

соединений может привести к пониманию механизмов действия полифункциональных антиоксидантов — ингибиторов радикально-цепных превращений, протекающих в биологических системах с участием супероксид-аниона, а также послужить информативной базой для создания антиоксидантов с управляемыми свойствами по отношению к активным формам кислорода.

### Литература

1. Афанасьев И.Б. // Успехи химии. — 1986. — Т. 48. — № 6. — С. 977.
2. Frimer A.A., Strul G., Gottlieb H.E. // J. Org. Chem. — 1995. — № 60. — С. 4521.
3. M.P.Bradshaw, V.Cheyner, G.R.Scollary, P.D.Prenzler // J. Agric. Food Chem. — 2003. — Vol. 51. — P. 4126–4132.
4. Peyrat-Maillard M. N., Cuvelier M. E., Berset C. // J. Am. Oil Chem. Soc. — 2003. — Vol. 80, №. 10. — P. 1007–1012.
5. Ефимова И.В., Помещенко А.И., Опейда И.О. // Журнал общ. химии. — 2004. — Т. 74, вып.7. — С. 1100–1104.
6. Опейда И.А., Помещенко А.И., Ефимова И.В. // Журнал физ. химии. — 2004. — Т. 78, № 11. — С. 1976–1979.
7. Опейда И.А., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн. — 1970. — Т. 36. — С. 1040.
8. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals. Elsevier Science, 2003. — 608 p.
9. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. — М.: Мир, 1986. — 363 с.
10. Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖОХ. — 2000. — Т. 70, вып. 2. — С. 286–290.
11. Ефимова И.В., Помещенко А.И., Опейда И.О. // ЖОХ. — 2004. — Т. 74, вып. 7. — С. 1100–1104.
12. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
13. Бурлакова Е.Б., Крашаков С.А., Храпова Н.Г. // Хим. физика. — 1995. — Т. 14, № 10. — С. 151–182.
14. Захарова Н.А., Богданов Т.Н., Запрометов М.Н. и др. // Журн. общ. химии. — 1972. — Т. 42. — С. 1414–1420.
15. Kulisic T., Dragovic-Uzelac V., Milos M. // Food Technol. Biotechnol. — 2006. — V. 44, № 4. — P. 485–492.
16. Kahkonen M.P., Horia A.I., Vuorela H.J. et al. // J. Agric. Food Chem. — 1999. — № 47. — P. 3954–3962.

© Помещенко А.И., Ефимова И.В., Опейда И.А., 2011

Надійшла до редколегії 27.12.2010

УДК 547.56:547.233:541.127/128

**С.Н. Лящук, Т.Ф. Дорошенко** (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

### О СТРУКТУРЕ КОМПЛЕКСОВ ТИОАЛЬДЕГИД- И ТИОКЕТОНДИОКСИДОВ С ПИРИДИНОМ

*Результаты квантово-химических расчетов строения комплексов пиридина с тиаальдегид- и тиокетондиоксидами ab initio методами с применением различных базисов и учетом электронной корреляции указывают на возможность существования двух типов реакционноспособных аддуктов, образующихся при атаке пиридина, соответственно, на атом серы и  $\alpha$ -углерод-ный атом и объясняют различия в стабильности и поведении этих систем в условиях эксперимента.*

*Ключевые слова: тиоальдегиддиоксиды, тиокетондиоксиды, пиридин, комплексы, квантово-химический расчет.*

### Введение

Тиоальдегид- и тиокетондиоксиды (сульфены) — молекулы общей формулы  $RR'C=SO_2$  — являются интересным классом очень реакционноспособных серусодержащих соединений [1–4], которые можно рассматривать как аналоги кетенов. Наиболее известными являются реакции сульфенов с электронообогащенными олефинами, в результате чего образуются циклические аддукты, а также очень быстрые реакции присоединения нуклеофилов к сульфеновой  $C=S$  связи, которые приводят к производным алкансульфокислот. К настоящему времени существует только одна работа [5], посвященная определению скорости реакции сульфенов с нуклеофилами. В ней исследованы фотохимические превращения бис-фенилсульфонилдiazометана  $(PhSO_2)_2CN_2$  при лазерном флэш-фотолизе, который приводил к деазотированию и количественному образованию фенил(фенилсульфонил)сульфена  $PhSO_2-C(Ph)=SO_2$ , который затем давал комплексы с азинами.

