

УДК 541 + 547.314

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ: VIII.<sup>1</sup> О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 1,2-ЭТАНДИТИОЛА С 1,3-ДИХЛОРБУТЕНОМ-2 В СИСТЕМЕ ГИДРАЗИНГИДРАТ–КОН

© 2019 г. Е. А. Чиркина<sup>a, b, \*</sup>, Н. А. Корчевин<sup>a, b</sup>, И. Б. Розенцвейг<sup>a</sup>, Л. Б. Кривдин<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1

<sup>b</sup> ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
665835, Россия, Иркутская обл., г. Ангарск, ул. Чайковского 60

\*e-mail:chirkina\_ea@mail.ru

Поступила в редакцию 18 декабря 2018 г.

После доработки 10 февраля 2019 г.

Принята к публикации 21 февраля 2019 г.

По результатам квантово-химического изучения в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p) предложен механизм реакции 1,3-дихлорбутена-2 с 1,2-этандитиолом в системе гидразингидрат–КОН. Показано, что данное взаимодействие протекает последовательно в несколько стадий, включающих нуклеофильное замещение атома хлора, находящегося у  $sp^3$ -гибризованного атома углерода, на атом серы (механизм  $S_N2$ ) с образованием продукта монозамещения, который под действием щелочи подвергается дегидрохлорированию по бимолекулярному механизму  $E2$ , с образованием ацетиленового полупродукта. Полученное ацетиленовое производное замыкается в конечный дитиановый цикл в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки свободной тиолятной группы на  $\beta$ -углеродный атом ацетиленового фрагмента.

**Ключевые слова:** квантово-химическое изучение, функционал электронной плотности, нуклеофильное замещение, галогенсодержащие электрофилы, 1,3-дихлорбутен-2, 1,2-этандитиол, 2-этилиден-1,4-дитиан.

**DOI:** 10.1134/S0514749219050148

В продолжение наших работ по квантово-химическому изучению механизмов органических реакций [1, 2], настоящее сообщение посвящено исследованию механизма взаимодействия 1,2-этандитиола с 1,3-дихлорбутеном-2.

Реакции тиолов с галогенсодержащими электрофилами в присутствии оснований относятся к важнейшему методу получения органических сульфидов [3]. Использование этой реакции в качестве основания системы гидразингидрат-щелочь, с одной стороны, препятствует побочному окислению тиолят-анионов до дисульфидов, с другой – позволяет применять в качестве источника тиолятов не тиолы, а более удобные в препаративном отношении дисульфиды [4]. Получаемые сульфиды

находят техническое применение в качестве стабилизаторов полимеров, присадок к смазочным маслам, экстрагентов, вулканизирующих агентов и в других направлениях [5]. Циклические и ненасыщенные сульфиды помимо технического применения являются синтонами при получении других серосодержащих продуктов [6, 7], выступают в качестве эффективных лигандов при комплексообразовании [8] и используются в синтезе практически важных соединений, в конечной структуре которых отсутствует сера [9–11]. По этой причине изучение механизма нуклеофильных реакций, приводящих к формированию ненасыщенных и циклических сульфидов, является актуальной задачей.

Целью настоящей работы являлось изучение механизма взаимодействия 1,3-дихлорбутена-2 (1)

<sup>1</sup> Сообщение VII см. [1].

с 1,2-этандитиолом (**2**) в системе гидразингидрат-КОН, приводящее к образованию ранее неизвестного 2-этилиден-1,4-дитиана (**3**) [12] (схема 1).

В предыдущем сообщении нами был подробно рассмотрен механизм реакции 1,2-этандитиола с ближайшим гомологом 1,3-дихлорбутена-2 – 1,3-дихлорпропеном, который при взаимодействии с этандитиолом дает не дитиановый, а дитиолоновый цикл [1].

Известно, что 1,3-дихлорбутен-2 может существовать в виде двух геометрических изомеров с существенным преобладанием *Z*-изомера [12]. Согласно квантово-химическим расчетам, выполненным в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) методом B3LYP/6-311++G(d,p), *Z*-изомер 1,3-дихлорбутена-2 немного выгоднее по энергии, чем *E*-изомер. Поэтому в настоящем исследовании рассмотрено взаимодействие 1,2-этандитиола с *Z*-изомером 1,3-дихлорбутена-2 с добавлением в расчетное пространство одной молекулы гидразингидрата и двух молекул КОН.

В данном взаимодействии можно выделить две ключевые стадии: первую – замещение атома хлора, находящегося у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода 1,3-дихлорбутена-2 на атом серы одной из тиольных групп 1,2-этандитиола с образованием первичного продукта монозамещения; вторую – превращение полученного полупродукта в алленовое или ацетиленовое производное с дальнейшим замыканием в конечный дитиановый цикл с участием атома серы второй тиольной группы реагента.

Предварительную оптимизацию геометрических параметров взаимодействующих реагентов и продуктов реакции, а также поиск промежуточных соединений и переходных состояний проводили в программном пакете PRIRODA 6.0 методом DFT–PBE/3 $\xi$  [13].

