

CRITERIA OF REACTIVITY OF α, β -UNSATURATED COMPOUNDS

G. Simonian, Candidate of chemical sciences, Dean
Yerevan State University, Armenia

The author considers the parameters characterizing the reactivity of unsaturated compounds in the non-radical and radical reactions and often used in the correlation analysis. It is shown that Alfrey's and Price's parameters Q and e correlate with Taft's substituent constant σ^0 , with parameters of Benford β and Friedman P_v , with a dipole moment of unsaturated compounds μ and charge of β -carbon in the unsaturated compound molecule.

Keywords: parameters of monomers, unsaturated compound, correlation, the Michael reaction, Alfrey's and Price's parameters.

Conference participants, National championship in scientific analytics,
Open European and Asian research analytics championship


КРИТЕРИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ α, β -НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Симонян Г.С., канд. хим. наук, доцент
Ереванский государственный университет, Армения

Обсуждаются параметры, которые характеризуют реакционную способность ненасыщенных соединений в нерадикальных и радикальных реакциях и часто применяются в корреляционном анализе. Показано, что параметры Q и e Альфрея и Прайса коррелируются с константой заместителя Тафта σ^0 , с параметрами Бенфорда β и Фридмана P_v , с дипольным моментом ненасыщенных соединений μ и зарядом β -углерода в молекуле ненасыщенного соединения.

Ключевые слова: параметры мономеров, ненасыщенные соединения, корреляция, реакция Михаэля, параметры Альфрея и Прайса.

Участники конференции, Национального первенства по научной аналитике,
Открытого Европейско-Азиатского первенства по научной аналитике

 <http://dx.doi.org/10.18007/gisap:pmc.v0i5.1042>

Изучение связи между реакционной способностью соединений с их строением (с природой входящих в них групп) является предметом исследования физической органической химии. В литературе известно много параметров, которые характеризуют ненасыщенные соединения (НС), в частности, виниловые мономеры [1-6]. Эффекты, связанные с различной полярностью заместителя X в олефиновом компоненте $CH_2=C(R)X$ (где $X=CN, COOR, CONH_2$), и влияние алкильной группы качественно оценены в работе [7]. Замещение α или β -атомов водорода в молекуле α, β -НС на алкильную группу приводит к понижению активности двойной связи в реакциях присоединения. Установлено, что α -замещение делает пассивнее двойную связь, чем введение заместителя к β -атому углерода. Молекулы НС, содержащие гетероатомы (галогены, азот, кислород, сера и т.д.), которые более электроотрицательны, чем

атомы водорода, существует индуктивный эффект, т.е., смещение заряда s -связей в сторону гетероатома. Гетероатомы имеют также замкнутые электронные пары p -электронов, которые могут при известных условиях принимать участие в образовании химических связей наряду с p -электронами кратных связей (мезомерный эффект). Если гетероатомные заместители содержат кратные связи ($C=O, C^{\circ}N$), то необходимо учитывать также влияние сопряжения [8,9]. Все эти факторы проявляются одновременно и, строго говоря, не могут быть отделены один от другого. Реакционная способность НС возрастает при увеличении сопряжения двойной связи с заместителем.

Целью данной работы является представить и обсудить те параметры НС, которые характеризуют реакционную способность НС в нерадикальных и радикальных реакциях и часто применяются в корреляционном анализе.

Для характеристики реакцион-

ной способности НС в молекулярных (ионных) и радикальных реакциях используют различные эмпирические параметры и константы [1-9]. В таблице 3 приведены некоторые параметры акрилонитрила (АН), метакрилата (МА), метилметакрилата (ММА), акриламида (АА), Метилакриламида (ММА), винилацетата (ВА) и стирола (Ст).

Так как концентрация НС в реакциях Михаэля [13] и, в особенности, в реакциях полимеризации [8-10] соизмерима с концентрацией растворителя, то надо учитывать сольватирующие способности НС. Известно, что НС может сольватировать реагенты полимеризационной системы, КПЗ и радикалы.

В качестве меры нуклеофильной сольватационной способности НС выбран параметр основности Коппела-Пальма B [1]. Для построения шкалы нуклеофильной способности растворителей ими использованы дан-

Табл. 1.

