

УДК 547.314

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. XII.¹ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОПАРГИЛХЛОРИДА С 1,2-ЭТАНДИТИОЛЯТОМ КАЛИЯ В СИСТЕМЕ ГИДРАЗИНГИДРАТ–КОН: ПУТИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

Е. А. Чиркина^{a, b, *}, В. А. Грабельных^a, Н. А. Корчевин^{a, b}, Л. Б. Кривдин^{a, b}, И. Б. Розенцвейг^a

^aФГБУН “Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН”,
Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского 1

^bФГБОУ “Ангарский государственный технический университет”,
Россия, 665835 Ангарск, ул. Чайковского 60

*e-mail:chirkina_ea@mail.ru

Поступила в редакцию 28.03.2024 г.

После доработки 11.04.2024 г.

Принята к публикации 13.04.2024 г.

Проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия пропаргилхлорида с 1,2-этандитиолятом калия в системе гидразингидрат–КОН с использованием комбинированного подхода CCSD(T)/6-31+G**//B3LYP/6-311++G**. Найдены элементарные стадии реакции, возможные пути гетероциклизации начальных полупродуктов. В экспериментальных условиях при температуре реакции 40–42°C, в течение 6 ч, с выходом 25% получен 2-метил-5,6-дигидро-1,4-дитиин и с выходом 24% — 4,7-дитиадекадин-2,8. При температуре –10 ÷ –15°C циклические продукты не образуются.

Ключевые слова: 1,2-этандитиолят калия, пропаргилхлорид, 2-метил-5,6-дигидро-1,4-дитиин, 4,7-дитиадекадин-2,8, механизм реакций, нуклеофильное замещение, прототропная аллильная перегруппировка, теория функционала электронной плотности, B3LYP, CCSD(T).

DOI: 10.31857/S0514749224100083, EDN: QLIXDI

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие пропаргилхлорида **1** с серосодержащими бинуклеофилами служит важным методом получения сероорганических гетероциклических систем и высоконасыщенных ациклических продуктов. Ранее [1] экспериментально и на квантово-химическом уровне была исследована реакция пропаргилхлорида с 1,3-пропандитиолятом калия.

Показано, что образование основного продукта — 2-метил-6,7-дигидро-5*H*-1,4-дитиепина (выход 62%) осуществляется через последовательность превращений, ключевой стадией которых является циклизация продукта монозамещения. Можно предположить, что возможность проведения этой реакции зависит от гибкости углеводородной цепочки между нуклеофильными центрами бинуклеофильного реагента.

¹ Сообщение XII см. [1].

Целью данной работы является теоретическое изучение механизма взаимодействия пропаргилхлорида (**1**) с 1,2-этандитиолятом калия (**2**) и экспериментальное исследование этой реакции, а также установление влияния длины цепи в реагенте $^{-}\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S}^{-}$ ($n = 2$ или 3) на активационные барьеры стадий циклизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1,2-Этандитиолят калия (**2**) получен в системе гидразингидрат–KOH в результате восстановительного расщепления полиэтилендисульфида (схема 1) [2].

По результатам проведенных квантово-химических расчетов установлены возможные начальные стадии реакции 1,2-этандитиолята (**2**) с пропаргилхлоридом (**1**) по нескольким

возможным центрам нуклеофильной атаки (схема 1).

Участие одного нуклеофильного центра в реагенте $^{-}\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S}^{-}$ во всех случаях приводит к интермедиатам, в которых фиксируется только одна новая связь C–S.

Первый путь (I) начинается с замещения атома хлора в пропаргилхлориде на один из сульфид-анионов 1,2-этандитиолята с образованием продукта монозамещения (схема 1). Далее возможны 5 направлений, связанных с дальнейшими превращениями полученного монопроизводного, четыре из которых включают стадию гетероциклизации и приводят к образованию пяти-, шести- и семичленных гетероциклических систем **3**, **4**, **5**, **6**, а пятое направление к образованию ациклического продукта **7** (схема 2).

Схема 1

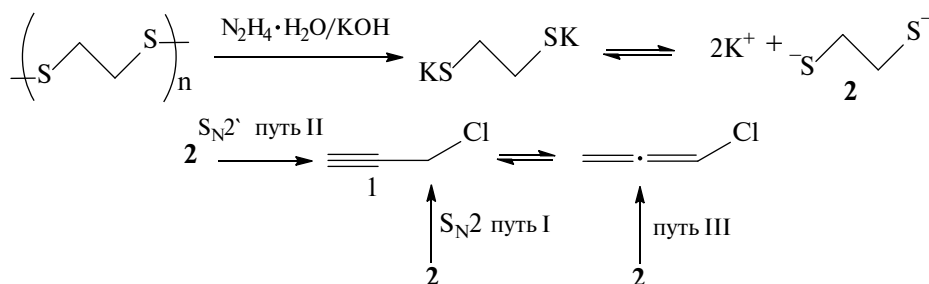
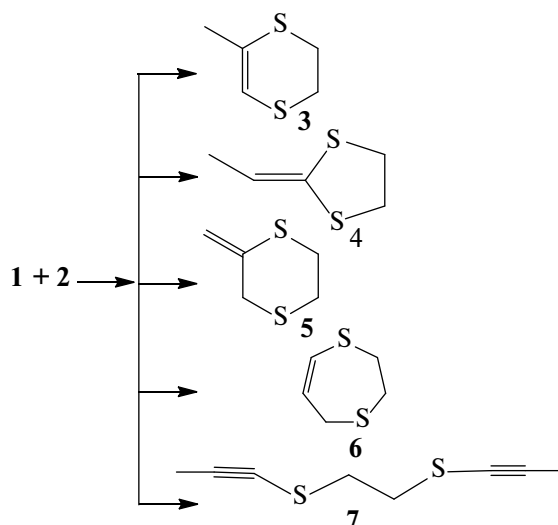


Схема 2



Согласно второму пути реакции (схема 1, путь II) один из сульфид-анионов дитиолята присоединяется к тройной связи пропаргилхлорида с синхронным отщеплением галогенид-аниона и образованием алленового полупродукта, который впоследствии подвергается гетероциклизации (схема 2).

Третий путь (схема 1, путь III) начинается с изомеризации исходного 3-хлорпропина-1 в 1-хлорпропадиен-1,2 (ацетилен-алленовая перегруппировка). Далее происходит нуклеофильное присоединение одной из тиолятных

групп реагента **2** к *sp*-гибридизованному атому углерода хлорпропадиена и дальнейшая гетероциклизация полученного полупродукта (схема 2).

Рассмотрим первый путь данного взаимодействия. На схеме 3 представлена первая стадия реакции дитиолята калия (**2**) с хлористым пропаргилом (**1**):

Сначала формируется предреакционный комплекс **PRC-1**, при этом происходит понижение свободной энергии Гиббса на $\Delta G = -9.4$ ккал/моль (рис. 1).

