

54

A 88

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР

КАЗАНСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени
В. И. УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА

На правах рукописи

Е.А. Бердников

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
НЕКОТОРЫХ α, β -НЕНАСЫЩЕННЫХ
СУЛЬФОНОВ И СУЛЬФОКСИДОВ

072 органическая химия

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

Казань-1968

СК

Работа выполнена на кафедре органической химии Казанского государственного университета имени В.И. Ульянова-Ленина в г. Казани.

Научный руководитель - доктор химических наук, академик Б.А. Арбузов.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор В.Ф. Торопова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Ю.М. Каргин.

Ведущее предприятие - Казанский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института Химфто.

Автореферат разослан "13" сентября 1968 г.

Защита диссертации состоится "14" марта 1968 г. на заседании Совета по присуждению ученых степеней по химическим наукам Казанского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета имени В.И. Ульянова-Ленина (ул. Ленина, 29/1).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке университета.

Ученый секретарь Совета

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
A 88

Одним из интереснейших и крупнейших разделов химии элементарноорганических соединений является химия сераорганических соединений. В настоящее время она вызывает особо повышенный интерес со стороны не только химиков-синтетиков, но и физико-химиков. Этот интерес обусловлен как возможностями широкого практического применения сераорганических соединений во многих отраслях народного хозяйства, так и огромным значением химии их для развития теоретической органической химии.

За последние годы крупные успехи были достигнуты в области изучения свойств и строения ряда сераорганических соединений и, в частности, α, β -ненасыщенных сульфонов и сульфоксидов с помощью как химических, так и физико-химических методов (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия, дипольные моменты и т.д.). Однако до самого последнего времени исследованию полярнографических свойств этого интересного класса органических соединений серы практически не было уделено внимания.



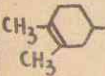

Настоящая работа ставила своей целью изучение полярнографических свойств и механизма полярнографического восстановления ряда α, β -ненасыщенных сульфонов и сульфоксидов на ртутном капельном электроде.

ВИНИЛСУЛЬФОНЫ

Все изученные винилсульфоны, исключая фенилвинил-сульфон, дают по одной хорошо выраженной волне восстановления в области концентраций от $9 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-4}$ моль/литр в водно-спиртовых буферных растворах или водно-спиртовых растворах на фоне хлористого лития или солей

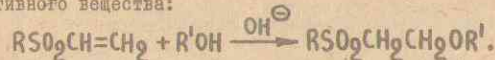
четвертично-аммонийных оснований. Фенилвинилсульфон на фоне $(C_2H_5)_4NBr$ дает две волны не равные по высоте. Вторая волна приблизительно в два раза меньше первой волны. Потенциал полуволны второй волны близок к потенциалу полуволны для фенилэтилсульфона. В таблице I приведены потенциалы полуволны ($E_{1/2}$, вольты отн.нас. к.э.), константы диффузионного тока (k , мка·д·сек^{1/2}·ммоль⁻¹·г^{2/3})

Т а б л и ц а I
Полярграфические характеристики винилсульфонов

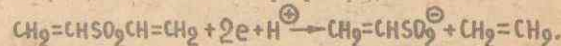
| №№ пп | R в $RSO_2CH=CH_2$ | $E_{1/2}$ | k | αn_a |
|-------|---|-----------|------|--------------|
| 1. | CH_3- | -1,76 | 3,10 | 0,408 |
| 2. | C_2H_5- | -1,79 | 3,04 | 0,428 |
| 3. | $C_6H_5CH_2-$ | -1,67 | 2,98 | 0,481 |
| 4. | $CH_2=CH-$ | -1,55 | 3,04 | 0,512 |
| 5. | C_6H_5- | -1,55 | 2,98 | 0,483 |
| 6. |  | -1,79 | 2,83 | - |
| 7. |  | -1,79 | 3,01 | - |
| 8. |  | -1,80 | 2,92 | - |
| 9. |  | -1,79 | 2,87 | - |

и величины αn_a для изученных винилсульфонов. Все эти характеристики получены при следующих экспериментальных условиях: температура - 25°C; концентрация винилсульфо - на - $5 \cdot 10^{-4}$ моль / литр; фон - хлористый литий ($C=7 \cdot 10^{-2}$ моль / литр) в 20%-ном метаноле; $m^{2/3} t^{1/6} = 1,614$ г^{2/3}·сек^{1/6} - 1/2.

