

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIV

ВЫП. 1(49)

Апрель 1977

ТАРТУ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ И ГИДРАЗИДОВ  
АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

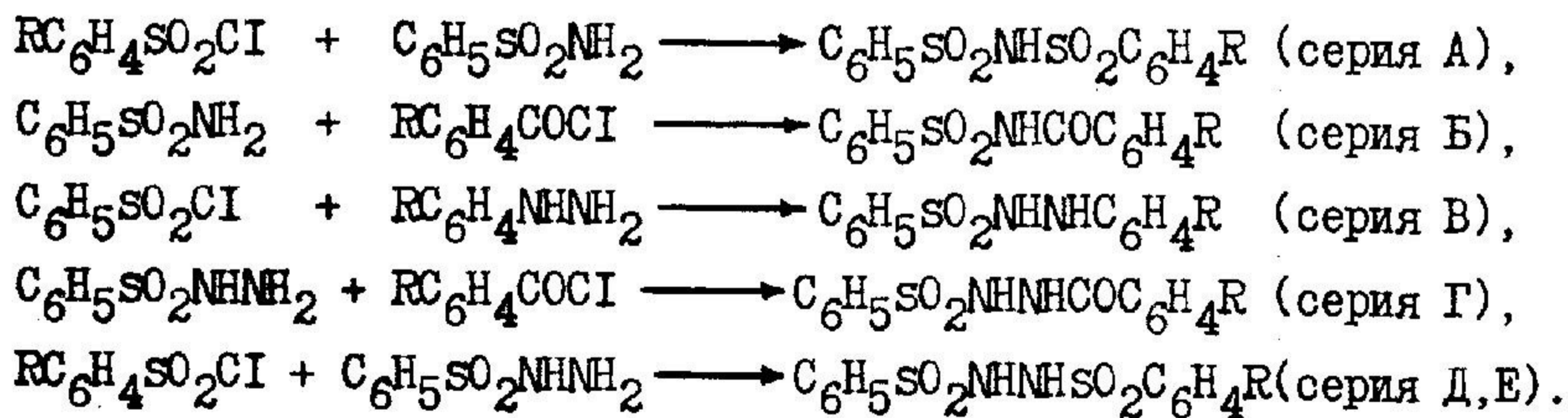
В.П. ЧЕРНЫХ, В.И. МАКУРИНА

Харьковский фармацевтический институт, Харьков, УССР

Поступило 20 января 1977 г.

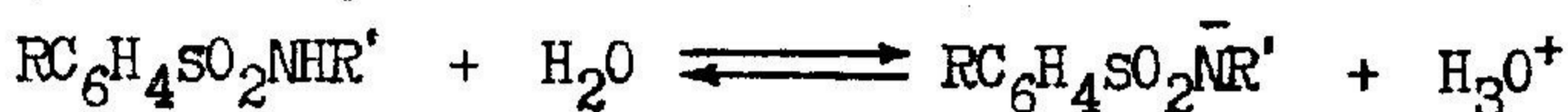
Синтезированы замещенные амиды и гидразиды ароматических сульфокислот, для которых методом потенциометрического титрования в 60% водном диоксане при 25°C измерены константы ионизации. Осуществлена корреляция найденных величин с  $\sigma$ -константами Гаммета. Методом "  $\rho - \rho$  " вычислены коэффициенты электронной проводимости групп NH, SO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>NH, CONH. Обсужден механизм передачи электронных влияний заместителей на реакционный центр через указанные группы.

Продолжая изучение реакционной способности производных щавелевой и серной кислот [1-11], нами были синтезированы замещенные амиды и гидразиды ароматических сульфокислот. Схемы химических реакций, положенные в основу синтеза указанных соединений, представлены следующими уравнениями:



Замещенные амиды и гидразиды аренсульфокислот (табл.1) бесцветные кристаллические вещества, легко растворимые в водных растворах щелочей, аммиака и органических растворителях. Идентификация полученных соединений проводилась по данным элементарного анализа, ИК- и УФ-спектров.

