3 (д);

В табл. 1 и 2 приведены наиболее информативные для суждения о химических свойствах изучаемых систем квантовохимические характеристики 1,3-диарилпропионов (1): энергии высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), заряды на атомах тройной связи и карбонильной группы и арилтиолов (2) длины связи S-H ($R_{\text{S-H}}$), заряды на атомах S и H, энергия ВЗМО, вклады атомной орбитали (АО) серы в ВЗМО.

На рис. 1 приведены сечения ППЭ реакции переноса протона в системах тиол-метанол-аммиак.

Квантовохимические характеристики комплексных систем арилтиол - метанол-аммиак (4) и арилтиолят-анионов (5) приведены в табл. 3.

Таблица 1

Квантовохимические характеристики 1,3-диарил-1-пропин-3-онов (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

Таблица 2

Квантовохимические характеристики арилтиолов (2)*

R ³	R _{SН} , Å	W _{S-Н}	Заряды на атомах, ед.е		E _{ВЗМО} , эВ	Вклад p _z АО атома серы в ВЗМО, %
			S	H		
CH ₃ O	1.3021	0.9909	0.118	- 0.011	- 8.78	29.83
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
Cl	1.3024	0.9909	0.137	- 0.011	- 9.11	39.95
NO ₂	1.3025	0.9910	0.170	- 0.004	- 9.39	52.77

* При свободном вращении связи S–H уровни ВЗМО реагента становятся квазивырожденными по отношению к уровню ВЗМО субстрата.

Таблица 3

Квантовохимические характеристики Н-комплексов (4) и тиолят-анионов (5)

R ³	E _{ВЗМО} , эВ		Заряд на атоме S, ед.е		Вклад p _z АО серы в ВЗМО, %	
	Н-комплекс	Тиолят-анион	Н-комплекс	Тиолят-анион	Н-комплекс	Тиолят-анион
CH ₃ O	- 8.82	- 6.42	0.071	- 0.719	31.69	58.94
CH ₃	- 8.99	- 6.48	0.070	- 0.715	39.94	61.40
H	- 9.03	- 6.49	0.067	- 0.715	41.88	62.56
Cl	- 9.14	- 6.76	0.074	- 0.679	41.89	61.40
NO ₂	- 9.45	- 7.18	0.107	- 0.604	52.76	59.90

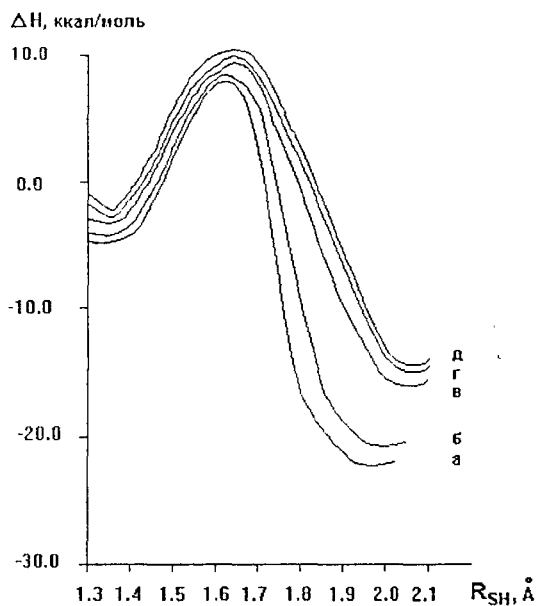


Рис. 1. Сечения ППЭ реакции переноса протона в системах тиол-метанол-аммиак (4) (обозначение R^3 см. на стр. 5)

Сечения ППЭ реакций пропинона (1в) с реагентами в форме Н-комплексов (4) и тиолят-анионов (5) приведены на рис. 2(А, Б) соответственно.

При расчете переходных состояний (ПС) изучаемых Ad_N - процессов в качестве координаты реакции Н-комплексного реагента выбраны длины связей C-S и S-H, тиолят-анионов – длина связи C-S.

Характеристики ПС реакций пропинона (1в) с реагентами реагентами в форме Н-комплексов (4) и тиолят-анионов (5) приведены в табл. (4 и 5).

