

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3-4, 2001 Химический журнал Армении

УДК. 541.127

ПАРАМЕТРЫ АЛЬФРЕЯ–ПРАЙСА КАК КРИТЕРИИ РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ СО
ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Впервые Альфрейдом и Прайсом [1] предложено эмпирическое уравнение для выражения реакционной способности (сравнительных активностей) виниловых мономеров при их радикальной сополимеризации (r_1 и r_2):

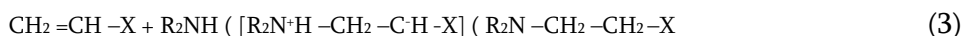
$$k_{1,2} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2), \quad (1)$$

где $k_{1,2}$ – это константа элементарной реакции соединения радикала M_1 с мономером M_2 . Откуда получается, что:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_{1,1}/k_{1,2} = Q_1/Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \\ r_2 &= k_{2,2}/k_{2,1} = Q_2/Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \end{aligned} \quad (2)$$

Принято Q и e называть параметрами Альфрея и Прайса. Они вычисляются из опытных данных с учетом (2) и условно принимая для стирола $Q = 1$ и $e = -0.8$.

Параметр Q включает в себе резонансные и стерические эффекты, параметр e связан с полярностью мономера [1]. Теоретическое рассмотрение значений Q и e показывает, что чем больше Q и меньше e , тем активнее мономер по отношению к радикалам. Эти параметры не использованы для выражения реакционной способности тех же виниловых мономеров в их реакциях с нуклеофилами, протекающих по нерадикальному механизму. Ввиду того, что реакция виниловый мономер-вторичный амин протекает по нерадикальному механизму [3], можно было полагать, что чем меньше Q и больше e (т.е. чем больше отношение e/Q , тем активнее мономер по отношению ко вторичным аминам:



Как вытекает из механизма взаимодействия мономер-вторичный амин, активность мономера зависит от суммарного заряда β -углерода ($q_{\beta c}$) в молекуле мономера (чем больше $q_{\beta c}$, тем активнее мономер). С

использованием пакета расчетных программ HyperChem по квантово-химическому полуэмпирическому методу PM-3 нами проведены квантово-химические расчеты молекул акрилонитрила (АН), акриламида (АА), метакриламида (МАО), метакрилата (МА), винилацетата (ВА), Q и e которых известны [2]. Используя также значения $q_{\text{вс}}$, Q и e стирола и N-винилпроизводных дифениламина, фенотиазина, пиррола, индола и карбазола, приведенных в работе [4], мы получили хорошую корреляцию между $q_{\text{вс}}$ и соотношением e/Q

$$q_{\text{вс}} = (0,0130 \pm 0,0093) + (0,0369 \pm 0,0033) e/Q, r = 0,96821, N = 10 \quad (4)$$

При сопоставлении реакционной способности мономеров в реакциях со вторичными аминами нами найдено, что, когда $e/Q > 0$ (например АН, МА, МАО, АА и т.д.), реакция протекает без катализатора; если $e/Q < 0$ (например Ст $e/Q = -0,8$), реакция протекает только в присутствии катализаторов; когда $e/Q \ll 0$ (например винилацетат, $e/Q = -7,86$), механизм реакции со вторичными аминами коренным образом отличается от механизма (3). В случае винилацетата, в котором $X = \text{OCOCH}_3$, реакционным центром является не β -С, а карбонильная группа [5].

Таким образом, параметры Альфрея и Прайса Q и e , которые отражают сравнительную величину электронной плотности атомов в молекуле мономеров вообще и в частности у β -углеродного атома, могут быть критериями, связанными с механизмом реакции и реакционной способности мономеров также в их нерадикальных реакциях.

ԱԼՖՐԵՅ-ՊՐԱՅՍԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՉԱՓԱՆԻՇ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ α, β -ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ

Գ. Ս. ՄԻՍՈՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ալֆրեյ-Պրայսի Q և e պարամետրերը առաջարկված են եղել արտահայտելու մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունը ռադիկալային մեխանիզմով ընթացող համապոլիմերացման ռեակցիաներում: Ներկա հաղորդման մեջ ցույց է տրվել, որ Q և e , լինելով կառուցվածքային պարամետրեր, կարող են օգտագործվել նաև որպես չափանիշ երկրորդային ամինների (ԵԱ) հետ ոչ ռադիկալային ռեակցիաներում α, β -չհագեցած միացությունների (ՉՄ) ռեակցիոնունակությունը արտահայտելու համար: Այս դեպքում գոյություն ունի կոորելացիա $\log k$ և e/Q հարաբերության միջև, որտեղ k -ն ՉՄ-ԵԱ ոչ ռադիկալային ռեակցիայի արագության հաստատունն է:

**THE PARAMETERS ALFREY – PRICE AS CRITERION EXPRESSING
THE REACTIVITY OF α,β - UNSATURATED COMPOUNDS IN THEIR
REACTIONS WITH SECONDARY AMINES**

G. S. SIMONYAN and N. M. BEYLERYAN

Alfrey - Price Q and e parameters had been proposed to express by means of empirical established values the relative activities of monomers in their copolymerisation by radical mechanisms.

In the present letter it has been shown that Q and e can be used also to express the reactivity of the same α,β -unsaturated compounds (UC) in their nonradical reactions with secondary amines (SA) assuming that Q and e can be considered as structural parameters. In this case there is a correlation between $\log k$ and e/Q ratio, where k is the reaction rate constant of the nonradical reaction UC + SA.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Alfrey T., Price C.* // J.Poly Sci., 1947, v.2, p.101.
- [2] *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров. М., Мир, 1974.
- [3] *Симонян Г.С., Бейлерян Н.М.* // Кинетика и катализ, 1987, т.38, №11, с.32.
- [4] *Гайнцева Л.Л., Курова Г.Н.* // Тезисы докл. Всесоюзной конференции "Радикальная полимеризация", Горький, 1989, с.25
- [5] *Симонян Г.С., Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р., Асатурян Р.А., Мелконян Р.Г.* // Кинетика и катализ, 1999, т.40, №4, с.578.

Ереванский государственный университет

**Симонян Г.С.
Бейлерян Н.М.**

Поступило 3 V 2001