

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ  
ХЛОРОКСИРАНОВ

А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

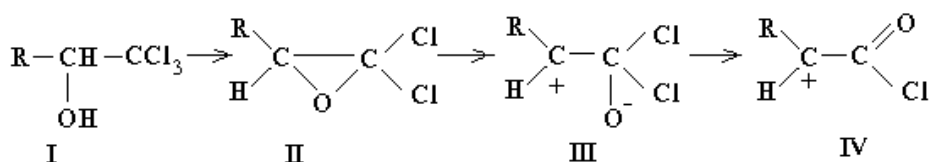
Ереванский государственный университет

Поступило 21 XII 2000

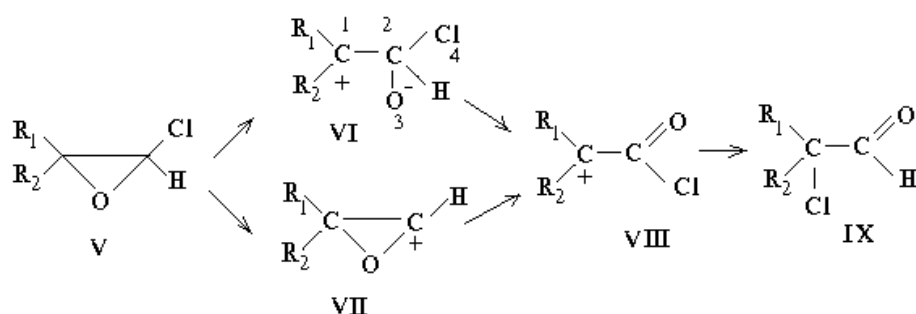
С помощью метода MNDO изучено влияние заместителей на реакционную способность замещенных в  $\alpha$ -положении хлороксиранов. Последние с высокой скоростью изомеризуются в  $\alpha$ -хлоральдегиды. Некоторые из них вступают также в реакции нуклеофильного замещения. При этом механизмы обеих реакций различны. Скорость изомеризации для большинства известных хлороксиранов значительно превышает скорость реакций нуклеофильного замещения, а результат этих двух конкурирующих реакций зависит от природы заместителей. Изомеризация хлороксиранов идет через начальную стадию раскрытия кольца с образованием соответствующих цвиттер-ионов. На основе констант равновесия для этой стадии выявлена относительная стабильность хлороксиранов, содержащих заместители различной природы. В ряду сходных по структуре молекул, имеющих низкую энергию активации для процесса перехода хлороксиранов в их цвиттер-ионные формы, относительная устойчивость хлороксиранов определяет также их реакционную способность.

Табл. 2, библиографические ссылки 8.

Ранее [1] при квантово-химическом исследовании механизма перегруппировки трихлорметилкарбинолов I было показано, что образующиеся в ходе реакции гем-дихлороксираны II последовательно трансформируются в цвиттер-ионы III и затем в карбокатионы IV. Продуктами перегруппировки являются хлорангидриды  $\alpha$ -хлоркарбоновых кислот [2]. Гем-дихлороксираны II, за очень редким исключением, экспериментально не обнаруживаются. Однако, как образованы, так и в ходе реакции, они перегруппировываются, являясь нуклеофильным заместителем карбонильной группы (I) и впоследствии сходясь к образованию продукта 2, который в реакции [2ф 4] и



В отличие от II хлороксираны типа V — относительно стабильные соединения. Однако их устойчивость сильно зависит от природы заместителей в оксирановом кольце. Все известные оксираны V не могут быть перегнаны при атмосферном давлении. При определенной температуре они подвергаются изомеризации в α-хлоральдегиды IX. Перегруппировка часто сильно экзотермична и имеет высокую скорость. Однако некоторые из оксиранов V могут перегоняться под вакуумом. Другие настолько нестабильны, что изомеризуются в IX уже в процессе получения или очистки, а их существование в растворах может быть выявлено лишь спектральными методами или исходя из результатов перегруппировки [5,6].



