

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ: X.<sup>1</sup> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ПРОПАНДИТИОЛЯТА КАЛИЯ С 1,3-ДИХЛОРПРОПЕНОМ В СИСТЕМЕ ГИДРАЗИНГИДРАТ–КОН

© 2021 г. Е. А. Чиркина<sup>a, b, \*</sup>, Л. Б. Кривдин<sup>a, b</sup>, В. С. Никонова<sup>a</sup>, В. А. Грабельных<sup>a</sup>,  
Н. А. Корчевин<sup>a, b</sup>, И. Б. Розенцвейг<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,

Россия, 665835 Ангарск, ул. Чайковского, 60

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

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.

После доработки 15.03.2021 г.

Принята к публикации 16.03.2021 г.

По результатам квантово-химического изучения в рамках теории функционала электронной плотности методом V3LYP/6-311++G(d,p) предложен механизм реакции 1,3-дихлорпропена с 1,3-пропандитиолятом калия в системе гидразингидрат–КОН. Показано, что первая стадия данного взаимодействия – замещение атома хлора, находящегося у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода 1,3-дихлорпропена, на один из атомов серы 1,3-пропандитиолята с образованием продукта монозамещения. Дальнейшие превращения полученного монопроизводного могут приводить к образованию шести-, семи- и восьмичленных гетероциклических соединений, а также линейной структуры в результате взаимодействия монопродукта со второй молекулой реагента.

**Ключевые слова:** 1,3-пропандитиолят калия, 1,3-дихлорпропен, механизмы реакции нуклеофильного замещения, прототропная аллильная перегруппировка, теория функционала электронной плотности, V3LYP, поверхность потенциальной энергии

**DOI:** 10.31857/S0514749221070077

## ВВЕДЕНИЕ

Поликонденсация дигалогенпроизводных с бифункциональными нуклеофилами, например, с дитиолятами металлов приводит не только к образованию линейных полимерных структур типа тиоколов, но позволяет также получать серосодержащие гетероциклические соединения [2]. Серосодержащие гетероциклы легко подвергаются функционализации за счет атомов серы, способных благодаря имеющимся вакантным  $d$ -орбиталям стабилизировать в образующихся ин-

термедиатах соседние ионные или радикальные центры [3]. Кроме того, циклические сульфиды могут использоваться в качестве экстрагентов ионов тяжелых металлов [4]. Если в молекуле дигалогенпроизводного один из атомов галогена присоединен к  $sp^2$ -гибридизованному атому углерода, то полимерные продукты не образуются, а происходит формирование ненасыщенных низкомолекулярных линейных или циклических сульфидов [5]. Синтетический потенциал ненасыщенных сероорганических соединений, обусловленный присутствием атомов серы и двойных связей, дает выход на новые биологически активные производные

<sup>1</sup> Сообщение IX см. [1].

[6–9], каталитические системы [10] и другие важные как мономерные, так и полимерные продукты [11].

В продолжение наших работ по теоретическому изучению механизмов органических реакций [1, 12–14] в настоящем сообщении проведено исследование взаимодействия 1,3-пропандитиолята с 1,3-дихлорпропеном в системе гидразингидрат–КОН, широко используемой в органическом синтезе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что 2,3-дихлорпроп-1-ен с пропандитиолятом калия образует линейный продукт с выходом 48% (температура реакции 0°C) или циклический – 2-метил-6,7-дигидро-5*H*-1,4-дитиепин с выходом 47% (60°C) [5]. Известно, что 1,3-дихлорпропен, изомер 2,3-дихлорпропена, реагирует с халькогенсодержащими нуклеофилами гораздо труднее. Для вовлечения в реакцию атома хлора, присоединенного к  $sp^2$ -гибризованному атому углерода, необходима аллильная перегруппировка в образующихся интермедиатах [15], которая, вероятно, проходит с достаточно высоким энергетическим барьером, что делает возможным протекание реакции и по другим направлениям. В реакции 1,3-дихлорпропена с пропандитиолятом в различных условиях была получена сложная смесь продуктов, в которой методом хроматомасс-спектрометрии показано наличие 3 циклических продуктов ( $m/z$  146) и не менее 10 соединений с другой молекулярной

массой. Разделить такую сложную смесь методом колоночной хроматографии не удалось.

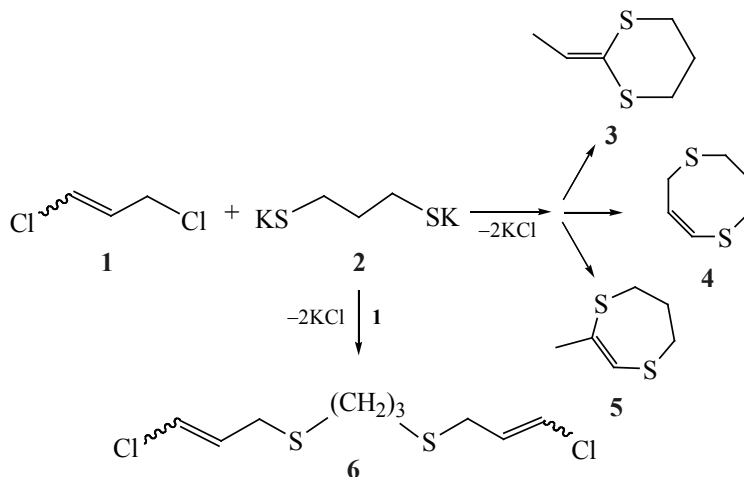
В настоящей работе изучен механизм взаимодействия 1,3-дихлорпропена (1) с 1,3-пропандитиолятом калия (2) в системе гидразингидрат–КОН, которое может приводить к образованию 3 различных гетероциклических соединений: 2-этилен-1,3-дитиана (3), 4,6,7,8-тетрагидро-1,5-дитиоцина (4) и 2-метил-6,7-дигидро-5*H*-1,4-дитиепина (5). Также возможно образование линейного продукта 1,3-бис[(3-хлораллил)тио]пропана (6) при добавлении к дитиоляту 2 молекул 1,3-дихлорпропена (схема 1).

Как было отмечено [16], направление рассматриваемой реакции определяется характером гибридизации атома углерода, к которому присоединен галоген, и взаимодействие 1,3-пропандитиолята (2) с 1,3-дихлорпропеном (1) начинается с нуклеофильной атаки сульфид-аниона на атом хлора, находящийся при  $sp^3$ -гибризованном атоме углерода.

Известно, что 1,3-дихлорпропен существует в виде 2 возможных *Z*- и *E*-изомеров. По данным проведенного квантово-химического расчета [13], *Z*-1,3-дихлорпропен на 8.4 ккал/моль энергетически выгоднее *E*-изомера. Поэтому в настоящей работе рассмотрена реакция 1,3-пропандитиолята с *Z*-изомером 1,3-дихлорпропена.