Из данных табл. 1 и 2 видно, что энергии ВЗМО 1,3-диарил-1-пропин-3-онов (1) и арилтиолов (2) довольно близки. Возникновение репульсивного взаимодействия заполненных молекулярных орбиталей субстратов и реагентов при их сближении, обусловленное близостью энергий, по-видимому, является доминирующим фактором, препятствующим взаимодействию пропинонов с неактивированными тиолами. Поэтому для реализации необходимы предреакционное растяжение связи S-H в реагенте основаниями, обеспечивающее увеличение энергетической щели между ВЗМО реагентов и субстратов (ср. табл. 1 - 3), увеличение вклада АО серы в ВЗМО и отрицательного заряда на этом атоме.

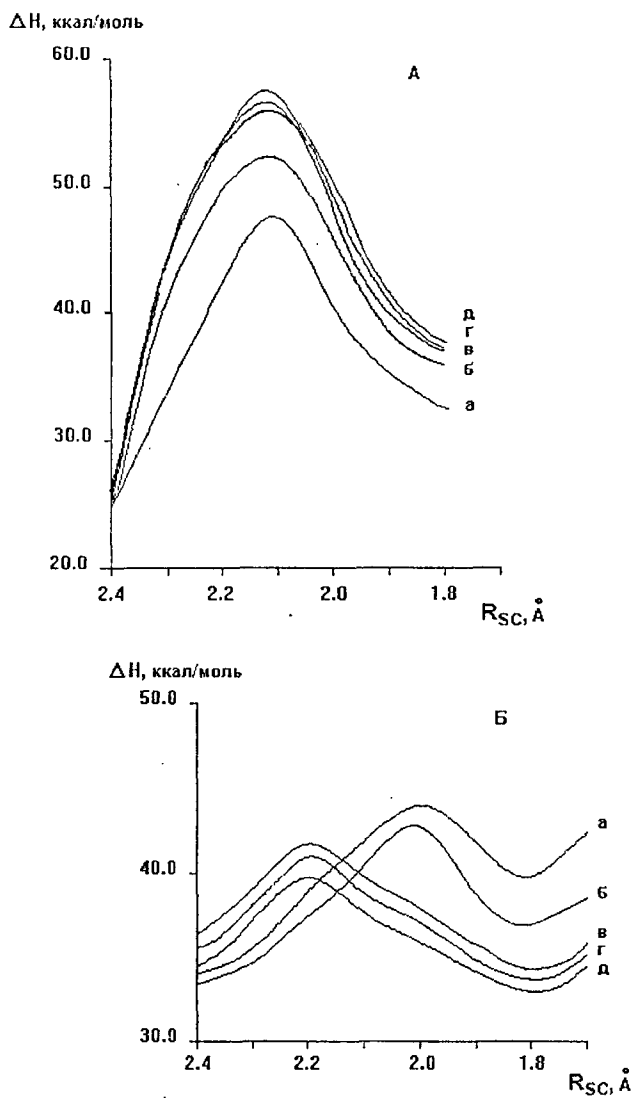


Рис. 2. Влияние заместителя в реагенте (R^3) на барьеры реакций пропиона (1в) Н-комплексами (4) (А) и тиолят-анионами (5) (Б) (обозначение R^3 см. на стр. 5)

Таблица 4

Квантовохимические характеристики ПС реакции пропиона (**1в**) с Н-комплексами (**4**)

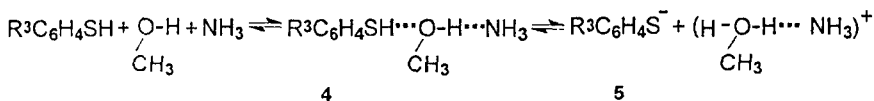
R ³	Энергии		Заряды на атомах, ед.е					
	граничных орбиталей, эВ		C _β	C _α	C	O	S	H
	ВЗМО	НВМО						
4-OCH ₃	- 7.21	0.08	0.192	- 0.478	0.450	- 0.368	- 0.479	0.365
4-CH ₃	- 7.08	0.08	0.199	- 0.478	0.450	- 0.368	- 0.479	0.365
H	- 7.10	0.06	0.199	- 0.478	0.451	- 0.369	- 0.479	0.365
4-Cl	- 7.22	0.02	0.195	- 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 5

Квантовохимические характеристики ПС реакции пропиона (**1в**) с тиолят-анионами (**5**)

R ³	Энергии		Заряды на атомах, ед.е				
	граничных орбиталей, эВ		C _β	C _α	C	O	S
	ВЗМО	НВМО					
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

Из результатов расчетов следует, что при активировании арилтиолов аминами в метаноле наиболее четко прослеживается образование состояний типа сольватированных Н-комплексов реагент - катализатор, реагент - растворитель - катализатор и тиолят-анионов.



