

УДК 547.541.51:543. 878:541.124-145:542.938

КІНЕТИЧНИЙ ІЗОТОПНИЙ ЕФЕКТ РОЗЧИННИКА В УМОВАХ НЕЙТРАЛЬНОГО ГІДРОЛІЗУ 3-(N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-N-МЕТИЛАМІНО)- 2,4-ДИМЕТИЛБЕНЗЕНСУЛЬФОНІЛ ХЛОРИДІВ

Л. Рубльова, В. Левандовський, М. Язык

Донецький національний технічний університет,
пр. Б. Хмельницького, 106, 83015 Донецьк, Україна
e-mail: rubl2004@list.ru

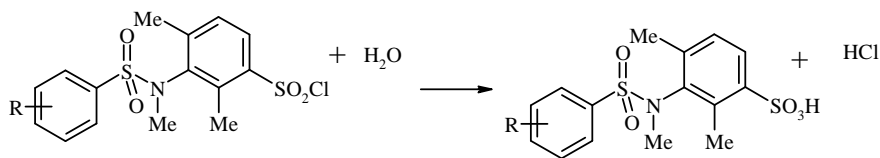
Досліджено нейтральний гідроліз сульфохлоридів анілідів сульфокислот з екранованими сульфоніламідними замісниками в сумішах діоксану з H_2O (D_2O) і вмістом органічного компонента 70 % (об'єм) за умов псевдопершого порядку за нуклеофілом при 313 К. Механізм гідролізу субстрату відповідає бімолекулярному S_N2 . Стерично утруднені сульфонільні системи мають реально досяжні низькі значення ізокінетичної температури.

Ключові слова: кінетичний ізотопний ефект, гідроліз, сульфохлориди, сульфаміди, ізокінетична температура, ентропійний контроль.

Раніше [1–3] виявлено “позитивні” відхилення в реакційності стерично утруднених аренсульфохлоридів за умов нуклеофільної атаки на атом сульфуру сульфонільної групи. З'ясовано, що прискорення реакції сольволізу не пов'язане зі зміною механізму процесу [2] і реєструється тільки за наявності метильних груп поблизу реакційного центру. Такий ефект не можна пояснити лише електронними ефектами. Природа прояву стеричних чинників у цьому випадку також неясна.

Для вивчення впливу структурних ефектів в амідному і сульфохлоридному фрагментах молекули ми вивчали нейтральний гідроліз сульфохлоридів анілідів сульфокислот з екранованими сульфоніламідними замісниками.

Досліджено нейтральний гідроліз сульфохлоридів анілідів сульфокислот загальної формули 3-[N-(XArSO₂)-N-Me]-2,4-Me₂-C₆H₂SO₂Cl де X = 4-Me, H, 4-Cl, 3-NO₂, 4-NO₂ у сумішах діоксану з H_2O (D_2O) і вмістом органічного компонента 70 % (об'єм) за умов псевдопершого порядку за нуклеофілом при 313 К (див. таблицю).



Кінетичний ізотопний ефект для гідролізу 3-[N-(XArSO₂)-N-Me]-2,4-Me₂-C₆H₂SO₂Cl

X	$k_{\text{эф}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$		$k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$	$\chi, \%$
	70 % в.д.	70 % діоксан-D ₂ 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 ₂	2,22±0,037	1,25±0,01	1,78	51,7
3-NO ₂	1,781±0,014	1,07±0,02	1,66	45,5