Когда реагирующий с сульфеном нуклеофил не имеет подвижного водородного атома, как, например, пиридин, отрыв протона с образованием устойчивого производного сульфокислоты невозможен. В этом случае образуются весьма реакционноспособные аддукты с биполярной структурой — цвиттерионы [1, 2, 4]. В отличие от комплекса пиридин- $SO_3$ , который является хорошо известным и достаточно стабильным соединением, сведения об аддуктах пиридин-сульфен крайне ограничены. Так, в работе [6] сообщалось об образовании стабильного аддукта перфторозамещенного сульфена  $F_3CCF=SO_2$  с пиридином. Известны аддукты сульфенов, имеющих электроноакцепторные заместители, с более сильными, чем пиридин, основаниями — триметиламином и хинуклидином [7–9]. Результаты рентгеноструктурного анализа указывают на наличие S-N связи в таких аддуктах [8, 9]. В работе [5] отмечалось, что сульфен  $PhSO_2-C(Ph)=SO_2$  реагирует с пиридином очень быстро, образуя при этом окрашенный комплекс. Теоретические исследования показали [4, 10, 11], что стабильность сульфенов и природа аддуктов сульфен-амин может сильно зависеть от строения компонентов и требует дальнейшего исследования.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании методами *ab initio* с учетом эффекта электронной корреляции строения ряда комплексов сульфенов с пиридином, установлении их стабильности и структурных отличий.

### Результаты и обсуждение

Взаимодействие между пиридином и сульфенами может происходить по двум направлениям (схема 1). Нуклеофильная атака пиридина на атом серы сульфена должна приводить к образованию аддукта (1) (S-аддукта), в то время, как нуклеофильная атака пиридина на атом углерода - к образованию аддукта-цвиттериона (2) (C-аддукта).

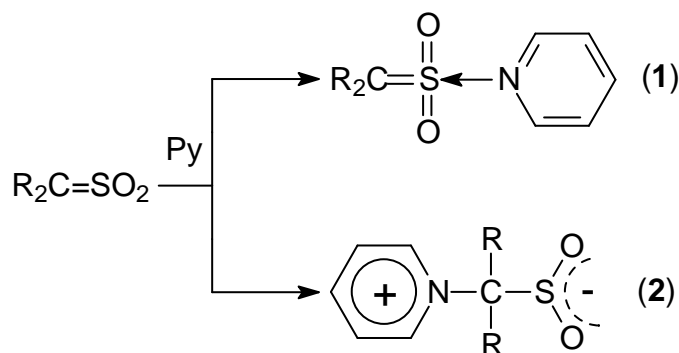
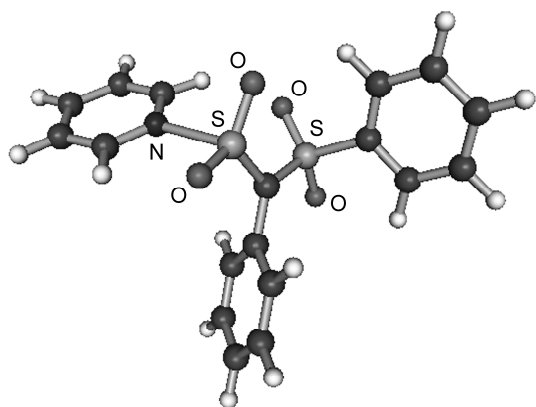