Согласно результатам расчетов при небольшой концентрации катализатора в системах арилтиолы находятся в основном в форме Н-комплексов с участием молекулы метанола (**4**), а при большой концентрации катализатора арилтиолы находятся преимущественно в форме тиолят-анионов (**5**).

Для Н-комплексов реагент - метанол - катализатор (**4**) энергии ВЗМО для электрооакцепторных заместителей ниже, чем для электронодонорных, однако вклад p_z АО серы в этой МО увеличивается с ростом электрооакцепторных свойств заместителя (табл. 3). В случае арилтиолят-анионов (**5**) вклад p_z АО атома серы в ВЗМО практически не

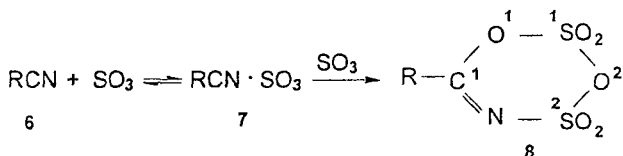
зависит от электронных свойств заместителя (табл. 3), но значительно увеличивается энергия ВЗМО с ростом донорной способности заместителей в тиолах.

Из анализа данных, полученных из исследования сечения ППЭ реакции нуклеофильного тиолирования пропиона (1в) в метаноле видно, что энергетические барьеры лимитирующей стадии реакции (образование карбанионов) для реагента в форме Н-комплексов с участием молекулы растворителя (4) ниже для электроноакцепторных заместителей, а для реагента в форме тиолят-анионов (5) наблюдается обратная картина (рис. 2).

Таким образом, при изменении концентрации катализатора в системах тиол - основание возникает две области реагирования с пропионами, в которых влияние заместителей на энергетический барьер лимитирующей стадии тиолирования противоположно: при низких концентрациях катализатора реакция ускоряется акцепторными заместителями, при высоких – донорными, то есть происходит инверсия реакционной способности реагента.

2. Донорно-акцепторные комплексы и аддукты в системах нитрил-триоксид серы

Ранее было установлено, что нитрилы (6) и триоксид серы (в соотношении 1:1) образуют донорно-акцепторные комплексы (7), которые при действии другой молекулы SO₃, превращаются в аддукты – 1.3.2.4.5-дитиазин-2.2.4.4-тетраоксиды (8).



Характеристики комплексов и направления раскрытия цикла тетраоксидов (8) принципиальным образом изменяются при замене в нитрилах донорных и слабоакцепторных заместителей сильноакцепторными.

В соответствии с поставленной целью настоящая часть работы посвящена анализу влияния заместителей в нитрилах на формы и характеристики комплексов нитрилов с SO₃, а также электронную структуру тетраоксидов (8) методами INDO и CNDO/2.

В расчетах в качестве модельных соединений использовались триоксид серы и нитрилы, содержащие в молекуле водород (базисное соединение), сильноакцепторную (R = CCl₃) и донорные (R = CH₃, (CH₃)₃C) группы.

2.1. Два типа донорно-акцепторных комплексов нитрил – SO₃

В системах нитрил-триоксид серы в комплексообразовании принципиально могут принимать участие π-, n- электроны нитрила с вакантными орбиталями SO₃, а также вакантная π*-орбиталь нитрила и n-электроны атомов кислорода триоксида серы. Для

выявления наиболее вероятных форм комплексов в системах нитрил - SO_3 и различий в характере координирования триоксида серы с нитрилами, имеющими донорные и сильно-акцепторные заместители, в работе рассчитаны характеристики наиболее вероятных ситуаций взаимного расположения партнеров. Рассмотрены π -комплексы линейного строения (А) и несколько форм π -комплексов: "син-параллельная" (Б), "анти-параллельная" (В), угловая (Г), которые представлены на рис. 3.