Поиск переходных состояний осуществляли методом релаксированного сканирования по координате реакции, а локализацию переходных состояний проводили по алгоритму Берни [14]. Все

рассчитанные в данной работе структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что было подтверждено анализом теоретических колебательных спектров, рассчитанных из соответствующих матриц Гессiana, при этом в каждом конкретном случае было установлено, что для минимумов на ППЭ диагонализированная матрица Гесса содержала только положительные члены, а для переходных состояний наблюдалась единственная мнимая частота (таблица).

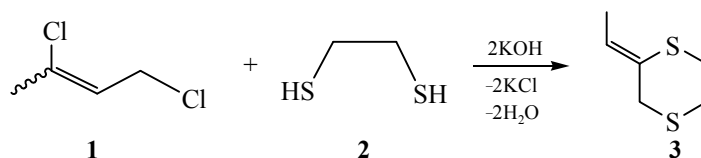
Окончательную оптимизацию геометрии всех локализованных стационарных точек и гармонический колебательный анализ проводили в программном пакете GAUSSIAN 09 [15] в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p).

На рис. 1 представлен энергетический профиль данного взаимодействия. В результате проведенного поиска на ППЭ были локализованы стационарные точки, соответствующие основным состояниям исходных реагентов, предреакционному комплексу, промежуточным соединениям и продукту реакции, а также переходным состояниям, представленным в таблице.

Использование процедуры следования по внутренней координате реакции методом Гонзалеза-Шлегеля [16, 17] подтвердило, что переходные состояния действительно являются таковыми на пути от предреакционного комплекса к продукту реакции. Геометрические параметры предреакционного комплекса, интермедиатов и продукта реакции представлены на рис. 2, а локализованных переходных состояний – на рис. 3.

Анализ полученных данных в результате расчета реакции в системе гидразингидрат–КОН позволяет предложить следующий теоретический механизм первой стадии взаимодействия 1,3-дихлорбутена-2 (**1**) с 1,2-этандитиолятом калия (**2а**), который генерируется из 1,2-этандитиола (**2**) в щелочной среде (схема 2).

Схема 1.



Относительные энергии основных и переходных состояний в реакции 1,2-этандитиола с 1,3-дихлорбутеном-2.

Молекулярная система	Тип системы <sup>a</sup>	Относительная энергия, ккал/моль	Мнимая частота в ИК спектре, см <sup>-1</sup>
<b>1+2</b>	ОС	0.0	нет
<b>ПРК-1</b>	ОС	-27.7	нет
<b>ПС1*</b>	ПС*	-9.6	-252.7
<b>ПС1</b>	ОС	-45.0	нет
<b>ПС2*</b>	ПС*	6.26	-169.9
<b>ПС2</b>	ОС	-37.0	нет
<b>ПС3*</b>	ПС*	-3.6	-574.7
<b>ПС3</b>	ОС	-74.3	нет
<b>ПС4*</b>	ПС*	-21.2	-921.0
<b>ПС4</b>	ОС	-67.9	нет
<b>ПС5*</b>	ПС*	-30.2	-168.1
<b>ПС6*</b>	ПС*	-17.8	-921.1
<b>3</b>	ОС	-95.0	нет

