

рованных комплексов и центры локализации в них координационной связи. Проведены измерения магнитной восприимчивости и сняты ЭПР спектры поликристаллических образцов. На основании этих данных выделены группы комплексов одновалентной, смешанной одно-двухвалентной и двухвалентной меди.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Усп. хим., 37, 1750 (1968). — [2] R. Österberg, Coord. Chem. Rev., 12, 309 (1974). — [3] R. Preice, J. Chem. Soc., A1971, 3379. — [4] H. A. Lewin, R. J. Michl, P. Ganis, Chem. Commun., 1972, 661. — [5] H. Tom Dick, J. W. Renk, Ber., 104, 92 (1971). — [6] H. D. de Anna, D. D. Hardt, Z. anorg. allg. Chem., 383, 263 (1971); 387, 61 (1972); Naturwissenschaft, 62, 298 (1975). — [7] F. H. Jardine, Adv. Inorg. Chem. Radioch., 17, 115 (1975). — [8] C. Mealli, C. S. Arcus, J. L. Wilkinson, T. J. Marks, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 98, 711 (1976). — [9] H. Ayranci, C. Daul, M. Zobrist, A. Zelewsky, Helv. chim. acta, 58, 1732 (1975). — [10] S. Balt, W. E. Renkema, C. Van Cappelleveen, C. H. Stam, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 459 (1976). — [11] J. Z. Cox, W. Margrida, H. Stocton, J. Howatson, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1217 (1976). — [12] A. M. S. Joher, M. Dratowsky, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1269 (1976). — [13] Д. Уильямс. Металлы жизни. Изд. «Мир», 34 (1975). — [14] The Biochemistry of Copper. Ed. J. Peisach, P. Aissen, W. E. Blumberg. Acad. Press., N. Y. (1966). — [15] А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецова, Н. Н. Богдашев, Усп. хим., 42, 177 (1973). — [16] П. Селвуд. Магнетохимия. Изд. ИЛ, 13 (1958). — [17] D. Kivelson, R. Neiman, J. Chem. Phys., 35, 149 (1961). — [18] А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. Б. Булгаревич, Усп. хим., 41, 648 (1972). — [19] Р. Дж. Пирсон, Усп. хим., 40, 1259 (1971). — [20] Д. Я. Мовшович, В. Н. Шейнкер, А. Д. Гарновский, Т. А. Заякина, О. А. Осипов, ЖОХ, 44, 2762 (1974). — [21] В. Н. Шейнкер, Т. А. Заякина, Д. Я. Мовшович, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, ЖОХ, 45, 1812 (1975). — [22] М. К. Кереселидзе, Л. И. Кузнецова, Т. К. Джашишвили, А. Д. Гарновский, А. Л. Русанов, О. А. Осипов, Т. Д. Гавринова, ЖОХ, 48, 893 (1978).

Поступило в Редакцию
14 апреля 1977 г.
ЖОХ, т. 48, в. 6

Ростовский государственный университет
Институт
элементоорганических соединений
Академии наук СССР

УДК 539.19+541.57+547.541

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АНИЛИДОВ АЛКАНСУЛЬФО- КИСЛОТ

В. Л. Левашова, В. Ф. Мандюк, М. П. Стародубцева, Р. В. Визгерт

С целью продолжения изучения структуры и реакционной способности замещенных анилидов сульфо- и карбоновых кислот [1] нами были исследованы дипольные моменты 17 замещенных анилидов алкансульфо-кислот двух серий: 1) $XSO_2N(Y)Ph$, где $X=CH_3, C_2H_5, \text{изо-}C_3H_7, C_6H_{11}, C_6H_5CH_2$; $Y=H, CH_3$ (табл. 1); 2) $C_2H_5SO_2NHAx$, где $X=NO_2, Cl, CH_3, OSN_3$ в орто-, мета- и пара-положениях (табл. 2).

Вещества были синтезированы нами путем взаимодействия хлорангидридов алкансульфо-кислот с соответствующими аминами и очищены многократным переосаждением из щелочи (кроме N-замещенных) с последующей перекристаллизацией из спирто-водных растворов. Чистота их контролировалась с помощью спектроскопических данных и анализа на элементы.

