

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УССР
Харьковский государственный фармацевтический институт

УДК 543.257.1:547.46

В.И.Макурина, В.П.Черных, И.С.Грищенко, Е.М.Князь,
С.В.Ставничук

УДК-Укр 76900
КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ АРЕНСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ МЕТАН- И ЭТИЛЕН-
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Зем. в Укр АН УНТЦ, 0402, 26,
N 722 - Укр - 26.

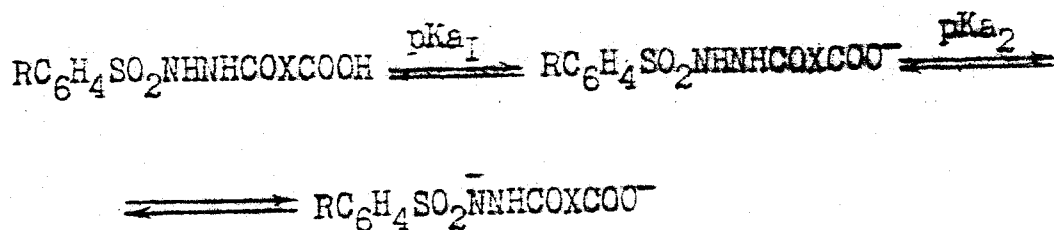
Харьков, 1986

200

В развитие проведенных ранее исследований по изучению кислотно-основных свойств аренсульфогидразидов дикарбоновых кислот [1,2] нами определены константы кислотной ионизации аренсульфогидразидов малоновой, малеиновой и фумаровой кислот.

Величины pK_a найдены методом потенциометрического титрования 0,001 М растворов исследуемых веществ в воде при 25°С с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов. Расчет значений pK_a проводился по уравнению Гендерсона [3].

Из результатов, представленных в табл. I, видно, что ионизация соединений № I-6, 8-13, 15-20 протекает по двум ступеням: pK_{a1} характеризует кислотность карбоксильной группы, pK_{a2} - сульфогидразидного фрагмента молекул. Данный процесс можно представить следующей схемой:



Для кислот № 6, 13, 20, содержащих в бензольном кольце сульфамидную группу определена также pK_{a2} , характеризующая ионизацию SO_2NH_2 -группы.

Более сложной оказалась интерпретация полученных значений pK_a карбоксипроизводных аренсульфогидразидов дикарбоновых кислот (соед. № 7, 14, 21). Наличие в структуре названных соединений двух близких по силе реакционных центров (COOH -групп) позволило определить для них pK_{a1} и pK_{a2} . Ионизация сульфогидразидного фрагмента этих кислот характеризуется величиной pK_{a3} (табл. I).

Из данных табл. I видно, что величины pK_{a1} изученных сое-

динений практически не зависят от электронной природы заместителей в бензольном кольце сульфогидразидов. В то же время природа и структура мостика, разделяющего две карбонильные группы, оказывает влияние на ионизацию карбоксильной группы. Так, pK_{a1} сульфогидразидов малоновой кислоты \sim на 0,2 ед. выше аналогичных величин соответствующих производных малеиновой и фумаровой кислот. Последние обладают более выраженной кислотностью, чем их насыщенные аналоги [2]. Величины pK_{a1} изученных ранее сульфогидразидов янтарной кислоты [2] \sim на 1,4 ед. выше значений pK_{a1} сульфогидразидов этилендикарбоновых кислот (табл. I, соед. 6-20), что очевидно обусловлено электроакцепторным влиянием второй карбонильной группы через сопряженную систему двойных связей. Электронная природа заместителей в бензольном кольце исследуемых соединений оказывает существенное влияние на ионизацию сульфогидразидного фрагмента. Количественная оценка этого влияния дана с помощью уравнения Гаммета. Параметры корреляционной зависимости pK_{a2} от σ -констант Гаммета (σ -константы взяты из [4]) приведены в табл. 2. Реакционные константы уравнений 1-3 близки между собой ($\rho = 1,13; 0,98; 1,04$), что свидетельствует о примерно одинаковой чувствительности реакционного центра к полярным взаимодействиям заместителей в бензольном кольце сульфогидразидов дикарбоновых кислот. Коэффициенты корреляции ($r = 0,995; 0,992; 0,993$) зависимости pK_{a2} от σ -констант Гаммета свидетельствует о высокой степени корреляции между указанными величинами. Использование для корреляционного анализа σ -констант Гаммета подтверждает сделанный ранее вывод [5] о том, что передача эффекта заместителя на реакционный центр в производных аренсульфогидразидов осуществляется в основном по механизму полярного