В табл. 6 приведены теплоты образования, заряды на атомах, перенос заряда, индексы связей Уайберга для триоксида серы, нитрилов и различных форм их комплексов.

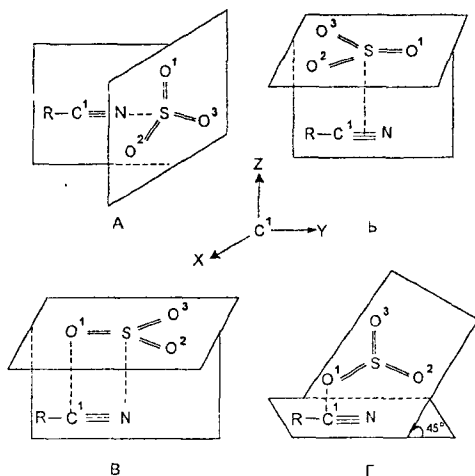


Рис. 3. Формы комплексов $\text{RCN} \cdot \text{SO}_3$ (7)

В комплексах нитрил - SO_3 в форме (А) цианистый водород, ацетонитрил и триметилацетонитрил проявляют свойства, типичные для электронодонорных партнеров.

При этом степень переноса заряда к молекуле SO_3 увеличивается с ростом донорной способности заместителей (см. табл. 6). Значения индексов связей Уайберга между атомами N и S ($W_{\text{N-S}}$) возрастают в том же порядке. Однако для комплексов этой группы нитрилов более выгодны параллельные формы (Б) и (В), которые характеризуются значительно большими значениями индексов связей и степенью переноса электронной плотности и, как следствие, большей энергией стабилизации систем нитрил - SO_3 .

Угловая форма комплексов (Г), в которой партнеры расположены в двух плоскостях под углом 45° (оптимальное состояние, полученное при варьировании угла между плоскостями), как видно из сравнения значений $\Delta H_{\text{компл}}$. (см. табл. 6), менее выгодна.

Ситуация резко изменяется при замене указанных заместителей в нитрилах на трихлорметильный. Для комплекса трихлорацетонитрила с серным ангидридом по основным

Таблица 6
Квантовохимические характеристики комплексов $RCN \cdot SO_3^*$

R	Форма комплекса	$\Delta H_{\text{компл.}}$ ккал/ моль	Заряды на атомах, ед.е						Перенос заряда $RCN \cdot SO_3$, ед.е	Индексы связей Уайберга			
			C ¹	N	S	O ¹	O ²	O ³		C ¹ -N	N-S	C ¹ -O	C ¹ -S
H	A	-39.02	0.206	-0.254	1.833	-0.622	-0.622	-0.622	0.033	2.477	0.157		
	Б	-63.88	0.115	-0.053	1.809	-0.640	-0.700	-0.700	0.229	2.298	0.212	0.081	0.281
	В	-59.59	0.313	-0.230	1.865	-0.779	-0.652	-0.652	0.218	2.188	0.262	0.090	
CH ₃	A	-41.60	0.243	-0.307	1.840	-0.629	-0.630	-0.630	0.049	2.370	0.169		
	Б	-68.58	0.169	-0.124	1.813	-0.632	-0.729	-0.729	0.277	2.184	0.260	0.014	0.221
	В	-65.17	0.360	-0.285	1.868	-0.809	-0.665	-0.665	0.271	2.059	0.303	0.080	
(CH ₃) ₃ C	A	-41.49	0.173	-0.313	1.855	-0.645	-0.646	-0.646	0.082	2.380	0.193		
	Б	-54.24	0.109	-0.045	1.929	-0.798	-0.890	-0.890	0.649	2.099	0.206	0.051	0.225
	В	-70.40	0.290	-0.292	1.890	-0.846	-0.693	-0.693	0.342	2.074	0.334	0.083	
	Г	-29.70	0.207	-0.116	1.787	-0.715	-0.723	-0.723	0.374	2.187	0.063	0.217	
CCl ₃	A	-35.91	0.281	-0.206	1.871	-0.604	-0.596	-0.601	-0.010	2.273	0.158		
	Б	-59.97	0.115	-0.208	1.805	-0.648	-0.690	-0.690	0.223	2.173	0.144	0.011	0.217
	В	-57.10	0.347	-0.223	1.856	-0.784	-0.648	-0.649	0.165	2.059	0.254	0.081	
	Г	-96.35	0.324	-0.097	1.786	-0.695	-0.583	-0.583	0.075	2.218	0.040	0.105	

