

УДК 542.952.1:547.379.53:541.127

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

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АМИНОВ НА СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ ИХ РЕАКЦИЙ С ДИХЛОРИДОМ *транс*-1,2-ДИ(ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ)-1,2-ДИ(4-*N,N*-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИНИЙ)ЭТЕНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Постадийно изучена кинетика взаимодействия *транс*-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(4-*N,N*-диметиламинопиридиний)этена с первичными и вторичными алифатическими аминами в ацетонитриле при 25 °С. На основании полученных данных сделан вывод о протекании исследуемых процессов по стадийному механизму нуклеофильного замещения с образованием на первой стадии заряженного интермедиата, последующее превращение которого в конечные продукты в зависимости от природы амина может происходить как некаталитически, так и при каталитическом действии второй молекулой амина. Проведена количественная оценка влияния структуры аминов на скорость исследуемых процессов.

Реакции аминолита *транс*-1,2-ди(органилсульфонил)-1,2-дихлорэтен (I) представляют значительный практический интерес, поскольку образующиеся аминovinильные соединения проявляют фунгицидную активность [1].

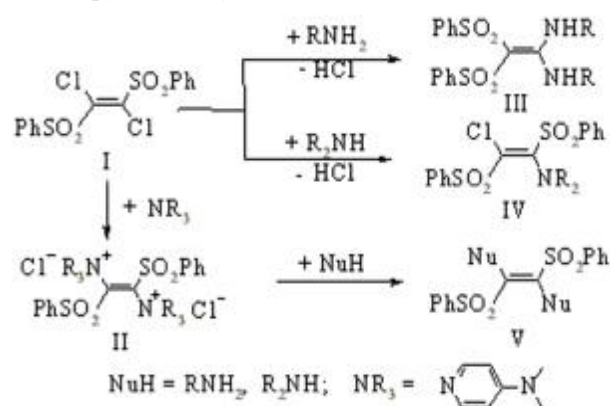


Схема 1.

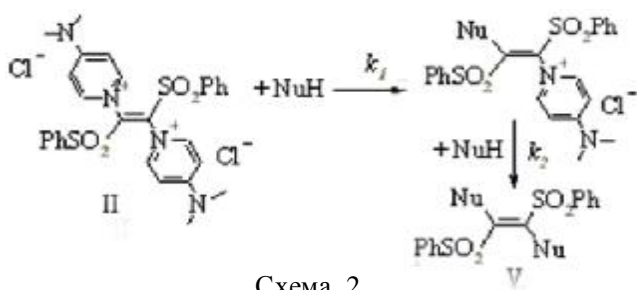
Ранее [1, 2] было показано, что прямой аминолит *транс*-1,2-ди(органилсульфонил)-1,2-дихлорэтен первичными и вторичными аминами вследствие их склонности к конкурентной фрагментации по двойной связи и наличия межмолекулярной перегруппировки в случае первичных аминов приводит с невысокими выходами к конечным продуктам (III и IV) разного строения. В то же время, как нами было установлено [3], при проведении этой реакции в условиях нуклеофильного катализа через промежуточные винил-аммониевые соли — хлориды *транс*-1,2-ди(орга-

нилсульфонил)-1,2-ди(4-*N,N*-диметиламинопиридиний)этена (II) как с первичными, так и с вторичными аминами с высоким выходом образуются только α,β -диаминovinильные производные (V) (см.схему 1).

В настоящей работе поставлена задача количественно оценить влияние структуры аминов на их нуклеофильную реакционную способность в реакциях аминолита специально выделенной промежуточной соли — дихлорида *транс*-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-(4-*N,N*-диметиламинопиридиний)этена (II) — соединения, содержащего две активирующие и две уходящие группы, и установить закономерности и механизм их протекания.

Изучение кинетики реакций аминолита дихлорида *транс*-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(4-*N,N*-диметиламинопиридиний)этена первичными и вторичными алкиламинами в ацетонитриле (схема 2) указывает на то, что суммарный процесс представляет собой систему двух последовательных реакций, где заметное замещение второй уходящей группы происходит лишь после полного замещения первой, то есть $k_1 \gg k_2$, поскольку константы скорости k_2 сохраняют хорошее постоянство при степени конверсии субстрата (II) 0.2—90 % (ср. с [4]).