я

а: R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; б: R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; в: R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; г: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; д: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; е: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; ж: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Термическая изомеризация соединений V всегда приводит к образованию IX и в принципе может происходить двумя путями: раскрытием оксиранового кольца с образованием цвиттер-ионов VI или отрывом иона хлора, приводящим к циклическим карбокатионам VII с последующим раскрытием этого кольца. Очевидно, что оба пути должны приводить к образованию карбениевых ионов VIII — предшественников конечных продуктов изомеризации.

Первый путь оказался энергетически предпочтительнее, т.к. разность энтальпий (H<sub>1</sub> для обратимой стадии перехода V в VI существенно меньше разности энтальпий (H<sub>2</sub> для стадии перехода V в VII (табл. 1). Следовательно, энергия активации для первого эндотермического процесса должна быть значительно меньше, чем для второго. Так как большинство известных хлороксиранов V подвергаются перегруппировке при комнатной температуре, а

некоторые из них изомеризуются даже на холоду, то эти опытные данные также свидетельствуют о низкоэнергетическом барьере реакции.

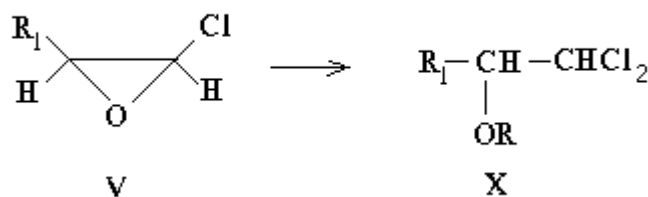
Таблица 1

Теплоты образования ( $\text{кДж/моль}$ ) структур V – VII и IX,  
разности энтальпий  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  ( $\text{кДж/моль}$ ), относительные константы  
равновесия  $K_0/K_1$

| Символ | V      | VI    | VII   | IX     | $\Delta H_1$ | $\Delta H_2$ | $\hat{E}_n / \hat{E}_1$ |
|--------|--------|-------|-------|--------|--------------|--------------|-------------------------|
| á      | -152,0 | 92,9  | 841,5 | -240,2 | 244,9        | 612,7        | 1                       |
| à      | -130,6 | 113,9 | 868,9 | -222,8 | 244,5        | 640,1        | 1,22                    |
| ã      | -144,4 | 88,2  | 833,9 | -224,7 | 232,6        | 605,1        | $1,52 \cdot 10^2$       |
| ä      | -159,5 | 72,6  | 812,6 | -234,3 | 232,1        | 583,8        | $1,85 \cdot 10^2$       |
| ä      | -171,1 | 60,3  | 792,6 | -233,5 | 231,4        | 563,8        | $2,51 \cdot 10^2$       |
| æ      | -6,0   | 211,6 | 777,1 | -63,0  | 217,6        | 548,3        | $6,70 \cdot 10^4$       |
| â      | +7,6   | 223,9 | 808,0 | -81,7  | 216,3        | 579,2        | $12,1 \cdot 10^5$       |

Вместе с тем некоторые моноалкилзамещенные хлороксираны V в реакциях нуклеофильного замещения, например, с ацетилхлоридом, раскрывают кольцо по связи C(2)–O(3) с образованием дихлоридов X [5].

Механизмы перегруппировки и нуклеофильного замещения хлороксиранов



V различны, а выбор между этими конкурирующими реакциями зависит от природы заместителей в оксирановом кольце. Если скорость перегруппировки достаточно высока, то реакция нуклеофильного замещения не успевает реализоваться. Очевидно, что химическое поведение соединений V обусловлено их устойчивостью к реакциям изомеризации.

С целью определения относительной стабильности молекул V а-ж, а также выявления степени их реакционной способности методом MNDO [7] проведены квантово-химические расчеты структур V а-ж – VII а-ж и конечных продуктов перегруппировки IX а-ж.

В цвиттер-ионных формах VI а-ж длины связей C(2)–O(3) сильно укорочены, а связи C(1)–C(2) и C(2)–Cl(4) сильно удлинены относительно этих же связей в оксиранах V а-ж (табл. 2). Эти данные показывают, что наряду с обратимым процессом перехода V в VI цвиттер-ионы VI могут переходить в

карбениевые ионы VIII. Легкость образования VIII зависит от концентрации VI, которая определяется положением равновесия между структурами V и VI.

