

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XII

ВЫП. I(43)

Ноябрь 1975 г.

ТАРТУ

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА И ДИОКСАНА

В.П.Черных, Т.С.Джан-Темирова, В.И.Макурина

Харьковский фармацевтический институт, Харьков, УССР

Поступило 29 апреля 1975 г.

Методом потенциометрического титрования в 50% водном метаноле и 60% водном диоксане при 25°C определены константы ионизации этан-(бензол)-сульфенилсульфамидов, замещенных амидов этан-(бензол)-сульфонилгидразидов щавелевой кислоты и N-ариламинов этан-(бензол)-сульфокислот.

Проведена корреляция pK_a изученных соединений с σ -константами Гаммета. Методом " $\rho - \rho$ " вычислены константы проводимости электронных влияний $NHCOCONH$ и NH групп в 50% водном метаноле.

Продолжая изучение реакционной способности производных щавелевой кислоты [1-7], а также с целью выбора условий титрования для кинетических исследований реакции ацилирования сульфамидов [1-2] и сульфогидазидов [4] эфирами оксаминовых кислот были измерены константы ионизации этансульфенилсульфамидов (серия А), замещенных амидов этансульфогидазидов щавелевой кислоты (серия Б), N-ариламинов

Таблица I
Константы ионизации соединений RSO_2NHR'

№ соединений	Серия	R	R'	$pK_a^{жж}$ в 50% водном метаноле
I	2	3	4	5
I	A	C_2H_5	$COCONHC_6H_4OCH_3-п$	4,78
2			$COCONHC_6H_4CH_3-п$	4,72
3			$COCONHC_6H_5$	4,63
4			$COCONHC_6H_4NO_2-п$	4,17
5	Б	C_2H_5	$NHCOCONHC_6H_4OCH_3-п$	8,27
6			$NHCOCONHC_6H_4CH_3-п$	8,18
7			$NHCOCONHC_6H_5$	8,14
8			$NHCOCONHC_6H_4OCH_3-м$	8,08
9			$NHCOCONHC_6H_4Cl-п$	8,05
10			$NHCOCONHC_6H_4Br-п$	8,02
11			$NHCOCONHC_6H_4NO_2-п$	7,80
12	B*	C_2H_5	$C_6H_4OCH_3-п$	10,52
13			$C_6H_4CH_3-п$	10,35
14			C_6H_5	9,87
15			$C_6H_4Br-п$	9,30
16	Г	C_2H_5	$C_6H_4NO_2-п$	7,62
17			$COCONHC_6H_4OCH_3-п$	4,11
18			$COCONHC_6H_4CH_3-п$	4,06

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5
19	Г	C ₆ H ₅	COCONHC ₆ H ₅	3,95
20			COCONHC ₆ H ₄ NO ₂ -п	3,56
21	Д	C ₆ H ₅	NHCOCONHC ₆ H ₄ OCH ₃ -п	7,66
22			NHCOCONHC ₆ H ₄ CH ₃ -м	7,58
23			NHCOCONHC ₆ H ₄ Cl-п	7,45
24			NHCOCONHC ₆ H ₄ Cl-м	7,41
25			NHCOCONHC ₆ H ₄ NO ₂ -п	7,19
26				
27	Е	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ CH ₃ -п	9,59
28			C ₆ H ₅	9,28
29			C ₆ H ₄ Br-п	8,47
30			C ₆ H ₄ NO ₂ -п	7,02

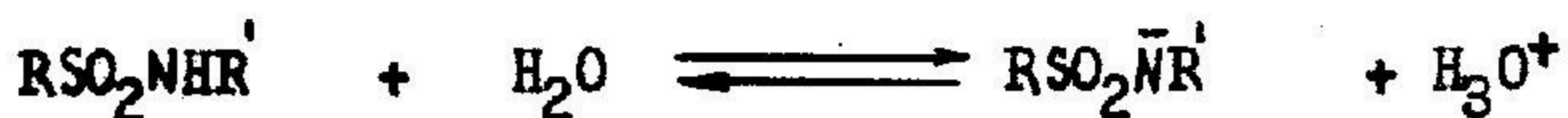
ж Для соединений 12, 13, 14, 15 и 16 рКа в 60% водном диоксиде не равны соответственно 11,22; 10,98; 10,68; 10,02; 8,45.

жж Средние отклонения значений рКа составляют ±0,01-0,03.

жжж Определение рКа проводили по методике, описанной в [6].

этансульфокислот (серия В), бензолсульфонилоксамидов (серия Г), замещенных амидов бензолсульфогидразидов щавелевой кислоты (серия Д) и N-ариламинов бензолсульфокислоты (серия Е).

Процесс кислотной ионизации указанных групп веществ протекает согласно общей схеме:



Из данных табл. I видно, что константы ионизации сульфамидов зависят от природы радикалов, связанных с сульфонильной и амидной группами. Так замена ароматического радикала в сериях Г, Д, Е на алкильный (серии А, Б, В) приводит к уменьшению кислотности соединений ($\Delta pK_a = 0,61 - 0,70$ ед.).

