

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент США № 3056785, МКИ С07Д233/75, 1962.
2. Фойер Г. Химия нитро и нитрозогрупп. Т. 2. М.: Мир, 1973, 195 с.
3. Авт. свид. СССР № 1155595, 1985.
4. Panzica R.P., Townsend L.B. Chem. Abstr., 1970, v. 72, 133123a.
5. Патент США № 3399193, МКИ С07Д233/70, 1968.
6. Авт. свид. СССР № 1102221, 1984.
7. Авт. свид. СССР № 1011644, 1982.
8. Beaman A.Z., Tautz W., Labried T. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 389.
9. Патент США № 3213080, МКИ С07Д233/67, 1965.
10. Пожарский А.Ф. и др. Успехи химии, 1966, т. 35, вып. 2, с. 261—302.
11. Авт. свид. СССР № 115596, 1985.
12. Авт. свид. СССР № 1416488, 1988.
13. Енейкина Т.А., Шарнин Г.П., Фассахов Р.Х. Мат. VI Всес. совещ. по химии нитросоединений. Черноголовка, 1979, с. 61.
14. Шарнин Г.П., Фассахов Р.Х., Енейкина Т.А. Химия гетероцикл. соедин., 1977, № 12, с. 1666—1668.
15. Шарнин Г.П., Фассахов Р.Х., Енейкина Т.А., Орлов П.П. Там же, 1977, № 5, с. 653—655.
16. Фассахов Р.Х., Сущикова Ч.Р. Нитросоединения ряда 1,3-диазолов. Учебное пособие. Казань, КХТИ, 1990.
17. Sengal R.K., Agrowal K.C. J. Heterocycl. Chem., 1979, v. 16, № 7, p. 1499.
18. Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968, 944 с.
19. Кофман Т.П., Кривошеева Г.С., Певзнер М.С. Ж. орган. химии, 1993, т. 29, вып. 11, с. 2304—2309.
20. Norman H. Cromwell. Chem. reviews., 1946, v. 38, № 1, p. 83—137.
21. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Издатинлит, 1963, 590 с.

УДК 541.127

Стратегия выбора среды для N-ацилирования аминов

Т. П. Кустова

ТАТЬЯНА ПЕТРОВНА КУСТОВА — кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биологической химии Ивановского государственного университета (ИвГУ). Область научных интересов: реакционная способность аминов, кинетика реакций ацильного переноса.

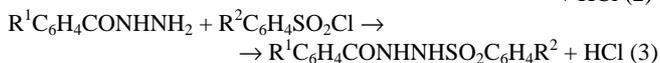
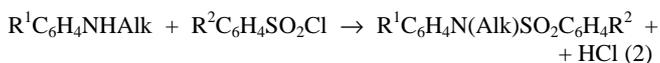
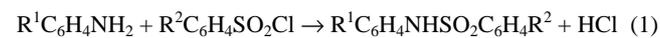
153025 Иваново-25, ул. Ермака, 39, ИвГУ, тел. (4932)37-37-03, E-mail kustova_t@mail.ru

Продукты N-ацилирования аминов ароматическими сульфохлоридами находят широкое применение в промышленности, медицине и фармакологии. Процессы арилсульфонилирования аминов используют для получения полупродуктов и красителей, полимеров, устойчивых к щелочным средам, в производстве синтетических волокон, искусственных кож. Многие органические вещества, содержащие группу —NH(R)—SO₂—, проявляют биологическую активность.

Ввиду большой практической значимости продуктов N-ацилирования и необходимости уметь управлять процессами их получения особую актуальность приобретает изучение кинетических закономерностей протекания реакций ацильного переноса с участием аминов. Первые сведения о кинетике ацилирования ароматических аминов хлорангидами арилсульфокислот появились в конце 30-х годов XX века в работах Ф. Эбеля [1]. В 1960-е годы систематическими исследованиями в этой области занимались несколько научных групп: в Донецке [2—22], в Иваново [23—31] и за рубежом [32, 33].

В настоящей работе представлены результаты проведенных в Ивановском государственном университете кинетических исследований [34—46] N-ацилирования

ароматических аминов, жирноароматических аминов и арилкарбогидразидов хлорангидами арилсульфокислот:



Одним из важных аспектов данной работы является анализ влияния сольватационных эффектов на скорость изучаемых процессов. В качестве реакционной среды рассматриваются не только индивидуальные органические растворители, но и бинарные системы, в том числе содержащие воду. Интерес к смешанным растворителям связан с большими возможностями таких сред мягко и целенаправленно влиять на скорость арилсульфонилирования аминов.

Влияние среды на кинетику ацилирования ароматических аминов арилсульфохлоридами

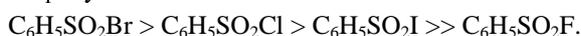
Процесс арилсульфонилирования ароматических аминов арилсульфогалогенидами в неполярных органических растворителях протекает по двум потокам: нека-

талитическому и каталитическому. В качестве катализаторов выступают вторая молекула исходного амина, его галогеноводородная соль, а также образующийся в ходе процесса сульфамид. В полярных органических растворителях каталитический путь не осуществляется, и скорость реакции арилсульфонилирования ароматических аминов описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$-dC/d\tau = k \cdot C_a \cdot C \quad (4)$$

где C и C_a — текущие концентрации галогенангидрида сульфокислоты и ариламина; τ — время; k — константа скорости реакции (1).

Кинетические данные реакции анилина и его замещенных в бензольном ядре с галогенангидридами бензолсульфокислоты [4, 47—53] свидетельствуют о том, что реакционная способность галогенангидридов убывает в ряду



Причем, если относительная реакционная способность хлор- и бромангидридов составляет в среднем $k_{Cl} : k_{Br} = 1 : 50$, то при переходе от первого к последнему члену этого ряда диапазон изменения константы скорости реакции охватывает шесть порядков. В связи с этим

в исследовании N-ацилирования аминов значительно больше внимания уделено арилсульфобромидам в качестве ацилирующих агентов.

При изучении влияния среды на скорость реакции (1) [54—60] установлено, что константа скорости реакции сильно зависит от природы растворителя (табл. 1): интервал ее значений для реакции в различных средах составляет пять порядков (от $7 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с) в этилацетате до 4,63 л/(моль·с) в воде).

Константа скорости арилсульфонилирования анилина хлорангидридом бензолсульфокислоты значительно ниже константы скорости реакции анилина с хлорангидридом бензойной кислоты [30], для первой реакции характерны низкие значения энергии активации и изменения энтропии активации. Следует отметить, что наряду с ацилированием ароматического амина в спиртовой среде протекает сольволиз хлорангидрида, но степень превращения ацилирующего агента за счет реакции алколиза не превышает 2—3% в метаноле, а в случае остальных спиртов эта величина еще меньше [30]. Среди неводных растворителей особенно эффективны для ацилирования анилина бензолсульфохлоридом N,N-диметилацетамид, диметилформамид и триамид гексаметилофосфорной кислоты, — в этих случаях достигаются

Таблица 1

Кинетические характеристики ацилирования анилина бензолсульфохлоридом в неводных средах.

