

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКАНСУЛЬФОАНИЛИДОВ МЕТОДОМ ИК - СПЕКТРОСКОПИИ

М.П.Стародубцева, Н.П.Бигашева, Д.Г.Скрыпник, Р.В.Визгер

Донецкий политехнический институт

Поступило 27 июня 1976 г.

1. Измерены ИК - спектры 25 алкансульфоанилидов в четыреххлористом углероде, произведены отнесения полос валентных колебаний сульфонильной и иминогрупп и приведены значения ϵ_{max} , ν_{max} , $\Delta \nu_{1/2}$.
2. Установлены корреляционные зависимости $\nu(SO_2)$, $\nu(NH)$ с σ^* константами Тафта и с σ константами Гаммета для заместителей в кислотной и аминной составляющих молекул.
3. Данные по ИК - спектроскопии сопоставлены с результатами, полученными при изучении кинетики кислотного гидролиза незамещенных и N - замещенных алкансульфоанилидов.
4. Высказаны представления о конформационных особенностях алкансульфоанилидов по сравнению с арилсульфоанилидами.

Несмотря на большое число работ по изучению ИК - спектров сульфонилсодержащих соединений [1,2,3], сопоставление данных по ИК - спектроскопии с другими физико-химическими характеристиками как стационарных, так и реагирующих молекул, ограничено. Впервые, в работах [4,5,6] были сделаны попытки сопоставить характеристические частоты замещенных эфиров и анилидов сульфокислот с гидролитической устойчивостью этих веществ. Что касается алкансульфоанилидов, то спектроскопические исследования их еще более ограничены и в литературе приведены только для метансульфоанилида и метансульфо- N -метиланилида [7,8,9]. В более поздней ра-

боте [10] методами ИК, ПМР и масс - спектроскопии исследованы полярные эффекты заместителей в производных метансульфоанилида.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между значениями характеристических частот SO_2 , NH , SN групп в колебательных спектрах алкансульфоанилидов и особенностями их строения и реакционной способности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все изученные соединения получены взаимодействием соответствующих алкансульфохлоридов и аминов по известным методикам и тщательно очищены [11].

Инфракрасные спектры измерялись на спектрофотометре $UR-20$ с применением призм $NaCl$ и LiF в 0,025-0,001 M растворах сухого четыреххлористого углерода при $25^{\circ}C$ (для нитропроизводных из-за плохой растворимости применяли их насыщенные растворы). Погрешность определения $\pm 1 \text{ см}^{-1}$.

Полученные значения ν_{max} , ϵ_{max} и $\Delta\nu_{1/2}$ полос валентных колебаний SO_2 и NH групп приведены в таблицах I-4.

Параметры корреляционных уравнений рассчитывались методом наименьших квадратов при надежности 0.95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

I. Характеристические колебания сульфонильной группы (таблица I).

Все изученные алкансульфоанилиды имеют интенсивное поглощение в интервале 1146-1173 см^{-1} и 1340-1358 см^{-1} , относящееся к симметричным (ν_s) и асимметричным (ν_{as}) валентным колебаниям сульфонильной группы [7,8,10]. Эти области поглощения близки к соответствующим интервалам частот поглощения SO_2 группы в арилсульфоанилидах [6,12]. Известно [2], что между валентными колебаниями SO_2 группы и колебаниями других групп в молекуле существует слабая связь, последнее приводит к линейной зависимости между симметричными и асимметричными колебаниями SO_2 группы в сульфосодержащих соединениях [12,13]. Такая зависимость в случае алкансульфоанилидов практически не наблюдается (рис. I).

№	Соединение	Симметричные										Асимметричные												
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I.	CH ₃ SO ₂ NHC ₆ H ₅	1158	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.	CH ₃ SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	1150	307	14	-	-	-	-	-	-	-	-	1347	749	31	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.	C ₂ H ₅ SO ₂ NHC ₆ H ₅	1153	837	21	1154	130	11	1346	254	28	1352	255	1335	94	1321*	61	-	-	-	-	-	-	-	-
4.	C ₂ H ₅ SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	1147	363	13	1149	356	14	1351	508	17	1354	501	1332*	142	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5.	C ₃ H ₇ SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	1147	369	14	1150	361	16	1338	187	14	1341*	199	1356	508	14	1357	549	-	-	-	-	-	-	-
6.	изо-C ₃ H ₇ SO ₂ NHC ₆ H ₅	1146	640	10	-	-	-	1342	234	16	-	-	1336*	209	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7.	ЦИКЛО-C ₆ H ₁₁ SO ₂ NHC ₆ H ₅	1151	815	10	1152	501	11	1320	119	20	1345	-	1336	166	30	1350	-	-	-	-	-	-	-	-
8.	C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ NHC ₆ H ₅	1156	487	12	1161	444	14	1352	223	20	1356	255	1134*	73	46	1322	43	-	-	-	-	-	-	-
		1159*	457					1319	70															