По результатам проведенных расчетов, первая стадия данного взаимодействия – замещение ато-

Схема 1



ма хлора, находящегося у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода соединения **1**, на один из атомов серы 1,3-пропандитиолята с образованием продукта монозамещения. На второй стадии возможны 2 направления, одно из которых связано с дальнейшими превращениями полученного монопроизводного, которые могут приводить к образованию гетероциклических систем разного размера, а другое заключается в образовании линейного продукта в результате взаимодействия с продуктом монозамещения второй молекулы реагента **1**.

Геометрические параметры всех локализованных состояний и значения мнимых частот переходных состояний представлены на рис. 1–3. На рис. 4 и 5 представлены энергетические профили взаимодействия 1,3-дихлорпропена (**1**) с 1,3-пропандитиолятом (**2**) в системе гидразингидрат–щелочь, приводящего к образованию гетероциклов **3**, **4**, **5** и линейного продукта **6**. Свободные энергии предреакционных комплексов (ПРК) **ПРК-1** и **ПРК-2** были приняты за 0.0 ккал/моль.

На основании анализа полученных расчётных данных можно предложить теоретический механизм первой стадии взаимодействия 1,3-дихлорпропена (**1**) с дитиолятом калия (**2**), представленный на схеме 2.

На начальной стадии реакции локализован **ПРК-1**, образование которого сопровождается понижением полной энергии системы на 37.8 ккал/моль. Логично предположить, что отрицательный заряд на атомах серы дитиолята компенсируется близким расположением ионов калия (рис. 1).

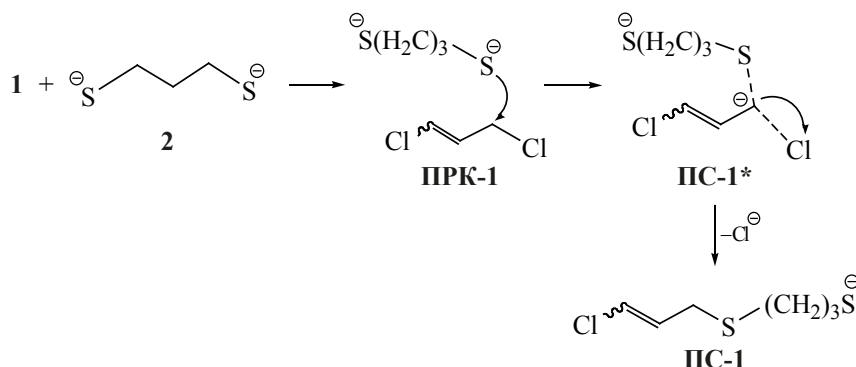
В образовавшемся комплексе **ПРК-1** молекула реагента располагается практически напротив

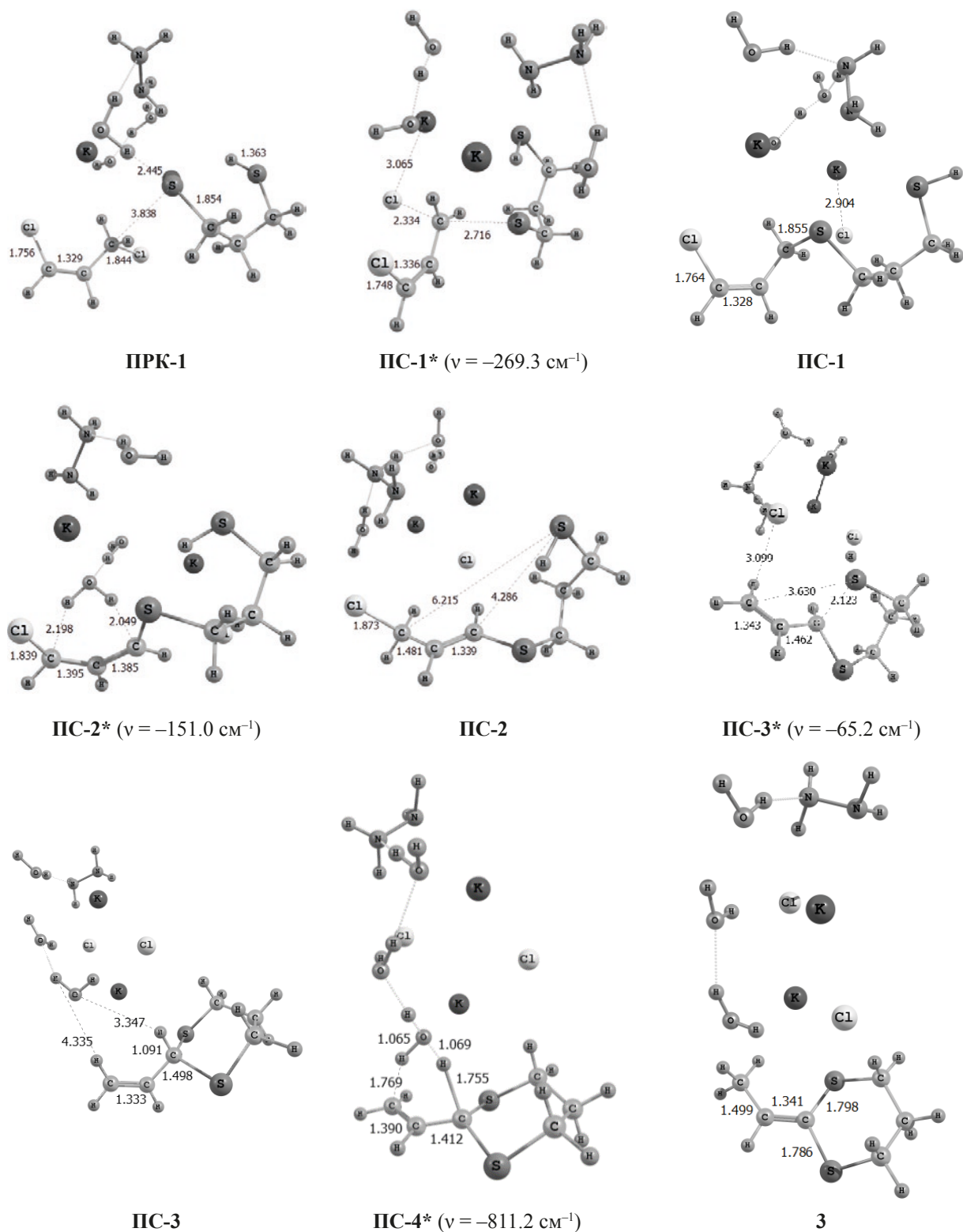
$sp^3$ -гибридизованного атома углерода 1,3-дихлорпропена, предоставляя для нуклеофильной атаки сульфид-анион. При этом молекулы субстрата и реагента претерпевают небольшие геометрические изменения. Так, в 1,3-дихлорпропене увеличиваются (приблизительно на 0.010 Å) длины связей C–Cl, в 1,3-дитиоляте длина C–S<sup>−</sup> связи увеличиваются на 0.007 Å, а величина валентного угла CCS<sup>−</sup> возрастает на 7°. По мере протекания данной реакции **ПРК-1** превращается в промежуточное соединение **ПС-1** через переходное состояние **ПС-1\*** с активационным барьером 17.5 ккал/моль (рис. 4).

