

*На правах рукописи*

*Сундеева*

**СУНДЕЕВА Наталья Анатольевна**

**КИНЕТИКА АРИЛСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЯ  
АРЕНКАРБОГИДРАЗИДОВ ХЛОРАНГИДРИДАМИ  
АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ В ОРГАНИЧЕСКИХ И  
ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

**02.00.03 – Органическая химия**

**02.00.04 – Физическая химия**

**А в т о р е ф е р а т**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

**Иваново - 2003**

Работа выполнена на кафедре органической и биологической химии  
Ивановского государственного университета.

**Научные руководители:**

доктор химических наук, профессор **Клюев Михаил Васильевич**  
кандидат химических наук, доцент **Кустова Татьяна Петровна**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор **Курицын Лев Викторович**  
доктор химических наук, профессор **Лефедова Ольга Валентиновна**

**Ведущая организация:**

Институт химии растворов Российской Академии Наук

Защита диссертации состоится « 6 » октября 2003 г. в 10<sup>00</sup> часов на  
заседании диссертационного совета Д 212.063.01 при  
Государственном образовательном учреждении высшего  
профессионального образования «Ивановском государственном  
химико-технологическом университете» по адресу:

153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного  
образовательного учреждения высшего профессионального  
образования «Ивановского государственного химико-  
технологического университета».

Автореферат разослан «    » сентября 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



**Хелевина О.Г.**

## Общая характеристика работы

**Актуальность исследования.** Производные гидразина находят широкое применение в различных областях науки и техники. Известно, что полученные на их основе препараты проявляют биологическую активность, они обладают противотуберкулезным, противолучевым и антиканцерогенным действием. Среди производных гидразина наибольший интерес представляют аренкарбогидразиды, которые используются в синтетической органической химии для получения важных продуктов и материалов: клеящих веществ, пленок, синтетических волокон, искусственных кож. В связи с этим исследования реакционной способности аренкарбогидразидов являются актуальными. В литературе имеется обширный материал по кинетике ацилирования арилгидразидов хлорангидридами ароматических карбоновых кислот, вместе с тем, кинетические данные реакции аренкарбогидразидов с хлорангидридами ароматических сульфокислот весьма немногочисленны и охватывают небольшой круг растворителей.

### Цель работы:

- изучение совместного влияния строения реагентов и природы органического растворителя на кинетику арилсульфонилирования аренкарбогидразидов арилсульфохлоридами;
- исследование кинетики реакции аренкарбогидразидов с хлорангидридами ароматических сульфокислот в водно-органических средах в широком диапазоне составов растворителя;
- сравнительный анализ реакционной способности ариламинов и аренкарбогидразидов в арилсульфонилировании хлорангидридами сульфокислот бензольного и нафталинового ряда;
- объяснение полученных экспериментальных данных по арилсульфонилированию аренкарбогидразидов с использованием квантово-химических расчетов структурных, электронных и энергетических характеристик молекул реагентов.

**Научная новизна.** Впервые проведено систематическое исследование совместного влияния строения реагентов и природы растворителя на кинетику арилсульфонилирования монозамещенных бензгидразидов арилсульфохлоридами. Получено корреляционное уравнение, позволяющее прогнозировать реакционную способность аренкарбогидразидов в арилсульфонилировании в неводных средах. Определены активационные параметры реакции бензгидразида с сульфохлоридами бензольного ряда в водно-органических растворителях и реакции бензгидразида и анилина с дисульфохлоридами нафталинового ряда в растворителе 2-пропанол – ацетонитрил. С целью объяснения реакционной способности арилгидразидов в реакции с хлорангидридами сульфокислот бензола и нафталина проведены

квантово-химические расчеты электронных, энергетических и структурных характеристик данных молекул. На основании проведенных расчетов показано, что наиболее вероятный механизм изучаемой реакции –  $S_N2$ -механизм.

**Практическая значимость.** Результаты работы представляют интерес для развития теории химической реакционной способности органических соединений, в частности, в решении проблемы влияния структуры реагентов и среды на скорость реакции. Обнаруженные закономерности протекания арилсульфонирования аренкарбогидразидов могут быть использованы для прогнозирования кинетики реакции арилгидразидов с арилсульфохлаоридами при разработке технологии синтеза продуктов их взаимодействия.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на:

- Международной студенческой конференции «Развитие, окружающая среда, химическая инженерия», Иваново, 2000;
- Межвузовской научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Молодые ученые - развитию текстильной и легкой промышленности» (Поиск – 2001), Иваново, 2001;
- Международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”, Иваново, 2001;
- Межрегиональной конференции, посвященной 30-летию факультета биологии и экологии ЯрГУ «Современные проблемы биологии, химии, экологии и экологического образования», Ярославль, 2001;
- Международной студенческой конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века», Иваново, 2002;
- Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете», Иваново, 2002;
- Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете», Иваново, 2003.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, списка литературы и приложения. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 5 рисунков, 32 таблицы и 5 схем. Список литературы включает 127 наименований работ.

### **Основное содержание работы**

**Глава 1. Обзор литературы.** В этой главе проанализированы работы, посвященные изучению влияния структуры реагентов и среды на скорость

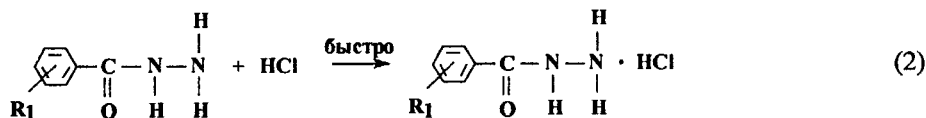
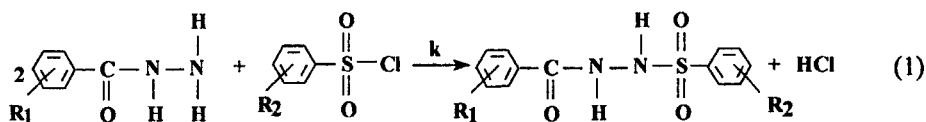
арилсульфонилования аренкарбогидразидов хлорангидридами ароматических сульфокислот.