* Заряды на атомах C¹ и N и индексы Уайберга связи C¹N нитрилов равны, соответственно, 0.070, -0.125, 2.598; 0.123, -0.170, 2.476; 0.073, -0.165, 2.475; 0.165, -0.027, 2.407; для R= H, CH₃, (CH₃)₃C, CCl₃, заряды на атомах S и O для SO₃ равны 1.776 и -0.592, соответственно.

тестам структуры типа (А), (Б) и (В) маловероятны. Из четырех рассмотренных ситуаций взаимного расположения партнеров комплекс в форме (Г) характеризуется наибольшей стабильностью по сравнению с другими формами. Это обеспечивается тем, что значение индекса Уайберга между атомами C^1-O максимально, CCl_3 - группа в комплексе в форме (Г) реализует электроноакцепторные свойства и атомная заселенность атома азота циангруппы в таком комплексе возрастает, в то время как в комплексе триметилацетонитрила с SO_3 в такой ситуации заселенность атома азота уменьшается по сравнению с некоординированным нитрилом.

Таким образом, можно заключить, что хотя популяция структур (А), (Б) и (В) комплексов нитрил - SO_3 может изменяться в некоторых пределах при варьировании характеристик донорного или слабоакцепторного заместителя при циангруппе, но это должно осуществляться в рамках именно такого типа структур, в то время как для нитрилов, содержащих сильноакцепторные заместители, более вероятно возникновение комплексов типа структуры (Г). Наиболее четко прослеживаемым отличием структур типа (А - В) и (Г) является соотношение между индексами связи W_{N-S} и W_{C^1-O} .

2.2. Двойственная реакционная способность

1.3.2.4.5.-диоксидитиазин-2.2.4.4-тетраоксидов

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные показывают, что в реакциях тетраоксидов (8) с нуклеофильно активными реагентами реализуются два направления раскрытия гетероцикла, первое из которых связано с разрывом связи S^1-O^1 , характерное для тетраоксидов с сильно акцепторным заместителем, второе связано с разрывом связи C^1-O^1 , характерное для тетраоксидов с донорным или относительно слабо акцепторным заместителем.

Для выявления наиболее вероятных реакционных центров и возможных различий в электронных структурах двух групп тетраоксидов, ответственных за инверсию в направлении реагирования их, нами определены методом CNDO/2 характеристики тетраоксидов (8), один из которых содержит типичный акцепторный заместитель ($R = CCl_3$), другой - донорный ($R = C_6H_5$).

В табл. 7 приведены энергии граничных орбиталей и вклады орбиталей атомов гетероциклов (8) и заместителей R в этих орбиталях. Заряды на атомах и индексы полярности связей в тетраоксидах приведены в табл. 8 и 9, соответственно.

Результаты расчетов показывают, что эти два тетраоксида значительно отличаются по характеристикам, ответственным за направление реагирования тетраоксидов с нуклеофильно активными компонентами. При рассмотрении реакций тетраоксидов в рамках приближения граничных орбиталей наибольшую информацию о направлении разрыва

связей в гетероцикле под действием нуклеофильных реагентов вносят энергии и вклады АО в НВМО и величина положительных зарядов на атомах тетраоксидов.

Из данных, приведенных в табл. 7 и 8, следует, что независимо от природы заместителя как по зарядовой, так и по орбитальной составляющей изменения общей энергии системы при действии нуклеофила на тетраоксид наиболее вероятными центрами атаки являются атомы S^1 и S^2 .

