

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.427+547.316

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЕНИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ С АМИНАМИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Н. Ш. МАИЛЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

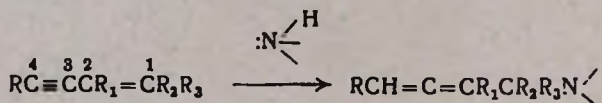
Поступило 27 IV 1984

Полуэмпирическим методом ППДП/2 рассчитаны эффективные заряды на реакционном центре для ряда ениновых систем в реакциях с аминами. Обнаружена качественная корреляция сравнительной реакционной способности экспериментально изученных ениновых систем с величиной эффективного заряда на реакционном центре. На основе расчетных данных предпринята попытка предсказать реакционную способность для ряда тех ениновых соединений, относительно которых экспериментальных данных пока не имеется.

Табл. 1, библиографических ссылок 13.

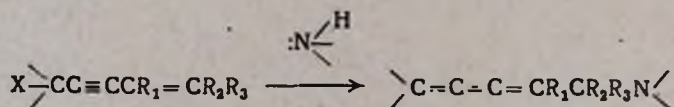
В настоящей работе предпринята попытка сопоставить экспериментально установленные закономерности в реакциях нуклеофильного присоединения и замещения ениновых систем с аминами [1—3] и данные полуэмпирических расчетов эффективных зарядов на атомах углерода этих систем.

Известно, что винилацетилен 1 и ряд его производных—2, 8, 10 (см. табл.) при нагревании реагируют с аминами, причем аминный остаток во всех случаях региоспецифично связывается с первым атомом углерода ениновой системы [4—7].



В противоположность этим системам, енины типа 4,6 (скелетные изомеры соединения 2) и 12 (скелетный изомер соединения 10) не взаимодействуют с аминами [5].

В реакции нуклеофильного замещения винилпропаргильные галогениды 9, 11, 17 с высокой региоселективностью образуют продукты аномального замещения [6—10].



В то же время соединение 13 (скелетный изомер системы 11) практически не реагирует с аминами [11]. Любопытно, что галогениды 13 и 17, имеющие во втором положении метильную группу и атом хлора, соответственно, резко отличаются по реакционной способности в реакциях с аминами. Соединение 13 не реагирует с ними, а система 17 реагирует, и весьма активно.

Не вдаваясь в объяснение причин региоспецифичности реакций ениновых систем с аминами, сопоставим эмпирические данные по сравнительной реакционной способности разных енинов с полученными методом ППДП/2 зарядами на реакционном центре ениновых систем—на первом скелетном атоме углерода.

Геометрические параметры винилацетилена взяты из [12]. Для остальных систем геометрия подобных фрагментов оставлена без изменений, а параметры заместителей взяты из [13].

В таблице приведены эффективные заряды на скелетных атомах углерода исследуемых систем. Обратим внимание на величины эффективных зарядов на первом скелетном атоме углерода. У системы 1 и ряда ее производных—2, 4, 6, 8, 10 и 12—эта величина лежит в пределах от +0,013 до —0,071 *а. е.* Если вспомнить, что винилацетилен (1) присоединяет аминный остаток со свободной парой электронов по первому атому углерода, несущему эффективный заряд—0,039 *а. е.*, то можно ожидать, что его производные 2 и 10 тоже будут вступать в реакцию нуклеофильного присоединения аминов по тому же реакционному центру. Это и следует из эксперимента.

Таблица

Величины эффективных зарядов на скелетных атомах углерода, *а. е.*

	Соединение	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
1	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	—0,038	0,030	0,015	—0,119
2	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,013	0,010	0,011	—0,125
3	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCl}$	0,037	0,044	—0,011	—0,076
4	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	—0,066	0,082	0,017	—0,126
5	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	—0,031	0,128	0,030	—0,111
6	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	—0,045	0,043	—0,046	—0,032
7	$\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	—0,017	0,018	0,006	—0,003
8	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	—0,041	0,037	—0,052	—0,048
9	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	—0,046	0,050	—0,014	—0,053
10	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,006	0,009	—0,054	—0,053
11	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,004	0,024	—0,013	—0,063
12	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	—0,071	0,077	—0,051	—0,055
13	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	—0,067	0,072	—0,062	—0,011
14	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCl}$	0,024	0,063	—0,044	—0,044
15	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCl}$	0,025	0,067	—0,028	—0,027
16	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	—0,038	0,122	—0,043	—0,038
17	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	—0,034	0,116	—0,056	0,007

