

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПРОПИНИЛОКСИРАНА

© 2021 г. М. Д. Исобаев<sup>a, \*</sup>, И. У. Файзилов<sup>a</sup>, Т. Х. Абдуллаев<sup>b</sup>, М. И. Джумаева<sup>b</sup>

<sup>a</sup> ГОУ Таджикиский государственный медицинский университет им. Абуали ибни Сино,  
Таджикистан, 734003 Душанбе, просп. Рудаки, 139

\*e-mail: [coordin@yandex.ru](mailto:coordin@yandex.ru)

<sup>b</sup> ГНУ Институт химии им. В.И. Никитина Национальной АН Таджикистана,  
Таджикистан, 734063 Душанбе, ул. Айни, 299/2

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 14.06.2021 г.

Принята к публикации 18.06.2021 г.

Представлен наиболее вероятный механизм раскрытия оксиранового цикла пропинилоксирана (3-этинил-1,2-эпоксипропана). В результате перегруппировки образуется смесь *Z*- и *E*-изомеров ениновых спиртов. На основе данных ПМР и квантовохимических расчетов показано наличие в *Z*-изомере внутримолекулярных взаимодействий между  $\pi$ -электронным облаком ацетиленовой связи и протоном ОН-группы в шестичленном цикле.

**Ключевые слова:** пропинилоксиран, ениновый спирт, ПМР, внутримолекулярная водородная связь (ВВС), квантовохимические расчеты

**DOI:** 10.31857/S0514749221110070

### ВВЕДЕНИЕ

Ацетиленсодержащие соединения обладают уникальными химическими свойствами, что в значительной мере обусловлено строением тройной связи. В пространстве, ограниченном ацетиленовой связью, создается избыток электронной плотности  $\pi$ -электронов, вследствие чего ацетиленовая связь может выступать в качестве донора при образовании внутримолекулярной водородной связи (ВВС) [1–4]. Так, при анализе продуктов метаболизма лекарственного средства «Карбатин» было выявлено, что в стабилизации промежуточного комплекса существенную роль играет внутримолекулярная водородная связь, включающая протон ОН-группы и ацетиленовую связь [5].

В реакции Фаворского ацетиленовая связь активируется за счет образования промежуточных  $\pi$ -комплексов с щелочными металлами [6].

Таким образом, круг меж- и внутримолекулярных взаимодействий, в которых ацетиленовая

связь играет важную роль, довольно широк, а исследование прочности различных типов внутримолекулярных взаимодействий с участием ацетиленовой связи, влияние ВВС на конформационную стабильность и биологическую активность непредельных соединений представляет определенный интерес для стереохимии непредельных соединений.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты исследований по стереохимии ениновых производных, т.е. соединений, в которых ацетиленовая и этиленовая связи сопряжены. В этом контексте проведен анализ конформационных равновесий, характер и тип внутримолекулярных взаимодействий с участием ацетиленовой связи с применением метода ПМР и квантовохимических расчетов.

Исходное соединение этого класса образуется в результате внутримолекулярной перегруппировки

пропинилоксирана (3-этинил-1,2-эпоксипропана) – продукта взаимодействия 2-хлорметилоксирана с ацетиленидом лития, в результате перегруппировки которого образуются *Z*- и *E*-изомеры енинового спирта.

Так как прямых указаний на механизм данной перегруппировки в литературе отсутствует, проведен детальный анализ конформационного состояния 3-этинил-1,2-эпоксипропана, соединения, участвующего в образовании енинового спирта.

На примере 3-этинил-1,2-эпоксипропана мы имеем случай, когда две электронно-избыточные группировки – оксирановый цикл и ацетиленовая группа находятся вблизи друг к другу и могут оказывать влияние на стереохимию и направление структурной перестройки молекулы.

В работе [7] сообщалось, что при взаимодействии 2-хлорметилоксирана с ацетиленидом лития в жидком аммиаке, образующийся ацетиленсодержащий оксиран спонтанно трансформируется в смесь *Z*- и *E*-изомеров енинового спирта (2-пентен-4-ин-1-ола). Авторами данной работы высказано предположение, что после замещения атома хлора на ацетиленовый радикал спонтанно происходит внутримолекулярная перегруппировка, приводящая к раскрытию цикла. Однако, авторами не установлен механизм данной перегруппировки и не определены факторы, способствующие раскрытию эпоксидного цикла.

Процентное соотношение *Z*- и *E*-изомеров, образующихся в результате молекулярной перегруппировки в нашем случае, которое рассчитано по интегральной интенсивности сигналов спектров ПМР составляет 47%:53%, с преобладанием *E*-изомера. Общая схема образования *Z*- и *E*-изомеров енинового спирта может быть представлена схемой 1.