Обозначения: k — константа скорости реакции, E_a — энергия активации, ΔS — энтропия активации

Среда, температура	$k \cdot 10^3$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль·К)	Литература
Нитробензол, 298 К	0,19 ± 0,01	32,6 ± 0,8	214	[25]
Бензонитрил, 298 К	0,91 ± 0,01	27,0 ± 0,6	211	[25]
Ацетонитрил, 298 К	7,53 ± 0,13	30,9 ± 0,6	190	[25]
Метилэтилкетон, 298 К	0,58 ± 0,02	28,4 ± 0,6	210	[25]
Ацетофенон, 298 К	1,21 ± 0,03	29,3	205	[25]
Этилацетат, 298 К	0,07 ± 0,00	29,3 ± 0,6	237	[25]
N,N-Диметилацетамид, 298 К	91,1 ± 2,8	15,5 ± 0,4	224	[25]
Метанол, 298 К	58,8 ± 1,9	30,5	169	[32]
Этанол, 298 К	41,7 ± 0,9	32,6 ± 0,4	170	[24]
Пропанол, 298 К	30,3 ± 1,0	29,3 ± 1,3	184	[24]
Бутанол, 298 К	24,0 ± 0,5	30,5	181	[24]
3-Метилбутанол, 318 К	55	—	—	[33]
Пентанол, 298 К	18,5 ± 0,5	30,9 ± 0,8	182	[24]
Гексанол, 298 К	15,1 ± 0,3	32,2 ± 1,6	180	[24]
Гептанол, 298 К	14,8 ± 0,4	31,4 ± 1,6	183	[24]
Этиленгликоль, 318 К	182	—	—	[33]
Триамид гексаметилофосфорной кислоты, 318 К	418	—	—	[33]
Диметилформамид, 318 К	224	—	—	[33]
Тетраметилкарбамид, 318 К	56	—	—	[33]

наибольшие значения константы скорости. Очевидно, в указанных растворителях имеет место нуклеофильный катализ, обусловленный образованием комплекса растворителя с бензолсульфохлоридом за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Вместе с тем данные [19] свидетельствуют о том, что влияние растворителя на кинетику рассматриваемой реакции связано в первую очередь со специфической сольватацией амина, в то время как сольватация хлорангидрида играет второстепенную роль. В результате исследований (ИК- и УФ-спектроскопия, ЯМР, ПМР, калориметрия, криоскопия) выявлены молекулярные комплексы анилина с полярными органическими растворителями (ацетоном, диоксаном, ацетонитрилом, этилацетатом, диметилсульфоксидом и др.) состава 1:1 и 1:2, образуемые за счет водородной связи и донорно-акцепторного взаимодействия. В ряде работ (см., например, [19, 21]) высказано предположение об основном катализе рассматриваемой реакции.

Важным аргументом в пользу определяющей роли специфической сольватации анилина в воздействии на кинетику его ацилирования бензолсульфохлоридом является выполненный в работе [61] расчет постоянных в уравнении Пальма—Коппеля:

$$\lg k = -2,261 + 5,24E + 0,134B \quad (5)$$

$$r = 0,997, s = 0,143$$

где E и B — параметры, характеризующие электрофильность и основность растворителя.

Как показывают значения статистических параметров, влияние растворителя достаточно хорошо описывается двухпараметрическим уравнением, учитывающим только электрофильность и основность, что свидетельствует о незначительном влиянии неспецифической сольватации на кинетику данной реакции.

Уравнение Пальма—Коппеля, используемое для прогнозирования константы скорости реакции, по нашему мнению, учитывает не все свойства растворителя, влияющие на кинетику реакций (например, не учитываются стерические факторы). Кроме того, оно непригодно для предсказания константы скорости реакций, протекающих в многокомпонентных растворителях, широко используемых в практике органического синтеза.

Более пригодным для прогнозирования кинетики реакции (1) представляется многопараметрическое уравнение перекрестной корреляции, учитывающее совместное влияние растворителя и природы реагентов на скорость реакции. Высокая предсказательная способность таких уравнений доказана в работах Л.В. Курицына на примере сходной реакции ароматических аминов с хлорангидридами ароматических карбоновых кислот [62].

Согласно принципу перекрестной корреляции, выражение для логарифма константы скорости реакции (1) может быть представлено в виде:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma^- + \rho'\sigma + RS + q_{12}\sigma^-\sigma + q_{1s}\sigma^-S + q_{2s}\sigma S + q_{12s}\sigma^-\sigma S \quad (6)$$

где k — константа скорости реакции анилина с бензолсульфохлоридом в j -ом растворителе, л/(моль·с); k_0 — константа скорости этой же реакции в растворителе, принятом за стандартный; σ^- и σ — постоянные заместителей в арилаmine и арилсульфохлориде, соответственно; R , ρ и ρ' — постоянные, учитывающие чувствительность реакции к влиянию растворителя и заместителя в арилаmine и арилсульфохлориде; q_{12} , q_{1s} , q_{2s} и q_{12s} — постоянные при перекрестных членах; S — параметр растворителя, $S = \lg(k/k_0)$ (табл. 2).

Таблица 2

Значения параметра растворителя $S = \lg(k/k_0)$

К расчету кинетики реакции (1); $k_0 = 6,86 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) [32]

Растворитель	S	Растворитель	S
Нитробензол	-2,57	Метанол	0
Нитрометан	-0,77	Этанол	-0,22
Бензонитрил	-1,88	Пропанол	-0,35
Ацетонитрил	-0,96	Пропанол-2	-0,17
Ацетон	-1,75	Бутанол	-0,46
Метилэтилкетон	-2,07	трет-Бутанол	-0,61
Ацетофенон	-1,75	Пентанол	-0,57
Этилацетат	-3,00	Гексанол	-0,66
N,N-Диметилацетамид	0,12	Гептанол	-0,67

В качестве стандартного растворителя нами был взят метанол (с использованием этого растворителя изучено и количественно описано влияние заместителей в реагентах на константу скорости реакции (1), кроме того, в наших исследованиях из растворителей чаще использовались спирты).

В соответствии с принципом полилинейности должны существовать линейные зависимости $\lg k$ от каждого из параметров в уравнении (6) при фиксированных значениях других параметров. Нами установлено, что для замещенных ариламинов ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) и для арилсульфохлоридов ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$) хорошо соблюдаются гамметовские зависимости. Зависимость логарифма константы скорости от параметра S также является линейной. Наличие линейности рассматриваемых величин указывает на возможность установления уравнения типа (6) для изучаемой реакции.

Расчет постоянных ρ , ρ' , R , q_{12} , q_{1s} , q_{2s} и q_{12s} в уравнении (6) выполняли с использованием метода множественной линейной регрессии с доверительной вероятностью 0,95. В выборку вошли 100 значений констант скорости реакции (1). В расчетах был использован блок кинетических данных, полученных в наших работах, а также имеющихся в литературе. Доверительный интервал рассчитанных величин характеризовали средним квадратичным отклонением. Было получено уравнение:

$$\lg k = (-1,16 \pm 0,01) - (2,15 \pm 0,04)\sigma^- + (1,09 \pm 0,03)\sigma + (1,00 \pm 0,01)S - (0,89 \pm 0,09)\sigma^-\sigma + (0,50 \pm 0,09)\sigma^-S - (0,18 \pm 0,05)\sigma S - (0,90 \pm 0,33)\sigma^-\sigma S \quad (7)$$

коэффициент множественной регрессии $r = 0,997$.

