

6. Menzel E., Stossel W. Diffusion and Kinetic// Naturwiss, 1954. — В. 41. — 302 s.
 7. Benard J. Proceedings of the 14th International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, Elsevier, 1960. — P. 366.
 8. Lebedev K.A., Prisedsky V.V., Vinogradov V.M. The structure of reaction diffusion zone in high-temperature copper oxidation // Proceedings of the 12th International Students Day of Metallurgy. Ostrava: VŠB, 2005.
 9. Химическая энциклопедия / Под ред. Зефинова Н.С. и др.— М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — Т.3. — С. 598–600.

О Лебедев К.А., Приседский В.В. 2007

УДК 547.541.51: 543.878: 541.124 – 145: 542.938

Рублева Л.И., Левандовский В.Ю., Мысык Д.Д., Языков Н.А. (ДонНТУ)

СУЛЬФОХЛОРИДЫ АНИЛИДОВ СУЛЬФОКИСЛОТ С ЭКРАНИРОВАННЫМИ МЕТИЛАМИДНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: РЕАКЦИОННОСТЬ И МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИЗА

Исследован нейтральный гидролиз сульфохлоридов анилидов сульфокислот общей формулы 5-[N(XArSO₂)-NMe]-YArSO₂Cl, где X =4-Me, H, 4-Cl, 4-F, 3-NO₂, 4-NO₂; Y=2,4-Me₂; 2,6-Me₂; 2,4,6-Me₃ в среде 70% водного диоксана при 303-323 К. Обнаружено существенное ускорение реакции в присутствии 2,6- и 2,4,6-метилпроизводных. Реакция характеризуется энтропийным контролем, рабочая область температур находится выше изокинетической точки.

С целью выявления влияния структурных факторов в аренсульфонильном и амидном фрагментах молекулы на замещение у атома серы сульфогруппы исследован нейтральный гидролиз сульфохлоридов анилидов сульфокислот общей формулы 5-[N(XArSO₂)-NMe]-YArSO₂Cl, где X=4-Me, H, 4-Cl, 4-F, 3-NO₂, 4-NO₂; Y=2,4-Me₂ (серия I); 2,6-Me₂ (серия II); 2,4,6-Me₃ (серия III) в среде 70% водного диоксана (в.д.) и интервале температур 303–323К (табл. 1–3).

Таблица 1. Эффективные константы скорости $k_{эфф}^a \cdot 10^4 (с^{-1})$ и параметры активации ПС для гидролиза 5-[N(XArSO₂)-NMe]-2,4-Me₂C₆H₂SO₂Cl в 70% в.д. (серия I)

X	$k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$			ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)	ΔG_{313}^\ddagger , кДж/моль
	303	313	323			
H	0,603	1,16	2,17	49,5±3,1	186±9	108±6
4-Me	0,557	1,02	2,05	50,4±2,3	184±1	108±3
4-Cl	0,648	1,26	2,56	53,3±2,1	173±7	107±4
3-NO ₂	1,02	2,07	4,25	55,4±1,5	162±5	106±3
4-NO ₂	1,02	2,11	4,21	55,1±1,0	163±7	106±6

а) Примечание: погрешность в определении $k_{эфф}$ не превышает 3%

Во всех сериях скорость реакции возрастает при увеличении температуры и нарастании электроноакцепторных свойств заместителя X, т.е. процессу благоприятствует низкая электронная плотность у сульфонильного центра. Замещающие группы X расположены достаточно далеко от атома серы сульфогруппы, и их электронные и стерические свойства отражаются лишь в незначительной степени на скорости процесса.

Таблица 2. Эффективные константы скорости $k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$ и параметры активации ПС для гидролиза 5-[N(XArSO₂)-NMe]-2,6-Me₂-C₆H₂SO₂Cl в 70% в.д. (серия II)

X	$k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$			ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)	ΔG_{313}^\ddagger , кДж/моль
	303	313	323			
H	0,69	1,49	3,79	66,8±2,3	128±1	107±3
4-Me	0,69	1,54	3,41	62,2±0,2	143±1	107±1
4-Cl	0,79	1,80	3,59	59,0±0,5	152±1	107±1
4-F	0,79	1,71	3,82	65,1±1,3	133±4	107±3
3-NO ₂	0,76	1,63	4,01	61,4±2,3	144±5	106±4

Таблица 3. Эффективные константы скорости $k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$ и параметры активации ПС для гидролиза 5-[N(XArSO₂)-NMe]-2,4,6-Me₃-C₆H₂SO₂Cl в 70% в.д. (серия III)

X	$k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$			ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)	ΔG_{313}^\ddagger , кДж/моль
	303	313	323			
H	2,5	4,68	9,59	52,0±2,5	172±10	106±6
4-Me	2,53	5,49	10,9	56,9±3,0	155±8	105±5
4-Cl	2,40	5,02	11,2	60,0±1,5	139±10	104±5
3-NO ₂	2,24	5,04	11,3	63,0±3,8	129±11	103±7

Попытка оценить взаимосвязь структура субстрата — реакционность по уравнению Гаммета показала низкую чувствительность реакции к электронным эффектам заместителей для серии I ($\rho=0,1 \div 0,2$ [1]) и фактическое отсутствие линейной зависимости для серий II и III. При этом оценочное значение величины ρ для этих серий находится около нуля ($\approx 0,03 \div 0,07$), что может говорить о нахождении вблизи изопараметрической области (рис. 1, а, б).