Распределение электронной плотности можно отнести к определяющим факторам, которые вносят вклад в структурную перестройку молекулы. В связи с этим нами проведен квантовохимический расчет распределения электронной плотности в молекуле интермедиата – 3-этинил-1,2-эпоксипропана, с целью определения направления и возможных путей молекулярной перегруппировки [8].

Получены данные по индексу электронной плотности на атомах углерода, кислорода и водорода, которые представлены в табл. 1. Для удобства сквозная нумерация атомом начинается от атомов составляющих трехчленный цикл и далее к атомам, составляющих открытую углеродную цепь.

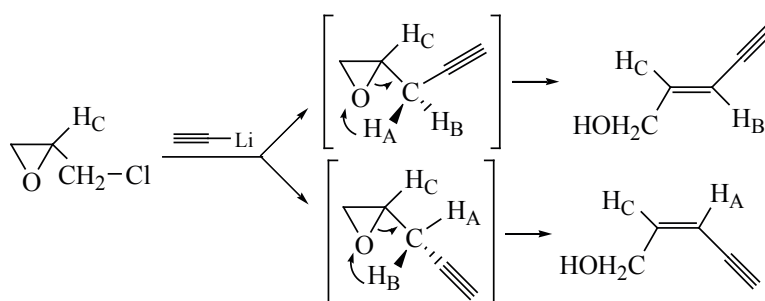
Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что среди углеродных атомов наибольшей электронной плотностью обладает углеродный атом, обозначенный как C<sup>7</sup>.

Заряд этого атома составляет  $-0.539029$  и даже несколько превышает заряд атома кислорода  $-0.413732$ .

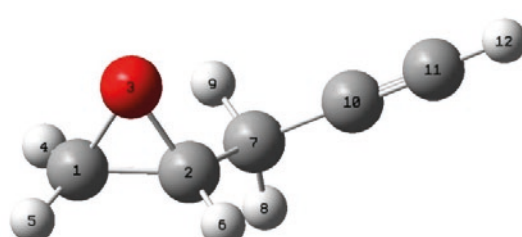
Связанные с углеродным атомом C<sup>7</sup> атомы водорода H<sup>8</sup> и H<sup>9</sup> имеющие положительный заряд  $+0.234169$  и  $+0.247336$  соответственно, который заметно превышает заряд протонов оксиранового цикла:  $+0.214935$ ,  $+0.204107$ ,  $+0.209380$  и близки по этому показателю к терминальному ацетиленовому атому водорода H<sup>12</sup> имеющему заряд  $+0.243102$  и обладающему, как известно, кислотными свойствами.

Хорошо известно, что терминальный ацетиленовый протон способен замещаться щелочными металлами и образовывать соответствующие соли. Близость величин положительного заряда у

Схема 1



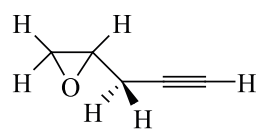
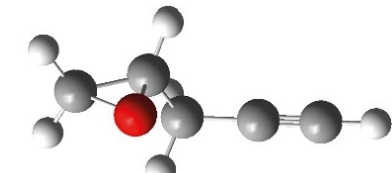
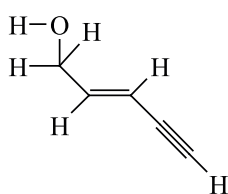
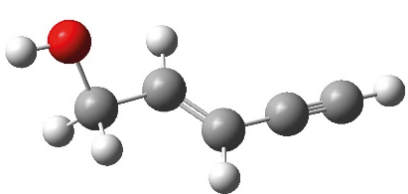
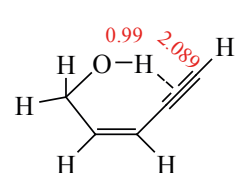
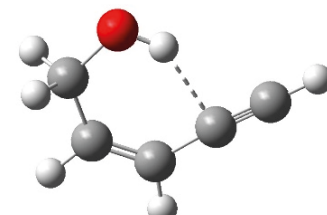
**Таблица 1.** Расчетная электронная плотность атомов, составляющих 2-(пропинил-2)оксирана в единицах а.е.з.

