

Ю. И. НАУМОВ, В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ

**О ВОЗМОЖНОСТИ СОПРЯЖЕНИЯ АТОМА ХЛОРА  
В АРОМАТИЧЕСКИХ БЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИДАХ ПРИ ПОМОЩИ  
ЕГО ВАКАНТНЫХ *d*-ОРБИТАЛЕЙ**

(Представлено академиком М. И. Кабачником 25 VIII 1971)

Физико-химические характеристики соединений строения  $n\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Y}$  (Y — галогены, Me\*, NH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> и др.; R — различные группы) изучены пока недостаточно.

Исследованием у.-ф. спектров бензолсульфофторидов (Y=F, (1)), фенолметилсульфонов (Y=Me (2)), фенилтрифторметилсульфонов (Y=CF<sub>3</sub> (3)) и бензолсульфамидов (Y=NH<sub>2</sub> (4)), содержащих донорные группы в *n*-положении к группе SO<sub>2</sub>Y, установлено наличие высокоинтенсивной 1-й полосы\*\*, характерной для соединений строения  $n\text{-D}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}$  (D — донорная, A — акцепторная группа). Это было поставлено в связь с электронными смещениями в результате мезомерного эффекта, вызванного сопряжением A=SO<sub>2</sub>Y с D за счет вакантных 3*d*-орбиталей атома серы. При обработке данных у.-ф. спектров (1), дипольных моментов (3) и спектров я.м.р. (6) для серии  $n\text{-D}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{F}$  (I)

Таблица 1

У.-ф. спектры соединений строения  
 $n\text{-D}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Cl}$  (дихлорэтан, C = 10<sup>-4</sup> мол/л)

№№ кривой	D	1-я полоса		2-я полоса	
		λ, мμ	ε	λ мμ	ε
1	H	238,5	3300	271,0	1400
2	Me	250,0	4600	280,0	900
3	Cl	252,5	9550	279,5	1300
4	Br	256,0	11370	281,0	1800
5	MeO	271,0	11000	Перекрыта	
6	NHCOMe	291,0	13500	»	
7	NMe <sub>2</sub> *	327,0	14150	»	

\* Имеется также полоса λ 235 мμ, ε 8030, аналогичная X<sup>1</sup>-полосе Кумлера (8)

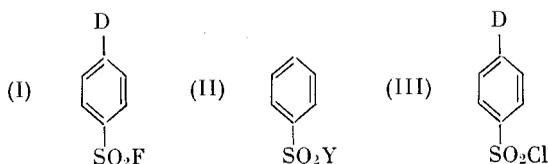
было отмечено, что сдвиги 1-ой полосы, моменты взаимодействия и химические сдвиги на атоме фтора сульфогруппы (относительно D = H) прямо пропорциональны мезомерным константам групп D.

На примере бензолсульфофторидов (I) показано также наличие малоинтенсивной 2-ой полосы, положение и интенсивность которой почти не изменяются в случае различных заместителей D. Указанная полоса присутствует также в спектрах всех монозамещенных бензола строения C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>Y (II). Из сопоставления у.-ф. спектров соединений I, II со спек-

\* Здесь и далее Me=CH<sub>3</sub>.

\*\* Смещенная полоса бензола λ 203 мμ.

трами соединений типа  $C_6H_5-A$  ( $A$  — акцепторная группа) следует, что 2-я полоса является bathохромно смещенной полосой бензола  $\lambda$  254 м $\mu$  (6).



При исследовании у.-ф. спектров соединений II мы наблюдали отчетливый bathохромный сдвиг 1-ой полосы бензолсульфохлорида (II,  $Y = Cl$ ) относительно соответствующей полосы бензолсульфоглицида (II,  $Y = F$ ).

