

**КІНЕТИЧНИЙ ІЗОТОПНИЙ ЕФЕКТ РОЗЧИННИКА В  
УМОВАХ НЕЙТРАЛЬНОГО ГІДРОЛІЗУ СУЛЬФОХЛОРИДІВ  
АНІЛІДІВ СУЛЬФОКИСЛОТ**

**Рубльова Л.І., Левандовський В. Ю., Язык М. О.**

*Кафедра загальної хімії,*

*Донецький національний технічний університет*

*пр. Богдана Хмельницького, 106, м. Донецьк, Україна, 83015*

*e-mail: rubl2004@list.ru*

Досліджено нейтральний гідроліз сульфохлоридів анілідів сульфокислот загальної формули 3-[N-(XArSO<sub>2</sub>)-N-Me]-2,4-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl де X=4-Me, H, 4-Cl, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub> в сумішах діоксану з H<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O) і вмістом органічного компонента 70% (об'єм) в умовах псевдопершого порядку за нуклеофілом при 313К (таблиця).

Таблиця - Кінетичний ізотопний ефект для гідролізу 3-[N-(XArSO<sub>2</sub>)-N-Me]-2,4-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl

X	k <sub>эф</sub> · 10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>		k <sub>H2O</sub> /k <sub>D2O</sub>	χ, %
	70% в.д.	70% діоксан-D <sub>2</sub> O		
H	1,155±0,047	0,775±0,013	1,49	35,7
4-Me	1,259±0,032	0,824±0,01	1,53	38,2
4-Cl	1,022±0,028	0,738±0,104	1,38	28,9
4-NO <sub>2</sub>	2,22±0,037	1,25±0,01	1,78	51,7
3-NO <sub>2</sub>	1,781±0,014	1,07±0,02	1,66	45,5

Для всіх названих субстратів швидкість процесу зменшується при переході від H<sub>2</sub>O до D<sub>2</sub>O. Відзначено, що чітка закономірність у зміні співвідношення k<sub>H2O</sub>/k<sub>D2O</sub> не простежується. Найбільший КІЕ спостерігається для нітрозаміщених субстратів, які демонструють відхилення від залежності в координатах рівняння Гаммета для 70% суміші діоксан-D<sub>2</sub>O. Характерним є те, що для всіх сульфохлоридів анілідів сульфокислот k<sub>H2O</sub>/k<sub>D2O</sub> близькі до відповідних величин для алкілгалогенідів, алкілсульфонатів (1.1-1.6), що, імовірно, свідчить про єдність механізму заміщення в цих серіях. Звертає на себе увагу той факт, що при зменшенні реакційності систем при переході до середовища, що вміщує D<sub>2</sub>O, параметр чутливості до електронних ефектів замісників знижується від 0.33 (діоксан-H<sub>2</sub>O) до 0.11 (діоксан-D<sub>2</sub>O), що не відповідає принципу реакційність-селективність і є загальною рисою утруднених сульфонільних систем. Оцінка ступеня утворення зв'язку S...O у перехідному стані (χ) наведена у таблиці.

Тобто, не зважаючи на деякі кінетичні особливості, механізм заміщення залишається бімолекулярним за S<sub>N</sub>2 типом. Відмінність обумовлена, на нашу думку, особливостями структури перехідного стану, яка може не відповідати класичній тригонально-біпірамідальній.