Таблица 3

Значения константы скорости ацилирования ($k \cdot 10^2$, л/(моль·с)) *n*-толуидина арилсульфохлоридами (RC₆H₄SO₂Cl) в бинарных органических растворителях (298 К).

x — мольная доля первого компонента бинарного растворителя

<i>x</i>	RC ₆ H ₄ SO ₂ Cl, R				
	H	4-CH ₃	4-Cl	3-NO ₂	4-NO ₂
Пропанол-2—нитрометан					
0	4,80 ± 0,20	3,68 ± 0,14	8,40 ± 1,6	20,9 ± 0,6	27,5 ± 3,4
0,24	6,95 ± 0,14	4,86 ± 0,06	9,23 ± 0,1	33,2 ± 1,0	47,4 ± 1,8
0,51	9,78 ± 0,14	7,07 ± 0,14	16,9 ± 0,4	55,4 ± 1,6	73,5 ± 2,6
0,76	11,1 ± 0,4	7,54 ± 0,14	19,3 ± 2,2	72,4 ± 3,0	94,43 ± 2,0
1	13,0 ± 0,4	7,69 ± 0,60	20,0 ± 0,2	93,7 ± 2,1	144 ± 1,0
Пропанол-2— <i>трет</i> -бутанол					
0*	3,1	1,3	6,2	43	58
0,08	3,55 ± 0,03	1,82 ± 0,06	7,74 ± 0,33	48,3 ± 0,8	62,5 ± 0,6
0,28	4,76 ± 0,09	2,99 ± 0,07	11,8 ± 0,5	61,4 ± 0,9	77,4 ± 1,9
0,55	7,64 ± 0,09	4,37 ± 0,04	15,3 ± 0,5	77,7 ± 2,3	94,9 ± 3,2
0,77	10,1 ± 0,6	5,98 ± 0,16	18,5 ± 0,2	93,4 ± 9,1	129 ± 2
Пропанол-2—N,N-диметилацетамид					
0	113 ± 2	77,3 ± 0,5	249 ± 28	819 ± 22	1820 ± 80
0,33	91,9 ± 0,7	40,0 ± 0,1	183 ± 3	764 ± 38	1045 ± 43
0,58	41,4 ± 0,4	23,3 ± 0,1	77,4 ± 0,5	427 ± 5	452 ± 22
0,82	17,3 ± 0,3	8,85 ± 0,08	27,9 ± 0,1	155 ± 3	164 ± 3
Пропанол—диоксан					
0,39	0,49 ± 0,04	0,33 ± 0,01	0,94 ± 0,02	4,37 ± 0,06	7,33 ± 0,86
0,63	1,40 ± 0,12	0,83 ± 0,06	2,77 ± 0,08	12,9 ± 0,2	17,8 ± 0,4
0,85	4,08 ± 0,08	2,09 ± 0,02	7,91 ± 0,10	35,1 ± 0,6	50,1 ± 2,0
0,92	4,39 ± 0,04	2,70 ± 0,08	8,55 ± 0,14	49,2 ± 2,0	68,3 ± 2,0
1	8,19 ± 0,24	3,48 ± 0,48	13,1 ± 0,2	68,0 ± 1,2	89,2 ± 0,6
Пропанол-2-бутанол					
0	6,75 ± 0,28				
0,29	6,90 ± 0,42				
0,55	7,36 ± 0,08				
0,79	7,83 ± 0,38				

* Значения *k* для *трет*-бутанола получены методом экстраполяции.

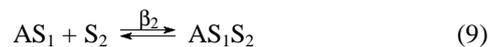
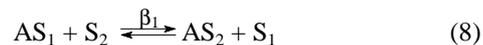
С целью проверки справедливости уравнения (7) была изучена кинетика реакций ряда ариламинов с монозамещенными бензолсульфохлоридами, а также проанализированы некоторые литературные данные [4]. Получено хорошее согласие опытных и рассчитанных по уравнению (7) значений $\lg k$, среднее отклонение $\lg k$ составляет 0,11 (лог. ед.).

В ряде работ [см., например, 31, 63] рассмотрено влияние бинарных органических растворителей на константу скорости арилсульфонирования анилина и его замещенных арилсульфохлоридами. Наиболее высокие значения *k* наблюдаются для реакций, протекающих в смесях с большим содержанием специфически сольватирующих растворителей — N,N-диметилацетамида и метанола.

Нами изучена кинетика ацилирования *n*-толуидина монозамещенными бензолсульфохлоридами в пяти бинарных органических растворителях: пропанол—диоксан и в смесях пропанола-2 с *n*-бутанолом, *трет*-бу-

танолом, нитрометаном и N,N-диметилацетамидом (табл. 3).

Данные физико-химических исследований указывают на то, что молекула ароматического амина (А) с молекулами компонентов растворителя S₁ и S₂ может образовывать комплексы вида:



где β_1 , β_2 и β_3 — константы равновесия процессов (8)—(10).

Согласно представленной схеме специфической сольватации (8)—(10) и с учетом материального баланса константа скорости реакции (1) определяется следующим уравнением:

$$k = k_1x_1 + k_2x_2 + k_{12}x_1x_2 + k'_{12}x_1x_2^2 \quad (11)$$

при условии $x_1 + \beta_1x_2 + \beta_2x_1x_2\delta + \beta_3x_1x_2^2\delta^2 = 1$, $k_2'\beta_1 = k_2$, $k_3\beta_2\delta = k_{12}$, $k_4\beta_3\delta^2 = k'_{12}$, $\delta = \text{const}$.

Из уравнения (11) следует, что отклонение величины k от аддитивности, характеризуемое избыточной константой скорости реакции k^E , равно

$$k^E = k_{12}x_1x_2 + k'_{12}x_1^2x_2^2$$

Обработка экспериментальных данных (табл. 3) по уравнению (11) показала, что избыточная константа скорости реакции в смесях пропанол-2 с бутанолом, трет-бутанолом и метилэтилкетонном определяется уравнением

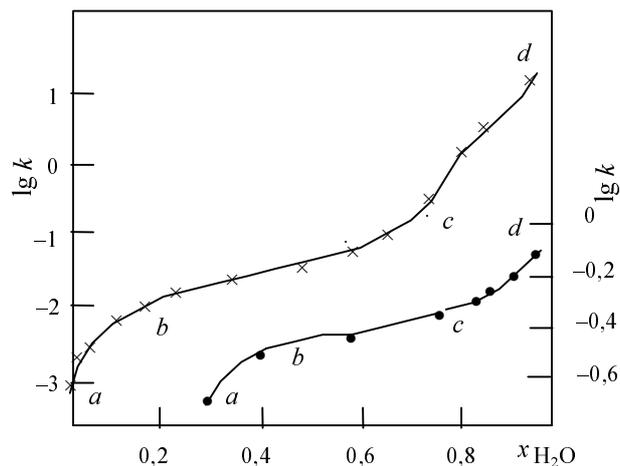
$$k^E = k_{12}x_1x_2,$$

а в растворителе пропанол-2—N,N-диметилацетамид уравнением

$$k^E = k_{12}x_1x_2 + k'_{12}x_1^2x_2^2$$

В табл. 4 записаны уравнения зависимости константы скорости ацилирования *n*-толуидина монозамещенными бензолсульфохлоридами от состава изученных бинарных органических растворителей. Погрешность предсказания констант скорости по уравнениям, приведенным в табл. 4, не превышает 3—7%.

Среди бинарных растворителей особый интерес представляют водно-органические смеси. Использование воды в качестве одного из компонентов смешанного растворителя привлекательно в силу таких ее особенностей, как амфипротонная природа, способность к комплексообразованию (сольватации) с реагентами, а также благодаря ее ускоряющему влиянию на кинетику реакции (1).



Зависимость $\lg k$ для реакции *n*-анизидина с *n*-толуолсульфохлоридом (верхняя кривая) и $\lg k$ для реакции гидролиза *n*-толуолсульфохлорида (нижняя кривая) от мольной доли воды в смеси вода—тетрагидрофуран (298 К)

В работах [64—66] изучена кинетика реакции *n*-анизидина с *n*-толуолсульфохлоридом в бинарном растворителе тетрагидрофуран (ТГФ)—вода и в трехкомпонентном растворителе ацетон—циклогексанон—вода. Зависимость $\lg k$ от мольной доли воды в системе ТГФ—вода является сложной (см. рисунок): при небольшом содержании воды (x_{H_2O}

до 0,2) скорость реакции резко увеличивается (участок *ab*), затем наблюдается пологий участок (*bc*) и далее скорость реакции снова быстро возрастает (участок *cd*). Такой характер зависимости авторы объясняют особенностями специфической сольватации реагентов молекулами воды, а также изменением структурированности воды: переходом от квазикристаллической структуры, стабилизирующейся за счет водородных связей, к плотно упакованной структуре, в которой молекулы воды не связаны между собой водородными связями.

