

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

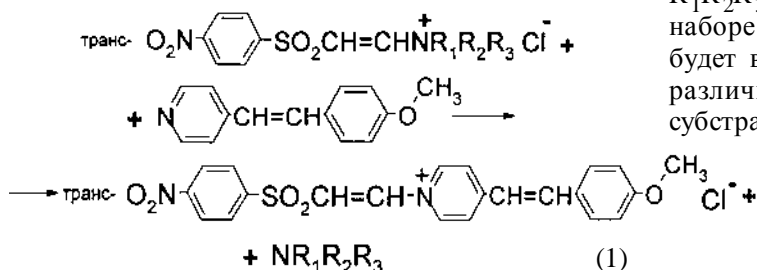
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТРИАЛКИЛАММОНИЕВЫХ ГРУПП НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ НЕСИММЕТРИЧНОГО ФРАГМЕНТАРНОГО ОБМЕНА В ВИНИЛОНИЕВЫХ СОЛЯХ

Изучено влияние структуры уходящих триалкиламмониевых групп в арилсульфонилвинилтриалкиламмониевых солях на скорость их реакций с 4-4-[(метокси)стирил]пиридином в ацетонитриле при 25 °С. Найдено, что скорость процесса несимметричного фрагментарного обмена закономерно уменьшается с увеличением степени экранирования реакционного центра — винильного β-углеродного атома — объемными алкильными заместителями в уходящей группе. Сделан вывод о реализации двухстадийного механизма S_NVin -замещения в изученных реакциях с лимитирующей скоростью стадией нуклеофильной атаки амином на винильный β-углеродный атом.

В отличие от обстоятельно изученных межмолекулярных обменных реакций переноса ацильных групп с катионов солей ациламмония на молекулы органических оснований [1, 2], аналогичные процессы переноса винильной группы в винилониевых солях исследованы в значительно меньшей степени [3]. Так, в литературе практически отсутствуют как количественные данные по реакционной способности триалкилвиниламмониевых солей в реакциях с пиридиновыми основаниями, так и сведения о механизмах этих процессов.

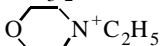
В продолжение работ по исследованию механизма реакций межмолекулярного переноса винильных групп с катионов триалкиламмониевых солей на молекулы органических оснований [3] представляло интерес оценить влияние структуры уходящих триалкиламмониевых групп в четвертичных виниламмониевых солях на скорость их реакций с пиридиновыми основаниями.

С указанной целью в этой работе исследована кинетика реакций транс-β-(4-нитрофенилсульфонил)винилтриалкиламмоний хлоридов с 4-[(4-метокси)стирил]пиридином в ацетонитриле при 25 °С:



Полученные константы скорости второго порядка (первого по каждому из реагентов) для исследованных реакций (таблица) свидетельствуют о том, что введение в уходящую группу

Константы скорости реакций транс-β-(4-нитрофенилсульфонил)винилтриалкиламмоний хлоридов (4-NO₂C₆H₄SO₂CH=CHN⁺R₁R₂R₃Cl) с 4-[(4-метокси)стирил]пиридином (ацетонитрил, 25 °С)

N ⁺ R ₁ R ₂ R ₃	k · 10 ⁴ , л/(моль · с)	E _N [4]
(CH ₃) ₃ N ⁺	233 ± 18	-1.54
(CH ₃) ₂ N ⁺ C ₂ H ₅	76 ± 13	-2.1
(CH ₃) ₂ N ⁺ CH ₂ Ph	74 ± 9	-2.2
(CH ₃) ₂ N ⁺ CH(CH ₃) ₂	19.6 ± 2.2	-2.9
 N ⁺ C ₂ H ₅	10.6 ± 1.2	-3.5
(C ₂ H ₅) ₃ N ⁺	9.76 ± 1.12	-3.8
(C ₃ H ₇) ₃ N ⁺	6.46 ± 0.64	-4.1
(C ₄ H ₉) ₃ N ⁺	4.90 ± 0.31	-4.5

N⁺R₁R₂R₃ объемных алкильных заместителей существенно замедляет скорость процесса. На основании близости значений Σσ* [5], характеризующих индукционное влияние алкильных заместителей у атома азота в аммониевой группе R₁R₂R₃N⁺, можно предположить, что в данном наборе уходящих групп индукционный эффект будет влиять на их активность незначительно и различия в реакционной способности указанных субстратов будут обусловлены в первую очередь разной стерической доступностью реакционного центра — винильного β-углеродного атома.

Действительно, константы скорости процесса закономерно уменьшаются с увеличением величин E_N, количественно характеризующих пространственное экранирование триалкиламмониевой группировкой реакционного центра.

