

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №1-2, 2002 Химический журнал Армении

УДК 541.27+547.711

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ПЕРЕГРУППИРОВКИ ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛКАРБИНОЛОВ

А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

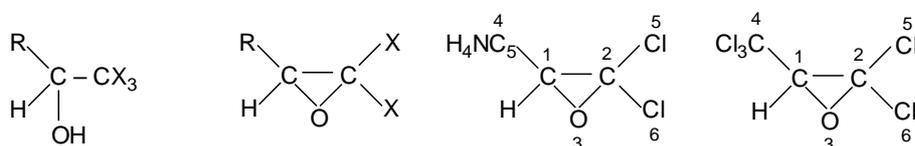
Поступило 10 XI 1999

С помощью метода MNDO изучен механизм реакции перегруппировки тригалогенметилкарбинолов на примерах 2-пиридилтрихлорметил- и бис-трихлорметилкарбинолов. В отличие от всех других подобных карбинолов, продуктами перегруппировки которых являются α -хлоркарбоновые кислоты, бис-трихлорметилкарбинол превращается в трихлоракриловую кислоту. При этом только в данном случае стало возможным выделение промежуточного гем-дихлорэпоксида. В остальных случаях образование в ходе реакций гем-дихлорэпоксидов было лишь постулировано. Исходя из распределения зарядов на атомах эпоксидных колец 1(2-пиридил)- и 1(трихлорметил)-2,2-дихлорэтиленоксидов ранее было показано, что эти эпоксиды не могут являться ключевыми интермедиатами, на которые непосредственно идет нуклеофильная атака. Расчет заданных структур вторичных карбениевых ионов с пиридилной и трихлорметильной группами, полученными из соответствующих цвиттер-ионов, показал, что карбокатион с трихлорметильной группой существует в изомерной форме, обусловленной 1,2-переносом иона хлора от трихлорметильной группы на карбениевый центр. Образование нового карбокатиона в результате такой изомеризации является причиной аномальной перегруппировки бис-трихлорметилкарбинола. Предложенный механизм реакции перегруппировки тригалогенметилкарбинолов объясняет также относительную стабильность 1(трихлорметил)-2,2-дигалогенэтиленоксидов по отношению к другим постулированным, но экспериментально не обнаруженным эпоксидам. Результаты расчетов подтверждают предположение о том, что в ходе реакций перегруппировки или нуклеофильного замещения тригалогенметилкарбинолов образуются гем-дигалогенэпоксиды. Однако лишь их последующая трансформация в цвиттер-ионы и затем в карбокатионы приводит к образованию конечных продуктов реакций.

Табл. 2, библиограф. ссылок 14.

Тригалогенметилкарбинолы (I) в основной среде подвергаются внутримолекулярной перегруппировке с образованием α -галогенкарбоновых кислот [1,2]. В результате реакций соединений I с моноклеофилами образуются продукты дизамещения вицинального строения, а с бинуклеофилами – пяти- и шестичленные гетероциклические соединения [3-6]. Исходя из результатов этих исследований авторы полагают, что в ходе реакций образуются промежуточные гем-дигалогенэпоксиды II, которые вследствие своей неустойчивости быстро изомеризируются в галогенангидриды α -галогенкарбоновых кислот или в присутствии нуклеофилов подвергаются нуклеофильной атаке по α -углеродному атому эпоксидов (II). Такое заключение сделано на основании результатов реакций карбинолов I с 1,3- и 1,4 бинуклеофилами, свидетельствующих о региоселективности нуклеофильного замещения [5,6]. Из стабильных эпоксидов II известны лишь 1(трихлорметил)-2,2-дигалогенэтиленоксиды [7,8].

