

УДК 547:541.127

И.В.Шпанько, И.В.Садовая

СОВМЕСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ В РЕАКЦИЯХ ФЕНИЛОКСИРАНА С N-АРОИЛАРЕНСУЛЬФОАМИДАМИ. ПЕРЕКРЕСТНЫЙ КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Изучена кинетика реакций фенилоксирана с N-ароиларенсульфонамидами $YC_6H_4CONHSO_2C_6H_4Z$ в ацетонитриле при разных температурах. На основании перекрестного корреляционного анализа результатов многофакторного кинетического эксперимента установлено, что совместное влияние структуры (заместители Y, Z) и температуры на скорость процесса раскрытия оксиранового цикла является аддитивным. Обсужден механизм исследованных реакций.

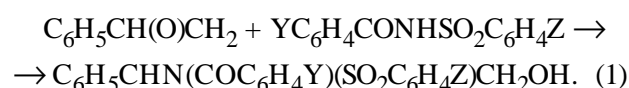
Ключевые слова: реакции фенилоксирана, перекрестный корреляционный анализ, многофакторный кинетический эксперимент.

ВВЕДЕНИЕ. Несмотря на значительный интерес к химии оксиранов на протяжении многих десятилетий, количественные закономерности, учитывающие влияние структуры, растворителя, pH среды, температуры, давления и других внутренних и внешних факторов на скорость, региоселективность и механизмы их химических превращений, все еще мало изучены. Среди оксирановых субстратов особо отметим арилоксираны, реакционную способность которых можно широко варьировать путем введения различных заместителей в их бензольное ядро [1–4]. В качестве протонодонорных реагентов, способных эффективно раскрывать оксирановый цикл, широко используются NH-кислоты, например, амиды [5–7] и имида [8] карбоновых и сульфоновых кислот. В продуктах таких реакций формируются важные в органической химии связи углерод–азот. В работе [7] мы провели количественное изучение совместного влияния структуры (заместители X, Y и Z) на скорость реакций арилоксиранов $XC_6H_4CH(O)CH_2$ с N-ароиларенсульфонамидами $YC_6H_4CONHSO_2C_6H_4Z$ в ацетонитриле при 343 К. Перекрестный корреляционный анализ кинетических данных показал аддитивный характер совместных эффектов заместителей X, Y и Z в этих реакциях.

Дальнейший прогресс в исследовании реакционной способности арилоксиранов в их реакциях с NH-кислотами в многофакторных условиях связан с исследованием таких реакционных серий, в которых в перекрестные взаимодейст-

вия были бы вовлечены, помимо структурных, и другие факторы. На скорость химических процессов оказывает влияние такой универсальный фактор, как температура, характеризующая степень нагретости системы. Знание температурных зависимостей дает возможность определять активационные параметры реакционных серий, необходимые для понимания их механизмов.

Цель настоящей работы — изучение совместных эффектов структурных факторов (заместители Y, Z) и температуры в реакциях фенилоксирана с N-ароиларенсульфонамидами в ацетонитриле (схема (1)), перекрестный корреляционный анализ результатов многофакторного кинетического эксперимента и его использование для интерпретации механизма процесса.



ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Коммерческие (фирма Merck) фенилоксиран (98 % основного вещества) и ацетонитрил использовали без дополнительной очистки. N-ароиларенсульфонамиды синтезировали и очищали, как описано в работе [7]. Продуктами реакций (1) являются первичные спирты — 2-(N-ароил-N-аренсульфонил)амино-2-фенилэтанола. Их спектры ЯМР 1H записаны на приборе Bruker Advance II 400 в растворах $(CD_3)_2SO$ или $CDCl_3$, внутренний стандарт — тетраметилсилан. В качестве примера приведен спектр ПМР 2-(N-бензоил-N-бензолсульфонил)амино-2-фенилэта-

нола — $C_6H_5CHN(COC_6H_5)(SO_2C_6H_5)CH_2OH$, δ , м.д.: 3.38 м (2H, CH_2); 4.65 уш. т (1H, OH); 5.90 т (1H, CH); 7.10–7.71 м (15H, 3Ph). Аналогичные 2,2-дизамещенные производные этанола образуются также в реакциях арилоксиранов с бензойными [2] и аренсульфоновыми [9] кислотами.