Схема 3

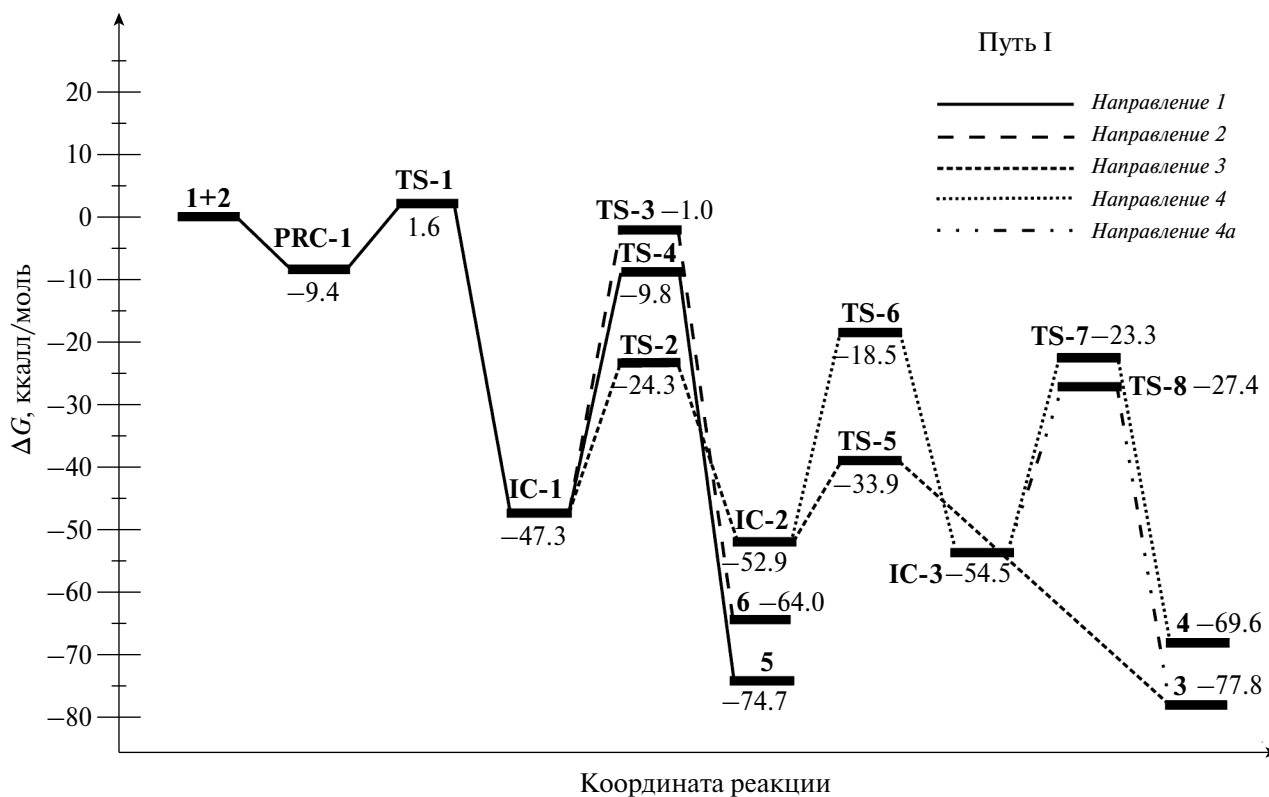
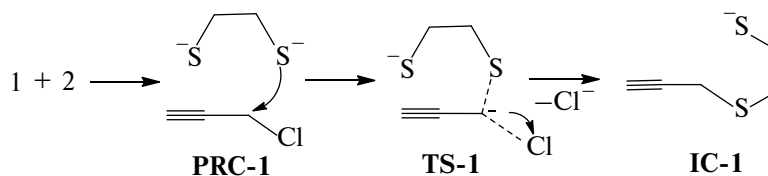


Рис. 1. Энергетический профиль реакции пропаргилхлорида (**1**) с 1,2-этандитиолятом (**2**) в системе $N_2H_4 \cdot H_2O$ – KOH , приводящей к образованию гетероциклов **3–6**. Суммарная энергия реагирующих веществ **1** и **2** принята за 0.0 ккал/моль

В образовавшемся комплексе **PRC-1** один из тиолят-анионов реагента **2** располагается практически напротив хлорсодержащего атома углерода соединения **1** для дальнейшей нуклеофильной атаки. При этом молекулы субстрата и реагента не претерпевают существенных геометрических изменений.

По мере протекания данной реакции, предреакционный комплекс **PRC-1** превращается в промежуточное соединение **IC-1** через переходное состояние **TS-1** с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 11.0$ ккал/моль (рис. 1).

Анализ геометрических параметров локализованного переходного состояния **TS-1** доказывает бимолекулярный механизм нуклеофильного замещения атома хлора на атом серы (S_N2). Так, в переходном состоянии **TS-1** практически синхронно происходит сближение тиолят-аниона реагента **2** с насыщенным атомом углерода (на $2.241 \text{ \AA}$) соединения **1** и отдаление, связанного с ним атома хлора на $0.348 \text{ \AA}$ (рис. 2). При этом атакуемый атом углерода становится пентакоординированным. Впоследствии уходящий анион хлора связывается с одним из ионов калия.

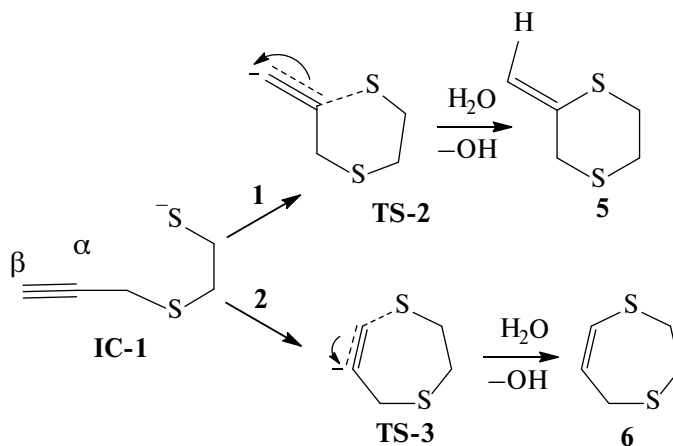
Образование первичного продукта **IC-1** сопровождается понижением свободной энергии системы на $\Delta G = -47.3$ ккал/моль (рис. 1).

Дальнейшая трансформация продукта монозамещения **IC-1** возможна по 4 направлениям.

Так, например, второй стадией изучаемой реакции (как и в случае с 1,3-пропандитиолятом калия [1]) может являться внутримолекулярная гетероциклизация интермедиата **IC-1** за счет нуклеофильной атаки тиолят-аниона по интернальному α (направление 1) или по терминальному β (направление 2) атомам углерода ацетиленового фрагмента (схема 4).

Согласно полученным расчетным данным, нуклеофильное присоединение аниона серы к α -углероду приводит к образованию дитиана **5** через шестицентровое переходное состояние **TS-2** с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 23.0$ ккал/моль (6-*exo-dig* маршрут), в случае атаки сульфид-аниона по β -углероду через семицентровое переходное состояние **TS-3** образуется дигидродитиепин **6** с более высоким барьером активации $\Delta G^\ddagger = 46.3$ ккал/моль (7-*endo-dig* маршрут). Следует отметить, что активационные барьеры подобной гетероциклизации замещенного пропандитиолята с образованием дитиепана и дитиоцина на 7–8 ккал ниже, чем при циклизации замещенного этандитиолята [1]. Причиной этому может служить изменение энтальпии, являющейся важным термодинамическим параметром для определения более стабильной молекулярной конформации. Так, изменение энтальпии локализованного переходного состояния, приводящего к образованию дитиепана [1], составляет $\Delta H = -42.0$ ккал/

Схема 4



моль, что существенно больше, чем изменение энтальпии соответствующего локализованного состояния, приводящего к образованию дитиана $\Delta H = -19.3$ ккал/моль. Аналогичная закономерность наблюдается и в случае локализованных переходных состояний, приводящих к образованию дитиоциана или дигидродитиэпина, здесь изменение энтальпии ΔH составляет -15.2 и -9.6 ккал/моль, соответственно.

Анализ геометрических параметров локализованных переходных состояний **TS-2** и **TS-3** (рис. 2) позволяет отметить значительное сближение тиолят-аниона с α - и β -углеродными атомами (на 2.533 Å, 3.090 Å, соответственно), при этом происходит увеличение длины тройной связи (на 0.071 Å, 0.030 Å, соответственно) и уменьшение валентного угла ацетиленового фрагмента $\angle CCC$ (на 41.8° , 29.6° , соответственно). В переходном состоянии **TS-2** угол атаки сульфид-анионом α -углерода тройной связи составляет 119.6° , в то время как для β -углерода — 84.4° .

Стабилизация отрицательного заряда в обеих системах может обеспечиваться влиянием $3d$ -орбиталей соседней сульфидной серы в результате p - d -сопряжения.