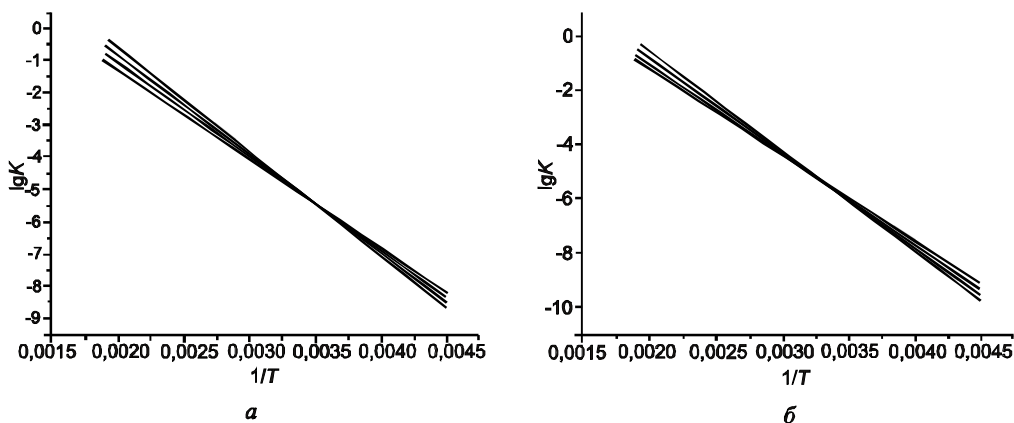


Рис. 1. Зависимость $\lg k$ от T^{-1} для серий II (а) и III (б).

Изменение положения и количества метильных групп Y в амидной части субстрата вызывает значительные колебания его реакционности. Так, если при переходе от Y=2,4-Me₂ (серия I) к Y=2,6-Me₂ (серия II) отношение k_{II}/k_I составляет 1,1÷1,7, то для субстратов III значение k_{III}/k_{II} достигает 2,7÷3,5. Селективность субстрата по заместителям Y характеризуется очень высокими значениями (табл. 4).

Из величины $\rho < 0$ следует, что реакция ингибируется акцепторными заместителями, и означает, что действие групп Y противоположно влиянию заместителей X в аренсульфонильном фрагменте молекулы. Компенсационный эффект не достигается вследствие удаленности X от реакционного центра. Накопление метильных групп вблизи сульфонильной серы и связанное с этим

ускорение реакции отмечалось ранее [2, 3] для аренсульфогалогенидов и объяснено формированием «рыхлого» переходного состояния (ПС) S_N2 -типа.

Таблица 4. Параметры корреляции по уравнению Гаммета для 5-[N(XArSO₂)-NMe]-YArSO₂Cl в 70% в.д. при варьировании Y

T, K	X	-ρ	-lg k ₀	R	S	n ^a
303	H	3,77±1,33	5,05±0,39	0,943	0,161	3
	4-Me	3,99±1,18	5,12±0,34	0,959	0,143	3
	4-Cl	3,45±0,93	4,94±0,27	0,961	0,113	3
313	H	3,66±0,95	4,72±0,27	0,968	0,114	3
	4-Me	4,38±0,82	4,92±0,23	0,983	0,099	3
	4-Cl	3,595±0,62	4,65±0,18	0,952	0,075	3
323	H	3,81±0,16	4,44±0,05	0,999	0,019	3
	4-Me	4,32±0,52	4,58±0,15	0,993	0,063	3
	4-Cl	3,35±0,54	4,41±0,15	0,979	0,065	3

Изменение ρ от температуры неоднозначно. Во всех случаях на зависимости ρ от T⁻¹ (рис. 2) наблюдается перегиб.

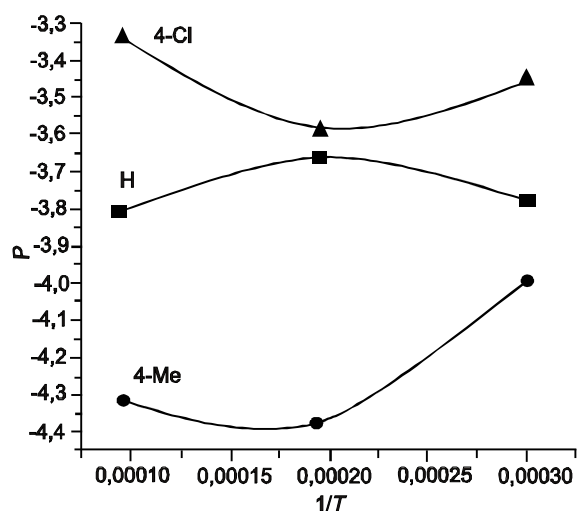


Рис. 2. Характер зависимости ρ от 1/T.

