

УДК 541:547.791

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИИОДИДА
1,3-БИС(2-ОКСОПРОПИЛ)-3H-1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛИЯ
В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА 1-ИОДПРОПАН-2-ОНОМ

В.А. Шагун, И.А. Дорофеев, Л.Г. Шагун

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
E-mail: shagun@irioch.irk.ru

Статья поступила 13 июля 2012 г.

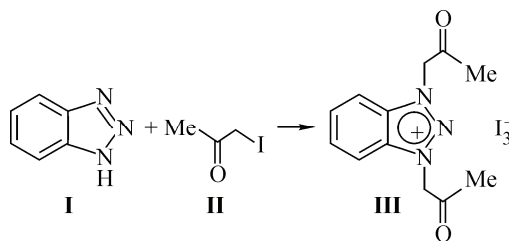
С доработки — 13 ноября 2012 г.

В рамках методов DFT (B3LYP) проведено исследование потенциальной поверхности взаимодействия 1-иодпропан-2-она с 1,2,3-бензотриазолом, приводящего к образованию трииодида 1,3-бис(2-оксопропил)-3H-1,2,3-бензотриазолия. Предложен механизм, включающий четыре стадии: N1-алкилирование 1,2,3-бензотриазола, элиминирование молекулярного иода в процессе частичного восстановления 1-иодпропан-2-она иодоводородом, формирование структуры трииодида и образование 1,3-бис(2-оксопропил)-3H-1,2,3-бензотриазолия. Получены термодинамические и кинетические параметры этих стадий.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, ионная жидкость, механизм реакции, алкилирование, 1,2,3-бензотриазол, 1-иодпропан-2-он.

Ионные жидкости представляют собой системы с высокой электропроводностью и электрохимической устойчивостью, что позволяет использовать их в качестве высокополярных растворителей и катализаторов в препаративной химии, материалов для изготовления твердотельных батарей и аккумуляторов, жидких зеркал, специальных телескопов и т.д. [1, 2].

Основные способы получения ионных жидкостей основаны на прямом алкилировании аминов алкилгалогенидами [3—5]. Систематическое исследование А. Катрицким с сотр. реакции алкилирования 1,2,3-бензотриазола α -хлор-, бромкетонами алифатического и ароматического рядов показало склонность бензотриазола образовывать исключительно продукты N1-алкилирования одной изомерной формы [6]. В работе [7], выполненной с участием некоторых авторов данной статьи, впервые обнаружено, что 1-иодпропан-2-он **II** обладает более высокой алкилирующей способностью, чем его хлор- и бромпроизводные аналоги, поскольку при взаимодействии с 1,2,3-бензотриазолом **I** в отсутствие катализатора и растворителя происходит алкилирование и кватернизация органического основания **I** в одну препаративную стадию, что приводит к трииодиду 1,3-бис(2-оксопропил)-3H-1,2,3-бензотриазолия **III** с выходом 67 % —



новой электропроводящей ионной жидкости (густое темно-красное масло, электропроводность $0,1 \text{ N}$ раствора в ТГФ $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$).

Для выявления основных закономерностей протекания реакции и возможного прогнозирования синтеза новых типов ионных жидкостей на основе алкилирования азолов α -иодкетонами проведен квантово-химический анализ градиентных каналов образования трииодида 1,3-бис(2-оксопропил)-3*H*-1,2,3-бензотриазолия.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Исследование потенциальной поверхности взаимодействия 1,2,3-бензотриазола с 1-иодпропан-2-оном проведено с использованием метода DFT (B3LYP) [8]. Учитывая участие тяжелого элемента в исследуемых молекулярных системах, в расчетах использовали псевдопотенциал SDD. Все расчеты выполнены в рамках программного комплекса GAUSSIAN-09 [9]. Стационарные точки идентифицированы анализом матрицы Гессе. Поиск и локализацию переходных состояний (TS) проводили методом синхронного транзита QST [10]. Анализ частот колебаний в седловой точке и соответствие критических точек градиентной линии, их соединяющей, проведен методом внутренней координаты реакции (IRC). Все расчеты выполнены для газовой фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЯМР-мониторинг процесса алкилирования [7] свидетельствует, что первоначальным интермедиатом реакции является N1-замещенный бензотриазол. Выделившийся иодоводород частично восстанавливает исходный иодкетон (II) с выделением элементного иода. Последний способствует формированию трииодид-аниона, инициируя образование карбкатиона кетона. Согласно результатам ЯМР-мониторинга проведено исследование потенциальных поверхностей четырех вероятных стадий образования трииодида 1,3-бис(2-оксопропил)-3*H*-1,2,3-бензотриазолия: образование N1-замещенного бензотриазола (IV) в результате бимолекулярного взаимодействия 1-иодпропан-2-она с 1,2,3-бензотриазолом; восстановление 1-иодпропан-2-она иодоводородом с образованием молекулярного иода; формирование структуры трииодида в процессе взаимодействия молекулярного иода с иодкетоном; образование трииодида 1,3-бис(2-оксопропил)-3*H*-1,2,3-бензотриазолия.