Двухэлектронные (число электронов определено из уравнения Ильковича) волны восстановления винилсульфонов (а для фенилвинилсульфона - первая волна) имеют диффузионный характер; суммарный процесс восстановления является необратимым. Потенциалы полуволны не зависят от pH раствора, но зависят, хотя и незначительно, от концентрации винилсульфона, концентрации спирта и от периода капания. В растворах с $pH < 6,5$ волны восстановления винилсульфонов не наблюдаются: разряд фона начинается раньше их восстановления. В растворах с $pH > 11$ волны восстановления быстро уменьшаются со временем. Это связано с тем, что в щелочной среде протекает реакция присоединения спирта по двойной углерод-углеродной связи винилсульфона, и, как следствие этой реакции, - исчезновение полярграфически активного вещества:



Макроэлектролиз дивинилсульфона (проведенный в фосфатном буферном растворе большой буферной емкости и с $pH=7$) дал этилен. Такой результат макроэлектролиза позволяет считать, что восстановление дивинилсульфона протекает с расщеплением связи сера-углерод по схеме:



Подобным образом проведенный макроэлектролиз фенилвинилсульфона также дал в небольшом количестве этилен.

Из-за сравнительно отрицательных потенциалов восстановления других винилсульфонов мы не смогли провести макроэлектролиз их в буферных растворах с $pH=7$ или ниже.

Вопрос о механизме восстановления винилсульфонов был решен с помощью скрытых предельных токов по водороду. На основании анализа суммы токов восстановления винилсульфона (при его постоянной концентрации) и соляной кислоты в нейтральном растворе на фоне $(C_2H_5)_4NBr$ (рис.1) было установлено, что на молекулу восстанавливаемого сульфона тратится один протон. Из приводимых ниже возможных путей восстановления винилсульфона, очевид-

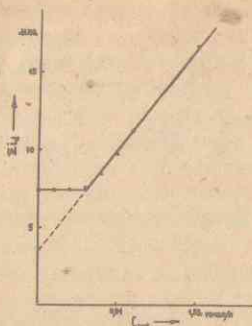
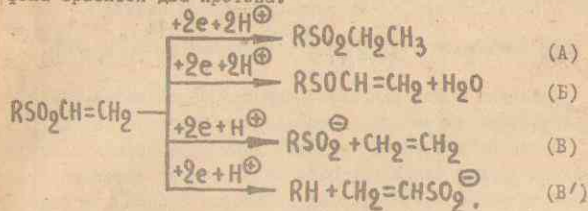


Рис. I

Зависимость суммарного предельного тока (при $E=2,0$ в) от концентрации соляной кислоты при постоянной концентрации этилвинилсульфона ($C=1,52 \cdot 10^{-3}$ м/л); фон $5 \cdot 10^{-2}$ м/л *Lill*.

но, необходимо выбрать путь В (или В'), но не А или Б, т.к. по А (как и Б) на молекулу восстанавливающегося сульфона тратятся два протона.

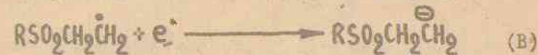
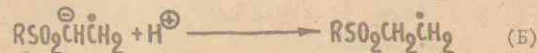
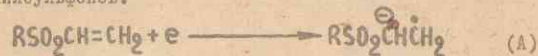


Потенциалы полуволн восстановления винилсульфонов ($\text{RSO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) линейно коррелируются σ_R^* -константами по Тафту.

