

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ
АКАДЕМИЯ НАУК УССР
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И УГЛЕХИМИИ

На правах рукописи

СТАРОДУБЦЕВА Мария Петровна

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКАНСУЛЬФОН-
АНИЛИДОВ

(02.00.03. - Органическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК.

ДОНЕЦК - 1978г.

Работа выполнена на кафедре общей химии Донецкого ордена
Трудового Красного Знамени политехнического института.

Научные руководители: доктор химических
наук, профессор ВИЗЕРТ Р.В. и кандидат химических наук, стар-
ший научный сотрудник СКРЫПНИК Ю.Г.

Официальные оппоненты: доктор химичес-
ких наук КАЧУРИН О.И., кандидат химических наук, доцент ДАДАЛИ В.А.

Ведущее учреждение: Институт органической
химии АН УССР.

Защита состоится "30" мая 1978 г. на заседании специа-
лизированного Ученого Совета (шифр К 016.21.01) Института физи-
ко-органической химии и углехимии АН УССР (340048, г.Донецк ,
ул. Р.Люксембург, 70).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНФОРУ АН
УССР.

Автореферат разослан "18" апреля 1978г.

ученый секретарь специализированного
Совета ИНФОРУ АН УССР, кандидат хими-
ческих наук, доцент

Степан

ОПЕИДА И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Одной из основных проблем современной органической химии является синтез веществ с заданными свойствами. Решение данной проблемы возможно лишь при установлении качественных и количественных закономерностей между строением веществ и их реакционной способностью по отношению к различным реагентам.

В этом аспекте производные ароматических и алифатических сульфокислот являются удачными объектами для решения вопросов теоретического и прикладного характера. Наименее изученными с точки зрения взаимного влияния атомов, механизмов реакций с нуклеофильными и электрофильными реагентами оказались алкансульфонанилиды.

Учитывая широкие возможности практического применения алкансульфонанилидов (в качестве лекарственных препаратов, биологически активных веществ, красителей, полупродуктов органического синтеза и т.д.) и наличие освоенных в последнее время промышленных способов получения алкансульфохлоридов, становится необходимым изучение физико-химических свойств и реакционной способности алкансульфонанилидов по отношению к различным реагентам. Полученные данные будут дополнять наши представления об особенностях механизма реакций, возможностях появления новых реакционных центров в зависимости от строения субстрата и реагента и позволят предложить новые пути применения алкансульфонанилидов.

Цель работы.

Настоящая работа посвящена изысканию оптимальных методов синтеза и путей применения ряда алкансульфонанилидов, изучению их физико-химических свойств (УФ-, ИК-спектров, констант основности и кислотности, дипольных моментов) и реакционной способности по отношению к электрофильным и нуклеофильным реагентам, как с помощью классических методов синтетической органической химии, так и проведения кинетиче-

ских и изотопных исследований.

Научная новизна работы.

В данной работе предложены оптимальные методы синтеза алкансульфонанилидов, изучено влияние факторов строения, температуры и концентрации кислоты на скорость кислотного гидролиза алкансульфонанилидов и предложена методика изучения кинетики кислотного гидролиза, определены активационные параметры и высказаны представления о механизме гидролиза. Обнаружено, что α -метиленовая группа N-замещенных алкансульфонанилидов способна вступать в реакцию дейтериеобмена и образовывать соответствующие металлпроизводные.

Исследовано поведение некоторых алкан- и аренсульфонанилидов в реакции межмолекулярного электронного переноса и предложены пути повышения химической активности алкансульфонанилидов по отношению к нуклеофильным реагентам.

На основании данных по изучению ИК-спектров, констант кислотности и основности анилидов алкансульфокислот установлены линейные зависимости с константами заместителей Гаммета и Тафта и выведены корреляционные уравнения. Полученные данные физико-химических исследований позволили высказать качественные представления об особенностях связи S-N и конформации молекул алкансульфонанилидов.

Практическая ценность.

На основании изучения кинетики кислотного гидролиза алкансульфонанилидов в качестве хорошего гидролизующего агента предложена смесь серной (40% по объему) и уксусной кислот. В этих условиях реакция протекает с количественным выходом аминов, что имеет важное значение при разделении смеси аминов и при защите аминогрупп с помощью реакции сульфамидообразования.

Учитывая результаты исследования по синтезу алкансульфонанилидов (в зависимости от строения исходных соединений) и потенциально пластифицирующие и отверждающие свойства амидов алкансульфокислот, нами был

осуществлен синтез длинноцепочечных синтинсульфонамидов на основе промышленных синтинсульфонатов. Проведенные в УкрНИИпластмасс испытания показали их умеренные отверждающие свойства по отношению к эпоксидным смолам в присутствии катализатора при 170–180°С. Представляет интерес более широкие испытания этих соединений в качестве полифункциональных добавок к эпоксидным смолам.

На основании данных физико-химических исследований алкансульфонанилидов (УФ, ИК-спектров, пьезо-эффекта и т.д.) и в соответствии с критериями поиска молекулярных кристаллов с большой нелинейной восприимчивостью четыре алкансульфонанилида предложены для испытания в нелинейной оптике [фенилметансульфон-2,4-динитроанилид, этансульфон-о-нитроанилид, этансульфон-п-анизидид, этансульфон-N-(1-пропинил)-анилид].

Учитывая потенциальную возможность наличия биологической активности у синтезированных алкансульфонанилидов, ряд соединений переданы для испытания в Донецкий медицинский институт. Найдено, что три N-метилированных алкансульфонанилида проявляют высокое бактерицидное действие по отношению к восьми штаммам грамм-положительных микроорганизмов.

Апробация работы и публикации.

Основные результаты работы докладывались на:

- 1) XII Украинской Республиканской конференции по органической химии, г.Ужгород, 1974г.;
- 2) научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава Донецкого политехнического института, 1976г.;
- 3) III Всесоюзном совещании по комплексам с переносом заряда и ион-радикальным солям, г.Рига, 1976г.;
- 4) II Всесоюзном семинаре по проблеме "Внутримолекулярное взаимодействие между гетероатомом и кратной связью", г.Иркутск, 1976г.;

5) XII Украинской Республиканской конференции по физической химии, г. Киев, 1977г.

Основное содержание работы изложено в 7 печатных работах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты исследования.

