

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №1–2, 2001 Химический журнал
Армении

УДК 541.27+547.711

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ГЕМ-ДИХЛОРЭПОКСИДОВ

А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

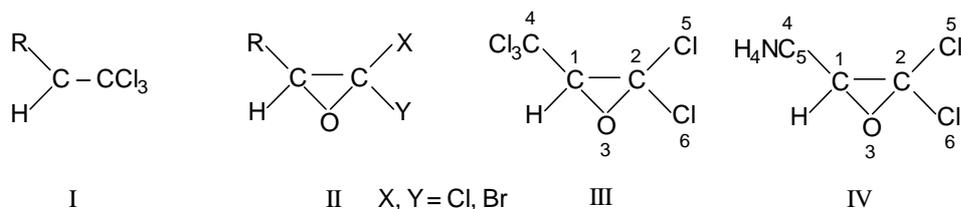
Поступило 23 XII 1998

Методами MNDO и CNDO/2 проведены расчеты электронной структуры I(трихлорметил)- и I(2-пиридил)-2,2-дихлорэтиленоксидов. Вопреки доминирующему в настоящее время мнению, показано, что эти эпоксиды в реакциях нуклеофильного замещения трихлорметилкарбинолов не являются интермедиатами, по которым непосредственно идет нуклеофильная атака. Предложен ряд интермедиатов, которые вместе с эпоксидами следует учитывать при изучении механизмов реакций перегруппировки или нуклеофильного замещения указанных карбинолов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 13.

Трихлорметилкарбинолы I в основной среде подвергаются внутримолекулярной перегруппировке с образованием соответствующих хлоркарбоновых кислот [1]. Вместе с тем они вступают в реакции нуклеофильного замещения, приводящие в случае моноклеофилов к образованию вицинальных дизамещенных соединений [2-4], а в случаях 1,3- и 1,4-бинуклеофилов – к гетероциклам [5,6].

В многочисленных работах, посвященных исследованиям реакций тригалогенметилкарбинолов, в ходе реакции предполагается образование промежуточных гем-дигалогенэпоксидов (II). Последние были выделены лишь в случае перегруппировки бис-тригалогенметилкарбинолов [7,8]. Во всех остальных случаях их образование лишь постулируется.



С целью выяснения особенностей электронной структуры гем-дихлорэпоксидов методами MNDO [9] и CNDO/2 [10] проведены расчеты молекул известного I(трихлорметил)-(III) [7] и предполагаемого в работе [11] I(2-пиридил)-(IV)-2,2-дихлорэпоксидов.

Геометрические характеристики эпоксидов III и IV вместе с данными рентгеноструктурного анализа III [12] приведены в табл.1. Сопоставление расчетных длин связей и валентных углов III с рентгеноструктурными данными показывает, что результаты расчетов методом CNDO/2 хорошо согласуются с экспериментальными данными для эпоксидного кольца III, тогда как метод MNDO лучше отражает геометрические характеристики заместителей. В пределах каждого из методов длины связей и валентные углы в эпоксиде III и IV оказались близкими, за исключением длины связи C(1)-C(4) и угла C(2)-C(1)-C(4).

Таблица 1

Длины связей (нм) и валентные углы (град) в эпоксиде III и IV по данным MNDO и CNDO/2 расчетов и экспериментальных значений III

Связи и углы между атомами	MNDO		CNDO/2		
	III	IV	III	IV	Эксп.
1-2	0,1534	0,1530	0,1441	0,1440	0,1443
1-3	0,1422	0,1428	0,1417	0,1418	0,1452
2-3	0,1395	0,1394	0,1383	0,1380	0,1389
1-4	0,1535	0,1505	0,1459	0,1448	0,1510
2-5	0,1771	0,1772	0,1782	0,1783	0,1753
2-6	0,1761	0,1767	0,1780	0,1780	0,1731
1-2-3	57,8	58,2	60,2	60,3	61
2-3-1	65,9	65,3	62,0	61,9	61,7
3-1-2	57,8	56,2	57,7	57,8	57,3
1-2-5	119,5	120,8	121,1	122,5	114,5
1-2-6	125,0	124,1	123,9	123,0	125,3
2-1-4	128,0	125,0	128,6	124,1	127,4
5-2-6	110,5	110,0	110,6	110,4	110,8

