

УДК 547:544.42/43

## КВАНТОВОХОМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЛЛИЛФЕНИЛСУЛЬФИДА

Д.Н. Митягин<sup>1</sup>, И.М. Габбасова<sup>2</sup>, А.В. Анисимов<sup>3</sup>, Е.А. Кантор<sup>1</sup>

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

Квантовохимическим методом с использованием теории плотности функционала в приближении V3PW91/6-31G\*\* рассчитаны маршруты превращения аллилфенилсульфида. Установлено, что переходным состоянием первой стадии (превращения аллилфенилсульфида в 6-(проп-2-ен-1-ил)циклогекса-2,4-диен-1-тион) является конформация кресла. Вторая стадия заключается во взаимодействии тиона либо с молекулой аллилфенилсульфида и аллилтиофенола, либо со второй молекулой тиона. Циклизация аллилтиофенола предполагает образование метилтиокумарана. Термическая изомеризация аллилфенилсульфида в пропенилфенилсульфид маловероятна.

**Ключевые слова:** термическая перегруппировка Кляйзена, аллилфенилсульфид, квантовохимические расчеты, переходное состояние, маршрут реакции, термические превращения.

Термическая перегруппировка Кляйзена представляет собой один из удобных методов получения *o*-аллилфенолов [1]. Однако попытка перегруппировки аллилфенилсульфида I привела к получению вместо ожидаемого *o*-аллилтиофенола полимерных продуктов и пропенилфенилсульфида [2, 3]. Сообщается, что при проведении реакции в растворителях (хинолине, 2,6-диметиланилине) получены в равных количествах 2-метил-2,3-дигидро-1-бензотиофен (метилтиокумаран) и 2,3-дигидробензотиопиран (тиохроман) [4], а 2-(проп-2-ен-1-ил)тиофенол (*o*-аллилтиофенол) III обнаружен только на ранних стадиях синтеза [5]. Это обусловлено неустойчивостью III, например его способностью к циклизации при комнатной температуре (в этом случае в качестве продукта реакции зафиксирован 2-метил-2,3-дигидро-1-бензотиофен) [5]. Однако при нагревании до температуры, при которой происходит перегруппировка аллилфенилсульфида I [4] из молекулы III, образуются примерно в равных количествах 2-метил-2,3-дигидро-1-бензотиофен и 2,3-дигидробензотиопиран [5]. В случае перегруппировке  $\beta$ -метилаллилфенилсульфида при температуре 300 °С и отсутствии растворителя образуется 2,2-диметил-1-тиокумаран, а изомерный ему 2-метил-2,3-дигидробензотиопиран отсутствует [4].

Полученные результаты квантовохимического расчета (V3PW91/6-31G\*\*) продуктов, образующихся из аллилфенилсульфида, свидетельствуют о том, что меньшей энергией обладают 2-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран (метилкумаран) и 2-метил-2,3-дигидро-1-бензотиофен, а 2,3-дигидробензотиопиран и 2,3-дигидробензотиопиран уступают им по устойчивости около 2 ккал/моль [6].

Интерпретация механизма перегруппировки аллилфенилсульфида затруднена в связи с возможностью реализации нескольких направлений реакции, проводимой в разных условиях (температура, наличие или отсутствие растворителя или катализатора и пр.), поэтому заключения об отдельных стадиях реакции носят, как правило, предположительный характер [2–5, 7].

Нами проведен квантовохимический анализ возможных превращений молекулы I. Расчеты выполнены методом V3PW91/6-31G\*\* с использованием пакета прикладных программ «Firefly 8.2.0» [8]. Для частиц с оптимизированными геометрическими параметрами решена колебательная задача в целях определения типа стационарного состояния и расчета энергетических параметров: энергии Гиббса и полной энергии с учетом нулевых колебаний ( $E_{tot}^{ZPE}$ ). Отсутствие отрицательных элементов в диагонализированной матрице Гессе свидетельствует о том, что

структура представляет собой минимум поверхности 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 [9].

Можно предположить, что для молекулы I первая стадия перегруппировки Кляйзена мономолекулярна и для нее, по аналогии с аллилфениловым эфиром, возможны четыре переходных состояния (ПС): кресла, ванны,  $\pi$ -кресла,  $\pi$ -ванны [10, 11] (схема 1).

Результаты расчета показывают, что более вероятно переходное состояние в виде кресла (ПС1, 32,0 ккал/моль); ближайшая конформация «ванна» (ПС2) выше по энергии на 5,1 ккал/моль (таблица).