В связи с этим экспериментальным фактом нами была выдвинута гипотеза о возможной передаче при возбуждении части электронной плотности

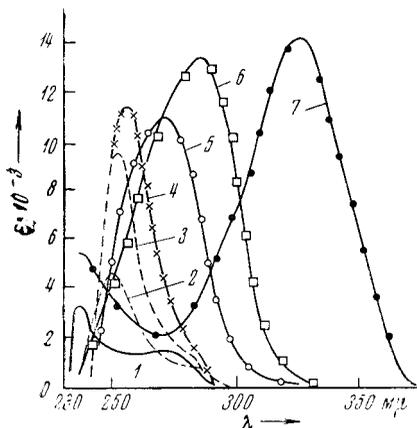


Рис. 1. У.-ф. спектры поглощения  $n-D-C_6H_4-SO_2Cl$ ; 1 —  $D = H$ , 2 —  $Me$ , 3 —  $Cl$ , 4 —  $Br$ , 5 —  $MeO$ , 6 —  $NHCOMe$ , 7 —  $NMe_2$

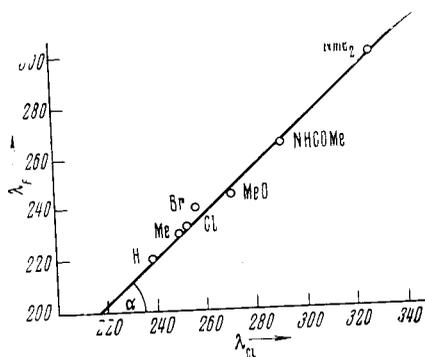


Рис. 2. Корреляция  $\lambda_{max}$  1-ой полосы соединений строения  $n-D-C_6H_4-SO_2Cl$  ( $\lambda_{Cl}$ ) и  $n-D-C_6H_4-SO_2F$  ( $\lambda_F$ ) (заместители  $D$  обозначены)

из бензольного ядра на вакантную  $d$ -орбиталь атома хлора в  $SO_2Cl$ -группе (7). Отмеченный электронный эффект должен возрасти при введении в  $n$ -положение (II,  $Y = Cl$ ) заместителя, увеличивающего электронную плотность бензольного ядра. Для проверки гипотезы (7) мы решили сравнить у.-ф. спектры соединений строения III с ранее изученными у.-ф. спектрами серии I.

Спектральные данные бензолсульфохлоридов (III,  $D = H, Me, Cl, Br, MeO, NHCOMe, NMe_2$ ) представлены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1 и из спектральных кривых на рис. 1, типичных для соединений типа  $n-D-C_6H_4-A$ , введение в  $n$ -положение бензолсульфохлорида донорных групп различной силы приводит к bathохромному сдвигу 1-ой полосы (относительно  $D = H$ ), который сопровождается ростом ее интенсивности. По величине сдвига 1-ой полосы группы  $D$  образуют ряд:  $NMe_2 > NHCOMe > MeO > Br > Cl > Me > H$ , соответствующий степени мезомерного влияния каждой группы. Положение и интенсивность 2-ой полосы для  $D = H, Me, Cl, Br$  изменяются незначительно.

В 1964 г. М. А. Мостославский (9) указал на линейную корреляцию  $\lambda_{max}$  двух хромофоров с близкой микроструктурой при введении в них одинаковых заместителей. Мы применили этот прием для выяснения в какой мере группы  $SO_2Cl$  и  $SO_2F$  отличаются по своему влиянию на радикал  $-C_6H_4-D-n$ . В табл. 2 и на рис. 2 сопоставлены положения 1-ых полос  $n$ -замещенных бензолсульфохлоридов (III) ( $\lambda_{Cl}$ ) и соответствующих полос  $n$ -замещенных бензолсульфоглицидов (I) ( $\lambda_F$  (I)). 1-е полосы всех сульфоглицидов

хлоридов (III) сдвинуты батохромно относительно 1-ых полос сульфогтиридов (I). Уравнение прямой на рис. 2, рассчитанное методом наименьших квадратов:

$$\lambda_F = 0,9186 \lambda_{Cl} - 0,0003174.$$

Так как тангенс наклона прямой к оси абсцисс составляет 0,9186 ( $\alpha = 42^\circ 34'$ ), то склонность системы  $n-D-C_6H_4-SO_2Cl$  (III) к поляризации в возбужденном состоянии при введении в  $n$ -положение донора D несколько выше, чем аналогичная способность системы  $n-D-C_6H_4-SO_2F$  (I) при введении того же донора.