**Глава 2. Экспериментальная часть.** В этой главе приведены методики очистки использованных в работе реагентов и растворителей, методики проведения кинетических опытов спектрофотометрическим индикаторным и кондуктометрическим методами.

**Глава 3. Результаты эксперимента и их обсуждение.**

### 3.1. Кинетика арилсульфонилования аренкарбогидразидов арилсульфохлоридами в органических средах

Изучена кинетика арилсульфонилования гидразидов ароматических карбоновых кислот хлорангидридами монозамещенных бензолсульфокислот в органических и водно-органических растворителях:



Скорость реакций арилсульфонилования аренкарбогидразидов хлорангидридами ароматических сульфокислот в полярных органических растворителях описывается кинетическим уравнением реакции второго порядка:

$$-dC/d\tau = k \cdot C_a \cdot C \quad (3)$$

где  $k$  – константа скорости реакций (1),  $C_a$  и  $C$  – текущие концентрации аренкарбогидразида и соответствующего хлорангидрида,  $\tau$  – время.

С целью оценки влияния структуры реагентов и свойств среды на кинетику арилсульфонилования аренкарбогидразидов нами изучена реакция замещенных бензолсульфохлоридов с гидразидами ароматических карбоновых кислот в различных по природе органических растворителях (табл. 1). Показано, что влияние заместителей в реагентах противоположно: константу скорости арилсульфонилования повышают электронодонорные заместители в бензгидразиде и электроноакцепторные заместители в бензолсульфохлориде, а электроноакцепторные заместители в бензгидразиде и электронодонорные заместители в бензолсульфохлориде ее снижают по сравнению с  $k$  реакции с участием незамещенных реагентов.

Значения констант скорости реакции ( $k \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) гидразидов ароматических карбоновых кислот ( $R_1C_6H_4CONHNH_2$ ) с арилсульфохлоридами ( $R_2C_6H_4SO_2Cl$ ) в органических растворителях; 298 К

$R_1$	$R_2$	$p\text{-CH}_3$	H	$m\text{-NO}_2$	$p\text{-NO}_2$
<b>Растворитель: ацетонитрил</b>					
$p\text{-OCH}_3$		$3,06 \pm 0,05$	$4,26 \pm 0,05$	$62,83 \pm 0,78$	$74,50 \pm 2,90$
H		$2,12 \pm 0,08$	-	-	-
$m\text{-Br}$		-	-	$8,29 \pm 0,16$	$17,00 \pm 0,30$
<b>Растворитель: нитрометан</b>					
$p\text{-CH}_3$		$2,88 \pm 0,04$	$3,90 \pm 0,10$	-	-
H		$1,95 \pm 0,17$	$2,04 \pm 0,02$	-	-
$m\text{-Br}$		-	$1,62 \pm 0,09$	$4,46 \pm 0,13$	$5,09 \pm 0,10$
<b>Растворитель: н-бутанол</b>					
$p\text{-CH}_3$		$2,26 \pm 0,06$	$4,03 \pm 0,03$	$19,9 \pm 0,9$	-
H		$1,25 \pm 0,04$	$1,65 \pm 0,05$	$10,3 \pm 0,2$	$17,3 \pm 0,3$
$m\text{-Br}$		$0,833 \pm 0,045$	$1,12 \pm 0,06$	$3,63 \pm 0,09$	$3,64 \pm 0,14$
<b>Растворитель: 2-пропанол</b>					
$p\text{-CH}_3$		-	$0,634 \pm 0,005$	-	$7,18 \pm 0,03$
H		$0,35 \pm 0,01$	$0,579 \pm 0,005$	$5,56 \pm 0,08$	$5,64 \pm 0,10$
$m\text{-Br}$		$0,21 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$	-	-
<b>Растворитель: 2-метилпропанол-1</b>					
H		$0,148 \pm 0,011$	$0,242 \pm 0,009$	-	-
<b>Растворитель: 2-метилпропанол-2</b>					
H		$0,490 \pm 0,001$	$0,575 \pm 0,009$	$2,11 \pm 0,10$	$2,80 \pm 0,03$
<b>Растворитель: н-пентанол</b>					
H		-	$0,098 \pm 0,005$	-	-
<b>Растворитель: тетрагидрофуран</b>					
H		-	$0,092 \pm 0,001$	$0,454 \pm 0,002$	$0,569 \pm 0,002$

В литературе обсуждается аномально высокая реакционная способность, присущая производным гидразина, к числу которых относятся аренкарбогидразиды, по сравнению с другими нуклеофильными реагентами в реакциях ацилирования. Так, для реакции анилина ( $pK_a = 4,60$ ) с бензоилхлоридом в бензоле при 298 К значение  $k$  равно  $0,0699 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а в случае бензгидразида ( $pK_a = 3,05$ ) эта величина составляет  $2,00 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , то есть уравнение Бренстеда не соблюдается. В аренкарбогидразидах усиление нуклеофильных свойств реакционного центра происходит под действием неподеленной пары электронов смежного с ним атома азота, что приводит к аномально высокой реакционной способности бензгидразида и его

производных в ацилировании. Это явление принято называть  $\alpha$ -эффектом.  $\alpha$ -Эффект четко прослеживается в реакциях аренкарбогидразидов с фенилизотиоанатом, бензоилхлоридом, фенилхлорформиатом и некоторыми другими ацилирующими агентами.

Нами рассчитаны отношения константы скорости арилсульфонилирования бензгидразида бензолсульфохлоридом к константе скорости реакции анилина с бензолсульфохлоридом. Эти величины составили: в н-пентаноле – 0,05; в ацетонитриле – 0,08; в 2-пропаноле – 0,28; в н-бутаноле – 0,69. Таким образом, экспериментально установлено отсутствие  $\alpha$ -эффекта в случае реакции бензгидразида и его замещенных с арилсульфохлоридами, в отличие от реакции бензгидразида с бензоилхлоридом, в которой  $\alpha$ -эффект четко проявляется.