Схема 1

Для того, чтобы решить вопрос о применимости и надежности различных квантово-химических расчетных схем для изучения структуры комплексов (1) и (2), в качестве контрольного был проведен расчет комплекса пиридин-SO<sub>3</sub> (3), структура которого в газовой фазе определена экспериментально [12]. В работе [12] показано также, что длина связи S-N в аддукте (3), равная 1,915 Å, удовлетворительно воспроизводится при расчетах с использованием аппарата теории возмущений Меллера-Плессита второго порядка (MP2) и базиса aug-cc-pVTZ. Для проверки возможности учета электронной корреляции при расчетах геометрии комплексов сульфена с использованием вместо теории MP2 формализма теории функционала плотности (DFT), что значительно упрощает расчеты, были проведены полные оптимизации геометрий комплексов (3), CH<sub>2</sub>=SO<sub>2</sub>-пиридин (4) и PhSO<sub>2</sub>-C(Ph)=SO<sub>2</sub>-пиридин (5) (соответствующих S-аддуктов) с использованием пакета программ Gaussian 03, Rev. C.01 [13], результаты которых представлены в таблице 1 и на рисунке 1.



**Рис.1.** Структура аддукта PhSO<sub>2</sub>-C(Ph)=SO<sub>2</sub>-пиридин (5), рассчитанная методом MP2/6-31G(d)

Судя по величине длины связи S-N комплекс (3) значительно более прочный, чем (4). Комплекс (5) в этом отношении занимает промежуточное место. В то время как длины связей в комплексах (3) и (5) хорошо описываются с применением теории Хартри-Фока, для комплекса (4), очевидно, такой подход неприменим. Из методов DFT наилучшие результаты дает применение BHandHLYP, в то время как использование B3LYP дает слишком завышенное

значение длины связи S-N. Результаты, представленные в таблице 1, свидетельствуют, что метод BHandHLYP/6-31G(d) дает сопоставимые результаты как с экспериментальными величинами длины связи S-N, так и с результатами расчета методом BHandHLYP/cc-pVTZ и может быть использован для расчетов более сложных систем. В комплексе (5) связь S-N лишь немного длиннее, чем в комплексе (3) и заметно короче, чем в комплексе (4). Таким образом, что введение электронно-акцепторных заместителей в молекулу сульфена приводит к существенному «упрочнению» его комплекса с пиридином.

**Таблиця 1.** Длина связи S-N в комплексах (3)–(5),  
рассчитанная различными методами

Метод	Длина связи S-N, Å		
	(3)	(4)	(5)
RHF/6-31G(d)	1,903	2,726	1,952
MP2/6-31G(d)	2,012	2,437	2,158
MP2/cc-pVTZ	1,980	2,293	-
MP2/aug-cc-pVTZ	1,961 [12]	-	-
B3LYP/6-31G(d)	2,032	2,492	2,230
B3LYP/cc-pVTZ	2,043	2,538	-
B3PW91/6-31G(d)	1,988	2,410	2,134
B3PW91/cc-pVTZ	1,979	2,414	-
BHandHLYP/6-31G(d)	1,932	2,454	2,045
BHandHLYP/cc-pVTZ	1,922	2,490	-
BHandHLYP/6-31G(d), PCM (CH <sub>3</sub> CN)	-	2,168	-
Эксперимент [12]	1,915		

Такой вывод подтверждают примеры успешных препаративных синтезов нескольких стабильных комплексов сульфенов с третичными аминами [6–9]. Переход из газовой фазы в раствор (модель PCM, растворитель — ацетонитрил) приводит к значительному сокращению длины связи S-N и также делает связь между сульфенами и пиридином прочнее.

Однако возможен и альтернативный маршрут реакции, включающий атаку пиридина на углеродный атом сульфена, в результате чего образуется комплекс-цвиттерион (2) (C-аддукт). В таблице 2 представлены результаты расчетов различными методами длины связи C-S для двух комплексов такого типа: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(+)-CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>(-) (6) и C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(+)-CPh(SO<sub>2</sub>Ph)SO<sub>2</sub>(-) (7).