Продолжение таблицы I

I:	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
9.	$C_6H_5SO_2N(CH_3)C_6H_5$	II52 II29	222 161	I5 I5	II52 II33	241 107	I8 I5	I356 I336	526 87	I4 I4	I356 I337	512 94	I5 I5
10.	$C_2H_5SO_2N(C_2H_5)C_6H_5$	II55	630	I3	II57	612	I3	I358	630	I5	I358	612	I5
11.	$C_3H_5SO_2NHC_6H_4Cl$ - п	II55	708	I2	II58	679	I4	I338	340	20	I342 I347*	-	-
12.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ - о	II53	640	I2	II53	578	I2	I335	363	I8	I340	310	I7
13.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ - м	II50	739	I0	II50	501	I0	I332	203	I6	I335	-	-
14.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ - п	II52	897	I0	II53	651	I0	I333	343	I7	I340	I99	20
15.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3$ - о	II56	698	I0	II56	549	II	I348	549	I8	I348	501	II
16.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3$ - м	II48	1056	I0	II50	1264	I2	I334	427	I9	I340	-	-
17.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3$ - п	II57	885	I0	II58	594	I3	I340	319	20	I347	216	23
18.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$ - о	II45 II56	324 460	I5	II47 II58	329 461	I5	I354 I313	960 146	I0	I353 I317	700 142	I2
19.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$ - м	II55	-	-	-	-	-	I344	-	-	-	-	-
20.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$ - п	II57	-	-	-	-	-	I347 I325	-	-	-	-	-
21.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4J$ - п	II54	749	I2	II56	375	I3	I336	-	I9	I337 I344	I22 I32	23
22.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4Br$ - п	II53	561	I0	II54	578	II	I335 I345*	184	I8	I337 I345*	189 160	22
23.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4Cl$ - п	II54	-	-	-	-	-	I334	I03	-	-	-	-

Продолжение таблицы I

I:	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
24.	$C_2H_5SO_2N(CH_3)C_6H_4NO_2$ -п	II54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25.	$CH_3SO_2NHC_6H_3(NO_2)_2$ -о-п	II73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* - плечо

ϵ_{max} и $\Delta\nu_{1/2}$

не рассчитывались для насыщенных растворов нитропроизводных и при $c=0,001M$, если $\nu_{as}(SO_2)$ совпадает с областью поглощения растворителя ($d = 19,97$ мм).

Валентные колебания NH - группы алкансульфониллидов (в CSl_4)

Таблица 2

№ соед. ди-не-ния:	Связанные												Свободные				$\sqrt{\nu_{своб.}} - \sqrt{\nu_{связ.}}$ - cm^{-1}		
	с = 0,025 M	с = 0,001 M	с = 0,025 M	с = 0,001 M	с = 0,025 M	с = 0,001 M	с = 0,025 M	с = 0,001 M	с = 0,025 M	с = 0,001 M	с = 0,025 M	с = 0,001 M	с = 0,025 M	с = 0,001 M	с = 0,025 M	с = 0,001 M			
	ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	$\sqrt{\nu_{своб.}}$ - $\sqrt{\nu_{связ.}}$ - cm^{-1}
I:	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14						
1.	3258	-	-	-	-	-	3388	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.84
3.	3256	176	58	3253	48	60	3394	44	16	3394	91	34	3407	4.07					
6.	3252	179	50	3249	36	30	3397	49	16	3395	107	26	3427	4.27					
7.	3254	144	50	3252	35	55	3396	49	38	3398	84	31	3421	4.21					
8.	3256	141	70	3254	21	75	3383	85	30	3384	100	31	3475	3.75					
										3401**	63								
11.	3252	166	62	3258	48	70	3384	49	40	3387	109	35	3490	3.90					
										3406**	57								
12.	3285	81	80	отсут.	-	-	3382	28	55	3420	25	10	3489-3.6	2.89-3.6					
							3418	45	30										

