

УДК 544.431

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЇ ГІДРАЗИДУ О,О-ДИФЕНІЛТІОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ З ФЕНІЛІЗОТІОЦІАНАТОМ

Іванець Л.М., Поляк О. Б., Загричук Г.Я.

*Тернопільський державний медичний університет ім. І.Я. Горбачевського
E-mail: Ivanets_Lyuda@ukr.net*

На основі квантово-хімічних розрахунків вивчена зміна міжатомних відстаней та електронної густини на реакційних центрах молекул гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти та фенілізотіоціанату під час їх взаємодії. Запропонований стадійний механізм реакції нуклеофільного приєднання.

Ключевые слова: гідрозид, фенілізотіоціанат, проміжний комплекс, механізм.

ВСТУП

Гідрозиди тіофосфорних кислот — мало досліджений, проте перспективний клас сполук. Наявність в гідрозидах кислот фосфору поряд із нуклеофільним атомом Фосфору двох нуклеофільних атомів Нітрогену обумовлює широкі синтетичні можливості цих сполук. Підвищену реакційну здатність гідрозиди проявляють до електрофільних реагентів. Так, реакції фосфоровмісних гідрозидів з ізотіоціанатами призводять до утворення фосфоровмісних тіосемікарбазидів [1].

Реакції даного типу є модельними для вивчення механізму $A_{\text{N}}2$ -приєднання. В літературі описується механізм реакцій діарилфосфінових і О,О-діарилфосфорних кислот з фенілізотіоціанатами по аналогії з реакціями гідрозидів карбонових кислот з ізоціанатами [2, 3].

Метою наших досліджень було на основі квантово-хімічних розрахунків запропонувати імовірний механізм реакції гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом.

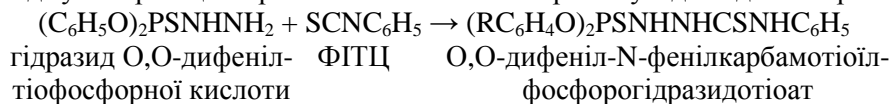
МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Об'єктом дослідження була модель реакції гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом (ФІТЦ).

Квантово-хімічні розрахунки сполук проводились напівемпіричним методом РМ 3 шляхом повної оптимізації геометрії за допомогою програми Морас 6.0 [4].

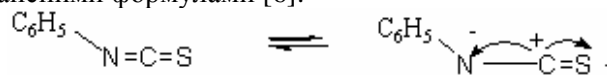
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Досліджувана реакція перебігає кількісно і необоротно у відповідності з рівнянням:



З метою з'ясування механізму досліджуваної реакції були проведені квантово-хімічні розрахунки параметрів молекул гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти, фенілізотіоціанату, можливого проміжного комплексу і продукту, який утворюється в результаті їх взаємодії. Квантово-хімічні розрахунки можуть використовуватися як джерело інформації про структуру і енергетику учасників реакції, які в принципі неможливо спостерігати експериментально [5].

Реакційним центром гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти є нуклеофільний амінний атом нітрогену. Структура фенілізотіоціанату може бути представлена резонансними формулами [6]:



В ізотіоціанатів з фенільним електроноакцепторним замісником негативний заряд локалізований на атомі Нітрогену. Центральний атом Карбону NCS-групи має сильний електрофільний характер, тому він є реакційним центром в реакції нуклеофільного приєднання до гідразиду.

Враховуючи просторову будову реагентів, слід зазначити, що зближення їх реакційних центрів затруднене через великі розміри ароматичних ядер молекул. Амінний фрагмент гідразиду має тетраедричну форму (108.7°), що зумовлено sp^3 -гібридизацією атома Нітрогену. Ізотіоціанатна група фенілізотіоціанату лінійна (179.5°), тому що атом Карбону знаходиться в стані sp -гібридизації. Метод квантово-хімічних розрахунків дозволяє поррахувати можливість утворення при максимальному зближенні реакційних центрів проміжного комплексу (рис. 1) і перетворення його в продукт реакції.