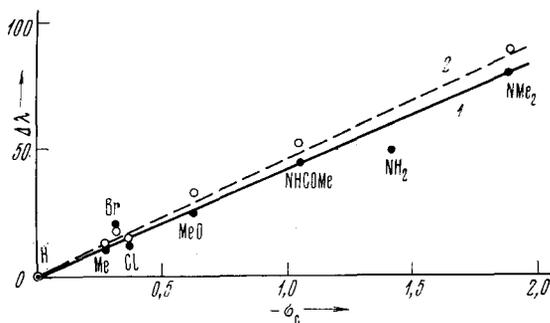
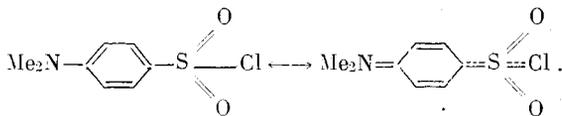


Рис. 3. Корреляция сдвигов максимумов 1-ых полос ( $\Delta\lambda$ ) соединений строения  $n-D-C_6H_4-SO_2F$  (1) и  $n-D-C_6H_4-SO_2Cl$  (2) с константами заместителей  $\sigma_c^+$

На рис. 3 представлена корреляция величин сдвига 1-й полосы ( $\Delta\lambda$ )\* бензолсульфогтиридов (I) (прямая 1) и бензолсульфохлоридов (III) (прямая 2) с константами доноров  $\sigma_c^+$ \*\*, которые согласно Пальму<sup>(10)</sup> характеризуют их способность к прямому полярному сопряжению с электронофильным реакционным центром.

В случае бензолсульфохлоридов (III) величины  $\Delta\lambda$ , вызванные введением донора D в  $n$ -положение к  $SO_2Cl$ -группе, значительно лучше коррелируются с константами  $\sigma_c^+$ , чем в случае серии бензолсульфогтиридов (I) (коэффициенты корреляции  $r$  0,9389 и 0,8507 соответственно)\*\*\*. Другими словами, повышенная электронная плотность, вызванная наличием в  $n$ -положении к  $SO_2Y$ -группе донора D смещается в сторону  $SO_2Y$ -группы более полно, если  $Y = Cl$ , что можно объяснить участием в сопряжении вакантных  $d$ -орбиталей атома хлора.

Таким образом, проведенное исследование подтверждает гипотезу<sup>(7)</sup> о возможном участии атома хлора сульфохлоридной группы в  $n-D-C_6H_4-SO_2Cl$  в сопряжении с помощью его вакантной  $d$ -орбитали:



Как следует из этой схемы, перенос заряда от D к  $SO_2Cl$ -группе при возбуждении должен изменять характер связей C—S, S—Cl, т. е. менять характеристики их и.к. полос. В 1965 г. Кинг и Смит<sup>(11)</sup> показали, что частота полосы  $380\text{ см}^{-1}$  в сульфохлоридах строения  $n-R-C_6H_4SO_2Cl$  ( $R = H, Me, Br, MeO, OH, NO_2, F$ ), отнесенной ими к связи S—Cl, заметно зависит от природы  $R$ -группы. С другой стороны, частота связи S—F в сульфогтиридах строения  $n-D-C_6H_4-SO_2F$  ( $D = H, Me, Cl, Br$ ) практически не изменяется<sup>(12)</sup>, что указывает на исключение атома фтора в  $SO_2F$ -группе из цепи сопряжения из-за отсутствия у него вакантных  $d$ -орбиталей, в отличие от атома хлора в  $SO_2Cl$ -группе, вакантные  $d$ -орбитали кото-

\* В обоих случаях величины  $\Delta\lambda$  отсчитывались относительно незамещенных бензолсульфоггалогенидов, для которых  $\Delta\lambda = 0$ .

\*\* Отсутствующая в литературе константа  $\sigma_c^+$  для  $n$ -ацетаминогруппы вычислена из линейной зависимости  $\Delta\lambda = -42,6133 \sigma_c^+$  в серии  $n-D-C_6H_4-SO_2F$  ( $D = H, Me, Cl, Br, MeO, NH_2, NMe_2$ ) ( $\sigma_c^+ = -1,05$ ).