Атомы и их нумерация на молекулярной модели	Малликовны заряды атомов (а.е.з.)	Молекулярная модель 3-этинил-1,2-эпоксипропана
C (1)	-0.191753	
C (2)	0.000215	
C (7)	<b>-0.539029</b>	
C (10)	0.150901	
C (11)	-0.359631	
O (3)	<b>-0.413732</b>	
H (4)	0.204107	
H (5)	0.209380	
H (6)	0.214935	
H (8)	<b>0.234169</b>	
H (9)	<b>0.247336</b>	
H (12)	0.243102	

метиленовых протонов Н<sup>8</sup> и Н<sup>9</sup>), связанных с углеродным атомом С<sup>7</sup> и заряда терминального атома водорода, позволяет сделать вывод, что в молекуле 3-этинил-1,2-эпоксипропана у протонов Н<sup>8</sup> и Н<sup>9</sup> имеются кислотные свойства и высокая подвижность.

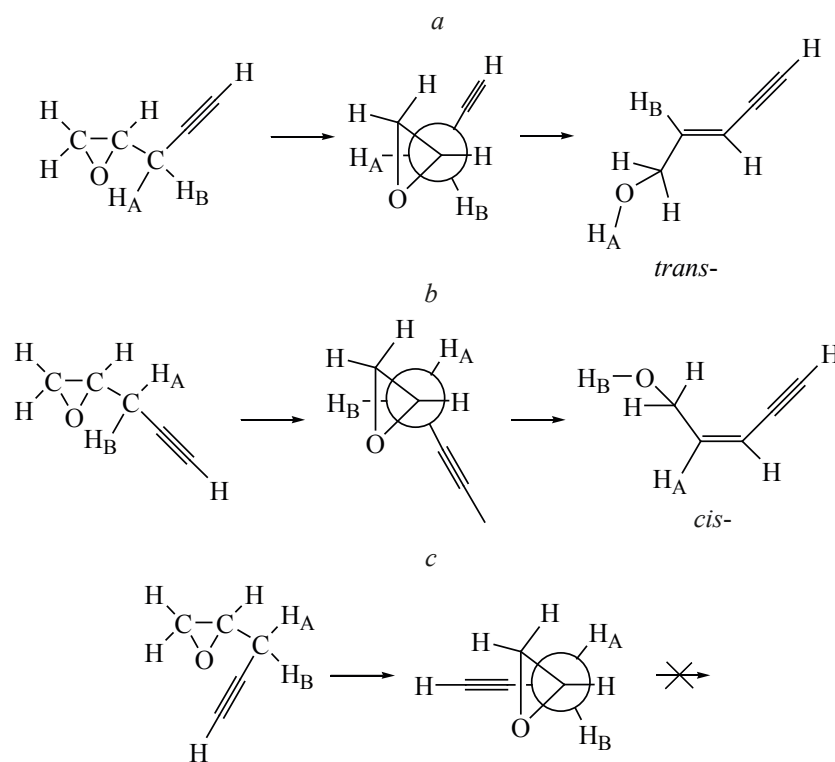
В связи с этим, в случае 3-этинил-1,2-эпоксипропана можно допустить возможность миграции протонов Н<sup>8</sup> и Н<sup>9</sup> в сторону атома кислорода при

**Таблица 2.** Молекулярные модели и расчетные минимумы энергии для 2-(пропинил-2)оксирана и *Z*- и *E*-изомеров 2-пентен-4-ин-1-ола

Структурная формула	$E_{\min}$ , кДж/моль	Молекулярная модель
	$-702.7847 \times 10^3$	
	$-702.8311 \times 10^3$	
	$-702.8359 \times 10^3$	

молекулярной перегруппировке. Инициировать этот процесс может электростатическое взаимодействие, возникающее между атомом кислорода (О<sup>3</sup>, заряд  $-0.413732$ ) и протонами Н<sup>8</sup> заряд  $+0.234169$  и Н<sup>9</sup> заряд  $+0.247336$ .

Молекулярные модели, расчетные минимумы энергии изомеров и рассчитанный минимум энергии для трех молекулярных структур, представленных в табл. 2 показывают, что молекула



**Рис. 1.** Ньюменовские проекции наиболее вероятных конформаций 2-(пропинил-2)оксирана с расположением метиленовых протонов относительно атома кислорода

3-этинил-1,2-эпоксипропана обладает меньшей стабильностью, вследствие избытка энергии, по сравнению с изомерными структурами, и имеет возможность трансформироваться в изомерные ениновые спирты.

Наиболее вероятные конформации, в которых протоны Н<sup>8</sup> и Н<sup>9</sup> сближены с атомом кислорода, представлены в Ньюменовских проекциях на рис. 1.