Параметры НС

НС	АН	МА	ММА	АА	ММА	ВА	Ст
$e[2]$	1.2	0.6	0.4	1.3	1.24	-0.22	-0.8
$Q[2]$	0.6	0.42	0.74	1.18	1.46	0.026	1
eQ	2	1.43	0.54	1.1	0.85	-7.86	-0.8
q_{bc}	0.08	0.107	0.095	0.052	0.039	-0.25	0.051
q_{c-n}	-0.059	-0.378	-0.379	-0.392	-0.393	-0.118	-
$s^0[10]$	0.63	0.36	0.26	0.27	0.20	-	0.04
$m[11]$	3.8	1.67	1.67	-	-	1.75	0.56
$h[12]$	0.428	-	0.565	-	-	0.46	0.73
$B[10]$	89	-	89	-	-	73	54
$b[3]$	5.3	5.2	4.9	-	-	3.0	4.85
$P_v[4]$	0	0.6	-	-1	-	-	-

ные по ИК-спектрам дейтерометанола CH_3OD

$$B = \nu_{\text{OD}} - \nu_{\text{OD}},$$

где ν_{OD} и ν_{OD} – частоты валентных колебаний связи OD в CH_3OD , газовой фазе и данном растворителе, в частности в HC.

В ряду $\text{АН} > \text{МА} > \text{ВА} > \text{Ст}$ В уменьшается.

Известно, что в жидкофазных радикальных реакциях вязкость среды влияет на эффект “клетки”. Полярность HC характеризует также дипольный момент. Как видно из таблицы, по дипольным моментам HC располагаются в ряд



В литературе известны также другие параметры, характеризующие активность HC, полученные с использованием различных реакционных серий. Так, параметр Фридмана [4]: $P_v = \lg k_x/k_{\text{АН}}$

где k_x и $k_{\text{АН}}$ – константы скоростей реакций глицина с HC и АН в воде. Для АН, МА, АА и винилметилсульфоната получены следующие значения P_v 0, 0,6, -1 и 0,8.

Для характеристики HC в радикальных процессах Бемфорд и Дженкинс [3] предложили следующее эмпирическое уравнение для константы скорости радикальной реакции:

$$\lg k = \lg k_1 + a\sigma + b$$

В этом уравнении k_1 – константа скорости передачи цепи через толуол. Параметр σ характеризует полярные свойства заместителей в полимерном радикале. Параметр σ в простейших случаях приравнивается константе s^0 Гаммета для p -заместителя. Параметры a и b характеризуют свойства HC. Значения a лежат в пределах от -5 до 1.

Впервые Альфрейом и Прайсом [2] предложено эмпирическое уравнение для выражения реакционной способности (сравнительных активностей) виниловых мономеров при их радикальной сополимеризации (r_1 и r_2):

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2)$$

где k_{12} – это константа элементарной реакции соединения радикала M_1

с мономером M_2 . Откуда получается, что:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = Q_1/Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = Q_2/Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

Принято Q и e называть параметрами Альфрея и Прайса. Они вычисляются из опытных данных с учетом r_1 и r_2 и, условно принимая для стирола, $Q = 1$ и $e = -0,8$.

Параметр Q включает в себя резонансные и стерические эффекты, параметр e связан с полярностью мономера [2]. Теоретическое рассмотрение значений Q и e показывает, что чем больше Q и меньше e , тем активнее мономер по отношению к радикалам. Получается, что соотношение e/Q удовлетворительно коррелируется с константой заместителя Тафта s^0 [5,6] и μ (без ВА), а с P_v плохо.

$$s^0 = (0,135 \pm 0,05) + (0,187 \pm 0,04) e/Q,$$

$$r = 0,908, s = 0,920, n = 5$$

$$\mu = (1,155 \pm 0,502) + (0,972 \pm 0,380) e/Q,$$

$$r = 0,875, s = 0,803, n = 4$$

$$P_v = (-1,452 \pm 0,87) + (2,404 \pm 1,55) e/Q,$$

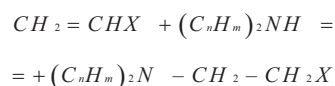
$$r = 0,492, s = 0,995, n = 3$$

Следует отметить, что получается отличная корреляция между β и e/Q .

$$\beta = (4,87 \pm 0,05) + (0,24 \pm 0,01) e/Q,$$

$$r = 0,994, s = 0,499, n = 5$$

Впервые нами использованы параметры Q и e Альфрея и Прайса [14] для выражения активности α, β -ненасыщенных соединений при их нерадикальных реакциях с аминами.



Ввиду того, что реакции Михаэля протекают по нерадикальному механизму, естественно полагать, что чем меньше Q и больше e , тем активнее мономер по отношению ко вторичным аминам, в отличие от радикальных реакций, например, радикальной сополимеризации.