И действительно, отношения k_1/k_2 для реакций соли (II) с морфолином и *n*-бутиламином очень высоки — 22867 и 162600 соответственно (константы скорости процесса монозамещения k_1 равны (7.08 ± 0.11) для морфолина и (281 ± 7) л·моль⁻¹·с⁻¹ для *n*-бутиламина, значения k_2 приведены в таблице).



Полученный результат хорошо согласуется с данными об активности α,β -дигалогенвинилсульфонов в реакциях с нейтральными (амины) и заряженными (тиофенолят-ионы) нуклеофилами: в первом случае замещается только атом галогена в β -положении к активирующей группе [5], во втором — происходит замещение и α -атома галогена, однако его подвижность намного ниже, чем β -атома галогена ($k_1/k_2 \sim 1 \cdot 10^3$ [6]).

Наблюдаемые существенные различия на 4–5 порядков в скорости замещения первой (k_1) и второй (k_2) уходящих 4-N,N-диметиламинопиридиниевых групп обусловлены появлением в молекуле промежуточного соединения вместо мощного электроноакцептора пиридиниевой группы донорной аминогруппы, приводящей к снижению активности субстрата по отношению к нуклеофилу вследствие индукционного и резонансного ее взаимодействия с реакционным центром.

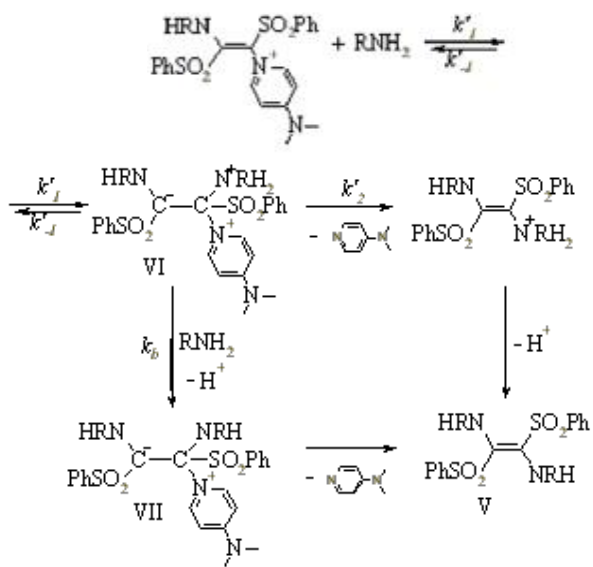
При изучении кинетических закономерностей

Константы скорости реакций дихлорида *транс*-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-(4-N,N-диметиламинопиридиний) этена с аминами в ацетонитриле при 25 °С

Нуклеофил	$k_2 \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$k_b \cdot 10^3$, л ² ·моль ⁻² ·с ⁻¹
<i>n</i> -Бутиламин	2.74 ± 0.07	12.7 ± 0.8
Аллиламин	1.12 ± 0.08	9.41 ± 0.90
Циклогексиламин	0.84 ± 0.031	5.94 ± 0.41
<i>трет</i> -Октиламин	0.237 ± 0.012	0.803 ± 0.028
Пиперидин	13.8 ± 0.7	
Гексаметиленмин	5.48 ± 0.13	
Метилпропиламин	3.35 ± 0.08	
Диэтиламин	0.877 ± 0.031	
Дибутиламин	0.811 ± 0.067	
Морфолин	0.455 ± 0.058	
Диизобутиламин	0.342 ± 0.021	
Диизопропиламин	0.0578 ± 0.0093	

процесса дизаменции (стадия k_2 , схема 2) было установлено, что в случае реакций вторичных аминов скорость процесса описывается обычным уравнением второго порядка (первый порядок по каждому из реагентов). Для реакций первичных аминов наряду с указанным бимолекулярным процессом имеет место поток, катализируемый второй молекулой амина (спонтанный катализ, см. величины k_2 и k_b в таблице). Следует учесть, что в полярных средах, таких, как ацетонитрил, четвертичные виниламмониевые соли практически полностью диссоциированы на ионы [7] и, следовательно, приведенные в таблице константы скорости характеризуют реакционную способность свободных катионов.