При сопоставлении величины энергетических барьеров 2 направлений второй стадии реакции, можно видеть, что процесс *7-endo-dig* циклизации с образованием продукта **6** является кинетически невыгодным и потребует более жестких условий проведения реакции.

Третьим направлением возможного превращения интермедиата **IC-1** может быть ацетилен-алленовая перегруппировка (схема 5), в результате которой происходит перенос атома водорода от sp^3 -гибридизованного атома углерода к sp -гибридизованному углероду с образованием более устойчивого диенового производного с кумулированными связями **IC-2** (рис. 2).

Данная перегруппировка осуществляется через переходное состояние **TS-4**, в котором молекула воды захватывает протон метиленовой группы при этом длина связи $C-H$ заметно увеличивается (на 0.771 Å) и почти одновремен-

но протонирует sp -гибридизованный атом углерода, при этом расстояние $H\cdots C$ значительно уменьшается (на 5.312 Å) (рис. 2). Процесс изомеризации интермедиата **IC-1** в полупродукт **IC-2** (схема 5, направление 3) сопровождается энергетическим барьером $\Delta G^\ddagger = 23.0$ ккал/моль.

Далее происходит внутримолекулярная гетероциклизация соединения **IC-2** в результате нуклеофильной атаки второго сульфид-аниона на sp -гибридизованный атом углерода алленового фрагмента (*6-exo-trig* маршрут). Процесс протекает через циклическое шестицентровое переходное состояние **TS-5** с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 19.0$ ккал/моль, что на 6.7 ккал выше, чем при подобной гетероциклизации в дигидродитиэпин с участием пропандитиолята [1]. Изменение энтальпии локализованного переходного состояния, приводящего к образованию дигидродитиэпина, почти на 30 ккал/моль выше ($\Delta H = -54.0$ ккал/моль), чем в случае соответствующего локализованного переходного состояния, приводящего к образованию дигидродитиина ($\Delta H = -24.8$ ккал/моль). Анализ геометрических параметров локализованного переходного состояния **TS-5** позволяет предположить его карбанионный характер, поскольку происходит существенное сближение тиолят-аниона с центральным кумуленовым атомом углерода на 2.790 Å и отрицательный заряд концентрируется на терминальном атоме углерода алленового фрагмента (рис. 3).

Устойчивость карбанионного центра может быть обусловлена его сопряжением с двойной связью, а также резонансным влиянием соседней сульфидной серы, которая стабилизирует рядом стоящий ионный центр. Следует отметить, что внешним фактором, влияющим на устойчивость карбаниона **TS-5**, является образование тесной ионной пары с катионом калия (рис. 3). Впоследствии образуется дигидродитиин **3**, что приводит к понижению свободной энергии системы на $\Delta G = -77.8$ ккал/моль (рис. 1).

Следует отметить, что полупродукт алленового типа **IC-2** также способен изомеризоваться в интернальный алкин **IC-3**, дальнейшая гетероциклизация которого может являться чет-

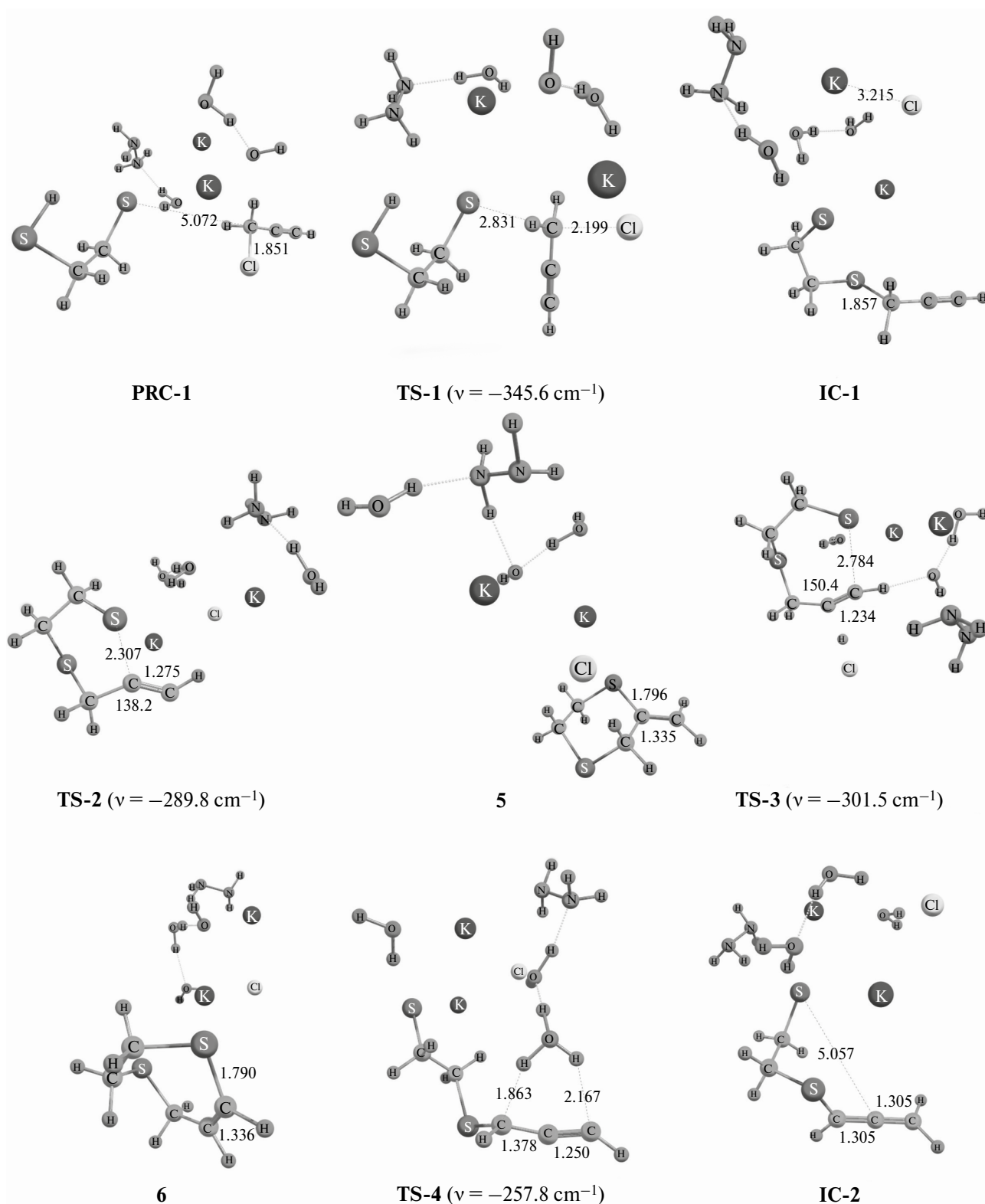
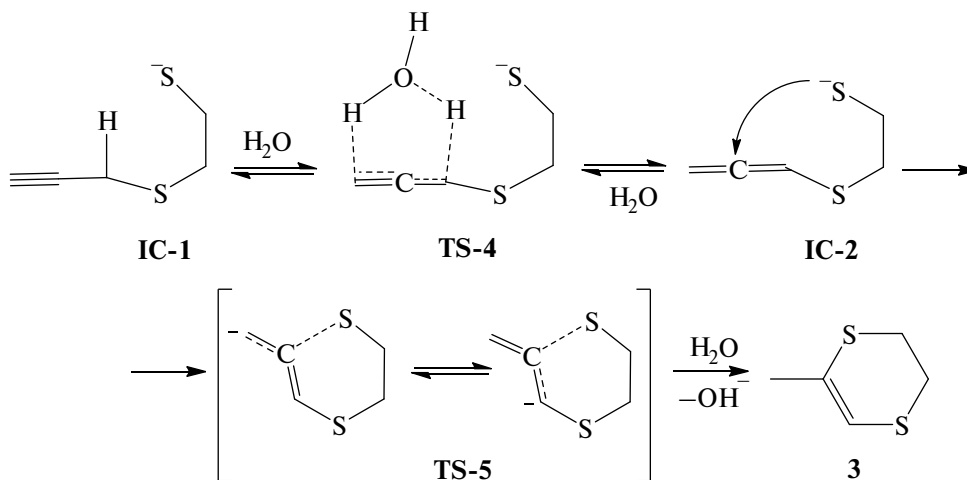


Рис. 2. Пространственное строение предреакционного комплекса **PRC-1**, переходных состояний **TS-1**–**TS-4**, промежуточных соединений **IC-1**, **IC-2** и конечных продуктов **5**, **6**, оптимизированных методом B3LYP/6-311++G(d,p) [3, 4]. Здесь и на рис. 3, 6: длины связей и межатомные расстояния приведены в Å, валентные углы — в градусах. В скобках указано значение мнимой колебательной частоты переходного состояния

Схема 5



вертым направлением превращения продукта монозамещения (схема 6).