Для измерения скорости процесса применяли методику [10]. Кинетику реакций (1) изучали при более чем десятикратном избытке оксиранового субстрата (S) относительно начальных концентраций кислотного реагента (NH): $[S]_0 \gg [NH]_0 = 0.03\text{--}0.2$ моль/л. В этих концентрационных условиях выполняется общий второй порядок (первый по оксирану и по NH-кислоте), так что скорость процесса описывается уравнением $-d[NH]/dt = k_1[NH] = k_2[S]_0[NH]$.

Во всех случаях наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка k_1 , c^{-1} сохраняли постоянство значений по ходу процесса до глубины конверсии кислотного реагента 70–80% (погрешность определения k_1 не превышала 5%). Константы скорости второго порядка k_2 , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ находили из соотношения $k_2 = k_1/[S]_0$. Их значения приведены в табл. 1. Они возрастают с повышением температуры, а также с ослаблением электронодонорных и усилением электроноакцепторных свойств заместителей Y и Z. Последнее соответствует положительным величинам коэффициентов чувствительности ρ_Y и ρ_Z , рассчитанных по уравнению Гаммета для частных реакционных серий при фиксированных температурах. Следует отметить, что в реакциях (1) сохраняется примерно одинаковая чувствительность к эффектам заместителей Y и Z в кислотном реагенте, а также ее постоянство при изменении температуры. Последнее указывает на аддитивный характер совместного влияния заместителей Y, Z и температуры на скорость процесса.

Для учета влияния температурного фактора на скорость реакций (1) было использовано уравнение Эйринга [11]:

$$\lg(k_2/T) = A + B_T(1000/T), \quad (2)$$

где $A = \lg(k_B/h) + S^\ddagger/2.3R$, $B_T = -\Delta H^\ddagger/2.3R$ (k_B — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; R — газовая константа). В табл. 2 приведены значения параметров уравнения (2) для реакций (1), а также рассчитанные с использованием этих па-

Т а б л и ц а 1

Значения констант скорости $k_2 \cdot 10^6$, л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ и величин ρ_Y и ρ_Z в уравнении Гаммета для реакций феноксирана с Y-замещенными N-ароилбензолсульфонамидами ($YC_6H_4CONHSO_2C_6H_5$) и с Z-замещенными N-бензоиларенсульфонамидами ($C_6H_5CONHSO_2C_6H_4Z$) в ацетонитриле при разных температурах

Заместитель	323 К	333 К	343 К
Y-замещенные (σ_Y)			
4- CH_3 (-0.17)	0.714	1.92	4.96
H (0)	1.21	3.14	8.57
4-Cl (0.23)	2.72	6.97	18.6
3-F (0.34)	4.56	14.3	29.7
4- NO_2 (0.78)	15.5	46.7	104
ρ_Y ($r \geq 0.993$)	1.43 ± 0.06	1.5 ± 0.1	1.40 ± 0.04
Z-замещенные (σ_Z)			
4- OCH_3 (-0.27)	0.495	1.28	3.49
4- CH_3 (-0.17)	0.695	1.83	5.07
H (0)	1.21	3.14	8.57
3- NO_2 (0.71)	11.8	39.4	82.1
ρ_Z ($r = 0.999$)	1.40 ± 0.01	1.52 ± 0.02	1.40 ± 0.02

раметров величины энтальпии (ΔH^\ddagger), энтропии (ΔS^\ddagger) и свободной энергии (ΔG_{333}^\ddagger) активации. Коэффициент B_T для частных реакционных серий сохраняет постоянство своих значений в рамках погрешностей их определения при переходе от одних закрепленных заместителей Y или Z к другим, что еще раз подтверждает аддитивность эффектов перекрестно варьируемых факторов в реакционной серии (1).

Таким образом, для количественного учета совместного влияния заместителей Y, Z и температуры на скорость изученных реакций следует применять основанное на принципе аддитивности соотношение:

$$\lg k_2 = \lg k_2^{ct} + \rho^{ct} \sigma_{Y(Z)} + B_T^{ct}(1000/T), \quad (3)$$

где k_2^{ct} — константа скорости в стандартных условиях ($\sigma_{Y(Z)} = 0$, $T = \infty$), ρ^{ct} и B_T^{ct} — параметры стандартных реакций (соответственно $T = \infty$ и $\sigma_{Y(Z)} = 0$).