Анализ геометрических параметров локализованного переходного состояния **ПС-1\*** позволяет сделать вывод о бимолекулярном механизме нуклеофильного замещения атома хлора на атом серы, протекающего по механизму  $S_N2$ . Так, в переходном состоянии **ПС-1\*** происходит сближение сульфид-аниона дитиолята **2** с  $sp^3$ -гибридизованным атомом углерода (на 1.122 Å) соединения **1**, в то время как связанный с ним атом хлора, напротив, отдаляется на 0.490 Å, в результате чего атакуемый атом углерода приобретает пентакоординацию (рис. 1). Следует также отметить, что уходящий хлорид-анион впоследствии связывается одним из ионов калия в ионную пару. Далее переходное состояние **ПС-1\*** трансформируется в первичный продукт монозамещения **ПС-1**, что приводит к понижению свободной энергии системы на 18.6 ккал/моль (рис. 4).

В дальнейшем промежуточное соединение **ПС-1** может претерпевать различные трансформации. Так, в **ПС-1** с участием ионов среды возможна

Схема 2





**Рис. 1.** Пространственное строение предреакционного комплекса (ПРК-1), промежуточных соединений (ПС-1 – ПС-3), переходных состояний (ПС-1\* – ПС-4\*) и продукта реакции **3**, оптимизированных методом B3LYP/6-311++G(d,p). Здесь и на рис. 2, 3: длины связей и межатомные расстояния приведены в Å. В скобках указаны значения мнимых колебательных частот переходных состояний, рассчитанные из матрицы Гессеана

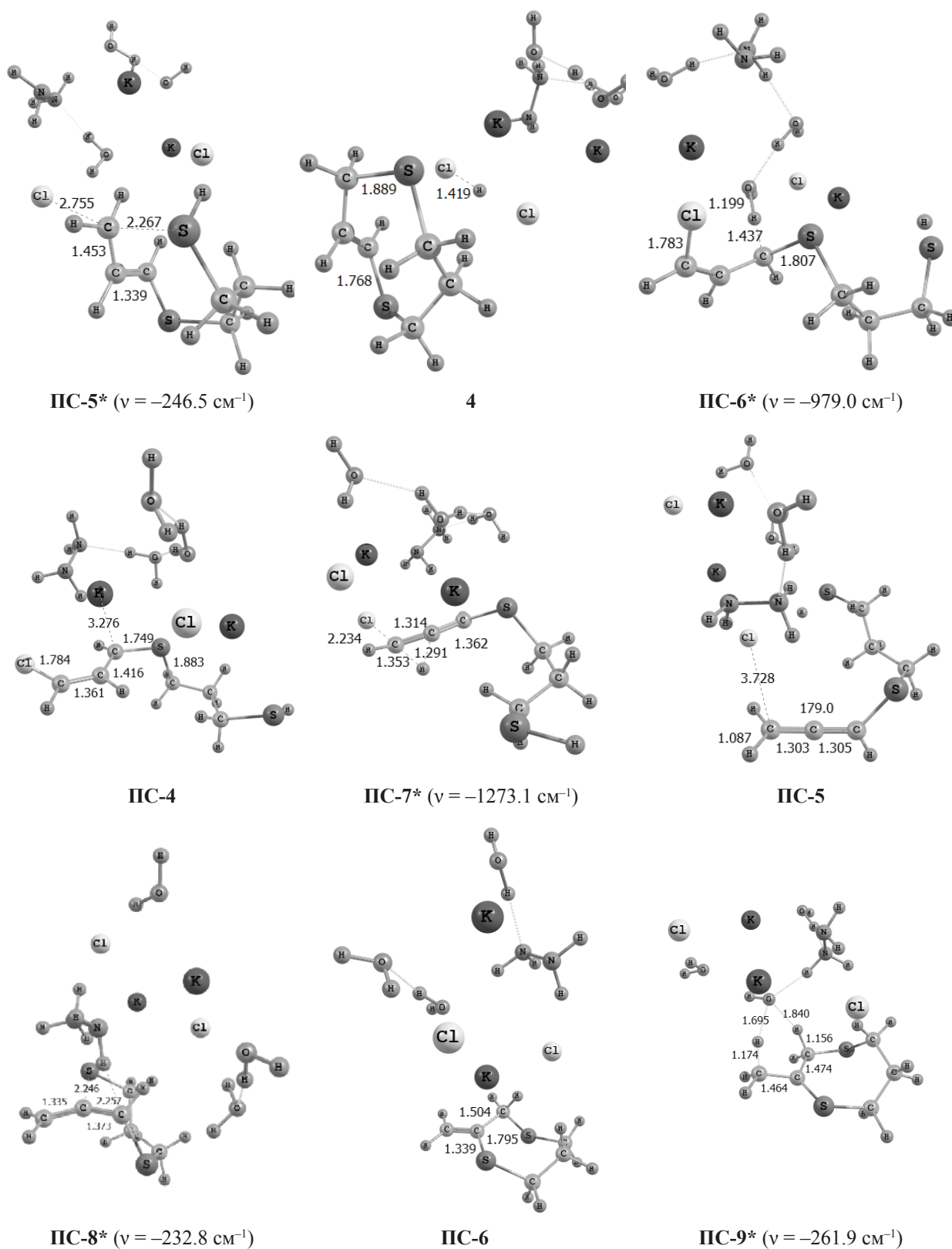


Рис. 2. Пространственное строение промежуточных соединений (ПС-4 – ПС-6), переходных состояний (ПС-5\* – ПС-9\*) и продукта реакции 4, оптимизированных методом ВЗЛУР/6-311++G(d,p)