Прототропная перегруппировка интермедиата **IC-2** в более устойчивое промежуточное соединение **IC-3** осуществляется через переходное состояние **TS-6**, в котором одна из молекул воды захватывает протон метиновой группы, что приводит увеличению длины связи C–H на 0.771 Å и почти синхронно протонирует sp^2 -гибридизованный атом углерода, при этом расстояние $H\cdots CH_2$ значительно уменьшается (на 5.312 Å) (рис. 4). Процесс изомеризации интермедиата **IC-2** в соединение **IC-3** сопровождается энергетическим барьером $\Delta G^\ddagger = 34.4$ ккал/моль (рис. 1).

Впоследствии полупродукт **IC-3** может замыкаться в дитиолановое производное **4** (направление 4) в результате нуклеофильной атаки второго сульфид-аниона на α -углеродный атом ацетиленового фрагмента через циклическое пятицентровое переходное состояние **TS-7** с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 29.6$ ккал/моль (5-*exo-dig* маршрут).

В случае атаки тиолят-аниона по β -углероду (направление 4a) процесс гетероциклизации в дигидродитиановое производное **3** возможен через шестицентровое переходное состояние

TS-8 с барьером активации $\Delta G^\ddagger = 25.5$ ккал/моль (6-*exo-dig* маршрут).

В локализованных переходных состояниях **TS-7** и **TS-8** происходит значительное сближение тиолят-аниона с α - и β -углеродными атомами (на 2.620 Å, 2.665 Å, соответственно), увеличивается длина тройной связи (на 0.048 Å, 0.057 Å, соответственно), валентный угол ацетиленового фрагмента $\angle CCC$ уменьшается (на 41.7°, 34.4, соответственно), угол атаки сульфид-анионом α -углерода тройной связи составляет 119.1°, а β -углерода — 114.4° (рис. 3).

Устойчивость отрицательного заряда на β -углеродном атоме в переходных состояниях **TS-7** и **TS-8** может обеспечиваться за счет p-d-сопряжения с атомом соседней сульфидной серы, а также внешним воздействием катиона калия.

Сравнивая величины энергетических барьеров направлений 4 и 4a, можно отметить, что оба процесса циклизации возможны в условиях проведения реакции, однако в эксперименте продукт **4** не был обнаружен.

Второй путь изучаемой реакции может начинаться с атаки тройной связи пропаргилхлорида **1** реагентом **2** (схема 7).

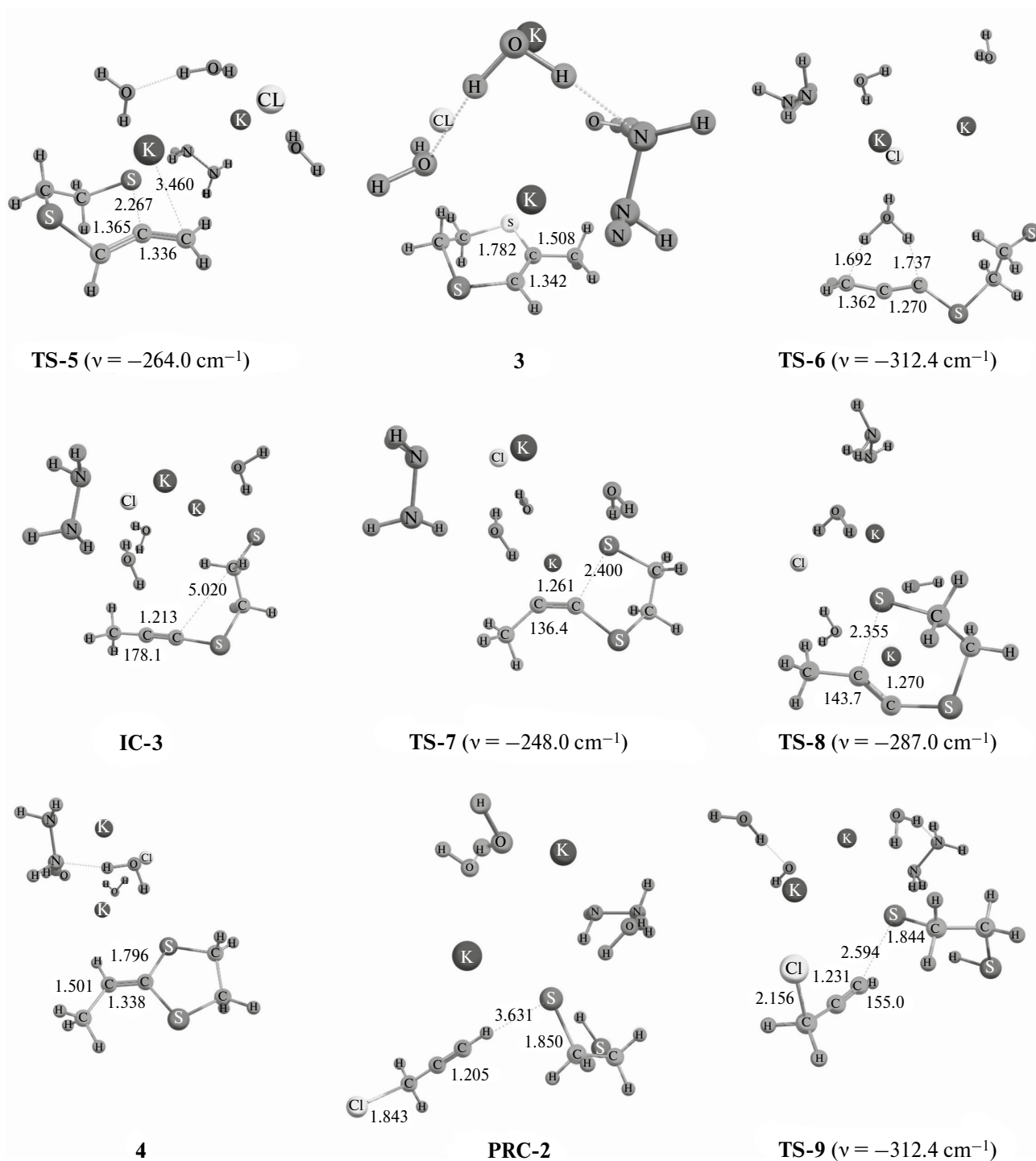


Рис. 3. Пространственное строение переходных состояний TS-5-TS-9, промежуточного соединения IC-3, предреакционного комплекса PRC-2 и продуктов реакции 3, 4, оптимизированных методом B3LYP/6-311++G(d,p) [3, 4]