**Таблиця 2.** Длина связи C-S в цвиттерионах (6) и (7),  
рассчитанная различными методами

Метод	Длина связи C-S, Å	
	(6)	(7)
RHF/6-31G(d)	1,885	2,112
MP2/6-31G(d)	2,064	2,458
MP2/cc-pVTZ	2,157	-
B3LYP/6-31G(d)	2,048	2,390
B3LYP/cc-pVTZ	2,072	-
BHandHLYP/6-31G(d)	1,943	2,212
BHandHLYP/cc-pVTZ	1,959	-
BHandHLYP/6-31G(d), PCM (CH <sub>3</sub> CN)	1,895	-

Для сравнения была также рассчитана геометрия цвиттериона (6) с применением метода MP2 в базисах 6-31G(d) и cc-pVTZ (рисунок 2).

Сравнение результатов, полученных различными методами по оптимизации геометрии цвиттериона (6) показывает, что при использовании теории Хартри-Фока длина связи C-S получается заниженной. Из методов DFT применение B3LYP приводит к хорошему результату. В целом, результаты свидетельствуют, что длина связи C-S существенно увеличивается при

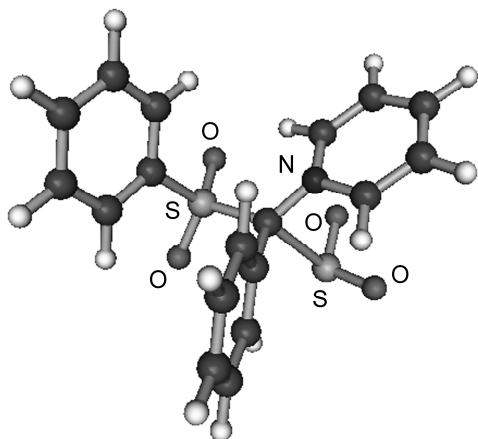


Рис.2. Структура аддукта  $C_5H_5N(+)-CPh(SO_2Ph)SO_2(-)$  (7), рассчитанная методом MP2/6-31G(d)

переходе от соединения (6) к цвиттериону (7), что должно заметно уменьшать его стабильность. Расчеты подтверждают предположение, что сульфены могут образовывать два вида аддуктов с пиридином. Один из них является комплексом льюисовской кислоты и основания типа (3), возникающим при нуклеофильной атаке пиридина на очень электрофильный атом серы сульфена. Присутствие электроноакцепторного заместителя у углеродного атома сульфена усиливает электрофильность атома серы и приводит к возрастанию прочности связи с пиридином. Другой тип аддукта может формально быть описан как цвиттерион, образующийся при атаке пиридина на углеродный атом сульфена. Существование подобных полярных аддуктов с сильным разделением зарядов термодинамически более выгодно в жидкой фазе, чем в газовой, благодаря наличию сольватации.

Поверхности потенциальной энергии реакций между сульфенами  $CH_2=SO_2$  (8) и  $PhSO_2-C(Ph)=SO_2$  (9) и пиридином были изучены в рамках теорий MP2 и DFT. В последнем случае использовались методы B3LYP и BHandHLYP с базисами 6-31G(d) и cc-pVTZ для системы Py+(8) и базисом 6-31G(d) для системы Py+(9). Соответствующие энтальпии активации и энтальпии реакции исследованных реакций сульфенов с пиридином приведены в таблице 3.

Таблица 3. Энтальпии активации ( $\Delta H^\ddagger$ ) и энтальпии реакции ( $\Delta H$ ) реакций сульфенов с пиридином, в кДж/моль

Метод	Система	$\Delta H^\ddagger$ , C-аддукт	$\Delta H$ , C-аддукт	$\Delta H$ , S-аддукт
MP2/cc-pVTZ	Py+(8)	66,2	-103,1	-40,6
B3LYP/6-31G(d)	Py+(8)	38,1	-116,9	-28,9
B3LYP/cc-pVTZ	Py+(8)	59,1	-91,3	-20,5
BHandHLYP/6-31G(d)	Py+(8)	52,8	-116,9	-33,9
BHandHLYP/cc-pVTZ	Py+(8)	77,9	-86,3	-24,3
B3LYP/6-31G(d)	Py+(9)	56,6	-98,9	-51,9
BHandHLYP/6-31G(d)	Py+(9)	68,7	-97,6	-65,8

Характерным отличием при образовании комплексов в системе Py+(8) при атаке пиридином по атому серы и атому углерода сульфена является то, что в последнем случае реакция является значительно более экзотермической (на 62–88 кДж/моль по оценкам различными методами), хотя в первом случае образование комплекса происходит без энергетического барьера. В случае системы Py+(9) ситуация сохраняется — образование C-аддукта более энергетически выгодно, хотя различие в энтальпиях реакций комплексов меньше.