Формирование предреакционного бимолекулярного состояния первой стадии реакции (взаимодействие соединений I и II) приводит к стабилизации молекулярной системы на 3,1 ккал/моль (энергию стабилизации оценивали как разность полной энергии молекулярной системы и полных энергий образующих ее молекул в оптимальном состоянии). Образование N1-замещенного бензотриазола (в молекулярной системе I—II) протекает через четырехцентровое переходное состояние TS1 (рис. 1). Полный тепловой эффект этой стадии реакции составляет $-3,1$ ккал/моль, а активационный барьер имеет значение 45,1 ккал/моль (рис. 2).

Вторая стадия включает частичное восстановление исходного иодкетона II до ацетона V выделившимся в процессе N1-алкилирования иодоводородом и сопровождается элиминирова-

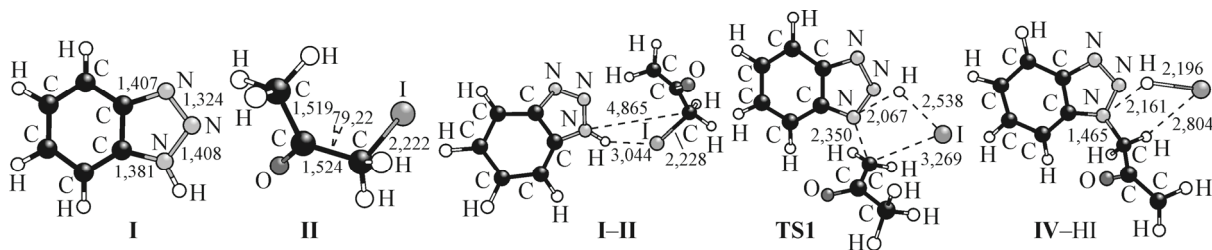


Рис. 1. Основные геометрические характеристики исходных соединений I и II, бимолекулярных систем I—II и IV—II и переходного состояния TS1, их соединяющего, по данным B3LYP/SDD.

Расстояния даны в ангстремах, углы — град.