На основании кинетических данных получено корреляционное уравнение, позволяющее прогнозировать константу скорости реакции аренкарбогидразидов с арилсульфохлоридами и обладающее довольно высокой предсказательной способностью:

$$\lg k = -(2,20 \pm 0,02) - (0,80 \pm 0,15)\sigma^- + (1,10 \pm 0,04)\sigma + (1,09 \pm 0,03)S - (1,06 \pm 0,18)\sigma^- S + (0,55 \pm 0,29)\sigma S, r = 0,989 \quad (4)$$

где  $\sigma^-$ ,  $\sigma$  – постоянные заместителя в бензгидразиде и бензолсульфохлориде соответственно;  $S$  – параметр растворителя ( $S = \lg(k_{oj} / k_{oo})$ ),  $k_{oj}$  – константа скорости реакции бензгидразида с бензолсульфохлоридом в  $j$ -том растворителе;  $k_{oo}$  – константа скорости реакции в стандартном растворителе, в качестве которого был выбран 2-пропанол).

Расчет коэффициентов в уравнении (4) выполнялся с использованием метода множественной линейной регрессии с доверительной вероятностью 0,95. Объем выборки составил 43 значения констант скорости данной реакции. Параметры  $S$  изученных растворителей представлены в табл. 2.

Таблица 2

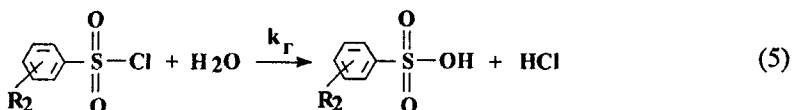
Значения параметра растворителя  $S = \lg \frac{k_{oj}}{k_{oo}}$ , ( $k_{oo} = 5,79 \cdot 10^{-3}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>)

Растворитель	S	Растворитель	S
2-Пропанол	0	2-метилпропанол-2	-0,003
Ацетонитрил	0,88	2-метилпропанол-1	-0,38
Нитрометан	0,55	Пентанол	-0,77
н-Бутанол	0,45	Тetraгидрофуран	-0,80

Статистический анализ полученного уравнения показал, что его можно использовать для прогнозирования констант скорости реакции арилсульфонилирования аренкарбогидразидов хлорангидридами ароматических сульфокислот в неводных средах.

### 3.2. Влияние бинарного водно-органического растворителя на кинетику реакции аренкарбогидразидов с арилсульфохлоридами

Нами изучена кинетика арилсульфонилирования бензгидразида 3-нитробензолсульфохлоридом в водных растворах ацетонитрила и тетрагидрофурана (ТГФ) с различным содержанием воды при 298 К, а также реакция бензгидразида с 4-нитробензолсульфохлоридом в растворителе вода – ацетонитрил. В водно-органических средах наряду с арилсульфонилированием бензгидразида протекает гидролиз арилсульфонилирующего агента:



Для учета гидролитического потока был поставлен самостоятельный кинетический эксперимент по исследованию гидролиза 3- и 4-нитробензолсульфохлоридов в тех же условиях, в которых проводилось арилсульфонилирование бензгидразида.

Значения константы скорости реакции бензгидразида с 3- и 4-нитробензолсульфохлоридами в растворителях вода – ТГФ и вода – ацетонитрил и констант скорости гидролиза 3- и 4-нитробензолсульфохлоридов приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Значения константы скорости арилсульфонилирования бензгидразида 3- и 4-нитробензолсульфохлоридами и константы скорости гидролиза хлорангидридов 3- и 4-нитробензолсульфокислот в растворителях вода – ацетонитрил и вода – ТГФ; 298 К**

φ <sub>H2O</sub> мас. %	вода – ТГФ		вода – ацетонитрил			
	3-НБСХ		3-НБСХ		4-НБСХ	
	k · 10 <sup>2</sup> , л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>	k <sub>r</sub> · 10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	k · 10 <sup>2</sup> , л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>	k <sub>r</sub> · 10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	k · 10 <sup>2</sup> , л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>	k <sub>r</sub> · 10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>
10	3,47±0,07	2,11±0,04	19,7±0,20	0,57±0,01	23,5±0,07	0,95±0,01
20	5,29±0,34	2,53±0,04	-	-	25,9±0,13	1,74±0,02
30	7,18±0,71	2,62±0,02	23,3±0,20	1,51±0,01	27,1±0,10	2,71±0,02
40	8,29±0,95	3,58±0,01	22,3±0,20	2,13±0,03	23,5±0,09	4,14±0,02
50	10,40±0,57	4,79±0,01	32,6±0,40	2,84±0,06	33,1±0,25	6,38±0,01
60	-	4,73±0,01	21,1±0,40	3,89±0,03	25,5±0,25	7,00±0,02
70	-	7,14±0,10	-	-	-	-



Данные табл. 3 указывают на то, что растворитель вода – ацетонитрил стандартно влияет на реакцию бензгидразида с 3- и 4-нитробензолсульфохлоридами, но характер изменения  $k$  в рассматриваемом интервале массовой доли воды немонотонный. Константа скорости арилсульфонилирования изменяется незначительно с изменением состава растворителя. При переходе от 10 %-ного водного раствора ацетонитрила к 50 %-ному раствору наблюдается рост константы скорости в  $\sim 1,5$  раза, в то время как для растворителя вода – ТГФ значения  $k$  при тех же условиях увеличиваются в 3 раза.

Анализ полученных нами кинетических данных (табл. 3) и результатов, представленных в литературе, позволяет сделать вывод о том, что для реакции аренкарбогидразидов с ароматическими сульфохлоридами в бинарных водно-органических растворителях наибольшее значение  $k$  наблюдается в растворителе вода – ацетонитрил, то есть данный растворитель является предпочтительным для получения продуктов арилсульфонилирования.