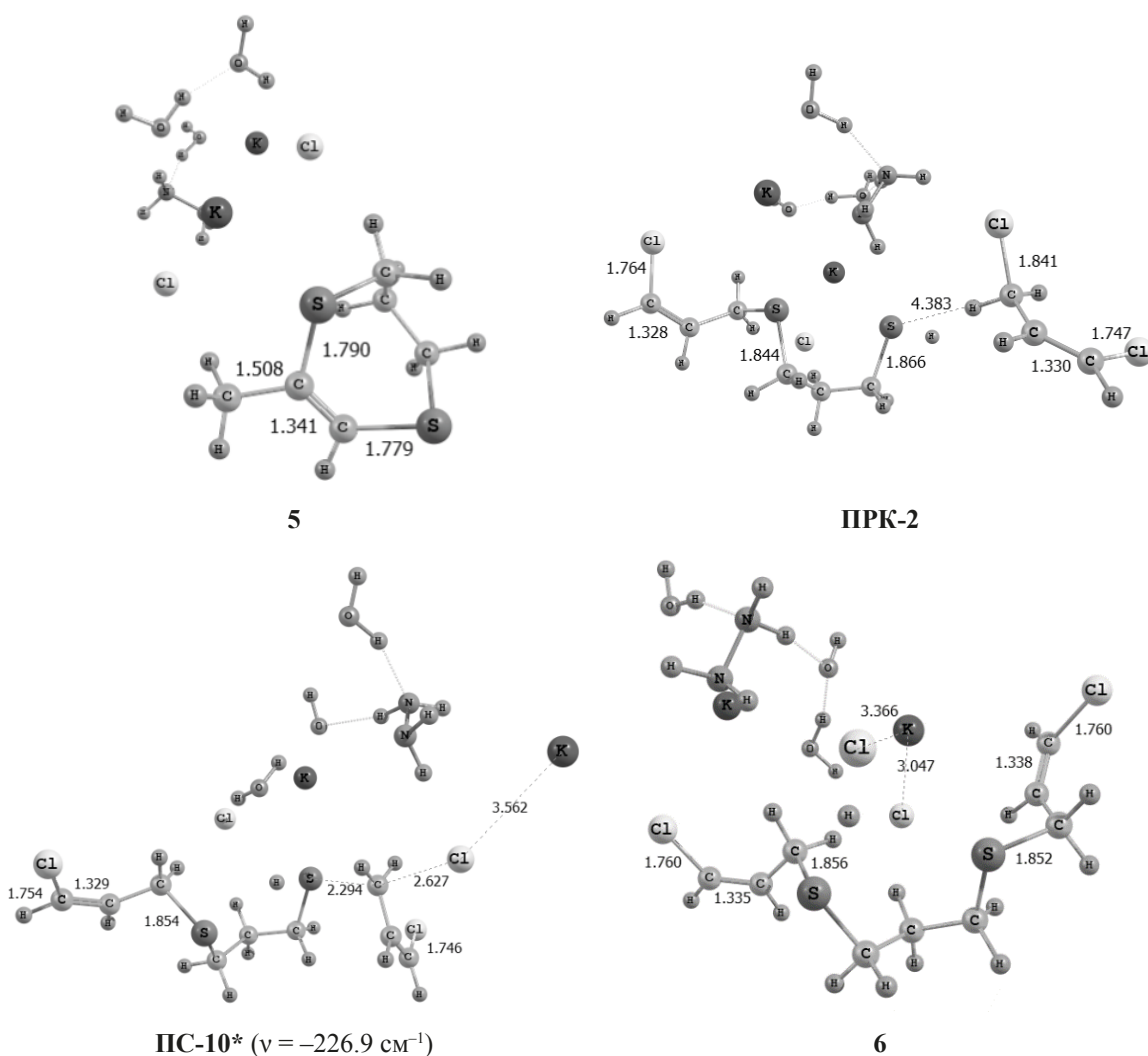


Рис. 3. Пространственное строение предреакционного комплекса (ПРК-2), переходного состояния (ПС-10\*) и продуктов реакции (5, 6), оптимизированных методом B3LYP/6-311++G(d,p)

прототропная аллильная перегруппировка, в результате которой происходит перенос атома водорода от  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода к  $sp^2$ -гибридизованному атому углерода с одновременным перемещением кратной связи (схема 3).

Данная перегруппировка осуществляется через циклическое четырехцентровое переходное состояние ПС-2\*, представляющее собой аллильный карбанион, который формируется после захвата протона свободной гидроксильной группой с образованием молекулы воды. На наш взгляд, устойчивость образуемому карбаниону придает делокализация электронов двойной связи. Надо отметить, что для аллильного карбаниона

предпочтительна цисоидная конфигурация. Далее в результате протонирования молекулы воды атом водорода перемещается к атому углерода, связанному с хлором, с образованием промежуточного соединения ПС-2. Интересно отметить, что в результате миграции кратной связи происходит не только структурная, но и пространственная изомеризация. Так, промежуточное соединение ПС-1, выступающее *Z*-изомером, переходит в более энергетически выгодный *E*-изомер ПС-2, а энергетический барьер процесса изомеризации равен 38.7 ккал/моль.

Следующие стадии превращения промежуточного соединения ПС-2 могут протекать по различным механизмам нуклеофильного заме-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 57 № 7 2021