Положительный знак реакционной константы ($\rho = +0,33$ $\frac{\text{ВОЛЬТ}}{\text{ед.}\sigma^*}$) означает, что потенциал определяющая стадия

электродной реакции имеет нуклеофильный характер, т.е. она определяется константой скорости присоединения электрона к молекуле винилсульфона у электрода.

В работе предложена следующая схема восстановления винилсульфонов:



Стадия (А) - самая медленная и потенциал определяющая. Образующийся по (В) карбанион $\text{RSO}_2\text{CH}_2\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$ должен претерпевать превращения, по которым образовывались бы устойчивые частицы. Этими превращениями могут быть либо элиминирование RSO_2 -группы в виде аниона сульфоновой кислоты (стадия Г); либо присоединение протона к карбаниону:



Если скорости реакций (Г) и (Д) соизмеримы, то возможно образование этилсульфонов, с одной стороны, и этилена и аниона сульфоновой кислоты - с другой. Появление второй волны на полярограмме фенолвинилсульфона (рис.2), по-видимому, можно объяснить одновременным протеканием этих двух конкурирующих реакций.

СТИРИЛСУЛЬФОНЫ И ДРУГИЕ α, β -НЕНАСЫЩЕННЫЕ СУЛЬФОНЫ

Для подтверждения предложенной схемы восстановления винилсульфонов по механизму "присоединения-отщепле-

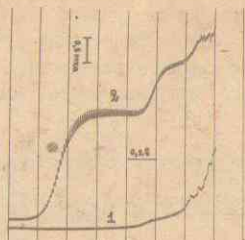


Рис. 2

Полярограмма фона $5 \cdot 10^{-2}$ м раствор $(C_2H_5)_4NClO_4$ в 2%-ном C_2H_5OH (кривая 1) и полярограмма фенилвинилсульфона ($C=7 \cdot 10^{-4}$ м/л) на этом фоне (кривая 2). Обе полярограммы начинаются от $-1,2$ в (отн.нас. к.э.).

ния" в работе приводятся данные по восстановлению стирилсульфонов и β -алкил (фенил) сульфониламинилфосфинатов.

Стирилсульфоны были получены из хлорангидрида β -стиролсульфокислоты восстановлением его сульфитом натрия до натриевой соли β -стиролсульфиновой кислоты и по следующим взаимодействием образовавшегося сульфината натрия с соответствующим галогидным производным.

В таблице 2 приведены константы и выхода (в расчете на хлорангидрид) полученных нами и не описанных (кроме метилстирилсульфона) в литературе стирилсульфонов.

Полярографическое поведение стирилсульфонов подобно поведению винилсульфонов. В таблице 2 приведены потенциалы полуволн изученных стирилсульфонов (фон $-0,1$ м $LiCl$ в 2%-ном метаноле).

На примере метилстирилсульфона была показана сприведливость предложенной схемы восстановления винилсульфонов. Вторая волна на полярограммах метилстирилсульфона (в 80%-ном этаноле на фоне $(C_2H_5)_4NBr$) соответствует (по значению $E_{1/2}$) восстановлению стирола, образовавшегося на первой волне. Стирол был также обнаружен и в продуктах макроэлектролиза метилстиролсульфона, проведен-

| № пп | Стирилсульфон | $E_{1/2}$ в отн.нас. к.э. | Т.пл. °С | Выход % |
|------|--|---------------------------|----------|---------|
| 1. | $C_6H_5CH=CHSO_2CH_2CN$ | -1,41 | 110-112 | 41 |
| 2. | $C_6H_5CH=CHSO_2CH_2COOC_2H_5$ | -1,44 | 68-70 | 48 |
| 3. | $C_6H_5CH=CHSO_2CH_2$ | -1,54 | 201 | 35 |
| 4. | $C_6H_5CH=CHSO_2CH_2$ $C_6H_5CH=CHSO_2CH_3$ | -1,60 | 78 | 52 |

ного при потенциале предельного тока первой волны в фосфатном буфере большой емкости (рН=7).