Как и для реакции (1) в органических средах, нами рассчитаны отношения константы скорости арилсульфонилирования бензгидразида 4-нитробензолсульфохлоридом к константе скорости реакции с участием анилина в водно-органическом растворителе вода – ацетонитрил при различном соотношении компонентов. Проведенные расчеты подтверждают отсутствие  $\alpha$ -эффекта для арилсульфонилирования бензгидразида сульфохлоридами бензолного ряда в изученных водно-органических средах.

Для реакции бензгидразида с 3-нитробензолсульфохлоридом в водном ТГФ исследована температурная зависимость константы скорости арилсульфонилирования в интервале температур 298–318 К и определены активационные параметры этого процесса (табл. 4).

Таблица 4

**Кинетические и активационные параметры реакции бензгидразида с 3-нитробензолсульфохлоридом в растворителе вода – ТГФ; 298-318 К**

$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ мас %	T, К	$k \cdot 10^2$ , л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>	$k_r \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	$-\Delta H^\ddagger$ , кДж · моль <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6	7
10	298	$3,47 \pm 0,07$	$2,11 \pm 0,04$	$21,0 \pm 3,0$	$211 \pm 9$	$18,5 \pm 2,9$
	303	$3,57 \pm 0,28$	$2,15 \pm 0,04$			
	308	$4,20 \pm 0,65$	$3,00 \pm 0,10$			
	313	$4,76 \pm 1,08$	$3,22 \pm 0,10$			
	318	$5,87 \pm 0,90$	$3,48 \pm 0,10$			

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7
20	298	$5,29 \pm 0,34$	$2,53 \pm 0,04$	$23,2 \pm 1,0$	$200 \pm 3$	$20,6 \pm 1,0$
	303	$6,11 \pm 0,27$	$2,79 \pm 0,03$			
	308	$6,95 \pm 0,86$	$4,03 \pm 0,10$			
	313	$8,43 \pm 0,01$	$4,74 \pm 0,10$			
	318	$9,39 \pm 0,56$	$6,34 \pm 0,04$			
30	298	$7,18 \pm 0,71$	$2,62 \pm 0,02$	$21,4 \pm 1,0$	$204 \pm 3$	$18,9 \pm 1,0$
	303	$8,17 \pm 0,31$	$3,55 \pm 0,02$			
	308	$9,59 \pm 0,65$	$4,87 \pm 0,03$			
	313	$11,13 \pm 0,50$	$6,44 \pm 0,03$			
	318	$12,13 \pm 1,12$	$8,45 \pm 0,03$			
40	298	$8,29 \pm 0,95$	$3,58 \pm 0,01$	$21,7 \pm 2,9$	$201 \pm 9$	$19,1 \pm 2,9$
	303	$9,83 \pm 0,15$	$4,78 \pm 0,01$			
	308	$12,20 \pm 0,54$	$6,59 \pm 0,01$			
	313	$13,47 \pm 0,58$	$8,79 \pm 0,02$			
	318	$14,03 \pm 0,17$	$11,70 \pm 0,01$			
50	298	$10,40 \pm 0,57$	$4,79 \pm 0,01$	$19,7 \pm 1,6$	$206 \pm 5$	$17,2 \pm 1,6$
	303	$12,27 \pm 0,48$	$6,13 \pm 0,01$			
	308	$13,88 \pm 0,60$	$9,08 \pm 0,02$			
	313	$15,23 \pm 0,50$	$11,90 \pm 0,02$			
	318	-	$16,00 \pm 0,01$			

Для рассмотренной реакции бензгидразида с 3-нитробензолсульфохлоридом в растворителе вода – ТГФ (табл. 4) характерны невысокие значения энергии активации и изменения энтропии активации. С увеличением содержания водного компонента в бинарном растворителе активационные параметры изменяются мало, в пределах ошибки их определения.

Сложный характер кинетики арилсульфонилирования бензгидразида нитробензолсульфохлоридом в бинарных водно-органических растворителях связан, с нашей точки зрения, с образованием гетеромолекулярных ассоциатов между компонентами растворителя. Как известно из литературы, структурные особенности органического компонента смешанных растворителей при определенных составах приводят к разрушению структуры воды, что, возможно, и объясняет характер изменения скорости реакции в исследуемых растворителях. Молекулы многих растворителей участвуют в процессе сольватации посредством образования водородных связей, а также донорно-акцепторного взаимодействия. В отличие от спиртов ацето-

нитрил не содержит атома водорода, способного образовывать водородную связь с молекулами воды и реагирующих веществ, поэтому в процессе сольватации он участвует, в основном, за счет донорно-акцепторного взаимодействия. По данным литературы важная роль в структуре растворителя вода – ацетонитрил принадлежит бифуркатным связям: молекулы ацетонитрила за счет атома азота образуют межмолекулярные связи с молекулами воды. Реакционная способность таких молекулярных комплексов, очевидно, выше, чем в случае других комплексов реагент-растворитель, поэтому константа скорости процесса в растворителе вода – ацетонитрил является наибольшей по сравнению с величиной  $k$  в растворителе вода – ТГФ.

Гидролиз хлорангидрида 3-нитробензолсульфокислоты рассматривается как побочный процесс при арилсульфонилировании аренкарбогидразида в водно-органических средах, поэтому нами изучена зависимость выхода продукта арилсульфонилирования от содержания воды в бинарном растворителе. Результаты расчетов показывали, что водно-органические смеси (вода – ТГФ и вода – ацетонитрил) являются привлекательными для использования в практике органического синтеза, поскольку даже в довольно разбавленных растворах органического компонента дают неплохой выход продукта арилсульфонилирования (более 90 %). Установлено, что повышение температуры не способствует росту выхода продукта в связи с возрастанием скорости побочного процесса.