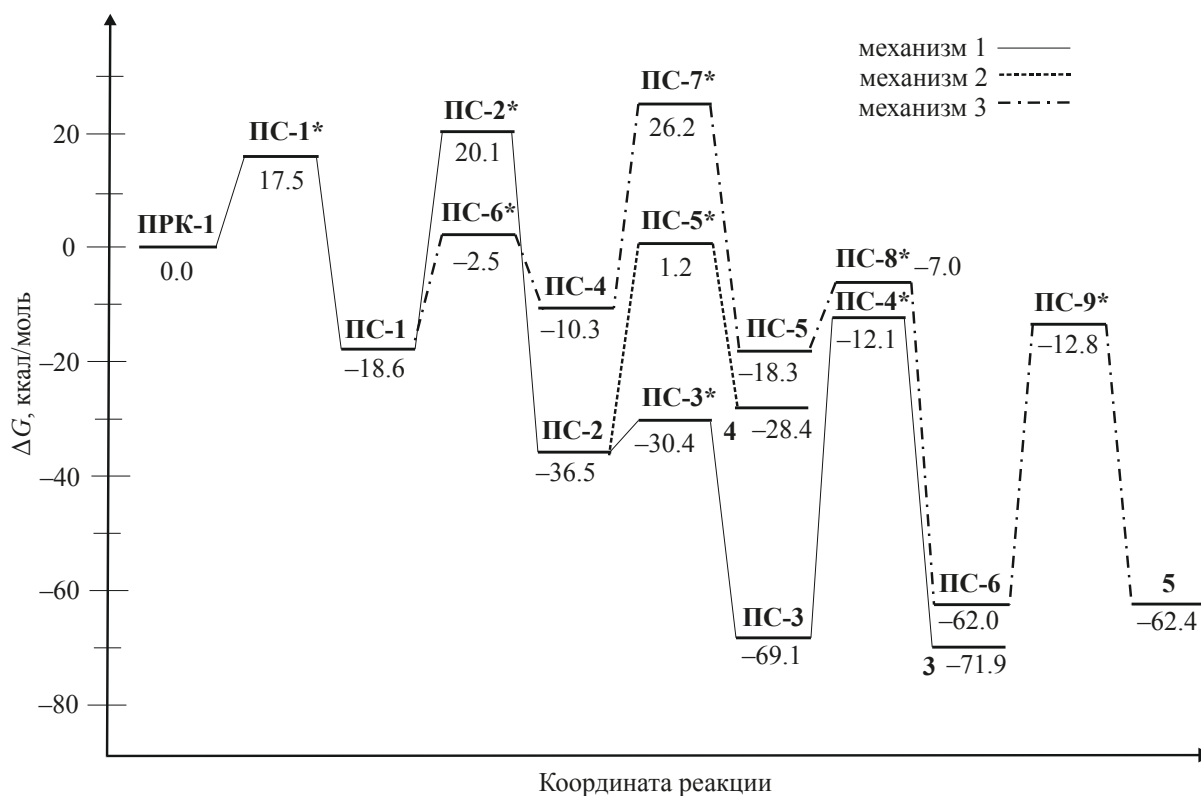


Рис. 4. Энергетический профиль взаимодействия 1,3-дихлорпропена (1) с 1,3-пропандитиолятом (2) в системе гидразингидрат–щелочь, приводящего к образованию гетероциклов 3, 4 и 5. Относительные свободные энергии приведены в ккал/моль

щения и приводит к образованию 2 гетероциклических соединений: 2-этилиден-1,3-дитиана (3), который, вероятно, – один из основных продуктов реакции, и 4,6,7,8-тетрагидро-1,5-дитиоцина (4), содержание которого в реакционной смеси незначительно.

На схеме 4 показано образование шестичленного гетероцикла 3 в результате нуклеофильной атаки сульфид-аниона по ненасыщенному углеродному атому в  $\gamma$ -положении (конкурирующий механизм  $S_N2'$ ).

В результате этого процесса происходит одновременный сдвиг электронов двойной связи и высвобождение хлорид-аниона с образованием промежуточного продукта дитианового типа ПС-3 через циклическое шестицентровое переходное состояние ПС-3\* с небольшим энергетическим барьером 6.1 ккал/моль (рис. 4).

Геометрические параметры локализованного переходного состояния ПС-3\* подтверждают предложенный механизм превращения. Так,

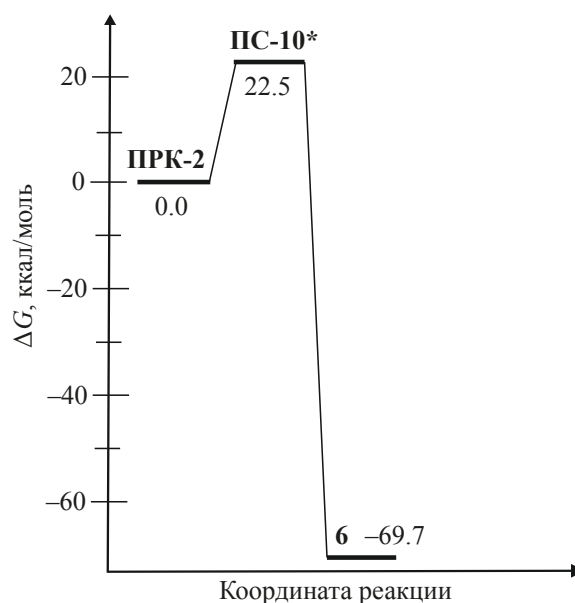
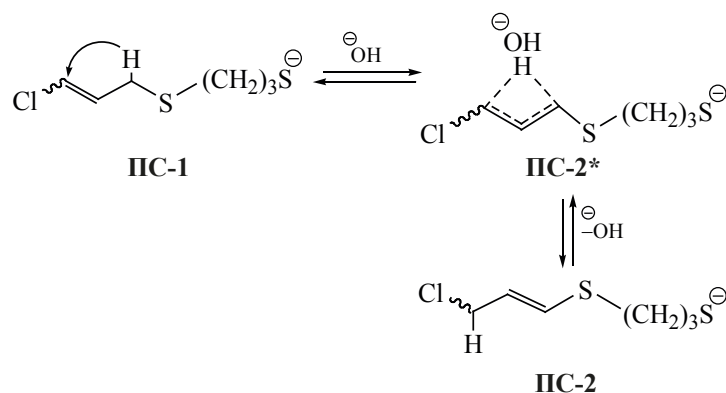


Рис. 5. Энергетический профиль взаимодействия 2 молекул 1,3-дихлорпропена (1) с 1,3-пропандитиолятом (2) в системе гидразингидрат–щелочь, приводящего к образованию линейного продукта 6. Относительные свободные энергии приведены в ккал/моль

Схема 3



например, сульфид-анион значительно сближается с  $\gamma$ -углеродным атомом (на 2.163 Å) для последующей нуклеофильной атаки, расстояние C–Cl увеличивается на 1.226 Å, а характер углерод-углеродных связей аллильного фрагмента существенно изменяется. Так длина связи  $C_\alpha$ –C уменьшается на 0.138 Å, приближаясь по своему характеру к двойной связи, а связь C– $C_\gamma$ , напротив, удлиняется на 0.123 Å и становится близкой к одинарной связи (рис. 1).

Образующийся винилдитиан **PC-3** за счет протекания прототропной аллильной перегруппировки может впоследствии изомеризоваться в более устойчивый (на 2.8 ккал/моль) этилидендитиан **3**. Процесс миграции атома водорода от  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода к  $sp^2$ -гибридизованному атому углерода с одновременным перемещением кратной связи протекает с достаточно высоким энергетическим барьером в 57.0 ккал/моль.

В условиях основного катализа происходит образование переходного состояния **PC-4\*** (рис. 1). Гидроксильная группа захватывает протон у замещенного атома углерода дитианового цикла, при

этом длина связи C–H заметно увеличивается (на 0.658 Å), а расстояние OH $\cdots$ H, напротив, существенно сокращается (на 2.278 Å). Образующаяся молекула воды предоставляет один из своих атомов водорода метиленовому атому углерода винильного фрагмента, в результате чего происходит значительное уменьшение расстояния H $\cdots$ CH<sub>2</sub> (на 2.566 Å). Далее в результате отрыва протона от молекулы воды переходное состояние **PC-4\*** трансформируется в 2-этилиден-1,3-дитиан (**3**), образование которого сопровождается понижением свободной энергии системы на 71.9 ккал/моль.

На схеме 5 показано образование восьмичленного гетероцикла **4** за счет нуклеофильного замещения второго атома хлора, находящегося при насыщенном  $\alpha$ -углеродном атоме, на тиолятный атом серы по механизму  $S_N2$ .

Характерно, что данный процесс протекает через стадию формирования восьмицентрового переходного состояния **PC-5\*** с достаточно высоким энергетическим барьером 37.7 ккал/моль.