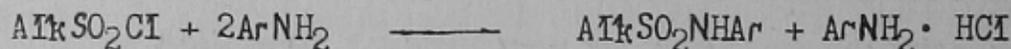
Объектами исследования являлись алкансульфонанилиды с общей формулой $AlkSO_2N(R)C_6H_4X$:

- I $AlkSO_2NHC_6H_5$ при $Alk = CH_3, C_2H_5, \text{изо} - C_3H_7,$
цикло - $C_6H_{11}, C_6H_5CH_2.$
- II $C_2H_5SO_2NHC_6H_4X$ при $X=H; \text{п-}, \text{м-}, \text{о-}CH_3; \text{п-}, \text{м-}, \text{о-} OCH_3; \text{п-}, \text{м-}, \text{о-}NO_2;$
 $\text{п} - Cl, Br, I$ и $\text{п-}, \text{о-} (NO_2)_2.$
- III $AlkSO_2N(CH_3)C_6H_5$ при $Alk = CH_3, C_2H_5, \text{н-}C_3H_7, C_6H_5CH_2.$
- IV $C_2H_5SO_2N(R)C_6H_5$ при $R = CH_3, C_3H_5, C_3H_3$ и
 $C_3H_5SO_2NHC_6H_4Cl\text{-п}; C_2H_5SO_2N(CH_3)C_6H_4NO_2\text{-п}, CH_3SO_2NHC_6H_3(NO_2)_{2-2,4};$
 $C_2H_3SO_2N(CH_3)C_6H_5.$

I. Методы синтеза алкансульфонанилидов.

На основании литературных сведений, а также полученных экспериментальных данных по синтезу алкансульфонанилидов предложены, в зависимости от строения реагентов, следующие методы синтеза:

1) Взаимодействие алкансульфохлоридов с 2-3 кратным избытком амина ($pK_B \leq 9.4$) в среде органического растворителя протекает при комнатной температуре или в воде при кипячении в течение 1-2 часов (для устойчивых к гидролизу в этих условиях алкансульфохлоридов):

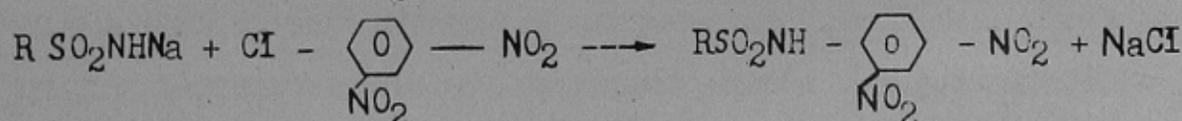
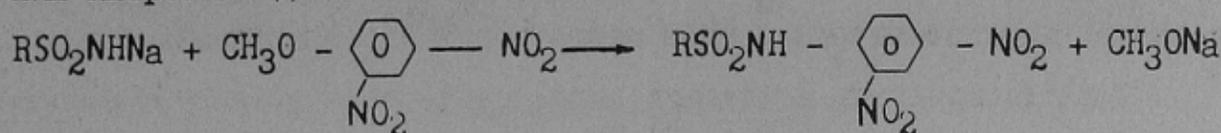


2) В случае малоосновных аминов (галогензамещенные анилины) процесс ускоряется нагреванием эквимолекулярных количеств сульфохлорида и амина в присутствии ацетата натрия в уксусной кислоте.

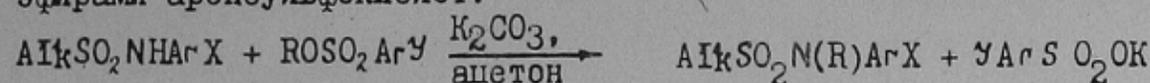
3) Замещенные в п-положении алкансульфонитроанилиды получены при

кипячении эквимолекулярных количеств алкансульфохлаорида и п-нитроанилина в пиридине. Аналогичные м- и о- нитропроизводные получали при 0°C.

1) Динитроанилиды алкансульфоокислот были получены арилированием натриевых солей алкансульфонамидов алкиловыми эфирами динитрофенолов или нитрогаллоидбензолами:



5) N-алкилированные алкансульфонанилиды получены в мягких условиях и с хорошим выходом при алкилировании алкиловыми или алкениловыми эфирами аренсульфоокислот:



2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНСУЛЬФОНАНИЛИДОВ

2.1. Электронные спектры.

Электронные спектры алкансульфонанилидов, в отличие от спектров аренсульфонанилидов, имеют три четкие полосы поглощения, обусловленные поглощением бензольного кольца (табл. I).

Таблица I.

Электронные спектры алкан- и аренсульфонанилидов и ароматических аминов (этиловый спирт).

№	Соединение	λ_{max}			$\lg \epsilon$		
		I	II	III	I	II	III
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	205	пл.	пл.	4.20	-	-
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	202.5	227	273	4.03	4.01	2.81
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	202	234	286	4.38	3.98	3.25
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-п}$	202	пл.	пл.	4.43	-	-
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-п}$	203	230	277.5	4.23	4.08	3.01
6	$\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	204	235.5	291	4.25	3.95	3.22
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-п}$	202	пл.	310	4.35	-	4.08
8	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-п}$	201	221	306	4.07	3.86	4.06
9	$\text{п-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	201	230	375	4.18	3.94	4.29

Введение в бензольное кольцо заместителей (AlkSO_2NH , CH_3 , OCH_3 , NO_2 , Cl и т.д.) влияет на положение полос поглощения и их интенсивность в соответствии с закономерностями, наблюдаемыми для моно- и дизамещенных бензола. Из табл. I следует, что при переходе от ароматических аминов к алкансульфонанилидам, наблюдается "синий" сдвиг I_{λ_a} и I_{λ_b} полос, т.е. уменьшается степень сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с бензольным кольцом.

Чувствительность положения полос поглощения алкансульфонанилидов к рН среды (рис. I) и различия в спектрах алкансульфонанилидов и соответствующих аминов позволило применить спектрофотометрический метод для определения констант кислотностей и основностей исследуемых соединений и для изучения кинетики кислотного гидролиза.

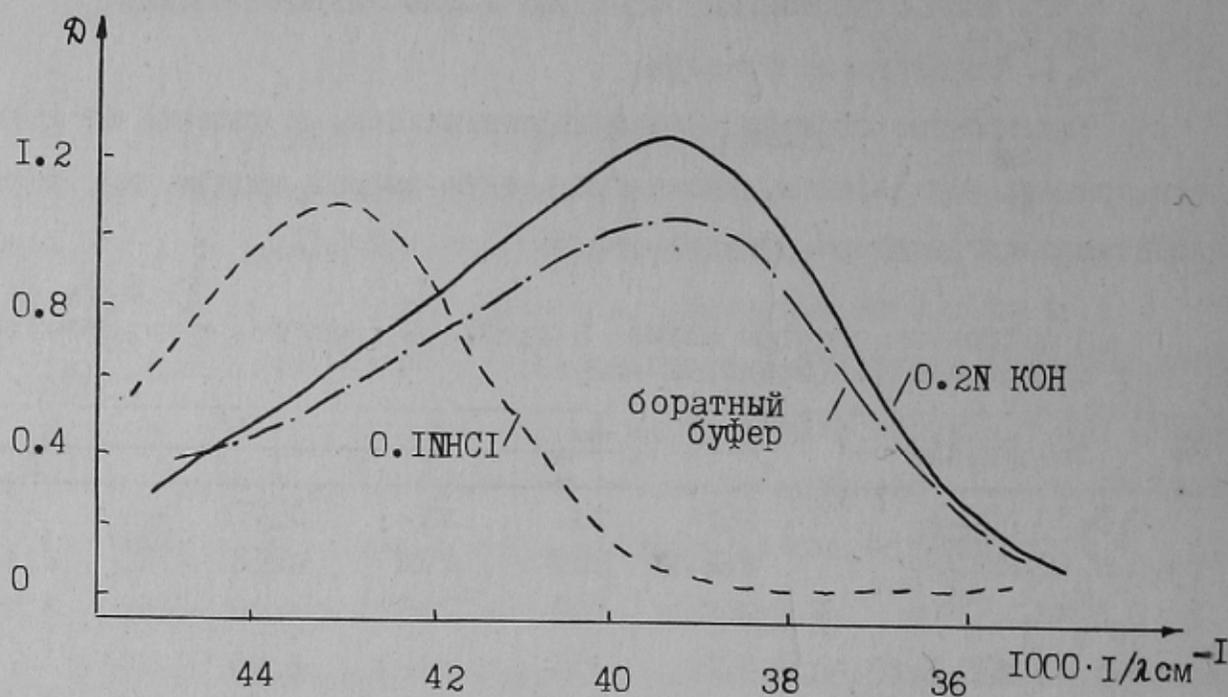


Рис. I. Электронные спектры 2-пропенсульфон-п-хлоранилида при различных рН среды.

