

## AMINES REACTIVITY CRITERIA

G. Simonian, Candidate of Chemistry, Associate Professor  
Yerevan State University, Armenia

The parameters characterizing the reactivity of amines in non-radical and radical reactions which are often used in the correlation analysis are discussed. It is shown that the ionization potential of amine I correlates with the basicity of pK<sub>B</sub>, with affinity of the amine to the proton in the gas phase (PA)<sub>g</sub>, with anodic oxidation potential of amine relative to a saturated calomel electrode EP, with Svein-Scott nucleophilicity parameter n, with dipole moment μ, with Taft's substituent constant σ and with nitrogen charge in the molecule of amine qN. In order to express the activity of the secondary amine in the reactions with the unsaturated compounds for the first time the multi-parameter empirical correlation equation, including ionization potential of amine, its basicity, steric factor of deputy and the dipole moment, is offered

**Keywords:** parameters of amines, amines, ionization potential, basicity, correlation, the Michael's reaction, multi-parameter equation.

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


## КРИТЕРИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АМИНОВ

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

Обсуждаются параметры, которые характеризуют реакционную способность аминов в нерадикальных и радикальных реакциях и часто применяются в корреляционном анализе. Показано, что потенциал ионизации амина I коррелируется с основностью pK<sub>B</sub>, с средством амина к протону в газовой фазе (PA)<sub>g</sub>, с потенциалом анодного окисления амина по отношению к насыщенному каломельному электроду EP, с параметром нуклеофильности Свейна-Скотта n, дипольным моментом μ, константой заместителя Тафта σ и зарядом азота в молекуле амина qN. Для выражения активности вторичного амина в реакциях с ненасыщенными соединениями впервые предложено многопараметровое эмпирическое корреляционное уравнение, включающее потенциал ионизации амина, его основность, стерический фактор заместителя и дипольный момент.

**Ключевые слова:** параметры аминов, амины, потенциал ионизации, основность, корреляция, реакция Михаэля, многопараметровое уравнение.

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

 <http://dx.doi.org/10.18007/gisap:pmc.v0i7.1183>

Амины — органические соединения, являющиеся производными аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы.

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

Важным структурным параметром аминов является потенциал ионизации (I), который связан с реакционным центром амина с атомом азота. В работах [1-3] установлена корреляция между потенциалом ионизации аминов и логарифмом констант скорости первичного акта их окисления персульфатом калия, пероксидом бензоила и гидропероксидом кумола в водных и неводных растворах. Интересно то, что реакции с участием аминов, для которых  $I > 8$  эВ, протекают преимущественно по нерадикальному механизму, для них  $dlgK/dI > 0$ , а в случае аминов с  $I < 8$  эВ,  $dlgK/dI < 0$  и преимущественно реализуется радикальный механизм их окисления.

Амины характеризуются также основностью ( $pK_B = -lgK_B$ , где  $K_B$  - константа ионизации амина в воде при 298К). Так, в 1924 г. Бренстедом и Педерсоном [4] были предложены уравнения, согласно которым константы

скорости реакций, подверженных общему кислотному или основному катализу, определяются константами диссоциации катализирующих кислот или оснований. Эта зависимость, известная под названием уравнение Бренстеда, записывается следующим образом: для кислот:

$$k_{HA} = G_A(K_{HA})^\alpha \text{ или } lgk_{HA} = lgG_A + \alpha lgK_{HA}$$

для оснований:  $k_B = G_B(K_B)^\beta$  или  $lgk_B = lgG_B + \beta lgK_B$

Здесь  $k_{HA}(k_B)$  - каталитическая константа, полученная при использовании данной кислоты (основания).  $K_{HA}(K_B)$  - константа ионизации этой же кислоты (основания);  $G_A(G_B)$  и  $\alpha(\beta)$  - эмпирические константы характерны рассматриваемой каталитической реакции.