В реакциях карбинолов I с бинуклеофилами, содержащими конкурентные нуклеофилы типа анион и неподеленная электронная пара, атака анионного центра идет исключительно по α-углеродному атому тригалогенметильной группы. Исходя из региоселективности этих реакций был сделан вывод о первичной атаке нуклеофила на атом C(1) эпоксидов II, генерированных из I, с дальнейшей циклизацией по атому

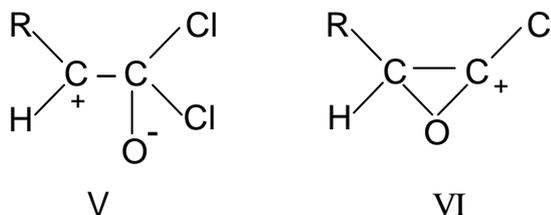
C(2) [5,6]. Однако полученное методами MNDO и CNDO/2 распределение электронной плотности на атомах эпиксидных колец III и IV показывает, что положительный заряд на атоме C(1) существенно ниже, чем на атоме C(2) (табл.2). Поскольку нуклеофил стремится выбрать такое положение в молекуле, электронная плотность которого минимальна, то при непосредственной атаке нуклеофила на эпиксид типа II наблюдаемая региоселективность нуклеофильного замещения I не должна была бы иметь места. Следовательно, эпиксиды III и IV не являются интермедиами, непосредственно по которым идет нуклеофильная атака.

Таблица 2

Заряды на атомах в эпиксидах III и IV по данным MNDO и CNDO/2 расчетов

Атомы	MNDO		CNDO/2	
	III	IV	III	IV
1	0,039	0,133	0,087	0,101
2	0,189	0,187	0,307	0,310
3	-0,190	-0,233	-0,183	-0,207
4	0,229	0,008	0,277	0,117
5	-0,071	-0,093	-0,111	-0,135
6	-0,048	-0,078	-0,101	-0,131

Исходя из вышеизложенного следует, что реакции карбинолов I должны характеризоваться как ступенчатые, в которых наряду с эпиксидами принимает участие ряд других интермедиагов. Выбор этих интермедиагов определяется возможностями раскрытия эпиксидного кольца по связи C(1)-O(3) и разрыва в II одной из связей C(2)-Cl, приводящими к образованию цвиттер-ионов (V) и карбениевых ионов (VI), соответственно. Гомолитический разрыв связи C(1)-O(3) в условиях реакций (1) практически неосуществим.



Вероятность образования структур V и VI можно оценить исходя из индексов Вайберга [13], характеризующих кратность связей и определяемых следующим выражением:

$$W_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} P_{ab}^2,$$

где P_{ab} – элемент матрицы порядков связей; индексы a и b относятся к атомным орбиталям, A и B – к атомам.

Рассчитанные методом MNDO индексы Вайберга для связи C(2)-C(1)(5) в эпоксидах III и IV оказались наименьшими, а наибольшие значения имеют индексы связей C(1)-C(2) и C(2)-O(3). Следовательно, разрыв связи C(2)-C(5) наиболее вероятен, о чем свидетельствуют также значения “связевых” вкладов в полную энергию, полученные методом CNDO/2 (табл.3). Исходя из результатов расчетов следующая по вероятности образования структура должна иметь цвиттер-ионное строение (V). Однако стадия образования карбениевых ионов VI предполагает значительно большую эндотермичность и, вследствие этого, большую энергию активации по сравнению со стадией образования цвиттер-ионов V. Энергетический барьер для необратимого разрыва связи C(2)-C(1)(5) может оказаться настолько высок, что реализация карбениевых ионов VI станет менее выгодным процессом, чем образование цвиттер-ионов V.

Таблица 3

Индексы Вайберга (W_{AB}) и значения двухцентровых энергий E_{AB} (ΔB) для связей C-O и C-Cl в эпоксидах III и IV

Связи между атомами	W_{AB}		E_{AB}	
	III	IV	III	IV
1 – 3	0,978	0,967	– 22,70	– 22,64
2 – 3	1,017	1,035	– 26,29	– 26,38
2 – 5	0,936	0,919	– 17,32	– 17,26
2 – 6	0,938	0,922	– 17,71	– 17,69

Таким образом, при изучении механизма реакций карбинолов I следует учитывать возможность образования всех вышеуказанных интермедиатов.