Таблица 7

Энергии и состав граничных орбиталей 1.3.2.4.5-диоксадитиазин-2.2.4.4-тетраоксидов

Граничная орбиталь	R	E _{гр. мо} , эВ	Вклады АО атомов и заместителей (R), (%)						
			C(1)	N	S(1)	S(2)	O(1)	O(2)	R в (8)
ВЗМО	CCl ₃	-13.88	6.53	18.73	1.13	4.41	11.34	5.47	39.05
	C ₆ H ₅	-13.46	5.57	28.08	0	1.31	4.70	0	29.51
НВМО	CCl ₃	-0.64	0	9.18	8.10	29.25	1.12	9.94	2.30
	C ₆ H ₅	-0.52	0	2.03	30.57	10.66	8.53	13.40	0

Таблица 8

Заряды на атомах в 1.2.3.4.5-диоксадитиазин-2.2.4.4-тетраоксидах (ед.е)

R	C(1)	N	S(1)	S(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)
CCl ₃	0.410	-0.233	0.629	0.565	-0.206	-0.106	-0.342	-0.221	-0.180	-0.316
C ₆ H ₅	0.377	-0.210	0.519	0.489	-0.264	-0.302	-0.244	-0.100	-0.275	-0.126

Таблица 9

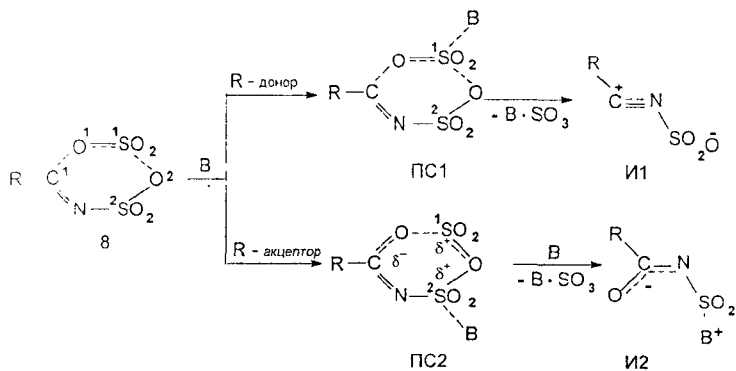
Индексы полярности связей в 1.3.2.4.5-диоксадитиазин-2.2.4.4-тетраоксидах

R	C(1)-O(1)	S(1)-O(1)	S(1)-O(2)	S(2)-O(2)	S(2)-N	C(1)-N
CCl ₃	0.439	0.519	0.469	0.400	0.493	0.530
C ₆ H ₅	0.466	0.490	0.519	0.476	0.435	0.452

Однако анализ результатов показывает, что изменение электронодонорных свойств заместителей обуславливает резкое изменение во вкладах АО S^1 и S^2 в НВМО, при этом другие характеристики (заряды на атомах, энергии уровней МО) изменяются не так значительно. Так, при фенильном заместителе в тетраоксидах вклад АО S^1 в НВМО составляет 30.57%, в то время как АО S^2 вносит в эту МО всего 10.66%. Положительный заряд на атоме S^1 также максимален в этой ситуации. При замене фенильного заместителя на трихлорметильный наблюдается смена центра нуклеофильной атаки: вклад АО S^1 в

НВМО снижается до 8.10%, в то время как вклад АО S² в эту МО увеличивается до 29.25%. Несколько больший заряд на атоме S¹ по сравнению с S² в этой ситуации в значительной мере компенсируется большим атомным орбитальным вкладом S² в НВМО. Отсюда следует, что при донорном заместителе в тетраоксидах наиболее вероятным центром нуклеофильной атаки является S¹, а при акцепторном заместителе – S².

Таким образом, наиболее вероятной причиной инверсии в направлении раскрытия гетероцикла тетраоксидов при варьировании электронных свойств заместителей является смена центра атаки нуклеофилом с возникновением состояний типа ПС1 и ПС2.



ОБЩИЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты квантовохимических расчетов катализируемых аминами тиолов с замещенными пропионами, координирование нитрилов с SO₃ и направления раскрытия гетероцикла аддуктов триоксида серы с нитрилами дают важную информацию для понимания сути явления инверсии реакционной способности реагентов в Ad_N-реакциях и направлений координирования нитрилов с электрофильными реагентами. На основании полученных результатов инверсию некоторых параметров реакционной способности взаимодействующих систем (скорости реакций, направления координирования, порядки разрыва связей в реагенте и др.) в общем виде можно представить как смену формы участия реагента (субстрата) или реакционного центра партнеров в реакциях при варьировании одной или двух значимых характеристик компонентов реагирующей системы.