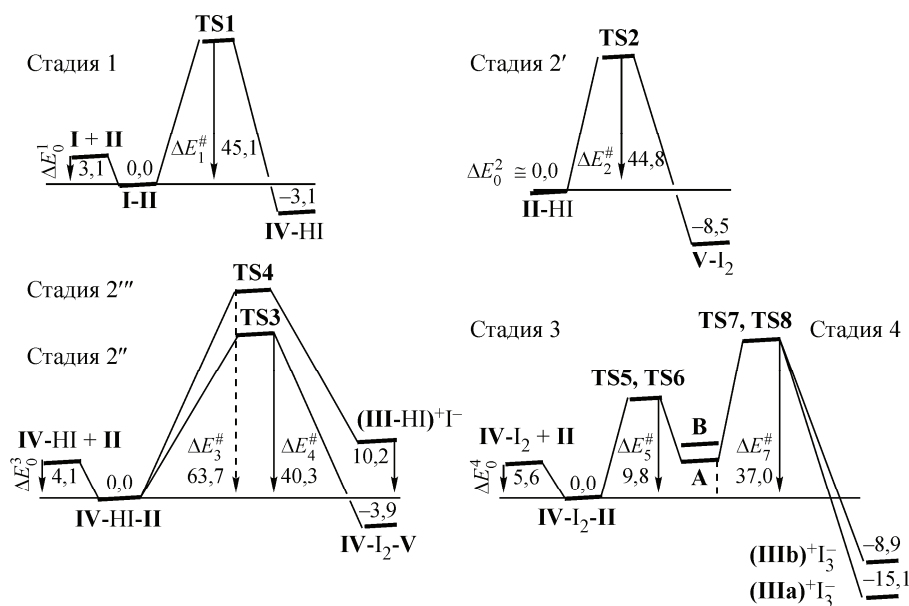
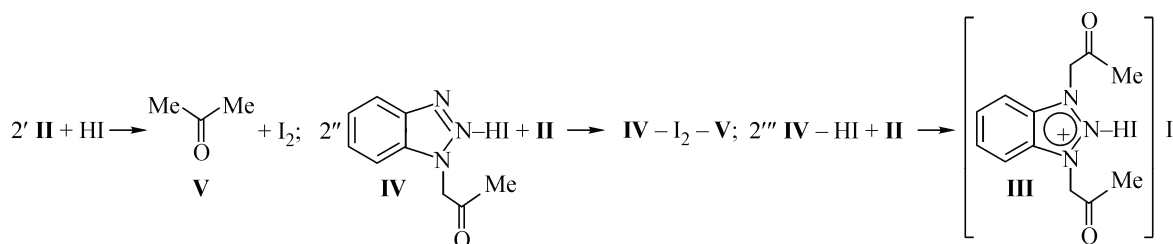


Рис. 2. Схематическое представление энергетического профиля элементарных стадий реакции образования трииодида 1,3-бис(2-оксипропил)-3*H*-1,2,3-бензотриазолиевых структур по данным B3LYP/SDD. Цифры — ккал/моль

нием элементарного иода. Анализ градиентных каналов второй стадии проведен в двух вариантах. Восстановление иодкетона в результате прямого взаимодействия соединения II с иодистым водородом (см. схему, канал 2') и, учитывая высокую термодинамическую стабильность аддукта IV—HI (≈ 8 ккал/моль, см. таблицу), рассмотрен процесс восстановления иодкетона за счет взаимодействия II с аддуктом IV—HI (см. схему, канал 2''). Кроме того, рассмотрен альтернативный канал реакции с потенциально возможным образованием ионной пары (III—HI)⁺I⁻ (см. схему, канал 2''').



Схема

Активационный барьер TS2 и тепловой эффект термодинамически контролируемой реакции обмена (см. схему, канал 2') имеют значения соответственно 44,8 и $-8,5$ ккал/моль (см. рис. 2). Этот канал, вероятно, является минорным в процессе восстановления иодкетона, так как предреакционное бимолекулярное состояние (II—HI) не является связанным комплексом ($\Delta E_0^2 \approx 0,0$ ккал/моль) (см. таблицу). Взаимодействие иодкетона с аддуктом IV—HI (см. схему, канал 2''), в отличие от его взаимодействия с HI, приводит к стабилизации молекулярной системы ($\Delta E_0^3 = 4,1$ ккал/моль) (см. рис. 2).

Восстановление иодкетона в молекулярной системе IV—HI—II является экзотермическим процессом, который протекает в одну стадию через переходное состояние TS3 (рис. 3) с преодолением активационного барьера в 40,3 ккал/моль. Полученный барьер на 4,8 ккал/моль ниже барьера TS1, что, вероятно, может свидетельствовать в пользу не последовательного, а па-

Полная энергия (E_{tot} , ат. ед.)* и мнимая или наименьшая гармоническая частота ($i\omega/\omega_1$, cm^{-1})

