

УДК 547.789.61+547.379.2+542.8

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА С ИОДМЕТИЛ(ДИМЕТИЛ)-ФЕНИЛСИЛАНом В ПРИСУТСТВИИ ИОДА

© 2019 г. В. А. Шагун^{a, b}, Н. О. Ярош^{a, *}, Л. Г. Шагун^a

^a ФГБУН «Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН» (ИрИХ СО РАН), 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1

*e-mail: yarosh.nina@irioch.irk.ru

^b ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (ИРНИТУ), 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83

Поступила в редакцию 28 июня 2018 г.

После доработки 3 июля 2018 г.

Принята к публикации 12 июля 2018 г.

С использованием метода B3LYP/6-311G(d,p) проведено квантово-химическое исследование механизма взаимодействия 2-меркаптобензотиазола с иодметил(диметил)фенилсиланом в присутствии иода. Предложены возможные каналы формирования аннелированных гетероциклических систем. Установлено, что участвующий в реакции молекулярный иод оказывает определяющее влияние на термодинамические и кинетические характеристики процесса циклизации.

Ключевые слова: 2-меркаптобензотиазол, иодметил(диметил)фенилсилан, алкилирование, аннелирование, дефинилирование, квантово-химические расчеты, механизм реакции.

DOI: 10.1134/S0514749219020010

В последнее время интенсивно развивается химия функционально замещенных 2-меркаптобензотиазола (каптакса). Это обусловлено как теоретическим интересом к этому классу соединений, так и широким диапазоном их практического использования в качестве потенциальных биологически активных веществ [1–10]. Кроме того, бензотиазольный фрагмент входит в состав веществ и материалов, используемых в кожевенной и резинотехнической промышленности при производстве автомобильных шин, резиновых нитей и обуви [11, 12].

С целью дальнейшего развития синтетической базы в этой области нами недавно была исследована реакция 2-меркаптобензотиазола с (иодметил)(диметил)фенилсиланом и молекулярным иодом в отсутствие основных сред.

Реакция протекает в среде ацетона при 56°C и наряду с линейным трийодидом 2-(диметилфенилсилилметилсульфанил)-1,3-бензотиазолия неожиданно образовался трициклический трийодид 3,3-диметил-2,3-дигидро[1,4,2]тиазасила-[5,4-*b*][1,3]бензотиазолия с выходом 52% [13] (схема 1). На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что его образование включает стадии S-алкилирования, разрыва Si-Csp² связи в продукте S-алкилирования, образования иодсилана и его внутримолекулярной циклокватернизации, метиленовой перегруппировки N-Si-CH₂-S в N-CH₂-Si-S в образовавшемся аннелированном цикле.

Для получения более детальной информации о возможном механизме реакции с целью прогно-

Схема 1.

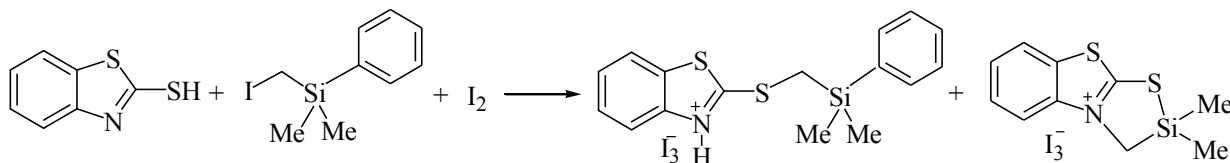
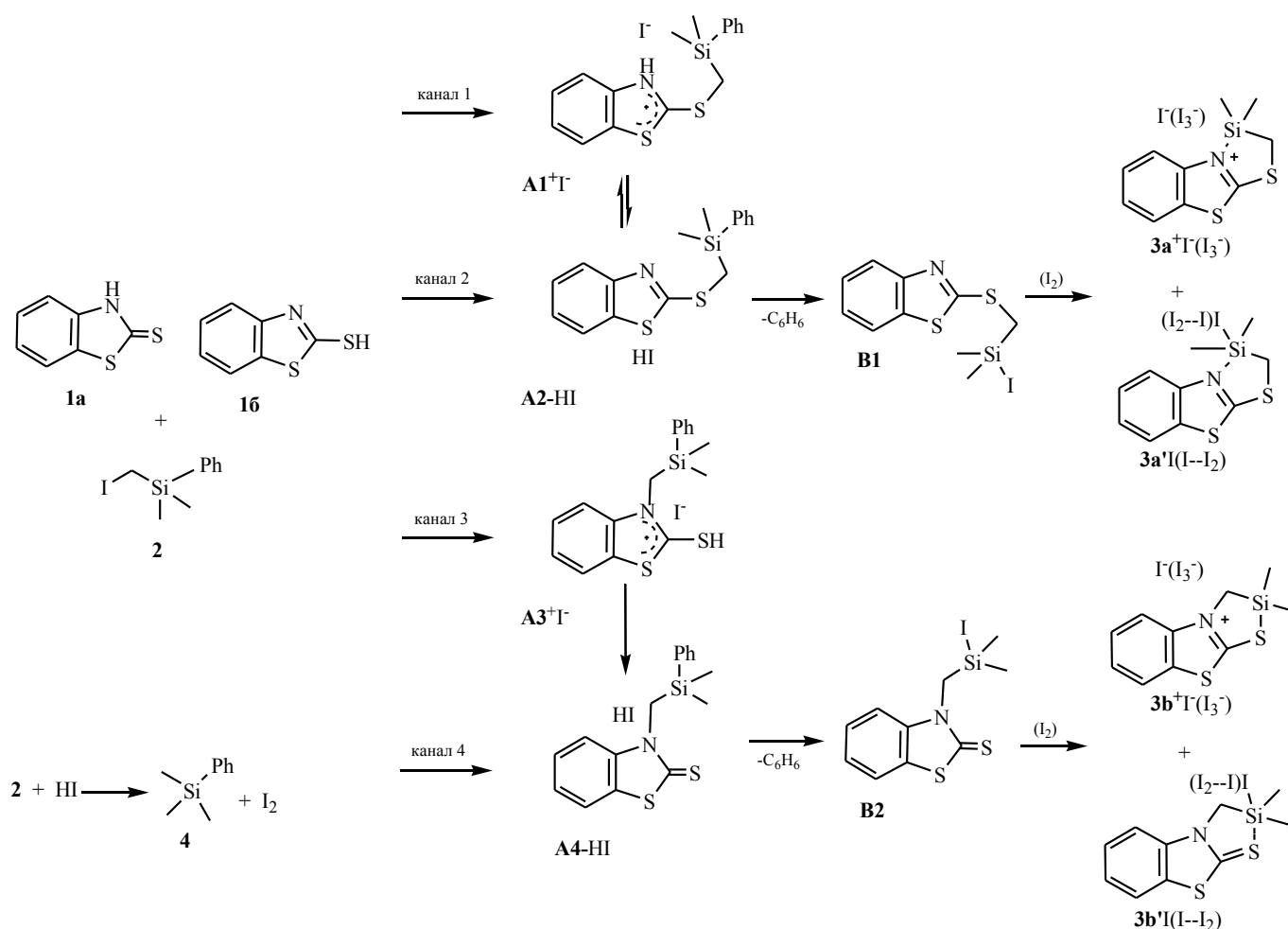