Вторая стадия тиоперегруппировки Кляйзена может протекать по различным механизмам [10–13]:

внутримолекулярная 1,3-сигматропная перегруппировка 6-(проп-2-ен-1-ил)циклогекса-2,4-диен-1-тиона II (схема 2);

1,3-сигматропная перегруппировка молекулы II при участии исходного аллилфенилсульфида (схема 3);

обмен атомами водорода между двумя молекулами 6-(проп-2-ен-1-ил)циклогекса-2,4-диен-1-тиона II (схема 4);

обмен атомом водорода между молекулами 2-(проп-2-ен-1-ил)тиофенола III и 6-(проп-2-ен-1-ил)циклогекса-2,4-диен-1-тиона II (схема 5).

Результаты расчета показывают, что энергия активации внутримолекулярной 1,3-сигматропной перегруппировки составляет 46 ккал/моль (таблица), что на 14 ккал/моль выше активационного барьера первой стадии. Это предопределяет возможность накопления соединения II в продуктах реакции. Однако в публикациях, посвященных исследованию тиоперегруппировки Кляйзена, данные об образовании и присутствии

молекулы II в продуктах реакции отсутствуют [2–5, 7].

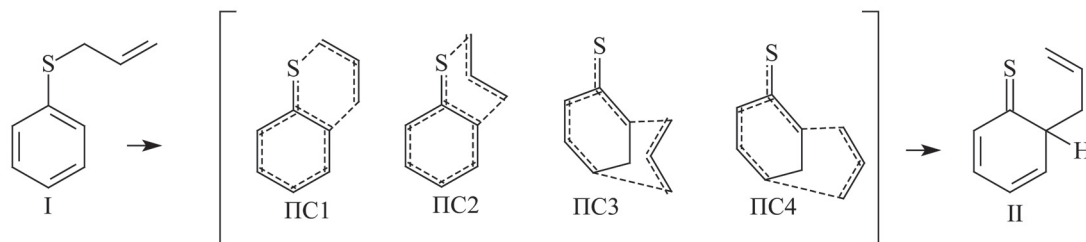
Энергия активации 1,3-сигматропной перегруппировки при участии исходного аллилфенилсульфида составляет 18,1 ккал/моль, что почти в два раза меньше, чем на первой стадии. В результате расчета энергетических параметров бимолекулярного обмена атомами водорода между двумя молекулами II получено значение энергии активации, равное 8,4 ккал/моль, а в результате расчета энергетических параметров обмена атомами водорода между молекулами II и III получено значение энергии активации, равное 9,2 ккал/моль (таблица).

Таким образом, реализация второй стадии перегруппировки осуществляется в виде бимолекулярного взаимодействия либо молекулы II с одной из молекул соединений I, III, либо молекул II между собой. В этом случае накопление или присутствие 6-(проп-2-ен-1-ил)циклогекса-2,4-диен-1-тиона (II) в заметных количествах маловероятно, что и соответствует данным, полученным экспериментально [4, 5]. Можно считать, что на начальной стадии реакции образование соединения III происходит из молекул II и I. По мере накопления соединений II и III становится возможным бимолекулярный обмен атомами водорода между двумя молекулами II или молекулами II и III.

Предполагается, что соединения IV и V образуются из соединения III [4, 5] (схема 6).

Результаты расчета показывают, что энергия активации превращения молекулы III в соединение IV составляет 34,7 ккал/моль, что на 13,6 ккал/моль ниже энергии активации перехода III в 2,3-дигидробензотиопиран (V) (таблица). Профиль изомеризации III сохраняется вне зависимости от  $\Delta E_{tot}^{ZPE}$ ,  $\Delta G_{298}^0$  и  $\Delta G_{503}^0$  (рисунок). Полученные данные указывают на малую вероятность образования соединения V из молекулы III, что соответствует результатам экспериментального исследования [5]. Таким образом, и термодинамический, и кинетический контроль

Схема 1



**Энергетические характеристики молекул и переходных состояний участвующих в термических превращениях аллилфенилсульфида ( $\Delta E_{tot}^{ZPE}$ ,  $\Delta G_{298}^0$ ,  $\Delta G_{503}^0$  ккал/моль)**