Экспериментальные дипольные моменты $\mu_{\text{экс}}$ определяли по методу Дебая применительно к разбавленным растворам при $t 25^\circ C$ на приборе «Экспресс-диполь-1» [2]. Молекулярную поляризацию (P_∞) рассчитывали по формуле Дебая в форме Гедестранда при экстраполяции диэлектри-

ческой проницаемости (ϵ) и плотности (d) ряда измеряемых разбавленных растворов к бесконечному разведению. Деформационную поляризацию, включающую электронную и атомную ($P_{\text{э}}$ и $P_{\text{а}}$), не связанную с наличием дипольного момента молекул, приравнивали к молекулярной рефракции веществ (R_D) для D -линии натрия и рассчитывали по аддитивной схеме из атомных рефракций. Окончательно дипольный момент вычисляли по уравнению:

$$\mu = 0.01283 \sqrt{[P_{\infty} - (P_{\text{э}} + P_{\text{а}})] T} = 0.01283 \sqrt{(P_{\infty} - R_D) T}.$$

Из приведенных экспериментальных данных (табл. 1) следует, что независимо от растворителя удлинение углеводородной цепи в кислотной составляющей анилидов (I—III) приводит к увеличению их дипольных моментов. Это, по-видимому, можно объяснить, с одной стороны, увеличением донорной способности радикалов, а с другой, как уже упоминалось ранее [3], индуцированием в алкильном радикале момента, который возрастает в гомологическом ряду монозамещенных алканов, достигая максимума при $R = C_6H_{13}$. Значительное увеличение момента соединения (III), вероятно, связано с тем, что, во-первых, нарушается симметрия этой части молекулы, а во-вторых, когда радикал разветвлен, концевые связи C—C и C—H расположены ближе к поляризующей группе (в данном случае к SO_2 группе), что способствует увеличению моментов связей, как уже указывалось для монозамещенных углеводородов в работе [4]. Дипольный момент соединения (IV) ниже предыдущего вследствие симметричного строения радикала C_6H_{11} , что приводит к частичной компенсации моментов связей этой группы. Введение бензильного радикала [соединение (V)] в результате уменьшения донорных свойств кислотной части молекулы приводит к уменьшению момента; влияние бензила равно влиянию радикала CH_3 . Это указывает на то, что метиленовая группа экранирует воздействие фенильного радикала.

ТАБЛИЦА 1

Дипольные моменты анилидов алкансульфо кислот
серии (1) $XSO_2N(Y)Ph$
(диоксан, бензол 25° C)

№ соединения	X	Y	Бензол			Диоксан		
			P_{∞}	R_D	μ	P_{∞}	R_D	μ
I	CH_3	H	394.42	45.70	4.11	459.76	45.70	4.48
II	C_2H_5	H	385.54	50.31	4.18	489.41	50.31	4.60
III	н- C_3H_7	H	603.96	54.93	5.15	629.55	54.93	5.27
IV	C_6H_{11}	H	416.39	65.51	4.12	548.96	65.51	4.84
V	$C_6H_5CH_2$	H	430.08	61.69	4.15	476.29	61.69	4.48
VI	$C_6H_5CH_2$	CH_3	527.89	66.30	4.72	404.70	66.30	4.05
VII	C_2H_5	CH_3	475.63	54.93	4.51	498.92	54.93	4.35

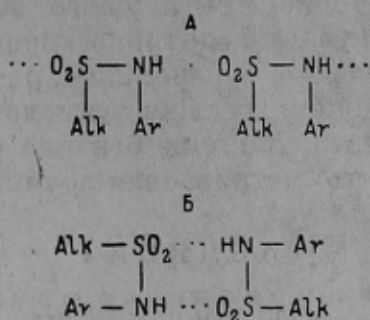
Электронодонорные заместители OCH_3 , CH_3 [соединения (XII—XVII), табл. 2], введенные в ядро амина, как в бензоле, так и в диоксане приводят к увеличению дипольного момента. При этом наиболее сильное влияние оказывают эти заместители из орто-положения ядра амина. Электроноакцепторные заместители NO_2 , Cl [соединения (VIII—XI), измерения в диоксане] увеличивают дипольный момент по сравнению с незамещенным соединением (II). Это, вероятно, связано с оттяжкой ими неподеленной пары азота иминогруппы, последнее приводит к увеличению момента связи N—S, лимитирующей общий момент молекулы. Уменьшение дипольных моментов у тех же соединений в бензоле связано с тем, что, по-видимому, они образуют ассоциаты за счет водородной связи между имино- и сульфогруппами, которые менее полярны, чем молекулы. О существовании таких ассоциатов в бензольных растворах нами уже упоминалось [5, 6]; они могут быть двух видов (А, Б). Электроноакцепторные заместители

