

УДК: 547.639.9

АЦИЛИРОВАНИЕ 1-*n*-НИТРОФЕНИЛ-2-АМИНО-1,3-ПРОПАНДИОЛДИТИО-КАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Исабаева М.Б., Қалел Ж.Е., Қасен Р.Қ., Фазыл Д.А.

Карагандинский государственный технический университет, Караганда, Казахстан, e-mail: missabaeva@mail.ru

Статья посвящена изучению реакции ацилирования дитиокарбаматов на основе левоамина, при котором наблюдается нестандартное течение химического процесса с образованием побочного продукта. В ходе реакции ацилирования дитиокарбаматов, изучаемых нитрофенилсодержащих 1,2-аминоспиртов, нам не удалось выделить целевые продукты реакции – ацилпроизводные дитиокарбаматы. Были выделены продукты их распада: дибензоилдисульфид и фуранкарбоновая кислота, оставшаяся часть представляла собой неразделимую смолообразную массу. Строение выделенного дибензоилдисульфида было однозначно доказано методом рентгеноструктурного анализа. Для объяснения аномального протекания химической реакции нами проведены квантовохимические расчеты полуэмпирическим ограниченным методом Хартри-Фока в параметризации RM3. В ходе проведенных исследований определена картина распределения зарядов в предположительно образующихся интермедиах и определены длины связей. Для определения энергетического баланса реакционной системы и энергетической устойчивости начальных и конечных продуктов реакции было вычислено значение полной энергии E_{tot} и теплоты образования ΔH° . В ходе квантово-химических расчетов, образование дибензоилдисульфида прошло более-менее легко. Оставшиеся радикалы в силу их большой размерности соединились не сразу. Образование радикалов по атому углерода должно, казалось бы, привести к возникновению связи между ними, однако при последующем сближении присоединение прошло по атомам серы. Склонность серы образовывать дисульфидные связи приводит при сближении к образованию интермедиа с последующей миграцией водорода от атома азота к углероду и образованием соединения с S-S-связью.

Ключевые слова: ацилирование, дитиокарбаматы, левоамин, продукты распада, квантовохимические расчеты, образование радикалов, дисульфидные связи

ACYLATION 1-*p*-NITROPHENYL-2-AMINO-1,3-PROPANEDIOLDITIO-CARBAMIC ACID

Issabayeva M.B., Kalel J.E., Kassen R.K., Fazyl D.A.

Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: missabaeva@mail.ru

The article is devoted to the study of the acylation reaction of dithiocarbamates on the basis of levoamine, in which the non-standard flow of the chemical process with the formation of a by-product is

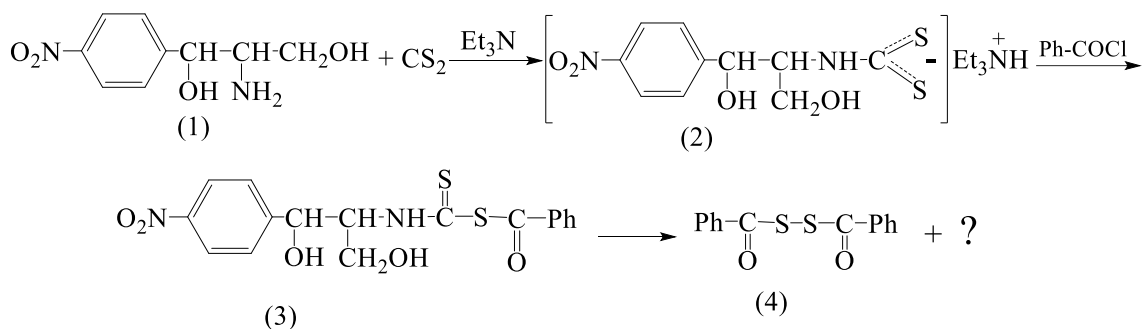
observed. In the course of the acylation reaction of dithiocarbamates studied nitrophenyls containing 1,2-aminoalcohols, we have not been able to identify the target reaction products - acyl derivatives of dithiocarbamates. The decomposition products were isolated: dibenzoildisulfide and furanicarboxylic acid, the remaining part represented an inseparable resin mass. The structure of the separated dibenzoildisulfide was unequivocally proven by X-ray structural analysis. To explain the abnormal course of the chemical reaction we carried out quantum-chemical calculations by the semi-empirical limited Hartree-Fock method in PM3 parameterization. In the course of carried out researches the picture of distribution of charges in presumably formed intermediations is defined and lengths of bonds are defined. To determine the energy balance of the reaction system and energy stability of initial and final reaction products, the value of total energy E_{tot} and heat of $\Delta_f H^\circ$ formation was calculated. During quantum-chemical calculations, the formation of dibenzoyl disulfide was more or less easy. The remaining radicals, due to their large size, were not combined immediately. The formation of radicals on the carbon atom should, it would seem, lead to the formation of a bond between them, but at a later approximation of adhesion passed through the sulfur atoms. The tendency of sulfur to form disulfide bonds leads to the formation of an intermedia, with a subsequent migration of hydrogen from the nitrogen atom to carbon and the formation of a compound with an S-S bond.