Нами исследована кинетика ацилирования анилина 4-нитробензолсульфохлоридом в водно-органических растворителях: вода—пропанол-2, вода—ацетонитрил и вода—диоксан. В водно-органических средах взаимодействие анилина с хлорангидридом 4-нитробензолсульфокислоты сопровождается гидролизом последнего. Поэтому при расчете константы скорости реакции $k_{ан}$ необходимо

Таблица 4

Уравнения для расчета константы скорости ацилирования *n*-толуидина монозамещенными бензолсульфохлоридами ($R^2C_6H_4SO_2Cl$) в бинарных органических растворителях (298 К)

R^2	Уравнение
Пропанол-2— <i>трет</i> -бутанол	
H	$k = (0,130 \pm 0,002)x_1 + 0,031x_2 - (0,042 \pm 0,006)x_1x_2$
4-CH ₃	$k = (0,069 \pm 0,002)x_1 + 0,013x_2 - (0,014 \pm 0,003)x_1x_2$
4-Cl	$k = (0,200 \pm 0,002)x_1 + 0,062x_2 + (0,077 \pm 0,009)x_1x_2$
3-NO ₂	$k = (0,937 \pm 0,021)x_1 + 0,43x_2 + (0,22 \pm 0,05)x_1x_2$
4-NO ₂	$k = (1,44 \pm 0,01)x_1 + 0,58x_2 - (0,31 \pm 0,09)x_1x_2$
Пропанол-2—бутанол	
H	$k = (0,130 \pm 0,002)x_1 + (0,068 \pm 0,003)x_2 - (0,141 \pm 0,058)x_1x_2$
Пропанол-2—нитрометан	
H	$k = (0,130 \pm 0,002)x_1 + (0,048 \pm 0,002)x_2$
4-CH ₃	$k = (0,069 \pm 0,002)x_1 + (0,037 \pm 0,001)x_2$
4-Br	$k = (0,200 \pm 0,002)x_1 + (0,084 \pm 0,016)x_2$
3-NO ₂	$k = (0,937 \pm 0,021)x_1 + (0,209 \pm 0,006)x_2$
4-NO ₂	$k = (1,44 \pm 0,01)x_1 + (0,275 \pm 0,034)x_2$
Пропанол-2—N,N-диметилацетамид	
H	$k = (0,130 \pm 0,002)x_1 + (1,13 \pm 0,01)x_2 + (1,4 \pm 0,2)x_1x_2 - (2,9 \pm 0,2)x_1^2x_2$
4-CH ₃	$k = (0,069 \pm 0,002)x_1 + (0,773 \pm 0,005)x_2 - (0,95 \pm 0,10)x_1^2x_2$
4-Cl	$k = (0,200 \pm 0,002)x_1 + (2,49 \pm 0,28)x_2 + (1,7 \pm 0,2)x_1x_2 - (4,8 \pm 0,2)x_1^2x_2$
3-NO ₂	$k = (0,937 \pm 0,021)x_1 + (8,19 \pm 0,22)x_2 + (1,05 \pm 0,15)x_1x_2 - (3,85 \pm 0,20)x_1^2x_2$
4-NO ₂	$k = (1,44 \pm 0,01)x_1 + (18,2 \pm 0,8)x_2 - (24,6 \pm 0,2)x_1^2x_2$

Таблица 5

Значения константы скорости ацилирования анилина 4-нитробензолсульфохлоридом и константы скорости гидролиза 4-нитробензолсульфохлорида в водно-органических средах (298 К)

$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$, %(масс.)	$k_{\text{ац}}$, 10, л/(моль·с)	$k_{\text{г}}$, 10 ⁴ , с ⁻¹	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$, %(масс.)	$k_{\text{ац}}$, 10, л/(моль·с)	$k_{\text{г}}$, 10 ⁴ , с ⁻¹
Вода—пропанол-2			Вода—ацетонитрил		
0	2,50 ± 0,20	—	0	0,80 ± 0,04	—
5,2	2,60 ± 0,04	3,50 ± 0,27	4,96	2,28 ± 0,02	0,610 ± 0,004
9,8	2,72 ± 0,05	3,51 ± 0,13	9,95	3,28 ± 0,02	1,40 ± 0,03
16,6	3,53 ± 0,02	4,90 ± 0,06	19,90	4,65 ± 0,07	2,11 ± 0,04
33,7	4,14 ± 0,02	7,00 ± 0,60	40,0	6,91 ± 0,25	3,09 ± 0,07
61,8	11,3 ± 0,1	10,99 ± 0,17	60,39	7,95 ± 0,33	7,54 ± 0,18
71,8	24,3 ± 0,2	12,42 ± 0,90			
Вода—диоксан					
0	0,002*	—	50,0	22,8 ± 1,7	19,7 ± 0,2
30,03	6,11 ± 0,06	7,35 ± 0,38	60,05	41,2 ± 4,6	22,1 ± 0,1
39,96	11,5 ± 0,4	13,3 ± 0,1			

* Оценена по данным работы [31]

учитывать константу скорости гидролиза $k_{\text{г}}$ (ее определяли в самостоятельном кинетическом эксперименте), при этом гидролиз сульфонирующего агента проводили в тех же условиях, что и сульфонилование анилина.

Значения $k_{\text{ац}}$ и $k_{\text{г}}$ для реакции ацилирования анилина в изученных водно-органических растворителях при различном содержании воды приведены в табл. 5. Данные табл. 5 показывают, что величина $k_{\text{ац}}$ в 71,8%-ном водном пропанол-2 в 10 раз превышает константу скорости этой реакции в чистом пропанол-2. Аналогичный ход $k_{\text{ац}}$ наблюдается и для реакции в растворителе вода—ацетонитрил. Более существенный рост константы скорости ацилирования анилина (почти в 10⁴ раз) отмечается при переходе от чистого диоксана к его 30%-ному водному раствору. Известно, что водно-диоксановые растворы обладают аномальными физико-химическими свойствами, в частности, отрицательными значениями энтропии и энтальпии смешения. Причиной этого, по мнению авторов [67], является эффект упрочения водородных связей (эффект стабилизации). Очевидно, подобные аномалии и приводят к резкому возрастанию константы скорости реакции анилина с 4-нитробензолсульфохлоридом с повышением содержания воды в растворителе вода—диоксан.

Вследствие гидролиза сульфохлорида при арилсульфониловании анилина в водно-органических средах наряду с продуктом арилсульфонилования в системе всегда содержится примесь 4-нитробензолсульфокислоты. В связи с этим представляет интерес выяснить влияние содержания воды в бинарном растворителе на выход продукта реакции при различных начальных концентрациях реагентов. На основании кинетических данных (см. табл. 5) путем решения системы дифферен-

циальных уравнений (12,13) методом Рунге—Кутты четвертого порядка был выполнен расчет выхода продукта арилсульфонилования $\alpha_{\text{ац}}$ и примеси 4-нитробензолсульфокислоты $\alpha_{\text{г}}$ в водно-органических растворителях.

$$\begin{cases} d\alpha_{\text{ац}} / d\tau = 2k_{\text{ац}} C^0 (1 - \alpha_{\text{ац}} - \alpha_{\text{г}})^2 & (12) \\ d\alpha_{\text{г}} / d\tau = k_{\text{г}} (1 - \alpha_{\text{ац}} - \alpha_{\text{г}}) & (13) \end{cases}$$

C^0 – начальная концентрация сульфохлорида.