Таблица 2

Длины связей (нм) в структурах Va-ж и VI а-ж

| Символ | V         |           |            | VI        |           |            |
|--------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|
|        | C(1)-C(2) | C(2)-O(3) | C(2)-Cl(4) | C(1)-C(2) | C(2)-O(3) | C(2)-Cl(4) |
| а      | 0,1523    | 0,1402    | 0,1781     | 0,1548    | 0,1247    | 0,1980     |
| б      | 0,1523    | 0,1401    | 0,1780     | 0,1549    | 0,1245    | 0,1975     |
| в      | 0,1528    | 0,1399    | 0,1787     | 0,1577    | 0,1230    | 0,2002     |
| г      | 0,1530    | 0,1397    | 0,1780     | 0,1553    | 0,1241    | 0,1976     |
| д      | 0,1532    | 0,1398    | 0,1783     | 0,1255    | 0,1235    | 0,1982     |
| е      | 0,1530    | 0,1397    | 0,1781     | 0,1553    | 0,1240    | 0,1977     |
| ж      | 0,1527    | 0,1398    | 0,1786     | 0,1586    | 0,1234    | 0,2001     |

Константа равновесия (K) для стадии перехода V в VI определяется изменениями свободной энергии ( $\Delta G$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) процесса при условии, что из одного моля оксирана V образуется один моль цвиттер-иона VI. Связь между ними выражается следующим уравнением:

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

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Константа равновесия представляет собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакций и указывает на степень превращения данного оксирана V в соответствующий цвиттер-ион VI. Очевидно, что величина K показывает относительную стабильность хлороксиранов V а-ж. Чем больше эта величина, тем более благоприятен процесс раскрытия оксиранового кольца и тем менее стабилен оксиран.

Теоретическая оценка изменения энтропии при переходе V в VI является весьма труднодостижимой задачей. Однако в случае сходных процессов можно полагать, что энтропийные члены этой стадии могут быть достаточно постоянны, т. к. заместители R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> не принимают непосредственного участия в процессе раскрытия оксиранового кольца. При этом влияние сольватации на два аналогичных процесса не должно приводить к заметному изменению величины  $\Delta G$ , поскольку изменения в S компенсируются изменениями в  $\Delta H$  [8].

Отношение констант равновесия  $K_n/K_1$  (n = 2-7) в ряду сходных процессов для оксиранов V а-ж может установить характер изменения величин  $K_n$  по отношению к наиболее стабильному хлороксирану V. Если считать, что  $\Delta S_1 \approx \Delta S_2$ , отношение  $K_n / K_1$  будет иметь следующий вид:

$$-RT \ln(K_n/K_1) = \Delta G_n - \Delta G_1 = \Delta H_n - \Delta H_1;$$

$$K_n/K_1 = e^{(\Delta H_1 - \Delta H_n)/RT}$$

Это отношение показывает, что наиболее стабильными хлороксиранами являются молекулы Vа и Vб, а наименее устойчивыми - оксираны с фенильными группами Vв и Vж (табл. 1).

Действительно, соединения с фенильными группами Vв и Vж изомеризуются уже в условиях их получения и настолько легко, что их выделение из смеси становится невозможным [6]. Результаты расчетов, согласно которым, наиболее устойчивыми соединениями в ряду V а-ж являются молекулы Vа и Vб, подтверждаются данными эксперимента. С другой стороны, хлороксираны с двумя алкильными группами, такие, как Vг и Vд, подвергаются изомеризации на холоду и не сохраняются в течение нескольких дней даже при -15°C [5,6].

Реакционная способность соединения измеряется величиной энергии активации, необходимой для образования данного активированного комплекса. Активированный комплекс для стадии перехода V в VI лучше всего может моделироваться структурой цвиттер-иона VI. Энергия активации для такого эндотермического процесса не может быть меньше разности энтальпий  $\Delta H_1$  между структурами V и VI. Исходя из геометрии цвиттер-ионов VI а-ж (табл.2), которые в расчетном отношении являются интермедиатами, но с геометрическими характеристиками активированного комплекса, можно считать, что эти интермедиаты практически совпадают по энергиям с переходными состояниями для стадии превращения V в цвиттер-ионы VI.