Структура	$-E_{\text{tot}}$	$i\omega/\omega_1$	Структура	$-E_{\text{tot}}$	$i\omega/\omega_1$	Структура	$-E_{\text{tot}}$	$i\omega/\omega_1$
I	395,68420	221	I₂	22,83374	185	TS5	814,24234	$i279$
II	203,86253	71	IV—HI—II	803,42570	10	TS6	814,24202	$i258$
I—II	599,55164	12	TS3	803,36148	$i542$	A	814,25203	5
TS1	599,47976	$i335$	TS4	803,32419	$i479$	B	814,24999	4
IV—HI	599,55661	25	IV—I₂—V	803,43200	4	I₃⁻	34,41073	47
IV	587,53935	35	(III—HI)⁺I⁻	803,40942	9	TS7	814,19815	$i579$
HI	12,00379	2180	IV—I₂	610,38690	16	TS8	814,19937	$i361$
II—HI	215,86618	4	V	193,04586	84	IIIa	814,28202	11
TS2	215,79481	$i750$	IV—I₂—II	814,25796	8	IIIb	814,27217	19
V—I₂	215,87967	10						

* С учетом энергии нулевых гармонических колебаний, 1 ат. ед. = 627,506 ккал/моль.

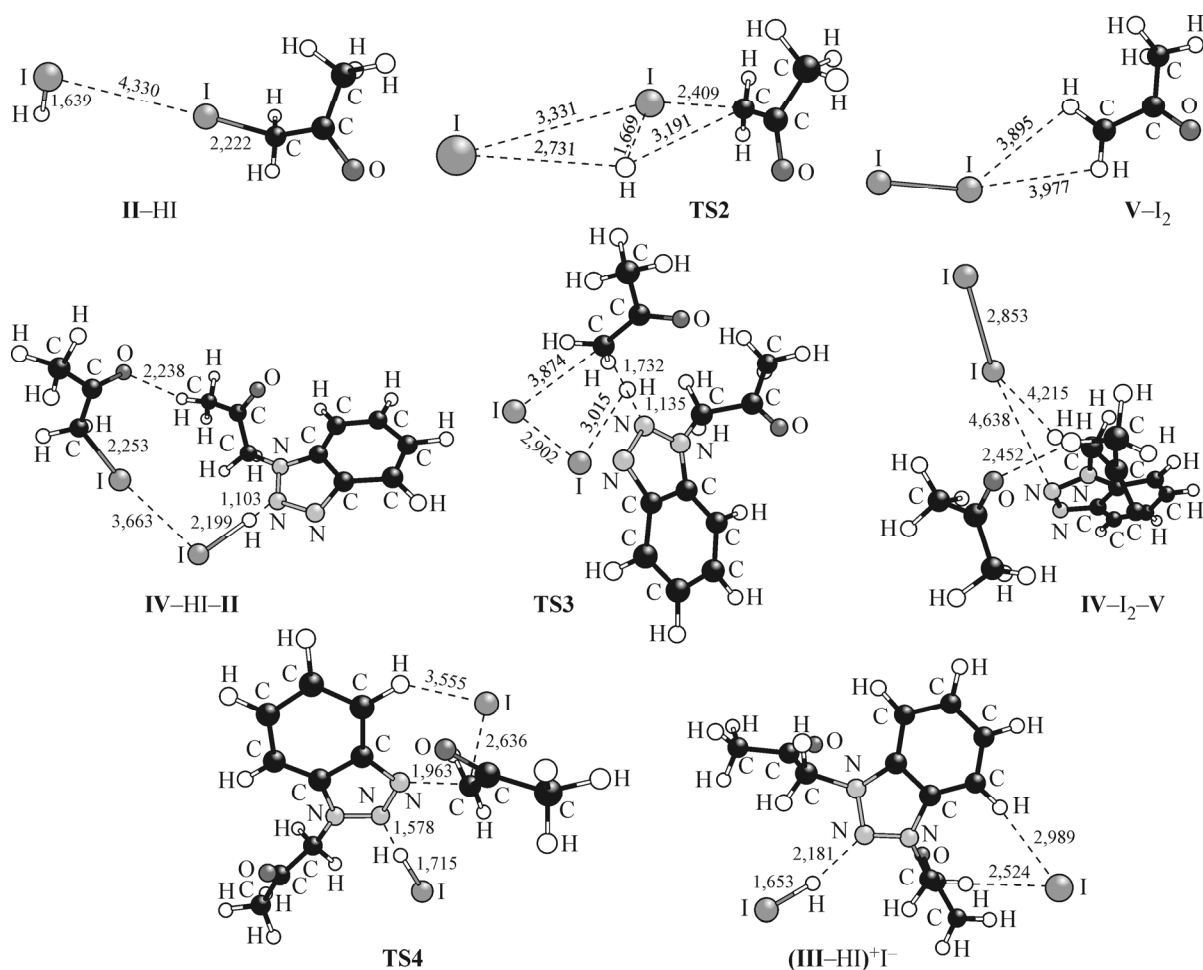


Рис. 3. Молекулярные структуры и основные геометрические характеристики исходных молекулярных систем II—HI, IV—HI—II, продуктов V—I₂, IV—I₂—V, (III—HI)⁺I₂ и переходных состояний TS1-3, их соединяющих, по данным B3LYP/SDD.

Расстояния даны в ангстремах

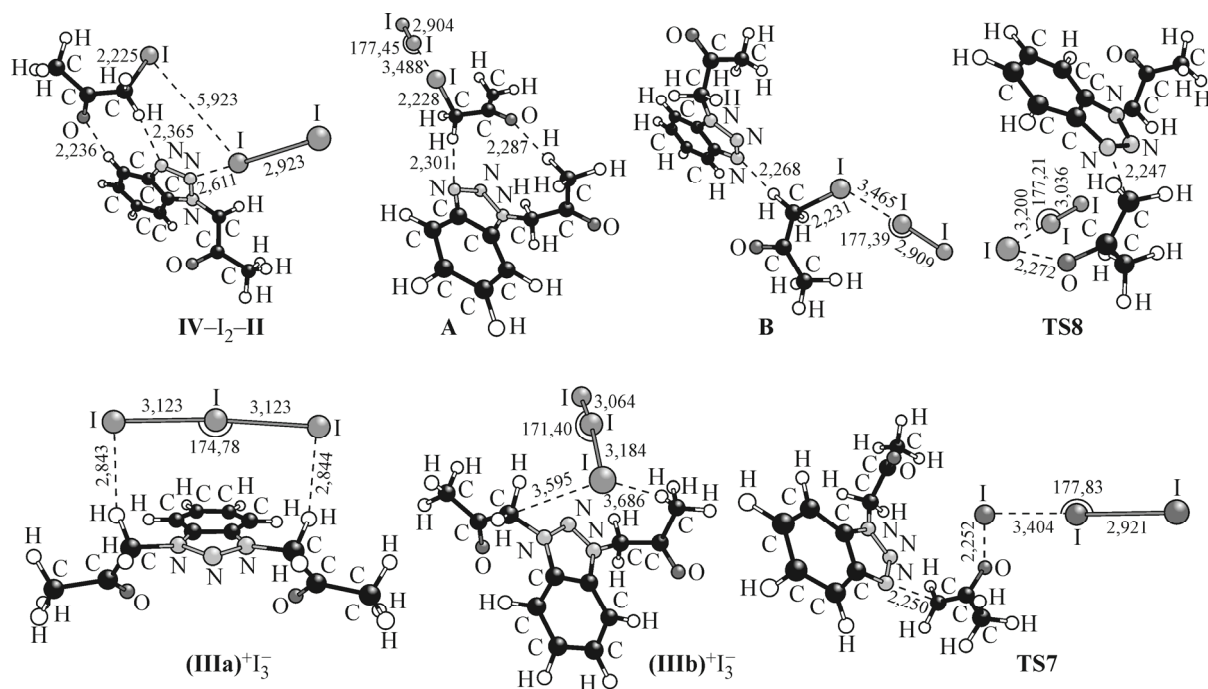


Рис. 4. Молекулярные структуры и основные геометрические характеристики молекулярной системы $IV-I_2-II$, интермедиатов **A** и **B**, переходных состояний **TS7** и **TS8** и продуктов реакции $(IIIa)^+I_3^-$, $(IIIb)^+I_3^-$ по данным B3LYP/SDD.