Для количественной оценки этого экранирования триалкиламмониевыми группами можно воспользоваться уравнением:

$$\lg k = \lg k_0 + \delta E_N. \quad (2)$$

Полученные статистические характеристики (уравнение (3)) свидетельствуют, что действительно активность исследованных солей определяется только пространственным влиянием соответствующей аммониевой группировки:

$$\lg k = -(0.91 \pm 0.13) + (0.56 \pm 0.04)E_N, \quad (3)$$

$$s=0.11; r=0.985; n=8.$$

Закономерное уменьшение константы скорости с увеличением степени экранирования реакционного центра свидетельствует в пользу стадийного протекания реакций переноса винильных групп с катионов триалкилвиниламмониевых солей на молекулы пиридиниевого основания с лимитирующей скоростью стадией нуклеофильной атаки амином на винильный β -углеродный атом. В случае, если бы скорость процесса определялась отрывом уходящей группы, характер изменения реакционной способности в исследованном ряду четвертичных триалкилвиниламмониевых солей был бы противоположен экспериментально наблюдаемому, поскольку нуклеофугность уходящей триалкиламмониевой группы $N^+R_1R_2R_3$, а следовательно, и скорость реакции в этом случае должна была бы возрастать симбатно с увеличением степени разветвленности алкильных радикалов R_1, R_2, R_3 [6].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о протекании реакций несимметричного фрагментарного обмена в винилониевых солях с участием пиридиниевых оснований по двухстадийному механизму S_NVin -замещения с лимитирующей скоростью стадией присоединения нуклеофила к β -углеродному атому винильной системы.

Скорость исследуемых реакций определяли спектрофотометрическим методом, используя различие в спектрах поглощения исходного вещества и продуктов реакции. Использованный в работе ацетонитрил и амины очищали обычными способами [7]. Четвертичные триалкилвиниламмониевые соли были получены по методике, описанной ранее [8]. 4-[(4-Метокси)-стирил]пиридин синтезировали по описанной в литературе методике [9]. ПРМ-спектры сняты на спектрометре Gemini-200. Внутренний стандарт — ГМДС.

*Транс- β -(*n*-нитрофенилсульфонил)винил-4-[(4-*

метокси)стирил]пиридиний хлорид. К раствору 1.5 г *транс- β -(*n*-нитрофенилсульфонил)винилхлорида* в 20 мл ацетонитрила прибавляли раствор 13 г 4-[(4-метокси)стирил]пиридина в 15 мл ацетонитрила. Выпавший красный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 1.9 г (74.3 %), $T_{пл}$ 210—212 °С.

Найдено, %: С 62.05; Н 4.32; S 7.51; N 6.52. Вычислено, %: С 62.41; Н 4.49; S 7.57; N 6.62.

Спектр ПМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.) 9.22–9.18 д (2H, Ph), 8.55–8.51 д (2H, Ph), 8.43–8.36 д (2H, CH=CH, $J = 14$ Гц), 8.30–8.26 д (2H, Ph), 8.26–8.22 д (2H, Ph), 7.80–7.76 д (2H, Ph), 7.51–7.43 д (2H, CH=CH, $J = 16$ Гц), 7.12–7.08 д (2H, Ph), 3.81 с (3H, MeO).

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив структури відхідних триалкіламонієвих груп в арилсульфонілвінілтриалкіламонієвих солях на швидкість їх реакцій з 4-[4-(метокси)-стирил]піридином в ацетонітрилі при 25 °С. Знайдено, що швидкість процесу несиметричного фрагментарного обміну закономірно зменшується зі збільшенням ступеня екранування реакційного центру — вінільного β -вуглецевого атома — об'ємними алкільними замісниками у відхідній групі. Зроблено висновок про реалізацію двостадійного механізму S_NVin -заміщення у вивчених реакціях зі стадією, що лімітує швидкість нуклеофільної атаки аміном на вінільний β -вуглецевий атом.

SUMMARY. The influence of trialkylammonium leaving groups structure in the arylsulphonylvinyltrialkylammonium salts upon their rate of their reactions with 4-[4-(methoxy)styrene]pyridine in acetonitrile at 25 °C has been studied. The rate of the process of asymmetrical fragmentary exchange has been normally found to decrease with the increasing of degree of the reaction center shading — vinyl β -carbon — bulky alkyl substituent in leaving group. Realization of two-stage mechanism S_NVin -substitution in the reactions has been concluded, and nucleophilic attack of amine on vinylic β -carbon as a limiting stage.

1. Шредер Г., Рыбаченко В.И., Чотий К.Ю. и др. // Журн. общ. химии. -2003. -73, № 3. -С. 486—493.
2. Рыбаченко В.И., Шредер Г., Чотий К.Ю. и др. // Там же. -1998. -68, № 1. -С. 120—125.
3. Кравченко В.В., Котенко А.А., Попов А.Ф. // Журн. орган. химии. -1992. -28, № 10. -С. 2007—2010.
4. Богатков С.В., Белова Н.А., Медведь С.С. // Реакц. способн. орган. соединений. -1975. -12, № 1 (43). -С. 267—273.
5. Литвиненко Л.М., Попов А.Ф., Гельбина Ж.П. // Докл. АН СССР. -1972. -203, № 2. -С. 343—346.
6. Попов А.Ф., Кравченко В.В., Костенко Л.И. и др. // Журн. орган. химии. -1986. -22, № 10. -С. 2135—2138.
7. Свойства органических соединений: Справочник / Под ред. А.А. Потехина. -Л.: Химия, 1984.