

## СВЕРХДАЛЬНИЙ ИНДУКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП

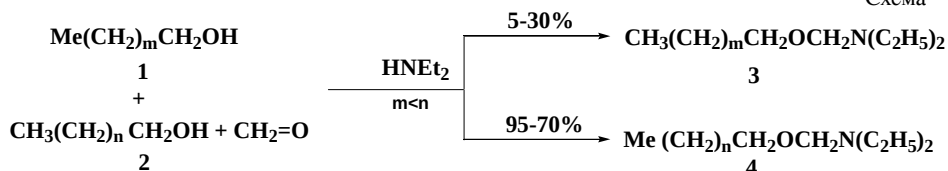
Принято считать, что основные закономерности влияния электронных эффектов заместителей на поведение молекул давно и хорошо установлены. В частности считается, что индукционный эффект заместителя распространяется вдоль цепи атомов не дальше, чем на несколько (как правило, на 2-3)  $\sigma$ -связей молекулы [1-6]. Наглядным примером тому – резкое снижение кислотных свойств галогеналкановых кислот по мере отдаления галогена от углерода карбоксильной группы. На этом основании считается возможным без особого ущерба для точности пренебрежение той “небольшой” полярностью, которая порождается заместителем, отстоящим от реакционного центра (функциональной группы) дальше 2-3 связей С-С. Хотя отсутствует специальная оговорка, но аналогичное ограничение дальности действия приписывается и алкильным заместителям молекул типа галогеналканов, алканолов, алкановых кислот и т.д. [7-9]. Иначе говоря, и в гомологическом ряду алкильных групп наступает предел, после которого влияние вновь вступающего алкильного заместителя не отражается на поведении молекулы. Например, об этом говорит тот факт, что почти во всех руководствах по органической химии ряд изменения индукционных эффектов групп ограничивается всего лишь трехуглеродной системой атомов ( $\text{Me} < \text{Et} < \text{i-Pr} < \text{tert-Bu}$ ) [1-9]. Казалось, ничего необычного в этом допущении нет, поскольку гомологизация – всего лишь замена гетероатомного заместителя углеводородной цепи молекулы на метильную (алкильную) группу. Однако, рассматривая такие данные литературы в свете новых представлений о природе движущих сил органических реакций [10-15], мы обнаружили, что представление о нивелировании эффектов групп приводит не к упрощению, а к запутыванию проблемы. Согласно этой версии, адекватную информацию о природе движущих сил реакции дает только электроотрицательность атома; иные способы оценки поведения молекулы, не учитывающие сродства атомов, могут привести (и часто приводят) к искажению реальной картины реакционной способности молекул.

Поэтому, если удастся найти экспериментальные доказательства в пользу коррекции традиционных представлений и в этом вопросе, то это создаст новые предпосылки для предсказания поведения молекул и планирования синтезов.

Отметим лишь, что на основании литературных данных сделать однозначный вывод о наличии или отсутствии ограничения дальности влияния эффектов алкильных групп невозможно; по одним данным такое ограничение имеется, а по другим – нет.

По нашему мнению, нам удалось внести некоторую ясность в эту проблему. Такие данные удалось обнаружить при аминотетилировании алканолов по Манниху (схема ) [16]. Результаты реакции оказались интригующими.

Схема



Выяснилось, что при взаимодействии смеси формальдегида и пар предельных спиртов 1 и 2 (этанола и бутанола, этанола и октанола, бутанола и октанола, этанола и деканола) с диэтиламиноом всегда с более высокими выходами (порядка 70-80%) и селективностью (3:4=30:70 до 5:95 и более) образуется именно аминозфир 4 спирта 2, имеющего большее число связей С-Н.