В локализованном переходном состоянии **PC-5\*** синхронно в одну стадию происходит

Схема 4

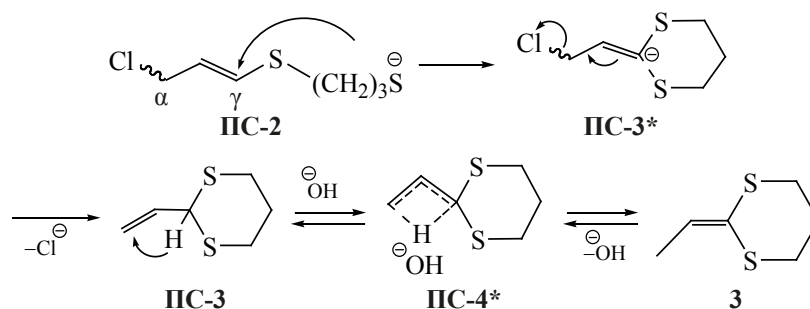
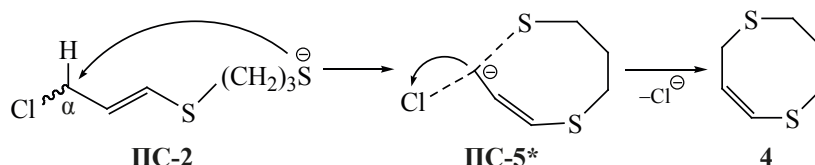




Схема 5



сближение второго сульфид-аниона с  $sp^3$ -гибридизованным атомом углерода на 3.948 Å и удаление хлорид-аниона на 0.882 Å, который впоследствии связывается ионами калия в ионный ассоциат (рис. 3). Далее интермедиат **PC-5\*** трансформируется в 4,6,7,8-тетрагидро-1,5-дитиоцин (**4**) (рис. 2).

Сопоставляя результаты 2 механизмов нуклеофильного замещения, следует отметить, что образование шестичленного цикла на 43.5 ккал/моль энергетически более выгодно, чем образование восьмичленного цикла, к тому же барьер перехода промежуточного соединения **PC-2** в дитиановое производное приблизительно в 6 раз ниже, чем энергетический барьер превращения **PC-2** в дитиоциновый продукт (рис. 4).

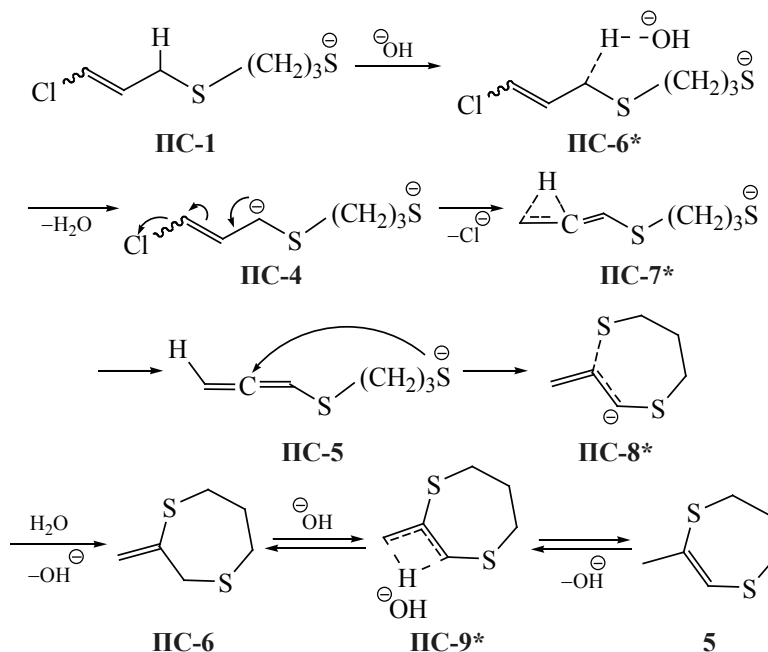
Еще одним продуктом взаимодействия 1,3-дихлорпропена с 1,3-пропандитиолятом может быть 2-метил-6,7-дигидро-5*H*-1,4-дитиепин (**5**).

Механизм его образования, согласно квантово-химическим расчетам, можно представить следующим образом (схема 6).

Если предположить, что продукт монозамещения **PC-1** не подвергается алленовой перегруппировке и под действием высокоосновной среды происходит активация метиленовой группы дихлорпропенового фрагмента, то в результате облегчается отщепление входящего в нее протона. Данное превращение осуществляется через переходное состояние **PC-6\*** с энергетическим барьером 16.1 ккал/моль (рис. 4). В локализованном переходном состоянии **PC-6\*** наблюдается увеличение длины связи C–H на 0.345 Å, а также некоторое уменьшение соответствующей связи C–S на 0.048 Å (рис. 2).

Полученный полупродукт **PC-4** представляет собой аллильный карбанион, который образуется в результате захвата протона свободной группой  $\text{OH}^-$  с образованием молекулы воды. При этом

Схема 6



стабилизация карбанионного центра происходит вследствие его сопряжения с двойной связью С=С, а также за счет влияния  $3d$ -орбиталей соседней сульфидной серы в результате  $p$ - $d$ -сопряжения. На основании анализа геометрических параметров можно предположить, что внешний фактор, стабилизирующий карбанион ПС-4, – образование ионной пары с катионом калия, как показано на рис. 2.

Далее в аллильном карбанионе ПС-4 за счет делокализации отрицательного заряда и перемещения кратной связи происходит отщепление хлорид-аниона и одновременная миграция атома водорода, в результате чего формируется более устойчивое алленовое производное ПС-5. Данное превращение осуществляется через трехцентровое переходное состояние ПС-7\* со значительным энергетическим барьером 36.5 ккал/моль. В локализованном переходном состоянии ПС-7\* происходит сближение атома водорода с концевым атомом углерода на 0.693 Å, увеличение расстояния С–С1 на 0.450 Å, уменьшение длины углерод-углеродных связей приблизительно на 0.050 Å и увеличение валентного угла ССС на 22.6° в образующемся алленовом фрагменте (рис. 2). В промежуточном соединении ПС-5 происходит окончательное формирование линейной алленовой системы, кумулированные двойные связи выравниваются, а валентный угол алленовой системы становится развернутым.

Впоследствии полупродукт ПС-5 замыкается в дитиепановый цикл ПС-6 в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки второго сульфид-аниона по электрофильному  $sp$ -гибридизованному атому углерода алленового фрагмента через циклическое семицентровое переходное состояние ПС-8\* с активационным барьером 11.3 ккал/моль. В локализованном переходном состоянии ПС-8\* происходит существенное сближение сульфид-аниона с центральным атомом алленового фрагмента на 3.311 Å, и атом водорода от молекулы воды приближается к  $sp^2$ -гибридизованному атому углерода, связанному с атомом серы, на 3.066 Å. В результате данного процесса происходит компенсация отрицательного заряда на углеродном атоме, как показано на рис. 2.

