

Академия Наук СССР
Научный совет по химической кинетике и строению
Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева.
Ленинградское отделение

Ленинградский государственный университет имени А. А. Жданова

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета

ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ
по проблеме
МЕХАНИЗМЫ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

22—25 апреля

КРАТКИЕ ТЕЗИСЫ

ЛЕНИНГРАД
1974

П. А. Петюнин, В. П. Черных, В. И. Макурина

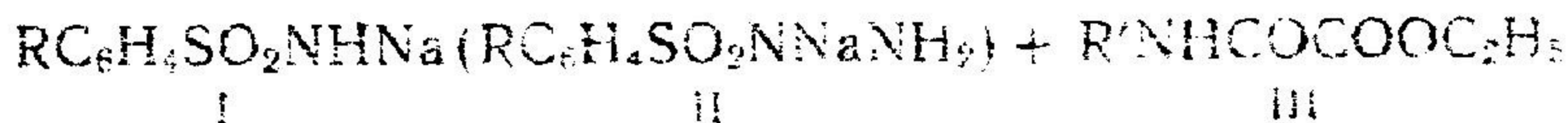
95. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ
АРЕНСУЛЬФАМИДОВ И АРЕНСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ
ЭФИРАМИ ОКСАМИНОВЫХ КИСЛОТ

Харьковский фармацевтический институт

В абсолютном этаноле при 10—40° измерены константы скорости ацилирования натриевых солей аренсульфамидов и аренсульфогидазидов эфирами оксаминоновых кислот. Реакция необратима и подчиняется кинетическому уравнению второго порядка.

Для количественной оценки влияния заместителей на реакцию ую способность амидов (I), гидазидов (II) и эфиров (III) вычислены параметры корреляции $\lg k$ от σ -констант Гаммета.

Корреляционные уравнения реакций:



R = *p*-NH₂, *n*-CH₃, H, *p*-Cl, *n*-Br.

R' = CH₃, *n*-NO₂C₆H₄, *n*-ClC₆H₄, C₆H₅, *n*-CH₃C₆H₄, *n*-CH₃OC₆H₄.

$$\text{I} + \text{III} \text{ (R}' = \text{CH}_3) \quad \lg k^{25} = -2,447 \pm 0,016 - (0,651 \pm 0,033) \cdot \sigma$$

$$(r = 0,992, s = 0,022)$$

$$\text{II} + \text{III} \text{ (R}' = \text{CH}_3) \quad \lg k^{25} = -1,965 \pm 0,002 - (0,525 \pm 0,004) \cdot \sigma$$