Схема 2.



зирования синтеза новых типов аннелированных кремнийорганических систем проведен квантово-химический анализ потенциальной поверхности взаимодействия 2-меркаптобензотиазола **1** с иодметил(диметил)фенилсианом **2**. Исследование проведено в рамках метода DFT (B3LYP) [14] с использованием базисного набора 6-311+G(d,p) и псевдопотенциала SDD (учитывая наличие тяжелого элемента в исследуемых молекулярных системах). Все расчеты выполнены в рамках программного комплекса GAUSSIAN-09 [15]. Стационарные точки идентифицированы анализом матрицы Гессе. Поиск и локализацию переходных состояний (ПС) проводили методом синхронного транзита QST [16]. Анализ частот колебаний в седловой точке и соответствие критических точек градиентной линии, их соединяющей проведен методом внутренней координаты реакции (IRC). Используемая расчетная схема показала хорошие результаты при исследовании процесса форми-

рования циклических трииодидов производных 2-метилимидазола и бензотриазола [17, 18]. Все расчеты выполнены для газовой фазы.

Формирование аннелированных систем при взаимодействии 2-меркаптобензотиазола **1** с иодметил(диметил)фенилсианом **2** способно протекать по нескольким каналам. Выбор канала зависит от таутомерного состояния [тионная (**1a**) или тиольная (**16**) формы] и конкурентной предпочтительности реакционных центров соединения **1** к взаимодействию с иодметильной группой силана **2**. По термодинамической устойчивости тионная форма **1a** на 6.2 ккал/моль превосходит таутомерный аналог **16**. Однако, высокий активационный барьер перегруппировки **1a**→**16** (47.5 ккал/моль) инициируемый антараповерхностным 1,3-Н сдвигом позволяет предположить возможное участие в реакции обеих таутомерных форм. В таутомере **1a** алкилирование