ТАБЛИЦА 2

Дипольные моменты анилидов алкансульфокислот
серии (2) $C_2H_5SO_2NArX$

№ соединения	X	Бензол			Диоксан		
		P_{∞}	R_D	μ	P_{∞}	R_D	μ
II	H	385.54	50.31	4.18	489.41	50.31	4.60
VIII	4-NO ₂	226.29	55.00	2.88	547.36	55.00	4.88
IX	2-NO ₂	560.06	55.00	4.68	498.23	55.00	4.60
X	3-NO ₂	188.75	55.00	2.65	551.14	55.00	4.89
XI	4-Cl	289.72	54.08	3.38	426.36	54.08	4.49
XII	4-CH ₃	506.36	54.93	4.67	475.55	54.93	4.51
XIII	3-CH ₃	362.98	54.93	3.86	566.28	54.93	4.98
XIV	2-CH ₃	422.15	54.93	4.49	573.73	54.93	5.01
XV	4-OCH ₃	429.25	56.57	4.25	625.70	56.57	5.22
XVI	3-OCH ₃	598.67	56.57	5.03	628.05	56.57	5.12
XVII	2-OCH ₃	797.57	56.57	5.99	712.95	56.57	5.64

благоприятствуют образованию таких ассоциатов, так как они, уменьшая электронную плотность азота иминогруппы, увеличивают подвижность атома водорода этой группы [7].



Дипольные моменты, измеренные в бензоле, для большинства соединений меньше, чем в диоксане. Последнее связано с диоксановым эффектом, обусловленным водородными связями, которые диоксан образует с молекулами анилидов, имеющими подвижные атомы водорода иминогруппы; о такой способности диоксана неоднократно упоминалось в литературе [2]. Поэтому в диоксане для соединений (VI) и (VII), у которых водород иминогруппы заменен на метил, дипольные моменты ниже, чем у аналогичных соединений (II, V), где нет такой замены. Увеличение дипольного момента у соединений (VI) и (VII) в бензоле по сравнению с соединениями (II) и (V) связано, по-видимому, с увеличением донорных свойств в результате замены водорода иминогруппы на метил, а также участием последних в образовании ассоциатов. Дипольный момент соединения (IX) не уменьшается, как у других нитрозамещенных; в данном случае, эта группа, по-видимому, связана с помощью внутримолекулярной водородной связи и ассоциата не образуется [6].

С помощью метода векторной аддитивности нами были рассчитаны дипольные моменты $\mu_{\text{выч.}}$ для исследуемых соединений. Расчет основывался на суммировании проекций связевых моментов на оси прямоугольной системы координат согласно формуле:

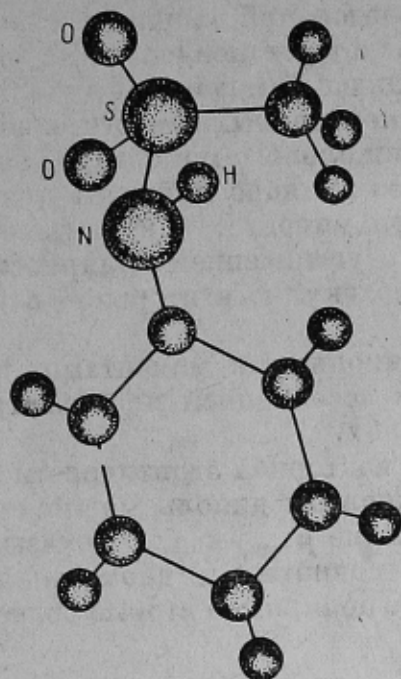
$$\mu_{\text{выч.}} = \left[\left(\sum_{i=1}^n \mu_{xi} \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n \mu_{yi} \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n \mu_{zi} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Для вычисления проекций на оси координат были рассчитаны углы наклона данных связевых моментов к осям координат. Углы наклона были вычислены нами на основании данных рентгеноструктурного анализа [8] и законов векторной алгебры. Расшифровка дебайграммы соеди-

нения (I) дала возможность определить все важные структурные параметры этой молекулы: валентные углы, межатомные расстояния в моноклинном кристалле.

Перенеся одну такую молекулу в прямоугольную систему координат, рассчитав положение в ней каждого атома, мы определили направляющие косинусы каждого связевого момента к осям координат. Оси координат были выбраны нами таким образом, что атом S лежит в начале координат. Модель молекулы дана ниже, там же соблюдены валентные углы, которые имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \angle C_{Ar}NS &= 120.1^\circ, & \angle NSO &= 107.7^\circ, \\ \angle OSO &= 118.6^\circ, & \angle OSN &= 105.3^\circ, \\ \angle SNH &= 108.8^\circ, & \angle HNC_{Ar} &= 113.1^\circ. \end{aligned}$$



Значения связевых моментов: 1.42(N—H), 3.0(SO₂), 5.82(N—S), 1.2(N—Ar), 0.38(S—CH₃), 0.55(S—C₂H₅), 0.7(S—C₃H₇-изо), 0.35(S—C₆H₁₁), 1.33(S—CH₂C₆H₅), 4.01(Ar—NO₂), 1.59(Ar—Cl), 0.37(Ar—CH₃), 1.28D(Ar—OCH₃) были взяты из данных для родственных соединений [9]. Вычисленные значения дипольных моментов $\mu_{\text{выч.}}$ замещенных анилидов сопоставлены с экс-