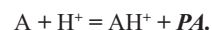
В 1953 г. Свенон и Скотом [6] было предложено уравнение, альтернативное обобщенному уравнению Бренстеда.

$$lgk = lgk_0 + Sn$$

Где k и  $k_0$  - константы скорости реакции между электрофилом S и данным (N) или стандартом ( $N_0$ ) нуклеофилами; n и S - постоянные, характеризующие нуклеофильность нуклеофила и чувствительность S к

изменению нуклеофильности атакующего агента. Для стандартного нуклеофила ( $H_2O$ )  $n=0$ . За стандартный электрофил берется  $CH_3Br$ , для которого условно  $S = 1$ .  $lg \frac{k}{k_0} = n$ , где n относится к константе гидролиза  $CH_3Br$ , при 298 К.

(PA)<sub>g</sub> - средство амина к протону в газовой фазе, (в кДж/моль) получен методом ион-циклотронного резонанса [7]. (PA)<sub>g</sub> представляет собой тепловой эффект реакции



Параметры  $I, pK_B, (PA)_g, E_p, n$  взяты из работы [2], *амиз* книги [5]. Пиперидин, МФ-морфолин.

$E_p$  - потенциал анодного окисления амина в ацетонитриле по отношению к насыщенному каломельному электроду [8].

Как видно из табл.1, величины I закономерно убывают в ряду  $RNH_2 \rightarrow R_2NH \rightarrow R_3N$ , в то время для других параметров эта закономерность не так четко выражена или нарушается. Например, основность вторичных аминов в водных растворах больше, чем основность первичных и третичных аминов. Одной из причин этого несоответствия является разная стабильность соответствующих ги-

Табл. 1.

Параметры амина

№	Амин	I	pK <sub>B</sub>	(PA) <sub>g</sub>	E <sub>p</sub>	n	μ	q <sub>N</sub>
1	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	8,97	3,38	877,0	-	5,21	1,46	-
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	8,86	3,27	888,2	-	4,93	1,28	-0,038
3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	8,78	3,47	893,3	1,63	4,95	1,33	-0,037
4	и- C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	8,72	3,37	897,4	-	4,68	1,2	-
5	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	8,68	3,22	895,8	1,63	5,04	1,4	-0,035
6	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	8,63	3,34	-	1,62	4,99	1,28	-
7	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NH <sub>2</sub>	8,63	3,37	-	-	-	1,4	-0,036
8	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NH <sub>2</sub>	8,63	3,37	-	1,72	-	1,41	-0,036
9	HOС <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	-	4,5	-	-	-	2,27	-0,033
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	7,7	9,42	-	-	-	1,5	0,051
11	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	8,24	3,27	905,4	-	5,63	1,17	-
12	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	8,01	2,91	927,1	1,4	4,75	1,2	-0,072
13	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH	7,84	3,05	944,7	1,26	4,75	1,07	-0,072
14	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NH	7,69	2,70	-	1,31	4,27	1,04	-0,070
15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NHCH <sub>3</sub>	8,12	3,15	-	-	-	-	-
16	(HOС <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH	6,0	5,3	-	-	-	2,81	-0,058
17	ПП	8,7	2,88	-	-	5,59	1,2	-0,061
18	МФ	8,5	5,67	-	-	5,29	1,54	-0,053
19	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	7,82	4,19	925	1,29	6,01	0,86	-
20	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	7,5	3,22	953	1,19	4,05	0,78	-0,08
21	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N	7,3	3,17	962,5	1,02	-	0,74	-0,076
22	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N	7,15	-	-	-	-	0,78	-0,075
23	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub>	7,63	3,25	-	-	-	-	-
24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,74	3,3	-	-	5,44	-	-

дтрированных сопряженных кислот. Исходя из вышесказанного, наилучшую корреляцию между I и другими параметрами можно ожидать, когда первичные, вторичные и третичные амины рассматриваются в отдельности.

