

УДК 544.138.3:547

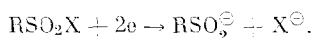
ХИМИЯ

Е. А. БЕРДНИКОВ, Р. М. АМИНОВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МОХ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОХЛОРИДОВ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 10 VII 1972)

Исследование поляррографического поведения галондангидридов алкил-⁽¹⁾ и арилсульфокислот ⁽¹⁻⁶⁾ позволило установить, что самой общей схемой, описывающей механизм восстановления названных веществ на ртутном капельном электроде, является схема, предложенная в работе ⁽⁴⁾:



В настоящей работе приводятся данные по исследованию поляррографического поведения α,β -ненасыщенных сульфохлоридов, восстановление которых могло бы включать как расщепление связей сера — хлор или сера — углерод (как отмечалось подобное для α,β -ненасыщенных сульфонов ⁽⁷⁻⁹⁾), так и насыщение двойной углерод — углеродной связи. Объектами исследования были выбраны винилсульфохлорид, стирилсульфохлорид и как модельные вещества, для которых известен в общих чертах механизм восстановления, фенол- и *n*-толилсульфохлориды. Все изученные сульфохлориды дают по одной хорошо выраженной волне в области концентраций от $9 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-4}$ мол/л в водно-спиртовых, водно-диоксановых и диметилформамидных растворах. В качестве фонов использовались сульфат натрия, перхлораты натрия и тетраэтиламмония, серная кислота и *n*-толуолсульфокислота. Максимумы, которые наблюдались на полярограммах сульфохлоридов в водных средах, подавлялись 0,1% раствором желатины.

Таблица 1

Потенциалы полувольты $E_{1/2}$ сульфохлоридов (вольт отн. н.к.э.)

Сульфохлорид ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ мол/л)	$\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} =$ 2:3 фон Na_2SO_4	$\text{H}_2\text{O} : \text{диоксан} =$ 1:1 фон Na_2SO_4	$\text{H}_2\text{O}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} =$ 1:1 фон $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	ДМФА * фон $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$	<i>n</i>
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2\text{Cl}$	-0,18	-0,06	-0,22	-0,16	2,14
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2\text{Cl}$	-0,07	-0,05	-0,09	-0,16	1,85
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$	-0,05	—	-0,20	-0,04	2,00
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	-0,01	+0,08	-0,14	—	1,92

* $E_{1/2}$ отн. донной ртути.

В табл. 1 приведены $E_{1/2}$ изученных сульфохлоридов в различных средах. Как видно из данных табл. 1, потенциалы полувольты в значительной степени зависят от растворителя и фона, причем какую-либо закономерность в изменении потенциалов полувольт трудно установить. Необходимо отметить, что на полярограммах изученных сульфохлоридов мы не наблюдали последующих волн (в отличие от данных, приведенных в ⁽⁶⁾) вплоть до потенциалов разряда фона, кроме волн (в области потенциалов

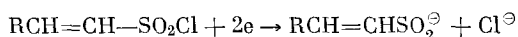
—1,6 ÷ —1,7 в), обусловленных восстановлением ионов водорода, возникающих в результате гидролиза сульфохлоридов в водной среде.

О диффузионном характере волн сульфохлоридов говорит совокупность следующих фактов: предельные токи прямо пропорциональны концентрациям деполяризатора, температурный коэффициент в области температур от 10 до 50° С составляет 1,5—2% на 1 градус и предельные токи прямо пропорциональны корню квадратному из высоты столба ртути. Число электронов n , переносимых на молекулу α,β -ненасыщенного сульфохлорида, оценивалось сравнением высот волн исследуемого соединения и фенилсульфохлорида (для которого $n = 2$ (⁴, ⁶)) с учетом различия их молекулярных весов. Найденные таким образом значения n приведены в табл. 1.

В диметилформамидных растворах для изученных сульфохлоридов также наблюдается только одна волна, высота которой не изменяется при добавлении воды или фенола. Этот факт говорит о том, что и в диметилформамидных растворах происходит последовательный перенос двух электронов без образования анион-радикалов.

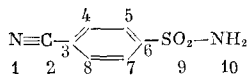
При полярографировании сульфохлоридов в водно-спиртовой (9:1 по объему) среде на фоне перхлората тетраэтиламмония с помощью скрытых предельных токов по водороду было показано, что процесс восстановления и α,β -ненасыщенных сульфохлоридов протекает без потребления протонов: наблюдается аддитивность предельных токов RSO_2Cl и H^+ .

Таким образом, суммируя, можно считать, что α,β -ненасыщенные сульфохлориды на ртутном капельном электроде восстанавливаются по той же общей схеме, которая предложена и для других сульфохлоридов



Чарски и Зуман (¹⁰) сопоставили полярографическое поведение некоторых замещенных бензонитрилов с расчетами по методу МОХ. Они считают, что знание квадратов коэффициентов C_i низшей свободной орбитали молекулы (C_i^2) может служить критерием оценки активного центра ее при принятии электрона. Однако величина C_i^2 сильно меняется в зависимости от выбора параметров.