Результаты расчетов $\alpha_{\text{ац}}$ и $\alpha_{\text{г}}$ для условия полного завершения реакции анилина с 4-нитробензолсульфохлоридом показали, что при начальных концентрациях ацилирующего агента 0,5—1 моль/л изученные водно-органические растворители с содержанием воды выше 30%(масс.) могут быть использованы для синтеза 4-нитробензолсульфанилида с выходом 98—99,8%.

Реакционная способность вторичных жирноароматических аминов в арилсульфониловании арилсульфохлоридами

Реакционная способность вторичных жирноароматических аминов в арилсульфониловании хлорангидридами арилсульфокислот, замещенных в бензольном кольце, в настоящее время изучена еще мало, что связано с определенными трудностями их синтеза и выделения, а также с невысокими скоростями реакции. Имеются лишь немногочисленные данные по кинетике ацилирования N-алкилированных анилинов бромцетифеноном [68] в нитробензоле и ароилхлоридами [69] в бензоле.

Скорость ацилирования вторичных жирноароматических аминов арилсульфохлоридами в органических растворителях описывается кинетическим уравнением второго порядка. На скорость реакции оказывают влияние следующие факторы: природа заместителей в аро-

Значения константы скорости ацилирования ($k \cdot 10^2$, л/(моль·с)) N-алкиланилинов (C_6H_5NHAlk) монозамещенными бензолсульфохлоридами ($RC_6H_4SO_2Cl$) в пропанол-2 (298 К)

C_6H_5NHAlk	$RC_6H_4SO_2Cl, R$					
	Alk	4-CH ₃	H	4-Br	3-NO ₂	4-NO ₂
CH ₃	—	—	—	—	0,37 ± 0,01	0,73 ± 0,01
C ₂ H ₅	1,82 ± 0,02	0,84 ± 0,01	0,52 ± 0,00	0,45 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,77 ± 0,01
<i>n</i> -C ₄ H ₉	2,14 ± 0,01	1,27 ± 0,00	0,81 ± 0,00	—	—	—
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	7,03 ± 0,02	5,02 ± 0,00	3,21 ± 0,02	0,81 ± 0,02	0,81 ± 0,02	3,48 ± 0,07
4-CH ₃ C ₆ H ₄ NH- <i>изо</i> -C ₄ H ₉	0,73 ± 0,02	4,72 ± 0,01	2,97 ± 0,01	1,13 ± 0,03	1,13 ± 0,03	3,21 ± 0,04
-lgk ₀	1,79 ± 0,06	2,10 ± 0,05	2,30 ± 0,05	2,35 ± 0,04	2,35 ± 0,04	2,05 ± 0,04
ρ	0,83 ± 0,11	1,04 ± 0,10	1,05 ± 0,10	0,45 ± 0,07	0,45 ± 0,07	0,77 ± 0,08
r	0,98	0,99	0,99	0,98	0,98	0,99

матических кольцах аминов и хлорангидридов сульфокислот, строение и объем алкильного радикала в аминогруппе ацилируемого агента, природа и состав растворителя, температура.

Нами синтезирован ряд вторичных жирноароматических аминов методом гидрогенизационного аминирования 2-метилпропаналя анилином и его замещенными в ароматическом кольце в мягких условиях ($p_{H_2} = 0,1$ МПа, 318 К,

растворитель — пропанол-2) в присутствии катализатора Pd/C. Синтезированные амины введены в реакцию с 3-нитробензолсульфохлоридом. Обнаружено, что влияние заместителя в бензольном кольце N-изобутиланилина ($R^1C_6H_4NH$ -*изо*-C₄H₉) на скорость реакции с 3-нитробензолсульфохлоридом в пропанол-2 хорошо описывается уравнением Гаммета:

$$lgk = (-1,87 \pm 0,11) - (1,36 \pm 0,11)\sigma^- \quad (14)$$

$$r = 0,97, s = 0,13$$

Параметр, характеризующий чувствительность реакции к строению вторичного жирноароматического амина, $\rho = -1,36$ существенно отличается от параметра, характеризующего чувствительность реакции к строению соответствующих ароматических аминов без заместителя при аминогруппе, в данном случае замещенных в бензольном кольце анилинов ($\rho = -2,91$) при тех же условиях (растворитель — пропанол-2, $R^2 = 3-NO_2$, $T = 298$ К). На основании этого можно сделать вывод, что замена атома водорода непосредственно у атома азота на изобутильную группу сильно сказывается на чувствительности нуклеофильного центра к индукционному влиянию заместителей в ароматическом кольце. В целом арилсульфонилирование замещенных в ароматическом кольце анилинов протекает существенно быстрее, чем соответствующих N-изобутиланилинов. Повидимому, замещение у реакционного центра (аминогруппы) приводит не только к изменению электронной плотности на нем, но и создает существенные пространственные затруднения для его взаимодействия с ацилирующим агентом.

Влияние природы алкильного радикала в аминогруппе анилинов на их реакционную способность в арилсульфонилировании в органических растворителях было изучено на примере реакций N-метил-, N-этил-, N-изопропил-, N-бутил-, N-изобутил-, N-(2-метил)бутил-, N-(4-метил)пентил-, N-(3-этил)бутил-, N-гептил- и N-октиланилинов с хлорангидридом 3-нитробензолсульфокислоты в пропанол-2 при 298 К. Проведенные кинетические исследования показали, что чем более

разветвлен алкильный радикал и чем больше его молекулярная масса, тем меньше константа скорости арилсульфонилирования. Зависимость lgk от стерической постоянной E_S алкильного заместителя является линейной и может быть описана следующим уравнением:

$$lgk = (-1,39 \pm 0,07) + (0,74 \pm 0,11)E_S \quad (15)$$

$$r = 0,96, s = 0,18, n = 6$$

С целью установления влияния структуры ароматического сульфохлорида на скорость арилсульфонилирования алкилариламинов была изучена кинетика реакции для ряда N-алкиланилинов с монозамещенными бензолсульфохлоридами в пропанол-2 (табл. 6). В табл. 6 приведены также значения постоянных в уравнении Гаммета для изученных реакционных серий. Полученные данные показывают, что чувствительность реакции (2) к структуре арилсульфонилирующего агента близка к величине $\rho = 1,09$ для реакции (1) с участием ароматических аминов.

Активационные параметры изучаемой реакции, рассчитанные по результатам исследования реакционной способности ряда вторичных жирноароматических аминов в реакции с хлорангидридом 3-нитробензолсульфокислоты в интервале температур 298—328 К ($E_a = 17 \div 30$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -(180 \div 227)$ Дж/(моль·К)) хорошо согласуются с литературными данными для сходной по механизму реакции алкилариламинов с арилгалогенидами в бензоле [69]. Большие отрицательные значения энтропии активации характерны для реакций нуклеофильного замещения, протекающих через сильно упорядоченное переходное состояние, к которым относится реакция (2).

Влияние водно-органического растворителя на кинетику реакции (2) изучено на примере системы вода—пропанол-2 в интервале 0—30%(масс.) H₂O (при содержании воды более 30% гидролитический путь перекрывает путь арилсульфонилирования, и расчет k_{ac} становится невозможным). Результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7

Значения константы скорости ацилирования N-этил- и N-бутиланилинов 3-нитробензолсульфохлоридом в растворителе вода—пропанол-2 (298 К)

ω _{H₂O} , %(масс.)	k _{ак} · 10 ² , л/(моль·с)	
	N-этиланилин	N-бутиланилин
0	5,00 ± 0,01	3,21 ± 0,02
5	—	5,21 ± 0,04
10	10,60 ± 0,30	7,44 ± 0,09
15	—	9,45 ± 0,04
20	16,00 ± 0,10	11,20 ± 0,08
25	—	13,10 ± 0,25
30	21,50 ± 0,60	15,20 ± 0,25

Расчеты выхода продукта арилсульфонилирования изученных реакций показали, что при начальных концентрациях реагентов 0,005 М потоки гидролиза и ацилирования сопоставимы, а при начальных концентрациях реагентов 0,5 М поток ацилирования значительно превышает гидролитический. В этом случае растворитель вода—пропанол-2 с содержанием воды 5—30%(масс.) может быть использован для синтеза продукта арилсульфонилирования N-этил- и N-бутиланилинов с выходом 98—99%.