Из представленных возможных конформаций, молекулярная перегруппировка может иметь место лишь в конформациях *a* и *b*, где атом кислорода сближен с протоном Н<sub>А</sub> или Н<sub>В</sub> (рис. 1). Ацетиленовая группа в конформации *c* участия в молекулярной перегруппировке принимать не может, т.к. не является донором протона.

Вероятность образования каждого из изомеров определяется, по-видимому, величиной положительного заряда на протонах Н<sup>8</sup> и Н<sup>9</sup>. Используя данные, представленные в табл. 1, определено, что отношение величин единиц зарядов протонов Н<sup>8</sup> и Н<sup>9</sup> коррелирует с выходом *Z*- и *E*-изомеров,

рассчитанного по спектрам ПМР. Если принять сумму единиц зарядов протонов Н<sup>8</sup> и Н<sup>9</sup> за 100%, то на долю протона Н<sup>9</sup> выпадает 51.4%, а на долю Н<sup>8</sup> 48.6%. Таким образом, можно с определенной долей вероятности утверждать, что при молекулярной перегруппировке вероятность образования *Z*- и *E*-изомеров будет следовать указанному выше соотношению. На практике, определенное по спектрах ПМР соотношение изомеров близко к расчетному и составляет 53%:47%.

Важным показателем, определяющим взаимное расположение атомов и групп в конформациях, является диэдральный угол. В конформации *a* данный угол составляет  $\varphi$  84°, что обеспечивает максимальное сближение атома кислорода и протона Н<sup>9</sup>, а расстояние между атомами кислорода О<sup>3</sup> и водорода Н<sup>9</sup> составляет 2.62 Å.

В конформации *b*, при величине угла  $\varphi$  –85° максимально приближенным к кислороду оказывается Н<sup>8</sup>, а расстояние между атомами кислорода О<sup>3</sup> и водорода Н<sup>8</sup> составляет 2.64 Å. В комплексе данные по диэдральному углу и расстоянию меж-

ду протонами метиленовой группы и атомом кислорода так же указывают на большую вероятность образования *E*-изомера.

Исходя из полученных для конформаций *a* и *b* расчетных данных по взаимной удаленности атома кислорода O<sup>3</sup> и протонов метиленовой группы можно полагать, что они находятся на расстоянии соизмеримым с расстоянием необходимым для образования водородной связи, а образование внутримолекулярной водородной связи является инициатором внутримолекулярной перегруппировки.

Из двух изомеров ениновых спиртов *Z*-изомер обладает большей энергетической стабильностью т.к. его минимум энергии меньше, чем у *E*-изомера.

В спектрах ПМР *Z*- и *E*-изомеров 2-пентен-4-ин-1-ола сигналы ацетиленовых протонов различаются на 0.33 м.д. Магнитная анизотропия ацетиленовой связи является основным фактором, ответственным за аномальный химический сдвиг в спектрах ПМР протонов и групп в зависимости от их расположения в пространстве относительно ацетиленовой группы [9–11].

Различие в химических сдвигах сигналов ацетиленовых протонов в случае *Z*- и *E*-изомеров 2-пентен-4-ин-1-ола является следствием образования внутримолекулярной водородной связи (ВВС) между  $\pi$ -электронным облаком ацетиленовой связи и протоном ОН-группы в ненапряженном шестичленном цикле.

Квантовохимический расчет и молекулярные модели свидетельствуют о том, что в структуре *Z*-изомера взаимное расположение протона гидроксильной группы и ацетиленовой связи находится на расстоянии в пределах 2.09 Å, достаточном для образования ВВС.

При возникновении внутримолекулярной водородной связи часть электронной плотности ацетиленовой связи переносится на протон гидроксильной группы, вследствие чего магнитноанізотропные свойства ацетиленовой связи в *Z*-изомере уменьшаются.

Полагая, что магнитная анизотропия ацетиленовой связи в *E*-изомере не подвержена внешним воздействиям, можно принять химический сдвиг ацетиленового протона в *E*-изомере ( $\delta$  2.65 м.д.)

как соответствующий истинному значению химического сдвига, не подтвержденного внешним воздействием.

Исходя из такого постулата, удается рассчитать какая часть электронной плотности ацетиленовой связи, передается на образование ВВС и обуславливает сдвиг в слабое поле сигнала от аналогичного протона в *Z*-изомере.

Расчет показывает, что разница в величине химического сдвига в 0.33 м.д. соответствует снижению до 14% электронной плотности ацетиленовой связи.