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I3.	3253	95	54	3255	55	48	3387	42	45	3395	62	35	4.13
I4.	3256	151	60	3255	67	50	3392	47	48	3392	81	30	4.01
I5.	3261	24	85	отсут.	-	-	3404*	32	40	3378	100	40	3.44
I6.	3258	158	56	3258	45	60	3396	46	35	3400**	35	36	4.06
I7.	3262	148	67	3260	38	60	3392	48	36	3393	110	30	3.83
I8.	3294	119	75	3296	130	52	отсут.	-	-	отсут.	-	-	-
I9.	отсут.	-	-	-	-	-	3389	-	-	-	-	-	-
20.	3220	-	-	-	-	-	3393	-	-	-	-	-	5.04-5.21
21.	3254	148	66	3255	23	55	3391	38	45	3397	58	34	4.24
22.	3254	107	77	3255	47	62	3397	32	10	3397	81	32	4.21
23.	3255	-	-	-	-	-	3397	-	-	3397	-	-	4.18
25.	3284	-	-	-	-	-	отсут.	-	-	-	-	-	-

* - плечо

** - найдено графически

Наибольшие отклонения от прямой испытывают частоты колебаний ν - замещенных и 0 - нитропроизводных анилидов алкансульфокислот (табл. I, соединения № 2, 4, 5, 9, 25).

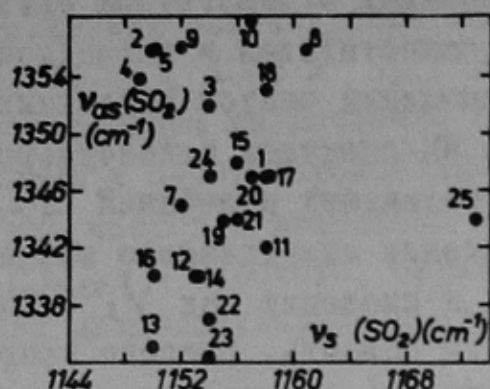


Рис. I. Зависимость между симметричными и асимметричными колебаниями SO_2 группы алкансульфоанилидов

Ранее Беллами отмечал [2], что полосы (ν_s и ν_{as}) сульфониальной группы имеют сложную структуру. В более поздних работах [6, 12] на основании спектроскопических исследований и изучения дипольных моментов дано объяснение расщеплению полос SO_2 группы в спектрах арилсульфоанилидов существованием ротационной изомерии, обусловленной различным положением SO_2 группы к плоскости аминного кольца.

В алкансульфоанилидах (табл. I) расщепление полос валентных колебаний сульфогруппы наблюдается лишь в отдельных случаях (соединения № 7, 8, 9, 18). Это наводит на мысль о том, что в алкансульфоанилидах внутреннее вращение вокруг связи $S-N$ более затруднено по сравнению с арилсульфоанилидами и поэтому ротационные изомеры отсутствуют. Наличие последних можно предположить лишь для соединений № 7, 8, 9, 18. По-видимому, возможность существования ротационных изомеров для указанных соединений можно объяснить пространственными затруднениями вращения за счет введения в кислотную составляющую циклогексильной или бензильной групп, либо в аминную часть - нитрогруппы в орто-положение.

Мы полагаем, что дополнительным подтверждением отсутствия ротационной изомерии (за счет различного положения плоскости SO_2 группы по отношению к аминному кольцу) у алкансульфоанилидов могут служить данные работы [14], по-

казывающие постоянство дипольного момента метансульфоанилида при изменении температуры.

Если рассмотреть влияние заместителей на колебания SO_2 группы, то в арилсульфоанилидах сульфогруппа оказывается чувствительной к влиянию заместителей в кислотной составляющей, что проявляется на смещении частот валентных колебаний этой группы [12]. Анализ ИК-спектров алкансульфоанилидов ($ALK SO_2 NHAr$) в области валентных колебаний SO_2 группы показывает также, что увеличение индуктивного эффекта кислотной составляющей приводит к смещению как $\nu_s (SO_2)$, так и $\nu_{as} (SO_2)$ в низкочастотную область. Влияние природы кислотной составляющей на смещение частот валентных колебаний SO_2 группы можно представить уравнениями:

$$\nu_s (SO_2) = 1158 + 59 \sigma,^* \quad r = 0.97; \quad s = 1.4$$

$$\nu_{as} (SO_2) = 1347 + 30 \sigma,^* \quad r = 0.94; \quad s = 2.3$$

Однако, не наблюдается подобной закономерности во влиянии заместителей в аминной составляющей производных этансульфоанилида на частоты колебания сульфогруппы, что согласуется с литературными данными по замещенным метан- [10], и бензолсульфоанилидам [12].