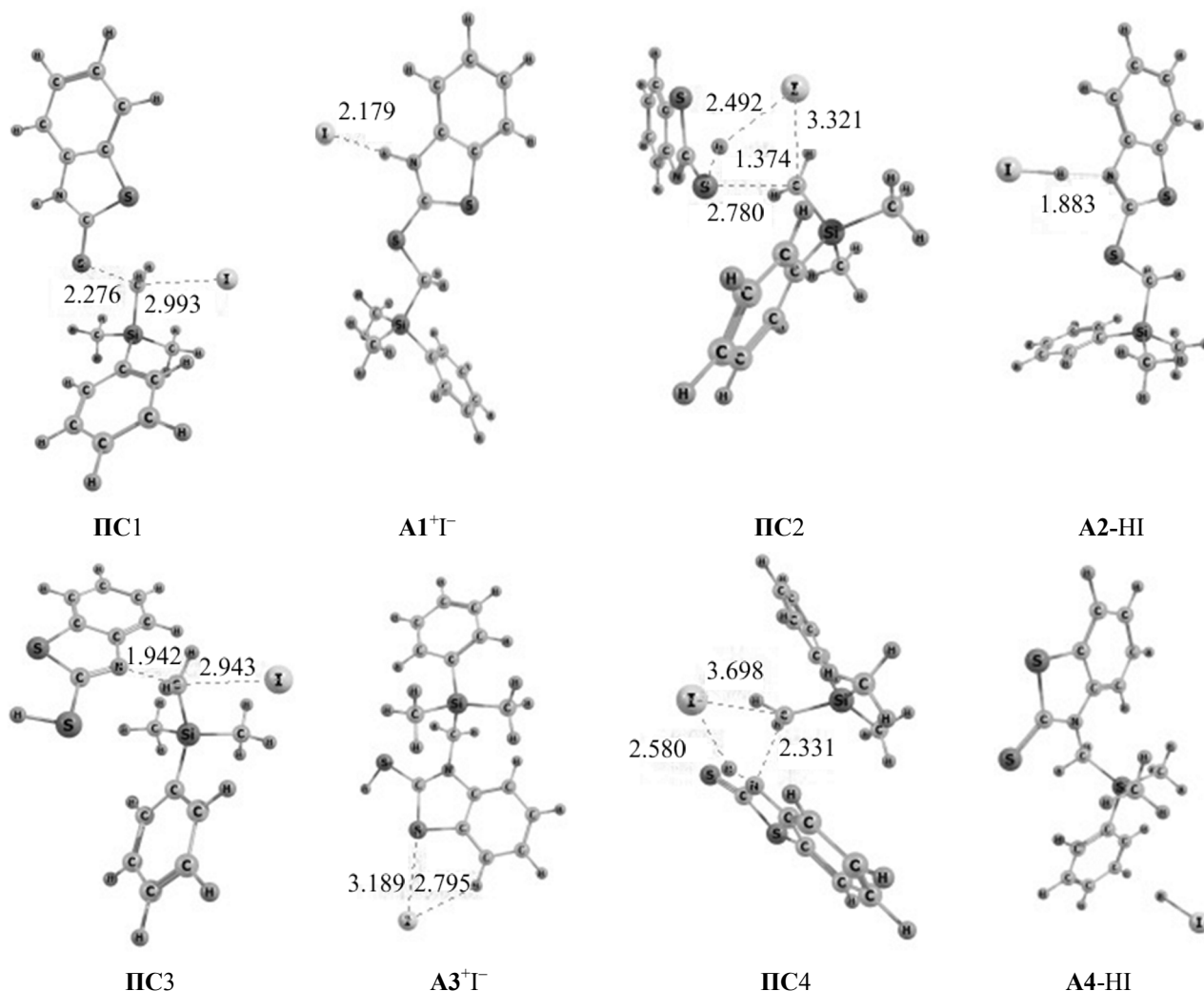


Рис. 1. Молекулярные структуры переходных состояний и продуктов, по данным метода B3LYP/6-311+(d,p).

способно протекать по C=S и NH- фрагментам (каналы 1 и 4 соответственно, схема 2), а в таутомере **16** – по SH- и C=N (каналы 2 и 3 соответственно, схема 2). По относительной устойчивости предреакционная бимолекулярная система с участием таутомера **1a** (**1a-2**) превосходит таутомерный аналог (**16-2**) на 4.5 ккал/моль.

Алкилирование C=S фрагмента с образованием интермедиата **A1⁺I⁻** на первой стадии реакции [(**1a-2**)→**A1⁺I⁻**] (канал 1, схема 2) протекает через тригонально-бипиромидальное переходное состояние (**PC1**, рис.1) с преодолением барьера в 32.2 ккал/моль (рис. 2). Барьер (**PC4**, рис. 1) конкурирующей реакции алкилирования [(**1a-2**)→(**A4-HI**)] (канал 4, схема 2) протекает через четырехцентровое переходное состояние и имеет значительно более высокое значение, величина которого составляет 54.1 ккал/моль (рис. 2).

Механизм процесса алкилирования SH-фрагмента в канале [(**16-2**)→(**A2-HI**)] аналогичен механизму реакции [(**1a-2**)→(**A4-HI**)] и также протекает через четырехцентровое переходное состояние (**PC2**, рис. 1) с преодолением барьера в 51.6 ккал/моль (рис. 2). Экзотермичность этой стадии реакции составляет 3.4 ккал/моль (рис. 2). Аналогия в механизмах реакции прослеживается и в процессах алкилирования C=S и C=N фрагментов. Реакция кватернизации [(**16-2**)→**A3⁺I⁻**] протекает через тригонально-бипиромидальное переходное состояние (**PC3**, рис. 1) с преодолением барьера в 35.9 ккал/моль (рис. 2). Эндотермичность реакции составляет 18.2 ккал/моль (рис. 2).

Полученные значения активационных барьеров первых стадий реакционных каналов 1-4 показывают, что основными кинетически контро-