Keywords: acylation, dithiocarbamates, levoamine, decomposition products, quantum chemical calculations, radical formation, disulfide bonds

Введение

Монозамещенные дитиокарбаматы характеризуются широким спектром химических превращений, что обуславливает широкое применение этих соединений в качестве полупродуктов для синтеза новых серосодержащих производных. Разложение монозамещенных дитиокарбаматов при действии кислых реагентов является одним из удобных методов получения изотиоцианатов [1]. Взаимодействием с хлорпропионовой кислотой монозамещенных дитиокарбаматов получены пропиороданиды. В то же время сообщают [2], что изотиоцианаты на основе простейшего аминспирта очень неустойчивы и в некоторых случаях циклизуются с образованием тиона.

Материалы и методы. В связи с этим нам представилось интересным изучение ацилирования дитиокарбаматов на основе левоамина (1). Образующуюся при взаимодействии левоамина с сероуглеродом в присутствии триэтиламина в среде диоксана триэтиламиную соль левоаминодитиокарбаминовой кислоты (2) подвергали ацилированию хлорангидридами карбоновых кислот. Однако вместо ожидаемых S-ацилзамещенных дитиокарбаматов левоамина (3) были выделены продукты распада, образующихся в ходе реакции ацилпроизводных. Так при взаимодействии с левоаминодитиокарбамата с бензоилхлоридом нами методом колоночной хроматографии был выделен дибензоилдисульфид (4); оставшаяся трудноразделимая темная смесь продуктов при попытке вакуумной перегонке осмолялась.

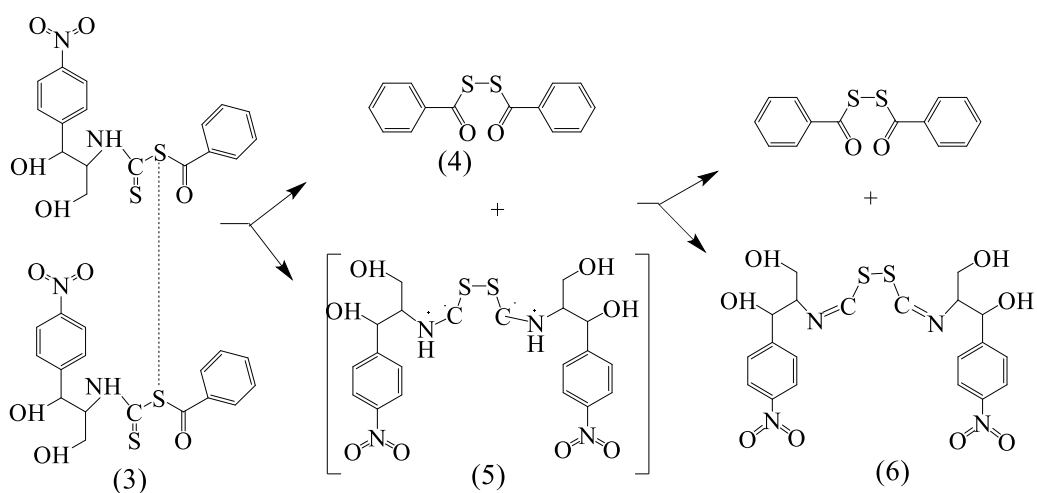


Такое течение процесса (с выделением дибензоилдисульфида) в реакциях данного типа наблюдается крайне редко: обычно происходит гетеролитический разрыв C(S)-S-связи (например, в реакциях образования изотиоцианатов из первичных аминов, либо при образовании циклических продуктов оксазалидинов, тиазолидинов и др.) с выделением побочного продукта – тиобензойной кислоты.

Основная часть.

Строение дибензоилдисульфида (4) указывает на то, что имел место гомолитический разрыв C(S)-S-связи и в процессе участвовало, по крайней мере, две молекулы промежуточно образующегося ацилпроизводного. В реакционной смеси отсутствовали какие-либо окислители, что исключает образование дибензоилдисульфида по механизму окислительной конденсации.

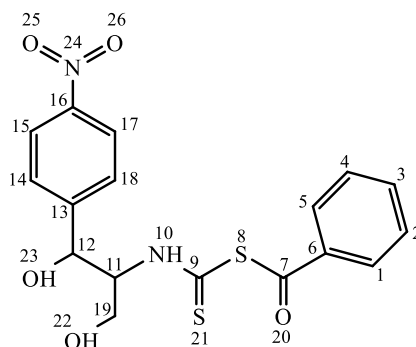
Поэтому нами с целью определения предполагаемого пути реакции с образованием выделенного соединения (4) в результате распада двух исходных молекул ацилпроизводного левоаминодитиокарбамата (3) были построены соответствующие модели и проведены квантовохимические расчеты.