### **3.3. Сравнительный анализ реакционной способности бензгидразида и анилина в реакции с дихлорангидридами нафталиндисульфокислот**

Как было показано выше, аренкарбогидразиды в арилсульфонилировании бензолсульфохлоридом и его замещенными ведут себя в соответствии с уравнением Бренстеда, не проявляя повышенной реакционной способности ( $\alpha$ -эффекта). Интересно было поискать другие арилсульфонилирующие агенты, близкие по природе к арилсульфохлоридам, для реакции с бензгидразидом с целью анализа его реакционной способности. В качестве таких реагентов нами были выбраны сульфохлориды нафталинового ряда. Нами исследована реакционная способность хлорангидридов 1,5-; 1,6-; 1,7-; 2,6- и 2,7-нафталиндисульфокислот в реакции с анилином (табл. 5) и бензгидразидом (табл. 6) в бинарном растворителе 2-пропанол – ацетонитрил при различном содержании компонентов в смеси. Как известно, реакционные способности сульфохлоридных групп в симметричных дисульфохлоридах рядов бензола и нафталина приблизительно равны, поэтому реакция арилсульфонилирования анилина (или бензгидразида) дихлорангид-

ридами нафталиндисульфокислот идет последовательно по каждой из  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -групп. На первой стадии вероятность вступления в реакцию обеих функциональных групп одинакова, поэтому для определения константы скорости реакции нами была введена поправка на симметрию – так называемый статистический фактор, который равен числу симметричных центров у мономера, в нашем случае он равен двум.

Таблица 5

Значения констант скорости  $k$  реакции анилина с 1,5-; 2,6-; 2,7-НДСХ и эффективных констант скорости ( $k_{\text{эф}}$ ) реакции анилина с участием 1,6- и 1,7-НДСХ в растворителе 2-пропанол-ацетонитрил; 298 К

$\omega_{2\text{-пр.}}$ мас. %	$k \cdot 10^2, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$			$k_{\text{эф}} \cdot 10^2, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
	1,5-НДСХ	2,6-НДСХ	2,7-НДСХ	1,6-НДСХ	1,7-НДСХ
0	$2,32 \pm 0,31$	$2,54 \pm 0,04$	$2,33 \pm 0,02$	$2,31 \pm 0,02$	$3,56 \pm 0,11$
20	$3,88 \pm 0,35$	$3,90 \pm 0,06$	$3,89 \pm 0,08$	$3,79 \pm 0,05$	$4,63 \pm 0,07$
40	$4,72 \pm 0,10$	$5,19 \pm 0,11$	$5,13 \pm 0,07$	$4,68 \pm 0,08$	$5,42 \pm 0,16$
60	$4,94 \pm 0,09$	$5,83 \pm 0,08$	$5,33 \pm 0,07$	$4,86 \pm 0,08$	$6,12 \pm 0,15$
80	$5,30 \pm 0,17$	$8,10 \pm 0,08$	$6,16 \pm 0,09$	$4,94 \pm 0,10$	$8,13 \pm 0,15$
100	$6,92 \pm 0,21$	$7,87 \pm 0,18$	$9,22 \pm 0,32$	$5,84 \pm 0,15$	$11,45 \pm 0,29$

Данные табл. 5 указывают на то, что растворитель 2-пропанол – ацетонитрил односторонне влияет на реакцию анилина с симметричными и несимметричными изомерами НДСХ: во всех случаях с увеличением массовой доли 2-пропанола  $k$  увеличивается.

Таблица 6

Значения константы скорости реакции бензгидразида с 1,5-; 2,6-; 2,7-нафталиндисульфохлоридами (НДСХ) в бинарном растворителе 2-пропанол – ацетонитрил; 298 К

$\omega_{2\text{-пр.}}$ мас. %	$k \cdot 10, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$		
	1,5-НДСХ	2,6-НДСХ	2,7-НДСХ
0	$3,67 \pm 0,06$	$2,37 \pm 0,04$	$1,14 \pm 0,01$
10	$5,84 \pm 0,24$	$4,28 \pm 0,10$	$4,19 \pm 0,29$
20	$10,78 \pm 0,32$	$3,97 \pm 0,13$	$4,77 \pm 0,08$
30	$4,88 \pm 0,13$	$3,14 \pm 0,10$	$5,16 \pm 0,16$
40	$4,81 \pm 0,08$	$2,48 \pm 0,04$	$3,75 \pm 0,06$
60	$3,47 \pm 0,06$	$2,43 \pm 0,06$	$3,30 \pm 0,05$
80	$2,12 \pm 0,02$	$1,87 \pm 0,03$	$2,01 \pm 0,02$
100	$2,05 \pm 0,02$	$1,44 \pm 0,02$	$1,80 \pm 0,01$

Определены активационные параметры реакций анилина и бензгидразида с 1,5- и 2,7-нафталиндисульфохлоридами в растворителе 2-пропанол – ацетонитрил. Так, для реакции анилина с 1,5-НДСХ:  $\Delta S^{\ddagger} = -277,1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $E_a = 43,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а для реакции бензгидразида с 1,5-НДСХ:  $\Delta S^{\ddagger} = -92,8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $E_a = 51,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , поэтому можно сделать вывод о большей упорядоченности переходного состояния в случае арилсульфонилировании анилина по сравнению с переходным состоянием реакции с участием бензгидразида. Значения  $E_a$  для сравниваемых реакций близки, что указывает на однотипность механизма взаимодействия реагентов.

Сравнительный анализ кинетики арилсульфонилировании анилина и бензгидразида сульфохлоридами нафталинового ряда показал, что значения констант скорости реакции с участием бензгидразида незначительно превышают соответствующие значения  $k$  для арилсульфонилирования анилина при всех составах изученного бинарного органического растворителя. Так, отношение константы скорости арилсульфонилирования бензгидразида 1,5-нафталиндисульфохлоридом к константе скорости реакции анилина с 1,5-нафталиндисульфохлоридом в 2-пропанол составляет 3,0.