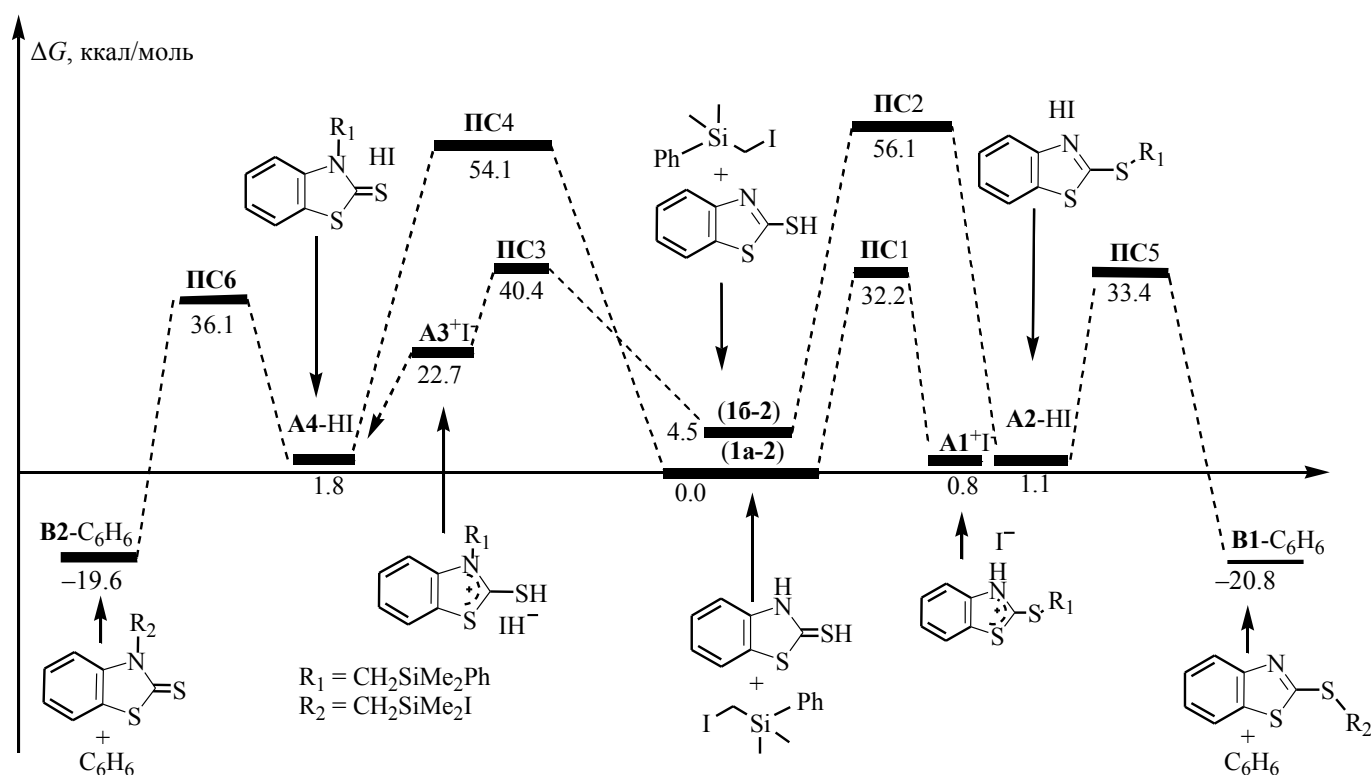


Рис. 2. Схематическое представление процессов алкилирования [(1a-2)→A1⁺I⁻], [(16-2)→(A2-HI)], [(16-2)→A3⁺I⁻], [(1a-2)→(A4-HI)] и элиминирования C₆H₆ [(A2-HI)→(B1-C₆H₆)], [(A4-HI)→(B2-C₆H₆)] по данным метода B3LYP/6-311+G(d,p) (цифры даны в ккал/моль).

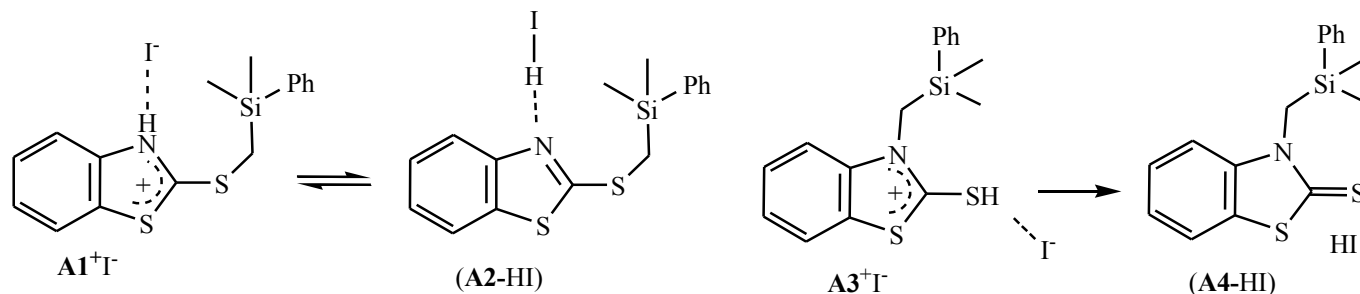
лируемыми каналами образования аннелированных гетероциклических систем, по-видимому, являются каналы 1 и 3. Образующийся в результате реализации канала 3 интермедиат A3⁺I⁻ безбарьерно переходит в термодинамически более устойчивое состояние (A4-HI) (схема 3). Интермедиат A1⁺I⁻ находится в термодинамическом равновесии с интермедиатом A2-HI (рис. 2). Барьер перегруппировки (A1⁺I⁻ → A2-HI) не превышает 3.0 ккал/моль.

Выделившийся в процессе формирования интермедиатов иодоводород способен участвовать в термодинамически контролируемом восстановлении силана 2 с образованием элементарного иода и

триметилфенилсилана 4 [(2+HI)→PhSi(Me)₃+I₂]. Восстановление силана протекает через переходное состояние ПС7 (рис. 3) с преодолением барьера в 42.8 ккал/моль. Экзотермичность реакции составляет 4.6 ккал/моль.

Присутствующий в реакционной смеси иодоводород также способен инициировать катализируемое иодом [19, 20] расщепление связи Si-Csp² в термодинамически контролируемом процессе элиминирования бензола [(A2-HI)→(B1-C₆H₆)], который протекает через переходное состояние ПС5 с преодолением барьера в 32.3 ккал/моль, тепловой эффект составляет 21.9 ккал/моль. Барьер ПС6 альтернативного процесса [(A4-HI)→(B2-

Схема 3.