2.2. Константы кислотности и основности.

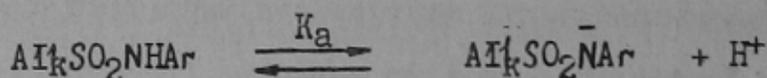
Термодинамические константы кислотности иминогруппы алкансульфонанилидов и аренсульфонанилидов измерены спектрофотометрическим методом в буферных растворах, точное значение рН которых определяли потенциометрическим методом.

Таблица 2

Термодинамические константы кислотности алкан- и аренсульфонанилидов: А - $\text{AlkSO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$; Б - $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{X-п, м}$;
В - $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{X-о}$; Г - $\text{п-ХС}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, (Т=298°К).

№	Формула соединения	Реакцион. серия	pK_a^T	$\lambda, \text{нм}$
I	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	А	8.93 ± 0.02	251.6
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	А	9.13 ± 0.01	245.4
3	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	А	9.40 ± 0.01	246.0
4	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	А	9.50 ± 0.01	246.7
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	А	8.94 ± 0.01	247.1
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-п}$	Б	9.41 ± 0.05	245.5
7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-м}$	Б	9.29 ± 0.02	248.0
8	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-о}$	В	9.58 ± 0.02	245.4
9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-п}$	Б	9.50 ± 0.01	245.6
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-м}$	Б	8.90 ± 0.01	246.3
11	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-о}$	В	9.66 ± 0.01	248.0
12	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-п}$	Б	7.12 ± 0.02	387.5
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-м}$	Б	7.78 ± 0.03	250.0
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-о}$	В	7.41 ± 0.02	247.5
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl-п}$	Б	8.71 ± 0.01	253.2
16	$\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl-п}$		8.49 ± 0.01	253.2
17	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{-п, о}$		4.82 ± 0.01	375.9
18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	Г	8.51 ± 0.02	243.9
19	п- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	Г	8.87 ± 0.03	288.0
20	п- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	Г	8.34 ± 0.04	250.0
21	п- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	Г	7.68 ± 0.02	287.5

λ - аналитическая длина волны.



Количественная оценка подярных эффектов заместителей в кислотной и аминной составляющих алкансульфонанилидов дана с помощью корреляционных уравнений Гаммета-Тафта (табл.3).

Параметры корреляционных уравнений вида $\text{pK}_a^T = (\text{pK}_a)_0 + \rho\sigma^X (\sigma, \sigma^-, \sigma_0^X)$, характеризующих зависимость величин pK_a^T от строения алкан- и аренсульфонанилидов (298°K). Таблица 3.

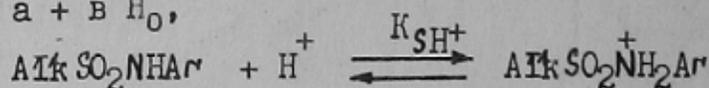
№	Реакц. серия	$(\text{pK}_a)_0$	Конст-та замест.	Конст-та реакции ρ	Коефф-т коррел. r	Станд. отклон. S	Число точек, n
1	A	8.92 ± 0.02	σ^X	-2.30 ± 0.20	0.992	0.04	4
2 ^a	B	9.06 ± 0.02	σ^-	-1.82 ± 0.07	0.997	0.05	7
3	B	9.12 ± 0.03	σ^-	-1.68 ± 0.06	0.996	0.08	8
4	B	9.07 ± 0.09	σ_0^X	-2.00 ± 0.20	0.989	0.19	4
5 ^b	Г	8.58 ± 0.05	σ^-	-1.20 ± 0.10	0.991	0.09	4

a - с учетом $p\text{-NO}_2$ - замещенного уравнение имеет вид:

$$\text{pK}_a^T = (9.09 \pm 0.07) + (-2.15 \pm 0.16)\sigma, r = 0.984, S = 0.167$$

Константы основности алкансульфонанилидов измерялись спектрофотометрическим методом в растворах серной кислоты и рассчитывались по формуле $\text{pK}_{\text{SH}^+} = a + b \text{H}_0$ в как отношение параметров прямолинейной зависимости логарифма индикаторного отношения ($\lg J$) от функции кислотности Гаммета H_0 (табл.4):

$$\lg J = a + b \text{H}_0,$$



Термодинамическая константа основности рассчитана только для этансульфонанилида, т.к. функция H_0 описывает ионизацию данного соединения ($b=1.07$; $r=0.99$).

Резкое снижение основности алкансульфонанилидов, как и аренсульфонанилидов, по сравнению с ароматическими аминами, вероятно, обусловлено взаимодействием неподеленной пары электронов атома азота с вакантной d -орбиталью атома серы ($p_{\text{N}}-d_{\text{S}}$ перекрывание):

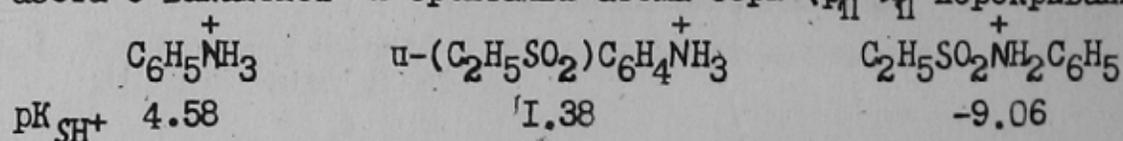


Таблица 4.

Протонирование алкансульфонанилидов в водных растворах серной кислоты при 298 К, $\lg J = a + bH_0$, $pK_{SH^+} = a/|b|$.

№	Соединение	pK_{SH^+}	a	b	Станд. отклонения S_y	Коеф. коррел., r
1	$C_2H_5SO_2NHC_6H_5$	-9.06	-9.69	1.07	0.07	0.990
2	ц- $C_6H_{11}SO_2NHC_6H_5$	-7.65	-5.68	0.74	0.10	0.970
3	изо- $C_3H_7SO_2NHC_6H_5$	-9.43	-3.70	0.39	0.09	0.940
4	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ -м	-9.08	-5.67	0.62	0.04	0.993
5	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3$ -м	-8.55	-11.25	1.32	0.08	0.993

2.3. Инфракрасные спектры.

Алкансульфонанилиды имеют интенсивное поглощение в интервалах 1146-1173 cm^{-1} и 1340-1358 cm^{-1} , относящихся к симметричным (ν_s) и антисимметричным (ν_{as}) валентным колебаниям сульфонильной группы (в растворах четыреххлористого углерода).