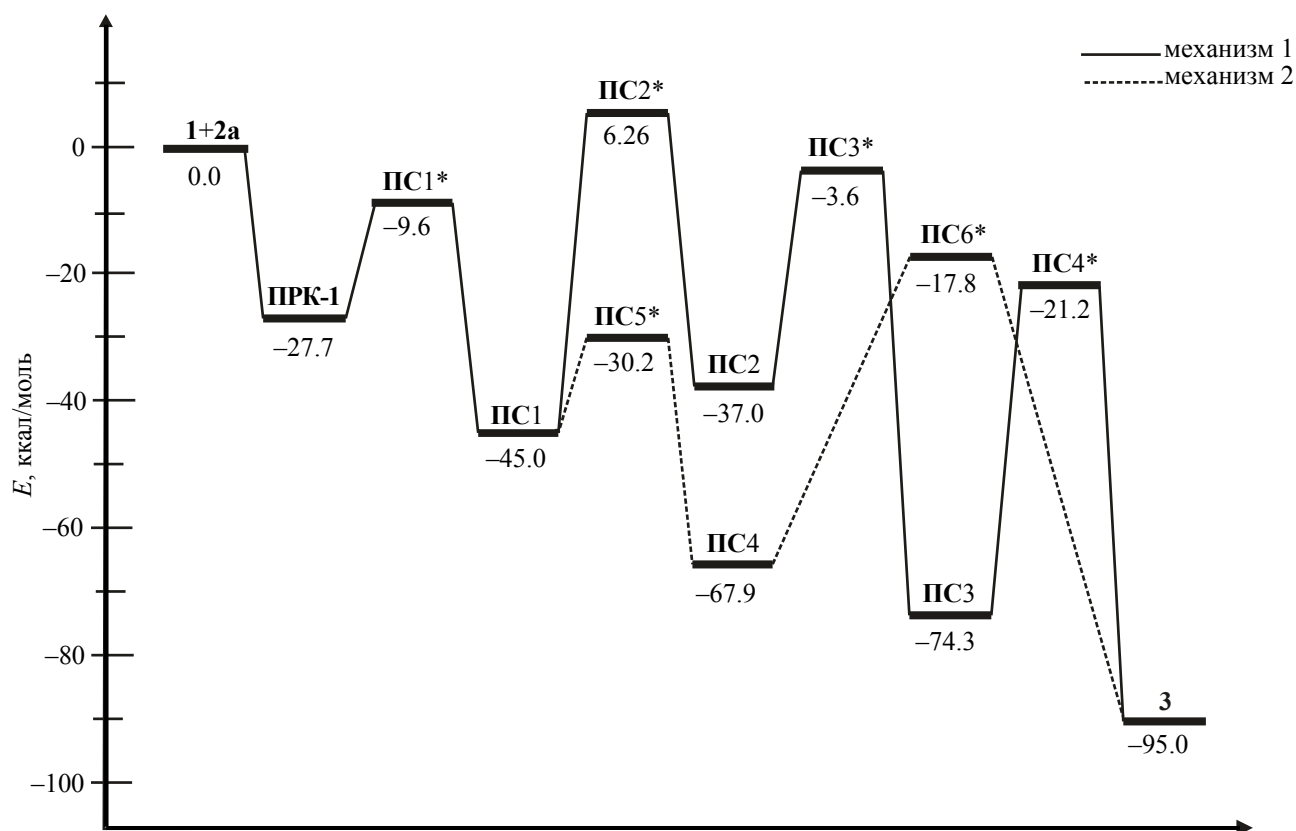
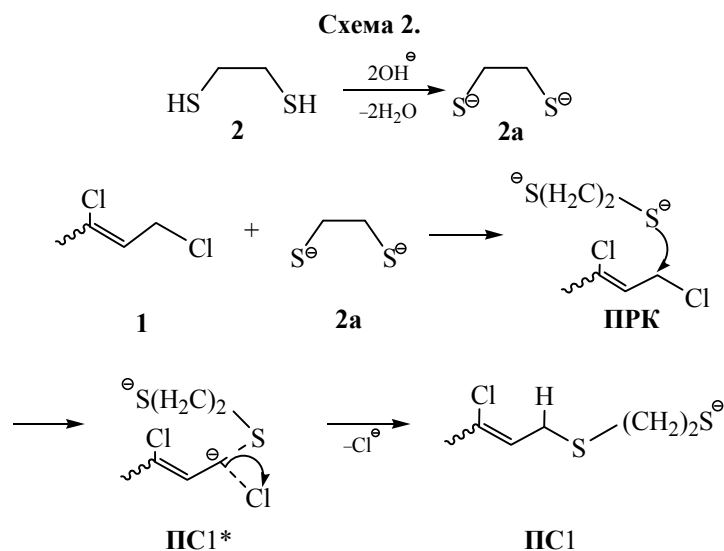
<sup>a</sup> Используемые обозначения: ОС – основное состояние, ПС\* – переходное состояние, ПРК – предреакционный комплекс.


Рис. 1. Энергетический профиль взаимодействия 1,2-этандитиола с 1,3-дихлорбутеном-2.



На начальной стадии реакции локализован предреакционный комплекс **ПРК**, образование которого сопровождается значительным понижением полной энергии системы на 27.7 ккал/моль (рис. 1). Дополнительная стабилизация **ПРК** происходит за счет легкого взаимодействия свободного гидроксид-аниона с водородом одной из тиольных групп 1,2-этандитиола, которое приводит к образованию молекулы воды. Отрицательный заряд на атоме серы дитиолята, возникающий в результате депротонирования компенсируется близким расположением ионов калия (рис. 2).