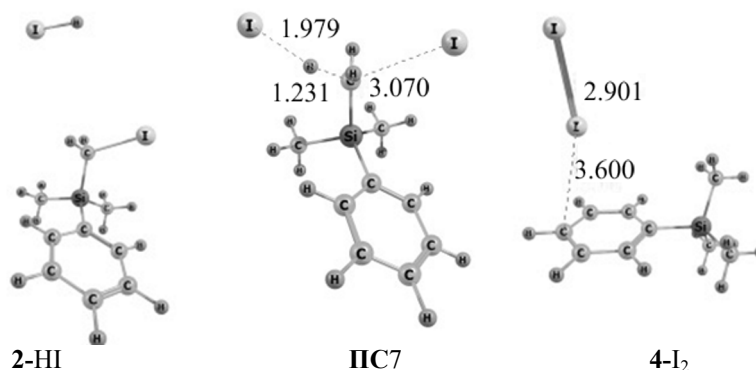


Рис. 3. Структуры критических состояний реакции восстановления силана по данным расчёта методом B3LYP/6-311+(d,p).

C_6H_6)] имеет более высокое значение и составляет 34.3 ккал/моль, экзотермичность реакции равна 21.4 ккал/моль (рисунки 2, 4).

По относительной устойчивости интермедиат **B1** лежит выше аналога **B2** на 1.9 ккал/моль (рис. 5, график а). Формирование аннелированной системы (**B1**→**3a'**) инициируется структурной реорганизацией кремниевого центра от тетракоординированного в сторону тригонально-бипирамидального состояния (ПС8, рис. 6) и последующим его переходом в гипервалентное пентакоординированное состояние. Активационный барьер процесса **B1**→**3a'** составляет 4.5 ккал/моль, а тепловой эффект эндотермической перегруппировки равен 4.3 ккал/моль (рис. 5, график а). На потенциальной поверхности структурной реорганизации соединения **3a'** существует еще одно стационарное состояние, в котором соединение **3a'** стабилизировано в виде ионной пары **3a'⁺I⁻** с тетракоординированным атомом кремния (рис. 6). Это состояние по относительной устойчивости лежит выше состояния **3a'** на 15.0 ккал/моль (рис. 5, график а). Аналогичным образом протекает

формирование гетероцикла в интермедиате **B2**. Барьер циклизации ПС9 (рис. 6) слегка повышается (в сравнении с ПС8) и составляет 5.1 ккал/моль (график а, рис. 5). Эндотермичность процесса (**B2**→**3b'**) уменьшается до 3.8 ккал/моль. Энергетическая щель, разделяющая стационарные состояния **3b'** и **3b'⁺I⁻** в сравнении с таковой у состояний **3a'** и **3a'⁺I⁻**, уменьшается на 4.5 ккал/моль и составляет 10.5 ккал/моль (рис. 5).

Как показали расчеты, участие молекулярного иода, образующегося в результате термодинамически контролируемого восстановления силана ($2+HI \rightarrow PhSi(Me)_3+I_2$) оказывает значительное влияние на термодинамические и кинетические характеристики процесса замыкания гетероцикла в интермедиатах **B1** и **B2**. Введение в ближнесферное окружение интермедиатов молекулярного иода приводит к его безбарьерной координации с иодом иодсилановой группы [рис. 6, структуры (**B1-I2**) и (**B2-I2**)]. Циклизация в интермедиате (**B2-I2**) протекает через переходное состояние ПС11 (рис. 6) с преодолением барьера в 3.7 ккал/моль. Тепловой эффект экзотермической перегруппи-

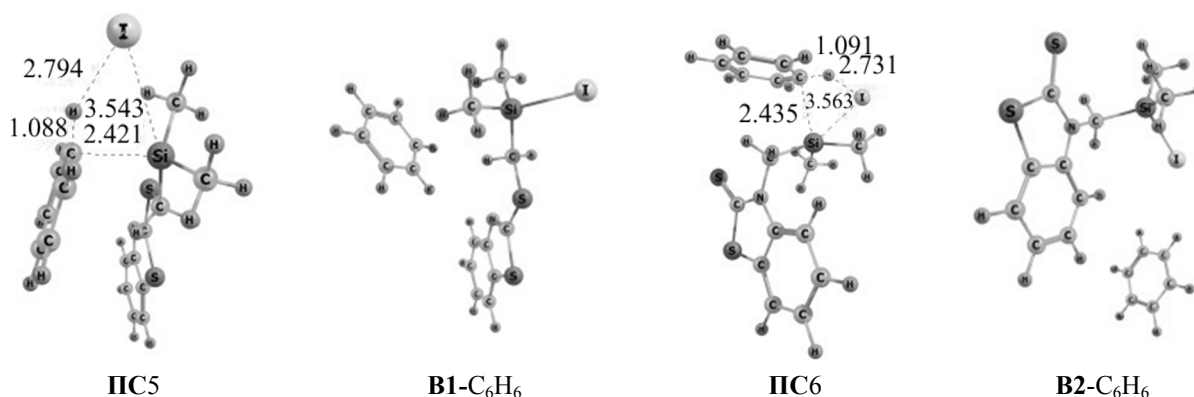


Рис. 4. Молекулярные структуры переходных состояний (ПС5, ПС6) и продуктов реакций элиминирования Ph (**B1-C₆H₆**, **B2-C₆H₆**) соответственно по данным метода B3LYP/6-311+(d,p).