Влияние N -замещения в алкансульфоанилидах проявляется в перераспределении интенсивностей полос поглощения между асимметричными и симметричными колебаниями SO_2 группы в направлении усиления асимметричных колебаний.

Таблица 3

Сопоставление значений ϵ_{max} для ν_s и ν_{as} сульфониальной группы незамещенных и N -замещенных алкансульфоанилидов ($c=0.025M$)

№ :	Соединение	ϵ_{max}		
		$\epsilon_{max}(s)$	$\epsilon_{max}(as)$	$\frac{\epsilon_{max}(s)}{\epsilon_{max}(as)}$
1	$CH_3SO_2 NHC_6H_5$	a	b	a/b > 1
2	$CH_3SO_2 N(CH_3)C_6H_5$	307	749	0.4
3	$C_2H_5SO_2 NHC_6H_5$	837	254	3.3
4	$C_2H_5SO_2 N(CH_3)C_6H_5$	363	508	0.7
5	$C_2H_5SO_2 N(C_3H_7)C_6H_5$	630	630	1
6	$C_6H_5CH_2SO_2 NHC_6H_5$	325	149	2.2
7	$C_6H_5CH_2SO_2 N(CH_3)C_6H_5$	222	526	0.4

Для соединения I соотношение интенсивностей полос ν_s и $\nu_{as}(SO_2)$ определено качественно по спектру насыщенного раствора.

При увеличении концентрации алкансульфоанилидов наблюдается смещение $\nu_s(SO_2)$ и $\nu_{as}(SO_2)$ в низкочастотную область с одновременным увеличением ϵ_{max} , за исключением *N*-замещенных и *o*-нитропроизводных (табл. I). Эти явления - смещение частот и изменение молярных коэффициентов поглощения ϵ_{max} - вероятно, отражают участие сульфогруппы в образовании межмолекулярной водородной связи [12].

2. Валентные колебания иминогруппы (таблица 2).

При концентрации 0.025M алкансульфоанилиды имеют две полосы поглощения в области валентных колебаний иминогруппы в интервалах 3252-3294 cm^{-1} и 3377-3397 cm^{-1} . Снижение концентрации вещества от 0.025M до 0.001M в четыреххлористом углероде приводит к возрастанию интенсивности второй полосы и снижению интенсивности или даже исчезновению первой (низкочастотной) полосы (соединения № 12, 15, табл. 2). По-видимому, высокочастотную полосу поглощения следует отнести к колебанию связанной, а низкочастотную - к колебанию свободной иминогруппы [7, 8, 10], подобно арилсульфоанилидам [12]. Появление колебаний связанной иминогруппы обусловлено образованием комплексов вида $SO \dots NH$ за счет межмолекулярной водородной связи [7].

В ИК - спектрах соединений 18 и 25, нитрогруппа которых, находясь в орто-положении, способна к образованию внутримолекулярной водородной связи, как в концентрированных, так и в разбавленных растворах, полоса в области 3380 cm^{-1} отсутствует.

С увеличением индуктивного эффекта кислотной составляющей алкансульфоанилидов частоты колебаний свободной аминной группы возрастают (табл. 2). Зависимость между $\nu(NH)_{своб.}$ и σ^* константами Тафта может быть представлена корреляционным уравнением:

$$\nu(NH)_{своб.} = 3390 - 36 \sigma^*, \quad r = 0.98; \quad s = 1.4$$

Влияние *m*- и *p*-заместителей в аминной части этансульфо-

анилидов на эти частоты описывается уравнением:

$$\sqrt{(\text{NH})_{\text{своб.}}} = 3395 - 12 \bar{b}, \quad \Gamma = 0.98; \quad \nu = 0.49$$

В ацетонитриле по данным работы [2] эта зависимость имеет вид:

$$\sqrt{(\text{NH})_{\text{своб.}}} = 3271 - 12.3 \bar{b}, \quad \Gamma = 0.967; \quad \nu = 1.7$$

Сравнение величин

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

(табл. 2), характеризующих протонодонорную способность иминогруппы [12], показывает, что уменьшение индуктивного эффекта кислотной составляющей, а также увеличение электронодонорных свойств заместителей в амине способствует снижению кислотных свойств изучаемой группы. Этот вывод согласуется с данным по кислотным свойствам (pK_a) п- и м-замещенных этансульфоанилидов и противоположен влиянию заместителей в кислотной части [15].

