

1. Андронаті С.А., Воронина Т.А., Головенко Н.Я. и др. Гидазепам. - Киев: Наук. думка, 1992.
2. Горбатюк В.Я., Шапиро Ю.Е., Якубовская Л.Н., Андронаті С.А. // Хим.-фарм. журн. -1996. -30, № 9. -С. 51—53.
3. Карапетян А.А., Андрианов В.Г., Стручков Ю.Т. и др. // Биоорганическая химия. -1979. -5, № 11. -С. 1684—1690.
4. Gilli G., Bertolasi V., Sacerdoti M., Borea P.A. // Acta Cryst. -1977. -B33. -P. 2664—2667.
5. Rambaud J., Delarbre J.L., Pauvert B. et al. // Ibid. -1987. -B43. -P. 2195—2199.
6. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the solution of crystal structure. -University of Gottingen, Germany, 1997.
7. Sheldrick G.M. SHELXL93. Program for the refinement of crystal structure. -University of Gottingen, Germany, 1993.
8. Gilli G., Borea P.A., Bertolasi V., Secerdoti M. Molecular Structure and Biological activity / Ed. J.F. Griffin, W.L. Duax. -Els. Scend Publ. Co. In.,1982. -P. 259—276.
9. Hamor T.A., Martin L.L. X-ray crystallography and drug action. -Oxford: Clarendon Press, 1984.

Институт прикладной физики АН Республики Молдова, Кишинев
 Физико-химический институт им. А.В. Богатского
 НАН Украины, Одесса
 Университет им. А. Мицкевича, Познань, Польша

Поступила 16.12.2005,
 вторично — 08.02.2009

УДК 542.952.1:547.379.53:541.127

В.В. Кравченко, А.Ф. Попов, А.Ф. Луцюк, А.А. Котенко

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АРИЛСУЛЬФОНИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ И N-ОКСИДАМИ АМИНОВ

Изучена кинетика замещения оксипиридиниевой группы в арилсульфонилвинилоксипиридиниевых солях третичными аминами и N-оксидами аминов. На основе полученных данных о характере влияния эффектов структуры в третичных аминах и их N-оксидах и температуры на скорость указанных обменных процессов и сопоставления их с данными для реакций аминолита активированных винилгалогенидов установлен двустадийный механизм S_NVin -замещения для обменных процессов с участием винилониевых солей.

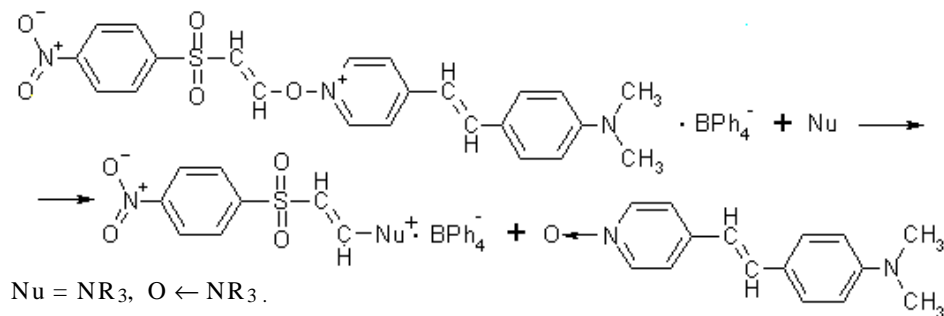
В продолжение работ по изучению кинетики и механизма реакций несимметричного фрагментарного обмена в винилониевых солях [1, 2] представляло интерес количественно оценить влияние структурных факторов в молекуле нуклеофила и температуры на скорость их протекания. С этой целью была изучена кинетика реакций *транс*- β -(4-нитрофенилсульфонил)винил-4-[(4-N,N-диметил)стирил]пиридиний-N-оксида тетрафенилбо-

рата с третичными аминами и N-оксидами в ацетонитриле при 25—45 °С (схема).

Константы скорости второго порядка (первого по каждому из реагентов) для всех исследованных реакций с участием третичных аминов и N-оксидов аминов приведены в таблице. Кроме того, в таблице для сравнения представлены аналогичные данные для взаимодействия *транс*- β -(4-нитрофенилсульфонил)винил-4-[(4-N,N-диметил)стирил]пиридиний N-

оксида тетрафенилбората с рядом первичных и вторичных аминов.