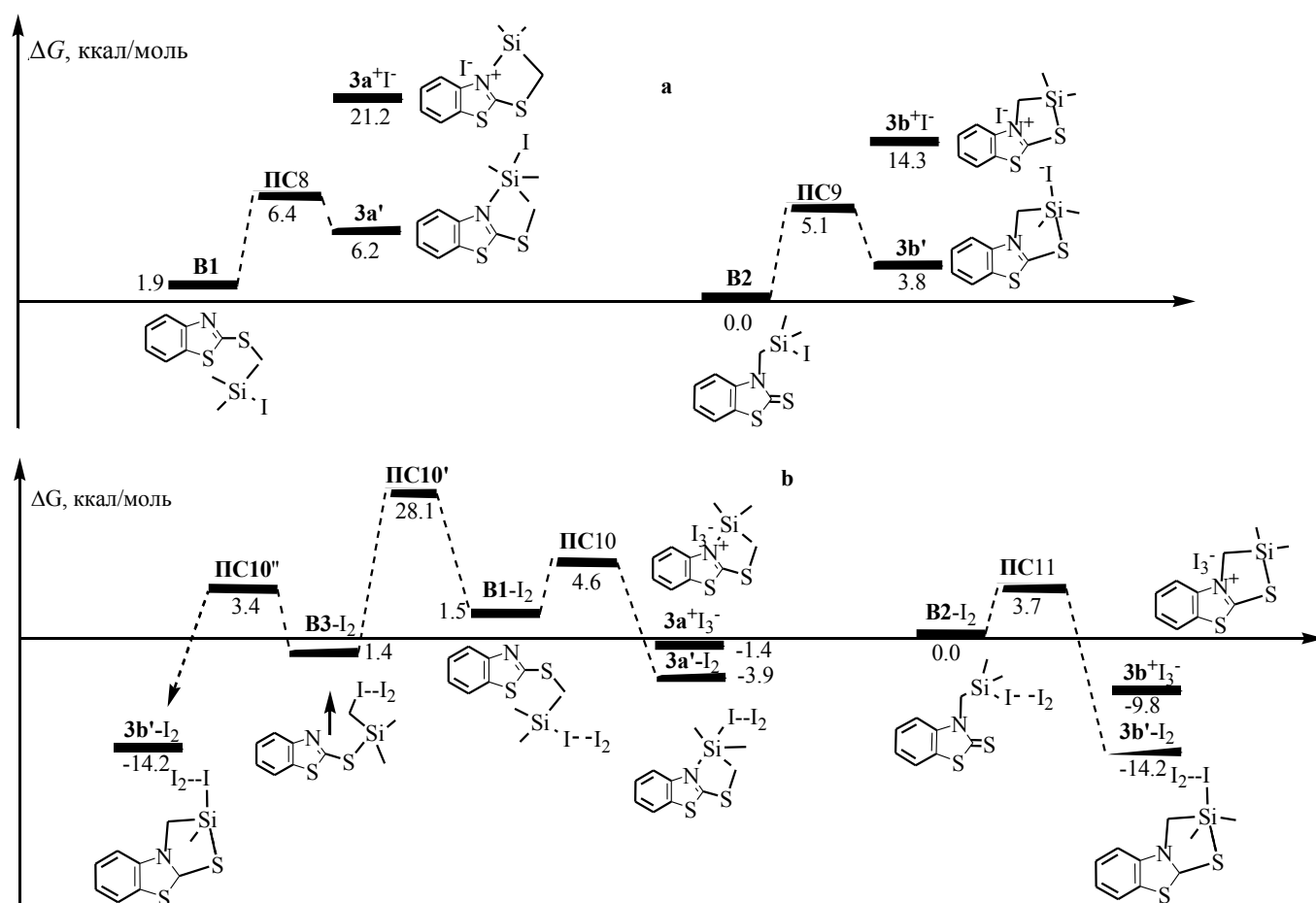
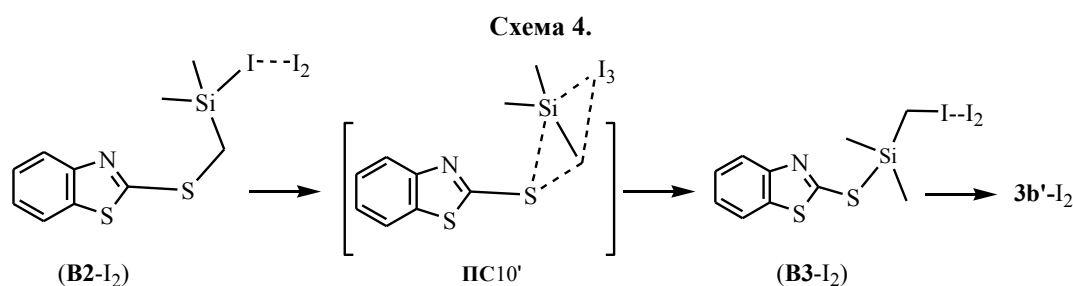


Рис. 5. Схематическое представление процессов формирования аннелированных систем по данным расчёта методом B3LYP/6-31G(d,p) (некатализируемого **a** и катализируемого **б** элементарным иодом).