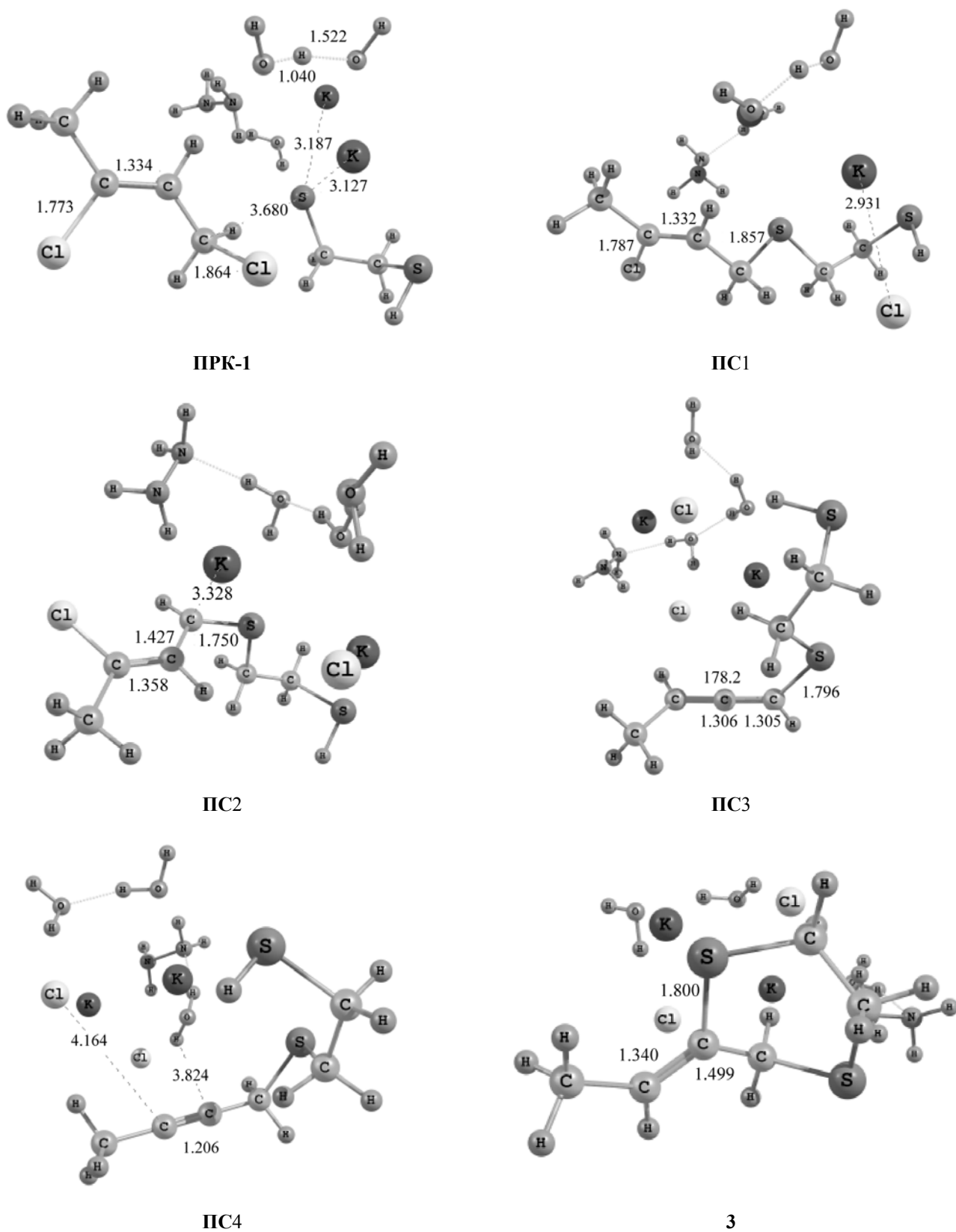
Поскольку на данной стадии реакция 1,2-этандитиола протекает только с участием хлора, находящегося при  $sp^3$ -гибризованном атоме углерода [18], то в образующемся комплексе **ПРК** молекула реагента располагается практически напротив  $sp^3$ -гибризованного атома углерода 1,3-дихлорбутена-2, предоставив для нуклеофильной атаки один из своих сульфид-анионов, при этом молекулы субстрата и реагента не претерпевают существенных геометрических изменений. По мере протекания реакции предреакционный комплекс превращается в промежуточное соединение **ПС1** через переходное состояние **ПС1\*** с энергетическим барьером 18.1 ккал/моль.

Анализ геометрических параметров локализованного переходного состояния **ПС1\*** позволяет предположить бимолекулярный механизм нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ) атома хлора на атом серы. Так, в **ПС1\*** происходит значительное сближение сульфид-аниона дитиолята **2a** с  $sp^3$ -