ТАБЛИЦА 3

Сопоставление вычисленных дипольных моментов анилидов алкансульфокислот с экспериментальными, измеренными в бензоле и диоксане

№ соединения	$\mu_{\text{выч.}}$	$\mu_{\text{эксп. бензол}}$	$\mu_{\text{эксп. диоксан}}$
I	4.92	4.11	4.48
II	5.05	4.18	4.60
III	5.18	5.15	5.27
IV	4.88	4.12	4.84
V	5.73	4.15	4.48
VI	5.88	4.72	4.05
VII	2.26	4.51	4.35
VIII	6.73	2.88	4.88
IX	5.74	4.68	4.60
XI	5.42	3.38	4.49
XII	5.00	4.67	4.51
XIV	5.02	4.49	5.01
XV	5.06	4.25	5.22
XVII	5.01	5.99	5.64

периментальными величинами, полученными для данных веществ в бензольных и диоксановых растворах (табл. 3). При сопоставлении $\mu_{\text{выч.}}$ с $\mu_{\text{эксп.}}$ оказалось, что первые больше вторых, особенно для соединений 2-й серии, содержащих электроноакцепторные заместители, причем $(\mu_{\text{выч.}} - \mu_{\text{эксп.}}, \text{бензол}) > (\mu_{\text{выч.}} - \mu_{\text{эксп.}}, \text{диоксан})$.

Полученные результаты, на наш взгляд, являются доказательством того, что данные соединения в растворе бензола образуют ассоциаты, менее полярные, чем молекулы; в диоксановых же растворах имеют место две конкурирующие тенденции: образование более полярных сольватов и менее полярных ассоциатов по сравнению с молекулами анилидов.

В ы в о д ы

1. На основании исследований дипольных моментов 17 замещенных анилидов алкансульфокислот установлено: а) с увеличением длины радикала в кислотной составляющей молекулы дипольный момент увеличивается; б) введение электронодонорных заместителей в ядро амина анилидов приводит к увеличению дипольного момента; в) введение электроноакцепторных заместителей в это же ядро приводит для соединений в диоксане к увеличению дипольного момента, а в бензоле — к его уменьшению. Первое явление связано с увеличением полярности связи N—S, лимитирующей общий момент молекулы, а второе — с образованием менее полярных ассоциатов.

2. Различие между дипольными моментами, измеренными в бензоле и диоксане, обусловлены ассоциацией и сольватацией алкансульфоанилидов в этих растворителях.

3. С помощью метода векторной аддитивности на основании рентгеноструктурных данных вычислены дипольные моменты для ряда замещенных анилидов. Сопоставление $\mu_{\text{эксп.}}$ и $\mu_{\text{выч.}}$ показывает, что в бензольных растворах образуются ассоциаты, в диоксановых — смесь ассоциатов с сольватами; первые менее полярны, а вторые более полярны по сравнению с молекулами анилидов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Ф. Мандюк, В. Л. Левашова, Р. В. Визгер, ЖОХ, 45, 1551 (1975); В. Ф. Мандюк, В. Л. Левашова, Р. В. Визгер, ЖФХ, 50, 1915 (1976). — [2] В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов. Дипольные моменты в органической химии. Изд. «Химия», М. (1968); Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм. Донорно-акцепторная связь. Изд. «Химия», М. (1973). — [3] R. P. Smith, E. M. Mortensen, J. Am. Chem. Soc., 78, 3932 (1956). — [4] R. D., Lide, D. E. Maun, J. Chem. Phys., 29, 914 (1958). — [5] В. Л. Левашова. Дисс., Львов (1971); В. Л. Левашова, Р. В. Визгер. Тез. республ. конф. Донецк, 90 (1972). — [6] М. П. Стародубцева, Н. П. Бигашева, Ю. Г. Скрыпник, Р. В. Визгер, Реакц. способн. орг. соед., 13, 251 (1976). — [7] Р. В. Визгер, Н. Г. Корженевская, Ю. Г. Скрыпник, М. П. Стародубцева, Н. П. Бигашева, Реакц. способн. орг. соед., 13, 67 (1976). — [8] H. Klug, Acta Crystallogr., 24B, 792, 1324 (1968). — [9] O. Eхпег, L. Tidleгова, V. Jenlička, Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 2019 (1967); O. Eхпег, V. Jenlička, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 2936 (1971); O. A. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский. Справочник по дипольным моментам. Изд. «Высшая школа» (1971); З. Ц. Пушкарева. Дисс., Свердловск (1958); C. W. W. Ситрег, Tetrahedron, 25, 3132 (1970).

Поступило в Редакцию
15 апреля 1977 г.
ЖОХ, т. 48, в. 6

Донецкий политехнический
институт