При расчете коэффициентов уравнения (3) по программе мультилинейного регрессионного анализа (доверительный уровень 95%) на основании данных табл. 1 получены соответственно регрессии (4) и (5):

$$\lg k_2 = (8.4 \pm 0.5) + (1.45 \pm 0.04) \sigma_Y +$$

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов уравнения (2) и активационных параметров реакций фенилоксирана с Y-замещенными N-ароилбензолсульфонамидами (C₆H₄CONHSO₂C₆H₅) и с Z-замещенными N-бензоиларенсульфонамидами (C₆H₅CONHSO₂C₆H₄Z) в ацетонитриле

Заместитель	A	-B _T	r	S ₀	-ΔH [‡] , кДж/моль	-ΔS [‡] , Дж/моль·К	ΔG [‡] , кДж/моль
Y-замещенные							
4-CH ₃	5.4 ± 0.3	4.5 ± 0.2	0.999	0.053	86	94	118
H	5.7 ± 0.4	4.6 ± 0.3	0.997	0.042	88	87	117
4-Cl	5.8 ± 0.5	4.5 ± 0.4	0.996	0.046	86	86	115
3-F	5.9 ± 0.4	4.4 ± 0.3	0.998	0.042	85	85	113
4-NO ₂	6.5 ± 0.3	4.5 ± 0.2	0.999	0.044	86	73	110
Z-замещенные							
4-OCH ₃	5.2 ± 0.5	4.5 ± 0.4	0.996	0.053	86	98	119
4-CH ₃	5.6 ± 0.5	4.6 ± 0.4	0.997	0.046	88	90	118
H	3.7 ± 0.4	4.6 ± 0.3	0.997	0.042	88	87	117
3-NO ₂	6.8 ± 0.5	4.6 ± 0.4	0.997	0.044	88	67	110

$$+ (-4.6 \pm 0.2) \cdot 10^3 / T, \quad (4)$$

$$S_0 = 0.050; R = 0.994; n = 15; F = 1001;$$

$$\lg k_2 = (8.7 \pm 0.3) + (1.44 \pm 0.02) \sigma_Z + (-4.7 \pm 0.1) \cdot 10^3 / T, \quad (5)$$

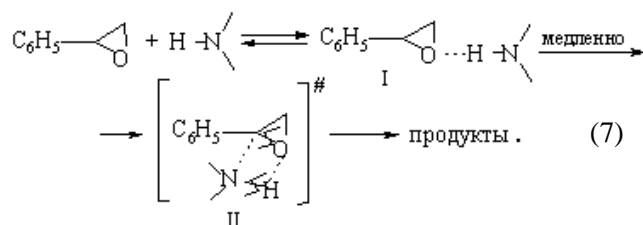
$$S_0 = 0.030; R = 0.998; n = 12; F = 3190.$$

Совместные эффекты заместителей Y, Z и температуры описываются полилинейной регрессией (6), которая характеризуется удовлетворительными статистическими показателями:

$$\lg k_2 = (8.5 \pm 0.3) + (1.46 \pm 0.03) \sigma_Y + (1.43 \pm 0.03) \sigma_Z + (-4.7 \pm 0.1) \cdot 10^3 / T, \quad (6)$$

$$S_0 = 0.042; R = 0.996; n = 27; F = 2021.$$

Для изученных реакций наиболее вероятным предполагается стадийный механизм в соответствии со схемой (7), который согласуется с общим вторым порядком процесса, первым по фенилоксирану и по N-ароиларенсульфонамиду (>N-H).



Этот механизм предусматривает образование H-комплекса (I) в равновесной стадии кислотно-основного взаимодействия оксиранового субстрата с кислотным реагентом. В последующей медленной стадии комплекс I превращается в циклическое переходное состояние (ПС) (II). Участие ПС циклического строения в реакциях спиртов и карбоновых кислот с α-оксидами обсуждается в ряде работ (например, [12–14]).

Реакционная серия (1) является изоэнтальпийной относительно вариации заместителей Y и Z в кислотном реагенте (табл. 2). Поэтому влияние этих заместителей на величину свободной энергии активации ΔG[‡] и, следовательно, на скорость процесса осуществляется посредством измене-

