

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЛКАН- И АРИЛСУЛЬФОАНИЛИДОВ.

Р.В. Визгерт, Н.Г. Корженевская, Ю.Г. Скрипник, М.П. Стародубцева, Н.П. Бигашева.

Донецкий политехнический институт, Донецк-2, Б. Хмельницкого 34, ДПИ корп. №7.

Донецкий институт физико-органической химии и углеродной химии АН УССР.

Поступило 13 февраля 1976 г.

Спектрофотометрическим методом измерены термодинамические константы кислотной диссоциации  $pK_a^T$ , константы основности анилидов алифатических и ароматических сульфокислот. Установлены корреляционные зависимости между  $pK_a^T$  и константами заместителей ( $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\sigma_o^*$ ) изученных соединений.

Анилиды алифатических и ароматических сульфокислот находят широкое применение для синтеза лекарственных препаратов, красителей, эмульгаторов, пестицидов и пластификаторов. Изучение количественных характеристик этих веществ расширяет возможность их практического применения. С целью исследования зависимости реакционной способности сульфамидов от химического строения нами были изучены константы кислотности  $pK_a^T$  алкансульфоанилидов общей формулы  $AlkSO_2NHC_6H_4X$ , где  $Alk = CH_3-$ ,  $C_2H_5-$ ,  $изо-C_3H_7-$ ,  $цикло-C_6H_{11}-$ ,  $C_6H_5CH_2-$  при  $X = H$ ,

$Alk = C_2H_5-$  при  $X = p-, m-, o-CH_3, p-, m-, o-OCH_3, p-, m-, o-NO_2; p-, o-(NO_2)_2, p-Cl$ , а также  $C_3H_5SO_2NHC_6H_4Cl-p$ .

Измерения  $pK_a^T$  проводились спектрофотометрическим методом при  $25 \pm 0,2^\circ C$ . Результаты представлены в табл. I. Концентрации растворов анилидов составляли  $0,5-1,5 \cdot 10^{-4}$  М и готови-

Таблица I.  
Константы кислотной диссоциации анилидов алифатических и ароматических сульфокислот.

№	Формула соединения	Серия	$pK_a^T$	$\lambda$ , мμк
1.	$CH_3SO_2NHC_6H_5$	А	8.93 0.02	251.6
2.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_5$	А	9.13 0.01	245.4
3.	изо- $C_3H_7SO_2NHC_6H_5$	А	9.40 0.01	246.0
4.	цикло- $C_6H_{11}SO_2NHC_6H_5$	А	9.50 0.01	246.7
5.	$C_6H_5CH_2SO_2NHC_6H_5$	А	8.94 0.01	247.1
6.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ -п	Б	9.41 0.05	245.5
7.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ -м	Б	9.29 0.02	248.0
8.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ -о	В	9.58 0.02	245.4
9.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3$ -п	Б	9.50 0.01	245.6
10.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3$ -м	Б	8.90 0.01	246.3
11.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3$ -о	В	9.66 0.01	248.0
12.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$ -п	Б	7.12 0.02	387,5
13.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$ -м	Б	7.78 0.03	250.0
14.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$ -о	В	7.41 0.02	247.5
15.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4Cl$ -п	Б	8.71 0.01	253.2
16.	$C_3H_5SO_2NHC_6H_4Cl$ -п		8.49 0.01	253.2
17.	$CH_3SO_2NHC_6H_3(NO_2)_2$ -п, -о		4.82 0.01	375.9
18.	$C_6H_5SO_2NHC_6H_5$	Г	8.51 0.02 <sup>а</sup>	243.9
19.	п- $CH_3C_6H_4SO_2NHC_6H_5$	Г	8.87 0.03 <sup>б</sup>	288.0
20.	п- $ClC_6H_4SO_2NHC_6H_5$	Г	8.34 0.04 <sup>в</sup>	250.0
21.	п- $NO_2C_6H_4SO_2NHC_6H_5$	Г	7.68 0.02 <sup>г</sup>	287.5

$\lambda$  - аналитическая длина волны.

Литературные значения  $pK_a$  [3] в воде: а-8.31, б - 8.46, в - 7.98, г - 7.42

лись разбавлением спиртовых растворов  $3 \cdot 10^{-2}$  М соответствующими буферными смесями (6-8 растворов) таким образом, чтобы концентрация спирта не превышала 1%. Использованные буферные растворы готовились на основе буры и соляной кислоты, гидрофосфата натрия и едкого кали, уксусной кислоты и ацетата натрия. Предельно ионизированная форма достигалась в 0.2 М КОН, а полностью неионизированная - в 0.1 М НСІ. В этих условиях алкансульфоанилиды устойчивы в течение длительного времени, так как гидролиз их требует крайне жестких условий /1/.

