

Нуклеофилни присъединителни реакции на аренсулфинови киселини към функционални нитроалкени

С. Иванова, Д. Алексиев

As a result from the nucleophilic addition of arenesulfinic acids to nitroalkenes and the corresponding halogeno derivatives, series of nitrosulfones have been prepared. The chemical compositions were established by employing analytical and spectral methods. Kinetic studies were conducted in order to determine the kinetic parameters of the nucleophilic addition reaction. From the results obtained, a probable reaction mechanism can be suggested. Moreover, the kinetic studies allow an evaluation of the activity of the carbon – carbon double bond in the conjugated alkenes towards nucleophilic reactants.

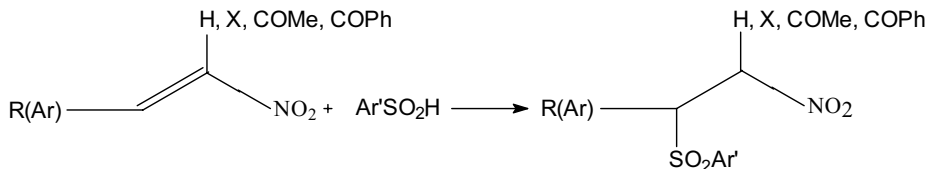
ВЪВЕДЕНИЕ

Интересът към функционалните алкени е предизвикан преди всичко от възможността за широкото им използване в синтетичната органична химия и при решаване на важни проблеми в теоретичната органична химия, респективно при търсене на връзка между структурата и свойствата им, електронни ефекти с участието на различни хетероатоми [1,2], степен на реакционната способност, възможност за вътрешно молекулни прегрупировки, изомеризация и др. Благодарение на своята активирана двойна връзка, тези съединения участват в различни електрофилни и нуклеофилни реакции на присъединяване. Известни са реакции на нуклеофилно присъединяване на сулфинови киселини към нитроолефини, нитростирени, халкони, производни на метакриловата киселина [3]. Анализирайки литературните източници установихме, че няма целенасочено изследване върху реакционната способност на хетероспрегнати алкени спрямо сулфинови киселини.

Целта на настоящата работа е да обобщим получените от нас резултати относно активността на двойната въглерод – въглерод връзка в спрегнатите нитроалкени в реакции на нуклеофилно присъединяване.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Проведени са серии от реакции на нуклеофилно присъединяване, описани по следната схема:



R= H, Me; X= Cl, Br; Ar= Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄; Ar'= Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-JC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-NHCOCH₃C₆H₄, α,β-C₁₀H₇.

Реакцията между сулфиновите киселини и нитроалкените е проведена в среда от алкохол при еквивални количества на реагентите, стайна температура в течение на 8 часа. Всички синтезирани съединения се получават с добив 75 – 82 %, стабилни са при продължително съхранение, добре се разтварят в диоксан, хлороформ, ацетон. Индивидуалността на съединенията е потвърдена с ТСХ, а структурата е доказана със спектрални методи.

Изследвана е кинетиката на взаимодействие на нитроетен, 1-нитропропен, β -нитростирен и халкони с бензенсулфинова киселина (табл. 1). Във всички случаи реакциите са от втори порядък, първи спрямо всеки от реагентите. Проследена е промяната на концентрацията на нитроалкена във времето чрез УВ – спектроскопия. Получените резултати са обработени чрез регресионен анализ с коефициент на корелация над 0.95, следователно много добре се апроксимират до линейни зависимости и удовлетворяват кинетично уравнение за втори порядък.

Табл. 1 Параметри на скоростта на взаимодействие на бензенсулфинова киселина с нитроалкени при 288, 298, 308 K

нитроалкен	$k \cdot 10^4$ $M^{-1} S^{-1}$	E_a KJ/mol
$CH_3CH=CHNO_2$	7.15±0.5	54.79
	13.40±0.4	
	21.65±0.5	
$PhCH=CHNO_2$	4.61±0.5	58.86
	9.95±0.5	
	17.28±0.5	
$PhCH=CH(NO_2)COPh$	2.75±0.6	42.50
	9.20±0.6	
	21.60±0.6	
$PhCH=CH(NO_2)COMe$	3.15±0.4	39.25
	10.75±0.5	
	18.40±0.5	

Въз основа на получените стойности за скоростните константи и активационни параметри могат да се направят следните изводи.

1. Взаимодействието на нитроолефини със сулфинови киселини протича с по-голяма скорост от реакцията с β – нитростирен.
2. Въвеждането на халогенен атом на α -позиция спрямо нитрогрупата води до увеличаване на активността на етиленовата система при реакции на нуклеофилно присъединяване.
3. Наличието на електроноакцепторни заместители в бензеновото ядро на β – нитростирен благоприятства присъединяването на сулфинови киселини, а електронодонорните заместители – предизвикват обратен ефект.
4. Реактантността на халконите е съизмерима с тази на нитроетениларените, като нитрохалконите са по-активни от бромохалконите в присъединителни нуклеофилни реакции.
5. Нуклеофилността на сулфиновите киселини нараства с въвеждане на електронодонорни заместители, респективно намалява при наличие на електроноакцептор.

ЕКСПЕРИМЕНТИ

Необходимите сулфинови киселини и нитроалкени са получени по съответни методи.

Получаване на полифункционални сулфони 3. към 0.01 mol от съответния нитроалкен, разтворени в 10ml етанол, се прибавят 0.01 mol аренсулфинова киселина. Реакционната смес престоява 12 часа, след което получените кристали се филтрират и прекристализират от толуен или диоксан.

Количествени определения. Пречистената бензенсулфинова киселина (0.01 mol) се прибавя към съответния нитроалкен (0.01 mol), разтворени в 50ml етанол.

През равни интервали от време се взема аликвотна част, долива се с етанол. Текущата концентрация на нитроалкена се определя чрез УВ – спектроскопия.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Oae, N. Kunieda, Organic chemistry of sulfur, edited by S. Oae, Plenum Press, New York, London, 1971.
2. D. N. Dhar, The chemistry of chalcones and related compounds, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1981.
3. V. V. Perekalin, E. S. Linina, V. M. Berestovitskaja, D. A. Efremov, Nitroalkenes, Conjugated nitro Compounds, London, J. Wiley, London, 1994.

За контакти:

Гл. ас. д-р Соня Иванова, Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ Бургас
Катедра „Органична химия“, e-mail: dialpo@mail.bg

Докладът е рецензиран.