

заміснених гідразину і гідразидів карбонових кислот. Встановлено, що реакція проходить як нуклеофільне заміщення галогену  $N,N'$ -динуклеофілом з наступною гетероциклізацією вихідного піримідину в похідні піроло[4,3-*d*]піримідину та піридазино[4,5-*d*]піримідину.

1. Barrow J.C., Nantermet P.G., Selnick H.G. et al. // J. Med. Chem. -2000. -**43**, -P. 2703—2718.
2. Dallinger D., Kappe C.O. // Nature Protocols. -2007.- № 2. -P. 317—321.
3. Kappe C.O., Fabian W.M.F., Semon M.A. // Tetrahedron. -1997. -**53**. -P. 2803—2816.

4. Patil A.D., Kumar N.V., Kokke W.C. et al. // J. Org. Chem. -1995. -**60**. -P. 1182—1188.
5. George T., Tahilramani R., Mehta D.V. // Synthesis. -1975. -P. 405—407.
6. Perez R., Beryozkina T., Zbruyev O.I. et al. // J. Comb. Chem. -2002. -№ 4. -P. 501—510.
7. Fedorchuk M.I., Onyschenko S.O., Lebedyeva I.O., Povstyanoy V.M. // Tavr. Nauk. Vistn. -2009. -**63**. -P. 37—42.
8. Khromov-Borisov N.V., Savchenko A.M. // Zh. Obshch. Khim. -1952. -**22**. -P. 1680—1692.
9. Chiba T., Sato H., Kato T. // Heterocycles. -1984. -**22**. -P. 493—496.

Kherson National Technical University  
Spoluka Chemical Company, Kiev  
Ukrainian State University of Chemical Engineering, Dnepropetrovsk  
Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, Kiev

Received 23.11.2009

УДК 547.722:541.127

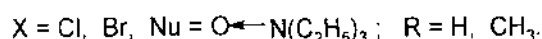
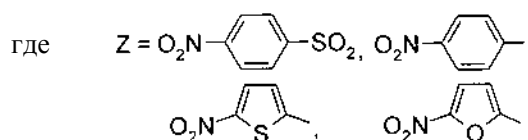
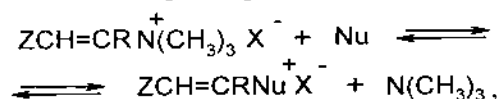
**В.В. Кравченко, А.Ф. Луцюк, А.А. Котенко**

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ТРИАЛКИЛВИНИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ИХ РЕАКЦИЙ С ТРИЭТИЛАМИН-N-ОКСИДОМ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

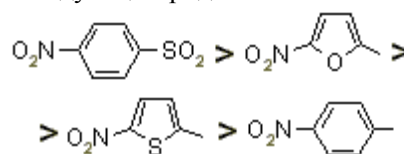
Изучена кинетика реакций триэтиламин-N-оксида с рядом виниламмониевых солей  $Z-CH=CRN^+(CH_3)_3 \cdot NaCl$  в ацетонитриле при 25—55 °С. Проведена количественная оценка влияния структуры активирующей группы  $Z$  и метильного заместителя  $R$  в  $\alpha$ -положении к уходящей группе на скорость протекания исследуемых процессов. На основании полученных данных сделан вывод о реализации механизма присоединения-элиминирования в обменных процессах с участием триалкилвиниламмониевых солей.

Исследование кинетики и механизма реакций несимметричного фрагментарного обмена в винилониевых солях представляет значительный интерес, поскольку на их основе могут быть реализованы эффективные каталитические системы для процессов  $S_NVin$ -замещения [1].

В настоящей работе была поставлена задача количественно оценить влияние структуры активирующей группы и метильной группы в  $\alpha$ -положении к уходящей группе в субстрате на скорость реакции фрагментарного обмена в винилониевых солях. С этой целью в данной работе была изучена кинетика реакций ряда виниламмониевых солей  $ZCH=CRN^+(CH_3)_3 X^-$  с триэтиламин-N-оксидом в ацетонитриле при 25—55 °С:

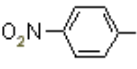
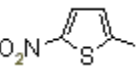

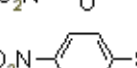
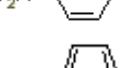


Полученные константы скорости второго порядка (первого по каждому из реагентов) приведены в таблице. На основании этих данных различные активирующие группировки  $Z$  по интенсивности их воздействия на подвижность уходящей триметиламмониевой группы можно расположить в следующий ряд:



© В.В. Кравченко, А.Ф. Луцюк, А.А. Котенко, 2010

Константы скорости реакций виниламмониевых солей ( $ZCH=CRN^+(CH_3)_3 \cdot X^-$ ) с триэтиламин-N-оксидом в ацетонитриле \*

Z	R	X	Конфигурация	T, °C	$k \cdot 10^4$ л·(моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> )
	H	Br	цис	25	$0.0375 \pm 0.0021$
	H	Br	транс	25	$2.19 \pm 0.07$
	H	Br	транс	25	$493 \pm 31$
	H	Cl	транс	25	$13500 \pm 200$
	CH <sub>3</sub>	Br	цис	25	$3.58 \pm 0.08$
				40	$8.02 \pm 0.17$
				55	$23.2 \pm 0.6$

