

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРАЗИДОВ И АМИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ И СУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ В СУЛЬФОНИЛИРОВАНИИ

Кустова Т.П., Круглякова А.А., Кочетова Л.Б.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»,
153025, г. Иваново, улица Ермака 39,
e-mail: kustova_t@mail.ru

Амиды и гидразиды ароматических карбоновых и сульфоновых кислот широко применяются в органическом синтезе в качестве мономеров для поликонденсационных полимеров (в частности, губчатых резин и пенопластов), многие их производные проявляют биологическую активность и используются в качестве лекарственных средств и ингибиторов важных ферментов.

В литературе практически отсутствуют кинетические данные по N ацилированию соединений этих классов, что связано с термической нестабильностью гидразидов ароматических сульфокислот (при нагревании выше 350 К они разлагаются с выделением азота) и малой реакционной способностью амидов, обусловленной наличием вблизи NH₂-группы электрофильных центров – карбонильного и сульфонильного.

В настоящее время нашей группой проводятся систематические исследования кинетики сульфонилирования гидразидов бензойной и бензолсульфоновой кислот, а также ряда амидов: бензамида, бензолсульфонамида и сахарина в водно-органических средах, содержащих в качестве неводного компонента 2-пропанол, ацетонитрил, 1,4-диоксан и ТГФ. Установлено, что состав растворителя однотипно влияет на все изученные реакции: с ростом доли воды в системе константа скорости ацилирования (k) увеличивается в среднем в 2–5 раз (см. таблицу).

Таблица. Диапазон изменения констант скорости реакции с 3-NO₂C₆H₄SO₂Cl, 298 К

№	Ацилируемый агент	Растворитель	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
1	C ₆ H ₅ CONHNH ₂	вода (10-70 масс.%) – 2-пропанол	0,140 – 1,530
		вода (30-60 масс.%) – 1,4-диоксан	0,061 – 0,251
		вода (10-50 масс.%) – ТГФ	0,035 – 0,104
		вода (10-50 масс.%) – ацетонитрил	0,20 – 0,326
2	C ₆ H ₅ SO ₂ NHNH ₂	вода (20-50 масс.%) – 1,4-диоксан	(4,7 – 11,9)·10 ⁻³
3	C ₆ H ₅ CONH ₂	вода (20 масс.%) – 1,4-диоксан	3,92·10 ⁻²
4	C ₆ H ₄ COSO ₂ NH		1,66·10 ⁻⁴
5	C ₆ H ₅ SO ₂ NH ₂		3,37·10 ⁻³

Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования дают основания полагать, что продукт реакции № 2 является термически более устойчивым по сравнению с исходным гидразидом.