\*\*\* Наличие линейной зависимости  $\Delta\lambda = k\sigma_c^+$  не вызывает сомнения, так в обоих случаях  $[r] \gg 3\sigma$  ( $\sigma$  — средняя квадратичная ошибка).

рого принимают участие в переносе заряда при возбуждении по указанной выше схеме. В более поздней работе, изучающей зависимость частоты спектра я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  соединений строения  $\text{R}-\text{SO}_2\text{Cl}$  от природы  $\text{R}$  (<sup>17</sup>), показано, что эффект сопряжения слабо проявляется лишь для винильной и фенильной групп ( $\text{R} = -\text{CH} = \text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  — соответственно), т. е. в группах, проявляющих + M-эффект.

Таблица 2

Сопоставление 1-х полос поглощения ( $\lambda$ , м $\mu$ ) соединений строения  $n\text{-D}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Y}$

Y	H	Me	Cl	Br	MeO	NHCOMe	NMe <sub>2</sub>
Cl	238,5	250,0	252,5	256,0	271,0	291,0	327,0
F	220,0	230,0	232,0	240,0	245,0	265,0	300,0

Сульфохлориды строения  $n\text{-D}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Cl}$  синтезировались и очищались известными методами (<sup>13-15</sup>). *n*-Диметиламинобензолсульфохлорид ( $\text{D-NMe}_2$ ) был получен с выходом около 35% действием смеси хлористого тионила (0,35 моль), диметилформамида (0,035 моль) на натриевую соль *N,N*-диметилсульфаниловой кислоты (0,1 моль). Лимонно-желтые призмы из *n*-гексана, т. пл. 109—111° (с разложением) (<sup>16</sup>); амид, т. пл. 208—210° (спирт) (<sup>8</sup>). Препарат нестабилен при обычных условиях и использовался для измерения спектров сразу после получения и очистки.

Лаборатория красителей и проблемы цветности  
при Московском педагогическом институте  
им. В. И. Ленина

Поступило  
17 VIII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. И. Наумов, В. И. Измайльский, ДАН, 163, № 6, 1404 (1965). <sup>2</sup> E. A. Fehnell, M. Carmask, J. Am. Chem. Soc., 72, № 3, 1292 (1956). <sup>3</sup> А. Е. Луцкий, Л. М. Ягупольский, С. А. Волченко, ЖОХ, 34, 2726 (1964). <sup>4</sup> Motoose Tsutomu, Ueda Yo, Goia Shujiro, Chem. and Pharm. Bull., 7, № 8, 858 (1959). <sup>5</sup> Ю. И. Наумов, В. И. Минкин, ЖФХ, 40, № 10, 2560 (1966). <sup>6</sup> Ю. И. Наумов, Кандидатская диссертация, 1965. <sup>7</sup> Ю. И. Наумов, В. А. Измайльский, ЖФХ, 41, № 9, 2347 (1967). <sup>8</sup> W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., 68, 1184 (1946). <sup>9</sup> М. А. Мостославский, Реакционная способность органических соединений (Тарту), 1, № 2, 72 (1964). <sup>10</sup> В. А. Пальм, Усп. хим., 30, в. 9, 1092 (1961). <sup>11</sup> J. F. King, D. J. H. Smith, Canad. J. Chem., 43, № 6, 1870 (1965). <sup>12</sup> N. S. Ham, A. N. Hambly, R. H. Laby, Austral. J. Chem., 13, № 4, 443 (1960). <sup>13</sup> А. М. Григоровский, К. И. Знаева, Фармация, 10, № 2, 1 (1947). <sup>14</sup> M. S. Morgan, L. H. Cretcher, J. Am. Chem. Soc., 70, 375 (1948). <sup>15</sup> Синтезы органических препаратов, 1, 1949, стр. 466. <sup>16</sup> Пат. США № 1939025; Chem. Abstr., 28, 1361 (1934). <sup>17</sup> А. А. Неймышева, В. И. Савчук, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 12, 2730.