$$(r = 0,993, s = 0,38)$$

$$\lg k^{40} = -1,605 \pm 0,011 - (0,256 \pm 0,019) \cdot \sigma$$

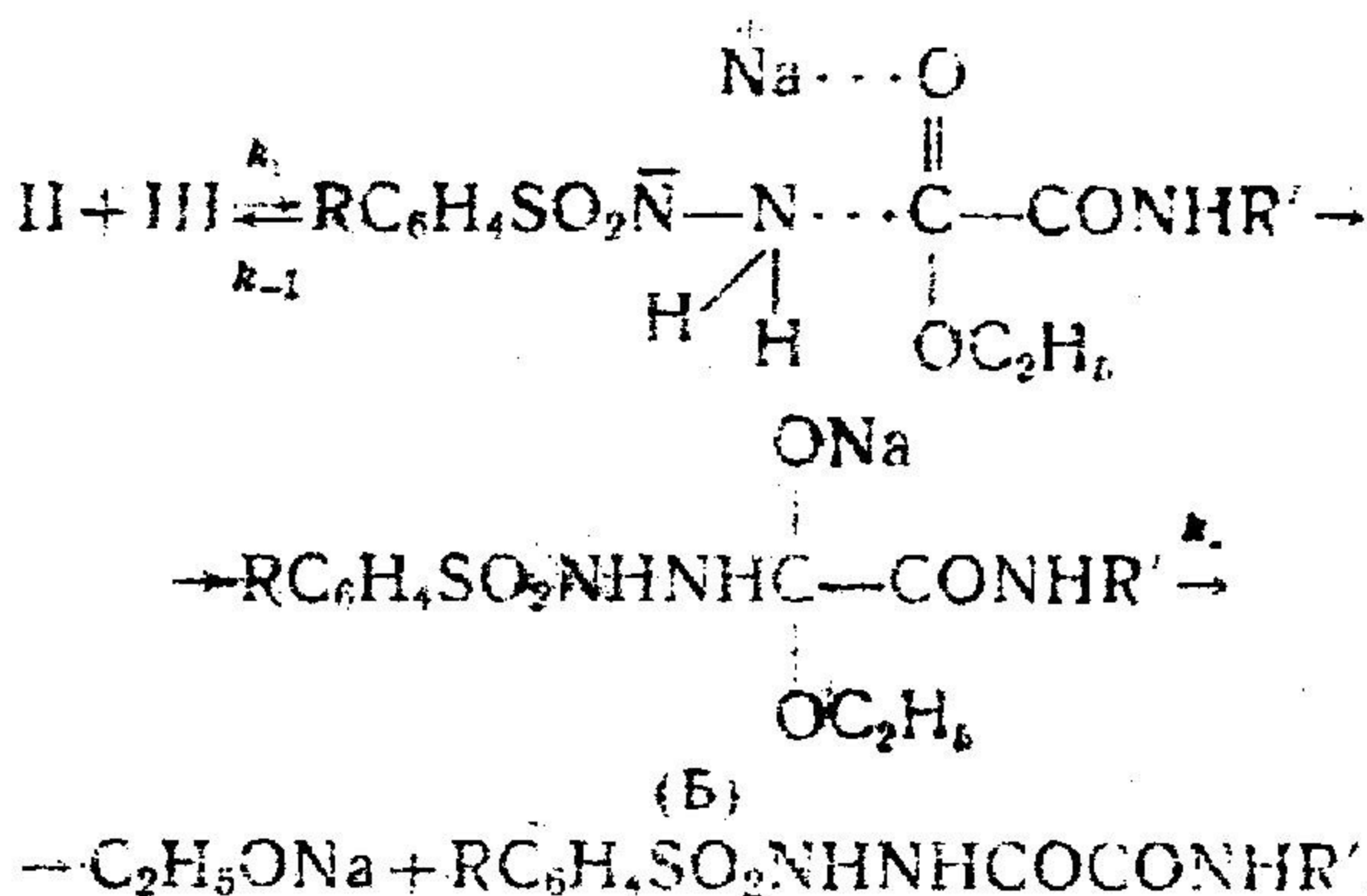
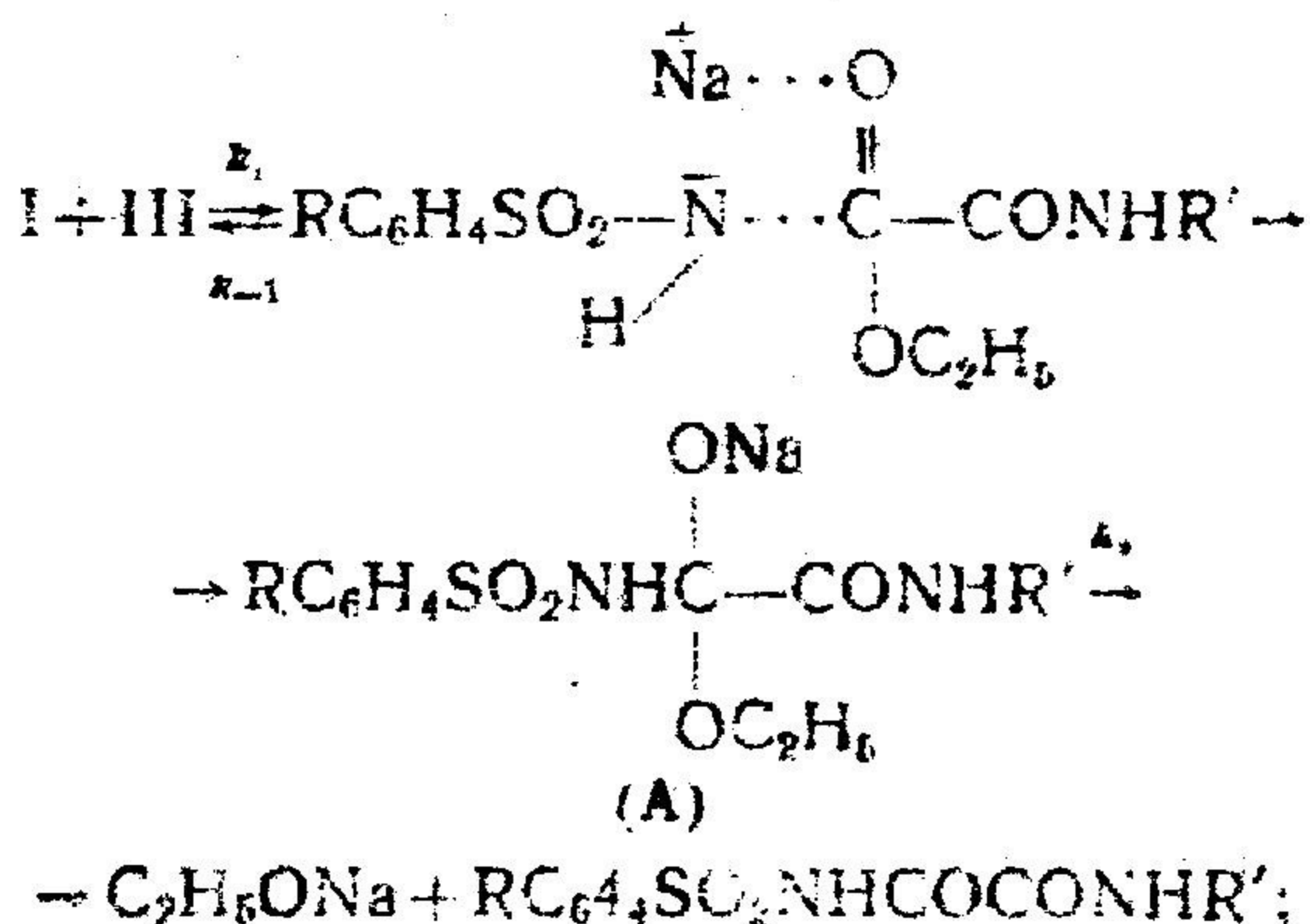
$$(r = 0,991, s = 0,028)$$