Далее переходное состояние ПС-8\* трансформируется в 2-метилен-1,4-дитиепан ПС-6, который, в свою очередь, изомеризуется в немного более устойчивый продукт 5 за счет миграции атома водорода от  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода дитиепанового цикла к  $sp^2$ -гибридизованному атому углерода винильной группы с одновременным перемещением двойной связи. Характерно, что процесс изомеризации осуществляется через переходное состояние ПС-9\* с высоким энергетическим барьером 49.2 ккал/моль.

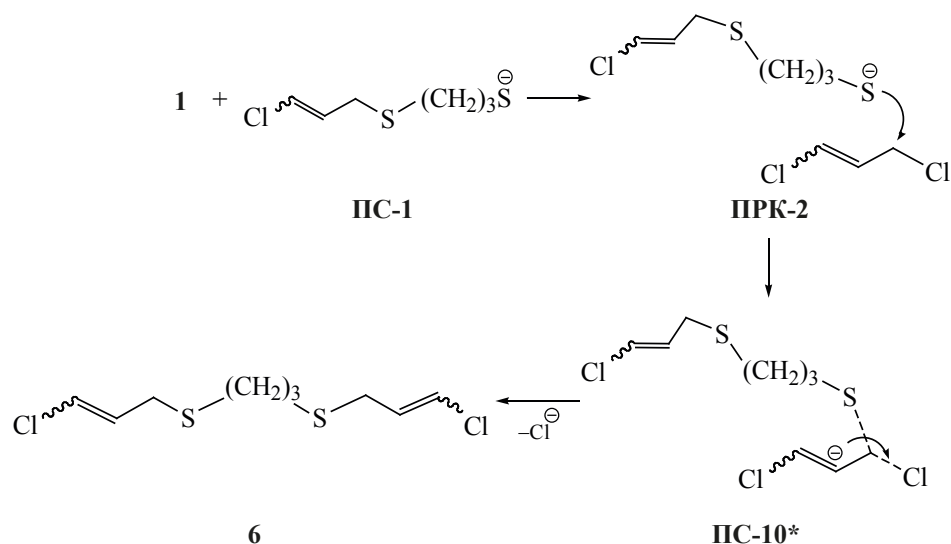
Интересно, что в образовании переходного состояния ПС-9\* активно участвуют ионы среды (рис. 2). Так, группа  $\text{OH}^-$  захватывает протон у метиленовой группы дитиепанового цикла, при этом одна из связей С–Н немного увеличивается (на 0.063 Å), а расстояние  $\text{OH}\cdots\text{H}$ , – напротив, существенно сокращается (на 3.061 Å). При этом образующаяся молекула воды предоставляет один из своих атомов водорода атому углерода винильной группы, в результате чего происходит значительное уменьшение расстояния  $\text{H}\cdots\text{CH}_2$  (на 3.902 Å) и образование метильной группы. Далее переходное состояние ПС-9\* в результате протонирования молекулы воды трансформируется в 2-метил-6,7-дигидро-5Н-1,4-дитиепин (5), образование которого сопровождается понижением свободной энергии системы на 62.4 ккал/моль (рис. 4).

На схеме 7 показано образование линейного продукта 6 в результате взаимодействия второй молекулы реагента с полученным на первой стадии реакции монопродуктом ПС-1. При этом первоначально происходит образование комплекса ПРК-2, в результате чего полная энергия системы понижается на 59.9 ккал/моль.

Подобно образованию комплекса ПРК-1 в образовавшемся комплексе ПРК-2, молекула реагента ПС-1 также располагается напротив  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода 1,3-дихлорпропена, предоставив для нуклеофильной атаки анион серы. По мере протекания реакции предреакционный комплекс превращается в линейное соединение 6 через переходное состояние ПС-10\* с активационным барьером 22.5 ккал/моль (рис. 5).

Анализ геометрических параметров локализованного переходного состояния ПС-10\* также

Схема 7



указывает на бимолекулярный механизм нуклеофильного замещения атома хлора на атом серы. Так, в переходном состоянии **ПС-10\*** происходит сближение сульфид-аниона интермедиата **ПС-1** с  $sp^3$ -гибридизованным атомом углерода 1,3-дихлорпропена на 2.089 Å, в то время как связанный с ним атом хлора, напротив, отдаляется на 0.786 Å, в результате чего атакуемый атом углерода становится пентакоординированным (рис. 3). Уходящий хлорид-анион впоследствии связывается одним из ионов калия в ионную пару. Далее переходное состояние **ПС-10\*** трансформируется в 1,3-бис{[(Z)-3-хлораллил]тио}пропан (**6**), что приводит к понижению свободной энергии системы на 69.7 ккал/моль (рис. 5).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реакция 1,3-пропандитиолята с 1,3-дихлорпропеном.** В реакционную колбу помещали 7.93 г (14 ммоль) КОН и добавляли 35 мл гидразингидрата. При перемешивании и температуре 70–85°C к полученному раствору порциями добавляли 3.0 г (2.8 ммоль, расчет на элементарное звено) поли-триметилendisulfida. Реакционную смесь перемешивали при 85°C 3.5 ч и охлаждали до температуры либо 35°C, либо 60°C. При заданной температуре в раствор добавляли по каплям 3.1 г (2.8 ммоль) 1,3-дихлорпропена. При температуре 60°C перемешивали 5.5 ч, при температуре 30–35°C – 9 ч. Реакционную смесь охлаждали (25°C) и экстрагировали эфиром (3×50 мл). объединен-

ные экстракты промывали водой, сушили безводным сульфатом магния. Растворитель упаривали и остаток 1.53 и 1.08 г, соответственно, анализировали методом хроматомасс-спектрометрии.

Масс-спектрометрическое исследование продуктов реакции осуществляли на хроматомасс-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.

Квантово-химические расчеты, включающие предварительную оптимизацию геометрических параметров реагирующих веществ, предреакционных комплексов, промежуточных соединений и продуктов реакции, а также поиск переходных состояний проводили методом DFT–PBE/3ζ при использовании программного пакета PRIRODA 6.0 [17]. Окончательную оптимизацию геометрических параметров всех локализованных стационарных точек и гармонический колебательный анализ выполняли в рамках теории функционала электронной плотности методом B3LYP/6-311++G(d,p) при использовании программного пакета GAUSSIAN 09 [18].

Поиск переходных состояний осуществляли методом релаксированного сканирования по координате реакции, а локализацию переходных состояний проводили по алгоритму Берни [19]. Все рассчитанные в данной работе структуры – ста-

ционные точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что было подтверждено анализом теоретического колебательного спектра, рассчитанного из матрицы Гесса. Установлено, что для минимумов на ППЭ диагонализированная матрица Гесса содержит только положительные члены, а все локализованные переходные состояния характеризуются одной мнимой частотой в колебательном спектре. Для доказательства того, что полученные переходные состояния соответствуют направлениям обсуждаемого взаимодействия, использовали процедуру следования по внутренней координате реакции методом Гонзалеса–Шлегеля [20, 21].