ровки $[(B2-I_2) \rightarrow (3b'-I_2)]$ составляет 14.2 ккал/моль (рис. 5, график **б**). В отличие от структуры $(3b'-I_2)$ с пентакоординированным атомом кремния стационарное состояние $3b^+I_3^-$ с тетракоординированным атомом кремния лежит выше на 4.4 ккал/моль (рисунки 5 и 6). Термодинамически менее выгодный процесс циклизации в интермедиате $(B1-I_2)$ $[(B1-I_2) \rightarrow (3a'-I_2)]$ в сравнение с процессом $[(B2-I_2) \rightarrow (3b'-I_2)]$ протекает через переходное состояние ПС10 (рис. 6) с преодолением барьера в

3.1 ккал/моль (рис. 5, график **б**). Тепловой эффект перегруппировки составляет 5.4 ккал/моль. Как показали результаты химического эксперимента, образование молекулярных структур **3a** было зафиксировано в ходе динамического ЯМР 1H , ^{13}C , ^{15}N мониторинга реакции. Вероятной причиной их отсутствия в конечных продуктах, по-видимому, является термодинамически контролируемый процесс внутримолекулярной метиленовой перегруппировки $[(B2-I_2) \rightarrow (B3-I_2)]$ (схема 4).



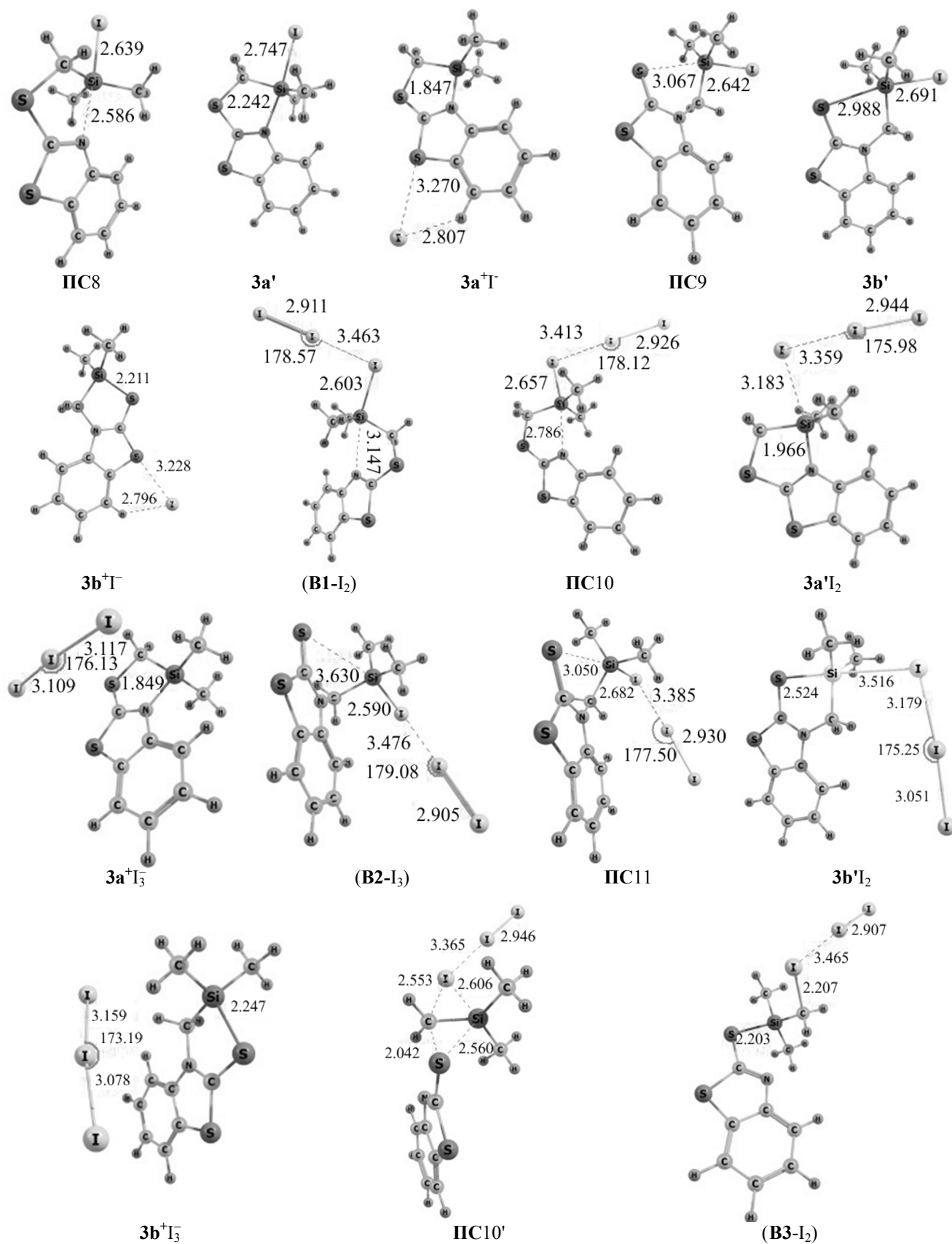


Рис. 6. Молекулярные структуры критических состояний процессов циклизации по данным расчёта методом B3LYP/6-311+(d,p).

Метиленовая перегруппировка протекает через переходное состояние **ПС10'** (рис. 6) с преодолением существенно более высокого барьера в сравнении с барьерами циклизации. Его величина составляет 26.6 ккал/моль (рис. 5, график 6). Интермедиат (**B3-I₂**) легко циклизуется образуя конечную структуру (**3b'-I₂**).

