

SBORNÍK

Vysoké školy chemicko-technologické v Praze C 24 (1976)
Organická chemie a technologie

СБОРНИК

Пражского химико-технологического института C 24 (1976)
Органическая химия и технология

SCIENTIFIC PAPERS

of the Prague Institute of Chemical Technology C 24 (1976)
Organic Chemistry and Technology

EINFLUSS DER STRUKTUR UNGESÄTTIGTER VERBINDUNGEN
AUF DIE GESCHWINDIGKEIT IHRER EPOXYDATION MIT
PEROXYESSIGSÄURE

LIBOR ČERVENÝ, JAN BARTOŇ und VLASTIMIL RŮŽIČKA

Institut für organische Technologie

Eingegangen am 6. März 1975

Es wurde der Einfluß der Struktur ungesättigter Verbindungen auf die Geschwindigkeit ihrer Epoxydation mit Peroxyessigsäure untersucht. Zur quantitativen Bewertung dieses Einflusses diente die Taftsche Gleichung, die zur Zusammenstellung von Literaturangaben angewendet wurde. Die Modellreihe wurde von alkyl- und arylsubstituierten Äthylenen gebildet und durch eine auf Grund der Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus gebildete Korrelationsgleichung beschrieben.

Zum Ausdruck der Relationen zwischen der Struktur und Reaktivität organischer Verbindungen dienten die sog. extrathermodynamischen Beziehungen, deren mathematischer Ausdruck in der aliphatischen Strukturreihe in der Taftschen Gleichung (1)

$$\log k_{\text{rel}} = \rho^* \sigma^* + \delta E_s \quad (1)$$

dargestellt wird. Durch die σ^* - und E_s -Parameter werden die polaren und sterischen Einflüsse der Substituenten auf das Reaktionszentrum charakterisiert, durch die ρ^* - und δ -Parameter die relative Reaktionsempfindlichkeit für polare und sterische Einflüsse ausgedrückt.

Die Anwendung von Linearkorrelationen freier Enthalpien für ein bestimmtes Reaktionssystem ermöglicht die Voraussicht der Korrelationsgrößenwerte, die Kontrolle der Experimentaldaten, die Feststellung anormaler Einflüsse einiger Substituenten, die Überprüfung des gleichen Reaktionsmechanismus der einzelnen Glieder der untersuchten Reihe, in einigen Fällen werden sogar Schlußfolgerungen bezüglich des Reaktionsmechanismus ermöglicht¹⁻³.

Die Grundbedingungen für konstitutive Untersuchungen bestehen darin, daß sämtliche verglichenen Werte unter genau gleichen Versuchsbedingungen gewonnen wurden und daß es sich bei der Struktur des Substrats um den einzigen veränderlichen, die Ge-

schwindigkeit der untersuchten Reaktion beeinflussenden Faktor handelt. Zur Bildung quantitativer Schlüsse muß dann in genügend weiten Grenzen der Veränderungen der polaren und sterischen Parameter in der benützten Modellreihe gearbeitet werden. Wichtig ist auch eine hinreichende Variabilität der erwähnten Parameter.

Die Epoxydation der Doppelbindung durch organische Persäuren wurde in einer Reihe von Arbeiten⁴⁻¹⁵, am öftesten durch Peroxyessigsäure untersucht. Trotz der Vielzahl von Arbeiten ist für das gegebene Vorhaben eine einzige, aus der Arbeit von Swern¹¹ übernommene Zusammenstellung praktisch verwendbar. Die auf die Geschwindigkeitskonstante der Äthylenepoxydation bezogenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Epoxydation von alkyl- und arylsubstituierten Äthylenen mittels Peroxyessigsäure sind zusammen mit den Werten der polaren und sterischen Parameter in Tabelle I angeführt.