В отличие от аренсульфонанилидов, не наблюдается линейной зависимости между частотами ν_s и ν_{as} валентных колебаний SO_2 группы алкансульфонанилидов.

Отсутствие расщепления полос симметричных колебаний для большинства алкансульфонанилидов, а также постоянство дипольного момента метансульфонанилида с изменением температуры (лит. данные), по нашему мнению, являются свидетельством отсутствия ротационных изомеров (в отличие от аренсульфонанилидов).

Влияние алкильного заместителя на частоты валентных колебаний сульфогруппы подчиняется корреляционным уравнениям:

$$\nu_s(SO_2) = 1158 + 595^* \nu, \quad r = 0.97, \quad S = 1.4;$$

$$\nu_{as}(SO_2) = 1347 + 306^* \nu, \quad r = 0.94, \quad S = 2.3.$$

В области валентных колебаний иминогруппы алкансульфонанилиды имеют две полосы поглощения в интервалах 3252-3294 cm^{-1} и 3377-

-3397см^{-1} . Более высокочастотная полоса соответствует колебанию свободной иминогруппы, а низкочастотная – колебанию иминогруппы, участвующей в образовании межмолекулярной (или внутримолекулярной в случае о-нитропроизводных) водородной связи. Низкочастотная полоса поглощения исчезает при снижении концентрации вещества. Существенное влияние на положение частот колебаний имино- и сульфогрупп оказывает концентрация растворов, что, по-видимому, обусловлено образованием ассоциатов.

Влияние природы алкильного радикала на частоты колебаний свободной иминогруппы в $\text{AlkSO}_2\text{NHAr}$, как и на величины pK_a^T , подчиняется корреляционному уравнению с использованием констант Тафта, а для м- и п-заместителей в амине – констант Гаммета:

$$\nu(\text{NH})_{\text{своб.}} = 3390 - 366^{\ast}, \quad \rho = 0.98, \quad S = 1.4 (\text{см}^{-1}),$$

$$\nu(\text{NH})_{\text{своб.}} = 3395 - 126, \quad \rho = 0.98, \quad S = 0.49 (\text{см}^{-1})$$

С помощью соотношения

$$a = \frac{\nu(\text{NH})_{\text{своб.}} - \nu(\text{NH})_{\text{связ.}}}{\nu(\text{NH})_{\text{своб.}}} \cdot 100\%$$

охарактеризована протонодонорная способность иминогруппы различных замещенных алкансульфонанилидов (табл.5) и, тем самым, прочность образуемой водородной связи.

Увеличение кислотных свойств иминогруппы и увеличение электронной плотности на сульфониальной группе при увеличении индуктивного эффекта Alk-заместителя симбатно изменению протонодонорной способности алкансульфонанилидов (табл.5).

Таблица 5.

Протонодонорная способность (а) иминогруппы алкансульфонанилидов по данным ИК-спектров (CCl_4), 298°K .

$\text{AlkSO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$				$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{X}$			
№!	Alk	! а	! pK_a^T	№!	X	! а	! pK_a^T
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	3.75	8.94	1	p-OCH ₃	3.83	9.50
2	CH ₃	3.84	8.93	2	p-CH ₃	4.01	9.41
3	C ₂ H ₅	4.07	9.13	3	H	4.07	9.13
4	цикло-C ₆ H ₁₁	4.21	9.50	4	p-Cl	4.18	8.71
5	изо-C ₃ H ₇	4.27	9.40	5	p-NO ₂	5.04	7.12

Положение полос поглощения связи S-N наиболее чувствительно к N-замещению, в этом случае наблюдается смещение полос валентных колебаний на $30-50\text{cm}^{-1}$ (табл.6).

Таблица 6.

Частоты валентных колебаний связи S-N и константы скорости кислотного гидролиза незамещенных и N-замещенных алкансульфонанилидов (50% H₂SO₄, 393°K).

№ !	Соединение	! $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$! $k_3 \cdot 10^4(\text{сек}^{-1})$
1	CH ₃ SO ₂ NHC ₆ H ₅	920	3.0
2	CH ₃ SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	873	-
3	C ₂ H ₅ SO ₂ NHC ₆ H ₅	910	0.33
4	C ₂ H ₅ SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	877	3.1
5	C ₂ H ₅ SO ₂ N(C ₃ H ₇)C ₆ H ₅	855	-
6	C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ NHC ₆ H ₅	937	0.62
7	C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	895	6.5

Поскольку от характера связи S-N зависит реакционная способность алкансульфонанилидов (например, в реакции кислотного гидролиза), то максимальное смещение частоты $\nu_{\text{S-N}}$, наводит на мысль о наиболее значительном изменении для них реакционной способности по сравнению с незамещенными соединениями. Действительно, константы

скорости кислотного гидролиза N-алкилированных соединений на порядок отличаются от констант для незамещенных соединений (табл.6).

2.4. Дипольные моменты.

Дипольные моменты алкансульфонанилидов определяли путем измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) и плотности (d) их разбавленных растворов (метод Дебая) в диоксане (дс) и бензоле при 298°K (табл.7) и рассчитывали по формуле:

$$\mu = 0.01283 \sqrt{(P_{\infty} - (P_{\epsilon} + P_a)T)} = 0.01283 \sqrt{(P_{\infty} - R_D)T},$$

где P_{∞} - молекулярная поляризация, рассчитанная по формуле Дебая в форме Гедестранда при экстраполяции ϵ и d к бесконечному разведению.

R_D - молекулярная рефракция вещества для D-линии натрия.

Таблица 7.

Дипольные моменты алкансульфонанилидов (в дебаях, 298°K).

№	AlkSO ₂ N(R)Ph					C ₂ H ₅ SO ₂ NHC ₆ H ₄ X				
	Alk	R	$\mu_{дс}$	$\mu_{бенз.}$	$\mu_{выч.}$	№	X	$\mu_{дс}$	$\mu_{бенз.}$	$\mu_{выч.}$
1	CH ₃	H	4.48	4.11	4.92	8	p-OCH ₃	5.22	4.25	5.06
2	C ₂ H ₅	H	4.60	4.18	5.05	9	m-OCH ₃	5.12	5.03	-
3	изо-C ₃ H ₇	H	5.27	5.15	5.18	10	o-OCH ₃	5.64	5.99	5.01
						11	p-CH ₃	4.51	4.67	5.00
4	ц-C ₆ H ₁₁	H	4.84	4.12	4.88	12	m-CH ₃	4.98	3.86	-
5	C ₆ H ₅ CH ₂	H	4.48	4.15	5.73	13	o-CH ₃	5.01	4.49	5.02
						14	p-Cl	4.49	3.38	5.42
6	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	4.05	4.72	5.88	15	p-NO ₂	4.88	2.88	6.73
						16	o-NO ₂	4.60	4.68	5.74
7	C ₂ H ₅	CH ₃	4.35	4.51	2.66	17	m-NO ₂	4.86	2.65	-

С помощью метода векторной аддитивности и литературных данных по рентгеноструктурному анализу метансульфонанилида для исследуемых соединений были рассчитаны дипольные моменты ($\mu_{выч.}$).