Частица	$\Delta E_{tot}^{ZPE}$	$\Delta G_{298}^0$	$\Delta G_{503}^0$	Частица	$\Delta E_{tot}^{ZPE}$	$\Delta G_{298}^0$	$\Delta G_{503}^0$
Мономолекулярные превращения							
I	0,0	0,0	0,0	ПС2	37,1	38,7	40,3
II	24,5	25,3	26,1	ПС3	48,4	50,1	51,7
III	-3,0	-2,0	-1,2	ПС4	52,1	53,3	54,4
IV	-26,7	-24,8	-22,7	ПС5	70,5	72,1	73,7
V	-24,3	-22,4	-20,2	ПС9	31,7	33,7	35,7
VIa	-5,3	-5,2	-5,0	ПС10	45,3	47,3	49,4
VIб	-5,1	-5,0	-4,9	ПС11	69,9	70,1	70,3
ПС1	32,0	33,9	36,0	ПС12	81,5	81,9	82,4
Бимолекулярные превращения							
I+II	4,9	-8,4	-18,0	I+III	-22,6	-35,7	-45,3
(I+II)*	3,4	3,5	3,8	(III+III) <sub>1</sub> *	-23,4	-23,1	-22,5
II+II	29,4	16,9	8,1	(III+III) <sub>2</sub> *	-25,7	-26,7	-27,7
(II+II)*	22,7	18,2	14,1	III+III	-25,6	-37,7	-46,5
II+III	1,9	-10,4	-19,2	ПС6	21,5	20,7	19,6
(II+III)*	0,0	0,0	0,0	ПС7	31,2	33,3	35,0
(I+III)*	-22,8	-21,7	-20,2	ПС8	9,2	11,4	13,6

\*В скобках указаны молекулярные комплексы.