Измерение оптических плотностей проводили на спектрофотометре СФ-16, а подбор аналитической длины волны на Spexordvis-4V, рН буферных растворов измеряли с помощью потенциометрического метода с применением стеклянного и хлорсеребряного электродов. В качестве нуль-индикатора использовали потенциометр марки ЛПУ-01.

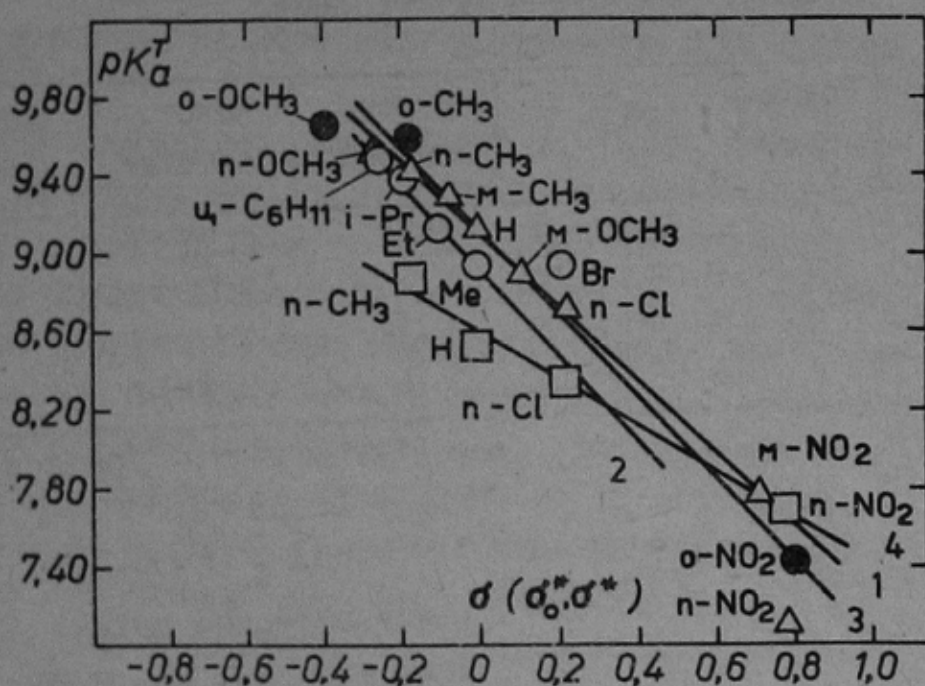


Рис. 1. Корреляция  $pK_a^T$  с 1.-  $\sigma$ , 2.-  $\sigma^*$ , 3.-  $\sigma_o^*$ , 4.-  $\sigma$  константами заместителей.

Коэффициенты активности вычислялись по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\log f_{\pm} = \frac{0.509 \sqrt{\mu}}{1 + 1.6 \sqrt{\mu}}$$

Экспериментальные данные обработаны методом наименьших квадратов с надежностью  $\tau = 0.95$ .

Как видно из рисунка 1, величины констант кислотности алкансульфоанилидов находятся в хорошей зависимости от констант заместителей в аминной и кислотной составляющей:  $\sigma$ ,  $\sigma_o^*$ , и  $\sigma^*$ , соответственно, и описываются корреляционными уравнениями, параметры которых представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Параметры корреляционных уравнений вида  $pK_a^T = pK_a^O + \rho \cdot \sigma(\sigma^*, \sigma_o^*)$ , характеризующих зависимость величин  $pK_a^T$  от строения.

№	Реакц. серия	$pK_a^O$	Конст. заместит.	Конст. реакции	Кoeff. коррел.	Станд. отклон.
1.	A	$8.92 \pm 0.02$	$\sigma^*$	$-2.31 \pm 0.21$	0.992	0.04
2. <sup>ж</sup>	B	$9.06 \pm 0.02$	$\sigma$	$-1.82 \pm 0.07$	0.997	0.05
3.	B	$9.07 \pm 0.09$	$\sigma_o^*$	$-2.00 \pm 0.21$	0.989	0.19
4. <sup>жж</sup>	Г	$8.58 \pm 0.05$	$\sigma$	$-1.20 \pm 0.12$	0.991	0.09

ж-с учетом п-NO<sub>2</sub> уравнение имеет вид:  
 $pK_a^T = (9.09 \pm 0.07) + (-2.15 \pm 0.16) \sigma$ ,  
 $\tau = 0.984$ ,  $S = 0.167$

жж - литературные данные /12/ для концентрационных  $pK$  в воде:  
 $pK_a = (8.48 \pm 0.10) + (-1.20 \pm 0.12) \sigma^o$ ,  
 $\tau = -0.979$ .

