

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVI

ВЫП. I(57)

Май 1979

ТАРТУ

## ИК-СПЕКТРЫ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ 2-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-5-СУЛЬФОНИЛОКСАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В.П.Черных, Ж.П.Булада, П.А.Безутлый, В.И.Макурина,  
З.Ф.Черных

Харьковский фармацевтический институт  
Харьков, УССР

Поступило 7 февраля 1979 г.

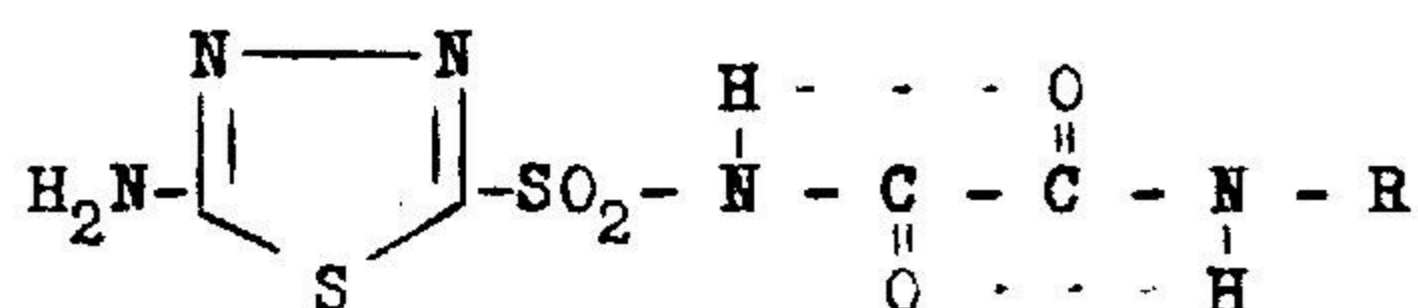
Осуществлен синтез замещенных амидов 2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфонилоксиаминовой кислоты. Для полученных соединений сняты и интерпретированы ИК-спектры, а также методом потенциометрического титрования изучены кислотно-основные равновесия в 60% водном диоксане и 70% водном диметилсульфоксиде. Проведена корреляция  $pK_a$  и частот валентных колебаний CO и SO<sub>2</sub> групп с  $\sigma$ -константами Гаммета. Обсужден механизм передачи эффекта заместителей на реакционный центр.

Продолжая изучение связи между строением и свойствами сульфамидных производных оксаминовых кислот [1-4], мы получили замещенные амиды 2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфонилоксиаминовой кислоты. Синтез названных соединений осуществлялся по реакции ацилирования натриевой соли 2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфамида эфирами N-R-замещенной оксаминовой кислоты.

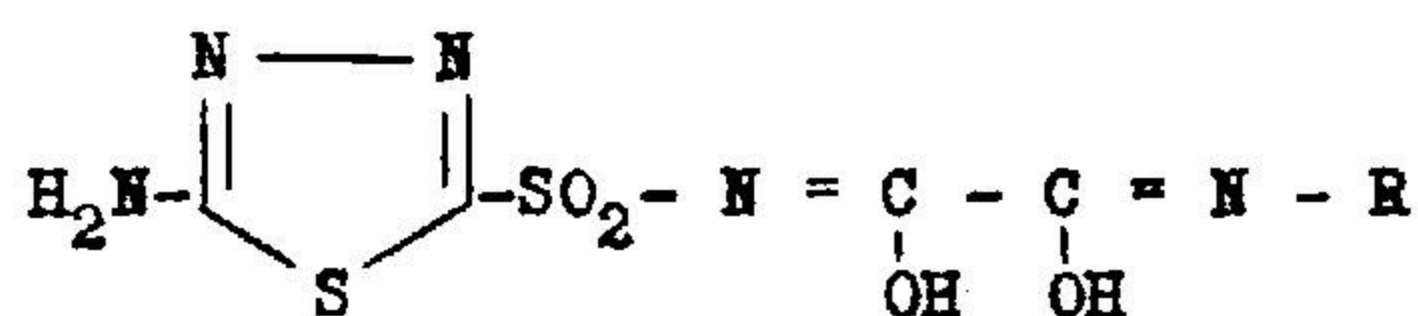
Синтезированные соединения - бесцветные кристаллические вещества, легко растворимые в водных растворах щелочей, аммиака и органических растворителях. Идентификация полученных соединений проводилась по данным элементного анализа и ИК-спектров (табл.).

В ИК-спектрах полученных соединений в области 3200–3400  $\text{см}^{-1}$  проявляются полосы валентных колебаний NH групп. Валентные колебания сульфонильной группы представлены двумя полосами  $\nu\text{SO}_2^{\text{ас}}$  (1350–1370  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\nu\text{SO}_2^{\text{с}}$  (1170–1190  $\text{см}^{-1}$ ). Карбонильная группа характеризуется одной полосой поглощения (1680–1710  $\text{см}^{-1}$ ), что свидетельствует о транс-расположении CO групп [5].