Спектроскопические исследования полос валентных колебаний иминогруппы сульфоанилидов $\sqrt{(\text{NH})_{\text{своб.}}}$ обнаруживают или четкую двойную структуру или ясную асимметрию (соединения № 13, 19, 20 и № 8, 11, 15 и т.д., табл. 2) [7, 16]. Как для анилидов арил-, так и алкансульфоокислот такая асимметрия или расщепление полосы колебания свободной иминогруппы объясняется [16] присутствием двух ротационных изомеров, обусловленных различным положением связи N-H по отношению к кольцу аминной части молекулы. При копланарном их расположении, в противоположность перпендикулярному, наблюдается большее взаимодействие иминогруппы с заместителями, находящимися в ароматическом кольце амина. Первому расположению отвечает низкочастотная полоса, второму - высокочастотная.

3. Валентные колебания связи S-N (табл. 4).

Литературные данные об отнесении полосы валентных колебаний связи S-N разноречивы. Большинство авторов относят к этому колебанию полосу в области 900 см^{-1} [6, 8, 9, 17], которая, как показали наши данные, наиболее чувствительна

к *N* - замещению (табл.4) и смещается в низкочастотную область. Этот сдвиг в низкочастотную область спектра на 30-50 см⁻¹ при *N* -замещении свидетельствуют о снижении кратности связи *S* - *N* , т.е. возрастании реакционной способности алкансульфоанилидов, подобно арилсульфоанилидам [6]. Действительно, данные табл. 4 подтверждают повышение реакционной способности *N* -замещенных алкансульфоанилидов по сравнению с незамещенными в реакциях кислотного гидролиза (50% H₂SO₄, 120°C).

Таблица 4

Частоты валентных колебаний связи *S* - *N* и константы кислотного гидролиза незамещенных и *N* - замещенных алкансульфоанилидов

№	Соединение	$\nu_{\max}(\text{см}^{-1})$	$k_{\text{набл.}} \cdot 10^4 (\text{сек}^{-1})$
1	CH ₃ SO ₂ NHC ₆ H ₅	920	-
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	0.47
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(CH ₃)C ₆ H ₅	855	-
6	C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ NHC ₆ H ₅	937	0.74
7	C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	895	6.5

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л.Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, М., 531 (1963).
2. Л.Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, "Мир", М., 236 (1971).
3. К.Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., (1965).
4. Р.В.Визгерт, И.И.Михлина, А.Ф.Мальнев, Укр. физ.ж. 8, № II, 1199 (1963).
5. Р.В.Визгерт, И.И.Михлина, А.Ф.Мальнев, Изв. АН СССР, 27, 969 (1963).
6. В.Л.Левашова, Кандидат.диссерт., 1970, г.Львов.
7. J.N.Baxter, J.Cymerman-Craig, I.B.Willis, J.Chem.Soc, 669 669, (1955).
8. A.R.Katritzky and at.el., J.Chem. Soc., № II, 4497 (1960)
idid , 4155 (1958).
9. Tanaka Jukiki, Tanaka Joshimasa, Chem and Pharm. Bull, 13, № 7, 858 (1965).
10. V.Bekarek, H.Kalova and at. el., Collect. Czech.Chem. Com., 39, № 8, 2239 (1974).
11. Р.В.Визгерт, Ю.Г.Скрыпник, М.П.Стародубцева, Н.Н.Максименко, С.Г.Шейко, Рукопись депонирована в ВИНТИ, № 1237 от 15 апреля 1976 г.
12. А.Е.Луцкий, И.К.Ищенко, ЖОХ, 38, (С), № 7, 1618, 1629, 1635 (1968).
13. L.J.Bellamy, R.Z.Willams, J.Chem.Soc., № 2, 863 (1957).
14. P.Virtanen, J.Olavi, R.Pikko, Suom.Kem., 44 В №1, 18 (1971).
15. Р.В.Визгерт, Н.Г.Корженевская, Ю.Г.Скрыпник, М.П.Стародубцева, Н.П.Бигашева, PCOC, 13, №1 (45) 1976 .
16. R.Köning, Spectrochim. Acta, 24 A, № 3, 231 (1968).
17. T.Momose, J.Veda, T.Shoji, Chem and Pharm.Bull, № 7, № 6, 734 (1959).