Оценены эффективные величины активационных параметров реакции N-бутиланилина с 3-нитробензолсульфохлоридом в 10%-ном водном пропанол-2: E_a = 17,4 кДж/моль, ΔS[‡] = -216,6 Дж/(моль·К). Полученные результаты близки к данным, установленным для реакции в среде пропанола-2. Это позволяет сделать вывод о том, что при переходе от органического растворителя к его 10%-ному водному раствору механизм реакции сохраняется.

Влияние растворителя на кинетику арилсульфонилирования арилкарбогидразидов ароматическими сульфохлоридами

Арилсульфонилирование ароматических аминов и арилкарбогидразидов хлорангидридами бензолсульфонокислот имеет ряд общих черт: сходный механизм этих реакций, однотипное влияние заместителей в молекулах реагентов на скорость реакции и др. Систематических исследований кинетических закономерностей реакции арилкарбогидра-

зидов с арилсульфохлоридами не проводилось вплоть до 1980-х годов [70—75]. Хотя надо отметить, что в работах А.П. Грекова [76—80] представлены результаты кинетических исследований сходной реакции ацилирования арилкарбогидразидов монозамещенными бензоилхлоридами в неводных средах, а в работах Л.В. Курицына с соавт. [81] установлены количественные закономерности совместного влияния природы растворителя и строения реагентов на скорость данной реакции.

Нами изучена кинетика арилсульфонилирования гидразидов ароматических карбоновых кислот хлорангидридами монозамещенных бензолсульфонокислот в среде органических растворителей: ацетонитрила, нитрометана, пропанола-2, бутиловых спиртов, n-пентанола, тетрагидрофурана (табл. 8).

Влияние заместителей в бензгидразиде и бензолсульфохлориде на кинетику реакции (3) хорошо описы-

Таблица 8

Значения константы скорости реакции (k·10², л/(моль·с) гидразидов ароматических карбоновых кислот (R¹C₆H₄CONHNH₂) с арилсульфохлоридами (R²C₆H₄SO₂Cl) в органических растворителях (298 К)

R ¹ C ₆ H ₄ CONHNH ₂ , R ¹	R ² C ₆ H ₄ SO ₂ Cl, R ²			
	4-CH ₃	H	3-NO ₂	4-NO ₂
Ацетонитрил				
4-OCH ₃	3,06 ± 0,05	4,26 ± 0,05	62,83 ± 0,78	74,50 ± 2,90
H	2,12 ± 0,08	—	—	—
3-Br	—	—	8,29 ± 0,16	17,00 ± 0,30
Нитрометан				
4-CH ₃	2,88 ± 0,04	3,90 ± 0,10	—	—
H	1,95 ± 0,17	2,04 ± 0,02	—	—
3-Br	—	1,62 ± 0,09	-4,46 ± 0,13	5,09 ± 0,10
n-Бутанол				
4-CH ₃	2,26 ± 0,06	4,03 ± 0,03	19,9 ± 0,9	—
H	1,25 ± 0,04	1,65 ± 0,05	10,3 ± 0,2	17,3 ± 0,3
3-Br	0,833 ± 0,045	1,12 ± 0,06	3,63 ± 0,09	3,64 ± 0,14
Пропанол-2				
4-OCH ₃	—	—	—	6,83 ± 0,36
4-CH ₃	—	0,634 ± 0,005	—	7,18 ± 0,03
H	0,35 ± 0,01	0,579 ± 0,005	5,56 ± 0,08	5,64 ± 0,10
3-Br	0,21 ± 0,01	0,34 ± 0,01	—	—
4-Br	—	—	—	3,23 ± 0,34
3-NO ₂	—	—	—	1,34 ± 0,40
2-Метилпропанол-1				
H	0,148 ± 0,011	0,242 ± 0,009	—	—
2-Метилпропанол-2				
H	0,490 ± 0,001	0,575 ± 0,009	2,11 ± 0,10	2,80 ± 0,03
n-Пентанол				
H	—	0,098 ± 0,005	—	—
Тetraгидрофуран				
H	—	0,092 ± 0,001	0,454 ± 0,002	0,569 ± 0,002

вает уравнение Гаммета:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \sigma$$

где ρ — чувствительность реакции к структуре реагентов.

Установлено, что величина параметра чувствительности ρ реакции (3) к структуре реагентов мало изменяется при смене среды, это указывает на однотипное влияние изученных растворителей на кинетику данной реакции.

Для количественного учета влияния среды и строения реагентов на константу скорости реакции (3) нами был применен рассмотренный выше принцип перекрестной корреляции. В качестве стандартного растворителя был выбран пропанол-2 (для кинетических параметров реакции (3) в этом растворителе характерна хорошая воспроизводимость, случайная погрешность определения константы скорости, как правило, не превышает 1—2%). Параметры изученных растворителей представлены в табл. 9.

Таблица 9

Значения параметра растворителя $S = \lg(k/k_0)$

К расчету кинетики реакции (3); $k_0 = 5,79 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с)

Растворитель	S	Растворитель	S
Пропанол-2	0	2-Метилпропанол-2	-0,003
Ацетонитрил	0,88	2-Метилпропанол-1	-0,38
Нитрометан	0,55	Пентанол	-0,77
n-Бутанол	0,45	Тетрагидрофуран	-0,80

Расчет постоянных в уравнении (6) выполнялся с использованием метода множественной линейной регрессии с доверительной вероятностью 0,95. Выборку составили 43 значения константы скорости реакции (3). Доверительный интервал рассчитанных величин характеризовали средним квадратичным отклонением. Получено следующее уравнение:

$$\lg k = -(2,20 \pm 0,02) - (0,80 \pm 0,15)\sigma^- + (1,10 \pm 0,04)\sigma + (1,09 \pm 0,03)S - (1,06 \pm 0,18)\sigma^- S + (0,55 \pm 0,29)\sigma S \quad (16)$$

$$r = 0,989$$

Сравнительный анализ трехпараметрических корреляционных уравнений (7) и (16) для сходных реакций (1) и (3) показал, что структура ароматического амина оказывает более существенное влияние на константу скорости реакции k ($\rho = -2,15$), чем структура арилкарбогидразида ($\rho = -0,80$), а вклады заместителей в бензолсульфохлориде в $\lg k$ очень близки (ρ' равно 1,09 и 1,10 для реакций (1) и (3), соответственно). Постоянная величина при параметре растворителя S в обоих уравнениях (7) и (16) приблизительно равна 1, что позволяет сделать вывод об определяющем влиянии на кинетику рассматриваемых реакций специфической сольватации функциональных групп NH_2 и SO_2Cl .