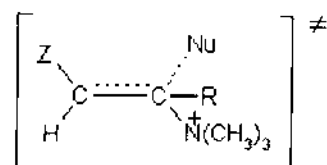
\*  $\Delta H^\ddagger = 48 \pm 2$  кДж·моль<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ddagger = 158 \pm 7$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Такая последовательность, практически не отличающаяся от установленной нами ранее для реакций  $S_NVin$ -замещения с участием активированных винилгалогенидов  $Z-CH=CHNaI$  [2], обусловлена в первую очередь различной способностью названных групп поляризовать этиленовую связь по механизму индукционного влияния (сравни, например, величины  $\sigma_m^0$ , равные 0.01, 0.09, 0.11 и 0.70 соответственно для  $C_6H_5$ ,  $2-C_4H_3O$ ,  $2-C_4H_3S$  и  $C_6H_5SO_2$  групп [3] (т.5), а также значения  $pK_a$ , равные 3.44, 2.68 и 20.6 для *n*-нитробензойной кислоты, 5-нитро-2-карбоксифурана и 5-нитро-2-карбокситиофена соответственно [3] (т.1)).

Ранее [4] нами было установлено, что скорость реакций несимметричного фрагментарного обмена в триалкилвиниламмониевых солях вида  $Z-CH=CHN^+R_3 \cdot X^-$  закономерно уменьшается с увеличением степени экранирования реакционного центра объемным алкильным заместителем R в уходящей группе, на основании чего был сделан вывод, что механизм элиминирования-присоединения для них не характерен и они протекают по механизму присоединения-элиминирования.

Из сопоставления приведенных в таблице констант скорости для реакций с участием 5-нитро-2-фурилвинилтриметиламмонийбромида и 5-нитро-2-фурил-(β-метил)-винилтриметиламмоний бро-

мида следует, что существенное торможение процесса наблюдается и при введении метильной группы в α-положение к уходящей группе в субстрате (в 138 раз). Для  $S_NVin$ -реакций, протекающих по механизму присоединения-элиминирования, переходное состояние является “сжатым” со значительным преобладанием степени образования связи C–Nu над разрывом связи C–N<sup>+</sup> [2]:



Алкильные заместители R у β-углеродного атома будут создавать стерические препятствия нуклеофильной атаке и дестабилизировать такое переходное состояние за счет своего электронодонорного воздействия, что мы и наблюдаем в действительности.

Альтернативный же механизм элиминирования-присоединения для реакции аминлиза с участием 5-нитро-2-фурил-(β-метил)-винилтриметиламмонийбромида можно отвергнуть, поскольку рассчитанные для нее активационные параметры (см. таблицу) являются типичными для реакций  $S_NVin$ -замещения, протекающих по механизму присоединения-элиминирования, а в случае реализации механизма элиминирования-присоединения должно было бы наблюдаться положительное значение параметра  $\Delta S^\ddagger$  [4, 5].

Четвертичные триметиламмониевые соли были получены по описанным ранее методикам [1, 6]. Ацетонитрил и триэтиламин-N-оксид очищали обычными способами. Ход процесса контролировали спектрофотометрически по изменению поглощения реакционных смесей, помещенных в термостатируемые кюветы спектрофотометра СФ-26, при значительном избытке нуклеофила по сравнению с субстратом. Константы скорости второго порядка рассчитывали обычными методами с учетом стехиометрии исследуемых реакций.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику реакцій триетиламин-N-оксиду з рядом вініламонієвих солей  $Z-CH=CRN^+(CH_3)_3 \cdot NaI$  в ацетонітрилі при 25–55 °C. Проведено кількісну оцінку впливу структури активуючої групи Z та метильного замісника R в α-положенні до відхідної групи на швидкість проходження зазначених процесів. На підставі отриманих даних зроблено висновок про

---

реалізацію механізму приєднання-елімінування в обмінних процесах за участю триалкілвініламонієвих солей.

SUMMARY. The kinetics of reactions of a series of vinylammonium salts  $Z-CH=CRN^+(CH_3)_3 \cdot Hal^-$  with triethylamino-N-oxide in acetonitrile at 25—55 °C have been studied. Quantitative evaluation of the effect of activating Z and methylgroups R in  $\alpha$ -position of leaving group on the rate of the process has been made. Based on results of kinetics these processes have been found to be proceed by mechanism addition-substitution for exchange processes with participation of trialkilvinylammonium salts.

1. *Кравченко В.В., Луцюк А.Ф., Попов А.Ф., Котенко А.А.* // Докл. НАН Украины. -2005. -№ 11. -С. 140—144.
2. *Кравченко В.В.* Дисс. ... докт. хим. наук, 1992.
3. *Таблицы константы скорости и равновесия гетеролитических органических реакций / Под ред. В.А. Пальма.* -М.: ВИНТИ, 1979. -Т. 1-5.
4. *Власов В.М.* // Успехи химии. -2006. -**75**, № 9. -С. 851—883.
5. *Rappoport Z.* // Adv. Phys. Org. Chem. -1969. -**7**, № 1. -Р. 1—114.
6. *Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А.* // Журн. орган. химии. -1988. -**24**, № 7. -С. 1480—1485.

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

Поступила 14.09.2009