

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Статья поступила в редакцию: 25.08.2026

Статья принята к публикации: 30.08.2026

Статья опубликована: 07.09.2026

УДК 547.26+547.56

Фотоинициированный синтез пропилового тиовинилового эфира на основе 1-гексина

Эркинов Расулжон Бахтиёр угли

докторант

Наманганский государственный технический университет

Республика Узбекистан, г. Наманган

Солиев Махаммаджон Исматуллаевич

проф. кафедры химии

Наманганский государственный технический университет

Республика Узбекистан, г. Наманган

E-mail: muhammadbey@mail.ru

Нурманов Сувонкул Эрхонович

проф. кафедры органической и нефтегазовой химии

Национальный университет Узбекистана

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: nurmonov_se@mail.ru

Photoinitiated synthesis of a propyl thiovinyl ether from 1-hexyne

Erkinov Rasuljon Bakhtiyor ugli

Doctoral Researcher

Namangan State Technical University

Republic of Uzbekistan, Namangan

Soliev Makhammadjon Ismatullaevich

professor

Department of Chemistry Namangan State Technical University

Republic of Uzbekistan, Namangan

Nurmanov Suvonkul Erkhonovich

professor

Department of Organic and Petroleum Chemistry, National University of Uzbekistan

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Библиографическое описание: Эркинов Р.Б.У., Солиев М.И., Нурманов С.Э. Фотоинициированный синтез пропилового тиовинилового эфира на основе 1-гексина // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 9(147). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23352>

Аннотация

В работе рассмотрено присоединение 1-пропантиола к 1-гексину при ультрафиолетовом облучении. Исходные вещества брали в эквимольных количествах; фотоинициатором служил 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон, содержание которого составляло 1,0 мол.%. Опыты проводили в атмосфере азота при 25–35 °C; длина волны излучения составляла 365 нм, интенсивность — 6 мВт/см². Продолжительность облучения изменяли от 10 до 90 мин. Через 60 мин конверсия 1-гексина достигала 89,0 %, а выход целевого продукта с учетом его хроматографической чистоты — 87,0 %. Из 0,8200 г 1-гексина и 0,7602 г 1-пропантиола выделено 1,3960 г фракции с содержанием основного вещества 98,5 %, что соответствует 1,3751 г гекс-1-ен-1-ил(пропил)сульфана. Строение полученного соединения охарактеризовано по ИК-спектру и спектрам ¹H и ¹³C ЯМР. Винильным протонам отвечают сигналы 6,03 и 5,55 м.д., атомам углерода двойной связи — 131,96 и 131,31 м.д. По результатам лабораторного опыта рассчитан расход основных реагентов на 100 кг выделенной фракции: 58,739 кг 1-гексина, 54,456 кг 1-пропантиола и 1,833 кг фотоинициатора. Материалоемкость по этим компонентам составляет 1,150 кг/кг при теоретической атомной экономичности реакции 100 %.

Abstract

The addition of 1-propanethiol to 1-hexyne under ultraviolet irradiation is considered in this work. The starting materials were taken in equimolar quantities; 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, the content of which was 1.0 mol.%, served as a photoinitiator. The experiments were carried out in a nitrogen atmosphere at 25–35 °C; the radiation wavelength was 365 nm, and the intensity was 6 mW/cm². The irradiation duration was varied from 10 to 90 min. After 60 min, the conversion of 1-hexyne reached 89.0 %, and the yield of the target product, taking into account its chromatographic purity, was 87.0 %. From 0.8200 g of 1-hexyne and 0.7602 g of 1-propanethiol, 1.3960 g of a fraction with a main substance content of 98.5 % were isolated, which corresponds to 1.3751 g of hex-1-en-1-yl(propyl)sulfane. The structure of the obtained compound was characterized by the IR spectrum and the ¹H and ¹³C NMR spectra. The vinyl protons are indicated by signals at 6.03 and 5.55 ppm, and the double bond carbon atoms are indicated by signals at 131.96 and 131.31 ppm. Based on the laboratory experiment results, the consumption of the main reagents per 100 kg of the isolated fraction was calculated: 58.739 kg of 1-hexyne, 54.456 kg of 1-propanethiol, and 1.833 kg of photoinitiator. The material consumption for these components is 1.150 kg/kg with a theoretical atomic efficiency of the reaction of 100 %.

Ключевые слова: тиол-ин реакция, тиовиниловый эфир, 1-гексин, 1-пропантиол, фотоиницирование, винилсульфид.

Keywords: thiol-yne reaction, thiovinyl ether, 1-hexyne, 1-propanethiol, photoinitiation, vinyl sulfide.