Вышеназванные соединения могут быть объединены общей формулой  $RC_6H_4SO_2NHR'$ . Процесс кислотной ионизации сульфамидов и сульфогидразидов всех реакционных серий может быть описан следующей схемой:

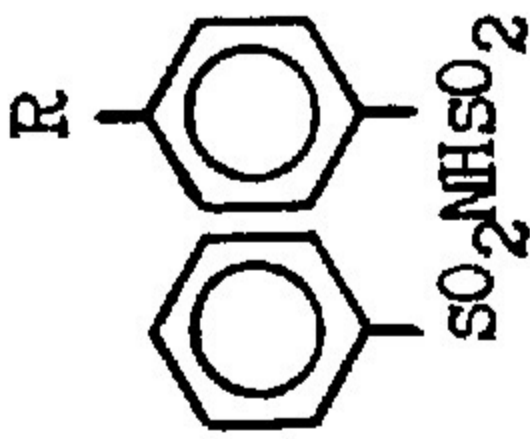
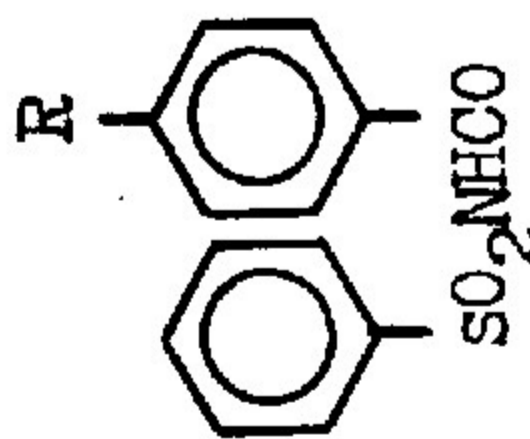


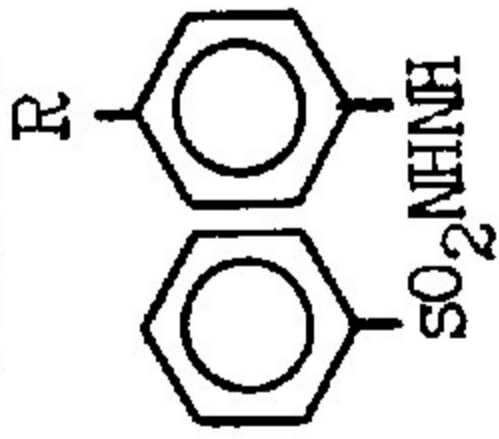
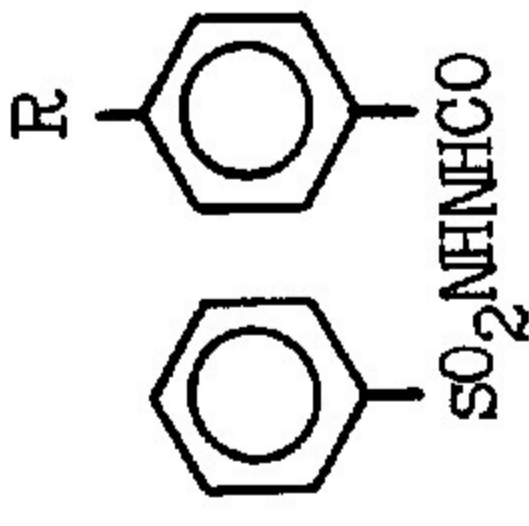
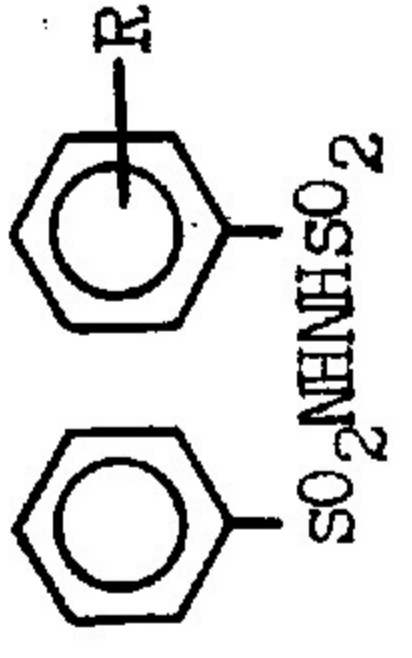
Представленные в табл.1 значения  $pK_a$  свидетельствуют о заметном влиянии на кислотность исследованных соединений природы радикала, связанного с сульфамидной группой. N-Арилсульфамиды аренсульфокислот (серия А) характеризуются наиболее высокой кислотностью ( $pK_a = 2,30-3,61$  ед.), что вызвано значительным акцепторным действием групп  $SO_2$ , флангирующих имидный азот. Замена аренсульфонильного радикала на ароильный (серия Б) или ариламидный (серия В) приводит к уменьшению кислотности. Кислотные свойства исследуемых соединений в названных сериях уменьшаются в ряду  $A > B > B$ .