Образование ВВС в *Z*-изомере так же прослеживается по протонам оксиметиленовой группы. При отсутствии ВВС константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) протонов оксиметиленовой группы (ОСН<sub>2</sub>) с протонами Н<sub>А</sub> и Н<sub>В</sub> этиленовой связи в обоих изомерах следует ожидать эквивалентными или близкими по значениям. Однако, в спектрах ПМР наблюдается существенное различие КССВ (ОСН<sub>2</sub>) с протонами Н<sub>А</sub> и Н<sub>В</sub> этиленовой связи в обоих изомерах.

Как следует из спектра ПМР, близлежащий к оксиметиленовой группе протон Н<sub>В</sub> *Z*-изомера имеет КССВ с ОСН<sub>2</sub> группой  $J_{\text{СН}_2\text{-Н}_B}$  6.0 Гц, а *E*-изомере  $J_{\text{СН}_2\text{-Н}_B}$  4.0 Гц.

Такое различие в значениях КССВ указывает на то, что ориентация протонов оксиметильной группы относительно протона Н<sub>В</sub> в обоих изомерах различна как следствие наличия ВВС в *Z*-изомере.

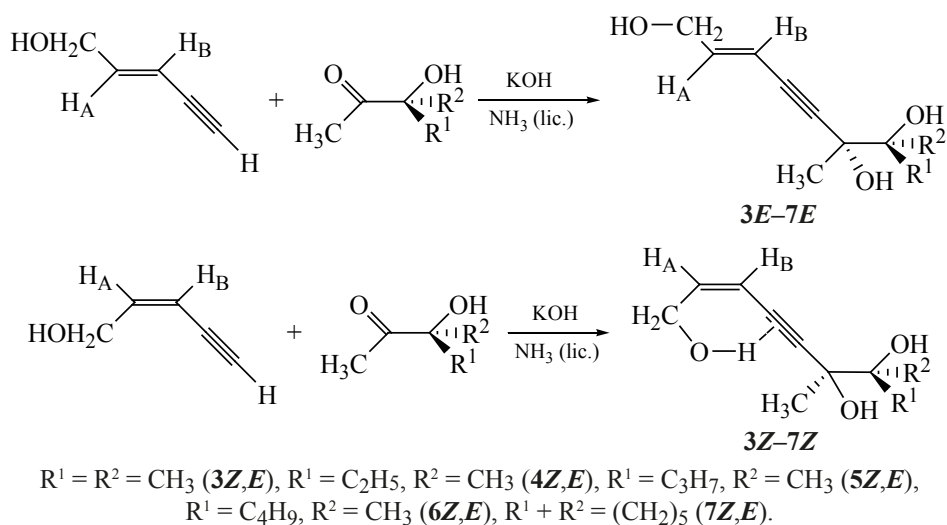
Отнесение сигналов от протонов Н<sub>А</sub> и Н<sub>В</sub> проведено на основе их КССВ с протонами оксиметиленовой группы (ОСН<sub>2</sub>). В данном случае только протон, обозначенный как Н<sub>В</sub> слабopольной части *a* и *b* – системы имеет характерную триплетную структуру.

В *Z*-изомере енинового спирта при частичном переносе электронной плотности ацетиленовой связи на протон гидроксильной группы при образовании ВВС следует ожидать изменение кислотности терминального протона.

Найдено, что в условиях реакции Фаворского т.е. взаимодействия ацетиленовых производных с кетоспиртами выход ениновых триолов *Z*-изомера несколько меньше по сравнению с выходом триолов *E*-изомера [6].



Схема 2



Ениновые триолы **3Z,E-7Z,E** являются геометрическими изомерами и представляют интерес в качестве биологически активных соединений. Синтез ениновых триолов **3Z,E-7Z,E** осуществлен путем конденсации соответствующих оксикетонов с *Z*- и *E*-изомерами 2-пентен-4-ин-1-ола в соответствии со схемой 2.

Реакцию проводили в среде жидкого аммиака в пределах температуры от  $-30$  до  $-35^\circ\text{C}$ , в присутствии порошкообразного едкого кали, количество которого брали из расчета 2 моля на моль исходного енинового спирта.

В ИК спектрах синтезированных соединений имеются полосы поглощения в области  $3350\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентного колебания группы OH, полосы поглощения в областях  $1050\text{--}1090$  и  $1125\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям C–O первичных и третичных гидроксильных групп. Полосы поглощения в области  $2100\text{--}2250\text{ см}^{-1}$  в спектрах характеризуют колебания ацетиленовой связи, поглощения в области  $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным C=C колебаниям.

Наличие трех гидроксильных групп предполагает возможность внутримолекулярных взаимодействий по типу водородных связей. Возможные варианты таких взаимодействий показаны на структурных формулах, представленных в табл. 3.