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений дипольных моментов (табл.7, рис.2) позволило предположить, что по своей структуре алкансульфонанилиды, за исключением нитрозамещенных этансуль-

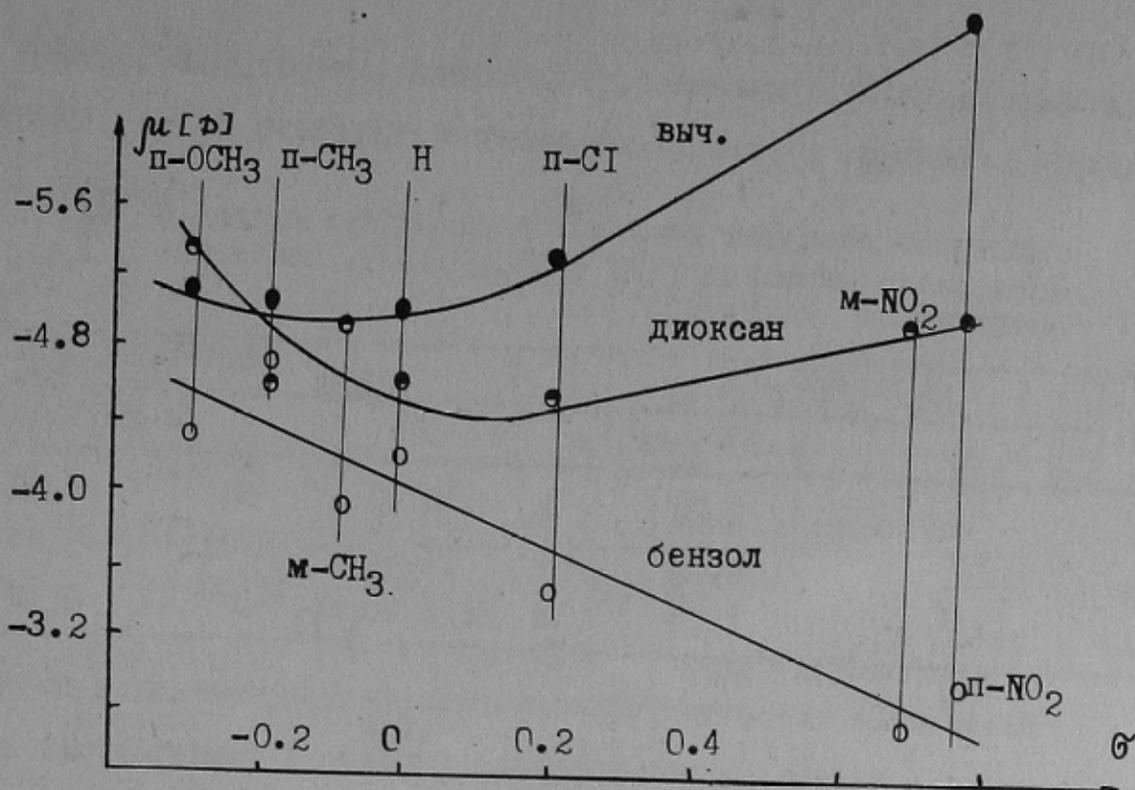
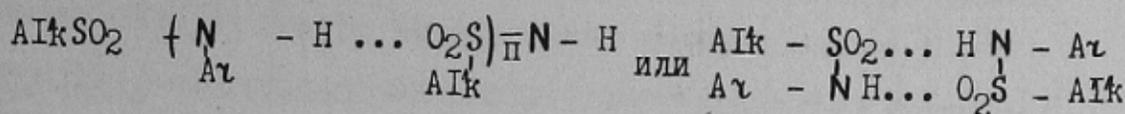


Рис.2. Влияние строения $C_2H_5SO_2NHC_6H_4X$ на дипольные моменты их молекул, рассчитанные и измеренные в диоксане и бензоле ($298^\circ K$).

фонанилидов, близки к метансульфонанилиду. Максимальные отклонения экспериментальных дипольных моментов от вычисленных обусловлено, либо изменением структуры вещества, либо ассоциацией алкансульфонанилидов в бензоле и конкурирующими процессами ассоциации и сольватации в диоксане.



3. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКАНСУЛЬФОНАНИЛИДОВ.

3.1. Кислотный гидролиз.

Результаты, полученные нами по изучению электронных и колебательных спектров, констант ионизации алкансульфонанилидов, позволили обсудить полярные эффекты заместителей в этих молекулах и качественно оценить их реакционную способность в кислотном гидролизе. Количественная оценка реакционной способности алкансульфонанилидов была дана нами с помощью изучения кинетики кислотного гидролиза.

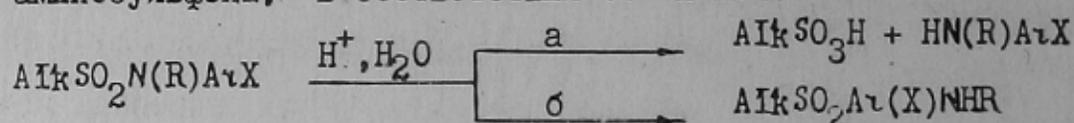
Сравнение гидролитической устойчивости алкан- и аренсульфон-

анилидов. (табл.8) показывает, что, вопреки литературным данным, алкансульфонанилиды в реакции кислотного гидролиза более устойчивы.

Таблица 8.
Сравнение констант кислотного гидролиза алкан- и аренсульфонанилидов (56% H₂SO₄, 343°K, потенциометрическое титрование).

№	C ₆ H ₅ SO ₂ NHC ₆ H ₄ X		№	AlkSO ₂ NHC ₆ H ₄ X		
	X	k · 10 ⁵ (сек ⁻¹)		Alk	X	k · 10 ⁵ (сек ⁻¹)
1	H	1.12	4	C ₂ H ₅	H	0.30
2	p-CH ₃	0.73	5	C ₂ H ₅	p-Cl	0.36
3	p-Cl	1.79	6	цикло-C ₆ H ₁₁	H	0.18

Увеличение скорости гидролиза алкансульфонанилидов достигалось за счет повышения концентрации кислоты и температуры, последнее в ряде случаев приводило к побочной реакции - перегруппировке в аминосульфоны, - в соответствии со схемой:



Удобным методом изучения кинетики кислотного гидролиза алкансульфонанилидов оказался спектрофотометрический метод, позволяющий контролировать направление реакции по пути а) или б).

Изучение влияния концентрации серной кислоты на константы скорости гидролиза этансульфонанилида позволило выбрать оптимальные условия реакции гидролиза и с помощью критерия Баннета определить количество и роль молекул воды, участвующих в лимитирующей стадии реакции (рис.3).