При введении группы  $CO$  (серия Г) и группы  $SO_2$  (серии Д, Е) между  $\alpha'$ -азотом и ароматическим радикалом серии В наблюдается увеличение кислотности. Рассматривая соединения серий Д и Е, можно предполагать, что при наличии донорных заместителей (Х) в одном из бензольных колец в-N-арилсульфогидразидов бензолсульфокислот (серия Д) отщепление протона водорода при диссоциации происходит по  $\alpha$ -атому азота, т.к. в этом случае на  $\alpha$ -атоме азота более низкая электронная

Таблица 1

Константы ионизации производных аренсульфокислот и корреляционная зависимость рКа от  $\sigma$ -Гаммета

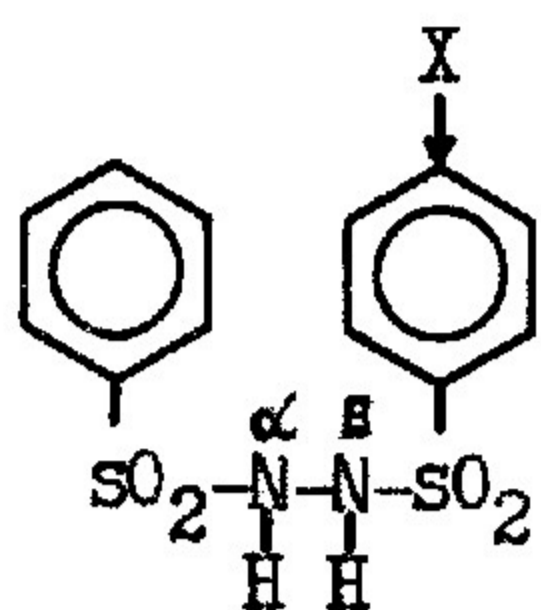
Соединение	Формула	R в формуле	рКа <sub>ж</sub> в 60% вод. диоксане	Серия и соединения, взятые для составления уравнения	Корреляционное уравнение	r <sub>жж</sub>	s
1	2	3	4	5	6	7	8
1		п-OCH <sub>3</sub>	3,61	А (1 - 5)	рКа = (3,26 ± 0,01) - -(1,281 ± 0,021) · $\sigma$	0,992	0,048
2		п-CH <sub>3</sub>	3,47				
3		H	3,20				
4		п-Cl	2,97				
5		п-NO <sub>2</sub>	2,30				
6		п-NH <sub>2</sub>	6,48	Б (6 - 10)	рКа = (5,70 ± 0,03) - -(1,246 ± 0,093) · $\sigma$	0,989	0,069
7		H	5,64				
8		п-CH <sub>3</sub>	5,75				
9		п-OCH <sub>3</sub>	6,00				
10		п-NO <sub>2</sub>	4,67				