Таблица 2



i	C_i^2			i	C_i^2		
	$\delta_{\dot{\text{N}}} = 1$	$\delta_{\dot{\text{N}}} = 1,5$	$\delta_{\dot{\text{N}}} = 2$		$\delta_{\dot{\text{N}}} = 1$	$\delta_{\dot{\text{N}}} = 1,5$	$\delta_{\dot{\text{N}}} = 2$
1	0,0710	0,1300	0,1417	6	0,0946	0,1856	0,2033
2	0,0009	0,0039	0,0049	7	0,0705	0,0953	0,0963
3	0,1245	0,2101	0,2245	8	0,0174	0,0406	0,0462
4	0,0174	0,0406	0,0462	9	0,1677	0,1382	0,1207
5	0,0705	0,0953	0,0963	10	0,3654	0,0603	0,0196

Мы провели расчет (табл. 2) одной из молекул, рассмотренных в (¹⁰), изменив параметр $\delta_{\dot{\text{N}}}$ согласно (¹¹, ¹²), вместо использованного авторами $\delta_{\dot{\text{N}}} = 1$. Расчеты авторов работы (¹⁰) показали, что C_i^2 имеют наибольшие значения (в таблице подчеркнуты) для атомов 9 и 10, на основании чего ими был сделан вывод с восстановительным разрыве связи между этими атомами. Однако из данных табл. 2 видно, что при использовании в расчетах параметр $\delta_{\dot{\text{N}}}$ со значениями 1,5 или 2,0 с такой же вероятностью можно принять восстановительный разрыв связи в молекуле n -цианбензолсульфамида как между атомами 2—3, так и 6—9. Мы полагаем, что величины C_i^2 могли бы дать достоверную картину лишь в том случае, если в расчетах проводится самосогласование по заряду.

С другой стороны, изменение порядка связей при принятии электрона на молекулу в меньшей степени зависит от выбранных параметров. Наши расчеты для молекулы амида *n*-цианбензолсульфокислоты с использованием $\delta\chi = 1; 1,5$ и 2 показали, что независимо от значения параметра $\delta\chi$ наибольшее относительное уменьшение порядка связи наблюдается только для атомов 9 и 10.

Поскольку порядки связей в меньшей степени зависят от выбранных расчетных параметров, в данной работе мы определяли место разрыва связи, оценивая относительные изменения прочности связей в молекулах сульфохлоридов до и после принятия электрона. В расчетах были использованы параметры из работы ⁽¹⁰⁾, для группы SO_2 из ⁽¹³⁾, $\text{Cl} -$ ⁽¹¹⁾, при этом

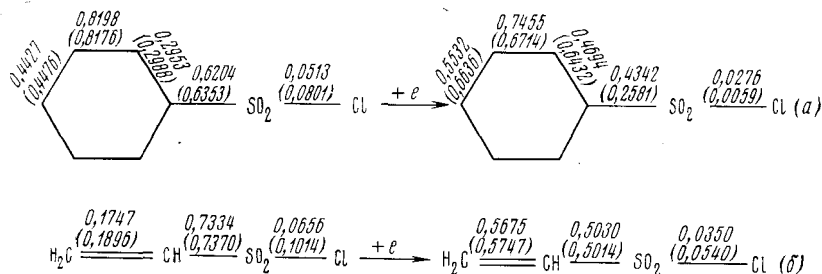


Рис. 1. Порядки связей в молекулах бензолсульфохлорида (а) и винилсульфохлорида (б) до и после принятия электрона, рассчитанные для $\beta_{\text{SO}_2-\text{Cl}} = 0,2$ и $\beta_{\text{SO}_2-\text{Cl}} = 0,3$ (цифры в скобках)

величина резонансного интеграла $\beta_{\text{SO}_2-\text{Cl}}$ варьировалась от 0,2 до 0,8 с шагом 0,1.

Из наших вычислений следует, что при всех значениях $\beta_{\text{SO}_2-\text{Cl}}$ порядок связи $\text{S}-\text{Cl}$ всегда намного меньше, чем для других связей, и относительное уменьшение порядка этой связи является наибольшим. Это позволяет сделать вывод о предпочтительном разрыве связи $\text{S}-\text{Cl}$, что подтверждается экспериментом. Для примера мы приводим результаты расчетов для молекул бензолсульфохлорида и винилсульфохлорида (рис. 1).

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
4 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, 79, 85 (1956).
- ² L. Horner, H. Nickel, Chem. Ber., 89, 1681 (1956).
- ³ S. Umano, Nippon Kagaku Zasshi, 77, 796 (1956).
- ⁴ N. Urabe, K. Yasukochi, J. Electrochem. Soc. Japan, 27, E201 (1959).
- ⁵ I. Сегнак, A. Blazej, Chem. Zvesti, 16, 276 (1962).
- ⁶ М. А. Ковбуз, И. Е. Качанко и др., ЖОХ, 38, 1455 (1968).
- ⁷ M. M. Baizer, J. D. Anderson, J. Org. Chem., 30, 3138 (1965).
- ⁸ Б. А. Арбузов, Е. А. Бердников, ДАН, 171, 860 (1966).
- ⁹ Б. А. Арбузов, Е. А. Бердников, Тез. докл. VII совещ. электрохимии орг. соед., Казань, 1970, стр. 3.
- ¹⁰ P. Carsky, P. Zuman, Coll., 34, 497 (1969).
- ¹¹ Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, М., 1965, стр. 126.
- ¹² H. Kobayashi, J. Chem. Phys., 30, 1373 (1959).
- ¹³ R. Gerdil, E. Lucken, Mol. Phys., 9, 529 (1965).