Показано, что для водорастворимых мономеров (АН, АА, МАА), также как для маслорастворимых АН, МА, ММА в ДМФ с увеличением значения отношения e/Q скорость

реакции HC+ вторичный амин закономерно увеличивается. Например, получается хорошая корреляция между константой скорости реакции АН, МА, ММА с пиперидином в ДМФ и отношением e/Q .

$$\lg k = -3,32455 + 0,10966 e/Q, r = 1,$$

Анализ реакционной способности HC со вторичными аминами показал, что для мономеров, когда $e/Q > 0$ (например АН, МА, МАА, АА, ММА и т.д.), реакция идет без катализатора, а если $e/Q < 0$ (например Ст), реакция протекает только в присутствии катализатора; когда $e/Q \ll 0$ (для ВА $e/Q = -7,86$) механизм реакции со вторичными аминами коренным образом отличается от механизма реакции Михаэля. Для ВА реакционным центром является не β -С, а карбонильная группа.

Так как константы σ , e , и в какой-то мере Q отражают сравнительную величину электронной плотности на реакционном центре, т.е. показывают, как заместитель изменяет (уменьшает или увеличивает) электронную плотность на реакционном центре, можно было ожидать линейную связь между ними и зарядами атомов в молекулах HC.

Как вытекает из механизма взаимодействия HC + вторичный амин, активность мономера зависит от суммарных зарядов β -углерода ($q_{\beta\text{C}}$) и кислорода карбонильной группы ($q_{\text{C=O}}$) в молекуле мономера (чем больше $q_{\beta\text{C}}$, тем активнее мономер). Значения квантовохимических расчетов $q_{\beta\text{C}}$ и $q_{\text{C=O}}$ HC приведены в таблице. Нами в работе [14], используя также значения $q_{\beta\text{C}}$, Q и e и N-винилпроизводных дифениламина, фенотиазина, пиррола, индола и карбазола, приведенных в работе [15], получена хорошая корреляция между $q_{\beta\text{C}}$ и соотношением e/Q .

$$q_{\beta\text{C}} = (0,0130 \pm 0,0093) +$$

$$+ (0,0369 \pm 0,0033) e/Q, r = 0,96821, p = 10$$

Таким образом, согласно нашим расчетам, параметры Альфрея и Прайса Q и e , которые отражают сравнительную величину электронной плотности атомов в молекуле HC вообще и, в частности, у β -углеродного атома, хорошо коррелируются с остальными параметрами HC и могут быть критериями реакционной способности HC в их нерадикальных и радикальных реакциях.

Так как в реакции Михаэля можно рассматривать диполь-дипольным или ион-дипольным взаимодействием, и она начинается по схеме 1,4-присоединения, то для характеристики активности мономера помимо заряда β -углеродного атома важен и заряд $q_{C=O}$. Нами предлагается корреляционное уравнение, связывающее логарифму констант скорости реакции HC – амин с зарядом β -углеродного атома и зарядом заместителя в 4 месте ($C^{\alpha}N$ и $C=O$), в молекуле HC в виде: $lgk=a_0+a_1q_{bc}+a_2q_{C=O}$.


References:

1. Pal'm V.A. Osnovy kolichestvennoi teorii organicheskikh reaktsii [Fundamentals of the quantitative theory of organic reactions] – Leningrad., Khimiya [Chemistry], 1977. – 360 p.


2. Alfrey T., Price C. Relatives reactivities in vinyl copolymerization, Journal of Polymer Science. – 1947., No. 2., pp. 101-106.

 <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1947.120020112>


3. Bamford C., Jenkins J.S. Pattens on free radical reactiviti. III. Transactions of the Faraday Society., 1963., Vol. 59., pp. 530-539

 <http://dx.doi.org/10.1039/TF9595500418>

4. Fridman M., Wall J. Additive Linear Free-Energy Relationships in Reactions Kinetics of Amino Groups with a,b-Unsaturated Compounds. The Journal of Organic Chemistry. – 1966., Vol. 31, No. 9., pp. 2880-2885.

 <http://dx.doi.org/10.1021/jo01347a036>

5. Taft R.W. Polar and Staric Substituent Constants for Aliphatic and o-Benzoate Groups from Rates of Esterification and Hydrolysis of Esters. Journal of the American Chemical Society. – 1952., Vol. 74., No.12., pp. 3120-3128.

 <http://dx.doi.org/10.1021/ja01132a049>

6. Taft R.W. The General Nature of the Proportionality of Polar Effects of Substituent Groups in Organic Chemistry. Journal of the American Chemical Society. – 1953., Vol. 75., No. 17, pp. 4231-4238.