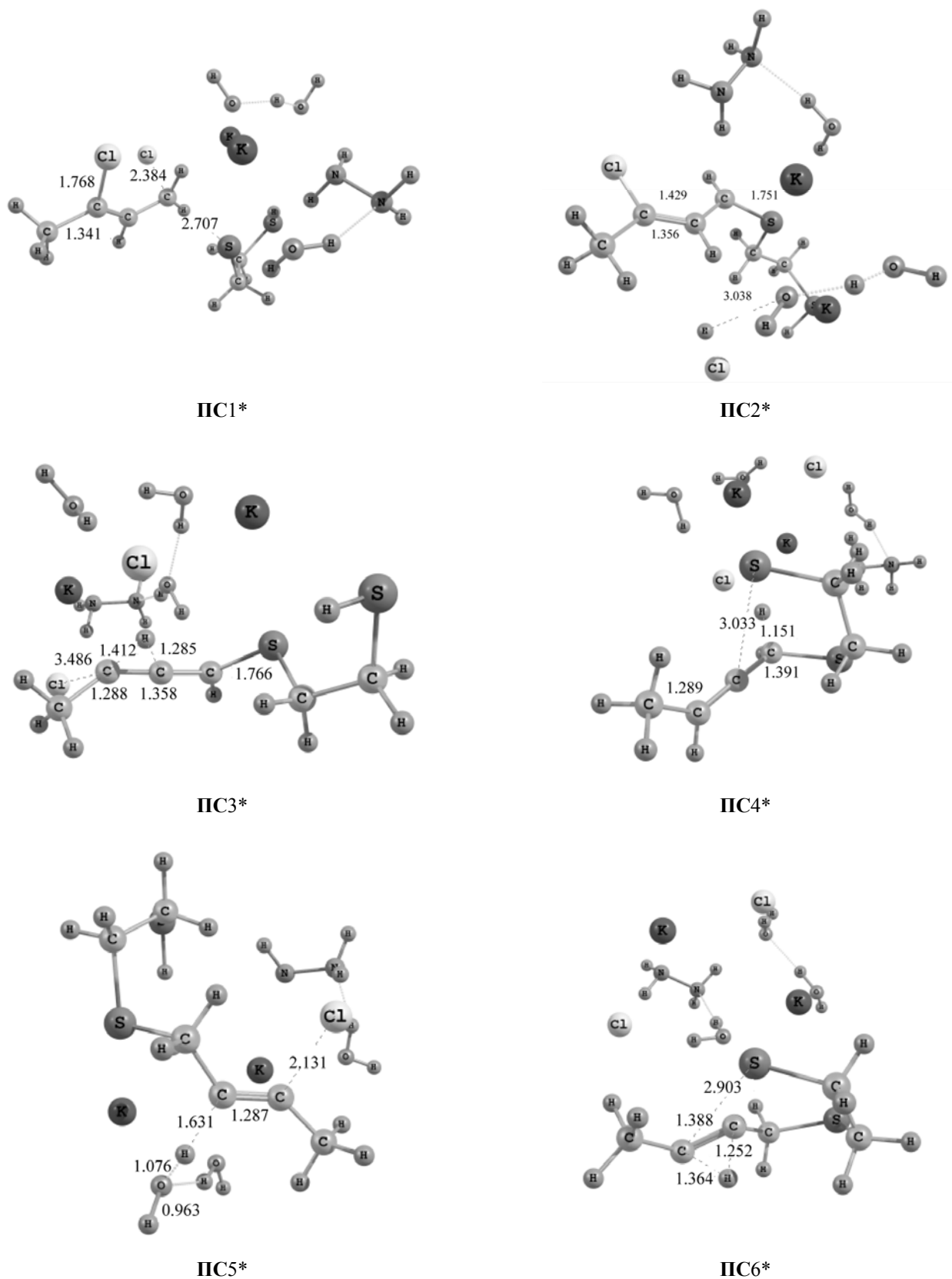
гибризованным атомом углерода (на 1.2 Å), в то время как связанный с ним атом хлора, напротив, отдаляется на 0.5 Å, в результате чего атакуемый атом углерода становится пентакоординированным (рис. 3). Следует также отметить, что уходящий хлорид-анион впоследствии связывается одним из ионов калия в ионную пару.

Таким образом, 1,3-дихлорбутен-2 при взаимодействии с 1,2-этандитиолом в системе гидразингидрат–KOH, как и его ближайший гомолог 1,3-дихлорпропен, на первом этапе вступает в реакцию нуклеофильного замещения атома хлора у  $sp^3$ -гибризованного атома углерода на атом серы по механизму  $S_N2$ , образуя первичный продукт монозамещения. Впоследствии превращения полученного моносульфанил производного дихлорбутена существенно отличаются от превращений монопроизводного дихлорпропена [1]. Так, наличие в 1,3-дихлорбутеновом производном метильной группы, обладающей положительным индукционным эффектом, препятствует протеканию прототропной аллильной перегруппировки, как это происходит в случае с монопроизводным дихлорпропена.

Теоретическое изучение механизма взаимодействия дихлорбутена с дитиолом позволяет предположить два возможных пути трансформации полученного полупродукта **ПС1**: через стадию образования алленового производного или через стадию образования ацетиленового производного.



**Рис. 2.** Пространственное строение предреакционного комплекса (ПРК), промежуточных соединений (ПС1–ПС4) и продукта реакции (3), оптимизированных методом V3LYP/6-311++G(d,p). Длины связей приведены в Å.



**Рис. 3.** Пространственное строение переходных состояний ПС1\*–ПС6\*, оптимизированных методом ВЗLYP/6-311++G(d,p). Длины связей приведены в Å.

По результатам квантово-химического расчета механизм первого пути превращения **ПС1** можно представить следующим образом (схема 3).