1	2	3	4	5	6	7	8
11		п-Cl	10,75	B (11-14)	$pK_a = (11,39 \pm 0,03) -$ $-(2,542 \pm 0,063) \cdot \epsilon$	0,993	0,083
12		п-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	9,75				
13		H	11,28				
14		п-NO <sub>2</sub>	9,38				
15		п-OCH <sub>3</sub>	10,08	Г (15-19)	$pK_a = (9,70 \pm 0,02) -$ $-(1,144 \pm 0,058) \cdot \epsilon$	0,995	0,056
16		п-CH <sub>3</sub>	9,88				
17		H	9,68				
18		п-Br	9,41				
19		п-NO <sub>2</sub>	8,78				
20		п-OCH <sub>3</sub>	9,52	Д (20-23)	$pK_a - (9,23 \pm 0,01) -$ $-(1,103 \pm 0,090) \cdot \epsilon$	0,998	0,032
21		п-CH <sub>3</sub>	9,44				
22		м-CH <sub>3</sub>	9,28				
23		H	9,22				
24		п-Cl	8,85				
25		м-NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	8,36				
26		п-NO <sub>2</sub>	8,12				
26							

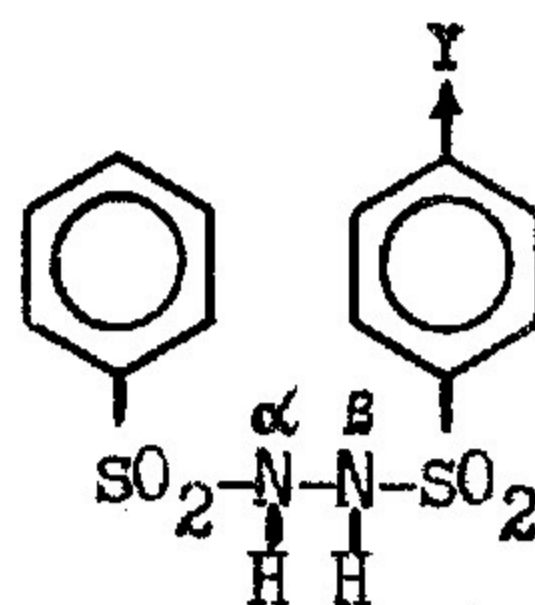
\* Определение  $pK_a$  проводили по методике, описанной в [11].

† Значения реакционных констант ( $\rho$ ), коэффициента корреляции ( $r$ ) и стандартного отклонения ( $S$ ) были рассчитаны методом наименьших квадратов на ЭВМ "Найри-2".

плотность, чем на  $\beta$ -атоме. В случае акцепторных заместителей (Y) электронная плотность ниже на  $\beta$ -атоме гидразида и диссоциация этих веществ происходит по  $\beta$ -атому азота (серия E).

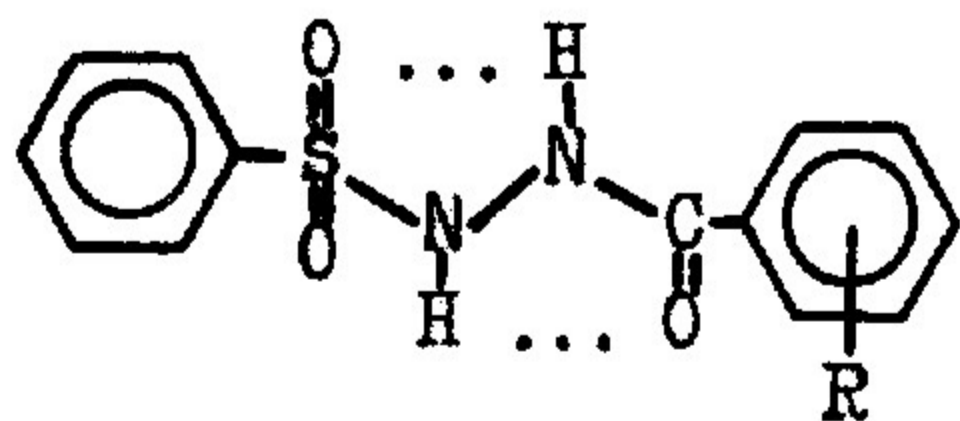


(серия Д)