Схема 2

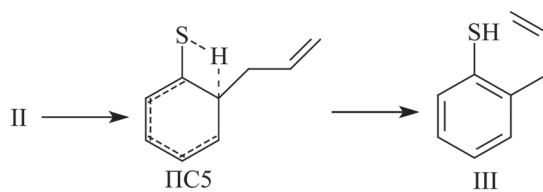


Схема 3

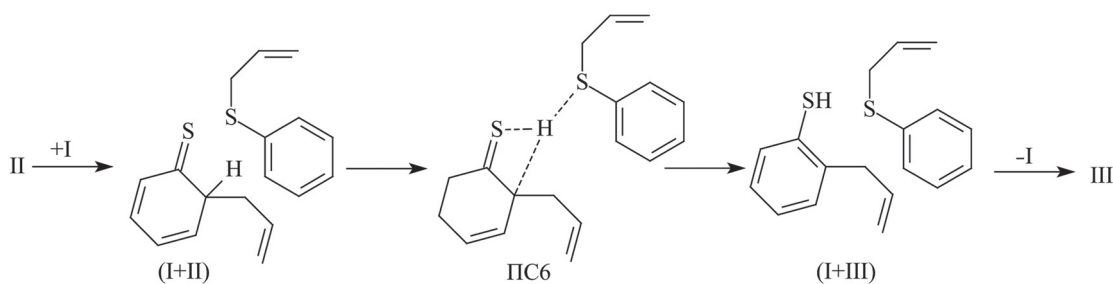


Схема 4

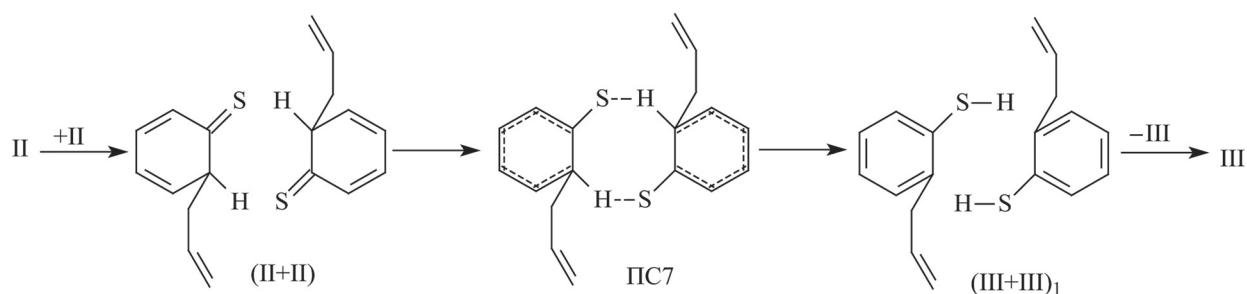
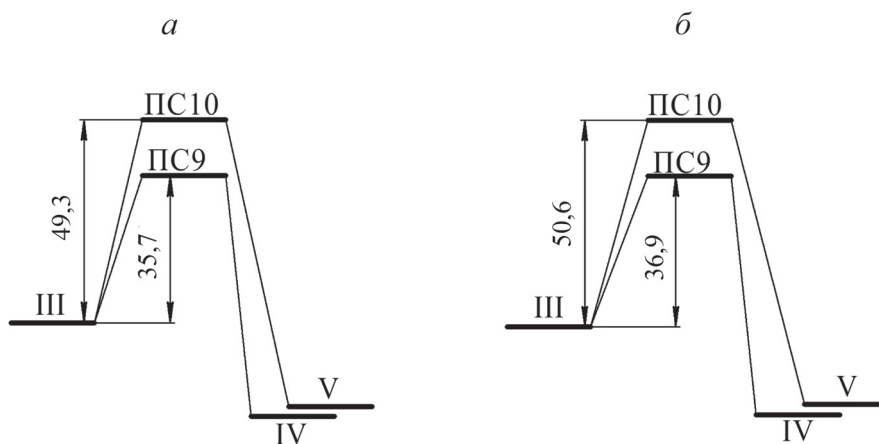
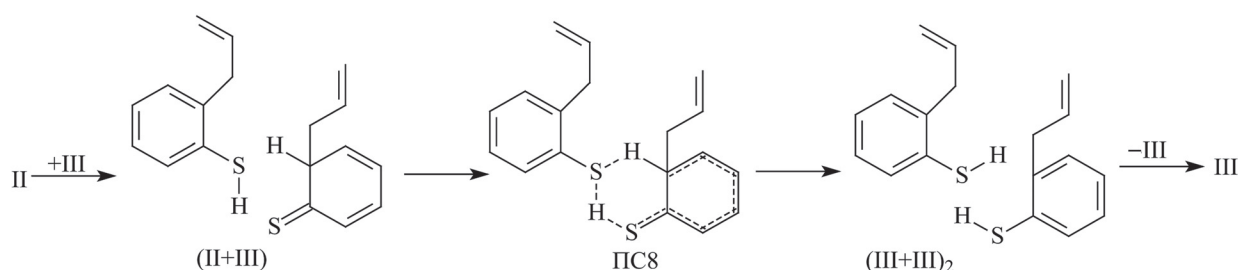


Схема 5



Изменение энергии Гиббса  $\Delta G_{298}^0$  (а)  $\Delta G_{503}^0$  (б) при циклизации 2-(проп-2-ен-1-ил)тиофенола

циклизации молекулы III указывают на преимущественное образование 2-метил-2,3-дигидро-1-бензотиофена (IV).

Поскольку при нагревании аллилфенилсульфида I без растворителя происходит образование пропенилфенилсульфидов [2, 3], нами проанализирована возможность изомеризации молекулы I в пропенилфенилсульфид (VI) в виде

*транс*-изомера (VIa) и *цис*-изомера (VIб) (схема 7). Рассчитанная энергия активации, обеспечивающая превращение соединения I в соединения VIa и VIб, составляет около 70 ккал/моль (таблица).

На основании полученных данных можно утверждать, что изомеризация молекулы I, связанная с перемещением двойной связи в услови-

Схема 6

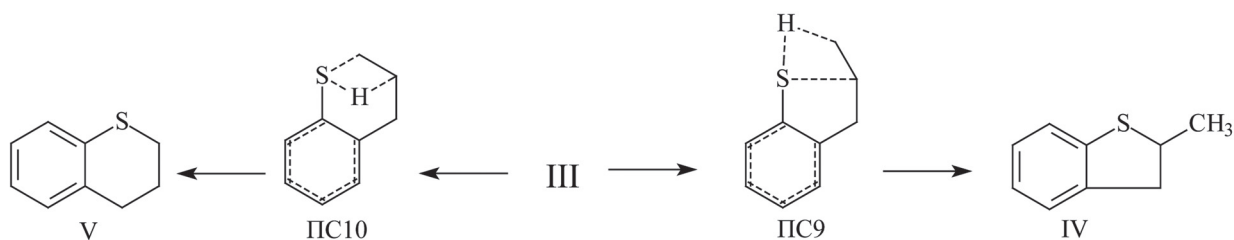
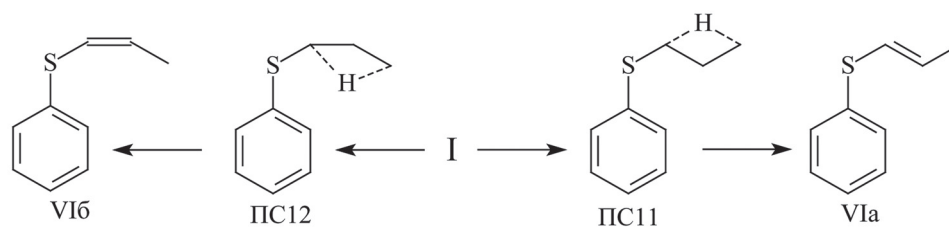


Схема 7



ях термической реакции, маловероятна. Тем не менее, существует вероятность каталитического влияния протона, появляющегося в результате образования III [14].