Из этих данных следует, что наблюдаемое влияние алкильных заместителей со столь больших расстояний не может быть приписано пространственному затруднению подходу реагента по простой причине: эффект растет параллельно увеличению пространственных затруднений подходу реагента. Поэтому надо полагать, что он (этот эффект) обусловлен именно передачей той полярности, которая индуцируется атомами водорода на атомах углерода алкильного заместителя. Следовательно, вопреки общепринятому мнению [1-9], полярность связи С-Н не настолько мала (0,35 единиц ионного характера), чтобы можно было бы ею пренебречь даже после 8-10 простых связей С-С; на самом деле, она достаточно велика для того, чтобы отразиться на хемоселективности функциональной группы гомологического ряда молекул даже со столь больших расстояний.

## Экспериментальная часть

Смесь по 0,1 моля каждого из спиртов и 3,0 г (0,1 моля) параформальдегида нагревают с обратным холодильником (70-90°C) до полного растворения альдегида, реакционную массу охлаждают до 25-30°C и несколькими порциями к ней приливают 7,3 г (около 10 мл) диэтиламина. Смесь реагентов оставляют стоять при комнатной температуре на ночь, на следующий день нагревают при 80-120°C в течение 1-2 ч, отгоняют не вступившие в реакцию спирты и разгонкой выделяют продукты реакции. Общий выход аминов 75-85 %. Соотношения последних определены разгонкой аминозфиров 3 и 4. Соотношение выходов эфиров 3 и 4 для пары спиртов Et-OH+Bu-OH составляет 30:70, Bu-OH+C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-OH – 10:90, EtOH+C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-OH – 5:95 и доходит почти до нуля при взаимодействии EtOH+C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-OH. Аналогичные результаты наблюдаются

при смешении компонентов реакции и выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре (3-4 дня) без какого-либо дополнительного нагревания.

Для сравнения физико-химических характеристик аминозефиры 3 и 4 синтезированы по известной схеме [17]. Их идентичность доказана данными физико-химических характеристик и ПМР спектров.

Причина обнаруженной закономерности выясняется.

## ԱԼԿԻԼ ԽՄԲԵՐԻ ԻՆԴՈՒԿՑԻՈՆ ԷՖԵԿՏԻ ԳԵՐՀԵՌԱՀԱՐ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ա.Թ. ԳԱՓՈՅԱՆ

Համաձայն համընդհանուր ճանաչում գտած պատկերացումների ալկիլ խմբերի ինդուկցիոն էֆեկտները անդրադառնում են ֆունկցիոնալ խմբերի հատկությունների վրա (և հակառակը) ոչ ավելի մեծ հեռավորության վրա, քան մի քանի (որպես կանոն՝ 2-3) պարզ կապերն են: Այդ պատճառով ընդունված է կարծել, թե ավելի մեծ հեռավորությունների վրա գտնվող տեղակալիչների ազդեցությունները կարելի է անտեսել իրենց չնչինության պատճառով:

Սույն հաղորդման մեջ բացահայտվել են փորձնական ապացույցներ, որոնք ցույց են տալիս, որ գրականության այդ պատկերացումները կամ իրատես չեն, կամ կարիք ունեն սկզբունքային վերանայման: Ապացույցները գտնվել են ուսումնասիրելով ալկանոլների մրցակցային ամինոմեթիլացումը Մաննիխի ռեակցիայով: Պարզվել է, որ այդ պարագայում ֆորմալդեհիդի, դիէթիլամինի և սպիրտների ռեակցիան հանգեցնում է գերազանցապես Մաննիխի այն հիմքի զոյացմանը, որի սպիրտային բեկորն ունի ավելի շատ և ոչ թե քիչ ածխածնի ատոմներ: Ստորև բերվող սպիրտների զույգերը և նրանցից ստացվող ամինների խառնուրդների հարաբերությունները (տես ստորև) ցույց են տալիս, որ ալկիլ խմբերի էլեկտրոնային էֆեկտները անդրադառնում են սպիրտային խմբի վարքի վրա անգամ 10 (զույգե և ավել) պարզ կապային հեռավորությունից: Այսպես, էթանոլ-բուտանոլ, բուտանոլ-օկտանոլ, էթանոլ-օկտանոլ և էթանոլ-դեկանոլ սպիրտային զույգերի համար վերոհիշյալ առավելությունը համապատասխանում է հետևյալ թվային արժեքներին՝ 30:70, 10:90, 5:95 և ~0:100: Այս տվյալները կարող էին վերագրվել տարածական էֆեկտների, եթե միայն աճեին հակառակ ուղղությամբ: Հետևապես՝ նկատված էֆեկտը կարող է ունենալ միմիայն էլեկտրոնային ծագում:

## THE SUPER LONG-RANGE ALKYL GROUP INDUCTION EFFECT

A. A. GEVORKYAN, A.S. ARAKELYAN, K. A. PETROSYAN and A. T. GAPOYAN

It is believed that the regularities of the substituent induction effect reflection on the functional group behavior is well known. In particular it is assumed that the induction effect influence aptitude is not longer than several (commonly 2-3) simple bonds. The spectacular example on the subject is the acidity lessening in the going from alpha-chlorobutyric acids to the omega chlorinated ones. On this reason it is believed that the alkyl group reflection on the functional group in the distances more than 3-4 bonds may be ignored due to its very negligible value. In other words in the alkyl group the

threshold exists, after which its effect may be ignored almost completely. In all probability on this reason in organic chemistry textbooks and manuals the range of the induction effect alteration is limited mainly by three carbon atom systems: Me<Et<i-Pr<tert-Bu.

However the problem examination in the light of the recent view on the chemical reaction driving forces brings us to the conclusion, according to which the well recognized version on the subject may disorientate investigator rather serve as the guidance for predictions. This point of view is conditioned by the fact that more important information on the chemical reaction driving forces may be revealed by the molecules chemical reactivity, rather than by physical method data comparisons, as it was done up today.

The proper evidences on the validity of this view we could reveal in the Mannich aminomethylation reaction of a range of alkanols. It was shown that in reaction of the reactant mixture consisting of equimolar amounts of paraformaldehyde and diethylamine and each of two alkanols, the intriguing data are observed. Mainly the higher but not the lower alcohol is consumed into reaction. Correspondingly the mixture of Mannich bases (alkoxymethyl-diethylamines) are detected mainly (95-70%) consisting of higher boiling amines. This relation was observed in the case of the following couples of alkanols (in the parenthesis the proportion of corresponding Mannich bases are given): ethanol-butanol (30:70), butanol-oktanol (10:90), ethanol-oktanol (5:95), ethanol-decanol (~0:100). The similar proportions of amines are observed in the reaction mixture refluxing, as well as if it stands at room temperature during several days.

Therefore one can come to the conclusion, that contrary to the well recognized literature point of view alkyl group induction (electronic) effect is reflected on the hydroxyl group reactivity even from the 10 (may be over) single bond distances.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973, с. 1056.
- [2] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, с. 688.
- [3] *Марч Дж.* Органическая химия, М., Мир, 1987-1988, т. 1-4.
- [4] *Lowry T.H., Richardson K.S.* Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper and Row, 1981, p. 991.
- [5] *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические принципы органической химии, Л., 1979, с. 520.
- [6] *Жданов Ю.А., Минкин В.И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону, 1966, с. 470.
- [7] *Общая органическая химия.* М., Химия, 1982, т. 2, с. 13
- [8] *Общая органическая химия.* М., Химия, 1982, т. 4, 11.
- [9] *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. М., Изд. МГУ, 2005, т. 1-4.
- [10] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // Tetrahedron, 1997, v.53, p.7947.
- [11] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А. Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, с. 776.
- [12] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2002, т.72, с. 767.
- [13] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №1-2, с. 136.
- [14] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Авакян О.В. Обосян Н.П.* //ЖОрХ, 1998, т.34, с. 315.
- [15] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с.137.

[16] Органические реакции. М., ИЛ, 1948, Сб. 1, с. 399.

[17] *Stewart T.D., Bradley W.E.* // J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 4172.

Институт органической химии  
НАН Республики Армения, Ереван  
Ереванский государственный университет

**А.А. ГЕВОРКЯН**  
**А.С. АРАКЕЛЯН**  
**К. А. ПЕТРОСЯН**  
**А. Т. ГАПОЯН**

Поступило 8 VII 2005