Отметим, что во всех случаях образование C-аддуктов требует преодоления энергетического барьера ~38–76 кДж/моль, при этом не

наблюдается заметного изменения величины  $\Delta H^\ddagger$  при переходе от системы Ру+(8) к Ру+(9).

Кроме того, в С-аддуктах (6) и (7) наблюдается существенное увеличение длины связи C-S (2,42 Å для аддукта (7) (метод MP2/6-31G(d)) по сравнению с соответствующими S-аддуктами (4) и (5) и несвязанными с пиридином сульфенами (8) и (9). При увеличении температуры и полярности среды это может приводить к обратимому отщеплению диоксида серы (схема 2).

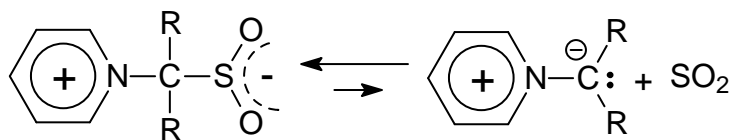


Схема 2

Этой реакции должно способствовать также увеличение стерического объема заместителей R, что дополнительно ослабляет связь C-S. В литературе приведен ряд примеров [1, 14, 15], подтверждающих общую тенденцию уменьшения стабильности соединений с группой  $-SO_2^-$ , связанной с углеродным атомом, при увеличении числа и объема заместителей у последнего.

### Выводы

1. Сульфены могут образовывать два вида комплексов с пиридином, возникающие при атаке пиридина на атомы серы и углерода сульфеновой C=S связи (S- и C-аддукты).
2. Для корректного описания структуры комплексов сульфенов с пиридином в рамках неэмпирических расчетов необходим учет электронной корреляции и применение расширенных базисов. Наилучшие результаты дает применение методов BHandHLYP/cc-pVTZ и BHandHLYP/6-31G(d).
3. S-Аддукты образуются в условиях реакции с кинетическим контролем, в отличие от C-аддуктов, однако последние являются более термодинамически выгодными.
4. Введение электроно-донорных заместителей в молекулу сульфена приводит к увеличению стабильности его комплексов с пиридином.

### Литература

1. Opitz G. Sulfine und sulfene – die S-oxide und S,S-dioxide der thioaldehyde und thioketone [Text] / G. Opitz // *Angew. Chem.* — 1967. — Vol. 79, № 4. — P. 161–177.
2. King J. F. The return of sulfenes [Text] / J. F. King // *Acc. Chem. Res.* — 1975. — Vol. , № 1. — P. 10–17.
3. Lyashchuk S. N. Sulfene mechanism in pyridine-catalysed reaction of alkanesulfonyl halides with phenols [Text] / S. N. Lyashchuk, Yu. G. Skrypnik, V. P. Besrodnyi // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* — 1993. — № 6. — P. 1153–1159.
4. Лящук С. Н. О структуре аддуктов сульфенов с третичными аминами [Текст] / С. Н. Лящук // *Вопросы химии и химической технологии.* — 2008. — № 2. — С. 25–30.
5. Ortica F. Laser flash photolysis of diphenylsulfonyldiazomethane: detection of the sulfene and a sulfene-pyridine ylide [Text] / F. Ortica [et. all] // *Org. Lett.* — 2000. — Vol. 23, N 2. — P. 3591–3594.
6. Сокольский Г. А. Реакционная способность производных  $\alpha$ -гидротетрафторэтансульфоокислот [Текст] / Г. А. Сокольский, Л. И. Рагулин, И. Л. Кнунянц // *Докл. АН СССР.* — 1971. — Т. 196, № 1. — С.124–127.
7. Opitz G. Isolierung eines sulfens als trimethylamin-adduct [Text] / G. Opitz, D. Bucher // *Tetrahedron Lett.* — 1966. — Vol. 7, № 43. — P. 5263–5267.