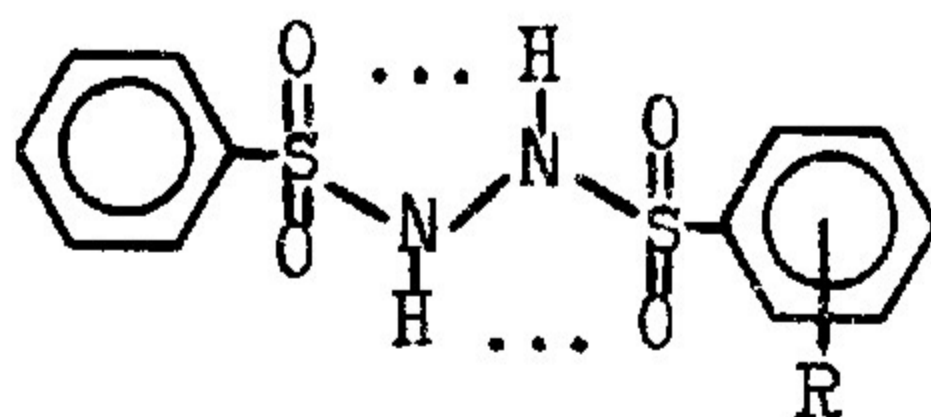


(серия E)

Сравнивая константы ионизации соединений серии Г, Д и E, можно отметить, что  $\beta$ -N-арилсульфогидразиды аренсульфо-кислот проявляют более кислый характер ( $pK_a = 8,12-9,52$ ), что связано с большим акцепторным действием группы  $SO_2$  по сравнению с группой CO в серии Г ( $pK_a = 8,78-10,08$ ). Низкие значения кислотностей в соединениях серий Г, Д и E связаны не только с введением донорной NH группы в соединения серии А и Б, но и возможностью образования внутримолекулярных водородных связей, которые препятствуют ионизации этих соединений.



(серия Г)



(серии Д, E)

Количественная оценка влияния заместителей на изменение констант ионизации серий А-Е производилась с помощью уравнения Гаммета. Данные корреляции  $pK_a$  с  $\sigma$ -константами представлены в табл.1. Величины  $\rho$  количественно характери-

зуют изменение электронной плотности на азоте сульфамидной или сульфогидразидной групп.

Из приведенных корреляционных уравнений видно, что реакционные константы исследованных серий А, Б и Г, Д незначительно отличаются друг от друга в указанных парах. Это может быть объяснено примерно одинаковой удаленностью заместителей от реакционного центра: разделяющие группы  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}$  в случае серий А и Б,  $\text{CONH}$  и  $\text{SO}_2\text{NH}$  в случае серий Г и Д.

Используя реакционные константы серий А-Д, а также  $\rho$  серии констант ионизации ариламидов бензолсульфокислот [11], методом " $\rho - \rho$ " [12] рассчитаны коэффициенты электронной проводимости ряда групп:

$$z_{\text{SO}_2} = \begin{cases} \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А [11])}} = 0,44, \\ \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Д, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия В, табл.1)}} = 0,43, \end{cases}$$

$$z_{\text{CO}} = \begin{cases} \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Б, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, [11])}} = 0,43, \\ \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHCOC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Г, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия В, табл.1)}} = 0,45, \end{cases}$$

$$z_{\text{NH}} = \begin{cases} \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия В, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, [11])}} = 0,88, \\ \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHCOC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Г, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Б, табл.1)}} = 0,89, \\ \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Д, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, табл.1)}} = 0,87, \end{cases}$$

$$z_{\text{SO}_2\text{NH}} = \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Д, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, [11])}} = 0,37,$$

$$z_{\text{CONH}} = \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHCOC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Г, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, [11])}} = 0,40.$$

Полученные результаты о коэффициентах электронной проводимости отдельных групп, а также литературные данные приведены в табл.2.

Таблица 2

Коэффициенты электронной проводимости некоторых групп

Группа	Величины $z$ , рассчитанные методом "р - р"	Средние значения $z$	Литературные данные
NH	0,88	0,88	0,40 [13]
	0,89		0,90 [16]
	0,87		0,93 [14]
			0,56 [15]
CO	0,43	0,44	0,38 [16]
	0,45		0,68 [17]
			0,42 [18]
SO <sub>2</sub>	0,44	0,44	0,19 [19]
	0,43		
CONH	0,40	0,40	0,42 [20-23] 0,19 [24-26]
SO <sub>2</sub> NH	0,37	0,37	0,40 [27]