В растворах серной кислоты концентрацией до 33.5% в лимитирующей стадии реакции участвуют более пяти молекул воды, выполняющих роль переносчиков протонов, а свыше 33.5% - только одна молекула, действующая как нуклеофил. Первому интервалу концентраций кислоты отвечает механизм А-1, второму - А-2 механизм, т.е. моно-

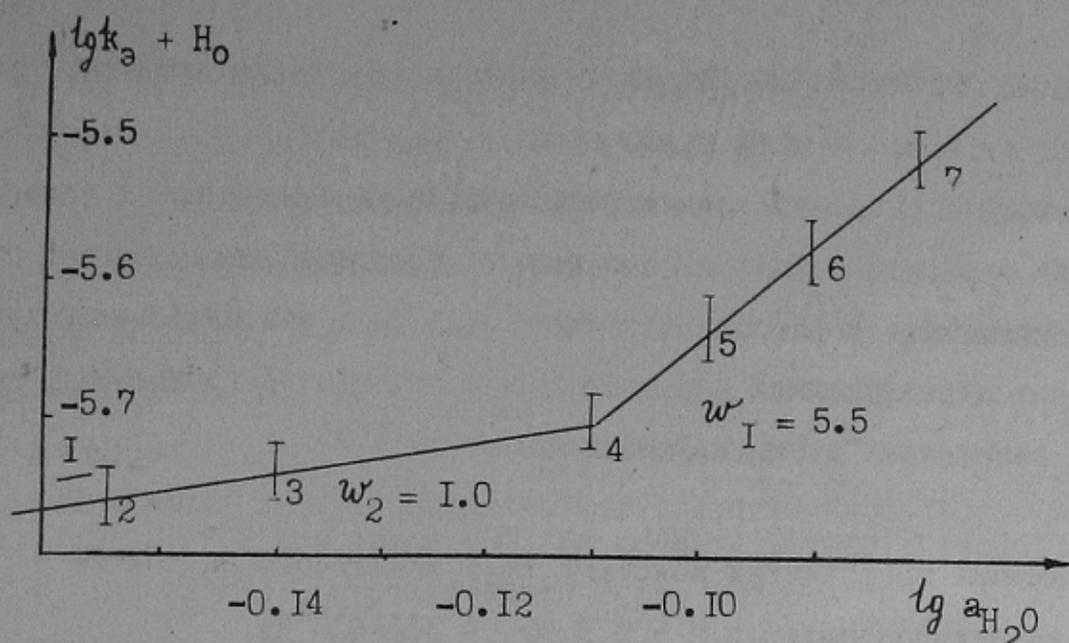
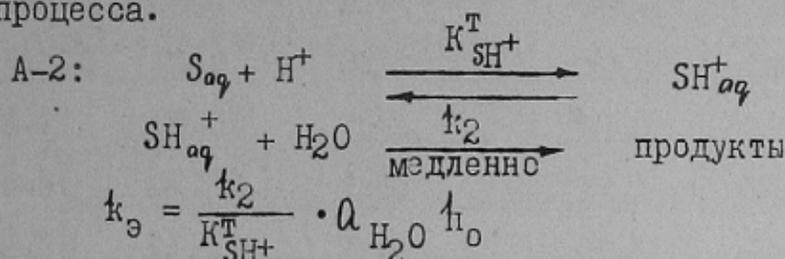


Рис.3. Зависимость $\lg k_3 + H_0$ от $\lg a_{H_2O}$ этансульфонанилида в серной кислоте (423°K).

или бимолекулярное нуклеофильное замещение у атома серы предварительно протонированного алкансульфонанилида.

Ранее применяемая классификация кислотного гидролиза как электрофильного замещения, на наш взгляд, неверно отражает существо процесса.



В случае A-I механизма скорость реакции определяется скоростью образования активированного комплекса, отличающегося от протонированного субстрата количеством гидратационной воды:

$$k_3 = k' \cdot a_{H_2O}^{5.5} \cdot I_0$$

С помощью полученных кинетических данных и термодинамической константы основности этансульфонанилида $pK_{SH^+}^T$ определены константы лимитирующих стадий реакции гидролиза, протекающего по механизму A-2 ($k_2 = 3.0 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$) и A-I ($k = 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$) экстраполированием

полученных отрезков (рис.3) на нулевую концентрацию кислоты, где логарифм активности воды равен нулю.

Механизм гидролиза алкансульфонанилидов изменяется в зависимости от строения алкила и заместителя в аминной составляющей от А-1 (фенилметан- и нитропроизводные) к А-2, о чем свидетельствуют изменения активационных параметров и несоблюдение уравнения Гаммета для замещенных этансульфонанилидов (табл.9).

Таблица 9.

Значения эффективных констант (k_9) кислотного гидролиза алкансульфонанилидов в 50% H_2SO_4 (363+408°K).

$AlkSO_2NHC_6H_4X$						
№	Alk	X	$k_{363^{\circ}K} \cdot 10^5$ (сек ⁻¹)	$E_{акт.}$ ккал/моль	$lg A$	$-\Delta S^{\ddagger}$ ккал/моль·град
1	C_2H_5	H	0.24	24.9	9.33	18.4
2	C_2H_5	п- CH_3	0.21	24.8	9.27	18.9
3	C_2H_5	м- CH_3	1.12 ^x	27.7	10.87	11.3
4	C_2H_5	п- OCH_3	1.15 ^x	26.5	10.20	14.4
5	C_2H_5	м- OCH_3	0.29	24.7	9.32	18.4
6	C_2H_5	п-Cl	0.29	26.5	10.38	13.6
7	C_2H_5	п- NO_2	0.22	29.0	11.78	7.2
8	C_2H_5	м- NO_2	0.21	30.5	12.42	4.3
9	CH_3	H	0.43	19.4	6.27	32.3
10	изо- C_3H_7	H	0.22	18.6	5.45	35.9
11	ци. ло- C_6H_{11}	H	0.26	26.3	10.17	14.4
12	$C_6H_5CH_2$	H	0.39	27.9	11.28	9.4

Увеличение протонодонорных свойств среды при переходе от водных растворов серной кислоты к смеси серной кислоты с уксусной, в соответствии с предложенными механизмами гидролиза алкансульфонанилидов, существенно увеличивает скорость реакции и приводит к количественному выходу аминов (табл.10). Данный реагент был применен для получения труднодоступных N-моноалкилированных ароматических аминов.

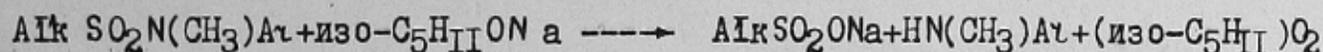
Таблица 10.

Значения эффективных констант скорости кислотного гидролиза $RSO_2NHC_6H_4X$ в смеси 40% (по объему) серной и уксусной кислот (353°K) (потенциометрическое титрование).