Ранее [9] было рассчитано распределение зарядов на атомах 1(2-пиридил) – (III) и 1(трихлорметил)-2,2-дихлорэтиленоксидов (IV). Результаты расчетов показали, что эти эпоксиды не являются ключевыми интермедиатами, по которым непосредственно идет нуклеофильная атака, т.к. полученное распределение зарядов на атомах эпоксидных колец не может привести к факту региоселективности нуклеофильного замещения карбинолов (I). Поэтому реакции I должны классифицироваться как ступенчатые, в которых наряду с эпоксидами II участвует ряд других интермедиатов. Выбор их определяется возможностью раскрытия по связи C(1)-O(3), а также разрыва одной из связей C(2)-Cl эпоксидного кольца, приводящих к образованию цвиттер-ионов V и VI и карбокатионов VII и VIII, соответственно.



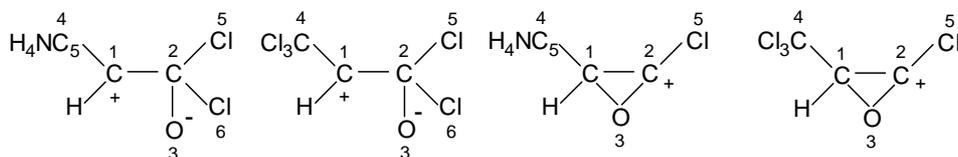
R = H, Alk, Ar; X = Cl, Br

I

II

III

IV



V

VI

VII

VIII

Если реакция многостадийна, выбор и описание каждого из интермедиатов могут в значительной мере прояснить ее механизм. Знание

((H=192,6 кДж/моль) и IV в VI ((H=279,5 кДж/моль) должны быть энергетически предпочтительными.

Константа равновесия для любой обратимой реакции определяется разностью свободных энергий (ΔG) между реагентами и продуктами реакции:

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH и ΔS – изменения энтальпии и энтропии процесса, соответственно; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура

Степень превращения эпоксидов III и IV в соответствующие цвиттер-ионы V и VI определяются величинами $K_1(III \rightleftharpoons V)$ и $K_2(IV \rightleftharpoons VI)$, которые в свою очередь представляют собой отношения констант скоростей прямой и обратной реакций. Количество интермедиата, присутствующего в реагирующей системе в любой момент времени, зависит от скорости стадии, в которой он образуется, и от скорости его последующего расходования. Поскольку структуры III и IV различаются группами, не принимающими непосредственного участия в процессе раскрытия эпоксидного кольца, то можно ожидать, что их энтропии равновесия могут оказаться одинаковыми. При этом влияние сольватации на два аналогичных процесса не должно приводить к заметному изменению величины ΔG , т.к. изменения в ΔS компенсируются соответствующими изменениями в ΔH [12]. Отношение констант равновесия в предположении, что $\Delta S_1 = \Delta S_2$, можно представить в следующем виде:

$$-RT \ln \frac{K_1}{K_2} = \Delta H_1 - \Delta H_2; \frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT}}$$

В нашем случае K_1 и K_2 – константы равновесия для стадии перехода эпоксидов III и IV в их соответствующие цвиттер-ионные формы V и VI. Отношение этих констант, равное $4,9(10^{16})$, показывает, что концентрации и, следовательно, скорости образования и расходования цвиттер-иона V должны быть существенно выше соответствующих характеристик для цвиттер-иона VI. Если скорости образования и расходования цвиттер-иона V велики, то выделение промежуточного соединения III становится невозможным.

Таким образом, стабильность эпоксида IV по отношению к III и, очевидно, к другим постулированным, но экспериментально не обнаруженным эпоксидам, обусловлена величинами их относительных констант равновесия K_1 и K_2 .

В цвиттер-ионах V и VI связь C(2)-Cl(6) сильно удлинена, и при ее окончательном разрыве следовало бы ожидать образования карбениевых ионов IX и X. Рассчитанная структура IX показывает укорочение связей C(1)-C(2), C(2)-O(3) и C(1)-C(5) по сравнению с этими же связями в цвиттер-

ионе V. Однако расчет заданной структуры X приводит к изомерному карбокатиону XI. Очевидно, что структура X не соответствует локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии и близка по геометрическому строению к структуре переходного состояния (активированный комплекс) для стадии перехода VI в XI.