β -Алкил (фенил) сульфониламинилфосфинаты, общей формулы $RSO_2CH=CHP(O)R'R''$, на ртутном капельном электроде восстанавливаются значительно легче, нежели винилсульфоны и стирилсульфоны, давая две (если R - фенил) или одну (если R - бензил или этил) волну в водно-спиртовых растворах на фоне солей четвертично-аммонийных оснований.

В таблице 3 приведены потенциалы полуволн исследованных β -алкил (фенил) сульфониламинилфосфинатов, а также 1,1-диэтилсульфонилэтилена (фон $-5 \cdot 10^{-2}$ м $(C_2H_5)_4NBr$ в 50%-ном метаноле).

Наличие вторых волн на полярограммах β -фенилсульфониламинилфосфинатов в отсутствие их на полярограммах β -алкилсульфониламинилфосфинатов, а также факт образования диэтилового эфира β -фенилсульфониламинилфосфиновой кислоты при макроэлектролизе диэтилового эфира β -фенилсульфониламинилфосфиновой кислоты при потенциале предельного тока первой волны его в фосфатном буферном растворе с рН=7, говорит о насыщении двойной углерод-углеродной связи при восстановлении этих эфиров на первой волне:

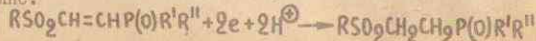
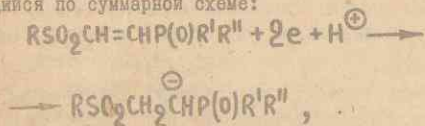


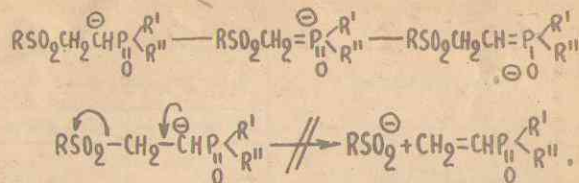
Таблица 3.

| № п/п | Соединение | E _{1/2} отн. нас. к.э. | |
|-------|---|---------------------------------|-----------|
| | | I-я волна | 2-я волна |
| 1. | C ₆ H ₅ SO ₂ CH=CHP(O)(OCH ₃) ₂ | -1,15 | -2,18 |
| 2. | C ₆ H ₅ SO ₂ CH=CHP(O)(OC ₂ H ₅) ₂ | -1,28 | -2,18 |
| 3. | C ₆ H ₅ SO ₂ CH=CHP(O)(OC ₂ H ₅)C ₂ H ₅ | -1,25 | +2,18 |
| 4. | C ₆ H ₅ SO ₂ CH=CHP(O)(OCH ₃)C ₆ H ₅ | -1,22 | -2,03 |
| 5. | C ₆ H ₅ SO ₂ CH=CHP(O)(OC ₂ H ₅)C ₆ H ₅ | -1,23 | -2,10 |
| 6. | C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ CH=CHP(O)(OCH ₃) ₂ | -1,24 | - |
| 7. | C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ CH=CHP(O)(OC ₂ H ₅)C ₂ H ₅ | -1,30 | - |
| 8. | C ₂ H ₅ SO ₂ CH=CHP(O)(OCH ₃) ₂ | -1,30 | - |
| 9. | (C ₂ H ₅ SO ₂) ₂ C=CH ₂ | -1,16 | -1,83 |

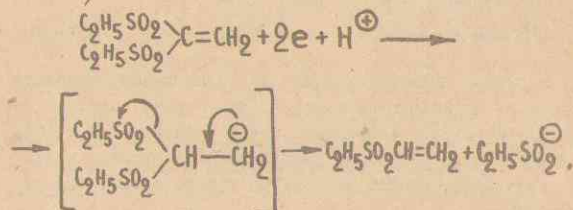
Восстановление двойной углерод-углеродной связи, а не расщепление связи сера-углерод, в ряду эфиров β- (R-сульфонил) винилфосфиновых кислот, мы объясняем той же схемой, которая предложена для восстановления винилсульфонов и стирисульфонов. Промежуточный карбанион, образующийся по суммарной схеме:



не элиминирует группу RSO₂, но присоединяет протон, давая соответствующие насыщенные эфиры за счет того, что отрицательный заряд на β-углеродном атоме (по отношению к сульфониальной группе) стабилизирован соседней фосфон-группой сопряжением типа "А"₁ или "А"₂; и внутримолекулярное нуклеофильное замещение, таким образом, затруднено:



Отсутствие такой стабилизации в карбанионе, который образуется из 1,1-диэтилсульфонилэтилена, ведет к элиминированию этилсульфониальной группы:



Полюграмма 1,1-диэтилсульфонилэтилена состоит из двух волн, потенциал полуволны второй волны близок E_{1/2} этилвинилсульфона.

БРОМВИНИЛСУЛЬФОНЫ

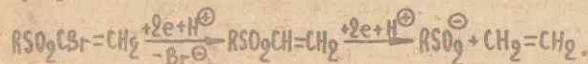
Все изученные бромвинилсульфоны дают по две хорошо выраженные волны диффузионного характера в нейтральных водно-спиртовых растворах на фоне хлористого лития. Потенциалы полуволн обеих волн не зависят от pH раствора. По высоте вторые волны равны первым для RSO₂CB₂=CH₂ и C₆H₅SO₂CH=CHBr; для α,α'-дибромдвинилсульфона вторая волна по высоте в два раза меньше первой.

В таблице 4 приведены потенциалы полуволн всех изученных бромвинилсульфонов, полученные при экспериментальных условиях, уже приводившихся для винилсульфонов.

Т а б л и ц а 4

| №№ пп | Бромвинилсульфон | $E_{1/2}$ отн. нас. к.э. | |
|----------|--|--------------------------|-----------|
| | | 1-я волна | 2-я волна |
| 1. | $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$ | -1,02 | -1,79 |
| 2. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$ | -1,10 | -1,81 |
| 3. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$ | -1,08 | -1,70 |
| 4. | $(\text{CH}_2=\text{CBr})_2\text{SO}_2$ | -0,81 | -1,56 |
| 5. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$ | -0,92 | -1,56 |
| 6. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}=\text{CHBr}$ | -0,91 | -1,56 |

В работе приводится схема восстановления бромвинил-сульфонов, по которой считается, что первая волна - это восстановительное расщепление связи бром-углерод с образованием соответствующего винилсульфона; вторая волна - восстановление образовавшегося по первой стадии винил-сульфона:



Такой путь восстановления был доказан на примере α, α' -дибромдивинилсульфона путем анализа продуктов макроэлектродлиза его в буро-фосфатном буферном растворе (рН=7) при потенциале предельного тока первой (удвоенной) волны. В результате макроэлектродлиза был выделен дивинилсульфон, который был охарактеризован точкой кипения, показателем преломления и полярографическим поведением его.

ВИНИЛСУЛЬФОКСИДЫ

В таблице 5 представлены некоторые полярографические характеристики трех изученных винилсульфоксидов (потенциалы полуволн получены из полярограмм, снятых в

нейтральной водно-метанольной среде на фоне $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$). Число электронов, рассчитанное из уравнения Ильковича равно ~2.

Т а б л и ц а 5

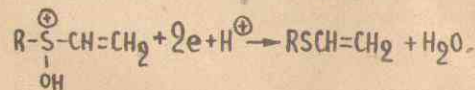
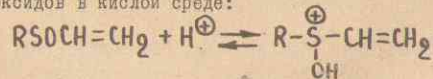
| №№ пп | Винилсульфоксид | $E_{1/2}$ | αn_a | n |
|----------|---|-----------|--------------|------|
| 1. | $\text{CH}_3\text{SOCH}=\text{CH}_2$ | -2,25 | 0,492 | 1,89 |
| 2. | $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SO}$ | -2,05 | 0,505 | 1,83 |
| 3. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}=\text{CH}_2$ | -2,07 | 0,401 | 1,88 |

В отличие от винилсульфонов соответствующие им винилсульфоксиды восстанавливаются значительно труднее.