ния только энтропии активации ΔS[‡]. На это указывает выполнение следующих линейных зависимостей:

$$\Delta S_Y^{\ddagger} = (-90 \pm 1) + (20 \pm 3) \sigma_Y, \quad (8)$$

$$S_0 = 2.20, r = 0.968, n = 5;$$

$$\Delta S_Z^{\ddagger} = (-87 \pm 1) + (29 \pm 3) \sigma_Z, \quad (9)$$

$$S_0 = 2.57, r = 0.987, n = 4;$$

$$\Delta G_{333}^{\ddagger} = (90 \pm 3) \cdot 10^3 + (-305 \pm 38) \Delta S_Z^{\ddagger}, \quad (10)$$

$$S_0 = 859, r = 0.985, n = 4.$$

Согласно схеме (7) параметр ρ_{Y(Z)}, оценивающий чувствительность процесса к электронным эффектам заместителей Y (Z), является сложной величиной. Его эффективные значения определяются степенью переноса протона к кислороду оксиранового цикла и в комплексе I, ρ_{H-O}^I > 0, и в ПС II, ρ_{H-O}^{II} > 0, а также порядком связи N-C в ПС II, ρ_{N-C} < 0, вследствие чего ρ_{Y(Z)} = ρ_{H-O}^I + ρ_{H-O}^{II} + |ρ_{N-C}|. Поскольку используемые N-ароиларенсульфонамиды проявляют высокую кислотность, следует ожидать значительного переноса протона в комплексе I. Кроме того, при формировании ПС II протонирование кислорода должно усиливаться. Все это будет способствовать увеличению положительных составляющих эффективной величины ρ_{X(Y)}. Приведенные в табл. 1 положительные значения ρ_Y и ρ_Z

указывают на то, что $\rho_{\text{H-O}}^{\text{I}} + \rho_{\text{H-O}}^{\text{II}} > |\rho_{\text{N-C}}|$. Следовательно, в реакциях (1) электрофильное действие кислотного реагента раскрытию оксиранового цикла на стадии образования Н-комплекса I и при формировании циклического ПС II является решающим фактором, определяющим скорость раскрытия оксиранового цикла.

С предложенным механизмом согласуется изменение энтропии активации ΔS^\ddagger при варьировании заместителей Y и Z. В соответствии с механистическими аспектами представленных на схеме (7) стадий процесса можно прийти к заключению, что $\Delta S^\ddagger = \Delta S_1 + \Delta S_2^\ddagger$, причем на первой стадии $\Delta S_1 < 0$ [15], а знак ΔS_2^\ddagger на второй стадии зависит от характера ПС II. Переход от электронодонорных заместителей Y (Z) к электроноакцепторным вызовет усиление Н-связи в комплексе I и повлечет за собой увеличение абсолютного значения $|\Delta S_1|$. Что же касается энтропии активации ΔS_2^\ddagger на второй стадии, то ее величина зависит от соотношения образования в ПС II связей N–C ($\Delta S_{\text{N-C}}^\ddagger < 0$) и O–H ($\Delta S_{\text{O-H}}^\ddagger < 0$), а также разрыва связи C–O ($\Delta S_{\text{C-O}}^\ddagger > 0$): $\Delta S_2^\ddagger = |\Delta S_{\text{N-C}}^\ddagger| + |\Delta S_{\text{O-H}}^\ddagger| + \Delta S_{\text{C-O}}^\ddagger$. Следует ожидать, что в случае очень сильной кислоты $>\text{N-H}$ величина $\Delta S_{\text{O-H}}^\ddagger$ будет стремиться к нулю вследствие незначительного изменения порядка связи O–H в ПС II по сравнению с высоким порядком этой связи в комплексе I. Кроме того, из-за низкой нуклеофильности $>\text{N-H}$ усилится S_{N1} -характер ПС II (значительное превалирование разрыва связи C–O над образованием связи N–C, увеличение $\Delta S_{\text{C-O}}^\ddagger$), в результате может оказаться, что $\Delta S_{\text{C-O}}^\ddagger > |\Delta S_{\text{N-C}}^\ddagger|$ и $\Delta S_2^\ddagger > 0$. Такое изменение структуры ПС II при увеличении силы кислоты может привести к тому, что $\Delta S_2^\ddagger = |\Delta S_1|$ и эффективная энтропия активации приобретет нулевое значение ($\Delta S_Y^\ddagger = 0$). На это указывают уравнения (8) и (9), из которых следует, что эффективная энтропия активации ΔS^\ddagger действительно становится равной нулю при значениях $\sigma_Y = 4.5$ и $\sigma_Z = 3$, которым соответствуют экстремально мощные электроноакцепторные заместители Y и Z, то есть $\Delta S^\ddagger = 0$ в случае чрезвычайно сильных кислот $>\text{N-H}$.