Наличие в гетерилсульфонилоксиазидах (I) протонированного атома водорода в сульфамидной группе, а также транс-расположение CO групп оксаимидного остатка способствует образованию внутримолекулярных водородных связей (ВВС), что обеспечивает передачу электронных эффектов заместителей в молекулах аминов (I):



Передача электронных влияний заместителей на реакционные центры может осуществляться также и через систему сопряженных связей, которые в структуре оксазидов (I) можно представить следующим образом:



II

ИК-спектральный анализ исследуемых соединений позволил установить влияние природы заместителя в бензольном кольце оксазидов (I) на частоты валентных колебаний CO и  $\text{SO}_2$  групп. Корреляционные уравнения связи  $\nu\text{CO}$  и  $\nu\text{SO}_2^{\text{ас}}$  с  $\epsilon$ -константами Гаммета имеют вид:

$$\nu\text{CO} = 1693 - 35,7 \cdot \sigma \quad (r = 0,986; s_D = 3,3)$$

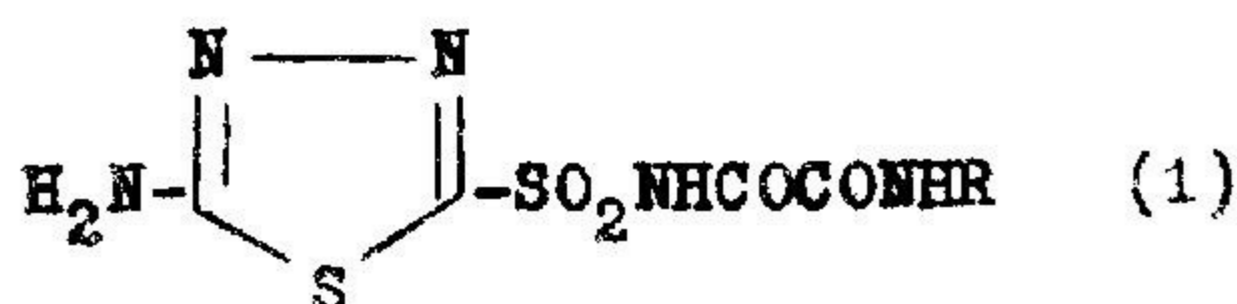
$$\nu\text{SO}_2 = 1369 - 17,8 \cdot \sigma \quad (r = 0,991; s_D = 1,8)$$



( в корреляцию включены значения частот валентных колебаний амидов (I), содержащих пара заместители в бензольном кольце).

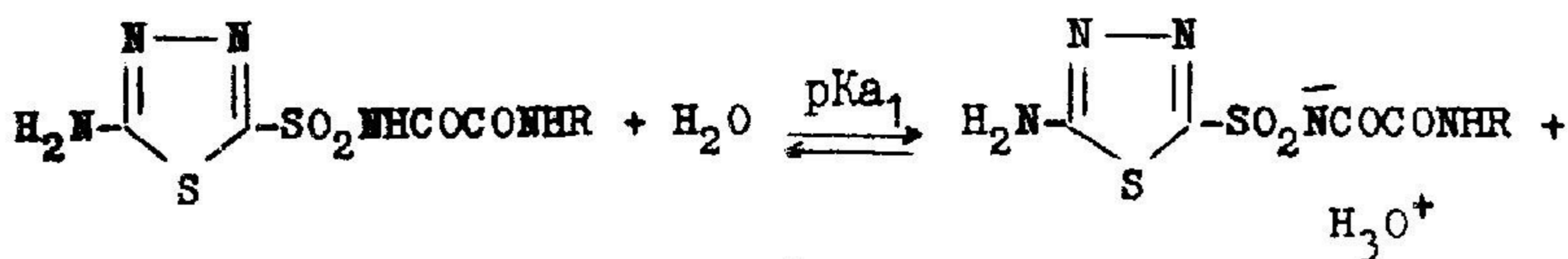
Таблица

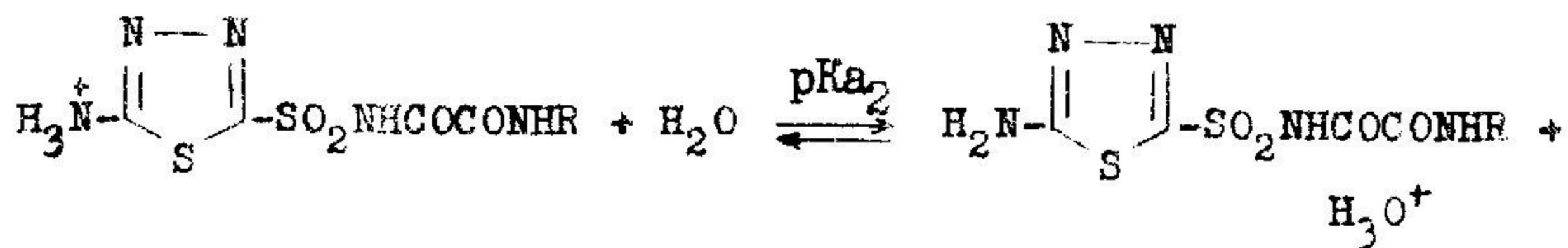
Кислотно-основные и спектральные характеристики замещенных амидов 2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфонилоксиаминовой кислоты