Потенциалы полуволн и предельные токи винилсульфоксидов зависят от рН раствора. С ростом рН потенциалы полуволн сдвигаются в сторону более отрицательных значений потенциалов, а предельный ток падает до нуля по S-образной кривой. Например, для фенилвинилсульфоксида $E_{1/2}$ изменяется от -0,9 в до -1,3 в при изменении рН от 1 до 6. Характер изменения $E_{1/2}$ и $i_{\text{пред}}$ винилсульфоксидов с изменением рН раствора говорит о том, что в кислой среде восстановлению подвергаются протонированные молекулы винилсульфоксидов.

Макроэлектродлиз фенилвинилсульфоксида на фоне 0,5н H_2SO_4 в 50%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ дал фенилвинилсульфид с выходом в 85% по веществу.

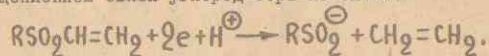
В работе дается следующая схема восстановления винилсульфоксидов в кислой среде:



ВЫВОДЫ

1. Изучено полярографическое поведение ряда α, β -ненасыщенных сульфонов и сульфоксидов и бромвинилсульфонов.

2. Показано, что винилсульфоны восстанавливаются с расщеплением связи углерод-сера по схеме:



3. Показано, что α, β -ненасыщенные сульфоны общей формулы $RSO_2CH=CHP(O)R'R''$, где R' и R'' либо $Oalk, alk$ или $aryl$ на ртутном капельном электроде восстанавливаются с насыщением двойной связи углерод-углерод.

4. Предложена единая схема восстановления α, β -ненасыщенных сульфонов, которая объясняет различное течение восстановления винилсульфонов (расщепление связи $C-S$) и других α, β -ненасыщенных сульфонов (гидрирование двойной углерод-углеродной связи).

5. Показано, что бромвинилсульфоны на ртутном капельном электроде восстанавливаются в две стадии: первая - расщепление связи бром-углерод и вторая - восстановление образовавшегося на первой стадии винилсульфона.

6. Показано, что винилсульфоксиды в кислой среде восстанавливаются в протонированной форме до винилсульфидов.

7. Получены и охарактеризованы не описанные в литературе стирилсульфоны.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Арбузов Б.А., Катаев Е.Г., Бердников Е.А., Танташева Ф.Р. Тезисы докладов на Итоговой научной конференции ИГУ за 1962 год, 32 (1963).

2. Арбузов Б.А., Бердников Е.А. ДАН СССР, 171, № 4, 860 (1966).

3. Катаев Е.Г., Танташева Ф.Р., Бердников Е.А. Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции по исследованию строения и реакционной способности физическими методами. Изд-во "Илим", Фрунзе, 1966, стр.70.

4. Катаев Е.Г., Танташева Ф.Р., Бердников Е.А., Самитов Ю.Ю. ЖОрХ, 3, 1998 (1967).

5. Катаев Е.Г., Танташева Ф.Р., Бердников Е.А. ДАН СССР, в печати.

Материалы диссертации были изложены:

1. На Итоговой научной конференции ИГУ (Казань, 1962).

2. На II Всесоюзной конференции по исследованию строения и реакционной способности физическими методами (Фрунзе, 1966).

3. На Конференции молодых научных работников г.Казани (Казань, 1967).

4. На VI-м Всесоюзном совещании по электрохимии органических соединений. М., 1968.

Подписано к печати 1/II-68 г. ПФ 03030.
Печ.л.1,0. Форм.бум. 60x84 1/16.Заказ 85. Тираж 170.

Оффсетная лаборатория КГУ
Казань, ул.Денина, 4/5.