Как видно из табл.2, коэффициент электронной проводимости сульфогруппы, вычисленной из данных рКа синтезированных



ных нами соединений, ( $Z_{\text{SO}_2} = 0,44$ ) более чем в 2 раза превышает величину  $Z_{\text{SO}_2}$ , приведенную в работе [19]. Такое расхождение в величинах коэффициентов проводимости, по-видимому, связано с различным механизмом передачи электронного влияния заместителей на реакционный центр. В исследованных нами соединениях наряду с индукционным эффектом передача электронных влияний осуществляется через р и а электронные орбитали, участвующие в сопряжении, а также через возможные для данных соединений внутримолекулярные водородные связи. Подтверждением наличия последних в рассмотренных структурах полученных соединений могут служить высокие значения как реакционных констант р (табл.1), так и высокие значения коэффициентов электронной проводимости сульфонильной и сульфамидной групп (табл.2).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П.А.Петюнин, В.П.Черных, ЖОрХ, 3, 1, 130 (1967).
2. П.А.Петюнин, В.П.Черных, И.П.БаннЫй, ЖОрХ, 6, 5, 1015 (1970).
3. В.П.Черных, В.И.Макурина, В.И.Гридасов, П.А.Петюнин, Реакц.способн.орган.соед., 11, 1, 7 (1974).
4. В.П.Черных, В.И.Гридасов, Реакц.способн.орган.соед., 11, 4, 791 (1975).
5. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, ЖОрХ, 11, 3, 556 (1975).
6. П.А.Петюнин, В.П.Черных, ЖОрХ, 3, 10, 1832 (1967).
7. В.П.Черных, Т.С.Джан-Темирова, В.И.Гридасов, В.И.Макурина, Реакц.способн.орган.соед., 11, 4, 801 (1975).

8. П.А.Петюнин, В.П.Черных, И.П.Банний, Реакц.способн.орган.соед., 7, 1, 162 (1970).
9. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, Укр.хим.ж., 40, 4, 414 (1974).
10. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, Тезисы докл.всесоюзного совещ. по проблеме "Механизмы гетеролитических реакций", Л., 155 (1974).
11. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, Реакц.способн.орган.соед., 9, 153 (1972).
12. В.А.Пальм, Усп.хим., 30, 1069 (1961).
13. A.Fischer, D.A.R.Harper, J.Vaughan, J.Chem.Soc., № T-10, 4060 (1964).
14. А.П.Греков, В.Я.Веселов, ЖОрХ, 8, 2, 297 (1972).
15. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, Л.И.Лагутская, Теорет.эксперим.химия, 4, 6, 735 (1968).
16. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, Л.И.Лагутская, ДАН СССР, 172, 6, 1368 (1967).
17. В.А.Устинов, Г.С.Миронов, М.И.Фарберов, ЖОрХ, 8, 9, 1901 (1972).
18. А.П.Греков, В.В.Шевченко, Реакц.способн.орган.соед., 5, 1, 47 (1968).
19. Е.З.Кацнельсон, Ч.С.Франковский, ЖОрХ, 6, 8, 1696 (1970).
20. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пиллак, Укр.хим.ж., 25, 1, 81 (1959).
21. А.П.Греков, М.С.Марахова, ЖОХ, 33, 5, 1552 (1963).
22. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Укр.хим.ж., 27, 2, 212, (1961).

23. А.П.Греков, В.К.Скрипниченко, ЖОрХ, 3, 7, 1287 (1967).
24. Л.М.Литвиненко, Е.В.Титов, Р.С.Чешко, М.В.Щавинская, В.И.Рыбаченко, ЖОрХ, 2, 10, 1857 (1966).
25. Е.В.Титов, А.П.Греков, В.И.Рыбаченко, В.В.Шевченко, Теорет.эксперим.химия, 4, 6, 742, (1968).
26. Е.В.Титов, Л.М.Литвиненко, Н.А.Измайлов, Укр.хим.ж., 27, 1, 87 (1961).
27. А.П.Греков, В.Я.Веселов, Л.И.Замулина, ЖОрХ, 7, 4, 787 (1971).