№ соединения	R	pKa <sub>1</sub> в 60% водном диоксане	pKa <sub>2</sub> в 70% водном ДМСО	ИК-спектры, см <sup>-1</sup>			
				ν <sub>NH</sub>	ν <sub>CO</sub>	ν <sub>SO<sub>2</sub></sub> <sup>ас</sup>	ν <sub>SO<sub>2</sub></sub> <sup>с</sup>
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,84	3,85	3340, 3245	1690	1368	1193
2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -м	6,56	3,90	3330, 3265	1692	1365	1180
3	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> O-п	7,15	3,90	3365, 3290	1705	1372	1180
4	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> O-м	6,52	3,81	3325, 3268	1690	1358	1180
5	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-м	6,57	3,80	3330, 3270	1690	1360	1180
6	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-п	6,56	3,78	3330, 3265	1685	1365	1180
7	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-м	6,64	3,75	3330, 3250	1690	1365	1185
8	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I-п	6,63	3,72	3355, 3275	1680	1358	1179
9	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -п	6,16	3,65	3315, 3288	1668	1352	1180

Для синтезированных соединений методом потенциометрического титрования были изучены также кислотно-основные равновесия. Процесс кислотной и основной диссоциации соединений (I) можно представить следующей схемой:





Константы кислотной диссоциации ( $\text{pK}_{a1}$ ) определены в 60% водном диоксане, а основной диссоциации ( $\text{pK}_{a2}$ ) в 70% водном ДМСО и представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, природа радикалов, связанных с амидным азотом оксамоильного остатка оказывает влияние на акцепторные свойства как сульфонильной, так и карбонильной групп, что выражается в изменении констант диссоциации амидов (I), кислотность которых возрастает с введением в бензольное кольцо электроакцепторных и уменьшается с введением электронодонорных заместителей. Сравнивая кислотные свойства изученных ранее замещенных ариламинов бензолсульфонил оксамидов [I] и гетеридоксамидов (I) можно отметить, что последние обладают значительно меньшей кислотностью, что вызвано донорными свойствами триазольного остатка.

Оксамиды (I), содержащие мета-заместители в бензольном кольце характеризуются приблизительно одинаковой кислотностью ( $\text{pK}_{a1}$  соединений № 2, 4, 5, 7 см. табл.). Это связано с тем, что в растворах гетеридоксамидов (I) передача эффекта заместителей, по-видимому, осуществляется через систему сопряженных связей (структура II), и мета-заместители, которые не включаются в систему конъюгации, не оказывают существенного влияния на кислотность сульфамидной группы.

Константы основной диссоциации ( $\text{pK}_{a2}$ ) исследуемых соединений незначительно изменяются в зависимости от природы радикала в бензольном кольце, что объясняется значительной удаленностью последнего от реакционного центра. Количественная оценка влияния заместителей на кислотность сульфамидной группы осуществлялась с помощью уравнения Гаммета. Полученное корреляционное уравнение зависимости  $\text{pK}_{a1}$  от  $\sigma'$  Гаммета имеет вид:

$$\text{pK}_{a1} = 6,79 - 0,79 \cdot \sigma' \quad (r = 0,993; \text{sp} = 0,062).$$



## Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в KBr (концентрация вещества 0,5%).

Константы диссоциации определяли методом потенциометрического титрования с помощью рН-метра рН-340 со стеклянным и хлорсеребряными электродами в 60% водном диоксане ( $pK_{a1}$ ) и 70% водном ДМСО. Величины  $pK_a$  рассчитывали как рН в точке 50% нейтрализации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.П. Черных, В.И. Макурина, В.И. Гридасов, П.А. Петюнин, Реакц. способн. орган. соедин., II, 7 (1974).
2. П.А. Петюнин, В.П. Черных, В.И. Макурина, ЖОрХ, 10, 2584 (1974).
3. В.П. Черных, В.И. Макурина, П.А. Петюнин, ЖОрХ, II, 556 (1975).
4. В.П. Черных, В.И. Макурина, П.А. Петюнин, Реакц. способн. орган. соедин., II, 13 (1974).
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, изд. " Мир ", М., 1971.