Сопоставление полученных результатов показывает, что структура нуклеофила (Nu) существенно влияет на его реакционную способность в рассма-



© В.В. Кравченко, А.Ф. Попов, А.Ф. Луцюк, А.А. Котенко, 2009

Константы скорости и активационные параметры реакций *транс*-*b*-(4-нитрофенилсульфонил)винил-4-[(4-*N,N*-диметил)стирил]пиридиний-*N*-оксида тетрафенилбората с аминами и *N*-оксидами в ацетонитриле

| Нуклеофил | <i>T</i> , °C | <i>k</i> , л/(моль·с) |
|--------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------|
| Триметиламин | 25 | 12.9 ± 0.53 |
| <i>N</i> -Метилпиперидин | 25 | 2.62 ± 0.19 |
| Триэтиламин | 25 | 1.90 ± 0.08 |
| Диметилбензиламин | 25 | 1.48 ± 0.08 |
| Трибутиламин | 25 | 0.625 ± 0.054 |
| Диизобутиламин | 25 | 0.504 ± 0.087 |
| Гексаметиленмин | 25 | 8.16 ± 0.23 |
| Метилпропиламин | 25 | 3.26 ± 0.13 |
| Диэтиламин | 25 | 1.16 ± 0.11 |
| Диизопропиламин | 25 | 0.0901 ± 0.0085 |
| Бутиламин | 25 | 1.18 ± 0.02 |
| Циклогексиламин | 25 | 0.655 ± 0.011 |
| Аллиламин | 25 | 0.520 ± 0.09 |
| <i>трет</i> -Октиламин | 25 | 0.242 ± 0.032 |
| <i>N</i> -оксид ДМАП | 25 | 4.73 ± 0.31 |
| <i>N</i> -оксид 3-метилпиридина | 25 | 0.0273 ± 0.0017 |
| <i>N</i> -оксид 2-метилпиридина | 25 | 0.00345 ± 0.00043 |
| <i>N</i> -оксид 4-нитропиридина | 25 | 0.0000775 ± 0.000016 |
| <i>N</i> -оксид пиридина | 25 | 0.00680 ± 0.00041 |
| | 35 | 0.0132 ± 0.0011 |
| | 45 | 0.0298 ± 0.0012 |
| | 55 | 0.0597 ± 0.0009 |
| ΔH^\ddagger , кДж·моль ⁻¹ | | 56.97 |
| ΔS^\ddagger , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | | -95.55 |

триваемом процессе несимметричного фрагментарного обмена. В ряду изученных третичных аминов и *N*-оксидов различие в реакционной способности достигает пяти порядков. При этом важное значение имеют как электронный эффект заместителей у нуклеофильного центра (атом азота в амине или атом кислорода в *N*-оксиде), так и их пространственное строение.

Для количественной оценки влияния стерической и электронной структуры аминов и *N*-оксидов на их нуклеофильную реакционную способность в процессах *S_NVin*-замещения применимо уравнение [3]:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N, \quad (2)$$

где $\Sigma \sigma^*$ характеризует индукционное влияние за-

местителей у атома азота амина или аминного фрагмента в *N*-оксиде; E_N — пространственное влияние структуры амина или *N*-оксида в целом; ρ^* и δ — чувствительность реакционной серии к названным эффектам.

При расчете параметров уравнения (2) с использованием всех данных таблицы получено выражение:

$$\lg k = (2.15 \pm 0.12) - (2.08 \pm 0.07) \cdot \Sigma \sigma^* + (0.72 \pm 0.04) \cdot E_N, \quad (3)$$

$$s = 0.174, \quad r = 0.992, \quad n = 18.$$

Значительно более низкие абсолютные значения параметров чувствительности данной реакции к индукционному влиянию ($\rho^* = 2.08$) и стерическому эффекту амина (*N*-оксида) ($\delta = 0.72$), чем для исследованной ранее реакции *транс*-4-нитрофенил- β -хлорвинилсульфона с алифатическими и гетероциклическими аминами разных классов в тех же условиях ($\rho^* = -3.52$, $\delta = 1.68$ [4]), свидетельствует о том, что переходное состояние реакций аминолита винилониевых солей является более “рыхлым”, чем переходное состояние реакций аналогичных субстратов с галогеном в качестве уходящей группы.