8. Hartwig U. Synthese und struktur eines aminstabilisierten sulfens,  $\text{RHC}=\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$  [Text] / U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, J. Waldi // Z. Naturforsch. — 1988. — Vol. B43, № 3. — С. 271–274.
9. Hartwig U. Bis-(trifluormethyl)-sulfen  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}_2$  als addukt isoliert [Text] / U. Hartwig, H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer // Angew. Chem. — 1989. — Vol. 101, № 2. — С. 224–225.
10. Bucher G. Sulfene-pyridine adducts: Lewis acid/base complexes, ylides, pyridinium sulfinate zwitterions, or carbene ylide/ $\text{SO}_2$  complexes? [Text] / G. Bucher // Eur. J. Org. Chem. — 2003. — № 19. — P. 3868–3874.
11. Tahmassebi D. Substituent effects on the stability of sulfenes [Text] / D. Tahmassebi // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem. — 2006. — Vol. 181, № 12. — P. 2745–2755.
12. Hunt S. W. Molecular and Electronic Structure of  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{SO}_3$ : Correlation of Ground State Physical Properties with Orbital Energy Gaps in Partially Bound Lewis Acid–Base Complexes [Text] / S. W. Hunt, K. R. Leopold // J. Phys. Chem. A. — 2001. — V. 105, № 22. — P. 5498–5506.
13. Gaussian 03, Revision C.01. / Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. [et al.] // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
14. Nagai T. Sulfenes as chemical intermediates [Text] / T. Nagai, N. Tokura // Int. J. Sulfur Chem. (B). — 1972. — Vol. 7, № 3. — P. 207–215.
15. Wallace T. J. The chemistry of sulfene intermediates [Text] / T. J. Wallace // Quart. Rev. — 1972. — № 1. — P. 67–74.

© Лящук С.Н., Дорошенко Т.Ф., 2011

Надійшла до редколегії 23.12.2010

УДК 547.9+541.63+538.27

**Т.М. Пехтерева, С.Ю. Суйков, Н.И. Коротких, В.Ф. Галат, С.П. Зимцев, Е.С. Папаянина, М.Л. Бычков** (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

### УСТАНОВЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ 2,3-ПИНЕНА И 2,3-ЭПОКСИПИНАНА МЕТОДАМИ 1D И 2D ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

*Изучено методом 1D и 2D ЯМР-спектроскопии пространственное строение 2,3-пинена и 2,3-эпоксипинана. Сопоставлены расчетные и экспериментальные значения констант спин-спинового взаимодействия. Методом RHF G-311G рассчитана структура молекулы 2,3-эпоксипинана. Сделан вывод о плоском строении фрагмента C1C2C3C4C5 в молекулах 2,3-пинена и 2,3-эпоксипинана. Подтверждено транс-расположение гемм-диметильной группы и эпоксидного цикла.*

*Ключевые слова: 1D и 2D спектроскопия ЯМР, 2,3-пинен, 2,3-эпоксипинан, отнесение сигналов, константы спин-спинового взаимодействия, пространственная структура.*

С точки зрения развития метода ЯМР-спектроскопии, представляет интерес изучение сложных, сильно связанных спектров каркасных структур. Среди них многие годы особое внимание проявляется к производным терпенов, в частности, к пиненам и пинанам [1–4]. Несмотря на кажущуюся простоту, строение этих молекул изучено недостаточно. Ведутся споры о конформационном составе этих соединений [5, 6]. Установление деталей геометрии требует экспериментального определения углов между связями, расстояний между атомами, что в терминах ЯМР-эксперимента соответствует константам спин-спинового взаимодействия (КССВ) и ядерному эффекту Оверхаузера.