Для всіх названих субстратів швидкість процесу зменшується в разі переходу від H₂O до D₂O. Зазначено, що чітка закономірність у зміні співвідношення $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ не простежується. Найбільший кінетичний ізотопний ефект (КІЕ) спостерігають для нітрозаміщених субстратів, які демонструють відхилення від залежності в координатах рівняння Гамета для 70 % суміші діоксан-D₂O. Характерним є те, що для всіх сульфохлоридів анілідів сульфокислот $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ близькі до відповідних значень для алкілгалогенідів, алкілсульфонатів (1,1–1,6), що, імовірно, свідчить про однотипність механізму заміщення в цих серіях. Привертає увагу той факт, що зі зменшенням реакційності систем у разі переходу до середовища, що вміщує D₂O, параметр чутливості до електронних ефектів замісників знижується від 0,33 (діоксан-H₂O) до 0,11 (діоксан-D₂O), що не відповідає принципу реакційність-селективність і є загальною рисою стерично утруднених сульфонільних систем. Оцінка ступеня утворення зв'язку S...O у перехідному стані (χ) наведена в таблиці.

Тобто, незважаючи на деякі кінетичні особливості, механізм заміщення є бімолекулярним за S_N2 типом. Відмінність зумовлена, на нашу думку, особливостями структури перехідного стану, яка може не відповідати класичній тригонально-біпірамідальній.

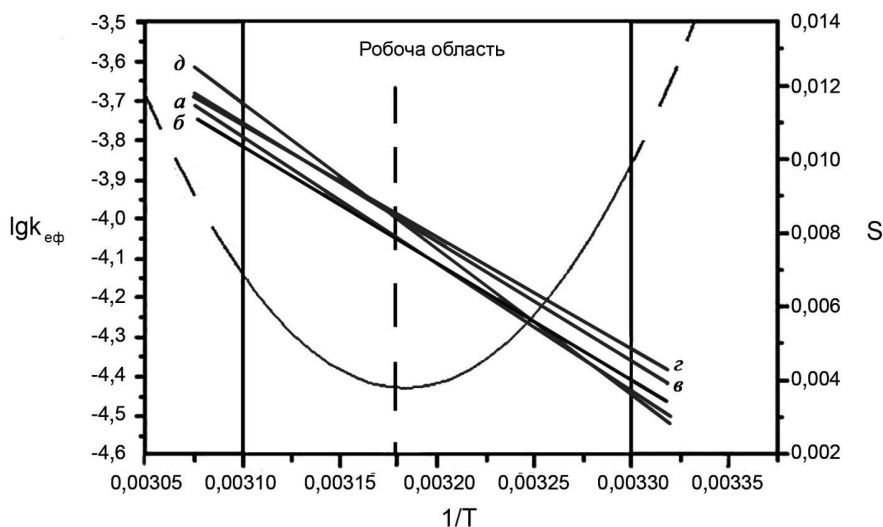
Правомірність такого підходу з дотриманням відповідних критеріїв механізму реакції доведена в [4]. Тобто розбіжність і неоднозначність кінетичних даних у наборах сульфохлоридів анілідів сульфокислот можуть бути пов'язані з особливостями "упакування" перехідного стану (ПС) S_N2 типу, про що свідчать значення активаційних параметрів.

Дані розрахунку ізокінетичної температури $T_{\text{ізо}}$ за методом Екснера [4] засвідчують, що робочий інтервал температур є в ізокінетичній зоні. Розрахунок $T_{\text{ізо}}$ показаний на рисунку. Значення $T_{\text{ізо}}$ перевірено експериментальним шляхом (291 К) і практично збігається з теоретичним (292 К).

Під час гідролізу сульфохлоридів анілідів сульфокислот простежується досить рідкісне явище – ізокінетична температура є в реально досяжному інтервалі. Цим пояснюють неоднозначність кінетичних даних і значень параметрів активації ПС.

Звичайно, пояснення структурних особливостей ПС повинне бути різним за температур вище і нижче $T_{\text{ізо}}$. За нижчих температур переважають електронні взаємодії в ПС, за вищих – кінетичні закономірності визначені головно стеричними ефектами в перехідному стані.

Отже, гідроліз сполук 3-[N-(XArSO₂)-N-Me]-2,4-Me₂-C₆H₂SO₂Cl відбувається за бімолекулярним S_N2-механізмом.