Введение

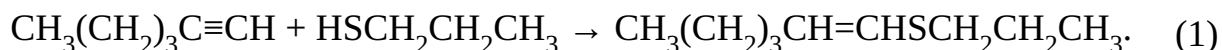
Присоединение тиолов к непредельным соединениям является атомно-экономичным способом образования связи C–S [5–7]. Особый интерес представляют тиол-ин реакции: после однократного присоединения тиола к алкину в продукте сохраняется двойная связь и образуется функциональный винилсульфид. Разработка управляемых способов остановки реакции на этой стадии актуальна, поскольку избыток тиола или чрезмерное облучение способны вызвать повторное присоединение и снизить селективность по целевому продукту.

Сохранившаяся связь C=C позволяет подвергать винилсульфиды дальнейшему присоединению, окислению, галогенированию и полимеризационной модификации. Поэтому они рассматриваются как интермедиаты органического синтеза и строительные блоки для функциональных мономеров, фотоактивных систем и серосодержащих полимеров [8; 10]. Практическое применение гекс-1-ен-1-ил(пропил)сульфана потребует отдельных испытаний его реакционной способности и свойств в целевых композициях.

Цель работы состояла в выборе рациональной продолжительности фотоинициированного синтеза гекс-1-ен-1-ил(пропил)сульфана при 365 нм, подтверждении его строения спектральными методами и разграничении конверсии, хроматографической чистоты и выхода с составлением материального баланса.

Материалы и методы

Исходными веществами служили 1-гексин C_6H_{10} ($M = 82,15$ г/моль) и 1-пропантиол C_3H_8S ($M = 76,16$ г/моль). Для инициирования реакции использовали 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (DMPA; $M = 256,30$ г/моль). При присоединении реагентов в соотношении 1:1 образуется винилсульфид $C_9H_{18}S$ с молярной массой 158,31 г/моль:



В реакционную колбу вместимостью 25 мл загружали 0,8200 г 1-гексина и 0,7602 г 1-пропантиола. Эти количества соответствуют 9,9817 ммоль каждого вещества. Затем добавляли 0,0256 г DMPA, то есть 1,0 мол.% относительно 1-гексина. Перед облучением через систему пропускали около 500 мл азота, чтобы уменьшить влияние кислорода на радикальное превращение.

Реакционную смесь облучали при 365 нм; интенсивность излучения составляла 6 мВт/см². Температура во время опыта находилась в пределах 25–35 °С. В основной серии продолжительность облучения составляла 60 мин, в сравнительных опытах ее изменяли от 10 до 90 мин. Состав реакционной смеси и чистоту выделенной фракции определяли методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием на приборе «Хроматэк-Кристалл ВП 9000/CR-5». ИК-спектр регистрировали на Фурье-ИК-спектрометре IRTracer-100 в диапазоне 4000–400 см^{–1}. Спектры ¹H и ¹³C ЯМР получали на спектрометре JNM-ECZ600R (600 и 150 МГц соответственно) в CDCl₃; химические сдвиги приведены в м.д. Эти методы использовали совместно: ГХ-ПИД — для расчета конверсии и чистоты, ИК- и ЯМР-спектроскопию — для подтверждения строения продукта.

Конверсию рассчитывали по уменьшению количества исходного 1-гексина. При определении выхода учитывали не только массу выделенной фракции, но и содержание в ней основного компонента. Такой расчет позволяет разграничить массу полученного образца и массу собственно целевого соединения:

$$m_{\text{чист}} = m_{\text{фр}} \times w_{\text{ГС}} / 100; Y = m_{\text{чист}} / (n_{\text{лим}} \times M_{\text{пр}}) \times 100 \%. \quad (2)$$

Здесь $m_{\text{чист}}$ — масса чистого целевого соединения; $m_{\text{фр}}$ — масса выделенной фракции; $w_{\text{ГС}}$ — содержание основного компонента по результатам газохроматографического анализа; $n_{\text{лим}}$ — количество лимитирующего реагента; $M_{\text{пр}}$ — молярная масса винилсульфида. В рассматриваемом опыте расчет вели по 1-гексину.

Результаты и обсуждение

Под действием излучения DMPA образует иницирующие радикалы, участвующие в превращении 1-пропантиола в тиольные частицы. Далее тиольный радикал присоединяется к тройной связи 1-гексина; перенос атома водорода приводит к образованию винилсульфида. Такая последовательность согласуется с общими представлениями о радикальном присоединении тиолов к алкинам [2; 5].

Для данной системы принципиально важно остановить превращение на стадии однократного присоединения. Избыток тиола либо чрезмерное облучение потенциально могут способствовать дальнейшему расходованию уже образовавшегося винилсульфида. Поэтому исходные вещества брали в эквимольных количествах, а влияние времени рассматривали отдельно. Соотношение E/Z-изомеров в этой работе не определяли; приведенные результаты относятся к выделенному продукту без количественного разделения геометрических форм.