С помощью компьютерной программы "Origin-6" сделан анализ линейной зависимости  $I = a + b X$  (I), где

X-(PA)<sub>g</sub>, E<sub>p</sub>, n, K<sub>B</sub>, σ - функция Тафта и q<sub>N</sub>.

Решение уравнения 1, показывает, что когда первичные, вторичные и третичные амины обсуждаются в совокупности, получается хорошая корреляция между I с (PA)<sub>g</sub> и E<sub>p</sub> (табл.2)

Корреляция между I и n, pK<sub>B</sub> не удовлетворительна, однако когда пер-

вичные, вторичные и третичные амины рассматриваются в отдельности, в отдельных случаях получаются хорошие корреляции:

В таблице 1 приведены также значения дипольных моментов аминов. Корреляция между I и mнеудовлетворительна. Однако, величины m аминов закономерно убывают в ряду

Табл. 2.

Параметры уравнения 1

Параметр амина, X	a	b	Коэффициент корреляции, r	Число аминов, N	Амины
(PA) g	(26,56 ± 1,34)	-(0,02 ± 0,001)	0,977	11	Все
E <sub>p</sub>	(4,86 ± 0,26)	(2,26 ± 0,18)	0,975	10	Все
pK <sub>B</sub>	(8,67 ± 0,81)	(0,11 ± 0,04)	0,921	8	(RNH <sub>2</sub> )
pK <sub>B</sub>	(7,26 ± 0,29)	(0,22 ± 0,08)	0,850	7	(R <sub>2</sub> NH) (без III)
pK <sub>B</sub>	-(3,56 ± 1,19)	(3,43 ± 0,37)	0,988	4	(R <sub>3</sub> N) (без(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N)
n	(6,69 ± 1,10)	(0,43 ± 0,22)	0,744	6	(RNH <sub>2</sub> )
n	(4,98 ± 0,87)	(0,63 ± 0,17)	0,876	6	(R <sub>2</sub> NH)
σ	(9,35 ± 0,05)	(4,74 ± 0,501)	0,989	4	(RNH <sub>2</sub> )
q <sub>N</sub>	(8,30 ± 0,04)	-(11,90 ± 1,15)	0,986	6	(RNH <sub>2</sub> )
q <sub>N</sub>	(2,37 ± 1,2)	-(64,29 ± 33,6)	0,968	3	(R <sub>3</sub> N)
q <sub>N</sub>	(9,87 ± 0,28)	(29,79 ± 4,74)	0,880	13	Все



В корреляционном анализе применяются различные константы заместителей и корреляционных соотношений, полученные с использованием различных типов реакционных серий. Например,  $\sigma$  - функция Тафта [9,10] и  $E_s$ , который отражает стерические эффекты заместителя. Так, в ряду  $\text{CH}_3$ -,  $\text{C}_2\text{H}_5$ -,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ -,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ -, пиперидил и морфолил  $\sigma$  имеет следующие значения  $-0,07$ ,  $-0,10$ ,  $-0,115$ ,  $-0,13$ ,  $-0,18$  и  $-0,67$ .  $E_s$  для выше упомянутого ряда будет  $0$ ,  $-0,07$ ,  $-0,36$ ,  $-0,48$ ,  $-0,51$  и  $-0,51$ .

Для первичных аминов имеется отличная корреляция между  $I$  и  $\sigma$  (табл.2)

Как видно из приведенного анализа, в основном получаются хорошие корреляции между  $I$  и другими параметрами аминов. Учитывая, что при реакциях аминов с радикалами, пероксидами и  $\text{HC}$  константа скорости коррелируется с  $I$  [1-3] и величина последнего зависит от заряда азота, нами квантовохимическими расчетами оценен заряд азота и сделан анализ для нахождения корреляции между  $I$  известных аминов и  $q_N$  - заряд азота в молекуле амина.

Данные квантовохимических расчетов приведены в таблице 1. Для первичных аминов с повышением  $q_N$ ,  $I$  увеличиваются. Получается хорошая корреляция между  $I$  и  $q_N$ . Для третичных аминов корреляции хорошие. Следует отметить, что когда первичные, вторичные и третичные амины рассматриваются вместе, то получается удовлетворительная корреляция между  $I$  и  $q_N$ .