Подобный характер кривой говорит, что энтальпия активации не является доминирующим вкладом в свободную энергию активации. Действительно, структура заместителя X мало сказывается на скорости реакции, Y — повышает активационный барьер на фоне возрастания реакционности при накоплении алкильных групп в сульфохлоридной части. Это достигается за счет увеличения вклада энтропии активации ΔS^\ddagger , который для этой реакции является весьма существенным и свидетельствует о более сложной конфигурации активированного комплекса для субстратов I, возможно, более сольватированного. Изменение $-\Delta S^\ddagger$ для серии I–III (табл. 1–3) компенсирует проявление энтальпийного фактора, снижает величину ΔG^\ddagger и является возможной причиной ускорения реакции.

Данные расчета изокINETической температуры ($T_{\text{изо}}$) для серии I–III (табл. 5) показывают, что рабочая область температур находится выше (I, III) или в изокINETической зоне (II), что может объяснить форму кривой на рис. 2.

Таблица 5. Теоретическое значение $T_{\text{изо}}$ для серий I–III, полученное по методу Экснера [5] для гидролиза 5-[N(XArSO₂)-NMe]-YArSO₂Cl в 70% в.д.

Y	$T_{\text{изо}}^{\text{теор}}$, K	$T_{\text{изо}}^{\text{эксп}}$, K
2,4-Me ₂ (серия I)	292	291 [1]
2,6-Me ₂ (серия II)	318	320
2,4,6-Me ₃ (серия III)	296	-

Таким образом, при гидролизе сульфохлоридов анилидов сульфокислот наблюдается довольно редкое явление — изокINETическая температура

находится в реально достижимой области. Низкое значение $T_{\text{изо}}$ указывает на то, что ПС определяется в основном стерическими факторами, а не электронной природой заместителей X и Y. Следовательно интерпретация структурных эффектов как критерия механизма данного процесса должна учитывать наличие энтропийного контроля в ходе реакции.

Литература

1. Мысык Д.Д., Рублева Л.И., Крутько И.Н., Левандовский В.Ю. Влияние структуры N-аренсульфонильного фрагмента на реакционность сульфохлоридов анилидов сульфокислот в условиях нейтрального гидролиза // Вопросы химии и химической технологии, 2004. — № 4. — С. 39–42.
2. Рублева Л.И., Максименко Н.Н. VII. Общая математическая модель каталитического сульфонирования фенола // Журнал органической химии, 2000. — Т. 36. — Вып. 9. — С. 1338–1340.
3. Визгерт Р.В., Максименко Н.Н., Рублева Л.И. Особенности реакционной способности стерически затрудненных ароматических сульфохлоридов в реакциях нуклеофильного замещения // Укр. хим. журнал, 1993. — Т. 59. — № 11. — С. 1219–1230.
4. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. — М.: Мир, 1985. — 264 с.

© Рублева Л.И., Левандовский В.Ю., Мысык Д.Д., Языков Н.А., 2007

УДК 547.789

Рыбаченко В.И. (ДонНУЭТ), **Редько А.Н.** (ИнФОУ), **Шредер Г.** (Chemical Department of Adam Mickiewicz University, Poland), **Чотий К.Ю.** (ИнФОУ)

ИНВЕРСИОННЫЙ МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ.

1. ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗИРУЕМОЙ N-ОКСИДАМИ ПИРИДИНА РЕАКЦИИ БЕНЗОИЛХЛОРИДА И 4-НИТРОБЕНЗОАТ ИОНА В ДВУХФАЗНОЙ СРЕДЕ ВОДА-ДИХЛОРМЕТАН

Методом ИК спектроскопии исследована реакция между бензоилхлоридом и 4-нитробензоат ионом в среде вода-дихлорметан. Показано, что скорость реакции зависит от структуры катализатора $\frac{3}{4}$ N-оксида пиридина. Найдено корреляционное уравнение, связывающее наблюдаемые константы скорости с константами равновесия образования интермедиатов $\frac{3}{4}$ хлоридов 1-бензоилоксопиридиния.

Межфазный катализ (МФК) с момента открытия привлекает все большее внимание химиков органиков, как удобный, эффективный и, в ряде случаев, незаменимый синтетический метод [1]. В традиционном варианте МФК движущей силой катализа является образование ионной пары липофильного анионного реактанта с липофильным катионом (например, ионом тетраалкиламмония) и ее перенос из водной в органическую реакционную среду. Гораздо меньше изучен обратный МФК, где катионный реактант из воды переносится в органическую фазу в виде ионной пары липофильного аниона (например, алкилсульфонатного) [2]. И в том и в другом случаях МФК реакция происходит в органическом растворителе.

В последние годы [3–7] появилось несколько сообщений о наблюдении инверсионного МФК (ИМФК), т.е. когда в двухфазной системе инвертируется реакционная среда — реакция происходит в воде [3]. В частности, это