Таблица 1.

Влияние продолжительности облучения на тиол-ин реакцию

Время, мин	10	20	30	40	50	60	70	90
Конверсия, %	36	41	58	73	84	89	90	90
Выход, %	34	39	56	71	82	87	88	88

В первые 10 мин конверсия 1-гексина составила 36 %, тогда как выход выделяемого продукта достигал 34 %. Далее оба показателя возрастали, но не вполне равномерно. Наиболее заметное изменение наблюдалось между 20 и 50 мин: конверсия увеличилась с 41 до 84 %, а выход — с 39 до 82 %. Через 60 мин были получены соответственно 89 и 87 %.

Продление облучения до 70 мин дало лишь небольшое увеличение показателей — до 90 и 88 %. При дальнейшем увеличении продолжительности до 90 мин значения не изменились. В пределах рассмотренных условий 60-минутный режим представляется более удобным: он обеспечивает высокий выход без дополнительного расхода времени на незначительное увеличение количества продукта. Статистическую значимость различия между опытами на 60 и 70 мин отдельно не оценивали.

Количество 1-гексина, принятого за лимитирующий реагент, составляет $0,8200 / 82,15 = 0,0099817$ моль. При полном превращении это соответствует $0,0099817 \times 158,31 = 1,5802$ г винилсульфида. Фактически выделено 1,3960 г фракции, в которой на основной компонент приходится 98,5 %:

$$m_{\text{чист}} = 1,3960 \times 0,985 = 1,3751 \text{ г}; Y = 1,3751 / 1,5802 \times 100 = 87,0 \%. \quad (3)$$

Если пренебречь составом фракции и рассчитывать выход по всей ее массе, получится $1,3960 / 1,5802 \times 100 = 88,3 \%$. Эта величина относится к выделенному образцу в целом, а не к массе чистого винилсульфида. По этой причине в качестве выхода целевого соединения использовано значение 87,0 %. От конверсии 1-гексина, равной 89,0 %, его также следует отличать: расходование исходного вещества само по себе не означает количественного выделения продукта.

Расчетный баланс по основным компонентам лабораторного опыта имеет следующий вид (г): загружено 1-гексина — 0,8200, 1-пропантиола — 0,7602, DMPA — 0,0256; получено фракции продукта — 1,3960, расчетные остатки 1-гексина и 1-пропантиола составляют соответственно 0,0902 и 0,0836; на прочие компоненты и потери приходится 0,0360. Сумма по обоим частям равна 1,6058 г. Этот расчет характеризует основные органические компоненты и не включает азот, возможные вспомогательные растворители и материалы, используемые при выделении.

ИК-спектр, зарегистрированный на IRTracer-100, содержит полосы $3080\text{--}3020 \text{ см}^{-1}$, относимые к валентным колебаниям винильных связей C–H, и $2950\text{--}2850 \text{ см}^{-1}$, характерные для алифатических C–H. Поглощение в области $1640\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ согласуется с наличием связи C=C, а отсутствие полосы $\nu(\text{S–H})$ около $2550\text{--}2600 \text{ см}^{-1}$ указывает на расходование исходного тиола. В спектре ^1H ЯМР (JNM-ECZ600R, 600 МГц, CDCl_3) винильным протонам соответствуют сигналы δ 6,03 и 5,55 м.д., а сигнал δ 2,69 м.д. относится к группе $\text{CH}_2\text{--S}$. В спектре ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) сигналы δ 131,96 и 131,31 м.д. отвечают атомам углерода двойной связи, а δ 34,38 м.д. — атому углерода при сере. Газохроматографический анализ на приборе «Хроматэк-Кристалл ВП 9000/CR-5» показал содержание основного компонента 98,5 %. Совокупность ИК-, ЯМР- и ГХ-ПИД-данных подтверждает образование продукта однократного присоединения и согласуется со строением гекс-1-ен-1-ил(пропил)сульфана [3; 9].

Пересчет лабораторной загрузки на 100 кг выделенной фракции дает 58,739 кг 1-гексина, 54,456 кг 1-пропантиола и 1,833 кг DMPA. Суммарный расход указанных компонентов составляет 115,028 кг, или 1,150 кг на 1 кг фракции. Это расчетный показатель, полученный прямой пропорцией из лабораторного опыта; он не учитывает растворители, затраты на очистку и особенности работы фотохимического реактора в увеличенном масштабе.

Формальная атомная экономичность самой реакции равна $158,31 / (82,15 + 76,16) \times 100 \% = 100 \%$. Такая оценка относится только к стехиометрическому уравнению и не означает, что реальный процесс протекает без потерь. Для перехода к препаративному или производственному масштабу потребуются отдельные исследования распределения излучения, отвода теплоты и условий выделения продукта.