Ввиду того, что реакции Михаэля протекают по нерадикальному механизму, естественно полагать, что чем больше потенциал ионизации, тем активнее амин по отношению к ненасыщенным соединениям.

Для выражения активности вторичного амина в реакциях с  $\text{HC}$  впервые предложено многопараметровое эмпирическое корреляционное уравнение, включающее потенциал ионизации амина ( $I$ ), его основность ( $pK_B$ ), стерический фактор заместителя ( $E_s$ ) и дипольный момент ( $m$ ).

$$lgk = lgk_0 + a_1 I + a_2 pK_B + a_3 E_s + a_4 m$$

Решением уравнения для реакции акрилонитрил-вторичный амин получается отличная корреляция:

$$lgk_{AH} = -(11,66 \pm 6,5) + (0,87 \pm 0,28) I + (0,31 \pm 0,17) pK_B + (0,016 \pm 0,06) E_s + (0,35 \pm 0,1) m, r = 0,987, n = 5$$

Анализ предложенного уравнения показал, что потенциал ионизации аминов является тем структурным параметром, который определяет реакционную способность аминов в изученных реакциях. Однако этот вывод не дает основания для того, чтобы пренебречь влиянием остальных параметров. Это заключение впервые подкреплено квантовохимическими расчетами;

#### References:

1. Bejlerjan N.M. O korreljaciji mezhdu potencialom ionizacii aminov i skorost'ju ih okislenija perekisjami [On the correlation between the amines ionization potential and the speed of their oxidation by peroxides]., Uch. zap. EGU., 1971, No. 1., pp. 128-144
2. Beyleryan N.M. Dependence of amine reactivity on its ionization potential in reactions with different oxidations including electron-exited ketones., Oxidation comm., - 2001, vol. 24, No. 4., pp. 477-503. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.200223283>
3. Beylerian N.M., Simonian G.S. Kinetic Study of reactions  $\text{R}_2\text{NH} + \alpha, \beta$ -unsaturated compound. The rate dependence on reagents structure and solvents nature. Quantitative study of some amines reactivity toward peroxides and  $\text{ROO}\cdot$ ,  $\text{HO}\cdot$  Free radical., In Trends in Molecular and High Molecular Science. - New York., "Nova Scien. Pub. Inc.", - 2005, Ch. 12, - pp. 199-216.
4. Bronsted J.N., Pederson K.J. The catalytic decomposition of nitramide and its physico-chemical applications., J. Phys. Chem., - 1924, Bd 108., pp. 185-235.
5. Osipov O.L., Minkin V.M. Spravochnik po dipol'nym momentam molekul [Reference book on the dipolar moments of molecules]. - Moskva., Vyssh. shkola, 1965., - 219 p.

6. Swain C.G., Scott C.B. Quantitative Correlation of Relative Rates. Comparison of Hydroxide Ion with Other Nucleophilic Reagents toward Alkyl Halides, Esters, Epoxides and Acyl Halides., J. Am. Chem. Soc., - 1953, vol. 75, No. 1., pp. 141-147. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01097a041>

7. Leman T., Beren M. Spektroskopija ionnogo ciklotronnogo rezonansa (per. s angl.) [Spectroscopy of the ionic cyclotron resonance]. - Moskva., 1980. - 67 p.