Схема 6

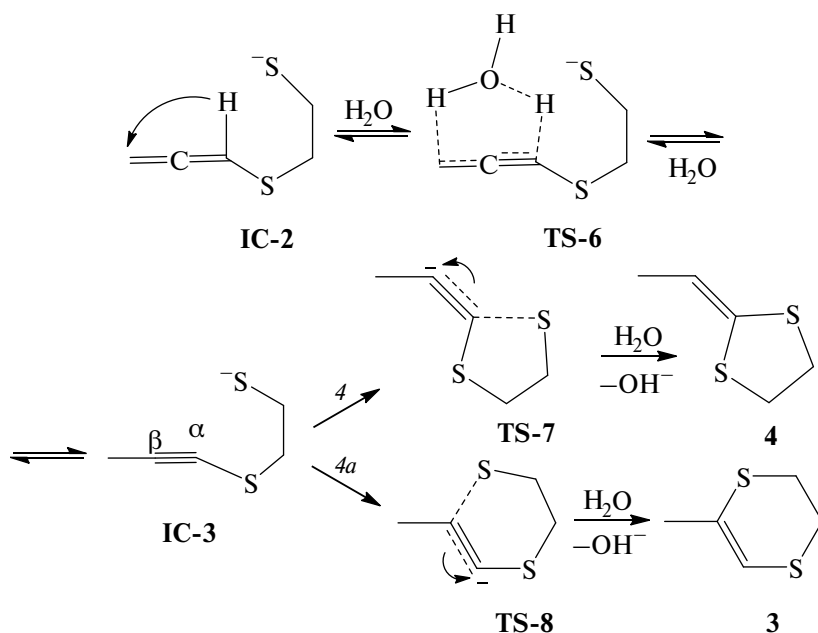
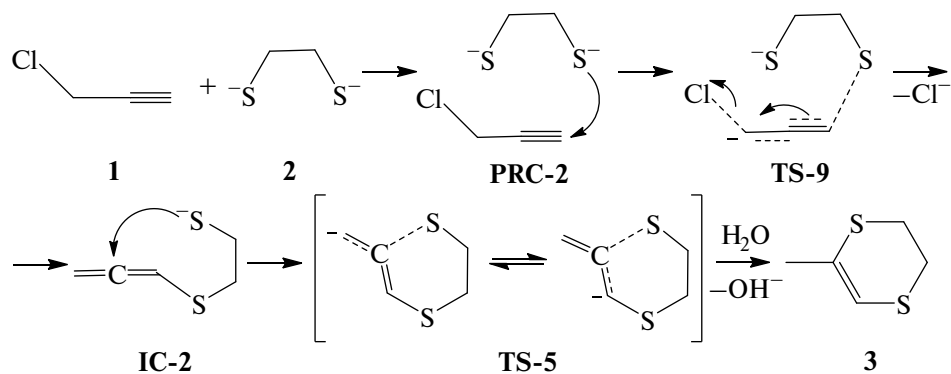


Схема 7



При этом формируется предреакционный комплекс **PRC-2** в котором один из сульфид-анионов дитиолята располагается напротив терминального атома углерода тройной связи соединения **1** для последующей нуклеофильной атаки (рис. 4), процесс сопровождается понижением свободной энергии Гиббса на $\Delta G = -7.8$ ккал/моль (рис. 4). В образовавшемся комплексе **PRC-2** не наблюдается заметных геометрических изменений реагирующих веществ.

Дальнейшее превращение комплекса **PRC-2** происходит через образование переходного состояния **TS-9** с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 17.2$ ккал/моль. Анализируя геометрические параметры локализованного переходного состояния **TS-9**, можно сделать вывод о протекании механизма нуклеофильного замещения (S_N2'), когда атака нуклеофила направляется в γ -положение к уходящему заместителю, который впоследствии легко связывается одним из ионов калия. Так, в переходном состоянии

TS-9 происходит сближение тиолят-аниона с ацетиленовым атомом углерода пропаргилхлорида на $1.037 \text{ \AA}$, при этом тройная связь увеличивается на $0.026 \text{ \AA}$, связь C—Cl увеличивается на $0.313 \text{ \AA}$, а валентный угол $\angle\text{CCH}$ уменьшается на 25° (рис. 3).

Далее образуется промежуточное соединение алленового типа **IC-2** через образование переходного состояния **TS-5** с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 20.6 \text{ ккал/моль}$. Механизм гетероциклизации интермедиата **IC-2** в продукт **3** подробно описан выше (при обсуждении схемы 5).

Третий путь, по которому может идти данная реакция начинается с ацетилен-алленовой перегруппировки исходного 3-хлорпропина-1 (**1**) в немного более устойчивый 1-хлорпропадиен-1,2 (**1a**) (схема 8).

Ацетилен-алленовая перегруппировка пропаргилхлорида протекает в условиях основного катализа через образование четырехцентрового переходного состояния **TS-10** с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 11.2 \text{ ккал/моль}$. Механизм данного превращения подробно описан нами ранее [1].

На начальной стадии взаимодействия 1,2-этандитиолята калия (**2**) с диеновым производным **1a** формируется предреакционный комплекс **PRC-3** при этом свободная энергия Гиббса понижается на $\Delta G = -12.9 \text{ ккал/моль}$ (схема 9, рис. 5).

В образовавшемся комплексе **PRC-3** один из тиолят-анионов молекулы реагента **2** располагается практически напротив кумулированного атома углерода соединения **1a** для последующей нуклеофильной атаки

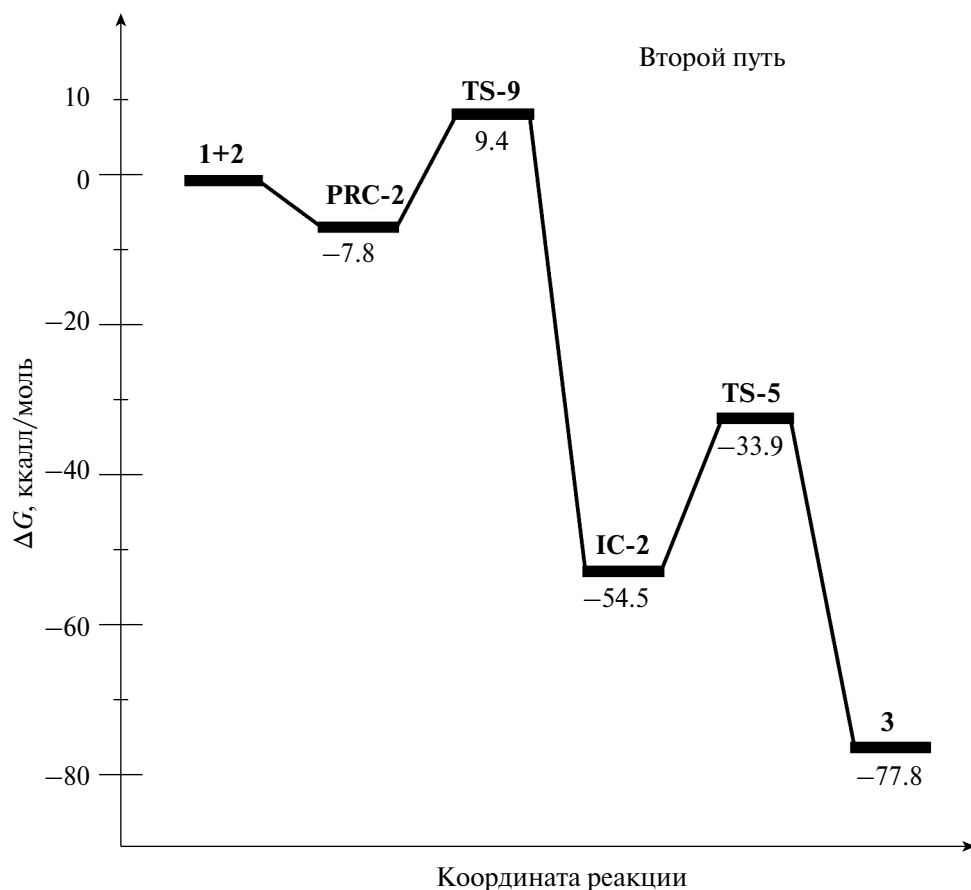


Рис. 4. Энергетический профиль реакции пропаргилхлорида (**1**) с 1,2-этандитиолятом (**2**) в системе $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$, приводящей к образованию гетероцикла **3**. Суммарная энергия реагирующих веществ **1** и **2** принята за 0.0 ккал/моль