Более существенно кислотность сульфамидов меняется при замене радикалов при амидном азоте. При переходе от арил-амидов этан-(бензол)-сульфокилот (серии В, Е) к этан-(бензол)-сульфонилоксиамидам (серии А, Г) примерно в 2 раза усиливается кислотность последних по сравнению с первыми. Замена же водорода в сульфамидной группе на оксамидную (серия Б, Д) приводит к уменьшению кислотности соединений почти вдвое. Такое увеличение численных значений констант ионизации обусловлено, по-видимому, значительным увеличением электронной плотности на азоте сульфамидной группы за счет второго соседнего азота.

pK_a изученных соединений в 50% водном метаноле почти на единицу меньше константы ионизации этих веществ в 60% водном диоксане, что может быть объяснено различными диэлектрическими постоянными этих растворителей [8].

Найденные значения pK_a в 50% водном метаноле для серий А, Б, Г и Д позволили обосновать выбор индикаторов для кинетических исследований взаимодействия арен-(алкан-)сульфамидов и арен-(алкан-)сульфогидразидов с эфирами

ОКСАМИНОВЫХ КИСЛОТ.

В случае проведения кинетических исследований реакции ацилирования натриевых солей алкан- и арен-сульфамидов эфирами оксаминоновых кислот в качестве индикатора для определения процентного содержания продуктов реакции может быть использован метиловый красный, а в случае ацилирования натриевых солей алкан- и арен-сульфогидразидов названными эфирами могут с равным успехом применяться феноловый красный, бромтимоловый синий, крезоловый красный и фенилфталеин.

С целью изучения количественного влияния заместителей на отщепление протона в сульфамидных и сульфогидразидных группах были рассчитаны реакционные константы для серий (А-Е, табл. 2).

Таблица 2

Параметры корреляции зависимости рKa соединений от σ -констант Гаммета

Серия и № соединений, рKa которых взяты для составления уравнения	Корреляционное уравнение	№ уравнения	r^{**}	S
I	2	3	4	5
А (I-4)	$pK_a = (4,62 \pm 0,01) - (0,581 \pm 0,006) \cdot \sigma$	1	0,999	0,012
Б (5-II)	$pK_a = (8,13 \pm 0,01) - (0,429 \pm 0,021) \cdot \sigma$	2	0,994	0,018
В (I2-I6)	$pK_a = (9,85 \pm 0,08) - (2,794 \pm 0,095) \cdot \sigma$	3	0,998	0,018
В ^ж (I2-I6)	$pK_a = 10,57 \pm 0,03 - (2,656 \pm 0,107) \cdot \sigma$	4	0,998	0,138

I	2	3	4	5
Г (17-20)	$pK_a = (8,96 \pm 0,01) - (0,522 \pm 0,014) \cdot \sigma$	5	0,999	0,029
Д (21-25)	$pK_a = (7,53 \pm 0,01) - (0,420 \pm 0,032) \cdot \sigma$	6	0,992	0,027
Е (26-30)	$pK_a = (9,15 \pm 0,03) - (2,719 \pm 0,105) \cdot \sigma$	7	0,998	0,135

ж Уравнение (4) рассчитано на основе данных pK_a в 60% водном диоксане.

жж Значения реакционных констант (ρ), коэффициента корреляции (r) и стандартного отклонения (S) были рассчитаны методом наименьших квадратов [9] на ЭВМ "Наири-2".

Приведенные в табл. 2 значения ρ наглядно характеризуют чувствительность реакционных серий к отщеплению протона под влиянием заместителей в амидной части молекулы. Величины ρ для серий Б и Д равные 0,429 и 0,420 соответственно показывают, что изученные серии малочувствительны к структурным изменениям, что является следствием значительной удаленности заместителей от реакционного центра. Приближение этих заместителей к сульфамидной группе увеличивает чувствительность к структурным изменениям в молекуле (ρ в сериях $B > A > Б; E > Г > Д$).

Значения ρ изученных серий дают возможность " ρ ρ " методом [10] рассчитать электронную проводимость оксамидной ($NHCOCONH$) и NH -групп. В табл. 3 приводятся значения констант проводимости электронных влияний (ξ) названных

групп, вычисленных на двух примерах отношения реакционных констант различных серий.

Таблица 3

Электронная проводимость NHCOSONH и NH групп

Группа	Отношение значений ρ реакционных серий	λ
NHCOSONH	Б/В	0,15
	Д/Е	0,16
NH	Б/А	0,74
	Д/Г	0,80

По данным [3,6] λ NHCOSONH составляет 0,19; λ NH 0,73 (0,81).

Л и т е р а т у р а

1. П.А.Петюнин, В.П.Черных, ЖОрХ, 3, 1832 (1967).
2. П.А.Петюнин, В.П.Черных, И.П.Баный, Реакц.способн.орган. соедин., 7, 162 (1970).
3. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, Укр.хим.ж., 40, 414 (1974).
4. В.П.Черных, В.И.Макурина, В.И.Гридасов, П.А.Петюнин, Реакц.способн.орган.соедин., II, 7 (1974).
5. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, Реакц.способн. орган.соедин., II, 13 (1974).
6. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, Реакц.способн. орган. соедин., 9, 153 (1972).
7. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, ЖОрХ, 10, 2584 (1974).
8. Спр.хим., Изд. "Химия", 4, 418 (1967).
9. Л.М. Батунер, М.Е. Позин. Математические методы в химической технике. Л., изд. "Химия", 1971.
10. В.А. Пальм, Усп. хим., 30, 1069 (1961).