Согласно полученным данным, системы тиол-амин представляют собой состояния, близкие по характеристикам состояния, к Н-комплексам и тиолят-анионам. Увеличение концентрации амина обеспечивает рост концентрации тиолят-анионов до полного смещения равновесия в сторону этой формы реагента. Включение в системы тиол-амин молекулы метанола приводит к заметному выигрышу энергии, что хорошо согласуется с

имеющимися экспериментальными результатами: инверсия реакционной способности реализуется в таких сильно полярных и специфически сольватирующих растворителях, как метанол и ацетонитрил. Из полученных данных (табл. 3) видно, что реагенты в форме тиолят-иона имеют более высокую энергию ВЗМО (более нуклеофильны) по сравнению с N -комплексными реагентами. В то же время такая важная характеристика реакционной способности этих форм нуклеофилов как вклад атома серы (реакционный центр) в ВЗМО имеет противоположный отклик на изменение электронных свойств заместителей в этих двух формах систем тиол-катализатор.

Найденные энергетические барьеры лимитирующей стадии тиолирования диарилпропионов (ср. рис. 2А и 2Б) с образованием соответствующих карбанионов показывают, что электронные характеристики заместителей в реагентах оказывают противоположное влияние на величину энергетических барьеров тиолирования реагентами в форме тиолят-анионов и N -комплексов.

Сформулированное заключение по механизму инверсии кинетической реакционной способности тиолов хорошо подтверждается, в частности, экспериментальными данными по тиолированию халконов в сравнимых условиях, где при варьировании электронных характеристик заместителей в тиолах и концентрации аминов наблюдалось монотонное изменение скорости реакции, типичное для Ad_N -процессов. Халконы, обладая значительно меньшей реакционной способностью по сравнению с пропионами (1), реагируют с тиолами только при высоких концентрациях катализатора. В терминах сформулированного механизма инверсии в характеристиках Ad_N -реакций отсутствие инверсии реакционной способности активированных аминами тиолов в реакциях с халконами связано с участием тиолов в этом процессе в основном в форме тиолят-анионов.

Таким образом, инверсия реакционной способности нуклеофильного реагента при варьировании концентрации катализатора представляет собой по сути дискретное изменение формы участия реагента в Ad_N -процессах.

Инверсия в форме координирования нитрилов в системе нитрил-триоксид серы, а также изменение направления раскрытия гетероцикла при замене донорных и слабоакцепторных заместителей на сильноакцепторный по сути близка инверсии реакционной способности тиолов при взаимодействии с пропионами (1), реализуемой при изменении концентрации катализатора. Комплексы нитрил- SO_3 также можно рассматривать как некий набор дискретных состояний, граничными формами которых являются комплексы (7), образующиеся преимущественно за счет участия неподеленной пары атома азота нитрилов с атомами серы, с одной стороны, и неподеленной пары кислорода SO_3 и π^* -МО нитрила, с другой стороны. Получаемые в результате разные по структуре комплексные реагенты вовлекаются в реакцию с другой молекулой SO_3 с образованием тетраоксидов, отличающихся, согласно результатам расчетов, реакционными центрами.

Хотя получаемые соединения по структуре являются циклическими независимо от электронных свойств заместителя (R), однако тетраоксиды, содержащие донорные и сильноакцепторные заместители, принципиальным образом отличаются по параметрам, характеризующим направление атаки гетероцикла нуклеофилами.

Следует особо отметить, что направления координирования нитрилов с SO_3 в донорно-акцепторных комплексах и экструзии SO_3 из образующихся из этих комплексов тетраоксидов генетически жестко связаны между собой: образующиеся связи в донорно-акцепторных комплексах сохраняются при отщеплении SO_3 ($\text{N} - \text{S}^1$ при донорном заместителе и $\text{C}^1 - \text{O}^1$ – при акцепторном).