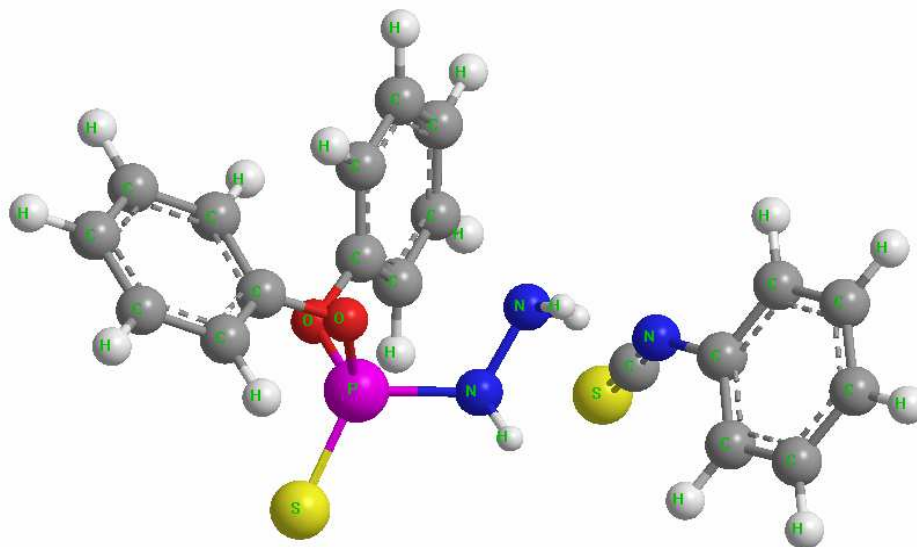


Рис. 1. Просторова модель комплексу гідразид О,О-дифенілтіофосфорної кислоти–фенілізотіоціанат.

Щоб зрозуміти, які зміни відбуваються з реагентами після зближення їх реакційних центрів, розглянемо величини електронної густини на реакційних центрах. Для спрощення на Рис. 2 зображені тільки реагуючі фрагменти молекул з зазначення електронної густини на їх атомах.

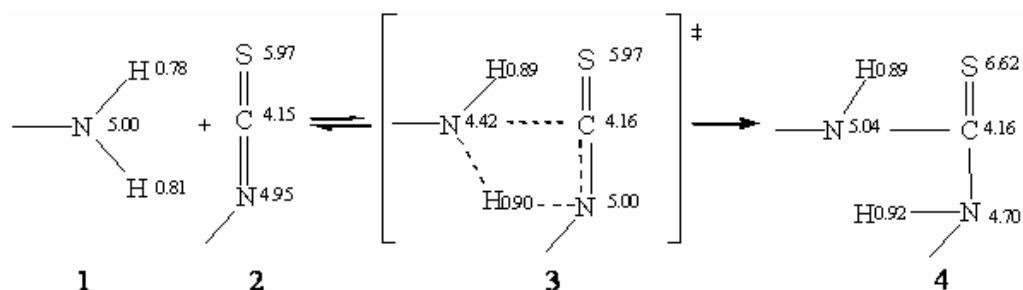


Рис. 2. Електронна густина на реакційних центрах гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти (1), фенілізотіоціанату (2), проміжного комплексу (3), продукту (4).

На схемі показано, що зближення молекул реагентів відбувається за рахунок електростатичної взаємодії амінного атома Нітрогену гідрозиду (1) з атомом Карбону фенілізотіоціанату (2), а також за рахунок притягання Гідрогену гідрозиду до електронегативного Нітрогену фенілізотіоціанату. Це призводить до перерозподілу електронної густини на реакційних центрах. А саме, Карбон фенілізотіоціанату бере на себе деяку частину електронної густини Нітрогену гідрозиду, в результаті чого електронна густина над ним збільшується, а над Нітрогеном відповідно зменшується (3). Зниження електронної густини на амінному Нітрогені гідрозиду послаблює міцність його зв'язку з атомами Гідрогену, і вони стають більш рухливі. Оскільки в комплексі (3) електронна густина амінного Нітрогену знизилась до 4.42, а Нітрогену ізотіоціанатної групи практично не змінилася і складає 5.00, то Гідроген гідрозиду буде сильніше притягатися саме Нітрогеном ізотіоціанатної групи, утворюючи з ним водневий зв'язок.

Відстань між атомами Нітрогену в системі $N-H \cdots N$ комплексу (3) складає 0.330 нм. Якщо прийняти, що довжина ковалентного зв'язку $N-H$ дорівнює 0.102 нм, то довжина зв'язку $H \cdots N$ складе 0.228 нм. Це значно більше, ніж довжина ковалентного зв'язку між цими атомами. Тим не менше, зв'язок $H \cdots N$ коротший, ніж сума ван-дер-ваальсівських радіусів, які дорівнюють для Гідрогену і Нітрогену відповідно 0.120 і 0.140 нм, — 0.260 нм. Ця обставина є одним із критеріїв, що вказує на утворення водневого зв'язку між молекулами [7].