Что касается эффективных зарядов величиной—0,044 и—0,045 *а. е.*, то эти значения, по-видимому, являются пограничными, поскольку несущие такой заряд на первом скелетном атоме углерода системы 8 и 6 соответственно ведут себя по-разному: енин 8 присоединяет амин, а енин 6 (скелетный изомер соединения 2) не обнаруживает способности к подобным реакциям. Енины же 4 (скелетный изомер системы 2) и 12

(скелетный изомер системы 10), величины эффективных зарядов у которых заметно превышают граничное значение—0,045 а. е. (—0,066 и—0,071 а. е., соответственно), не вступают в реакцию нуклеофильного присоединения аминов.

Обратимся к реакциям нуклеофильного замещения. Сопоставим реакционную способность винилпропаргильных галогенидов 9, 11, 13 и 17 с величинами эффективных зарядов на первом скелетном атоме углерода—0,046, +0,004, —0,067 и—0,034 а. е. Галогениды 9 и 11 с эффективными зарядами—0,046 и +0,004 а. е., соответственно, вступают в реакцию нуклеофильного замещения с аминами. У системы 13 величина эффективного заряда на первом скелетном атоме углерода—0,067 а. е. Она соответствует экспериментальным данным об отсутствии активности у системы 13 в рассматриваемых реакциях. Расчетные данные об эффективных зарядах на реакционном центре для двух таких близких по структуре систем как 13 и 17, представляющих собой винилпропаргильные галогениды, содержащие во втором положении метильную группу и атом хлора, соответственно, согласуются с экспериментальными данными об их реакционной способности. Они резко отличаются по активности в реакциях нуклеофильного замещения аминами. Система 13 не вступает в такие реакции (эффективный заряд на реакционном центре—0,067 а. е.), а система 17 легко вступает в реакцию (величина эффективного заряда составляет—0,034 а. е.).

Таким образом, мы видим, что между экспериментальной реакционной способностью ениновых соединений, рассмотренных нами, и величиной эффективных зарядов на реакционном центре прослеживается качественная корреляция. Основываясь на ней, попытаемся предсказать реакционную способность тех из рассмотренных систем, относительно которых экспериментальных данных пока не имеется.

Каковы будут, например, шансы вступить в реакцию нуклеофильного присоединения аминов у хлорпроизводных винилацетилена—3, 5 и 7 с величинами эффективных зарядов на предполагаемом реакционном центре +0,037, —0,031 и—0,017 а. е. Есть основания полагать, что они будут вступать в реакцию нуклеофильного присоединения аминов по первому скелетному атому углерода.

Попытаемся охарактеризовать соединения 14, 16 и 15 с точки зрения их реакционной способности при нуклеофильном замещении галогена аминами. Опираясь на экспериментальные данные о реакционной способности соединения 17 (эффективный заряд на реакционном центре составляет—0,034 а. е.), мы полагаем, что система 15 тоже будет вступать в реакцию нуклеофильного замещения галогена аминами по первому скелетному атому углерода (величина эффективного заряда на предполагаемом реакционном центре составляет+0,025 а. е.). Поскольку величины эффективных зарядов на первых скелетных атомах углерода у винилпропаргильных спиртов 14 и 16 равны+0,024 и—0,039 а. е., соответственно, и мало отличаются от таковых у винилпропаргильных галогенидов 15 и 17, то мы полагаем, что соединения 14 и 16 тоже способны вступать в реакцию нуклеофильного замещения галогена аминами по первому скелетному атому углерода.

Таким образом, обнаружена качественная корреляция экспериментально установленной реакционной способности ениновых систем в реакциях нуклеофильного присоединения и замещения с аминами с величинами эффективных зарядов на реакционном центре. На основе найденной корреляции предпринята попытка предсказать реакционную способность ряда винилпропаргильных спиртов в реакциях нуклеофильного замещения аминами и ряда хлорпроизводных винилацетилена в реакциях нуклеофильного присоединения аминов.