№	R	X	$k_{э} \cdot 10^5$ (сек ⁻¹)	№	R	X	$k_{э} \cdot 10^5$ (сек ⁻¹)
1	CH ₃	H	2.20±0.10	8.	C ₂ H ₅	п-Cl	2.10±0.08
2	C ₂ H ₅	H	3.30±0.03	9.	C ₂ H ₅	п-NO ₂	4.30±0.10
3	изо-C ₃ H ₇	H	1.20±0.06	10.	C ₂ H ₅	м-NO ₂	3.35±0.05
4	ц-C ₆ H ₁₁	H	3.30±0.10	11.	C ₂ H ₅	о-NO ₂	33.10±0.30
5	C ₆ H ₅	H	6.70±0.20	12.	C ₂ H ₅	о-CH ₃	5.90±0.20
6	C ₂ H ₅	п-OCH ₃	3.60±0.20	13.	C ₂ H ₅	о-OCH ₃	7.90±0.20
7	C ₂ H ₅	п-CH ₃	2.40±0.05				

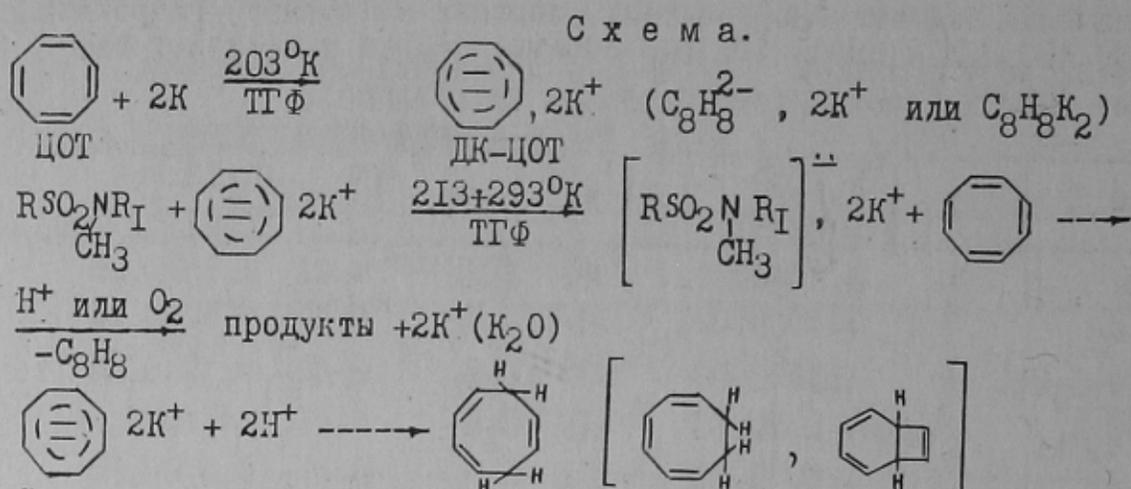
3.2. Щелочной гидролиз и основной алкоголиз.

Алкансульфонанилиды устойчивы к действию щелочей. В соответствии с литературными данными, только активированные производные, например, метансульфон - 2.4-динитроанилид расщепляется 10% NaOH при кипячении до 2.4-динитрофенола. N-замещенные алкансульфонанилиды, неактивированные нитрогруппами, расщепляются при основном алкоголизе в жестких условиях (50% изо-Amyl ONa, 423°K) по связи S-N с количественным выходом аминов, подобно аренсульфонанилидам.



3.3. Реакция межмолекулярного электронного переноса с дикалиевой солью циклооктатетраена.

С целью изучения реакционной способности алкан- и аренсульфонанилидов в межмолекулярном электронном переносе нами было исследовано их взаимодействие с дикалиевой солью циклооктатетраена (ДК-ЦОТ) (схема). Объекты и результаты исследований представлены в таблице II. Глубину электронного переноса оценивали по выходу нейтрального циклооктатетраена (ЦОТ) методом газожидкостной хроматографии по известной методике.



Образование парамагнитных частиц обнаруживали методом ЭПР.

Этансульфон-N-метиланилид принимает по одному электрону на молекулу, тогда как соответствующее производное бензолсульфоислоты — один электрон на две молекулы. При этом образуются устойчивые ион-радикальные соли, превращающиеся при действии протонов или кислорода в исходные соединения.

Введение нитрогруппы в п-положение аминной составляющей алкан- и аренсульфонанилидов увеличивает их электроакцепторные свойства и понижает устойчивость образующихся ион-радикальных солей. В случае этансульфон-N-метил-p-нитроанилида облегчается разрыв связи S-N, а в случае соответствующего аренпроизводного разрывается связь N-C_{AIK} (табл. II).

Отсутствие сверхтонкого расщепления в спектрах ЭПР (синглет)

Результаты исследования реакции межмолекулярного электронного переноса алкан- и аренсульфонанилидов с ДК-ЦОТ.

№	Формула исходного соединения	T _{плав}	ЭПР	Выход ЦОТ в %	Число электронов	Формула продуктов реакции (в скобках содержание в смеси, %)	Место разрыва связи
I	$C_2H_5SO_2N(CH_3)C_6H_5$	65	-	40	2	$C_2H_5SO_2N(CH_3)C_6H_5$	-
II	$C_6H_5SO_2N(CH_3)C_6H_5$	78	нет	54 15	I 3.5	$C_6H_5SO_2N(CH_3)C_6H_5$	-
III	$C_2H_5SO_2N(CH_3)C_6H_4NO_2$ -п	86	синглет	100	2	$HN(CH_3)C_6H_4NO_2$ -п (80%) следы $C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$ -п	S-N N-C
IV	$C_6H_5SO_2N(CH_3)C_6H_4NO_2$ -п	97	синглет	100	I	$C_6H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$ -п (75%) следы $HN(CH_3)C_6H_4NO_2$ -п	N-C S-N
V	$C_6H_5SO_2N(CH_3)C_6H_4NO_2$ -м	82	-	100	2	$C_6H_5SO_2N(CH_3)C_6H_4NO_2$ -м (90%) следы $HN(CH_3)C_6H_4NO_2$ -м	S-N
VI	$m-NO_2C_6H_4SO_2N(CH_3)C_6H_5$	96	-	100	2	$m-NO_2C_6H_4SO_2N(CH_3)C_6H_5$	-

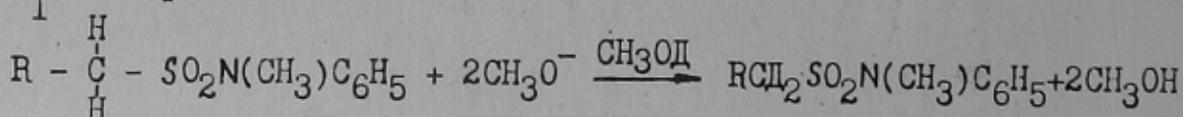
ион-радикальных солей соединений III и IV (табл. II) свидетельствует о наличии максимальной электронной плотности на сульфонильной группе.

Устойчивые ион-радикальные соли алкан- и аренсульфонанилидов являются потенциальными реагентами для синтеза новых соединений.

3.4. Реакции с участием α -метиленовой группы.

N-метилированные алкансульфонанилиды обменивают протоны α -метиленовой группы на дейтерий в присутствии метилата натрия в

D_I-дейтерометаноле:



Скорость реакции оценивали по уменьшению сигнала протонов α -метиленовой группы в ИМР-спектре.

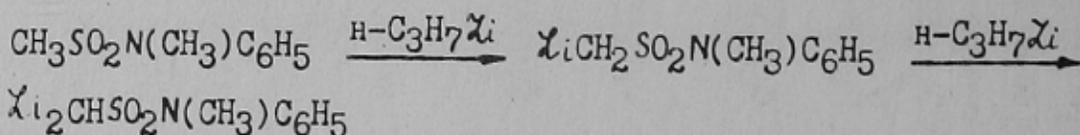
Найдено, что скорость дейтерообмена существенно зависит от строения алкансульфонанилидов. При переходе от этан- к фенилметан-

^{N-метил}сульфонанилиду константы дейтерообмена изменяются от

$k_2 = 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ до $k_2 = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Этансульфонанилид в этих условиях практически не обменивает протонов в течение 6 суток, вероятно, из-за образования аниона $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_5$.