Схема 8

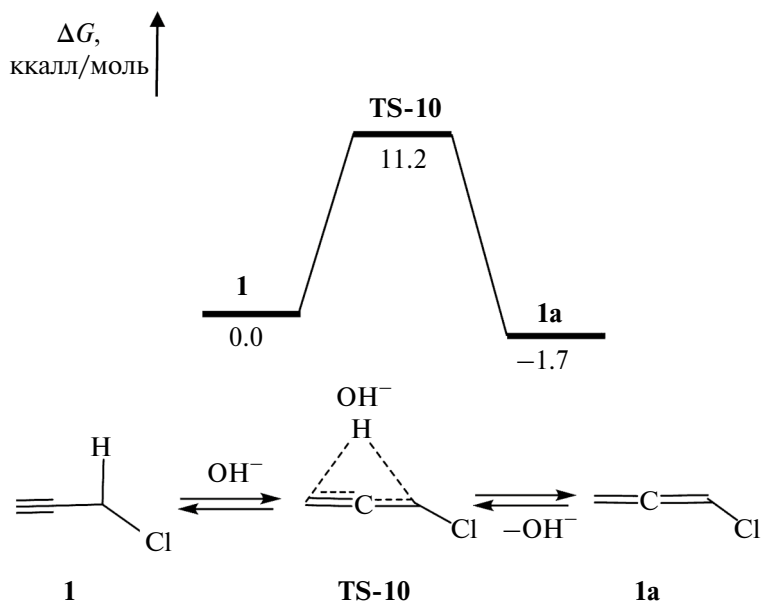
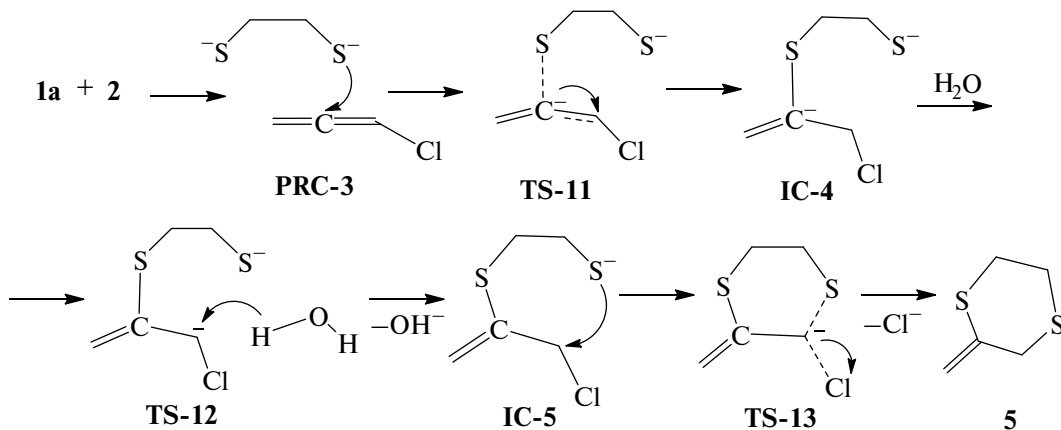


Схема 9



(рис. 6). В образовавшемся комплексе **PRC-3** не наблюдается существенных геометрических изменений в молекулах субстрата и реагента.

В результате нуклеофильного присоединения тиолят-аниона к электрофильному *sp*-гибризованному атому углерода, предреакционный комплекс **PRC-3** превращается в промежуточное соединение **IC-4** через переходное состояние **TS-11** с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 14.9$ ккал/моль (рис. 5).

В локализованном переходном состоянии **TS-11** происходит значительное сближение

тиолят-аниона с центральным атомом алленового фрагмента на $3.000 \text{ \AA}$, и атом водорода от молекулы воды приближается к центральному атому углерода алленового фрагмента на $1.642 \text{ \AA}$, компенсируя тем самым возникающий на нем отрицательный заряд (рис. 6).

Полученный интермедиат **IC-4** представляет собой карбанион с отрицательным зарядом на насыщенном атоме углерода. Карбанионный центр стабилизирован примыкающим к нему электроноакцепторным атомом хлора, который оттягивает на себя электронную пару. С внешней стороны отрицательный заряд скомпен-

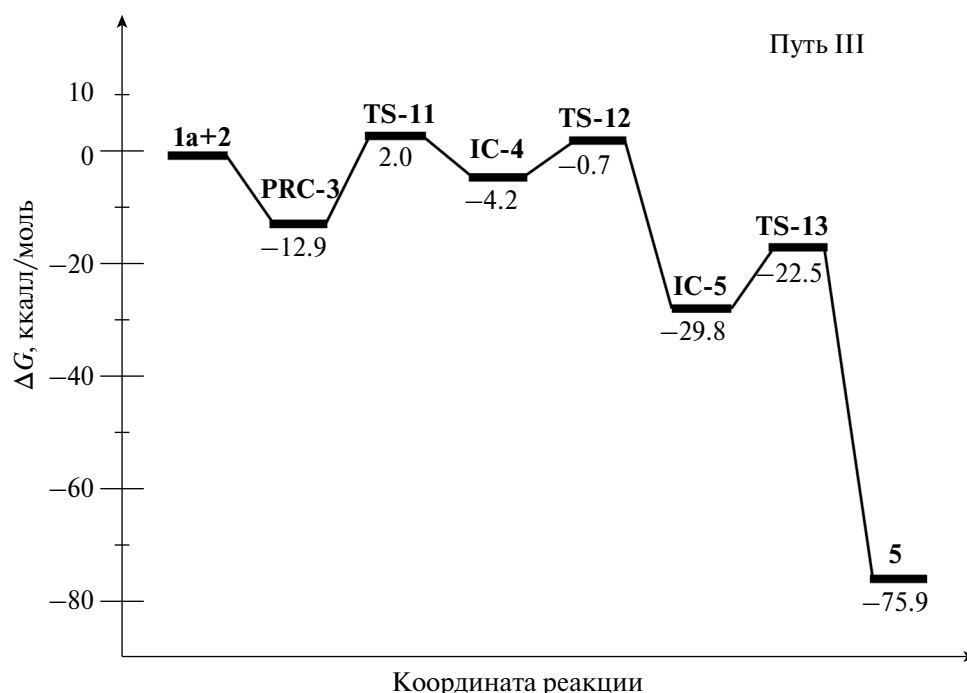


Рис. 5. Энергетический профиль реакции 1-хлорпропадиена-1,2 **1a** с 1,2-этандитиолятом **2** в системе $N_2H_4 \cdot H_2O$ –KOH, приводящий к образованию гетероцикла **5**. Суммарная энергия реагирующих веществ **1a** и **2** принята за 0.0 ккал/моль

сирован достаточно близким расположением атома водорода одной из молекул воды (рис. 6).

Далее карбанион **IC-4** протонируется молекулой воды и превращается в полупродукт **IC-5** через переходное состояние **TS-12** с небольшим активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 3.5$ ккал/моль (рис. 5). В локализованном переходном состоянии **TS-12** происходит сближение водорода воды и отрицательно заряженного атома углерода на 0.589 Å, при этом длина связи HO–H увеличивается на 0.244 Å.

В дальнейшем протекает внутримолекулярная циклизация интермедиата **IC-4** в дитиановый цикл **5** за счет нуклеофильной атаки второго тиолят-аниона по хлорсодержащему атому углерода через циклическое шестицентровое переходное состояние **TS-13** с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 7.3$ ккал/моль. В локализованном переходном состоянии **TS-13** происходит существенное уменьшение расстояния между тиолят-анионом и насыщенным атомом углерода (на 1.879 Å) и одновременно с этим увеличивается связь C–Cl на 0.442 Å (рис. 6), что

указывает на бимолекулярный механизм нуклеофильного замещения атома хлора на атом серы (S_N2). Впоследствии нуклеофуг Cl^- связывается одним из ионов калия.