Розрахунок T_{130} за методом Екснера: $a - X = H$; $б - X = 4-Me$;
 $в - X = 3-NO_2$; $г - X = 3-NO_2$; $д - X = Cl$

Стерично утруднені сульфонільні системи мають реально досяжні низькі значення T_{130} , і інтерпретація структурних чинників замісників як критерію механізму процесу повинна враховувати наявність ентропійного контролю в ході реакції.

Природу впливу донорних груп в *орто*-положеннях в утруднених системах не можна пояснити електронними чинниками, а треба розглядати комплекс стеричних взаємодій у ПС.

1. Рублева Л.И., Мысык Д.Д., Левандовский В.Ю., Языков Н.А. Влияние эффектов структуры субстрата в условиях нейтрального гидролиза сульфохлоридов анилидов сульфокислот с экранированными сульфониламидными заместителями // Молодежь в науке–2009: прил. к журн. “Весті Національної академії наук Білорусі”, Ч. 1. Серія хімічних наук. Минск: Беларус. навука, 2010. С. 67–71.
2. Рублева Л.И., Левандовский В.Ю., Мысык Д.Д., Языков Н.А. Сульфохлориды анилидов сульфокислот с экранированными метиламидными заместителями: реакционная способность и механизм гидролиза // Наук. праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. 2007. Вип. 119 (9). С. 69–72.
3. Рублева Л.И., Левандовский В.Ю., Мысык Д.Д., Языков Н.А. Влияние структурных эффектов на гидролиз затрудненных сульфохлоридов анилидов сульфокислот // XXII Укр. конф. з орган. хімії: Тези доп. Ужгород: ВАТ «Патент». 2010. С. 315.
4. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. М.: Мир, 1985.

**KINETIC SOLVENT ISOTOPE EFFECT BY THE NEUTRAL HYDROLYSIS
OF 3-(N-ARYLSULFONYL-N-METHYLAMINO)-
2,4-DIMETHYLBENZENESULFONYL CHLORIDE**

L. Rubleva, V. Lewandowskiy, N. Yazikov

*Donetsk National Technical University,
B. Khmel'nitskogo Av., 106, Donetsk, Ukraine, 83015,
e-mail: rubl2004@list.ru*

The neutral hydrolysis of sulfochlorides of sulfonanilides with screened sulfonilamid substituents was studied in mixtures of dioxane-H₂O (D₂O) with content of the organic component of 70 % (volume) in the conditions of a pseudo-first order by nucleophile at 313 K. The mechanism of the substrate hydrolysis corresponds to the bimolecular S_N2-type. Sterically hindered sulfonyl systems have really achievable low values of isokinetic temperature.

Key words: kinetic isotope effect, hydrolysis, sulfochlorides, sulphonamides, isokinetic temperature, entropy control.

**КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ В УСЛОВИЯХ
НЕЙТРАЛЬНОГО ГИДРОЛИЗА 3-(N-АРИЛСУЛЬФОНИЛ-
N-МЕТИЛАМИНО)-2,4-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛ ХЛОРИДОВ**

Л. Рублёва, В. Левандовский, Н. Язык

*Донецкий национальный технический университет,
пр. Б. Хмельницкого, 106, 83015 Донецк, Украина,
e-mail: rubl2004@list.ru*

Изучено нейтральный гидролиз сульфохлоридов анилидов сульфокислот с экранированными сульфонамидными заместителями в смесях диоксана с H₂O (D₂O) и содержанием органического компонента 70 % (объем) в условиях псевдопервого порядка по нуклеофилу при 313 К. Механизм гидролиза субстрата соответствует бимолекулярному S_N2. Стерически затрудненные сульфонильные системы имеют реально достижимые низкие значения изокINETической температуры.

Ключевые слова: кинетический изотопный эффект, гидролиз, сульфохлориды, сульфамиды, изокINETическая температура, энтропийный контроль.

Стаття надійшла до редколегії 31.05.2011

Прийнята до друку 21.12.2011