ՈՐՈՇ ԵՆԻՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆ ՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ԲԱՇԽՈՒՄԸ

Ն. Շ. ՄԱՏԻՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Մի շարք ենինային համակարգերի համար կիսաէմպիրիկ CNDO/2 մեթոդով հաշվարկված են ռեակցիոն կենտրոնի էֆեկտիվ լիցքերն ամինների հետ փոխազդեցության ժամանակ: Հայտնաբերված է որակական համահարաբերակցություն փորձով ուսումնասիրված ենինային միացությունների համեմատական ռեակցիոն ունակության և ռեակցիոն կենտրոնի լիցքի միջև:

Հաշվարկված տվյալների հիման վրա փորձ է կատարված կանխագուշակելու մի շարք ենինային միացությունների ռեակցիոն ունակությունը, որոնց վերաբերյալ բացակայում են փորձնական տվյալները:

THE REACTIVITY AND DISTRIBUTION OF ELECTRON DENSITY OF SOME ENYNIC COMPOUNDS

N. Sh. MAILIAN and Sh. O. BADANIAN

The effective charges on the reaction center during the interaction with amines have been calculated for a number of enynic systems by a CNDO/2 method. A qualitative correlation between the comparative reactivity and the reaction center charge of experimentally investigated enynic compounds has been found. An attempt has been made on the basis of calculated data to predict the reactivity of a number of enynic compounds about which no experimental data are available.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, Усп. хим., 29, 1049 (1960); ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, № 3, 332 (1962).
2. Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, Химия неопределённых соединений. Изд. АН АрмССР, Ереван, 1979, стр. 7.
3. F. Bohman, Angew. Chem., 69, № 3, 82 (1957).
4. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
5. S. H. Vartanian, Sh. H. Badanian, Angew. Chem., 75, № 21, 1034 (1963).
6. Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, Г. В. Асратян, М. Г. Восканян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 25, 133 (1972).
7. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, сер. хим., 9, № 10, 107 (1956).
8. Ш. О. Баданян, Докт. дисс., Ереван, 1970.
9. S. A. Vartanian, Sh. H. Badanian, IUPAC Abstracts a XIX-th International Congress of Pure and Applied Chemistry, London, 1963, p. 226.

10. Sh. H. Badanian, IUPAC Abstracts a XXVI-th International Congress of Pure and Applied Chemistry, Tokyo, 1977, p. 891.
11. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 16, 447 (1963).
12. T. Fucujama, K. Kuchitsu, Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan., 42, 379 (1969).
13. J. A. Pople, M. Cordon, J. Am. Chem. Soc., 89, 4253 (1967).

Армянский химический журнал, т. 38, № 5, стр. 300—304 (1985 г.)

УДК 547.87

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛЕИНИМИДОВ С ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫМИ

Г. Т. ЕСАЯН, А. А. БАБАЯН, Л. А. НЕРСЕСЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XII 1984

Нуклеофильным присоединением циануровой кислоты, диаллил- и γ -хлоркротил-изоциануратов к N-замещенным маленимидам получены трис(1-R-2,5-диоксопирролидинил-3)-, диаллил(1-R-2,5-диоксопирролидинил-3)- и γ -хлоркротилди(1-R-2,5-диоксопирролидинил-3)изоцианураты.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

В литературе описаны реакции нуклеофильного присоединения циануровой кислоты к электрофильным олефинам [1]. Реакция с малениновым ангидридом в присутствии диметиланилина приводит к образованию трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-3)изоцианурата, на основе которого синтезированы различные смолы [2].

Нами показано, что нуклеофильное присоединение циануровой кислоты к N-арил- и бензилимидам малениновой кислоты в присутствии каталитических количеств органического основания, предпочтительно триэтиламина, приводит к образованию изоциануратов I.

Осуществить присоединение циануровой кислоты по двойной связи малениловых кислот в тех же условиях не удалось.

Ожидаемый продукт этой реакции получен из трис(1-п-толил-2,5-диоксопирролидинил-3)изоцианурата щелочным гидролизом по методу работы [3]. Учитывая стерические факторы, можно предположить, что он имеет строение II.

При взаимодействии 1,3-диаллилизеоцианурата с N-замещенными имидами малениновой кислоты в условиях, оптимальных для циануровой кислоты (ДМФА, триэтиламин, 120°), были получены лишь черные смолообразные продукты без определенных температур плавления, растворимые в ацетоне и других полярных растворителях, по всем признакам—полимерные соединения. Эти результаты вполне объяснимы, поскольку N-арилмаленинимиды легко полимеризуются, а также сополимеризуются с различными виниловыми мономерами [4]. При проведении реакции при 85° удалось получить (1-арил-2,5-диоксопирролидинил-3)диаллилизеоцианураты (II).