

УДК 547.44+547.48

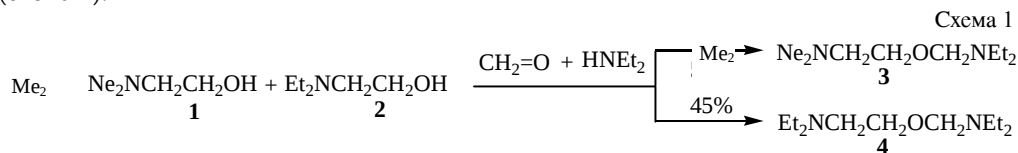
А. Т. ГАПОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

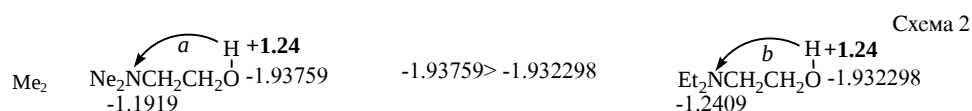
Поступило 30 VII 2007

В последние годы в лаборатории механизмов органических реакций Института органической химии НАН Армении обнаружены доказательства, которые поставили под сомнение ряд положений современной органической химии [1]. Принципиальными из них являются факты, согласно которым, роль инициатора химической реакции может играть только положительно заряженная частица, предложение обобщенной теории кислот и оснований и т. д. [1]. К ним можно причислить также полученные нами данные о том, что индукционный эффект алкильных групп распространяется вдоль цепи атомов не на 2-3 [2-4], а до 8-10 связей σ -C-C [5]. Например, в конкурентной реакции, использованной нами для сравнения относительной реакционной способности смеси алканолов, основным продуктом превращения становится продукт аминометилирования высшего члена гомологического ряда. Такое различие в поведении спиртов мы обуславливали донорной силой алкильной группы, оцененной в зарядных единицах ионного характера химической связи (е.и.х.) [1,5].

В ходе установления области приложения и ограничения этого обобщения нами обнаружен факт, который противоречит сделанному ранее обобщению [5]. Оказалось, при аминотилировании смеси диметиламиноэтанола 1 и диэтиламиноэтанола 2 основным продуктом реакции становится не высший, а низший член ряда – третичный аминоэфир 3 (схема 1).



Учет этого обстоятельства позволил нам найти обоснование также обнаруженному экспериментальному факту. Речь идет об учете силы взаимовлияния гидроксильных атомов водорода молекул 1 и 2 (кислот Полинга с одинаковыми базовыми зарядами протона в +1,24 е.и.х.) с атомами азота (с основаниями Полинга), имеющими различные величины отрицательных зарядов (схема 2, заряды -1,1919 и -1,2409 е.и.х., соответственно).



где $0.89=3.44-2.55$; $0.49=3.04-2.55$; $0.35=2.55-2.20$; $1.24=3.44-2.20$ ионные характеры связей C-O, C-N, C-H и O-H, соответственно, а 3.44, 3.04, 2.55, 2.20 - электроотрицательности атомов кислорода, азота, углерода и водорода. $AC(C)_{C-O/Mc} = +0.89-0.077+0.0049-0.0021+0.000049+0.000049 = +0.81678$; $AC(C)_{C-N/Mc} = +1.47-0.21-0.077+0.0089 = +1.1919$; $DC(N)_{C-N/Mc} = -1.1919$. $AC(H)_{OH/Mc} = +1.24-0.11919 = +1.12081$; $DC(O)_{COH/Mc} = -0.81678-1.12081 = -1.93759$. $AC(C)_{C-O/Et} = +0.89-0.077+0.0049-0.00161+0.000049+0.000049 = +0.816388$; $AC(C)_{C-N/Et} = +1.47-0.161-0.077+0.0089 = +1.2409$; $DC(N)_{C-N/Mc} = -1.2409$. $AC(H)_{OH/Et} = +1.24-0.12409 = +1.11591$; $DC(O)_{COH/Et} = -0.816388-1.11591 = -1.932298$.

Правомочность этой точки зрения подтверждается также тем, что такая же инвертированная реакционная способность обнаруживается при аминометилировании β -алкоксиэтанолов.

Экспериментальная часть

Спектр ЯМР ^1H регистрировался на спектрометре “Mercury-300” с рабочей частотой 300 МГц на протонах в растворе $\text{DMSO}-d_4\text{-CCl}_4$, 1:3, внутренний стандарт – ТМС.