Таким образом, по способности к проявлению  $\alpha$ -эффекта сульфонильный центр существенно уступает карбонильному центру, так как в случае сульфохлоридов бензольного ряда во всех изученных растворителях  $\alpha$ -эффект отсутствует (как и для реакции производных гидразина с пикрилхлоридом), в реакциях с участием нафталиндисульфохлоридов он проявляется в незначительной степени (существенно меньшей, чем в случае реакции бензгидразида с бензоилхлоридом, фенилизотиоцианатом и другими карбонилсодержащими субстратами).

### **3.4. Квантово-химический подход к изучению реакционной способности аренакарбогидразидов в реакции с сульфохлоридами бензольного и нафталинового рядов**

Для интерпретации различных свойств органических молекул, а также их реакционной способности в последнее время широко используются квантово-химические расчеты. С использованием полуэмпирических методов AM1 и PM3 нами были проведены квантово-химические расчеты энергетических, геометрических и электронных характеристик молекул бензгидразида, его замещенных и сульфохлоридов рядов бензола и нафталина. Показано, что длины связей, величины эффективных зарядов на атомах азота, серы, хлора, кислорода, величины валентных углов в данных соединениях при введении заместителей в бензольные кольца арилсульфохлоридов и аренакарбогидразидов изменяются в пределах ошибки их опре-

деления, поэтому использование этих параметров исследуемых молекул для характеристики реакционной способности аренкарбогидразидов в реакции с хлорангидридами ароматических сульфокислот не корректно. Для обсуждения особенностей протекания арилсульфонилирования аренкарбогидразидов определены энергетические характеристики молекул реагентов, рассчитаны щели между граничными молекулярными орбиталями. Показано, что для исследуемой реакции арилсульфонилирования наиболее вероятно участие ВЗМО аренкарбогидразида и НСМО арилсульфохлорида, что реализуется при одностадийном бимолекулярном нуклеофильном замещении через переходное состояние ( $S_N2$ -механизм). В связи с тем, что в исследуемой реакции изменялась только структура арилсульфонилирующего агента, следовало в первую очередь проанализировать вклад АО атома серы в образование НСМО сульфохлоридов бензольного и нафталинового рядов. Как и для бензолсульфохлоридов, наибольший вклад в данную молекулярную орбиталь вносят  $s$ - и  $p_z$ -орбитали атома серы. Получены зависимости логарифма константы скорости арилсульфонилирования от величин вкладов  $s$ - и  $p_z$ -орбиталей атома серы в образование НСМО. Для реакции анилина с нафталинсульфохлоридами и нафталиндисульфохлоридами в 2-пропаноле эта зависимость имеет вид (6):

$$\lg k = -(0,96 \pm 0,02) + (1,48 \pm 0,02)p_z - (1,54 \pm 0,02)s, \quad r = 0,98, \quad s = 0,088 \quad (6)$$

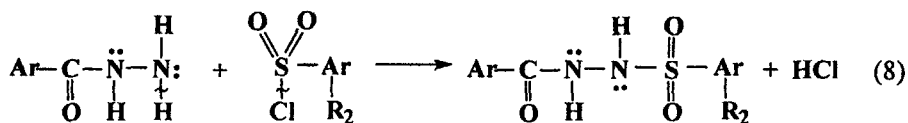
Для реакции бензгидразида с бензолсульфохлоридом и его производными в 2-пропаноле зависимость  $\lg k$  от вкладов АО атома серы в образование НСМО арилсульфохлорида имеет вид (7):

$$\lg k = -(1,79 \pm 0,06) + (0,017 \pm 0,002)p_z, \quad r = 0,990, \quad n = 4 \quad (7)$$

Таким образом, коэффициенты при  $s$ - и  $p_z$ -орбиталях атома серы в сульфохлоридах можно рассматривать в качестве индексов реакционной способности реагентов в арилсульфонилировании аренкарбогидразидов хлорангидридами ароматических сульфокислот.

Еще одним аргументом в пользу  $S_N2$  – механизма стал проведенный нами расчет, позволивший оценить вклады энергии разрыва связи и энергии образования связи в энергию активации реакции.

В процессе арилсульфонилирования аренкарбогидразидов происходит разрыв связей N-H и S-Cl и образование связи N-S:



где  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $p\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-NO}_2$ ,  $m\text{-NO}_2$ ,  $p\text{-Br}$ ,  $p\text{-Cl}$ ,  $p\text{-OH}$ ,  $p\text{-OCH}_3$ .

Нами были рассчитаны вклады энергии связи S-Cl и N-S ( $\alpha_{S-Cl}$  и  $\alpha_{N-S}$ ) в энергию активации реакции (табл. 7)..

Таблица 7

**Значения вкладов энергии разрыва связи S-Cl ( $\alpha_{S-Cl}$ ) и энергии образования связи N-S ( $\alpha_{N-S}$ ) в энергию активации реакции бензгидразида с замещенными бензолсульфохлоридами в органических растворителях**

Растворитель	$\alpha_{S-Cl}$	$\alpha_{N-S}$
2-пропанол	$0,884 \pm 0,125$	$-0,052 \pm 0,097$
н-бутанол	$0,904 \pm 0,037$	$-0,103 \pm 0,028$
2-метилпропанол-2	$0,599 \pm 0,027$	$-0,064 \pm 0,020$
$\alpha_{CP}$	0,796	-0,073

Данные табл. 7 свидетельствуют о том, что значения  $\alpha$  для исследуемой реакции в различных органических растворителях сопоставимы, поэтому чтобы оценить вклад энергии связи  $\alpha$  в энергию активации реакции мы использовали усредненные величины. Вклады энергии разрыва связи S-Cl ( $\alpha_{S-Cl} = 0,796$ ) и энергии образования связи N-S ( $\alpha_{N-S} = -0,073$ ) в энергию активации реакции позволяют предположить, что образование связи N-S в переходном состоянии происходит медленнее, чем разрыв связи S-Cl. Однако, следует отметить, что мы не ставили перед собой задачу точного определения степени разрыва и образования связи в переходном состоянии, а приведенные расчеты являются лишь грубой оценкой механизма протекания реакции арилсульфонилирования аренкарбогидразидов.