В заключении следует отметить, что полученный на первой стадии реакции продукт монозамещения **IC-1**, а также продукты его изомеризации **IC-2** и **IC-3** способны вступить во взаимодействие со второй молекулой хлористого пропаргила с образованием ациклического продукта 4,7-дитиадекадиина-2,8. Механизм данного превращения в настоящем исследовании не рассматривался, но, очевидно, что оно протекает аналогично образованию 4,8-дитиануадекадиина-2,9, изученного ранее [1].

Экспериментально реакция пропаргилхлорида с 1,2-этандитиолятом калия осуществлена при температурах 40–42°C и –10... –20°C. В последнем случае линейные продукты получены с выходом 74 %. Циклические продукты образуются при температуре 40–42°C с суммарным выходом ~ 30%. Следует отметить, что в аналогичных условиях при использовании

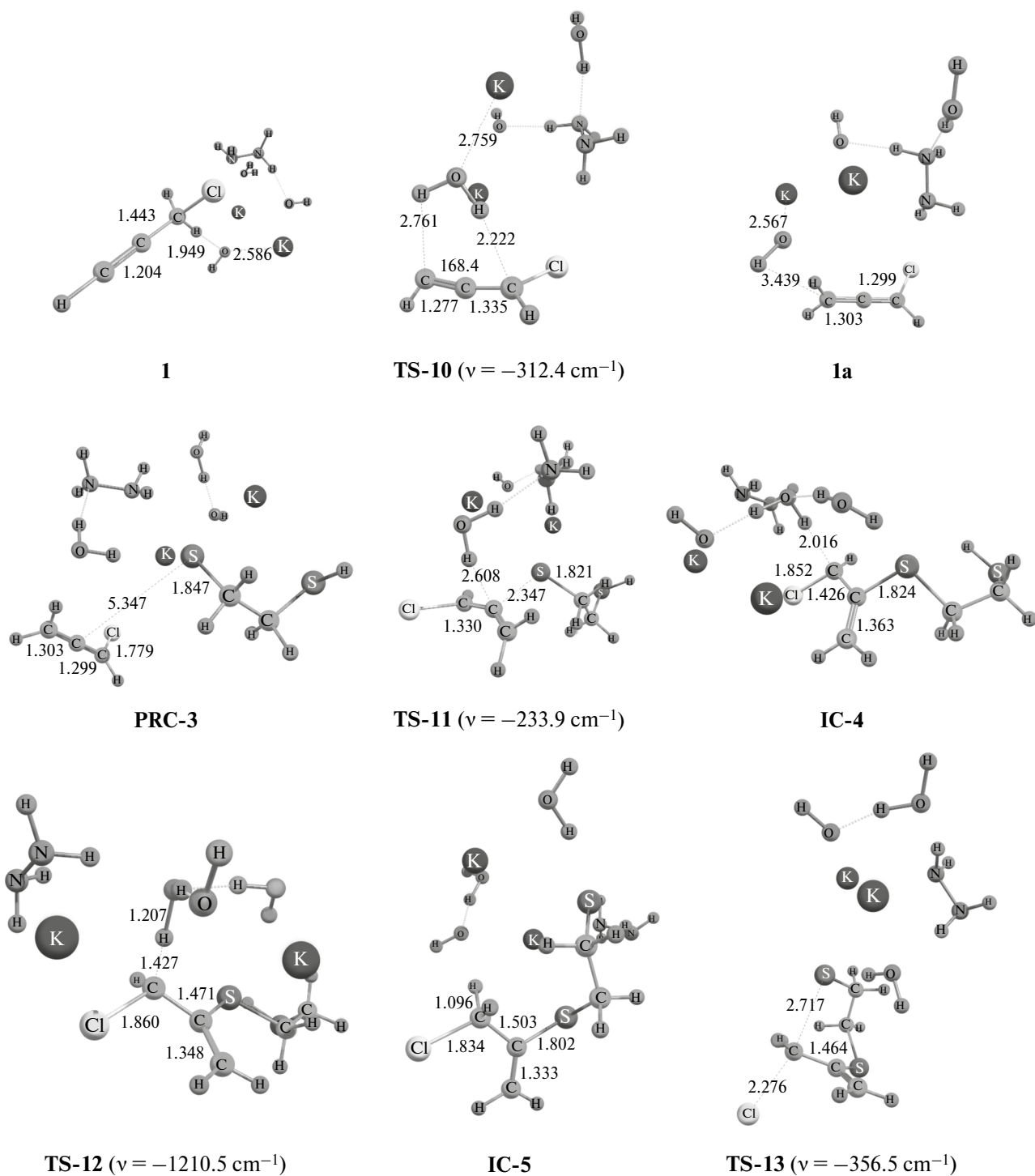


Рис. 6. Пространственное строение исходных реагентов **1**, **1a**, предреакционного комплекса **PRC-3**, переходных состояний **TS-10-TS-13** и промежуточных соединений **IC-4**, **IC-5**, оптимизированных методом B3LYP/6-311++G(d,p) [3, 4].

1,3-пропандитиолята циклические продукты образуются с выходом выше 60% [1], что может быть обусловлено более низким барьером непосредственно процесса гетероциклизации. В индивидуальном состоянии были выделены и полностью охарактеризованы физико-химическими методами 2 основных продукта реакции: 2-метил-5,6-дигидро-1,4-дитиин (**3**) с выходом 25% и 4,7-дитиадекадиин-2,8 (**7**) с выходом 24%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры полученных веществ снимали на спектрометре Bruker IFS-25 (Германия) в тонком слое. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker DPX-400 (Германия) с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц, растворитель CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектрометрическое исследование продуктов реакции осуществляли на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP505A (колонка SPB-5, 60000×0.25 мм), масс-анализатор квадрупольный, электронная ионизация, 70 эВ, температура ионного источника 190°C , диапазон детектируемых масс 34–650 Да.

Реакция пропаргилхлорида (1) с 1,2-этан-дитиолятом калия (2). К раствору 6.16 г (0.108 моль) КОН в 25 мл гидразингидрата прибавляли 2 г (0.022 моль на элементарное звено) полидиметилendisulfida. Полученную смесь перемешивали 2 ч при температуре 80°C . К охлажденной до 25°C реакционной смеси добавляли по каплям 1.64 г (0.022 моль) пропаргилхлорида. Смесь перемешивали при температуре $40\text{--}42^\circ\text{C}$ в течение 6 ч, понижали температуру до 25°C , добавляли 10 мл воды и экстрагировали хлороформом (3 раза по 30 мл), экстракт промывали водой (50 мл), сушили над MgSO_4 . После удаления растворителя получали 1.18 г остатка, содержащего соединения **3** и **7**, которые были выделены колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: гексан–хлороформ, 9:1).

По данным хроматомасс-спектрометрии в реакционной смеси присутствуют еще 2 циклических соединения (M^+X 132 m/z). Анализ масс-спектров этих соединений позволяет предположить образование 2-метилен-1,4-дитиана (**5**) с выходом $\sim 2\text{--}3\%$ (по данным ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 60 № 10 2024

хромато-масс-спектрометрии) и 2,3-дигидро-5H-1,4-дитиепина (**6**) с выходом $\sim 1\text{--}2\%$. 2-Этилиден-1,3-дитиолан (**4**) — скорее всего отсутствует. Во-первых, в спектре ЯМР ^1H смеси изомеров сигнал протонов, обусловленный группой CH_3 , 1.75 м.д. [5] не наблюдается. Во-вторых, в масс-спектрах диагностическим осколочным ионом может служить ион $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (117 m/z), интенсивность которого (% от максимального пика M^+) составляет для соединения **3** 24%, для соединений **5** и **6** — 6 и 3% соответственно, что может свидетельствовать об отсутствии группы CH_3 в структурах исследованных продуктов **5** и **6**.