На наш взгляд, катализ второй молекулой амина в данном случае, так же, как и проявление основного катализа в реакциях четвертичных триалкилвиниламмониевых солей с алкиламинами в ацетонитриле [8], свидетельствует о протекании аминолиза винилпиридиниевых солей по стадийному механизму:



В соответствии с этой схемой в первой равновесной стадии при нуклеофильной атаке амина на β -углеродный атом субстрата образуется заряженный интермедиат (VI). Конечный продукт замещения (V) получается двумя конкурирующими путями: некаталитическим отщеплением уходящей группы от VI (стадия k_2) и катализируемым второй молекулой амина процессом депротонирования аммонийной группы N^+RH_2 (стадия k_b), ведущим к форме VII, которая затем быстро отщепляет уходящую группу. При этом наблюдаемые

кинетические закономерности накопления продукта V должны определяться соотношением констант скорости образования интермедиата VI (k'_1) и распада его на исходные (k'_{-1}) и конечные (k'_2 и k_b) продукты реакции. Выражение для наблюдаемой константы скорости второго порядка (k_H) будет иметь вид:

$$k_H = \frac{k'_1(k'_2 + k_b[\text{RNH}_2])}{k'_{-1} + k'_2 + k_b[\text{RNH}_2]} \quad (4)$$

В случае, когда скорость распада интермедиата VI на исходные соединения значительно превышает скорость его превращения в продукт реакции [$k'_{-1} \gg (k'_2 + k_b[\text{RNH}_2])$], должна соблюдаться линейная зависимость k_H от концентрации амина с коэффициентом пропорциональности $k'_1 k_b / k'_{-1}$. Эта ситуация реализуется для реакций аминолита исходного субстрата первичными аминами.

Если же скорость превращения интермедиата VI в конечные продукты будет больше скорости его превращения в исходные реагенты [$k'_{-1} \ll (k'_2 + k_b[\text{RNH}_2])$], то нуклеофильная атака будет скоростьюопределяющей и тогда $k_H = k'_1$. Последняя ситуация характерна для всех реакций со вторичными аминами, более основными, чем первичные.

Сопоставление величин k_2 (см. таблицу) показывает, что структура амина существенно влияет на его нуклеофильную реакционную способность в рассматриваемом процессе. В ряду изученных аминов различия в реакционной способности достигают более двух порядков. Здесь важное значение имеют как электронный эффект углеводородного радикала, так и его пространственное строение. Для количественной оценки влияния пространственной и электронной структуры алифатических аминов на их нуклеофильную реакционную способность в процессах $S_N\text{Vin}$ -замещения применимо уравнение (5) [9]:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N, \quad (5)$$

где $\Sigma \sigma^*$ характеризует индукционное влияние заместителей у атома азота; E_N — стерический эффект всего амина; ρ^* и δ — чувствительность реакционной серии к соответствующему влиянию.

При расчете параметров уравнения (5) с использованием данных таблицы, получено выражение:

$$\begin{aligned} \lg k_2 = & -(0.90 \pm 0.12) - (1.59 \pm 0.12) \Sigma \sigma^* + \\ & + (0.84 \pm 0.04) E_N, \quad (6) \\ S = & 0.106, \quad R = 0.989, \quad N = 12. \end{aligned}$$

Статистические показатели уравнения (6) свидетельствуют о его достаточно высокой надежности. Значительно более низкие абсолютные значения параметров чувствительности данной реакции к индукционному ($\rho^* = -1.59$) и стерическому эффекту амина ($\delta = 0.84$), чем для исследованной нами ранее реакции алифатических аминов с *транс*-1,2-ди(этилсульфонил)-1,2-дихлорэтаном в тех же условиях ($\rho^* = -2.08$, $\delta = 1.35$ [9]), позволяют заключить, что переходное состояние реакций аминолита промежуточных винилпиридиновых солей II является более “рыхлым”, чем для реакций аминолита дигалогенвинильных соединений I (см. схему 1). Кроме того, тот факт, что реакционная способность первичных и вторичных аминов хорошо описывается одной корреляционной зависимостью (уравнение (6)), убедительно свидетельствует о едином механизме реакций образования диаминовинильных производных при аминолите *транс*-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(4-N, N-диметиламинопиридиний)этена первичными и вторичными аминами.