Проведенные квантово-химические расчеты позволяют сделать вывод о том, что следует ожидать большей вероятности реализации орбитального контроля изучаемой реакции, хотя не следует полностью исключать зарядовый вид контроля реакционной способности исследуемых соединений.

Резюмируя вышеизложенное, в качестве индексов реакционной способности реагентов можно предложить вклады атомных орбиталей атома серы в НСМО сульфохлоридов рядов бензола и нафталина, так как эти величины удовлетворительно коррелируют с экспериментально полученными значениями констант скорости арилсульфонилирования анилина и бензгидразида, а сам факт существования таких корреляций согласуется с представлениями об  $S_N2$  – механизме как наиболее вероятном для рассматриваемых реакций.

## Итоги работы

1. Изучена кинетика арилсульфонилирования замещенных в бензольном ядре аренкарбогидразидов монозамещенными бензолсульфохлоридами в 8 органических растворителях различной природы. Установлено, что влияние заместителей в реагентах противоположно: константу скорости арилсульфонилирования повышают электронодонорные заместители в бензгидразиде и электроноакцепторные заместители в бензолсульфохлориде, а электроноакцепторные заместители в бензгидразиде и электронодонорные заместители в бензолсульфохлориде ее снижают по сравнению с  $k$  реакции с участием незамещенных реагентов.

2. На основании кинетических данных получено корреляционное уравнение, позволяющее прогнозировать константу скорости реакции аренкарбогидразидов с арилсульфохлоридами и обладающее довольно высокой предсказательной способностью.

3. Исследовано влияние двух водно-органических растворителей: вода – ацетонитрил и вода – тетрагидрофуран в широком диапазоне их составов на кинетику арилсульфонилирования бензгидразида 3- и 4-нитробензолсульфохлоридами, определены активационные параметры этих реакций.

4. Выполнен расчет выхода продукта арилсульфонилирования бензгидразида и процента примеси нитробензолсульфокислоты для всех составов водно-органических растворителей. Установлено, что наиболее привлекательными для использования в практике органического синтеза для изученных реакций являются смеси вода – ацетонитрил и вода – тетрагидрофуран с содержанием воды свыше 30 %, так как при начальных концентрациях реагентов  $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  удается добиться выхода продукта арилсульфонилирования свыше 90 %. Повышение температуры не способствует росту выхода продукта в связи с возрастанием скорости побочного процесса – гидролиза хлорангидрида.

5. Проведен сравнительный анализ реакционной способности анилина и бензгидразида в реакции с 5 дихлорангидридами нафталиндисульфокислот в бинарном растворителе 2-пропанол – ацетонитрил при различном содержании компонентов в смеси. Показано, что константа скорости реакции с участием бензгидразида выше, чем в случае реакции с анилином при всех составах бинарного растворителя. Определены активационные параметры изученных реакций.

6. Установлено, что сульфонильный центр существенно уступает карбонильному центру по способности к проявлению  $\alpha$ -эффекта аренкарбогидразидами: в случае сульфохлоридов бензольного ряда во всех изученных растворителях (органических и водно-органических)  $\alpha$ -эффект от-



сутствует, в реакциях с участием нафталиндисульфохлоридов он проявляется в незначительной степени.

7. С использованием полуэмпирических методов AM1 и PM3 проведены квантово-химические расчеты структурных, электронных и энергетических характеристик молекул реагентов. Показано, что в качестве ИРС можно предложить вклады АО атома серы в НСМО сульфохлоридов рядов бензола и нафталина, так как эти величины удовлетворительно коррелируют с экспериментально полученными значениями констант скорости соответствующих реакций.

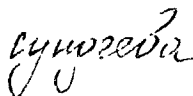
8. Рассчитаны вклады энергии разрыва связи S-Cl в арилсульфохлориде и энергии образования связи N-S в продукте арилсульфонилирования в энергию активации реакции. Показано, что образование связи N-S в переходном состоянии происходит медленнее разрыва связи S-Cl. В целом, выполненные квантово-химические расчеты позволяют сделать вывод о реализации в случае исследуемых реакций  $S_N2$  – механизма как наиболее вероятного.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Кузьмичева Н.А. Влияние бинарного органического растворителя на кинетику ацилирования анилина дисульфохлоридами нафталинового ряда.// Сб. науч. статей аспирантов и студентов ИвГУ «Молодая наука-2000». Иваново. 2000. С. 348-352.
2. Кузьмичева Н.А., Кустова Т.П. Кинетика ацилирования анилина дисульфохлоридами нафталинового ряда в растворителе изопропанол-ацетонитрил.//Межд. студен. конф. «Развитие, окружающая среда, химическая инженерия». Тез. докл. ИвГУ. Иваново. 2000 С. 221.
3. Сундеева Н.А., Кустова Т.П., Клюев М.В. Влияние растворителя вода-ацетонитрил на кинетику арилсульфонилирования бензгидразида.//Межвуз. научно-техн. конф. «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности» (Поиск – 2001). Тез. докл. ИГТА. Иваново. 2001. С. 237.
4. Сундеева Н.А., Кустова Т.П., Клюев М.В. Кинетика арилсульфонилирования бензгидразида 4-нитробензолсульфохлоридом в растворителе вода-ацетонитрил.//Межд. конф. «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах».Тез. докл. ИХР РАН. Иваново. 2001. С.54.
5. Сундеева Н.А, Кустова Т.П. Сравнительный анализ реакционной способности анилина и бензгидразида в реакции с 4-нитробензолсульфохлоридом в растворителе вода-ацетонитрил.// Межд. студ. конф. «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Тез. докл. ИГХТУ. Иваново. 2002. С. 116.