В результаті електростатичної взаємодії атомів C і N і утворення водневого зв'язку $H \cdots N$ відбувається порушення спряження в групі $S=C=N-$ і активація електроннодонорного центру (N) фенілізотіоціанату. Зв'язок $C=N$ починає розриватися, а нові зв'язки $N-C$ і $N-H$ — утворюватися (3). За рахунок утворення зв'язку $N-C$ електронна густина на атомі Нітрогену в продукті (4), порівняно з комплексом (3) підвищується, оскільки він відтягує електрони інших атомів.

Утворення зв'язку $N-H$ супроводжується поступовим підвищенням електронної густини на атомі Гідрогену в міру його наближення до Нітрогену: 0.81 (1), 0.90 (3), 0.92 (4). Електронна густина на Нітрогені відповідно знижується від 5.0 (3) до 4.7 (4).

Таким чином, на основі квантово-хімічних розрахунків можна запропонувати механізм досліджуваної реакції, який полягає у взаємодії атома Нітрогену аміної групи гідразиду з атомом Карбону ізотіоціанатної групи фенілізотіоціанату і утворенні 4-членного циклічного передреакційного комплексу. Утворення в комплексі нового зв'язку $C-N$ і розрив кратного зв'язку $N=C$ в молекулі фенілізотіоціанату роблять можливим перенос протону від аміної групи гідразиду до ізотіоціанатної групи, що завершує процес утворення похідного тіосемікарбазиду.

Порівняємо наші припущення з викладеними в роботі [6], присвяченій вивченню механізму подібної реакції – акридин-9-ілметиламіну з фенілізотіоціанатом (з використанням квантово-хімічного методу *ab initio*). Автор пропонує синхронний та стадійний механізми реакції. Згідно з синхронним механізмом, реакція відбувається через утворення одного перехідного стану, а утворення зв'язків $C-N$ і $N-H$ відбувається одночасно. За стадійним механізмом, в першій стадії нуклеофільний аміний нітроген атакує карбон з частковим позитивним зарядом групи NCS , і через перший перехідний стан утворюється йонний інтермедіат. Він володіє порівняно високою енергією і тому стабілізується шляхом перенесення протону через другий перехідний стан, який перетворюється в продукт реакції. Спроби виявити перехідний стан для синхронного механізму виявилися невдалими. На користь стадійного механізму свідчить те, що на поверхні потенційної енергії були знайдені відповідні стаціонарні і проміжні стани. Утворення зв'язку $C-N$ є швидкістю лімітуючою стадією.

Результати наших квантово-хімічних розрахунків та експериментальних досліджень [8] не суперечать описаному вище механізму аналогічної реакції. Перенесення протону від аміної групи гідразиду до нітрогену фенілізотіоціанату відбувається після взаємодії реакційних центрів – C і N (очевидно, виявлений нами комплекс є інтермедіатом першої стадії).

ВИСНОВКИ

1. Проведені квантово-хімічні розрахунки параметрів молекул гідразиду O,O -дифенілтіофосфорної кислоти і фенілізотіоціанату, можливого проміжного комплексу і продукту реакції.
2. Запропонований механізм реакції нуклеофільного присднання. Реакція відбувається через стадію проміжного комплексу. Процес завершується розривом зв'язків $N-H$ гідразиду і $C=N$ фенілізотіоціанату та утворенням зв'язків $C-N$ і $N-H$ у продукті.

Список літератури

1. Овруцкий В.М. Гидразиды кислот фосфора / В.М. Овруцкий, Л.Д. Проценко // Успехи химии. – 1986. – Т. 40. – Вып. 4. – С. 652–678.
2. Греков А.П. Физическая химия гидразина / А.П. Греков, В.Я. Веселов. – Киев: Наук. думка, 1979. – 264 с.
3. Зеленин К.Н. Гидразин / К.Н. Зеленин // Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. – № 5. – С. 59–65.
4. Stewart J.J. Optimization of parameters for semiempirical methods IV: extension of MNDO, AM 1, and PM 3 to more main group elements / J.J. Stewart // J. Comput. Chem., 1989. – V. 10. – №2. – P. 209.
5. Минкин В.И. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев – М.: Химия, 1986. – 181 с.
6. Stanislav I. Elucidation of Chemical Phenomena by Means of Computational Chemistry: Diss. zur Doctors der Philosophie: 72724 / Ivan Stanislav – Basel, 2005. – 144 p.
7. Москва В.В. Водородная связь в органической химии / В.В. Москва // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 2. – С. 58–64.
8. Янчук М.І., Іванець Л.М. Кінетика реакцій гідрозидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотиоціанатом в бензолі / М.І. Янчук, Л.М. Іванець // „Наукові записки” Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2003. – № 7. – С. 42–44.