2-Метил-5,6-дигидро-1,4-дитиин (3) С колонки снято 0.71 г (25%) светло-желтой жидкости. $\text{C}_5\text{H}_8\text{S}_2$. Спектральные характеристики полностью соответствуют описанным ранее [2].

4,7-Дитиадекадиин-2,8 (7). Выход 0.39 г (21%), светло-желтая маслянистая жидкость. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1653 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.92 с (CH_3), 2.94 с (CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 24.82 (CH_3), 34.07 (CH_2), 90.51 ($\equiv\text{C}-\text{S}$), 80.62 ($\text{C}-\text{C}\equiv$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 170 $[\text{M}]^+$, 90; 155 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 20; 142 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 32; 137 $[\text{M}-\text{SH}]^+$, 55; 123 $[\text{M}-\text{S}]^+$, 100. Найдено, %: С 56.69; Н 6.02; S 38.02. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2$. Вычислено, %: С 56.47; Н 5.88; S 37.65.

Оптимизацию геометрии всех локализованных стационарных точек, поиск переходных состояний и гармонический колебательный анализ выполняли при использовании программного пакета GAUSSIAN 09 [6] в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p) с учетом эффекта растворителя (гидразингидрата) в рамках модели поляризуемого континуума IEFPCM с использованием экспериментальных данных ($\epsilon_{\text{ps}} = 60.10$ [7] и $\epsilon_{\text{psinf}} = 2.0498$ [8]), также для учета специфических сольватационных эффектов в расчетное пространство были включены элементарные компоненты высокоосновной системы — молекула гидразина, молекула воды и 2 молекулы КОН.

Уточнение энергий стационарных точек осуществляли с помощью одноточечного вычисления методом CCSD(T)/6-31+G(d).

Поиск переходных состояний осуществляли методом релаксированного сканирования по координате реакции, а локализацию структур переходного состояния проводили по алгоритму Берни [9]. Для доказательства того, что полученные переходные состояния соответствуют направлениям данного взаимодействия, использовали процедуру следования по внутренней координате реакции методом Гонзалеза–Шлегеля [10, 11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа полученных расчётных данных и их сопоставления с экспериментом взаимодействие пропаргилхлорида с 1,2-этандитиолятом калия в системе гидразингидрат–КОН приводит к образованию основного продукта 2-метил-5,6-дигидро-1,4-дитиина. Найдены 3 альтернативных пути образования данного соединения. Первый и второй маршруты начинаются с нуклеофильного замещения атома хлора пропаргилхлорида на один из сульфид-анионов 1,2-этандитиолята с образованием продукта монозамещения. Далее полученное монопроизводное подвергается прототропным перегруппировкам, причем в первом случае образуется алленовый полупродукт, а во втором — производное нетерминального алкина. Впоследствии происходит гетероциклизация полученных интермедиатов в дигидродитиин за счет нуклеофильной атаки второго сульфид-аниона дитиолята на кумулированный атом углерода в одном случае и на β -углерод ацетиленового фрагмента в другом.

Третий маршрут начинается с нуклеофильного присоединения аниона серы дитиолята по тройной связи пропаргилхлорида с синхронным отщеплением хлорид-аниона и образованием алленового полупродукта, который впоследствии также замыкается в дигидродитиин.

При сопоставлении величины энергетических барьеров стадий циклизации для реакций пропаргилхлорида с 1,2-этандитиолятом калия и 1,3-пропандитиолятом калия обнаружено, что с ростом длины углеродной цепи увеличивается ее гибкость, и замыкание в цикл протекает легче. Причиной этому может служить энтальпийный фактор, который значительно влияет

на стабильность молекулярной конформации. В результате проведенного сравнительного анализа установлено, что изменение энтальпии локализованных переходных состояний соответствующих стадий гетероциклизации с участием фрагмента 1,3-пропандитиолята существенно больше, чем в случае 1,2-этандитиолята.

БЛАГОДАРНОСТИ

Оптимизацию геометрических параметров и расчет молекулярных свойств выполняли методами B3LYP/6-311++G(d,p), CCSD(T)/6-31+G* при использовании программы GAUSSIAN 09 в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского на вычислительном кластере Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН. Аналитические и физико-химические характеристики синтезированных соединений также получены на оборудовании аналитического центра (<http://ckp-ir.ru/ckp/3050/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чиркина Елена Александровна, ORCID: 0000-0002-1733-0685

Грабельных Валентина Александровна, ORCID: 0000-0003-1067-7755

Корчевин Николай Алексеевич, ORCID: 0000-0001-5729-9080

Кривдин Леонид Борисович, ORCID: 0000-0003-2941-1084

Розенцвейг Игорь Борисович, ORCID: 0000-0001-7817-7816

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chirkina E.A., Grabelnykh B.A., Korchevin N.A., Krivdin L.B., Ushakov I.A., Rozentsveig I.B. *Structural Chemistry*, **2023**, 34, 2263–2272. doi 10.1007/s11224-023-02199-9
2. Levanova E.P., Grabelnykh V.A., Vahrina V.S., Albanov A.I., Klyba L.V., Russavskaya N.V., Korchevin N.A., Rozentsveig I.B. *J. Sulfur Chem.* **2014**, 35, 179–187. doi 10.1080/17415993.2013.849704

3. Becke A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
doi 10.1063/1.464913
4. Lee C., Yang W., Parr R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
doi 10.1103/PhysRevB.37.785
5. Леванова Е.П., Никонова В.С., Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. *ЖОрХ*. **2016**, *52*, 540–541. [Levanova E.P., Nikonova V.S., Grabelnykh V.A., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Rozentsveig I.B., Korchevin N.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 615–623.
doi 10.1134/S1070428016050018
6. Gaussian 09, Revision C.01, 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 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 Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., and Fox D.J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
7. Хусайнов З.К., Ойматова Х.Х., Сафаров М.М., Тургунбоев М.Т. *Вестник Таджикского нац. универ. Сер. естеств. наук*. **2019**, *2*, 196–203.
8. *Современные методы органического синтеза*. Ред. Т.В. Манделыштам, Б.В. Иоффе, Ю.П. Арцыбашева. Ленинград, **1980**.
9. Berne B.J., Tuckerman M., Martyna G. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6811.
doi 10.1063/1.460259
10. González C., Schlegel H.B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523–5527.
doi 10.1021/j100377a021
11. González C., Schlegel H.B. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5853.
doi 10.1063/1.461606

Quantum Chemical Study of Organic Reactions Mechanisms.

XIII. The Reaction of Propargyl Chloride with Potassium 1,2-Ethanedithiolate in the System Hydrazine Hydrate–KOH: Heterocyclization Paths

E. A. Chirkina^{a, b, *}, V. A. Grabelnykh^a, N. A. Korchevin^{a, b}, L. B. Krivdin^{a, b}, and I. B. Rosenzweig^a

^a*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia*

^b*Angarsky State Technical University, ul. Chaikovskogo, 60, Angarsk, 665835 Russia*

**e-mail: chirkina_ea@mail.ru*

Received March 28, 2024; revised April 11, 2024; accepted April 13, 2024

Quantum chemical modeling of the mechanism of interaction of propargyl chloride with potassium 1,2-ethanedithiolate in the hydrazine hydrate–KOH system was carried out using the combined approach CCSD(T)/6-31+G**//B3LYP/6-311++G**. The elementary stages of the reaction and possible routes for the heterocyclization of the initial intermediates have been found. Under experimental conditions at a reaction temperature of 40–42°C, 6 hours, 2-methyl-5,6-dihydro-1,4-dithiine was obtained with a yield of 25% and 4,7-dithiadecadiene-2,8 with a yield of 24%. At a temperature of –10 ÷ –15°C, cyclic products are not formed.

Keywords: potassium 1,2-ethanedithiolate, propargyl chloride, 2-methyl-5,6-dihydro-1,4-dithiine, 4,7-dithiadecadiene-2,8, reaction mechanisms, nucleophilic substitution, prototropic allylic rearrangement, functional theory electron density, B3LYP, CCSD(T)