Что касается энтальпии активации ΔH^\ddagger , то согласно схеме (7) $\Delta H^\ddagger = \Delta H_1 + H_2^\ddagger$, причем на первой стадии $\Delta H_1 < 0$ [15], а на второй $\Delta H_2^\ddagger > 0$ [16]. Переход от электронодонорных заместителей Y (Z) к электроноакцепторным вызовет ук-

репление Н-связи в комплексе I и повлечет за собой увеличение абсолютного значения $|\Delta H_1|$, поэтому следует ожидать уменьшения эффективной энтальпии активации ΔH_Y^\ddagger . Напротив, электроноакцепторные заместители Y (Z) вызовут увеличение ΔH_2^\ddagger на стадии формирования ПС II за счет усиления S_{N1} -характера ПС лимитирующей скорости стадии из-за низкой нуклеофильности кислотного реагента $>\text{N-H}$. В этом случае будет увеличиваться эффективная энтальпия активации ΔH_Y^\ddagger .

Таким образом, изоэнтальпийный характер ($\Delta H_Y^\ddagger = \text{const}$) изученной реакционной серии можно объяснить компенсацией разнонаправленных изменений ΔH_1 и ΔH_2^\ddagger при вариации заместителей Y и Z: $\delta_{Y(Z)}\Delta H_1 = \delta_{Y(Z)}\Delta H_2^\ddagger$, $\delta_{Y(Z)}\Delta H^\ddagger = 0$, $\Delta H^\ddagger = \text{const}$. Уравнение (10) показывает, что при $\Delta S^\ddagger = 0$ свободная энергия активации становится равной энтальпийному терму $\Delta G_{333}^\ddagger = \Delta H^\ddagger = 90 \pm 3$ кДж/моль, величина которого согласуется со значениями ΔH^\ddagger , приведенными в табл. 2.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику реакцій фенілоксирану з N-ароїларенсульфонамідами $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Z}$ в ацетонітрилі при різних температурах. На основі перехресного кореляційного аналізу результатів багатофакторного кінетичного експерименту встановлено, що сумісний вплив структури (замісники Y, Z) і температури на швидкість процесу розкриття оксиранового циклу є адитивним. Обговорено механізм досліджених реакцій.

Ключові слова: реакції фенілоксирану, перехресний кореляційний аналіз, багатофакторний кінетичний експеримент.

SUMMARY. The kinetics of reactions between phenyloxirane and N-aryloxyarenesulfonamides $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Z}$ in acetonitrile at different temperatures have been studied. It has been found using cross correlation analysis that the combined effects of structure (substituents Y, Z) and temperature on the rate of oxirane ring opening are additive. The mechanism of the investigated reactions is discussed.

Keywords: reactions phenyloxirane, cross correlation analysis, multiple-factor kinetic experiment.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпанько И.В., Садовая И.В., Куликова Н.В. // Журн. орган. химии. -2011. -47, вып. 5. -С. 685—691.
2. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Теорет. и экспери-

- мент. химия. -2002. -**38**, № 2. -С. 116—119.
3. *Whalen D.L.* // *Adv. Phys. Org. Chem.* -2005. -**40**. -Р. 247—298.
4. *Shindo M., Sugioka T., Shishido K.* // *Tetrahedron Lett.* -2004. -**45**, № 50. -Р. 9265—9268.
5. *Карат Л.Д., Карпов О.Н., Стрельцов В.И.* // *Укр. хим. журн.* -1993. -**59**, № 4. -С. 442—444.
6. *Карат Л.Д., Стрельцов В.И.* // *Журн. прикл. химии.* -1993. -**66**, вып. 5. -С. 1069—1073.
7. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *Укр. хим. журн.* -2005. -**71**, № 3. -С. 60—63.
8. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // Там же. -2004. -**70**, № 4. -С. 104—107.
9. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // Там же. -2008. -**74**, № 6. -С. 116—120.
10. *Шпанько И.В., Садовая И.В., Китайгородский А.М.* // Там же. -2003. -**69**, № 6. -С. 111—115.
11. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. -М.: Мир, 1977.
12. *Сорокин М.Ф., Гершанова Э.Л.* // *Кинетика и катализ.* -1967. -**8**, № 3. -С. 513—519.
13. *Швец В.Ф., Лебедев Н.Н., Тюкова О.А.* // *Журн. орган. химии.* -1971. -**7**, вып. 9. -С. 1851—1856.
14. *Батог А.Е., Степко О.П., Никонова Л.П.* // Там же. -1980. -**16**, вып. 6. -С. 1126—1131.
15. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. -Л.: Химия, 1991.
16. *Власов В.М.* // *Успехи химии.* -2006. -**75**, № 9. -С. 851—883.

Донецкий национальный университет

Поступила 05.05.2015