Кинетические измерения проводили с использованием спектрофотометрического метода на спектрофотометре СФ-26 [10] и на установке остановленной струи Applied Photophysics с блоком термостатирования (± 0.1 °C) [11]. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на приборе Gemini-200 в растворе ДМСО- d_6 , внутренний стандарт — ТМС. Использованные в работе ацетонитрил и амины очищали по стандартным методикам. Их физико-химические характеристики соответствуют литературным данным.

Дихлорид транс-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(4-N,N-диметиламинопиридиний)этена. К 0.35 г ДМАП, растворенного в 10 мл смеси ацетонитрил—бензол (1:1), при температуре 45 °C и интенсивном перемешивании прикапывали раствор 0.15 г *транс*-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(хлор)этена в 5 мл ацетонитрила. Раствор перемешивали в течение 0.5 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли ацетонитрилом и высушили. Выход 0.2 г (84 %). Т. пл. 247—249 °C. Спектр ЯМР ^1H в ДМСО- d_6 (δ , м.д.): 3.35 с (12 H, N(CH $_3$) $_2$), 7.63–7.67 д (4 H, Ph), 8.25 м (2 H, Ph), 9.21–9.25 д (4 H, Ph), 9.35 м (4 H, Ph), 9.96–9.98 д (4 H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C в ДМСО- d_6 (δ_{C} , м.д.): 146.60 (C=C).

РЕЗЮМЕ. Постадійно вивчено кінетику взаємодії *транс*-1,2-ди(фенілсульфоніл)-1,2-ди(4-N,N-диметил-амінопіридиній)етена з первинними і вторинними алі-

фатичними амінами в ацетонітрилі при 25 °С. На підставі отриманих даних зроблено висновок про протікання досліджуваних процесів по стадійному механізму нуклеофільного заміщення з утворенням на першій стадії зарядженого інтермедіата, наступне перетворення якого в кінцеві продукти, залежно від природи аміну, може відбуватися як некаталітично, так і при каталітичній дії іншою молекулою аміну. Проведено кількісну оцінку впливу структури амінів на швидкість досліджуваних процесів.

SUMMARY. The kinetics of the interaction *trans*-1,2-di(phenylsulfonyl)-1,2-di(4-N,N-dimethylaminopyridine)etens with primary and secondary aliphatic amines in acetonitrile under 25 °C have been studied. Based on results of kinetics these processes have been found to be proceed by mechanism of step-by-step nucleophilic catalysis with formation on the first stage charged intermediate, the following conversion which in final products depending on natures amine can occur both not catalysis, and under catalytic action by second molecule amine. The influence of amines structure on rate of the processes has been quantitatively estimated.

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

1. Донцова Н.Е. Автореф.дисс. ... канд. хим. наук. -Москва, 1988.
2. Донцова Н. Е., Петухова Н. П., Прилежаева Е. Н., Богданов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. -1988. -№ 5. -С. 1104—1110.
3. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Луцок А.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 11. -С. 140—144.
4. Шаинян Б.А., Мирскова А.Н. // Журн. орган. химии. -1980. -**16**, № 9. -С. 1797—1802.
5. Leandri G., Modena G., Montanari F. // Boll. sci. Fac. chim. ind. Bologna. -1954. -№ 12. -Р. 170.
6. Шаинян Б.А., Мирскова А.Н., Бенский Б.К. // Журн. орган. химии. -1986. -**22**, № 9. -С. 1923—1932.
7. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Там же. -1988. -**24**, № 7. -С. 1480—1485.
8. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Журн. орган. химии. -1990. -**26**, № 3. -С. 631—634.
9. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Донцова Н.Е. и др. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 12. -С. 104—106.
10. Попов А.Ф., Кравченко В.В., Костенко Л.И. и др. // Журн. орган. химии. -1986. -**22**, № 10. -С. 2135—2138.
11. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Луцок А.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 2. -С. 107—110.

Поступила 25.09.2007