$$\text{I} \text{ (R} = \textit{n}\text{-CH}_3) + \text{III} \quad \lg k^{25} = -1,884 \pm 0,008 + (0,301 \pm 0,016) \cdot \sigma$$

$$(r = 0,996, s = 0,024)$$

$$\begin{aligned} \text{II (R=n-CH}_3) + \text{III } \lg k^{25} &= -1,599 \pm 0,005 + (0,232 \pm 0,0020) \cdot \sigma \\ &(r=0,996, s=0,040) \\ \lg k^{40} &= -1,238 \pm 0,001 + (0,134 \pm 0,0021) \cdot \sigma \\ &(r=0,969, s=0,026) \end{aligned}$$

Проведенные кинетические исследования позволили сделать вывод о том, что ацилирование сульфамидов (I) протекает через стадию образования четырехчленного промежуточного комплекса (А), а сульфогидразидов (II) — с образованием пятичленного донорно-акцепторного переходного состояния (Б):



Высокие отрицательные значения ΔS^\ddagger (37–47 в.е.) свидетельствуют о высокой упорядоченности переходного состояния (Б). Подтверждением механизма взаимодействия

гидразидов (II) с эфирами (III) является и тот факт, что соединения $RC_6H_4SO_2NNaNR_2$ не ацилируются.

Существование линейной зависимости в координатах $\lg k - \sigma$, $E_A - \sigma$ ($r=0,941$, $s=0,028$), $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ ($r=0,998$, $s=0,038$), $\lg k^{25} - \lg k^{40}$ ($r=0,999$, $s=0,014$) подтверждает однородность предложенного механизма в исследованных реакционных сериях.