Заключение

При присоединении 1-пропантиола к 1-гексину под действием излучения 365 нм гекс-1-ен-1-ил(пропил)сульфан получен при 25–35 °С. Через 60 мин конверсия составила 89,0 %, а выход с учетом чистоты фракции — 87,0 %; продление опыта до 70 мин повышало выход лишь до 88,0 %. Строение и чистота продукта подтверждены данными ИК-, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ЯМР-спектроскопии и ГХ-ПИД. Расход трех основных компонентов составляет 1,150 кг на 1 кг выделенной фракции. Сохранение двойной связи делает продукт перспективным интермедиатом последующей функционализации и потенциальным мономером серосодержащих материалов; конкретные применения требуют дальнейшей проверки.

Список литературы

1. Солиев М.И., Охундадаев А.К., Нурмонов С.Э., Абидов И. Реакция винилирования тимола с ацетиленом в супер-основной среде // *Universum: химия и биология*. – 2020. – № 10. URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10763>.
2. Burykina J.V. et al. Selectivity control in thiol-yne click reactions via visible light induced associative electron upconversion // *Chem. Sci.* – 2020. – Т. 11. – DOI: 10.1039/D0SC01939A.
3. Cao J.-M. et al. Regioselective thiol-yne reaction of thiol with ((methyl- d_3)sulfonyl)ethyne: synthesis of (2-((methyl- d_3)sulfonyl)vinyl)sulfides // *J. Org. Chem.* – 2024. – Т. 89. – DOI: 10.1021/acs.joc.3c02100.
4. Chatterjee A., König B., Natarajan P. Visible-light-driven thiol-yne reaction: a practical synthesis of (1,2-diarylvinyl)(aryl/alkyl)sulfides // *ChemPhotoChem.* – 2020. – Т. 4. – DOI: 10.1002/cptc.201900266.
5. Fairbanks B.D. et al. Reaction rates and mechanisms for radical, photoinitiated addition of thiols to alkynes // *Macromolecules.* – 2010. – Т. 43. – DOI: 10.1021/ma1002968.
6. Hoyle C.E., Bowman C.N. Thiol-ene click chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Т. 49. – DOI: 10.1002/anie.200903924.
7. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – Т. 40. – DOI: 10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5.
8. Lossouarn A. et al. Metalloenzyme-mediated thiol-yne addition towards photoisomerizable fluorescent dyes // *Chem. Eur. J.* – 2022. – Т. 28. – DOI: 10.1002/chem.202202180.
9. Nador F. et al. Thiol-yne click reaction: an interesting way to derive thiol-provided catechols // *RSC Adv.* – 2022. – Т. 11. – DOI: 10.1039/D0RA09687C.
10. Williams C. et al. Synthesis of macrocyclic peptides via photochemical radical thiol-yne reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2026. – Т. 148. – DOI: 10.1021/jacs.6c08113.

References

1. Soliev M.I. et al. [Reaction of thymol vinylation with acetylene in a superbasic medium]. *Universum: khimiya i biologiya*, 2020, no. 10(76). (In Russ.)

2. Burykina J.V. et al. Selectivity control in thiol–yne click reactions via visible light induced associative electron upconversion // *Chem. Sci.* – 2020. – Т. 11.
3. Cao J.-M. et al. Regioselective thiol-yne reaction of thiol with ((methyl-d₃)sulfonyl)ethyne: synthesis of (2-((methyl-d₃)sulfonyl)vinyl)sulfides // *J. Org. Chem.* – 2024. – Т. 89.
4. Chatterjee A., König B., Natarajan P. Visible-light-driven thiol-yne reaction: a practical synthesis of (1,2-diarylvinyl)(aryl/alkyl)sulfides // *ChemPhotoChem.* – 2020. – Т. 4.
5. Fairbanks B.D. et al. Reaction rates and mechanisms for radical, photoinitiated addition of thiols to alkynes // *Macromolecules.* – 2010. – Т. 43.
6. Hoyle C.E., Bowman C.N. Thiol–ene click chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Т. 49.
7. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – Т. 40.
8. Lossouarn A. et al. Metalloenzyme-mediated thiol-yne addition towards photoisomerizable fluorescent dyes // *Chem. Eur. J.* – 2022. – Т. 28.
9. Nador F. et al. Thiol-yne click reaction: an interesting way to derive thiol-provided catechols // *RSC Adv.* – 2022. – Т. 11.
10. Williams C. et al. Synthesis of macrocyclic peptides via photochemical radical thiol–yne reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2026. – Т. 148.