В табл. 10 приведены значения константы скорости реакции бензгидразида с 4-нитробензолсульфохлоридом в ряде бинарных органических растворителей. Для проведения процесса арилсульфонирования бензгидразида

Таблица 10

Значения константы скорости арилсульфонирования бензгидразида 4-нитробензолсульфохлоридом в бинарных органических растворителях (298 К)

x — мольная доля первого компонента бинарного растворителя

x	$k \cdot 10^3$, л/(моль·с)	x	$k \cdot 10^3$, л/(моль·с)
Пропанол-2—n-бутанол			
1	$0,564 \pm 0,010$	0,44	$1,61 \pm 0,30$
0,83	$0,861 \pm 0,011$	0,23	$2,55 \pm 0,33$
0,64	$1,22 \pm 0,18$	0	$1,73 \pm 0,03$
n-Бутанол—ацетонитрил			
0,70	$3,73 \pm 0,25$	0,12	$5,28 \pm 0,18$
0,46	$4,87 \pm 0,10$	0	$5,37 \pm 0,11$
0,28	$5,13 \pm 0,01$		
Ацетонитрил—диоксан			
0,87	$4,49 \pm 0,08$	0,52	$0,790 \pm 0,008$
0,71	$2,78 \pm 0,04$	0,29	$0,100 \pm 0,002$

предпочтительны растворители с большим содержанием ацетонитрила, поскольку этот компонент бинарного растворителя существенно повышает константу скорости реакции.

Обработкой экспериментальных данных, приведенных в табл. 10, по уравнению (11) получено уравнение для расчета константы скорости арилсульфонирования бензгидразида 4-нитробензолсульфохлоридом в бинарных растворителях n-бутанол—ацетонитрил и пропанол-2—n-бутанол:

$$k = (0,173 \pm 0,003)x_1 + (0,537 \pm 0,011)x_2 + (0,405 \pm 0,047)x_1x_2 \quad (17)$$

$$k = (0,056 \pm 0,001)x_1 + (0,173 \pm 0,003)x_2 + (0,111 \pm 0,023)x_1x_2 \quad (18)$$

Погрешность предсказания k по предложенным уравнениям (17) и (18) не превышает 3—7%. Обращает на себя внимание одинаковый вид выражения избыточной константы скорости для системы пропанол-2—n-бутанол как в случае реакции (1), так и в случае реакции (3):

$$k^E = k_{12}x_1x_2$$

Данный экспериментальный факт, очевидно, свидетельствует об однотипном влиянии компонентов этого бинарного растворителя на кинетику арилсульфонирования ароматических аминов и арилкарбогидразидов.

Нами изучено также влияние на скорость реакции (3) ряда водно-органических систем: водных растворов диоксана, ацетонитрила, пропанола-2, тетрагидрофурана [71, 75].

Полученные данные указывают на то, что изученные водно-органические растворители однотипно влияют на реакцию арилкарбогидразидов с 3- и 4-нитробензолсульфохлоридами: с ростом массовой доли воды кон-

станта скорости реакции увеличивается и при переходе от растворителя с 10%-ным содержанием воды к 50%-ному водному раствору наблюдается рост константы скорости в 2—5 раз. Интересным оказался результат сравнения кинетических данных реакции (3) в растворителе вода—тетрагидрофуран и вода—диоксан. Эти водно-органические растворители сходны по природе органического компонента: тетрагидрофуран и диоксан являются моно- и дикислородсодержащими циклическими эфирами, поэтому следовало ожидать близких значений констант скорости арилсульфонирования в этих растворителях при одинаковых составах водно-органических смесей. Данное предположение подтвердилось экспериментальными данными.

Для реакции бензгидрида с 3-нитробензолсульфохлоридом в водном тетрагидрофуране исследована температурная зависимость (298—318 К) константы скорости ацилирования и определены активационные параметры этого процесса: $\Delta H^\ddagger = (17,2 \div 20,6)$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -(200 \div 211)$ Дж/(моль · К). Установлено, что с увеличением содержания водного компонента в бинарном растворителе активационные параметры изменяются мало, в пределах погрешности их определения.

Расчет выхода продукта арилсульфонирования ($\alpha_{\text{ан}}$) и примеси нитробензолсульфокислоты ($\alpha_{\text{т}}$) при полном завершении реакции бензгидрида с 3- и 4-нитробензолсульфохлоридами для всех изученных водно-органических систем показал, что для синтеза продуктов арилсульфонирования предпочтительнее использовать растворители: вода—тетрагидрофуран, вода—ацетонитрил и вода—диоксан с содержанием воды более 30%, так как при начальных концентрациях реагентов 0,1 М удается добиться выхода продукта реакции свыше 91%. Растворитель вода—пропанол-2 с содержанием воды 50—70% также может быть использован для синтеза продуктов арилсульфонирования, но с получением меньшего выхода (83—87%).

Резюмируя вышесказанное, отметим, что прослеживается ряд общих кинетических закономерностей реакций (1)—(3):

— определяющее влияние на скорость этих процессов оказывает специфическая сольватация участвующих в реакции функциональных групп — аминной и хлорангидридной;

— влияние заместителей в ацилируемом и ацилирующем агентах на константу скорости реакции однотипно и удовлетворительно описывается уравнением Гаммета; высокую предсказательную способность имеют трехпараметрические корреляционные уравнения, учитывающие вклады σ -констант заместителей и параметра растворителя S в $\lg k$;

— кинетику реакций в бинарных органических растворителях можно корректно прогнозировать с использованием избыточной константы скорости k^E , исходя из предположения об образовании молекулярных комплексов реагент-растворитель состава 1 : 1 и 1 : 2;

— в водно-органических системах с содержанием воды более 30%(масс.) для всех изученных реакций удается добиться высокого выхода продукта арилсульфонирования, 90—98%.

* * *

Работа получила финансовую поддержку в рамках проекта Министерства образования и науки РФ «Развитие механизмов интеграции Ивановского государственного университета и Института проблем химической физики РАН» (РНП.2.2.1.1.7181).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ebel F. Ber., 1927, v. 60, p. 2079.
2. Литвиненко Л.М., Савелова В.А., Кочкалда В.Е. Реакц. способн. орган. соедин., 1965, т. 2, вып. 4, с. 101—125.
3. Литвиненко Л.М., Савелова В.А. Ж. общей химии, 1966, т. 36, № 9, с. 1524—1535.
4. Литвиненко Л.М., Дадали В.А. Реакц. способн. орган. соедин., 1967, т. 4, № 2, с. 258—272.
5. Литвиненко Л.М., Попова Р.С. Ж. орган. химии, 1967, т. 3, № 4, с. 718—724.
6. Литвиненко Л.М., Савелова В.А. Ж. общей химии, 1968, т. 38, № 9, с. 2009—2015.
7. Литвиненко Л.М., Савелова В.А. Там же, 1968, т. 38, № 4, с. 747—756.
8. Шатская В.А., Савелова В.А., Литвиненко Л.М. Реакц. способн. орган. соедин., 1972, т. 9, вып. 4, с. 965—976.
9. Савелова В.А., Шатская В.А., Литвиненко Л.М. и др. Ж. общей химии, 1974, т. 44, № 5, с. 1124—1133.
10. Шатская В.А., Савелова В.А., Литвиненко Л.М. и др. Ж. орган. химии, 1976, т. 12, № 3, с. 589—597.
11. Белоусова И.А., Савелова В.А., Литвиненко Л.М. и др. Там же, 1979, т. 15, № 9, с. 1947—1956.
12. Литвиненко Л.М., Савелова В.А., Соломоиченко Т.Н. и др. Кинетика и механизм реакций нуклеофильного замещения у тетракоординационного атома серы в ряду производных органических сульфокислот. Структура, реакционная способность органических соединений и механизмы реакций. Киев: Наукова думка, 1980, с. 3—68.
13. Литвиненко Л.М., Савелова В.А., Белоусова И.А. Ж. орган. химии, 1983, т. 19, № 7, с. 1474—1485.
14. Литвиненко Л.М., Савелова В.А., Олейник Н.М. Роль циклических переходных состояний в гомогенных каталитических реакциях. Межмолекулярные взаимодействия и механизмы органических реакций. Киев: Наукова думка, 1983, с. 3—41.
15. Савелова В.А., Литвиненко Л.М., Соломоиченко Т.Н. Сравнительное изучение механизмов реакций нуклеофильного замещения у сульфонильного и карбонильного центров. Механизмы реакций и структура органических соединений. Киев: Наукова думка, 1984, с. 49—70.
16. Шатская В.А., Савелова В.А., Литвиненко Л.М. Ж. орган. химии, 1985, т. 21, № 4, с. 875—882.
17. Литвиненко Л.М., Савелова В.А., Заславский В.Г. и др. Реакц. способн. орган. соедин., 1985, т. 22, вып. 2, с. 183—202.
18. Литвиненко Л.М., Савелова В.А., Соломоиченко Т.Н. и др. Там же, 1985, т. 22, вып. 2, с. 203—211.
19. Савелова В.А. Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.03. Донецк, 1986.

20. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981, 259 с.
21. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Основный и нуклеофильный катализ. Киев: Наукова думка, 1984, 264 с.
22. Савелова В.А., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. Киев: Наукова думка, 1990, 294 с.
23. Курицын Л.В., Воробьев Н.К. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1964, т. 7, вып. 3, с. 400—405.
24. Курицын Л.В. Там же, 1969, т. 12, вып. 8, с. 1037—1039.
25. Курицын Л.В. Тр. Иванов. хим.-технол. ин-та, 1970, № 12, с. 69—72.
26. Курицын Л.В., Курицына В.М. Ж. орган. химии, 1972, т. 8, № 1, с. 102—104.
27. Курицын Л.В. Там же, 1974, т. 10, № 11, с. 2370—2374.
28. Курицын Л.В. Тр. Иванов. хим.-технол. ин-та, 1975, № 18, с. 43—45.
29. Курицын Л.В., Курицына В.М. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, вып. 11, с. 1748—1750.
30. Курицын Л.В. Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04. Иваново, 1975, 367 с.
31. Курицын Л.В., Ходонина Н.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1987, т. 30, вып. 12, с. 52—55.
32. Rogne O. J. Chem. Soc. B, 1971, № 9, p. 1855—1858.
33. Giese B., Heuck K. Chem. Ber., 1978, v. 111, № 4, s. 1384—1394.
34. Курицын Л.В., Кустова Т.П. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1991, т. 34, вып. 5, с. 33—36.
35. Кустова Т.П., Курицын Л.В., Зданович С.А. Там же, 1994, т. 37, вып. 10—12, с. 137—140.
36. Курицын Л.В., Кустова Т.П., Москвичев Ю.А., Никифоров А.В. Там же, 1996, т. 39, вып. 4—5, с. 183—184.
37. Кустова Т.П., Курицын Л.В., Круглова М.А. Там же, 1997, т. 40, вып. 4, с. 65—67.
38. Кустова Т.П., Курицын Л.В., Седова А.О. Там же, 1998, т. 41, вып. 1, с. 44—46.
39. Кустова Т.П., Курицын Л.В., Москвичев Ю.А., Новиков С.Э. Там же, 1998, т. 41, вып. 2, с. 51—53.
40. Кустова Т.П., Курицын Л.В. Ж. общей химии, 1998, т. 68, вып. 4, с. 642—644.
41. Кустова Т.П., Курицын Л.В. Там же, 1999, т. 69, вып. 2, с. 294—295.
42. Курицын Л.В., Кустова Т.П. Там же, 2000, т. 70, вып. 3, с. 491—492.
43. Кустова Т.П., Курицын Л.В., Хрипкина Л.Н. Там же, 2001, т. 71, вып. 4, с. 668—671.
44. Стерликова И.О., Кустова Т.П., Клюев М.В. Вестник ИвГУ. Серия «Биология. Химия. Физика. Математика», 2000, вып. 3, с. 54—57.
45. Кустова Т.П., Стерликова И.О., Клюев М.В. Ж. общей химии, 2002, т. 72, вып. 8, с. 1330—1332.
46. Кустова Т.П., Стерликова И.О., Клюев М.В. Изв. АН. Сер. хим., 2002, № 12, с. 2000—2003.
47. Ciuffarin E., Senatore L., Isola M. J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II, 1972, № 4, p. 468—471.
48. Arcoria A., Maccarone E., Musumarre G., Tomaselli G.A. J. Org. Chem., 1973, v. 38, № 14, p. 2457—2460.
49. Swain C., Scott C. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 1, p. 246—248.
50. Литвиненко Л.М., Попов А.Ф., Боровенский А.М. Реакц. способн. орган. соедин., 1966, т. 3, № 2, с. 93—116.
51. Попов А.Ф., Токарев В.И. Там же, 1972, т. 9, № 4, с. 937—946.
52. Maccarone E., Musumarre G., Tomaselli G.A. J. Org. Chem., 1974, v. 39, № 22, p. 3286—3288.
53. Малеева Н.Т. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Донецк, 1976, 30 с.
54. Физическая химия. Современные проблемы. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Расчеты эффектов сольватации. М.: Химия, 1983, с. 148—179.
55. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, 359 с.
56. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе: Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973, 416 с.
57. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976, 488 с.
58. Фидалько Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973, 376 с.
59. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991, 763 с.
60. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968, 328 с.
61. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Реакц. способн. орган. соедин., 1978, т. 15, № 3, с. 352—368.
62. Курицын Л.В. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, вып. 2, с. 193—195.
63. Lee I., Koo I.S. Tetrahedron, 1983, v. 39, № 10, p. 1803—1807.
64. Попов А.Ф., Токарев В.И., Литвиненко Л.М., Торяник А.И. Реакц. способн. орган. соедин., 1967, т. 4, вып. 3, с. 658—677.
65. Попов А.Ф., Токарев В.И., Литвиненко Л.М. Там же, 1969, т. 6, вып. 1, с. 273—291.
66. Савелова В.А., Литвиненко Л.М., Ченцова Н.М. и др. Там же, 1970, т. 7, вып. 3, с. 847—858.
67. Горбунов Б.З., Козлов В.С., Наберухин Ю.И. Ж. структурной химии, 1975, т. 16, № 5, с. 816—829.
68. Литвиненко Л.М., Перельман Л.А., Попов А.Ф., Ворошилова Л.И. Ж. орган. химии, 1970, т. 6, вып. 10, с. 2090—2095.
69. Тицкий Г.Д. Там же, 1988, т. 24, вып. 9, с. 1902—1906.
70. Кустова Т.П., Курицын Л.В., Потемина Е.Г. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1995, т. 38, вып. 4-5, с. 13—15.
71. Кустова Т.П., Курицын Л.В. Ж. общей химии, 1999, т. 69, вып. 2, с. 291—293.
72. Кустова Т.П., Курицын Л.В. Там же, 2000, т. 70, вып. 3, с. 493—494.
73. Кустова Т.П., Сундеева Н.А. Вестник молодых ученых ИвГУ, 2001, вып. 1, с. 120—122.
74. Кустова Т.П., Ретина Н.В., Сундеева Н.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2003, т. 46, вып. 6, с. 146—148.
75. Кустова Т.П., Сундеева Н.А. Ж. общей химии, 2004, т. 74, вып. 4, с. 664—668.
76. Греков А.П., Марахова М.С. Там же, 1963, т. 33, вып. 5, с. 1552—1556.
77. Греков А.П., Марахова М.С. Украинский химический ж., 1962, т. 28, № 5, с. 632—637.
78. Греков А.П., Марахова М.С. Там же, 1961, т. 27, № 3, с. 384—390.
79. Греков А.П., Марахова М.С. Ж. общей химии, 1963, т. 33, вып. 5, с. 1463—1469.
80. Греков А.П., Веселов В.Я. Ж. орган. химии, 1977, т. 13, вып. 3, с. 571—576.
81. Шляпова А.Н., Степанова М.С., Курицын Л.В. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1987, т. 30, вып. 1, с. 31—34.