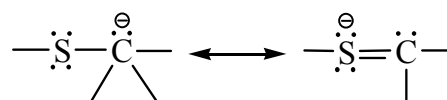
В высокоосновной системе гидразингидрат-КОН в образующемся продукте монозамещения **ПС1** происходит активация метиленовой группы дихлорбутенового фрагмента, в результате чего облегчается отщепление входящего в нее протона. Данное превращение осуществляется через переходное состояние **ПС2\*** с достаточно высоким энергетическим барьером 51.3 ккал/моль (рис. 1). Надо отметить, что в переходном состоянии **ПС2\*** наблюдается значительное уменьшение длины, соответствующей C-S связи более чем на 0.1 Å и соседней с ней углерод-углеродной связи на 0.06 Å (рис. 3).

Полученный полупродукт **ПС2** представляет собой аллильный карбанион, который формируется после отщепления протона свободной гидроксильной группой с образованием молекулы воды (рис. 2), причем стабилизация карбанионного центра происходит вследствие его сопряжения с двойной C=C связью, а также за счет резонансного влияния 3*d*-орбиталей соседней сульфидной серы (схема 4).

На основании анализа геометрических параметров можно предположить, что карбанион **ПС2** существует в виде ионной пары с катионом калия (рис. 2).

Далее в аллильном карбанионе **ПС2** за счет делокализации отрицательного заряда и перемещение кратной связи происходит отщепление хлорид-

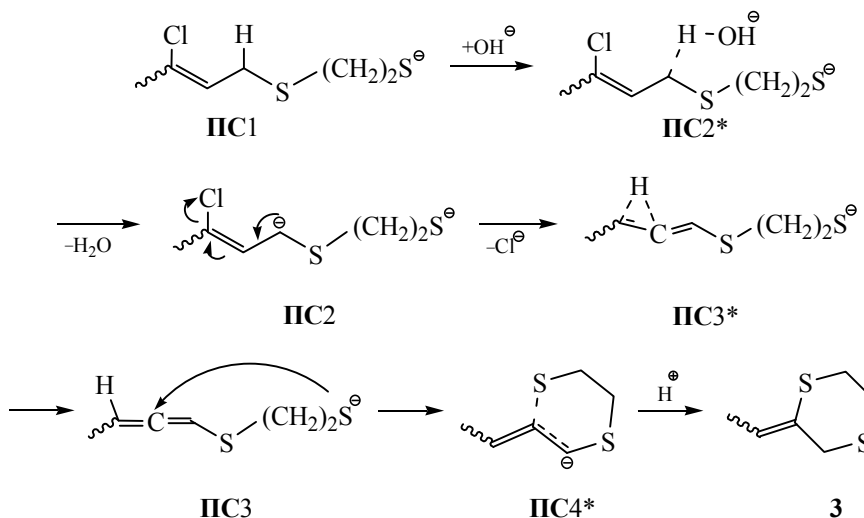
Схема 4.



аниона, и миграция атома водорода в результате чего образуется более устойчивое алленовое производное **ПС3**, что сопровождается понижением полной энергии системы на 74.3 ккал/моль. Данное превращение осуществляется через трехцентровое переходное состояние **ПС3\*** с энергетическим барьером 33.4 ккал/моль (рис. 1). В локализованном переходном состоянии **ПС3\*** происходит сближение атома водорода с атомом углерода, связанным с метильной группой на 0.6 Å, значительное увеличение расстояния C-Cl на 1.7 Å, уменьшение длины углерод-углеродных связей на 0.07 Å и увеличение валентного угла C-C-C почти на 40° в образующемся алленовом фрагменте (рис. 3). В промежуточном соединении **ПС3** происходит окончательное формирование линейной алленовой системы.

В последствии полупродукт **ПС3** замыкается в конечный дитиановый цикл **3** в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки второго сульфид-аниона по электрофильному *sp*-гибридизованному атому углерода алленового фрагмента через циклическое шестицентровое переходное состояние **ПС4\*** с достаточно высоким энергетическим барьером 53.1 ккал/моль. В локализованном переходном состоянии **ПС4\*** происходит существенное сближение сульфид-аниона с центральным атомом алленового

Схема 3.



фрагмента на 2.5 Å и атом водорода приближается к  $sp^2$ -гибризованному атому углерода, связанному с серой на 4 Å (рис. 3).

Далее переходное состояние **ПС4\*** трансформируется в 2-этилиден-1,4-дитиан (**3**), при этом происходит понижение полной энергии системы на 95.0 ккал/моль.

Рассчитанный механизм второго пути превращения монопроизводного **ПС1** представлен на схеме 5.

Согласно представленному механизму, отщепление хлороводорода от промежуточного продукта **ПС1** протекает синхронно с одновременным отрывом хлорид-аниона и протона через образование переходного состояния **ПС5\***, которое далее трансформируется в ацетиленовое производное **ПС4**. В результате захвата протона свободной гидроксильной группой образуется молекула воды, а уходящий хлорид-анион впоследствии образует ионную пару с катионом калия.

Надо отметить, что переход из состояния **ПС1** в состояние **ПС4** происходит с более низким энергетическим барьером 14.8 ккал/моль, по сравнению с переходом из **ПС1** в **ПС2**, который составляет 51.3 ккал/моль (рис. 1).