Соединения **3Z,E-7Z,E** исследованы на желчегонную активность на наркотизированных кошках

(этаминал натрия 50 мг/кг) по известной методике [12, 13].

Результаты исследований, представленные в виде диаграмм на рис. 2 свидетельствуют, что активность *E*-изомеров ениновых производных до 10% выше по сравнению с активностью *Z*-изомера (в процентном соотношении 56%:44% в случае соединений **4Z,E** и 54.5%:45.5% в случае соединений **6Z,E**).

Указанное различие в активности *Z*-, *E*-изомеров следует отнести к различию в характере внутримолекулярных взаимодействий в молекулах. Как показали эксперименты, ениновые триолы по своей желчегонной активности превосходят дегидрохолевую кислоту на 60–90%, а по широте фармакологического действия – более чем в 2.5 раза.

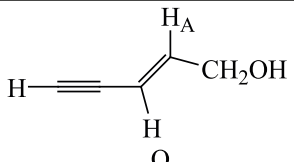
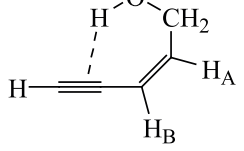
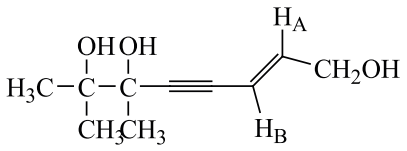
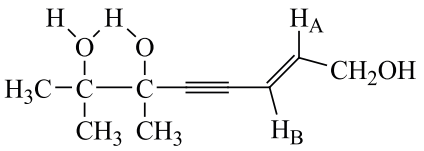
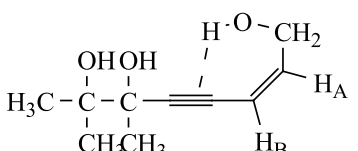
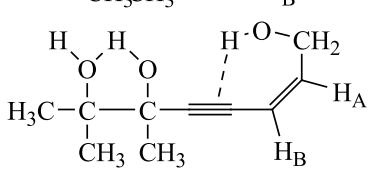
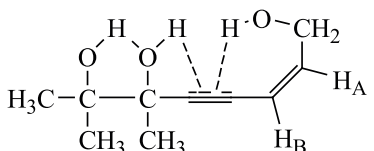
Вместе с тем, другим положительным моментом является то, что в отличие от дегидрохолевой кислоты ениновые триолы хорошо растворимы в воде и практически нетоксичны.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записывали на спектрометре «Bruker AM-300» в растворе  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – TMS. ИК спектры записывали на спектрофотометре «Perkin-Elmer Spectrum-65» в интервале  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Элементный анализ выполняли на анализаторе «Perkin-Elmer-2400».

Индивидуальность синтезированных соединений подтверждали методом ТСХ на стандарт-

Таблица 3. Структурная формула, расчетная минимальная энергия соединений и соотношение *Z*- и *E*-изомеров (%)

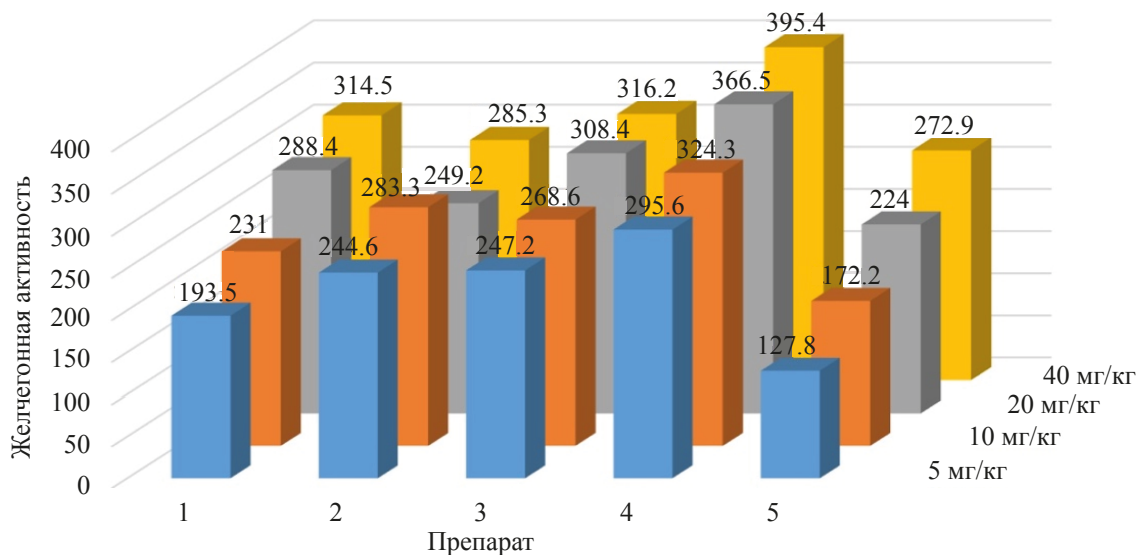
Соединение	Структурная формула	$E_{\min}$ , кДж/моль	$\Delta E_{\min}$ , кДж/моль	Соотношение <i>Z</i> - и <i>E</i> -изомеров, %
<b>1E</b>		$-702.7862 \times 10^3$	18.93389	53
<b>1Z</b>		$-702.8359 \times 10^3$		
<b>3E</b>		$-160.8650 \times 10^4$	16.00	63
		$-160.8666 \times 10^4$		
<b>3Z</b>		$-160.8688 \times 10^4$	–	37
		$-160.8680 \times 10^4$	8.00	
		$-160.8674 \times 10^4$	14.00	