Наличие активированной α -метиленовой группы у алкансульфонанилидов, подобно другим производным алкансульфокислот, открывает возможность проведения реакций по α -углеродному атому N-замещенных алкансульфонанилидов с различными карбонильными и галогенсодержащими соединениями в присутствии оснований.

В качестве основного реагента нами был использован n-Pr-Xi, при взаимодействии которого с метансульфон-N-метиланилидом образуются устойчивые литиевые производные, нерастворимые в смеси ТГФ-гексан:



Полученные литиевые соли *in situ* превращаются под действием воды в исходное соединение и не реагируют при комнатной температуре с иодистым метилом.

При взаимодействии с п-хлорбензальдегидом протекает реакция с разрывом связи S-N.

ВЫВОДЫ

1. Предложены оптимальные методы синтеза алкансульфонанилидов в зависимости от реакционной способности исходных веществ. Синтезировано 28 алкан- и аренсульфонанилидов, из которых 14 не описано в литературе. Строение вновь синтезированных соединений подтверждено элементным анализом и физико-химическими характеристиками (УФ- и ИК-спектрами).

2. Кислотный гидролиз алкансульфонанилидов в зависимости от полярных эффектов заместителей и концентрации кислоты осуществляется по механизмам А-1 или А-2, о чем свидетельствует:

- а) широкое варьирование активационных параметров;
- б) несоблюдение уравнения Гаммета для замещенных этансульфонанилидов в отличие от аренсульфонанилидов;
- в) изменение числа и роли молекул воды в лимитирующей стадии реакции гидролиза этансульфонанилида (критерий Баннета).

3. Измерена константа основности (pK_{SH}^T) этансульфонанилида и определены значения констант скоростей лимитирующих стадий кислотного гидролиза: k_1 (механизм А-1) и k_2 (механизм А-2) – при различных концентрациях кислоты.

4. Реакционная способность алкансульфонанилидов зависит от степени p_{N-d_N} сопряжения связи сера-азот, значительное уменьшение которого в случае N-замещенных по данным ИК-спектров на порядок увеличивает их реактивность при кислотном гидролизе.

5. Учитывая, что реакция сульфамидообразования применяется для защиты аминогруппы и разделения смесей аминов, нами предложена в качестве хорошего гидролитического реагента арен- и алкансульфонанилидов смесь 10% (по объему) серной кислоты с уксусной, которая может быть применена для количественного выделения аминов.

6. Алкансульфонанилиды, подобно другим производным алкансульфокислот, содержат активированную α -метиленовую группу, которая участвует в дейтерообмене и образовании металлпроизводных. Скорость дейтерообмена зависит от строения алкансульфонанилидов и при переходе от этан- к фенилметансульфон-N-метиланилиду изменяется на четыре порядка.

7. Для алкансульфонанилидов, в отличие от других производных алкансульфокислот - сульфохлоридов, фениловых эфиров-, щелочной гидролиз не характерен, подобно аренсульфонанилидам. Устойчивость алкансульфонанилидов к гидроксид-иону, по-видимому, можно объяснить упрочнением связи сера-азот за счет $P_{\pi}-d_{\pi}$ сопряжения, о чем свидетельствует резкое снижение основности алкансульфонанилидов и уменьшение степени сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с бензольным кольцом (по данным электронных спектров), по сравнению с ароматическими аминами.

Применение более жестких условий и увеличение нуклеофильности реагента (основный алкоголиз) позволяет количественно расщеплять N-замещенные алкан- и аренсульфонанилиды.

8. В реакции межмолекулярного электронного переноса N-замещенные алкансульфонанилиды, по сравнению с соответствующими аренпроизводными, проявляют более высокие электроноакцепторные свойства и образуют устойчивые ион-радикальные соли, являющиеся потенциальными реагентами в органическом синтезе. Введение нитрогруппы в *p*-положение аминной составляющей этансульфон-N-метиланилида повышает электроноакцепторные свойства алкансульфонанилида и уменьшает устойчивость образующейся ион-радикальной соли к действию доноров протонов, облегчая разрыв связи S-N, в случае соответствующего аренпроизводного разрывается связь N-C_{Alk}.

9. Установлено наличие линейной зависимости между частотами валентных колебаний SO_2 и NH групп, константами кислотности pK_a^T иминогруппы и полярными эффектами заместителей в кислотной и аминной составляющих алкансульфонанилидов. Дана количественная оценка влияния полярных эффектов заместителей на реакционные центры - серу сульфогруппы и азот иминогруппы.

10. Влияние растворителей по данным электронных, колебательных спектров и дипольных моментов на свойства алкансульфонанилидов, вероятно, проявляется в их способности влиять на процессы ассоциации алкансульфонанилидов, обнаруженной в бензоле и четыреххлористом углероде, в диоксане наряду с ассоциатами существуют сольваты.

11. Изучение кинетики кислотного гидролиза, проведение реакций по α -метиленовой группе, исследование спектральных характеристик, констант кислотности позволило установить в молекулах алкансульфонанилидов наличие трех реакционных центров - серы сульфогруппы, азота иминогруппы, углерода α -метиленовой группы и указать пути осуществления реакций по этим центрам.

12. Синтезированные нами алкансульфонанилиды были испытаны:

а) в качестве отвердителей эпоксидных смол и обнаружили удовлетворительные отверждающие свойства;

б) на возможность применения их молекулярных кристаллов в нелинейной оптике в связи с наличием у некоторых из них пьезо-эффекта;

в) в качестве биологически активных веществ и установлено их бактерицидное действие в отношении многих патогенных микроорганизмов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ
В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Р.В.Визгерт, Н.Г.Корженевская, Ю.Г.Скрыпник, М.П.Стародубцева, Н.П.Бигашева, Реакц.способн.орг.соед., 13(45), 67, (1976).
2. М.П.Стародубцева, Н.П.Бигашева, Ю.Г.Скрыпник, Р.В.Визгерт, Реакц.способн.орг.соед., 13 (46), 251 (1976).
3. М.П.Стародубцева, Ю.Г.Скрыпник, Р.В.Визгерт, Республ.межвед.научно-тех.сб. "Вопр.хим. и хим.технологии", № 49, 3 (1977).
4. Р.В.Визгерт, Ю.Г.Скрыпник, М.П.Стародубцева, Н.Н.Максименко, С.Г.Шейко. Рукопись деп. в ВИНТИ 15 марта 1976г. № 1237-76, РЖХим, 16ж. 47 (1976).
5. В.Ф.Мандж, В.Л.Левашова, Р.В.Визгерт, М.П.Стародубцева. Тезисы докладов XII Украинской Республиканской конференции по органической химии, Ужгород, 1974, стр.115.
6. З.В.Тодрес, М.П.Стародубцева, Ю.Г.Скрыпник, Р.В.Визгерт. Тезисы докладов III Всесоюзного Совещания по комплексам с переносом заряда и ион-радикальным солям. Изд-во "Зинатне", Рига, 1976, стр.136.
7. Р.В.Визгерт, Ю.Г.Скрыпник, М.П.Стародубцева. Тезисы докладов XII Украинской конференции по физической химии. "Наукова думка", Киев, 1977, стр.21.