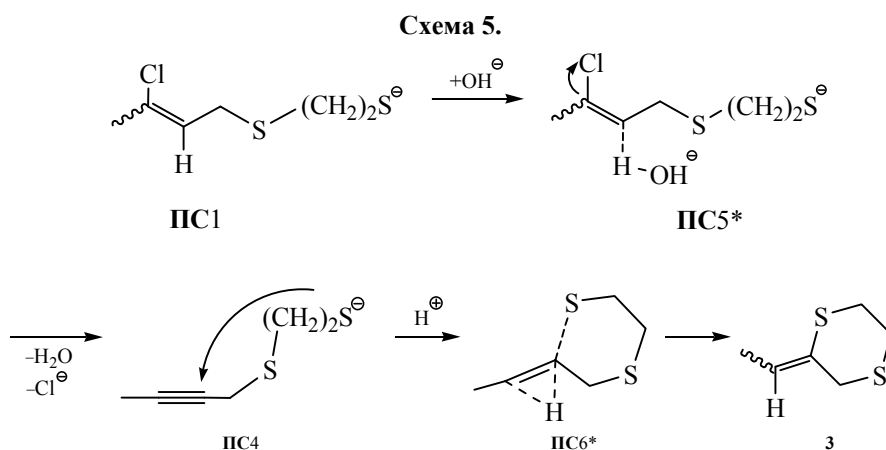
В переходном состоянии **ПС5\*** высокоосновная система прежде всего воздействует на атом водорода, находящийся в  $\beta$ -положении к уходящему заместителю, в результате чего расстояние С–Н значительно увеличивается (более чем на 0.5 Å), при этом существенно увеличивается и расстояние С–Cl (на 0.34 Å), что указывает на синхронный механизм реакции дегидрогалогенирования, протекающий как анти-элиминирование (E2). Также, в переходном состоянии **ПС5\*** на

пути к ацетиленовому полупродукту **ПС4** формально двойная углерод-углеродная связь в значительной степени приобретает характер тройной связи.

Образование ацетиленового производного **ПС4** сопровождается понижением полной энергии системы на 67.9 ккал/моль. Надо отметить, что в данном полупродукте расстояние между сульфид-анионом и атакуемым им атомом углерода на 0.8 Å меньше, чем подобное расстояние в **ПС3**, что может в некоторой степени облегчать дальнейшее взаимодействие.

В результате нуклеофильной атаки сульфид-аниона второй тиолятной группы по  $\beta$ -углеродному атому ацетиленового фрагмента промежуточное соединение **ПС4** замыкается в конечный продукт **3** через циклическое шестицентровое переходное состояние **ПС6\*** также с достаточно высоким энергетическим барьером 50.1 ккал/моль. В локализованном переходном состоянии **ПС6\*** происходит значительное сближение сульфид-аниона с  $\beta$ -атомом углерода ацетиленовой системы на 2.8 Å и атом водорода приближается к  $\alpha$ -углеродному атому на 3 Å (рис. 3).

Сопоставляя величины энергетических барьеров двух направлений превращения первичного полупродукта **ПС1** можно видеть, что дегидрохлорирование с образованием ацетиленового производного (14.8 ккал/моль) протекает значительно легче, чем образование алленового производного (51.3 ккал/моль), в то время как барьеры дальнейших превращений вторичных полупродуктов **ПС2** и **ПС4** достаточно велики (53.1 и 50.1 ккал/моль, соответственно).





Таким образом, взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с 1,2-этандитиолом в системе гидразин-гидрат-КОН на начальной стадии приводит к образованию моносульфанил производного в результате бимолекулярного нуклеофильного замещения атома хлора, находящегося у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода, на атом серы одной из тиольных групп реагента. Далее в высокоосновной среде первичный полупродукт подвергается дегидрохлорированию по механизму E2, с наиболее вероятным образованием ацетиленового производного, которое, в свою очередь, замыкается в конечный дитиановый цикл участием атома серы второй тиольной группы реагента.

Важно также отметить, что стадии взаимодействия 1,3-дихлорбутена-2 с 1,2-этандитиолом, приводящие к образованию дитианового цикла, сопровождаются более высокими энергетическими барьерами, по сравнению с превращениями 1,3-дихлорпропена с подобным реагентом, что требует создания более жестких условий реакции – повышения температуры до 80°C, большой избыток щелочи (реагент–КОН, 1:10) и увеличения времени реакции до 10 ч, причем массовый выход циклического продукта составляет всего 22% [12].