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что образование трииодида 3,3-диметил-2,3-дигидро[1,4,2]тиазасила[5,4-*b*][1,3]-бензотиазолия (**3b'-I₂**), по-видимому, способно протекать по двум каналам. Первый канал предполагает *N*-алкилирование [(**16-2**) → **A3⁺Γ** → (**A4-HI**)], разрыв связи Si-Csp² [(**A4-HI**) → (**B2-Ph**)] и внутримолекулярную циклизацию [(**B2-I₂**) → (**3b'-I₂**)] при участии элементного иода. Второй – *S*-алкилирование [(**1a-2**) → (**A2-HI**)], разрыв связи Si-Csp² [(**A2-HI**) → (**B1-C₆H₆**)], внутримолекулярную метиленовую перегруппировку Si-CH₂-S → CH₂-Si-S [(**B1-I₂**) → (**B3-I₂**)] с последующей внутримолекулярной циклизацией [(**B3-I₂**) → (**3b'-I₂**)]. Молекулярный иод в этих процессах выступает в роли катализатора. Его участие приводит к понижению барьеров циклизации и повышению стабильности продуктов реакции, переводя процессы их образования из эндотермических в разряд экзотермических. Как следствие, становится понятной причина неудачи получения аннелированных гетероциклических систем при взаимодействии 2-меркаптобензотиазола с хлор- или бромметил(диметил)фенилсиланами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cano N.H., Ballari M.S., López A.G., Santiago A.N. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, 63, 3681.
2. Azam M.A., Suresh B. *Sci Pharm.* **2012**, 80, 789. doi 10.3797/scipharm.1204-27
3. Wang F., Cai Sh., Wang Zh., Xi Ch. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3202. doi 10.1021/ol2011105
4. Chen W., Huang Y., Gundala S.R., Yang H., Li M., Tai P.C., Wang B. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, 18, 1617. doi 10.1016/j.bmc.2009.12.074
5. Jiang L.-L., Tan Y., Zhu X.-L., Wang Z.-F., Zuo Y., Chen Q., Xi Z., Yang G.-F. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, 58, 2643. doi 10.1021/jf9026298
6. Cressier D., Prouillac C., Hernandez P., Amourette C., Diserbo M., Lion C. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 5275. doi 10.1016/j.bmc.2009.05.039
7. Franchini C., Muraglia M., Corbo F., Florio M.A., Mola A.D., Rosato A., Matucci R., Nesi M., Bambeke F., Vitali C. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **2009**, 342, 605. doi 10.1002/ardp.200900092
8. Huang W., Yang G.F. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 8280. doi 10.1016/j.bmc.2006.09.016
9. Стрелец Л.Н., Красовский А.Н., Грин В.А., Самура Б.А., Линенко В.И., Звягинцев Ю.Г., Стеблюк П.Н., Сорока И.И., Жила Н.И. *Хим.-фарм. журн.* **1984**, 18, 946.
10. Holbova E., Sidoova E., Zemanova M., Drobnicova I. *Chem Papers.* **1990**, 44, 363. doi 10.1002/chin.199119162
11. Ramadas K., Janarthanan N., *Synth Commun.* **1999**, 29, 1003. doi 10.1080/00397919908086063
12. Lee J.H., Kim J.D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, 18, 442.
13. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А. *ЖОрХ.* **2018**, 54, 1410. [Shagun V.A., Yarosh N.O., Shagun L.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, 54, 1427.] doi 10.7868/S0514749218090285
14. Becke A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. doi 10.1063/1.464913
15. 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 Jr.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 O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian* **09**, Revision A.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT. **2009**
16. Peng C., Schlegel H.B. *Israel J. Chem.* **1993**, 33, 449.
17. Шагун В.А., Ярош Н.О., Шагун Л.Г. *ЖОрХ.* **2015**, 51, 909. [Shagun V.A., Yarosh N.O., Shagun L.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 893.] doi 10.1134/S1070428015060135
18. Шагун В.А., Ярош Н.О., Шагун Л.Г. *ЖОрХ.* **2015**, 51, 1494. [Shagun V.A., Yarosh N.O., Shagun L.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 1464.] doi 10.1134/S107042801510019X
19. Uhlig W. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, 29. doi 10.1016/0022-328X(93)83168-U
20. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Ларина Л.И. *ЖОрХ.* **2017**, 53, 1053. [Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Shagun L.G., Dorofeev I.A., Larina L.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 1066.] doi 10.1134/S107042801707017X

Quantum-Chemical Study of the Mechanism of the Interaction of 2-Mercapto-Benzothiazole with Iodomethyl(dimethyl)-Phenylsilane in the Presence of Iodine

V. A. Shagun^{a, b}, N. O. Yarosh^{a,*}, and L. G. Shagun^a

^a *Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, SB RAS
664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1*

**e-mail: yarosh.nina@irioch.irk.ru*

^b *Irkutsk National Research Technical University, 664074, Russia, Irkutsk, ul. Lermontova 83*

Received June 28, 2018

Revised July 3, 2018

Accepted July 12, 2018

A mechanism of the interaction between 2-mercaptobenzothiazole and iodomethyl(dimethyl)phenylsilane in the presence of iodine has been studied by quantum-chemical methods using B3LYP/6-311G(d,p) basis set. Possible routes of the annulated heterocyclic systems formation are proposed. It is found that the molecular iodine involved in the reaction has a determining effect on thermodynamic and kinetic parameters of the cyclization process.

Keywords: 2-mercaptobenzothiazole, iodomethyl(dimethyl)phenylsilane, alkylation, annelation, defenylation, quantum-chemical study, reaction mechanism