ՀԵՄ-ՂԻՔԼՈՐԷՊՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ա. Վ. ՄՈՒԹԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Քվանտաքիմիական MNDO և CNDO/2 մեթոդներով կատարվել են 1(տրիքլորմեթիլ)- և 1(2-պիրիդիլ)-2,2-դիքլորէթիլէնօքսիդների էլեկտրոնային կառուցվածքի հաշվարկները: Ցույց է տրվել, որ տրիքլորմեթիլարբիտոլների նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներում այդ էպօքսիդները չեն կարող հանդիսանալ այնպիսի միջանկյալ միացություններ, որոնց վրա անմիջականորեն գնում է նուկլեոֆիլ հարձակումը: Առաջարկվել են մի շարք ինտերմեդիատներ, որոնց էպօքսիդների հետ մեկտեղ անհրաժեշտ է հաշվի առնել տրիքլորմեթիլարբիտոլների նուկլեոֆիլ տեղակալման կամ վերախմբավորման ռեակցիաների մեխանիզմի ուսումնասիրության ժամանակ:

ELECTRONIC STRUCTURE OF HEM-DICHLORO EPOXIDES

A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISSYAN

In the investigations on nucleophilic substitution reactions of trichloromethylcarbinols in the basic medium the formation of hem-dichloroethylene oxides as intermediates was postulated. Due to the regioselectivity of the substitution reactions of these carbinols with the binucleophiles it follows conclusion that the primary nucleophilic attack goes to α -carbon atom of epoxides with directed the following cyclization to β -carbon center. For verification of this statement the electronic structures of the known 1-(trichloromethyl)- and supposed 1-(2-pyridil)-2,2-dichloro-ethylene oxides was calculated using the MNDO and CNDO/2 methods. Charge distribution on atoms of epoxide rings shows that these epoxides are not the main intermediates on which the nucleophilic attack goes immediately. The choice of next intermediates was determined by the following two possibilities: opening of the epoxide rings on C-O bond leading to zwitter-ion structures or cleavage of one of C-Cl bonds of hem-dichloro epoxides with formation cyclic carbocations. Series of possible intermediates was suggested on the base of Wiberg's indexes, which side with epoxides should be taken into account during study of mechanism of rearrangement or nucleophilic substitution reactions of trichloromethylcarbinols.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Reeve W., McKee R.Y., Brown R., Lakshmanan S., McKee G.A.* // *Canad. J. Chem.*, 1980, v. 58, №5, p. 485.
- [2] *Weizman G., Schulzbacher M., Bergman E.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, v. 70, №3, p. 1153.
- [3] *Reeve W., Fine L.W.* // *J. Org. Chem.*, 1964, v. 29, №12, p. 1148.
- [4] *Гукасян А.О., Галстян Л.Х., Ханамирян А.А., Аветисян А.А.* // *ЖОрХ*, 1988, т. 24, вып. I, с. 220.
- [5] *Гукасян А.О., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1988, т. 41, №41, 19, с. 572.
- [6] *Reeve W., Barron E.R.* // *J. Org. Chem.*, 1975, v. 40, №13, p. 1917.
- [7] *Neunhoeffer O., Spange A.* // *Ann.*, 1960, bd. 632, №1-3, s. 22.
- [8] *Гукасян А.О., Гукасян Н.Т., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1992, т. 45, 1-2, с. 79.
- [9] *Dewar M.J.S., Thiel W.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, №15, p. 4899.
- [10] *Pople J.A., Beveridge D.H.* // *Approximate Molecular Orbital Theory*, New York, McGraw-Hill, 1970, p. 214.
- [11] *Гукасян А.О., Аббас Ш.С., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // *Уч. зап. ЕГУ*, 1990, №2, с. 97.
- [12] *Гукасян А.О., Галстян Л.Х., Аббас Ш.С., Аветисян А.А., Карапетян А.А., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т.* // *Арм. хим. ж.*, 1990, т. 43, №1, с. 33.
- [13] *Борисова Н.П.* *Методы квантовой химии в молекулярной спектроскопии*. Л., Изд. ЛГУ, 1981, с. 273.