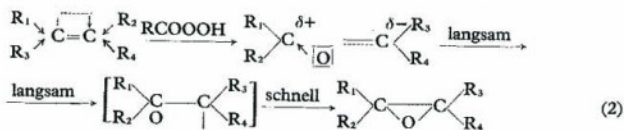
Tabelle I
Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten und Strukturparameter der verwendeten Substanzen $R_1(R_2)-C=C-(R_3)R_4$

Substanz ^a	Substituenten				$\Sigma\sigma^*$	ΣE_s	k_{rel}
	R_1	R_2	R_3	R_4			
1	H	H	H	H	1,96	4,96	1,0
2	Me	H	H	H	1,47	3,72	22,1
3	Me	Me	H	H	0,98	2,48	485
4	Me	H	Me	H	0,98	2,48	490
5	Me	H	Äth	H	0,88	2,41	500
6	Äth	H	Äth	H	0,78	2,34	680
7	Me	Me	H	Me	0,49	1,24	6525
8	PhÄth	H	H	H	1,685	3,34	10
9	Ph	H	H	H	2,07	2,93	58,9
10	Ph	Ph	H	H	2,18	0,90	252,5

^a Die Nummern stimmen mit denen der einzelnen Substanzen in Abb. 1 und 2 überein

Epoxydationsmechanismus, Modellauswahl

Der allgemeine Epoxydationsmechanismus der Doppelbindung durch eine Persäure kann mittels des Schemas



ausgedrückt werden¹¹. Der Leitvorgang ist demnach in der langsamen Bildung des Transitzustandes zu erblicken, der vom Charakter der ursprünglichen Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und R_4 beeinflusst wird. Von dieser Vorstellung geht die Wahl des Reaktionszentrums für die Anwendung der Taftschen Gleichung aus. Es wird dafür eine isolierte Doppelbindung angenommen, wobei die polaren und sterischen Einflüsse der einzelnen Substituenten addiert werden. Während die polaren Einflüsse additiven Charakter aufweisen¹⁶, handelt es sich bei der Summierung der Strukturparameter um eine Approximation, hinsichtlich

deren Berechtigung erst die eigenen Ergebnisse überzeugen können. In einer Reihe von Fällen kann auf folgende Weise vorgegangen werden².

Der weite Veränderungsbereich der polaren und sterischen Parameter und ihre hinreichende Variabilität in der Modellreihe der Strukturen wird in Abb. 1 dokumentiert. In der Abbildung ist der Äthylen bezeichnende Punkt Nr. 1, der als Grundlage der Korrelation durch die Taftsche Gleichung genommen wurde, nicht eingezeichnet. Die Variabilität der δ^* - und E_s -Parameter wurde durch Verwendung aromatischer Substituenten erreicht, durch die nur Alkyle enthaltende Reihe wird eine befriedigende Unterscheidung des sich geltendmachenden polaren, bzw. sterischen Einflusses unmöglich gemacht (siehe gestrichelte Linie in Abb. 1).

Abb. 1

Gegenseitige Beziehung der polaren und sterischen Parameter der Taftschen Gleichung für die verwendeten Substanzen. Die Nummern der Punkte stimmen mit den in Tabelle I angeführten überein.

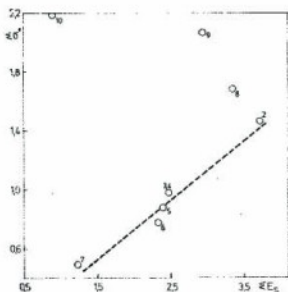
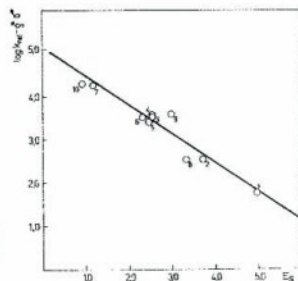


Abb. 2

Korrelation der kinetischen Daten durch die Taftsche Gleichung. Die Nummern der Punkte stimmen mit den in Tabelle I angeführten überein.