Выпадение из корреляционной прямой точки для значения  $pK$  п-нитроанилида этансульфокислоты, по-видимому, обуславливается наличием прямого полярного сопряжения заместителя с реакционным центром /4/, поэтому уравнение 2., (таблица 2)

выведено без учета этой точки. Для бензилсульфоанилида (рис. I) выпадение значения  $pK_a^T$  из корреляции, очевидно, связано с тем, что жирноароматические производные образуют самостоятельную кривую, подобно арилсульфоанилидам (рис. I, табл. 2.) Величины  $pK_a^T$  о-замещенных этансульфоанилидов коррелируются с индукционными константами  $\sigma_o^*$ . Последнее указывает на отсутствие пространственных затруднений, которые можно было бы ожидать, на ионизацию алкансульфоанилидов.

Полученные результаты позволяют высказать представления о наличии, хотя и слабого, влияния заместителей из одной части молекулы на другую через связь S-N, что согласуется с данными по изучению УФ спектров алкансульфоанилидов и литературными данными /5/.

Учитывая важность знания основных свойств алкансульфоанилидов при изучении механизма их кислотного гидролиза, нами была определена область протонирования и сделана попытка оценить влияние строения на константы основности этих соединений.

В литературе представлено определение  $pK_a$  сульфамидов методом ЯМР /5/ и УФ спектроскопии /6, 8, 9/ с применением различных функций кислотности. Было показано /5/, что эти соединения протонируются по азоту и что их основность на 4-6 единиц  $pK_a$  ниже /6/, чем соответствующих амидов карбоновых кислот.

Нами была сделана попытка оценить константы основности с помощью функции кислотности Гаммета ( $H_o$ ). Наблюдаемая линейная зависимость логарифма ионизации  $\lg J$  от  $H_o$  позволила получить некоторые значения  $pK_a$ , вычисленные как отношение параметров  $a/|b|$  в уравнении  $\lg J = a + bH_o$  /10, 11/, (табл. 3.) Нелинейный характер этой зависимости, возрастающая реактивность некоторых сульфоанилидов в растворах концентрированной кислоты или близость спектров ионизированной и неионизированной форм не позволили расширить эту методику на все изучаемые соединения и установить количественную зависимость между константами ионизации и константами заместителей /11/. Однако, результаты, представленные в табл. 3, представляют возможность сделать вывод о том, что сульфокислотная часть оказывает большее влияние на константу основности по сравне-

нию с аминной составляющей, что согласуется с работой /5/.

Таблица 3.

Протонирование алкансульфоанилидов в водных растворах серной кислоты при 25°C.

№	Соединение	$pK_a^T$	Станд. отклонения			r
			$S_a$	$S_b$	$S_y$	
1.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_5$	-9.02	0.67	0.08	0.06	0.996
2.	цикло- $C_6H_{11}SO_2NHC_6H_5$	-7.65	0.09	0.07	0.10	0.970
3.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ -м	-9.08	0.32	0.03	0.04	0.993
4.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3$ -м	-8.55	0.69	0.08	0.08	0.993

r - коэффициент корреляции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ч.Сьютер, Химия органических соединений серы, ч.III, 15, /1951/.
2. А.Альберт, Е.Сергент, Константы ионизации кислот и оснований., М-Л, „Химия“, 55, /1964/.
3. V.Villy, Helv.chim.acta, 39, 46, /1956/.
4. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд-во Ростовского ун-та, 95, /1966/.
5. R.G.Lauglin, J.Am.Chem.Soc., 89, №17, 4268, /1967/.
6. С.А.Bunton, J.Virtanen, K.Heinamuki, Suom.Kem., B 42, 142, /1969/.
7. С.А.Bunton, S.F.Farber, J.G.Milbank, Charmian J O'Connor, T.A.Furney, J.Chem.Soc., Perkin.Trans., II, 12, 1869, /1972/.
8. P.Olavi, J.Virtanen, M.Maikkura, Tetrahedron Lett., N° 47 4855, /1968/.
9. Е.Ю.Беляев, Л.И.Котляр, Реакц. спос. орг. соед., 10 (I), 269, /1973/.

10. K. Lames, Mc K. A. Clelland, J. Am. Chem. Soc., 89, №11, 2686, /1967/.
11. И.Я. Берштейн, Ю.Л. Каминский, Спектрофотометрический анализ в органической химии, „Химия“, Л., 149, /1975/
12. Н.П. Лушина, А.Г. Громаковская, Реакц. спос. орг. соед., 10 (4), 1098, /1973/.