ных пластинок «Silofol UV–254» элюенты – бензол–спирт, 2:1, спирт–хлороформ, 3:1, проявляли парами йода.

**Ениновый спирт (1*Z,E*).** *Z*- и *E*-2-Пентен-4-ин-1-ол, т.кип. 71–73°C (19 мм. рт.ст.),  $n_D^{20}$  1.4930. Получен конденсацией эпихлоргидрина с ацетиленом лития в среде жидкого аммиака по методике, описанной Джонсом [7]. По данным анализа спектров ПМР соотношение *Z*- и *E*-изомеров, составляло соответственно 47%:53%.

**Кетоспирты (2–5).** Получены гидратацией соответствующих ацетиленовых спиртов по Кучерову [4].

**Ениновые триолы 3*Z,E*–7*Z,E*** (общая методика). В 20 мл безводного эфира добавляли 0.15 моль енинового спирта по каплям в течение 1 ч при сильном перемешивании к эмульсии 14 г порошкообразного едкого кали в 200 мл жидкого аммиака. Перемешивали 1–2 ч, затем в реакционную смесь в течение 3 ч по каплям прибавляли 0.15 моля соответствующего оксикетона, раство-



**Рис. 2.** Диаграмма по желчонной активности (%) геометрических изомеров ениновых триолов и дегидрохолевой кислоты от их дозы (мг/кг) при внутривенном пути введения препарата на кошках в остром опыте

ренного в 30 мл безводного эфира. Реакционную смесь перемешивали еще 10–12 ч и оставляли до полного испарения аммиака. Образовавшийся комплекс разлагали водой, эфирный слой отделяли от водно-щелочного, который экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки объединяли, нейтрализацию реакционной смеси проводили углекислотой, сушили сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме и получали соответствующие смеси геометрических изомеров, колоночным хроматографированием которых на силикагеле получали индивидуальные *Z*- и *E*-изомеры.

Индивидуальность ениновых триолов подтверждали тонкослойной хроматографией в соответствующих системах на пластинках «Silufol».

**Пример:** синтез *Z*- и *E*-6,7-диметил-2-октен-4-ин-1,6,7-триолов. В 20 мл безводного эфира прибавляли 12.3 г (0.15 моль) енинового спирта по каплям в течение 1 ч при сильном перемешивании к эмульсии 14 г порошкообразного едкого кали в 200 мл жидкого аммиака. Перемешивали в течение 1–2 ч, затем в реакционную смесь в течение 3 ч по каплям прибавляли 15.3 г (0.15 моль) 3-метил-3-окси-2-бутанона в 30 мл безводного эфира. Реакционную смесь перемешивали еще 10–12 ч и оставляли до полного испарения аммиака, после чего к полученной массе добавили

100 мл эфира. Образовавшийся комплекс разлагали водой, эфирный слой отделяли от водно-щелочного. Экстрагирование водно-щелочного раствора эфиром продолжали несколько раз. Эфирные вытяжки объединяли, нейтрализовали углекислотой и сушили прокаленным сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме и получали:

первая фракция – исходные вещества 5.2 г;

вторая фракция – 18.5 г (67%) с т.кип. 154–158°C (1 мм. рт.ст.) оказалась смесью геометрических изомеров с соотношением *Z*:*E* = 26%:74% (по данным спектров ПМР).