Ergebnisse und Diskussion

Die Anwendung der Taftschen Gleichung bei der oben angeführten Modellreihe der Strukturen wurde mit Hilfe der Methode der linearen Mehrfach-Regression die Korrelationsbeziehung

$$\log k_{rel} = 0,89\delta^* - 0,66E_s + 5,10 \quad (3)$$

gewonnen, deren graphischer Ausdruck in Abb. 2 veranschaulicht ist. Der Korrelationskoeffizient der ermittelten Abhängigkeit beträgt 0,975, womit eine sehr gute Erfassung der

verwendeten Daten durch die Gleichung (3) dokumentiert wird. Der Abschnitt auf der Koordinatenachse bezeichnet den hypothetischen Wert $\log k_{rel}$ für 2,3-Dimethyl-2-buten (wieder auf Äthylen bezogen), die negativen Werte der Regressionskoeffizienten $\rho^* = -0,89$ und $\delta = -0,66$ geben das Absinken der relativen Geschwindigkeitskonstanten mit wachsendem Wert der σ^* - und E_S -Parameter an. Der höhere Absolutwert des ρ^* -Koeffizienten zeigt für polare Einflüsse eine größere Empfindlichkeit des Systems als für sterische Einflüsse. Alle diese Ergebnisse stimmen mit den Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus überein.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, erfüllen die alkylsubstituierten Äthylene die Regel für die Epoxydationsgeschwindigkeit, auf Grund derer die Geschwindigkeit mit der Anzahl der Substituenten an der Doppelbindung wächst¹⁴. Die Substitutionstufe ist auch bei Substanzen mit anderen Substituenten (siehe Punkte Nr. 8, 9 und 10) dominierend, zur Schätzung der Reaktionsgeschwindigkeit muß jedoch der Charakter dieser Substituenten berücksichtigt werden.

Literatur

1. Červený L., Růžička V.: Collect. Czech. Chem. Commun. **34**, 1570 (1969).
2. Růžička V., Červený L., Pachta J.: Collect. Czech. Chem. Commun. **34**, 2074 (1970).
3. Červený L., Růžička V.: Diese Zeitschrift C **19**, 11 (1973).
4. Prilešajev N.: Ber. **42**, 4003 (1909).
5. Leffler J. E.: Chem. Rev. **45**, 385 (1949).
6. Bartellett P.: Record. Chem. Progr. **11**, 51 (1950).
7. Minkoff G.: Proc. Roy. Soc. (London) A **224**, 176 (1954).
8. Valev P. J.: Kinetika i kataliz **8**, 760 (1967).
9. Swern D.: *Organic Reactions*, Vol. VII, S. 376, Wiley, New York 1953.
10. Hrušovský M., Fančovič K.: Petrochemie **10**, 99 (1970).
11. Swern D.: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1692 (1947).
12. Arbusov B. A., Michajlov B. M.: J. prakt. Chem. **127**, 92 (1930).
13. Emmons W. D., Pausacker R. E.: J. Chem. Soc. 1955, 1525.
14. Medvědév S., Bloch O.: Ž. fiz. chim. **4**, 721 (1933).
15. Kunčický J., Černý O.: Chem. prům. **23**, 454 (1973).
16. Taft R. W.: *Steric Effects in Organic Chemistry*, kap. XIII, Newman M. S. Ed., russ. Übersetzung, Izd. innostr. liter., Moskau 1960.

Verzeichnis der Symbole

E_S	sterische Parameter der Taftschen Gleichung
Äth	Äthyl
H	Wasserstoff
k_{rel}	relative Geschwindigkeitskonstante
Me	Methyl
Ph	Phenyl
R	Allgemeinbezeichnung der Substituenten
δ^+ , δ^-	Bezeichnung der polarisierten Doppelbindung
δ	Parameter der Taftschen Gleichung, der die Empfindlichkeit für sterische Einflüsse ausdrückt
ρ^*	Parameter der Taftschen Gleichung, der die Empfindlichkeit für polare Einflüsse ausdrückt
σ^*	polarer Parameter der Taftschen Gleichung

Übersetzt von K. Grundfest

SOUHRN

Vliv struktury nenasyčených sloučenin na rychlost jejich epoxidace kyselinou peroxyoctovou

Libor Červený, Jan Bartoň a Vlastimil Růžička

V práci byl studován vliv struktury nenasyčených sloučenin na rychlost jejich epoxidace kyselinou peroxyoctovou. Pro kvantitativní zhodnocení tohoto vlivu byl vybrán soubor literárních dat, na který byla aplikována Taftova rovnice. Byla nalezena korelační rovnice, udávající vztah mezi reakční rychlostí a polárními a sterickými parametry substituentů dvojné vazby. Získané výsledky byly diskutovány spolu s názory na reakční mechanismus.