

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ
ПРОПАРГИЛХЛОРИДА С β -МЕРКАПТОЭТАНОЛОМ
В СИСТЕМЕ ГИДРАЗИНГИДРАТ-КОН**

Chirkina E.A.

**A THEORETICAL STUDY OF THE REACTION MECHANISM OF PROPARGYL
CHLORIDE WITH β -MERCAPTOETHANOL
IN THE HYDRAZINE-HYDRATE-KOH SYSTEM**

Аннотация. Проведено квантово-химическое моделирование механизма взаимодействия пропаргилхлорида с β -меркаптоэтанолом в системе гидразингидрат–КОН с использованием комбинированного подхода CCSD(T)/6-31+G*/B3LYP/6-311++G**. Установлены элементарные стадии реакции, возможные промежуточные соединения и переходные состояния.

Ключевые слова: механизмы реакций, нуклеофильное замещение, ацетилен-алленовая аллильная перегруппировка, теория функционала электронной плотности, B3LYP, CCSD(T).

Abstract. Quantum-chemical modeling of the reaction mechanism of propargyl chloride with β -mercaptoethanol in the hydrazine hydrate–KOH system was performed using the combined CCSD(T)/6-31+G*/B3LYP/6-311++G** approach. Elementary reaction steps, possible intermediate compounds, and transition states were identified.

Keywords: reaction mechanisms, nucleophilic substitution, acetylene-allene allylic rearrangement, electron density functional theory, B3LYP, CCSD(T).

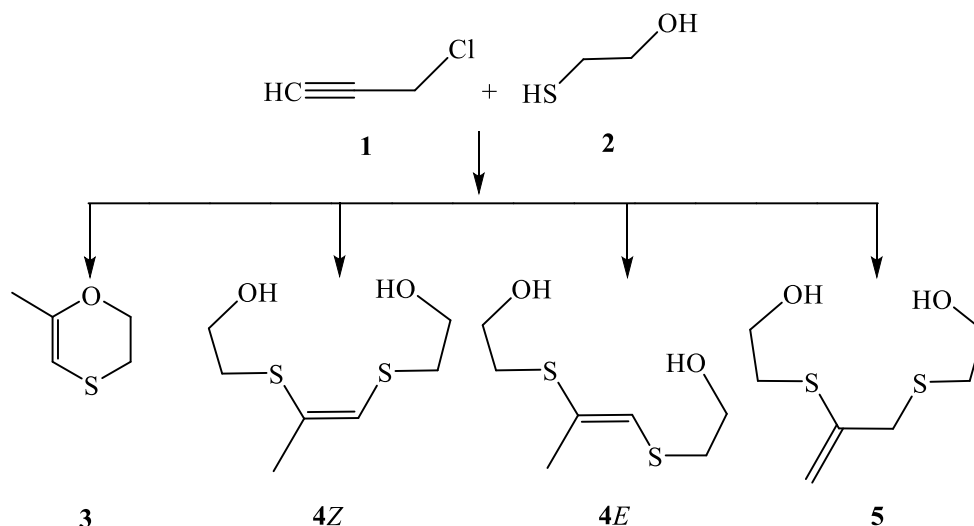
Взаимодействие пропаргилхлорида с бифункциональными нуклеофилами приводит к получению гетероциклических структур и функционализированных ненасыщенных ациклических соединений [1, 2]. На квантово-химическом уровне были рассмотрены превращения, протекающие в ходе исследуемых реакций, что позволило установить термодинамические и кинетические закономерности, с помощью которых можно оптимизировать условия для синтеза соединений с определенной структурой. Введение в реакцию с пропаргилхлоридом бинуклеофилов с разными по природе нуклеофильными центрами существенно расширяет синтетические возможности использования пропаргилхлорида.

Проведено квантово-химическое исследование взаимодействия пропаргилхлорида **1** с β -меркаптоэтанолом **2** в системе гидразингидрат-КОН, которое может приводить к образованию четырех различных соединений: 6-метил-2,3-дигидро-1,4-оксатиина **3**, (Z)-2,2'-(проп-1-ен-1,2-диилбис(сульфанедил)бис(этан-1-ола) **4Z**, (E)-2,2'-(проп-1-ен-1,2-диилбис(сульфанедил)бис(этан-1-ола) **4E** и 2,2'-(проп-2-ен-1,2-диилбис(сульфанедил)бис(этан-1-ола) **5** (схема 1).

Оптимизацию геометрии всех локализованных стационарных точек, поиск переходных состояний и гармонический колебательный анализ выполняли в

программном пакете GAUSSIAN 09 в рамках теории DFT IEFPCM B3LYP/6-311++G (d, p). Уточнение энергий стационарных точек осуществляли с помощью односточечного вычисления методом CCSD(T)/6-31+G (d).

Схема 1



Установлены следующие стадии реакции: первая – замещение атома хлора пропаргилхлорида на атом серы β -меркаптоэтанола с образованием продукта монозамещения **IC-1**; вторая – изомеризация ацетиленового продукта **IC-1** в алкадиеновое производное с кумулированными связями **IC-3**; третья – внутримолекулярная гетероциклизации **IC-3** в продукт **3** в результате нуклеофильной атаки гидроксильной группы реагента **2** по sp-гибридизованному атому углерода алленового фрагмента. Еще одним путем превращения интермедиата **IC-3** является атака тиолят-анионом второй молекулы меркаптоэтанола **2** на атом углерода алленового фрагмента с образованием функционализированных ненасыщенных ациклических диолов **4(Z,E)** и **5**.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chirkina, E. A., Grabelnykh, B.A., Korchevin, N.A., Krivdin, L.B., Ushakov, I.A., Rozentsveig, I.B. Quantum-chemical study of organic reactions mechanisms. XII. The reaction of propargyl chloride with potassium 1,3-propandithiolate in the system hydrazine hydrate–KOH: calculations and experiment // Structural Chemistry.– 2023.– Vol. 34.– P. 2263-2272.

2. Чиркина Е.А., Грабельных В.А., Корчевин Н.А., Кривдин Л.Б, Розенцвейг И.Б. Квантово-химическое изучение механизмов органических реакций. XIII. взаимодействие пропаргилхлорида с 1,2-этандитиолятом калия в системе гидразингидрат–KOH: пути гетероциклизации // Журн. орг. хим.– 2024. – Т60.– № 10.– С. 1932-1944.