Поскольку в цвиттер-ионе VI одна из связей C(4)-Cl трихлорметильной группы лежит в одной плоскости с вакантной P_z -орбиталью атома C(1) (двугранный угол Cl-C(4)-C(1)-C(2)(90°), то такое расположение обеспечивает максимальное взаимодействие между ними. Вследствие этого происходит изомеризация карбениевого иона X в термодинамически более выгодную структуру XI. Очевидно, что мостиковая форма XII является переходной структурой в процессе миграции иона хлора с центра C(4) на C(1). В карбокатионе XI связь C(1)-Cl(6) длиннее (табл.1) по сравнению с соседними связями C(4)-Cl (0,1691 и 0,1697 нм), а межатомное расстояние C(4)...Cl(6) равно 0,2707 нм.

Как и следовало ожидать, наибольший положительный заряд в IX находится на атоме C(1), а в XI – на атоме C(4) (табл.2). Такое распределение зарядов предполагает образование соответствующих продуктов перегруппировки XIII и XIV. Отличительная особенность перегруппировки бис-трихлорметилкарбинола состоит в том, что в результате изомеризации карбениевого иона IX в структуру XI образуется хлорангидрид трихлоракриловой XIV, а не 2,3,3,3-тетрахлорпропановой кислоты, которая должна получаться из карбокатиона X. Подобная изомеризация невозможна для всех других карбениевых ионов типа IX, и потому их перегруппировка должна приводить к галогенангидридам α -галогенкарбоновых кислот. При этом если атака иона хлора на карбокатион IX может происходить как внутримолекулярно, так и межмолекулярно, то в случае карбокатиона X она происходит только внутримолекулярно.

Таблица 1

Длины связей (нм) в структурах III-XIV и их теплоты образования (кДж/моль) по данным MNDO расчетов

| Структуры | 1-2 | 1-3 | 1-4 | 2-3 | 2-5 | 2-6 | 1-6 | ΔH |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|
| III | 0,1530 | 0,1428 | 0,1500 | 0,1394 | 0,1767 | 0,1772 | — | 29,96 |
| IV | 0,1534 | 0,1422 | 0,1535 | 0,1395 | 0,1761 | 0,1771 | — | — |
| V | 0,1549 | — | 0,1431 | 0,1231 | 0,1769 | 0,1900 | — | 146,10 |
| VI | 0,1537 | — | 0,1521 | 0,1234 | 0,1768 | 0,1857 | — | 222,58 |
| VII | 0,1502 | 0,1518 | 0,1484 | 0,1293 | 0,1660 | — | — | 133,46 |
| VIII | 0,1503 | 0,1490 | 0,1543 | 0,1299 | 0,1658 | — | — | 987,25 |
| IX | 0,1503 | — | 0,1396 | 0,1206 | 0,1765 | — | — | 894,73 |
| XI | 0,1549 | — | 0,1513 | 0,1201 | 0,1766 | — | 0,1784 | 855,21 |
| XIII | 0,1537 | — | 0,1520 | 0,1210 | 0,1785 | — | 0,1803 | 781,58 |
| XIV | 0,1493 | — | 0,1355 | 0,1211 | 0,1786 | — | 0,1757 | -74,89 |
| | | | | | | | | — |
| | | | | | | | | 153,40 |