Диэтиламинометилирование смеси 2-диметиламино- и 2-диэтиламиноэтанолов по Манниху. Смесь 0,9 г (0,03 моля) параформальдегида, 2,67 г (0,03 моля) диметиламиноэтанола и 3,5 г (0,03 моля) диэтиламиноэтанола прилили к 2,2 г (0,03 моля) диэтиламина, оставили стоять при температуре 14°C одни сутки и нагревали на водяной бане 1,5 ч. После отгонки легкокипящих фракций перегонкой выделили высококипящую фракцию, кипящую в интервале 75-105°C при 10 мм рт.ст. Общий выход 5,2 г (75,1%). Соотношение соединений 3 и 4 в смеси определили по данным ПМР интегралов синглетных метиленовых протонов группировок OCH_2N и метильных протонов диметиламиногруппы, проявляющихся соответственно при 4,1 и 2,18 м.д. Простой расчет показывает, что в этой смеси соотношение молекул 3 и 4 соответствует пропорции 55:45.

ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈՔՍԱՆՈԼՆԵՐԻ ԱՄԻՆՈՄԵԹԻԼԱՑՄԱՆ ՔԵՄՈՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԱՆՆԻԽԻ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻԱՄ

Ա. Թ. ԳԱՓՈՅԱՆ

Նկատվել է, որ հալանակ ալկանոլների, դիալկիլամինոէթանոլների շարքում ամինոմեթիլացման ռեակցիայում հիմնականում փոխարկվում է հոմոլոգիական շարքի ավելի կրտսեր անդամը: Ըստ սույն հետազոտության մոլեկուլների այդպիսի քեմոսելեկտիվությունը պայմանավորված է այն փոխազդեցություններով, որոնք տեղի են ունենում ալկանոլային զույգի հիդրոքսիլային ջրածնի ատոմների և ամինո խմբի ազոտի ատոմների ներմոլեկուլային փոխազդեցությունների հետևանքով:

AMINOMETHYLATION CHEMOSELECTIVITY OF DIALKYLAMINOETHANOLS IN MANNICH REACTION

A. T. GAPOYAN

Recently in our laboratory the evidences were described which expose the worthless nature of some well accepted concepts of organic chemistry. Among those are: the assumption, that chemical reaction is initiated solely by positively charged species; the reveal of the facts, that alkyl group induction effects reflect on the chemical properties of molecules even from the 8-10 single bond distances; the suggestion of the first unified acid-base theory in the chemistry etc. We could reveal also, that in the competing conditions the aminomethylation of alkanols mixture leads to the formation of higher, but not the lower member of the homological range. Any exclusion from this generalization was not detected. This range of alkanols reactivity was attributed to the different charge values of the alkyl groups electron donating properties, estimated in the charge units of the partial ionic character (u.i.c.).

However in the case of β -dialkylaminoethanols aminomethylation the regularity was detected, which is in sharp contrast with the above mentioned generalization. More exactly in the diethylaminometylation of the equimolar amounts of β -imethylaminoethanol and β -diethylaminoethanol

predominantly the ether of β -N-dimethylaminoethanol 3, rather than the ether of β -N-diethylaminoethanol 4 was observed.

To find out the correct explanation of the fact on the basis of known concepts seems practically improbable. On that reason this problem was solved in the terms of the unified acid-base theory. It is the new view on the reactivity of atoms, in which all interactions are quantified (estimated) in the partial ionic characters charge units. Therefore the affinities of atoms are estimated which arise in the transition states of those contact. That is why such predictions, as a rule, correspond to experimentally observing data. Thus we become capable to find out the evidences in favor of the reality of the above mentioned anomaly.

It believes that before the main reaction the interaction of the hydroxyl hydrogen atoms (Pauling acids, having the same (+1.24 u.i.c.) charge values) interact with the molecules nitrogen atoms (Pauling bases having the different values of negative charges – -1.1919 and -1.2409 u.i.c., correspondingly). It is evident that in these conditions the expected partial discharge may occur in more extent in latter rather than in former case, and cause the observed mode of chemoselectivity of molecules.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Геворкян А.А.* Обобщенная теория кислот и оснований. Новое воззрение на реакционную способность атомов и молекул. Ереван, Изд. Гитутюн, 2006, 158 с.
- [2] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977.
- [3] *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. М., Химия, 1979.
- [4] *Sykes P.A.* Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. Longman, Singapore, 1996, 416 p.
- [5] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Гапоян А.Т.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 95.
- [6] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2005, т. 41, №1, с. 134.