Таблица I.

Константы ионизации аренсульфогидразидов
малоновой, малеиновой и фумаровой кислот.



№ соединения	Серия	R	X	Константы ионизации в воде		
				pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
1.	A	CH ₃ O	CH ₂	3,60	3,42	
2.		CH ₃		3,55	3,30	
3.		H		3,64	3,21	
4.		Br		3,51	7,91	
5.		NO ₂		3,63	7,23	
6.		SO ₂ NH ₂		3,55	7,42	9,64
7.		COOH		-	-	8,92
8.	B	CH ₃ O	CH=CH цис	3,37	8,36	
9.		CH ₃		3,30	8,28	
10.		H		3,31	8,13	
11.		Br		-	7,77	жж
12.		NO ₂		3,33	7,03	
13.		SO ₂ NH ₂		3,45	7,19	9,66
14.		COOH		-	-	8,00
15.	B	CH ₃ O	CH=CH транс	3,45	8,28	
16.		CH ₃		3,32	8,00	
17.		H		3,30	7,93	
18.		Br		-	7,61	жж
19.		NO ₂		3,38	6,94	
20.		SO ₂ NH ₂		3,25	7,11	9,61
21.		COOH		-	-	8,23

ж Средние отклонения значений pKa не превышают 0,03 ед.

жж Рассчитаны по уравнениям № 2 и 3 (табл. 2).

Таблица 2.

Параметры корреляционной зависимости pK_{a2} от σ -констант Гаммета для аренсульфогидразидов малоновой (серия А), малеиновой (серия Б) и фумаровой (серия В) кислот.

Серия	№ уравнения	Корреляционное уравнение		
А	1	$pK_{a2} = 8,14 \pm 0,02 - (1,13 \pm 0,06)\sigma$	5	0,995
Б	2	$pK_{a2} = 8,07 \pm 0,05 - (1,30 \pm 0,11)\sigma$	4	0,992
В	3	$pK_{a2} = 7,89 \pm 0,04 - (1,22 \pm 0,10)\sigma$	4	0,993

резонанса. Уравнения № 2 и 3 (табл. 2) были применены для нахождения pK_{a2} нерастворимых в воде 4-бромбензолсульфогидразидов этилендикарбоновых кислот (соед. II и I8, табл. I).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Петюшкин П.А., Черных В.П., Макурина В.И. Амиды и гидразиды шавелевой кислоты. XIII. Константы ионизации аренсульфогидразидов шавелевой кислоты и ее замещенных амидов. - Реакц. способн. орг. соед., 1972, т. 9, вып. I, с. 153-168.
2. Исследование кислотности аренсульфогидразидов янтарной кислоты и ее производных / В.И. Макурина, В.П. Черных, А.Н. Бризинская и др. - Харьков, 1983. - 7 с. - Рукопись представлена Харьк. фармач. ин-том. Деп. в НИИТЭХим (г. Черкассы), 1983, № 55 хп - Д 85.
3. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. - М.-Л.: Химия, 1964. - 179 с.
4. Спр. химика. - Л.: Химия, 1965, т. 3, с. 959.
5. Макурина В.И., Черных В.П., Грищенко И.С. Кислотно-основные свойства замещенных амидов и гидразидов аренсульфогидразидов янтарной кислоты и их производных. - Реакц. способн. орг. соед., 1983, т. 20, вып. I, с. 94-99.