Для получения индивидуальных геометрических изомеров 6 г смеси изомеров разделяли в хроматографической колонке с силикагелем, который брали из расчета 100 г на 1 г вещества. Элюировали *Z*- и *E*-изомеры с использованием элюента хлороформ–эфир, 3:2.

## ВЫВОДЫ

Механизм раскрытия эпоксидного цикла и направление внутримолекулярной перегруппировки 3-этинил-1,2-эпоксипропана, а также соотношение *Z*- и *E*-изомеров енинового спирта – продукта молекулярной перегруппировки определяется характером распределения электронной плотности,



внутримолекулярных взаимодействий по типу водородных связей гидроксильных групп, относительного расположения метиленовых протонов в открытой цепи и кислорода цикла.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минэкономики и торговли Республики Таджикистан (проект ГР № 0116 ЕО 00547).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Исобаев Музафар Джумаевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5664-1956>

Файзилов Икром Усманович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6087-1735>

Абдуллаев Тохир Хасанбаевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2630-8540>

Джумаева Мичгона Исломидиновна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1066-8728>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nemes C.T., Laconsay C.J., Galbraith J.M.. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 20963–20969. doi 10.1039/c8cp03920h
- Вийе Г.Г. *Химия ацетиленовых соединений*. М.: Химия. **1973**, 58–60.
- Москва В.А. *Соросовский образовательный ж.* **1999**, *2*, 58–64.
- Файзилов И.У., Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х., Хайдаров К.Х. *Изв. Акад. наук Р. Таджикистан*. **2014**, *155*, 26–29.
- Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдалиев М.З., Мавлонов Б.Г., Джумаева М.И. *ЖОрХ*. **2021**, *57*, 391–399. [Isobaev M.D., Pulatov E.Kh., Abdullaev T.Kh., Turdaliyev M.Z., Mavlonov B.G., Ju-maeva M.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 369–375.] doi 10.31857/S0514749221030071
- Темкин О.Н. *Соросовский образовательный ж.* **2001**, *6*, 32–41.
- Haynes L.J., Hilbron J., Jones E.R.H., Sondheimer F. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1583–1593.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cos-si M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsu-ji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Ki-tao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Mar-tin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., *Gaussian 03*, Revision A.1, Gaussian Inc., Pittsburgh, **2003**.
- Исобаев М.Д. Дисс. ... докт. хим. наук. Душанбе. **1997**.
- Исобаев М.Д., Венгер Э.Ф., Абдуллаев Т.Х., Глазунова Е.М. *Докл. АН Респ. Тадж.* **1994**, *37*, 35–41.
- Пулатов Э.Х., Исобаев М.Д., Мавлонов Б.Г., Абдуллаев Т.Х. *Изв. АН. Сер. хим.* **2018**, *67*, 1106–1109. [Pulatov E.Kh., Isobaev M.J., Mavlonov B.G., Abdullaev T.Kh. *Russ. Chem. Bull.* **2018**, *67*, 1106–1109.] doi 10.1007/s11172-018-2188-2
- Сабиров С.С., Файзилов И.У., Хайдаров К.Х., Алиджонов У. А.С. 1072409 (**1983**). СССР.
- Сабиров С.С., Файзилов И.У., Хайдаров К.Х., Алиджонов У. А.С. 1128548 (**1984**). СССР.

# On the Problem of the Propynyloxirane Reloading Mechanism

M. D. Isobaev<sup>a, \*</sup>, I. U. Fayziilov<sup>a</sup>, T. Kh. Abdullaev<sup>b</sup>, and M. I. Jumaeva<sup>b</sup>

<sup>a</sup> State Educational Institution Tajik State Medical University named by after Abuali ibni Sino, prosp. Rudaki, 139, Dushanbe, 734003 Tajikistan

\*e-mail: [coordin@yandex.ru](mailto:coordin@yandex.ru)

<sup>b</sup> State Scientific Institution Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin of the National Academy of Sciences of Tajikistan, ul. Ayni, 299/2, Dushanbe, 734063 Tajikistan

Received May 24, 2021; revised June 14, 2021; accepted June 18, 2021

The most probable mechanism for the opening of the oxirane ring of propynyloxirane (3-ethynyl-1,2-epoxypropane) are presented. Because of rearrangement, a mixture of *Z*- and *E*-isomers of enine alcohols is formed. Based on the PMR data and quantum chemical calculations, the presence in the *Z*-isomer of intramolecular interactions between the  $\pi$ -electron cloud of the acetylene bond and the proton of the OH group in the six-membered ring is shown.

**Keywords:** propynyloxirane, enine alcohol, PMR, intramolecular hydrogen bond (IHB), quantum chemical calculations