Проведенное квантово-химическое исследование может способствовать развитию таких важных теоретических представлений в органической химии, как гомология, нуклеофильное замещение атомов углерода с различной гибридизацией и нуклеофильное присоединение к кратным связям.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чиркина Е.А., Кривдин Л.Б., Леванова Е.П., Корчевин Н.А., Розенцвейг И.Б. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 1446. [Chirkina E.A., Krivdin L.B., Levanova E.P., Korchevin N.A., Rozentsveig I.B. *Russ J. Org. Chem.* **2018**, *53*, 1434.] doi 10.1134/S1070428018100020
2. Чиркина Е.А., Леванова Е.П., Кривдин Л.Б. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 974. [Chirkina E.A., Levanova E.P., Krivdin L.B. *Russ J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 986.] doi 10.1134/S1070428017070053
3. Беленький Л.И. Получение и свойства органических соединений серы. М.: Химия, **1998**. 560 с.
4. Дерягина Э.Н., Корчевин Н.А., Паперная Л.К. *ЖОХ*. **1997**, *67*, 865. [Deryagina E.N., Korchevin N.A., Papernaya L.K. *Russ J. Gen. Chem.* **1997**, *67*, 866.]
5. Коваль И.В. *Усп. хим.* **1994**, *63*, 338. [Koval' I.V. *Russ Chem. Rev.* **1994**, *63*, 323.] doi 10.1070/RC1994v063n04ABEH000087
6. Розенцвейг И.Б., Никонова В.С., Леванова Е.П., Корчевин Н.А. *ЖОрХ*. **2016**, *52*, 1276. [Rozentsveig I.B., Nikonova V.S., Levanova E.P., Korchevin N.A. *Russ J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1264.] doi 10.1134/S1070428016090025
7. Nikonova V.S., Levanova E.P., Korchevin N.A., Ushakov I.A., Vashenko A.V., Rozentsveig I.B. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1153*, 28. doi 10.1016/j.molstruc.2017.09.121
8. Shimizu T., Komatsuzaki S., Hirabayashi K. *Heteroatom Chem.* **2011**, *22*, 287. doi 10.1002/hc.20678
9. Oshima K., Yamamoto H., Nozaki H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *40*, 1567. doi 10.1246/bcsj.48.885
10. Carlson R.G., Mardis W.S. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 817. doi 10.1021/jo00894a042
11. Corey E.J., Nayori R. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 311. doi 10.1016/S0040-4039(00)61816-6
12. Леванова Е.П., Никонова В.С., Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Чиркина Е.А., Албанов А.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 1740. [Levanova E.P., Nikonova V.C., Grabel'nykh V.A., Russavskaya N.V., Chirkina E.A., Albanov A.I., Rozentsveig I.B., Korchevin N.A., *Russ J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1754.] doi 10.1134/S0514749218120026
13. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. *Изв. АН Серб. Хим. Int. Ed.* **2005**, 820. [Laikov D.N., Ustynuk Yu.A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, 820.] doi 10.1007/s11172-005-0329-x
14. Berne B.J., Tuckerman M., Martyna G. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6811. doi 10.1063/1.460259
15. *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**.
16. González C., Schlegel H.B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523. doi 10.1021/j100377a021

17. González C., Schlegel H. B. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5853. doi 10.1063/1.461606
18. Леванова Е.П., Никонова В.С., Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 631. [Levanova E.P., Nikonova V.S., Grabel'nykh V.A., Russavskaya N.V., Alanov A.I., Rosentsveig I.B., Korchevin N.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 615.] doi 10.1134/S1070428016050018

## Quantum-chemical Study of the Mechanisms of Organic Reactions. VIII. On the Interaction of 1,2-Ethanedithiol with 1,3-Dichlorobutene-2 in the System Hydrazine Hydrate–KOH

E. A. Chirkina<sup>a, b, \*</sup>, N. A. Korchevin<sup>a, b</sup>, I. B. Rosenzweig<sup>a</sup>, and L. B. Krivdin<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> I.E. Favorskii Institute of Chemistry, SB, RAS, 664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1

<sup>b</sup> Angarsky State Technical University, 665835, Russia, Irkutsk Region, Angarsk, ul. Tchaikovsky 60

\*e-mail: chirkina\_ea@mail.ru

Received December 18, 2018; revised February 10, 2019; accepted February 21, 2019

According to the results of quantum-chemical studies in the framework of the electron density functional theory using the B3LYP/6-311++G(d,p) method, a mechanism for the reaction of 1,3-dichlorobutene-2 with 1,2-ethanedithiol in the hydrazine hydrate-KOH system has been proposed. It is shown that this interaction proceeds sequentially in several stages, including nucleophilic substitution of the chlorine atom located on the sp<sup>3</sup> hybridized carbon atom with a sulfur atom (S<sub>N</sub>2 mechanism) to form a monosubstitution product, which under the action of alkali is dehydrochlorinated by the bimolecular mechanism E2, to form acetylene intermediate. The obtained acetylene derivative closes into the final dithian cycle as a result of the intramolecular nucleophilic attack of the free thiolate group on the β-carbon atom of the acetylene fragment.

**Keywords:** quantum chemical study, electron density functional, nucleophilic substitution, halogen-containing electrophiles, 1,3-dichlorobutene-2, 1,2-ethanedithiol, 2-ethylidene-1,4-dithian