В ходе проведенных исследований определена картина распределения заряда в (3), определены длины связей (табл.1-2). На основании этих данных можно предположить, что при взаимодействии двух молекул (3), исходная система возможен разрыв связи S-C и образование новой связи S-S, что приводит к генерации молекулы (4). Оставшиеся радикалы могут взаимодействовать между собой с образованием интермедиата (5).

В данном интермедиате наблюдается неравнозначное распределение заряда по атомам С и N, атом N имеет избыточный положительный, а атом С отрицательный заряд, вследствие чего возможна миграция атома водорода с N на С. Система таким образом стабилизируется и молекула приобретает вид (б) .

Таблица 1 – Распределение заряда в молекуле 3



№ п/п	Атом	Исходная система	Интермедиат	Конечная система
1	C	-0,0580	-0,0618	-0,0508
2	C	-0,1036	-0,1097	-0,1164
3	C	-0,0763	-0,0696	-0,0762
4	C	-0,1050	-0,1027	-0,1005
5	C	-0,0658	-0,0535	-0,0533
6	C	-0,1983	-0,1527	-0,1452
7	C	0,2429	0,2759	0,2648
8	S	0,0633	-0,0486	-0,0380
9	C	-0,1915	-0,6956	-0,1738
10	N	0,1095	0,4804	-0,1043
11	C	-0,1507	-0,2222	-0,1142
12	C	0,1143	0,1122	0,1251
13	C	-0,0567	-0,0709	-0,0555
14	C	-0,1013	-0,1117	-0,1229
15	C	0,0050	-0,0027	-0,0014
16	C	-0,4119	-0,4029	-0,4041
17	C	0,0072	0,0073	-0,0021
18	C	-0,1215	-0,1190	-0,1096
19	C	0,0598	0,0469	0,0450
20	O	-0,2210	-0,2323	-0,2430
21	S	-0,1353	0,4872	0,0860
22	O	-0,3029	-0,2985	-0,3049
23	O	-0,3046	-0,3074	-0,2959
24	N	1,3214	1,3064	1,3095
25	O	-0,6290	-0,5971	-0,5929
26	O	-0,5971	-0,5961	-0,6024

Для определения энергетического баланса реакционной системы и энергетической устойчивости начальных и конечных продуктов реакции было вычислено значение полной энергии E_{tot} и теплоты образования $\Delta_f H^\circ$. Из полученных данных следует, что энергия

конечных продуктов реакции меньше чем энергия интермедиата и начальных, что свидетельствует в пользу рассмотренной модели реакции.

Таблица 2 – Полная энергия E_{tot} и теплота образования $\Delta_f H^\circ$ начальной и конечной систем

Состояние	Полная энергия (E_{tot}), А.е.	Разница в E_{tot} (ΔE_{tot}), кДж/моль
Исходная система	-324,9340388633	0
Интермедиат	-324,9325331485	-3,95
Конечные продукты	-324,9738003645	-104,39

Результаты. В работе использовался полуэмпирический ограниченный метод Хартри-Фока в параметризации PM3 [3]. Все расчеты проводились в режиме оптимизации всех геометрических параметров с использованием программ: MOPAC 7.0, WINMOPAC 7.21 и PC GAMESS [4].

Теоретически полученное соединение (182) на практике выделить не удалось. В ходе реакции у нас образовывалась смесь различных продуктов. Методом колоночной хроматографии нам удалось выделить лишь дибензоилдисульфид. При попытке вакуумной перегонки оставшаяся смесь осмолялась. Вероятнее всего это происходит вследствие высокой реакционной способности свободных радикалов и наличия в молекуле исходного вещества нескольких реакционных центров, что в итоге приводит к образованию смеси различных продуктов.

Заключение или выводы. Таким образом, в ходе реакции ацилирования дитиокарбаматов, изучаемых нитрофенилсодержащих 1,2-аминоспиртов, нам не удалось выделить целевые продукты реакции – ацилпроизводные дитиокарбаматы. Были выделены продукты их распада: дибензоилдисульфид и фуранкарбоновая кислота, оставшаяся часть представляла собой неразделимую смолообразную массу.

Строение выделенного дибензоилдисульфида было доказано ИК-спектроскопией и методом рентгеноструктурного анализа

Список литературы

1. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods // J. Comp. Chem. 1989, vol.10, №2, p.209-220.
2. M.W.Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki PC GAMESS // J. Comput. Chem., 11, 1347 (1993)
3. Сенов П. Л. Курс фармацевтической химии. М.: Медицина, 1952, 443с.
4. Грапов А. Ф., Мельников Н.Н. Фосфорорганические фунгициды // Успехи химии, 1973, Т. 42, С. 1681.