8. Mann Ch.K. Cyclic Stationary Electrode Voltammetry of some Aliphatic Amines., Anal.Chem., - 1964, vol. 36., pp. 2424-2426. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60219a014>

9. Taft R.W. Polar and Steric Substituent Constants for Aliphatic and o-Benzoate Groups from Rates of Esterification and Hydrolysis of Esters., J. Am. Chem. Soc., - 1952, vol. 74, No. 12., pp. 3120-3128. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01132a049>

10. Taft R.W., Lewis I.C. The General Applicability of a Fixed Scale of Inductive Effects. II. Inductive Effects of Dipolar Substituents in the Reactivities of m- and p-Substituted Derivatives of Benzene., J. Am. Chem. Soc., - 1958, vol. 80, No. 10, - pp. 2436-2441. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01543a023>

#### Литература:

1. Бейлерян Н.М. О корреляции между потенциалом ионизации аминов и скоростью их окисления перекисями., Уч. зап. ЕГУ, 1971, No. 1, с. 128-144.
2. Beyleryan N.M. Dependence of amine reactivity on its ionization potential in reactions with different oxidations including electron-exited ketones., Oxidation comm., 2001, vol. 24, No. 4, pp. 477-503. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.200223283>
3. Beylerian N.M., Simonian G.S. Kinetic Study of reactions  $\text{R}_2\text{NH} + \alpha, \beta$ -unsaturated compound. The rate dependence on reagents structure and solvents nature. Quantitative study of some amines reactivity toward peroxides and  $\text{ROO}\cdot$ ,  $\text{HO}\cdot$  Free radical., In Trends in Molecular and High Molecular Science. - New York., "Nova Scien. Pub. Inc.", 2005, Ch. 12, pp. 199-216.


4. Bronsted J.N., Pederson K.J. The catalytic decomposition of nitramide and its physico-chemical applications., J. Phys. Chem., 1924, Bd 108, pp. 185-235.

5. Осипов О.Л., Минкин В.М. Справочник по дипольным моментам молекул. - Москва., Высш. школа, 1965., с. 219.


6. Swain C.G., Scott C.B. Quantitative Correlation of Relative Rates. Comparison of Hydroxide Ion with Other Nucleophilic Reagents toward Alkyl Halides, Esters, Epoxides and Acyl Halides., J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, No. 1, pp. 141-147.


 <http://dx.doi.org/10.1021/ja01097a041>

7. Леман Т., Берен М. Спектроскопия ионного циклотронного резонанса (пер. с англ.). - Москва., 1980, с. 67.

8. Mann Ch.K. Cyclic Stationary Electrode Voltammetry of some Aliphatic Amines., Anal.Chem., 1964, vol. 36, pp. 2424-2426.  <http://dx.doi.org/10.1021/ac60219a014>

9. Taft R.W. Polar and Steric Substituent Constants for Aliphatic and o-Benzoate Groups from Rates of Esterification and Hydrolysis of Esters., J. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, No.

12, pp. 3120-3128.  <http://dx.doi.org/10.1021/ja01132a049>

10. Taft R.W., Lewis I.C. The General Applicability of a Fixed Scale of Inductive Effects. II. Inductive Effects of Dipolar Substituents in the Reactivities of m- and p-Substituted Derivatives of Benzene., J. Am. Chem. Soc., 1958, vol. 80, No. 10, pp. 2436-2441.  <http://dx.doi.org/10.1021/ja01543a023>

#### Information about author:

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



## INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION



International Academy of Science and Higher Education (IASHE, London, UK) is a scientific and educational organization that combines sectoral public activities with the implementation of commercial programs designed to promote the development of science and education as well as to create and implement innovations in various spheres of public life.

Activity of the Academy is concentrated on promoting of the scientific creativity and increasing the significance of the global science through consolidation of the international scientific society, implementation of massive innovational scientific-educational projects.

While carrying out its core activities the Academy also implements effective programs in other areas of social life, directly related to the dynamics of development of civilized international scientific and educational processes in Europe and in global community.

Issues of the IASHE are distributed across Europe and America, widely presented in catalogues of biggest scientific and public libraries of the United Kingdom.

Scientific digests of the GISAP project are available for acquaintance and purchase via such world famous book-trading resources as amazon.com and bookdepository.co.uk.

www: <http://iashe.eu>

e-mail: [office@iashe.eu](mailto:office@iashe.eu)

phone: +44 (20) 71939499