Расстояния даны в ангстремах, углы — град.

параллельного протекания реакционных стадий образования N1-замещенного бензотриазола и восстановления иодкетона. Образование ионной пары $(III-HI)^+I^-$ (см. схему, канал 2'''), как показали расчеты, является эндотермическим процессом.

Тепловой эффект реакции составляет 10,2 ккал/моль, а активационный барьер **TS4** (см. рис. 2) превышает барьер канала восстановления иодкетона **TS3** на 23,4 ккал/моль. Полученные данные указывают на низкую вероятность практической реализации канала 2''' (см. схему). В молекулярной системе $IV-I_2-V$ молекула ацетона не связана с аддуктом $IV-I_2$ (см. таблицу) и может быть вытеснена следующей молекулой иодкетона. Взаимодействие аддукта $V-I_2$ с иодкетонном приводит к стабилизации системы $IV-I_2-II$ на 5,6 ккал/моль (см. рис. 2, таблицу).

Оптимальный канал образования соединения **III** в молекулярной системе $IV-I_2-II$ (см. рис. 2 и 4) протекает в две стадии. На первой стадии происходит формирование триоидидовой структуры с характерной для триоидид-анионов линейной конфигурацией. Образующийся интермедиат способен стабилизироваться в двух стационарных состояниях. Первое состояние с *цис*-ориентированными кетонными фрагментами относительно гетероцикла (интермедиат **A**, см. рис. 4) локализовано в потенциальной яме глубиной 6,1 ккал/моль. Второе с *транс*-ориентированными кетонными фрагментами (интермедиат **B**, см. рис. 4) менее устойчиво. Глубина его потенциальной ямы составляет 5,0 ккал/моль (см. таблицу). Активационные барьеры образования интермедиатов **A** и **B** различаются незначительно и имеют значения 9,8 и 10,0 ккал/моль соответственно.

Отклонение от линейного расположения атомов иода в триоидидовом фрагменте интермедиатов **A** и **B** не превышает 3° (см. рис. 4). На следующей стадии в результате взаимодействия карбокатионного центра кетона с атомом азота бензотриазола происходит формирование новой связи C—N. Активационный барьер этой стадии в интермедиатах **A** и **B** имеет значение 33,2 и 32,8 ккал/моль соответственно. Невысокое различие в барьерах **TS7** и **TS8** указывает на кине-

тическую равновероятность образования в реакционной среде соединения **III** как с *цис*-, так и с *транс*-ориентированными метилкетонными группами. В то же время полный тепловой эффект реакций $\mathbf{A} \rightarrow (\mathbf{IIIa})^+ \cdot \text{I}_3^-$ и $\mathbf{B} \rightarrow (\mathbf{IIIb})^+ \cdot \text{I}_3^-$ составляет $-15,1$ и $-8,9$ ккал/моль соответственно, что указывает на термодинамический контроль протекания реакции с преимущественным выходом симметричного продукта **IIIa**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jain N., Kumar A., Chauhan S., Chauhan S.M.S. // Tetrahedron. – 2005. – **61**. – P. 1015.
2. Hajipour A.R., Rafiee F. // J. Iran. Chem. Soc. – 2009. – **6**, № 4. – P. 647.
3. Cravotto G., Gaudino E.C., Boffa L., Estager J., Bonrath W. // Molecules. – 2008. – **13**. – P. 149.
4. Varma R.S., Namboodiri V.V. // Pure Appl. Chem. – 2001. – **73**, N 8. – P. 1309.
5. Katritzky A.R., Kuzmerkiewicz W., Greenhill J. // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1991. – **110**. – P. 369.
6. Katritzky A., Wu J. // Synthesis. – 1994. – P. 597.
7. Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Токарева И.А., Ларина Л.И., Воронков М.Г. // Журн. орган. химии. – 2012. – **48**, № 12. – С. 1590.
8. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648.
9. 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. Jr., Peralta 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, 2009.
10. Peng C., Schlegel H.B. // Israel J. Chem. – 1993. – **33**. – P. 449.