Поскольку данную реакцию экспериментально проводили в системе гидразингидрат–КОН при использовании избытка щелочи, то для учета специфических сольватационных эффектов в расчетное пространство включили основные компоненты высокоосновной системы, а именно одну молекулу гидразина, одну молекулу воды и две молекулы щелочи КОН.

### ВЫВОДЫ

Проведенные расчеты показывают не только пути формирования основных продуктов реакции 1,3-дихлорпропена с 1,3-пропандитиолятом калия, но также позволяют предсказать и возможное влияние температуры на селективность образования циклических или линейных соединений на основании анализа величин активационных барьеров для главных маршрутов реакции.

Предварительные эксперименты подтверждают сделанные теоретические заключения: проведение реакции при 0°C практически не дает циклических продуктов, при температуре 30–35°C соотношение циклических и линейных соединений составляет 5:1 соответственно (по данным ХМС), а при температуре 60°C линейные продукты в реакционной смеси присутствуют в следовых количествах. Сложный изомерный состав линейных и циклических продуктов, возможные химические превращения линейных продуктов в системе гидразингидрат–КОН (дегидрохлорирование с образованием терминальных ацетиленов, последующее изомеризационное перемещение тройной связи и др.) не позволяют достаточно точно иденти-

фицировать все получаемые соединения. Поэтому квантово-химические методы исследования дают возможность более надежного установления строения продуктов этих интересных превращений.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Оптимизацию геометрических параметров и расчет молекулярных свойств выполняли в программе GAUSSIAN 09 [18] в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского на вычислительном кластере Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН (<http://ckp-ir.ru/ckp/3050/>).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chirkina E.A., Larina L.I., Komarova T.N. *J. Organometal. Chem.* **2020**, *915*, 121242. doi 10.1016/j.jorganchem.2020.121242
2. Семчиков Ю.Д. *Высокомолекулярные соединения*. М.: Изд. центр «Академия», **2003**.
3. Andersen N.H., Duffy P.F., Denniston A.D., Grotjahn D.B. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *45*, 4315–4318. doi 10.1016/S0040-4039(01)95212-8
4. Кривоногов В.П., Афзалетдинова Н.Г., Хисамутдинов Р.А., Спирихин Л.В., Муринов Ю.И. *ЖПХ*. **2000**, *73*, 976–982.
5. 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
6. Khanum F., Anilacumar K.R., Viswanathan K.R. *Crit. Rev. Food Sci.* **2004**, *44*, 479–488. doi 10.1080/10408690490886700
7. Shin H.A., Cha Y.Y., Park M.S., Kim J.M., Lim Y.C. *Oral Oncol.* **2010**, *46*, 15–18. doi 10.1016/j.oraloncology.2009.10.012
8. Gries R., Cambell C., Khaskin G., Avelino N., Gries G. *Международная заявка WO 2008116321 A1. С.А.* **2008**, *149*, 396145
9. Ilie D.P., Nicole L.B., Stankovic M.Z., Stanojevic L.P., Cakie M.D. *Series: Phys. Chem. Technol.* **2011**, *9*, 9–20. doi 10.2298/FUPCT1101009I
10. McGarrigle E.M., Myers E.L., Illa O., Shaw M.A., Riches S.L., Aggarwal V.K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5841–5883. doi 10.1021/cr068402y

11. Park H.Y., Kloxin C.J., Scon T.F., Bowman C.N. *Macromolecules*. **2010**, *43*, 10188–10190. doi 10.1021/MA1020209
12. Чиркина Е.А., Корчевин Н.А., Розенцвейг И.Б., Кривдин Л.Б. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 763–770. [Chirkina E.A., Korchevin N.A., Rozentsveig I.B., Krivdin L.B. *Russ J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 662–669.] doi 10.1134/S1070428019050130
13. Чиркина Е.А., Кривдин Л.Б., Леванова Е.П., Корчевин Н.А., Розенцвейг И.Б. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 1434–1440. [Chirkina E.A., Krivdin L.B., Levanova E.P., Korchevin N.A., Rozentsveig I.B. *Russ J. Org. Chem.* **2018**, *53*, 1446–1452.] doi 10.1134/S1070428018100020
14. Чиркина Е.А., Леванова Е.П., Кривдин Л.Б. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 974–982. [Chirkina E.A., Levanova E.P., Krivdin L.B. *Russ J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 986–994.] doi 10.1134/S1070428017070053
15. Леванова Е.П., Никонова В.С., Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. *ЖОрХ*. **2016**, *52*, 631–639. [Levanova E.P., Nikonova V.S., Grabel'nykh V.A., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Rosentsveig I.B., Korchevin N.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 615–623.] doi 10.1134/S1070428016050018
16. Леванова Е.П., Никонова В.С., Албанов А.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. *ЖОрХ*. **2016**, *52*, 1540–1541. [Levanova E.P., Nikonova V.S., Albanov A.I., Rosentsveig I.B., Korchevin N.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1535–1536.] doi 10.1134/S1070428016100316
17. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. *Изв. АН Сер. хим.* **2005**, *54*, 804–810. [Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, *54*, 820–826.] doi 10.1007/s11172-005-0329-x
18. 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., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc., **2009**, Wallingford CT.
19. Berne B.J., Tuckerman M., Martyna G. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6811–6815. doi 10.1063/1.460259
20. González C., Schlegel H.B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523–5527. doi 10.1021/j100377a021
21. González C., Schlegel H.B. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5853–5860. doi 10.1063/1.461606

# Quantum-Chemical Study of the Mechanisms of Organic Reactions: X. On the Interaction of Potassium 1,3-Propanedithiolate with 1,3-Dichloropropene in the System Hydrazine Hydrate–KOH

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

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

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

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

Received March 3, 2021; revised March 15, 2021; accepted March 16, 2021

Based on the results of a quantum-chemical study within the framework of the electron density functional theory at the B3LYP/6-311++G(d,p) level, a mechanism of the reaction of 1,3-dichloropropene with potassium 1,3-propanedithiolate in the hydrazine hydrate-KOH system is proposed. It was found that the first stage of this interaction was the substitution of the chlorine atom located at the  $sp^3$ -hybridized carbon atom of 1,3-dichloropropene with one of the sulfur atoms of 1,3-propanedithiolate resulting in the formation of a monosubstitution product. It was shown that further transformations of the formed mono-derivative could lead to the generation of six-, seven-, and eight-membered heterocyclic compounds, as well as to a linear structure because of the interaction of monoproduct with a second reagent molecule.

**Keywords:** potassium 1,3-propanedithiolate, 1,3-dichloropropene, nucleophilic substitution reaction mechanisms, prototropic allyl rearrangement, density functional theory, B3LYP, potential energy surface