Тот факт, что реакционная способность первичных, вторичных, третичных аминов, а также *N*-оксидов аминов в *S_NVin*-процессах с участием винилониевых солей хорошо описывается одной корреляционной зависимостью (уравнение (3)), свидетельствует о едином механизме замещения уходящей оксипиридиниевой группы в арилсульфонилвинилоксипиридиниевых солях в реакциях как с протонсодержащими (первичные и вторичные) аминами, так и с третичными аминами и их *N*-оксидами. Этот вывод дополнительно подтверждается хорошим совпадением параметров корреляции, когда рассматриваются только третичные амины и *N*-оксиды аминов (уравнение (4)) и все, включая первичные и вторичные амины, основания (уравнение (3)).

$$\lg k = (1.98 \pm 0.25) - (2.05 \pm 0.09) \cdot \Sigma \sigma^* + (0.65 \pm 0.09) \cdot E_N, \quad (4)$$

$$s = 0.219, \quad r = 0.987, \quad n = 10.$$

С учетом полученных ранее данных о влиянии структуры реагентов и природы растворителя на скорость аминолита арилсульфонилвиниламмониевых солей первичными и вторичными аминами [5—7] можно считать, что этот меха-

низм представляет собой стадийный процесс присоединения–отщепления, когда скорость определяется присоединением нуклеофила к винильному β-углеродному атому, а отщепление ониевой группы происходит в последующей быстрой стадии.

Этот вывод хорошо согласуется с рассчитанными значениями активационных параметров для реакции *транс*-β-(4-нитрофенилсульфонил)-винил-4-[(4-N,N-диметил)стирил]пиридиний-N-оксида тетрафенилбората с N-оксидом пиридина (см. таблицу), которые являются обычными для реакций S_NVin -замещения, протекающих по механизму присоединения–отщепления [8, 9].

Кинетические измерения проводили с использованием спектрофотометрического метода на спектрофотометре СФ-26 [6]. Использованные в работе ацетонитрил и амины очищали по стандартным методикам. Их физико-химические характеристики соответствуют литературным данным.

транс-β-(4-Нитрофенилсульфонил)винил-4-[(4-N,N-диметиламино)стирил]пиридиний-N-оксид тетрафенилборат. К раствору 1.0 г *транс*-β-(*p*-нитрофенилсульфонил)винилхлорида и 1.0 г 4-[(4-N,N-диметиламино)стирил]пиридин N-оксида в 20 мл ацетонитрила прибавляли 1.4 г тетрафенилбората натрия. Раствор оставляли на ночь, после чего отфильтровывали выпавший хлорид натрия. Тетрафенилборатную соль высаждали из ацетонитрильного раствора диэтиловым эфиром. Выход 0.8 г (28.1 %), т.пл. 242 °С (разл.).

Найдено, %: С 73.02, Н 5.57, N 5.29. Вычислено, %: С 73.15, Н 5.49, N 5.44.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику заміщення оксіпіридинієвої групи в арилсульфонілвінілоксіпіридинієвих солях третинними амінами та N-оксидами амінів. На

основі отриманих даних про характер впливу ефектів структури в третинних амінах та їхніх N-оксидах, а також температури на швидкість зазначених обмінних процесів і зіставлення їх з даними для реакцій амінолізу активованих вінілгалогенідів обґрунтовано двохстадійний механізм S_NVin -заміщення для обмінних процесів за участю вінілонієвих солей.

SUMMARY. The kinetics of the substitution oxypyridinium group arylsulphonylammonium salts tertiary amines and their N-oxides have been studied. The influence of tertiary amines and their N-oxides structure and temperature on rate of the processes has been quantitatively estimated. Based on results of kinetics these processes have been found to be proceed by two-stage mechanism S_NVin -substitution for exchange processes with participation of vinylonium salts.

1. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Журн. орган. химии. -1992. -**28**, № 10. -С. 2007—2010.
2. Кравченко В.В., Луцюк А.Ф., Попов А.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 5. -С. 54—56.
3. Кравченко В.В., Попов А.Ф. // Журн. орган. химии. -1993. -**29**, № 12. -С. 2426—2430.
4. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Там же. -1992. -**28**, № 10. -С. 2001—2006.
5. Попов А.Ф., Кравченко В.В., Костенко Л.И. и др. // Журн. орган. химии. -1986. -**22**, № 10. -С. 2135—2138.
6. Кравченко В.В., Костенко Л.И., Попов А.Ф. и др. // Там же. -1986. -**22**, № 11. -С. 2322—2326.
7. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Там же. -1992. -**24**, № 7. -С. 1480—1485.
8. Власов В.М. // Успехи химии. -2006. -**75**, № 9. -С. 851—883.
9. Rappoport Z. // Adv. Phys. Org. Chem. -1969. -**7**, № 1. -P. 1—114.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 12.11.2008