Скорость образования цвиттер-ионов VI а-ж и относительные константы равновесия  $K_n/K_1$  могут служить мерой реакционной способности хлороксиранов V а-ж. Чем меньше значение  $\Delta H_1$ , близкое по величине к энергии активации данного процесса, и чем больше отношение констант равновесия  $K_n/K_1$ , тем больше скорость перегруппировки и тем более благоприятен процесс раскрытия оксиранового кольца (табл. 1). Следовательно, значения  $K_n/K_1$  и  $\Delta H_1$  показывают относительные стабильность и реакционную способность хлороксиранов V а-ж.

Исходя из результатов расчетов можно сделать вывод о дестабилизирующем влиянии фенильных заместителей на структуру хлороксиранов V. Наличие двух алкильных групп в молекулах V также приводит к резкому понижению устойчивости к изомеризации относительно моноалкилзамещенных хлороксиранов V.

Хотя в общем случае связь между реакционной способностью и стабильностью соединений неоднозначна, в ряду однотипных молекул, имеющих низкую энергию активации для стадии перехода V в VI, относительная устойчивость хлороксиранов V а-ж обуславливает также их реакционную способность.

**ՔԼՈՐՕՔՍԻՐԱՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ  
ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ  
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ**

MNDO մեթոդի օգնությամբ ուսումնասիրվել է տեղակալիչների ազդեցությունը  $\alpha$ -տեղակալված քլորօքսիրանների վրա: Վերջիններս մեծ արագությամբ իզոմերավում են  $\alpha$ -քլորալդեհիդների, իսկ նրանցից մի քանիսը մտնում են նաև նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաների մեջ: Ընդ որում այդ երկու ռեակցիաների մեխանիզմները տարբեր են: Քլորօքսիրանների իզոմերիզացումը սկզբնական փուլում ընթանում է օդակի բացմամբ՝ համապատասխան ցվիտտեր-իոնների առաջացումով: Այդ փուլի հավասարակշռության հաստատունների հիման վրա հայտնաբերված է քլորօքսիրանների հարաբերական կայունությունը: Նշված փուլի համար ակտիվացման ցածր էներգիա ունեցող մոլեկուլների շարքում քլորօքսիրանների հարաբերական կայունությունը որոշում է նաև նրանց ռեակցիոնունակությունը:

**QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF SUBSTITUENTS INFLUENCE  
ON THE REACTIVITY OF CHLOROOXIRANES**

**A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISSYAN**

The influence of substituents on the reactivity of chlorooxiranes being substituted in  $\alpha$ -position has been studied using MNDO-method. The latter undergo isomerization with high rates to  $\alpha$ -chloroaldehydes. Some of these chlorooxiranes enter in the reactions of nucleophilic substitution. It appears that the mechanisms of these reactions are different. The isomerization rate essentially exceeds the reaction rate of the nucleophilic substitution of the majority of known chlorooxiranes and the outcome of both these concurrent reactions depends on the nature of the substituents in the oxiranic ring. The isomerization goes through initial stage of opening of the ring with formation of zwitterions. A relative stability of the chlorooxiranes containing different kind of substituents has been revealed on the base of the equilibrium constants for the mentioned stage. The relative stability of chlorooxiranes determines also their reactivity in the series of molecules similar by structure which have low activation energy for process of transformation of chlorooxiranes to the corresponding zwitter-ionic forms.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Мхитарян А.В., Аветисян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №1-2, с. 36.
- [2] *Reeve W., McKee R.J., Brown R., Lakshmanan S., McKee G.A.* // Canad. J. Chem., 1980, v. 58, №5, p. 485.
- [3] *Reeve W., Barron E.R.* // J. Org. Chem., 1975, v. 40, №13, p. 1917.
- [4] *Гукасян А.О., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №11, с. 685.
- [5] *Kirrmann A., Duhamel P., Nouri-Bimorghi* // Ann., 1966, bd. 691, s. 33.
- [6] *Kirrmann A., Nouri-Bimorghi* // Bull. Soc. Chim. F., 1968, №8, p. 3213.
- [7] *Dewar M.J.S., Thiel W.* // J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, №15, p. 4899.
- [8] Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., Мир, 1977, с. 172.