6. Сундеева Н.А., Кустова Т.П. Кинетика арилсульфонилования бензгидразида 3-и 4-нитробензолсульфохлоридами в водно-органических растворителях.// Научн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете». Тез. докл. Иваново. 2002. С. 26.
7. Сундеева Н.А., Кустова Т.П. Влияние растворителя вода-ацетонитрил на кинетику арилсульфонилования бензгидразида 4-нитробензолсульфохлоридом. // Региональный сборник научных трудов, посвященный 30-летию факультета биологии и экологии ЯрГУ «Современные проблемы биологии, химии, экологии и экологического образования». Ярославль. 2001. С.339-340.
8. Сундеева Н.А. Кинетика арилсульфонилования бензгидразида дисульфохлоридами нафталинового ряда в растворителе 2-пропанол – ацетонитрил.// Научн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете». Тез. докл. Иваново. 2003. С. 51.
9. Сундеева Н.А., Кустова Т.П. Влияние содержания воды в системе вода-ацетонитрил на кинетику арилсульфонилования бензгидразида.// Вестник ИвГУ. Иваново. 2001. С.120-122.
10. Кустова Т.П., Сундеева Н.А. Экспериментальное и теоретическое исследование реакционной способности дисульфохлоридов нафталинового ряда в реакции с анилином.// ЖОХ. 2002. Т. 73. Вып. 1. С. 130-132.
11. Кустова Т.П., Репина Н.В., Сундеева Н.А. Влияние среды и строения реагентов на кинетику арилсульфонилования аренкарбогидразидов хлорангидридами ароматических сульфокислот.// Изв. вузов. Химия и хим. технология. Иваново. 2003. Т. 43. Вып. 6. С. 131-134.

Ответственный за выпуск



Сундеева Н.А.

**Сундеева Наталья Анатольевна**

**КИНЕТИКА АРИЛСУЛЬФОНИЛОВАНИЯ АРЕНКАРБОГИДРАЗИДОВ ХЛОРАНГИДРИДАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ В ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

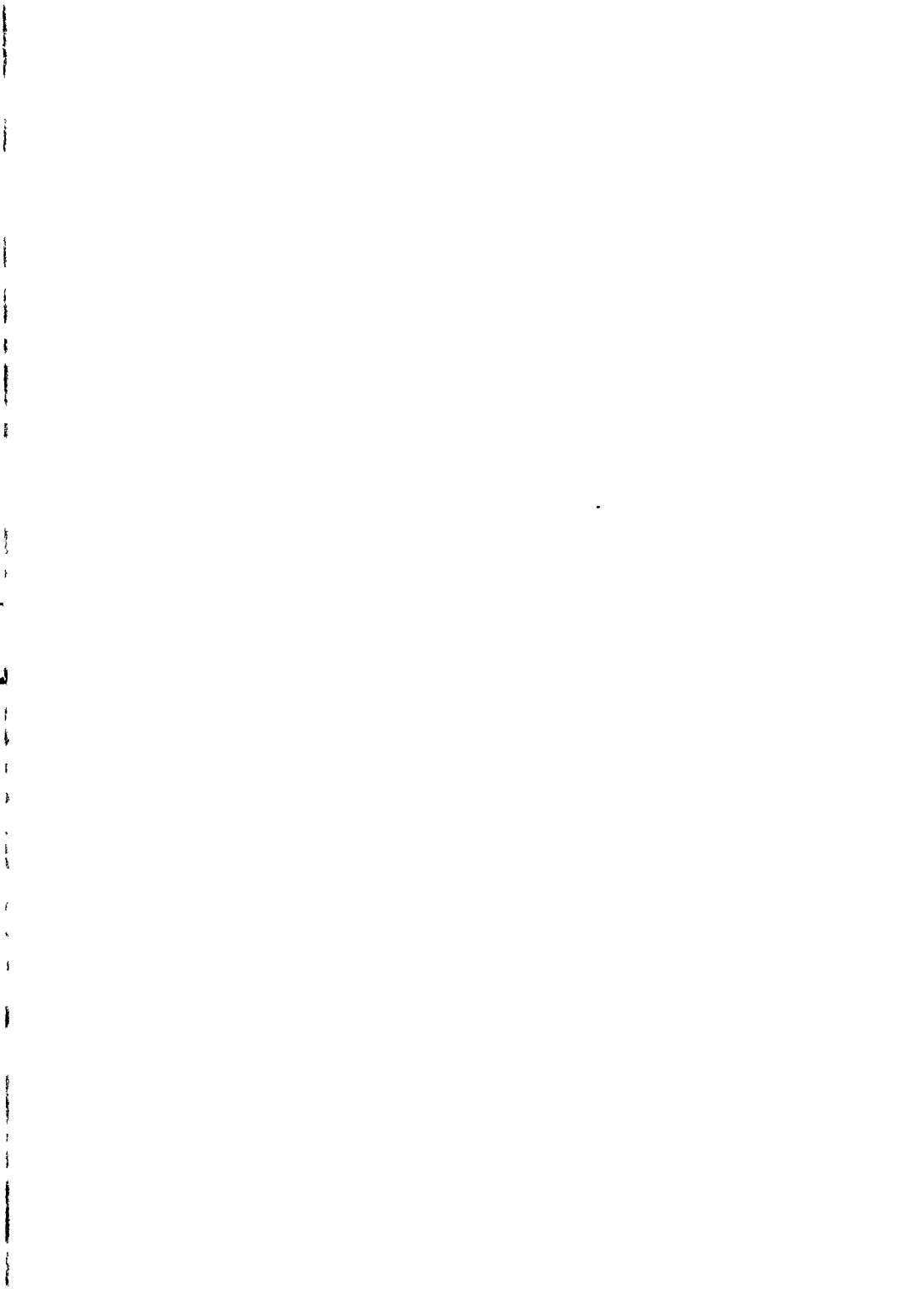
**А в т о р е ф е р а т**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

Подписано в печать 30.08.03.

Формат 60×84 1/16. Бумага писчая. Печать плоская.

Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,89. Тираж 100 экз.

Издательство «Ивановский государственный университет»  
 153025, Иваново, ул. Ермака, 39



2003-A  
13434

**# 13434**