 <http://dx.doi.org/10.1021/ja01113a027>

7. Kost A.N., Suminov S.I. O vliyanii rastvoritelei i prostranstvennykh

faktorov v reaktsii Mikhaelya [On the influence of solvents and spatial factors in the Michael reaction], ZhOkh, 1965., Issue 8, Vol. 1., pp. 1341-1344.

8. Bagdasaryan Kh.S. Teoriya radikal'noi polimerizatsii [Radical polymerization theory]. –Moscow., Nauka [Science], 1966. – 298 p.

9. Oudian Dzh. Osnovy khimii polimerov [Fundamentals of polymer chemistry] –Moscow., Mir, 1974. – 614 p.

10. Entelis S.G., Tiger R.P. Kinetika reaktsii v zhidkoi faze [The kinetics of reactions in the liquid phase] – Moscow., Khimiya [Chemistry], 1973. – 416 p.

11. Osipov O.L., Minkin V.M. Spravochnik po dipol'nyim momentam molekul [Guide to the molecular dipole moment of molecules] – Moscow., Vyssh. Shkola [High school], 1965. – 219p.

12. Monomeri [Monomers] ed. By V.V. Korshaka – Moscow., I.L. – 1951.

13. Khimiya alkenov [Chemistry of alkenes], ed. by S. Pataya. – Leningrad., Khimiya[Chemistry], 1969. – 260 p.

14. Simonyan G.S., Beileryan N.M. Parametry Al'frey-Praisya kak kriterii reaktsionnoi sposobnosti α,β -NS v reaktsii so vtorichnymi aminami [Alfrey and Price parameters as criteria of reactivity of α,β -NA in the reaction with secondary amines], Khimich. zhurn. Armenii [Chemical journal of Armenia]. – 2001., Vol. 54., No. 3-4, pp. 130-132.

15. Gaintseva L.L., Kurov G.N. Vliyanie stroeniya N-vinil'nykh monomerov na ikh aktivnost' v sopolimerizatsii s N-vinilfenotiazinom [Influence of the structure of N-vinyl monomers on their activity in the co-polymerization with N-vinyl phenothiazine], Thesis report. “Radikal'naya polimerizatsiya” [«Radical Polymerization»] – Gorkii., 1989., pp. 25-26.

Литература

1. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Л.,Химия,– 1977. –360с.

2. Alfrey T., Price C. Relatives reactivities in vinyl copolymerization // J. Polymer Sci.–1947. - № 2. - P.101-106.

3. Bamford C.,Jenkins J.S. Pattens on free radical reactiviti. III.//Trans. Farad.Soc. 1963.–V.59.– P.530-539

4. Fridman M., Wall J. Additive Linear Free-Energy Relationships in Reactions Kinetics of Amino Groups with a,b-Unsaturated Compounds. //J. Org.Chem.,–1966.–V.31,–№9,–P.2880-2885.

5. Taft R.W. Polar and Staric Substituent Constants for Aliphatic and o-Benzoate Groups from Rates of Esterification and Hydrolysis of Esters.//J. Am. Chem. Soc., – 1952. – V.74.– №12,– P. 3120-3128.

6. Taft R.W. The General Nature of the Proportionality of Polar Effects of Substituent Groups in Organic Chemistry.// J. Am. Chem. Soc.,–1953. –V.75,–№17,–P. 4231-4238.

7. Кост А.Н., Суминов С.И. О влиянии растворителей и пространственных факторов в реакции Михаэля.// ЖОХ,–1965.– Вып.8, – Т.1, – С.1341-1344.

8. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации.–М.,Наука, –1966. –298 с.

9. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М., Мир, – 1974.– 614 с.

10. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. –М., Химия, –1973.– 416 с.

11. Осипов О.Л., Минкин В.М. Справочник по дипольным моментам молекул. – М., Высш. школа, – 1965. – 219с.

12. Мономери/под.ред.Коршака В.В. – М.,И.Л. – 1951.

13. Химия алкенов. /под ред. С.Пагая/. –Л., Химия, – 1969. – 260 с.

14. Симонян Г.С., Бейлерян Н.М. Параметры Альфрей-Прайса как критерии реакционной способности α,β -НС в реакции со вторичными аминами. //Химич.журн.Армении,–2001.– Т.54,–№3-4,–С.130-132.

15. Гайнцева Л.Л., Куров Г.Н. Влияние строения N-винильных мономеров на их активность в сополимеризации с N-винилфенотиазином.// Тез. Докл. “Радикальная полимеризация” – Горкий,–1989.–С.25-26.

Information about author:

1. Geworg Simonian - Candidate of Chemistry, Associate Professor, Yerevan State University; address: Armenia, Yerevan city; e-mail: sim-gev@mail.ru