Іванець Л.Н. Исследование механизма реакции гидразида О,О-дифенилтиофосфорной кислоты с фенилизотиоцианатом / Л.Н. Иванец, О.Б. Поляк, Г.Я. Загричук // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2014. – Т. 27 (66), № 1. – С.277-282.

На основании квантово-химических расчетов изучено изменение межатомных расстояний и электронной плотности на реакционных центрах молекул гидразида О,О-дифенилтиофосфорной кислоты и фенилизотиоцианата во время их взаимодействия. Предложен стадийный механизм реакции нуклеофильного присоединения.

Ключевые слова: гидразид, фенилизотиоцианат, промежуточный комплекс, механизм.

**THE INVESTIGATION OF MECHANISM OF THE REACTION HYDRAZIDE
O,O-DIPHENYLTHIOPHOSPHORIC ACID WITH
PHENYLISOTHIOCYANATE**

Ivanets L.M., Polyak O.B., Zagrichuk G.Ya.

*I.Ya. Horbachevsky Ternopil State Medical University, Ternopil, Ukraine
E-mail: Ivanets_Lyuda@ukr.net*

Reaction between hydrazide O,O-diphenylthiophosphoric acids and phenylisothiocyanate is a model for investigation of A_{N2} -addition mechanism. Reaction centers are nucleophilic amine Nitrogen of hydrazide and electrophilic Carbon NCS-group of phenylisothiocyanate.

For the purpose mechanism of the studied reaction were carried out quantum-chemical calculations of the parameters of reactants, possible intermediate complex and product.

The change of the interatomic distances and the electronic density on the reactionary centers of interaction molecules was studied.

The stepwise reaction mechanism of nucleophilic addition is offered.

During the convergence of reactionary centers the electronic density on phenylisothiocyanate's Carbon increases and on hydrazide's amine Nitrogen decreases. The amine bond $N-H$ weakens, the bond $N=C$ in phenylisothiocyanate is broken. The 4-member cyclic intermediate complex with new bond $C-N$ is formed. Interatomic distances in the complex indicate the formation of hydrogen bond $H \cdots N$. After that the Proton transfers from the amine group of hydrazide to phenylisothiocyanate's Nitrogen. This completes the formation of the thiosemicarbazide's derivative.

Keywords: hydrazide, phenylisothiocyanate, intermediate complex, mechanism.

References

1. Ovruckij V.M., Procenko L.D. Hydrazides of phosphoric acids, *Russian Chemical Reviews*, **40** (4), 652 (1986).
2. Grekov A.P., Veselov V.Ja. *Fizicheskaja himija gidrazina*, 264 (Naukova dumka, Kiev, 1979).
3. Zelenin K.N. Gidrazin, *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal*, **5**, 59 (1998).
4. Stewart J.J. Optimization of parameters for semiempirical methods IV: extension of MNDO, AM 1, and PM 3 to more main group elements, *J. Comput. Chem.*, **10** (2), 209 (1989).
5. Minkin V.I., Simkin B.Ya., Minjaev R.M. *Kvantovaja himija organicheskikh veshhestv. Mehanizmy reakcij*, 181 (Himija, Moskva, 1986).
6. Stanislav I. Elucidation of Chemical Phenomena by Means of Computational Chemistry. Dr. chem. sci. diss. Basel; 2005 (in German).
7. Moskva V.V. Vodorodnaja svjaz' v organicheskoi himii, *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal*, **2**, 58 (1999).
8. Janchuk M.I., Ivanec' L.M. Kinetyka reakcij gidrazydiv O,O-diaryltiofosfornyh kyslot z fenilizotiocianatom v benzoli, „Naukovi zapysky” Ternopil's'kogo derzhavnogo pedagogichnogo universytetu im. Volodymyra Gnatjuka. Serija: Himija, **7**, 42 (2003).

Поступила в редакцию 08.02.2014 г.