ВЫВОДЫ

1. Впервые выявлены характеристики (электронные состояния, формы трансформированных реагентов, реакционная способность и т.д.) систем тиолы - основание с учетом и без учета растворителя и триоксид серы - нитрилы квантовохимическими методами (CNDO/2, INDO, MNDO, MNDO/M).
2. Установлено, что при действии амина на тиолы в метаноле возникают состояния, наиболее значимыми из которых являются частицы типа сольватированных Н-комплексов и арилтиолят-анионов, характеристики реакционной способности которых имеют противоположный отклик на изменение электронных свойств заместителей в тиолах.
3. При варьировании концентрации катализатора в реакциях систем тиол-амин с диарилпропионами обнаруживаются две области реагирования, в которых влияние заместителей на энергетический барьер лимитирующей стадии тиолирования противоположно: при низких концентрациях амина энергетический барьер снижается с ростом акцепторной способности, при высоких концентрациях – донорной способности заместителей в тиолах (инверсия реакционной способности тиолов).
4. Найдены два типа донорно-акцепторных комплексов в системах нитрилы-триоксид серы, которые отличаются характером координирования партнеров: нитрилы с донорными и слабоакцепторными заместителями координируются с атомом серы SO_3 (реализация акцепторных свойств триоксида серы); нитрилы, содержащие сильноакцепторные заместители, связываются с атомом кислорода SO_3 (проявление донорных свойств триоксида серы).
5. Характер связывания партнеров в донорно-акцепторных комплексах нитрил- SO_3 , предшествующих образованию 1.3.2.4.5-дителиазин-2.2.4.4-тетраоксидов, определяет направление раскрытия получающихся гетероциклов (разрыв связи C–O или O–S).

6. За инверсию реакционной способности тиолов при взаимодействии с пропионами и направления реагирования триоксида серы с гетеронепредельными соединениями ответственны изменения формы реагентов под действием донорных компонентов (амины и нитрилы). Следовательно, по квантовохимическим характеристикам реакций непредельных соединений с нуклеофильными и электрофильными реагентами можно прогнозировать инверсионные явления в кинетических параметрах и направлениях реакций.
7. Полученные результаты квантовохимических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными по катализируемому аминами тиолированию диарилпропионов и взаимодействию триоксида серы с нитрилами и направлению раскрытия 1.3.2.4.5-дителиазин-2.2.4.4-тетраоксидов.

Основное содержание работы отражено в публикациях:

1. Бодриков И.В., Коршунов С.П., Бажан Л.И., Стацюк В.Е., Коржова Н.В. Инверсия реакционной способности тиолов в Ad_N -реакциях ацетиленов. // ЖОрХ. 1988. Т. 24. Вып. 4. С. 679-683.
2. Бодриков И.В., Бажан Л.И. Квантовохимический анализ форм реагента в нуклеофильном тиолировании ацетиленов. // Тез. докл. VII Всесоюзной конференции по химии ацетилена. Ереван, 1984. С. 36.
3. Бодриков И.В., Бажан Л.И., Мичурин А.А. Квантовохимический анализ форм комплексов с SO_3 . // Тез. докл. VI Всесоюзного совещания по проблеме: "Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли". Черногоровка, 1984. С. 183.
4. Мичурин А.А., Бодриков И.В., Бажан Л.И. Квантовохимический расчет системы 1.3.2.4.5-диоксидитилиазин-2.2.4.4-тетраоксидов. // Тез. докл. IX Всесоюзного совещания по квантовой химии. Черногоровка, 1985. С. 136-137.
5. Мичурин А.А., Живодеров А.В., Титова О.М., Бажан Л.И., Бодриков И.В., Бельский В.К. Реакции алкенов с 1.3.2.4.5-диоксидитилиазин-2.2.4.4-тетраоксидами - новыми источниками 1,2- и 1,4- диполей. // Тез. докл. Всесоюзной конференции по химии непредельных соединений, посвященная памяти А.М.Бутлерова. Казань, 1986. Часть 2. С. 47.
6. Бодриков И.В., Бажан Л.И., Коршунов С.П. Квантовохимический анализ состояний и причин инверсии нуклеофильной реакционной способности систем тиол-амин // Тез. докл. XX Всероссийской конференции "Химия органических соединений серы". Казань, 1999. С. 95.