Заряды на атомах в структурах III-XIV по данным MNDO расчетов

| Струк- туры | C(1) | C(2) | O(3) | C(4) | Cl(5) | Cl(6) |
|----------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| III | 0,133 | 0,187 | -0,233 | 0,008 | -0,078 | -0,093 |
| IV | 0,039 | 0,189 | -0,190 | 0,229 | -0,048 | -0,071 |
| V | 0,361 | 0,426 | -0,372 | -0,137 | -0,382 | -0,394 |
| VI | 0,380 | 0,398 | -0,371 | 0,112 | -0,265 | -0,273 |
| VII | 0,248 | 0,310 | -0,063 | -0,101 | 0,244 | - |
| VIII | 0,129 | 0,302 | -0,013 | 0,141 | 0,302 | - |
| IX | 0,291 | 0,247 | -0,127 | -0,122 | -0,073 | - |
| XI | -0,035 | 0,264 | -0,085 | 0,338 | -0,088 | - |
| XIII | 0,122 | 0,308 | -0,213 | 0,001 | -0,170 | -0,147 |
| XIV | -0,068 | 0,360 | -0,190 | 0,124 | -0,168 | -0,035 |

Исходя из строения продуктов нуклеофильного замещения бис-тригалогенметилкарбинолов можно сделать вывод, что указанная изомеризация карбениевого иона X не успевает реализоваться и первичная атака нуклеофила идет по атому C(1) [7,13,14]. Более того, под действием третичных аминов смешанные хлор-, бромсодержащие гексагалогенизопропанола подвергается изомеризации с образованием галогенангидридов (-галогенкарбоновых кислот [13]. Такое поведение обусловлено блокировкой карбениевого центра X неподеленной парой третичного амина, в результате чего становится невозможным 1,2-перенос иона хлора с атома C(4) на атом C(1), и галогенид-ион, находящийся во внешней сфере образующейся аммониевой соли, атакует атом C(1).

Расчет структур III-XIV, которые могут образоваться при последовательной трансформации реагентов в продукты, приводит к объяснению экспериментально наблюдаемой стабильности эпоксида IV по сравнению с другими эпоксидами и выявлению причины аномальной перегруппировки бис-трихлорметилкарбинола. Результаты расчетов рассматриваемых интермедиатов подтверждают предположение о том, что в ходе перегруппировки или нуклеофильного замещения карбинолов I образуются гем-дигалогенэпоксида II. Однако лишь последующая их трансформация в карбениевые ионы типа IX, X или XI приводит к образованию конечных продуктов реакций.

ՏՐԻՀԱԼՈՉԵՆՍԵԹԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տրիհալոգենմեթիլկարբինոլների վերախմբավորման ռեակցիայի մեխանիզմը 2-պիրիդիլտրիքլորմեթիլ- և բիստրիքլորմեթիլկարբինոլների օրինակների վրա MNDO մեթոդի օգնությամբ: Ի տարբերություն մյուս նույնատիպ կարբինոլների, որոնց վերախմբավորման արգասիքները հանդիսանում են α -հալոգենկարբոնաթթուներ, բիստրիքլորմեթիլկարբինոլը վերախմբավորվում է տրիքլորակրիլաթթվի: Ընդ որում միայն այդ դեպքում է հնարավոր դառնում միջանկյալ հեմդիքլորեպօքսիդի անջատումը: Նախկինում ցույց է տրվել, որ 1(2-պիրիդիլ)- և 1(տրիքլորմեթիլ)-2,2-դիքլորեթիլենօքսիդները, էպօքսիդային օղակների վրա լիցքերի բաշխման հետևանքով, չեն կարող հանդիսանալ ինտերմեդիատներ, որոնց վրա անմիջականորեն ընթանա նուկլեոֆիլ հարձակում: Տրված 1(2-պիրիդիլ)- և 1(տրիքլորմեթիլ)խմբերով կարբկատիոնների հաշվարկները ցույց են տալիս, որ վերջինս գոյություն ունի մի այլ իզոմերային ձևում: Նոր առաջնային կարբկատիոնի առաջացումը հանդիսանում է բիստրիքլորմեթիլկարբինոլի անոմալ վերախմբավորման պատճառը: Տրիհալոգենմեթիլկարբինոլների վերախմբավորման ռեակցիայի առաջարկված մեխանիզմը՝ բացատրում է նաև 1(տրիքլորմեթիլ)-2,2-դիհալոգենմեթիլենօքսիդների հարաբերական կայունությունը մնացած ուրիշ պոստուլացված, բայց փորձով չհայտնաբերված էպօքսիդների նկատմամբ: Հաշվարկների արդյունքները հաստատում են այն ենթադրությունը, որ տրիհալոգենմեթիլկարբինոլների վերախմբավորման կամ նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաների ընթացքում առաջանում են հեմ-դիհալոգենէպօքսիդներ: Սակայն միայն նրանց հաջորդական փոխարկումները ցվիտտեր-իոնների և այնուհետև կարբկատիոնների բերում է այդ ռեակցիաների վերջնական արգասիքների առաջացմանը:

QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF TRIHALOGENMETHYLCARBINOLS REARRANGEMENT

A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISSYAN

The mechanism of the rearrangement reaction of trihalogenmethylcarbinols has been studied by MNDO method at the instance of 2-pyridyltrichloromethyl- and bis-trichloromethylcarbinol. Unlike all other similar carbinols, the rearrangement products of which are α -chlorocarbonic acids, bis-trichloromethylcarbinol turns into the trichloroacrylic acid. And only in this case evolving of intermediate hem-dichloroepoxide gets possible. In any other case hem-dichloroepoxides formation during the reaction was only postulated. It has been shown earlier, proceeding from the charge distribution on epoxide ring atoms of 1(2-pyridyl)- and 1(trichloromethyl)-2,2-dichloroethylepoxides, that these epoxides can't be the key intermediates, on which nucleophyl attack takes place immediately. The calculation of the given structures of secondary carbonic ions with pyridyl- and trichloromethyl groups, obtained from the corresponding zwitter-ions showed that carbocation with trichloromethyl group exists in

isomer form, stipulated by the 1,2-transfer of chloride-ion from the trichloromethyl group on the carbonic centre. Formation of the new carbocation as result of such isomerisation is the reason of abnormal rearrangement of bis-trichloromethylcarbinol. The suggested mechanism of rearrangement reaction of trihalogenmethylcarbinols explains also the relative stability of 1(trichloromethyl)-2,2-dihalogenethylenoxides as related to the other postulated, but not discovered experimentally epoxides. Calculations results confirm the supposition that hem-dihalogenepoxides are formed during the rearrangement or nucleophilic substitution reactions of trihalogenmethylcarbinols. However, only their subsequent transformation into the zwitter-ions and then carbocations leads to the formation of final reaction products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Reeve W., McKee R.Y., Brown R., Lakshmanan S., McKee G.A.* // *Canad. J. Chem.*, 1980, v. 58, N5, p. 485.
- [2] *Reeve W., Barron E.R.* // *J. Org. Chem.*, 1975, v. 40, №13, p. 1917.
- [3] *Weizman G., Shulzbacher M., Bergman E.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, v. 70, №3, p. 1153.
- [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.*, 1986, т. 39, №11, с. 685.
- [6] *Гукасян А.О., Аббас Ш.С., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // *Уч. зап. ЕГУ*, 1990, №2, с. 97.
- [7] *Neunhoeffler O., Sprange 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] *Мхитарян А.В., Аветисян А.А.* // *Хим. ж. Армении*, 2001, т. 54, №1-2, с. 56.
- [10] *Dewar M.J.S., Thiel W.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, №15, p. 4899.
- [11] *Борисова Н.П.* Методы квантовой химии в молекулярной спектроскопии. Л., Изд. ЛГУ, 1981, с. 273.
- [12] *Дьюар М., Догерти Р.* Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., Мир, 1977, с. 172.
- [13] *Галстян Л.Х., Гукасян А.О., Аветисян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1994, т. 47, №1-3, с. 146.
- [14] *Галстян Л.Х., Гукасян А.О., Аветисян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1996, т. 49, №1-3, с. 112.