В целом перегруппировка аллилфенилсульфида проходит по схеме 3,3-сигматропного сдвига,

дополненная циклизацией 2-(проп-2-ен-1-ил)тиофенола в 2-метил-2,3-дигидро-1-бензотиофен.

Работа выполнена в рамках бюджета ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Конфликта интересов нет.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rhoads S.J., Raulins N.R. // *Org. React.* 1975. Vol. 22. P. 1 (DOI 10.1002/0471264180.or022.01).
2. Караулова Е.Н., Мейланова Д.Ш., Гальперн Г.Д. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 113. № 6. С. 1280.
3. Караулова Е.Н., Мейланова Д.Ш., Гальперн Г.Д. // ЖОХ. 1957. Т. 27. С. 3034.
4. Kwart H., Robert E. Evans // *J. Org. Chem.* 1966. Vol. 31. P. 413 (DOI 10.1021/jo01340a016).
5. Kwart H., Schwartz J.L. // *J.C.S. Chem. Comm.* 1969. N 2. P. 44 (DOI 10.1039/C29690000044).
6. Митягин Д.Н., Хуснитдинов Р.Н., Абдрахманов И.Б., Кантор Е.А. // Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20. № 2. С. 140.
7. Анисимов А.В., Викторова Е.А., Данилова Т.А. Молекулярные перегруппировки сероорганических соединений. Органические сульфиды. М., 1989. С. 61.
8. Granovsky A.A. PC GAMESS / Firefly version 8.2.0. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
9. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия. М., 2008. С. 345.
10. Ключарева Е.В., Еришова Е.В., Нигматуллина Р.Г., Вождаева М.Ю., Кантор Е.А. // Докл. АН. 2009. Т. 424. № 6. С. 777 [Klyuchareva E.V., Ershova E.V., Nigmatullina R.G., Vozhdaeva M.Yu., Kantor E.A. // Dokl. Chem. 2009. T. 424. № 2. С. 52 (DOI 10.1134/S0012500809020086)].
11. Рахимова И.М., Ключарева Е.В., Димогло А.С., Кантор Е.А. // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. № 1. С. 65.
12. Еришова Е.В., Ключарева Е.В., Левашова В.И., Кантор Е.А. // Башкирский химический журнал. 2006. Т. 13. № 4. С. 124.
13. Gomez B., K. Charattaraj P., Charamorro E., Fue-tealba P. // *J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 106. P. 11227. DOI 10.1021/jp020437o.
14. Митягин Д.Н., Габбасова И.М., Анисимов А.В., Кантор Е.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2019. Т. 59. № 2. С. 97.

Поступила в редакцию 10.11.2018  
Получена после доработки 12.02.2019  
Принята к публикации 14.02.2019

## QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF THERMAL TRANSFORMATIONS OF ALLYLPHENILSULFIDE

D.N. Mityagin<sup>1</sup>, I.M. Gabbasova<sup>2</sup>, A.V. Anisimov<sup>3</sup>, E.A. Kantor<sup>1</sup>

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

Quantum-chemical methods for the conversion of allyl phenyl sulfide were calculated using the density functional theory in the B3PW91 / 6-31G\*\* approximation. It was established that the conformation of the chair is the probable transition state of the first stage – the conversion of allyl phenyl sulfide to 6-(prop-2-en-1-yl)cyclohexa-2,4-diene-1-thione. The second stage consists in the interaction of thione with the molecule of allyl phenyl sulfide, allylthiophenol, or with the second thion molecule. Cyclization of allylthiophenol involves the formation of methylthiocoumaran. Thermal isomerization of allyl phenyl sulfide to propenyl phenyl sulphide is unlikely.

**Key words:** Claisen's thermal rearrangement, allylphenilsulfide, quantum chemical calculations, transition state, route of reaction, thermal transformations.

**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).