

УДК 620.193

СООБЩЕНИЕ II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ АРЕНПОЛИСУЛЬФОКИСЛОТ БЕНЗОЛА

© Л.С. Ширяева, О.М. Ширяев

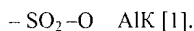
Shiryayeva L.S., Shiryayev O.M. Report II. Physical and chemical methods of analysing biological objects. A spectrophotometrical investigation of benzene arenpolysulphur acid phenyl esters hydrolytic reactions. The article contains a thorough analysis of the issue.

Алкиловые эфиры аренполисульфокислот бензола проявили хорошие алкилирующие свойства в синтезе таких соединений как пирамидон и ряд анальгина [1]. Особый интерес представляют эти эфиры в синтезе четвертичных оснований, которые нашли применение не только при исследовании кинетики образования четвертичных оснований весовым методом в реакции с 2-метилбензтиозолом, но и в виде аммонийных солей – в качестве препарата для несминаемости хлопчатобумажных и льняных тканей [2].

Необходимо отметить, что применяемые в настоящее время алкилирующие соединения очень ядовиты и бластомогенны [3]. Менее ядовит метилбензолсульфонат, но у него полезно используется только одна метильная группа.

Алкиловые эфиры ароматических полисульфокислот бензола и нафталина отличаются от соответствующих эфиров моносulфокислот бензола наличием нескольких реакционных центров в ароматическом кольце, что, при прочих равных условиях, позволяет сохранить расход алкилирующего агента в 2–3 раза. В отличие от диметилсульфата, который используется в настоящее время в практике алкилирования, исследуемые эфиры экологически намного менее токсичны и безопасны [4].

Механизм гидролиза алкиловых эфиров полисульфокислот бензола и нафталина в исследуемых условиях:



Для арилирования NH_2 и OH -групп в синтезе промежуточных соединений при получении лекарственных, душистых и поверхностно-активных веществ, гербицидов и красителей используются фениловые эфиры бензолмоносulфокислот. Эти эфиры гидролизуются в щелочных средах. На наш взгляд, фениловые эфиры аренполисульфокислот бензола и нафталина также предпочтительнее для арилирования, так как вносятся одной кислотной составляющей.

В этом аспекте представляет интерес провести исследования по изучению реакционной способности и взаимного влияния одной сульфозфирной группы через ароматическое кольцо на реакционный центр спиртовой составляющей сульфозфирной группы, другой –

в ариловых эфирах аренполисульфокислот бензола при 14 и 30 °С.

Исследование механизмов этих реакций не ограничивается практической стороной вопроса, оно занимает важное место в общей теории сольволитических процессов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные показывают, что скорость щелочного гидролиза аренсульфоната бензола ($K''_{50} \cdot 10^{-3} = 0,374$) в 240 раз ниже, чем у дифенилдисульфоната бензола-1,4 и в 88 раз ниже, чем у дифенилдисульфоната бензола-1,4. У дифенилдисульфоната бензола-1,3 последняя по своему значению ($K''_{50} \cdot 10^{-2} = 0,323$) близка к константе скорости паратозиата ($K''_{50} \cdot 10^{-2} = 2,94$), имеющего нитрогруппу в мета-положении к спиртовой составляющей. Определение констант скоростей щелочного гидролиза у дифенилдисульфоната бензола при 50 °С в интервале концентраций щелочи от 0,01–0,2 Н раствора протекает жестко и только для второй сульфозфирной группы.

Водный гидролиз дифениловых эфиров бензолдисульфокислот-1,3 и 1,4 в отличие от алкиловых эфиров указанных кислот оказался затруднен в связи с их плохой растворимостью в воде [5]. Поэтому изучалась кинетика щелочного гидролиза спиртовых растворов (8 % по массе), но реакции были настолько быстротечны, что полуавтоматическая спектрофотометрическая аппаратура СФ-26, самая чувствительная на настоящий период, не улавливала происходящие процессы.

Спектры поглощения различных соединений производят как с помощью полуавтоматических приборов, например СФ-4А, так и автоматических спектрометров (рис. 1).

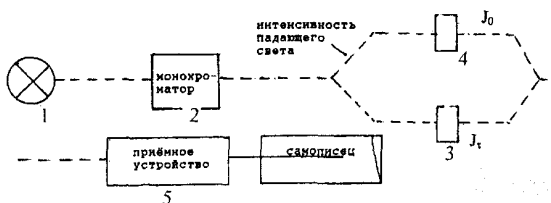


Рис. 1. Схема устройства автоматического спектрометра

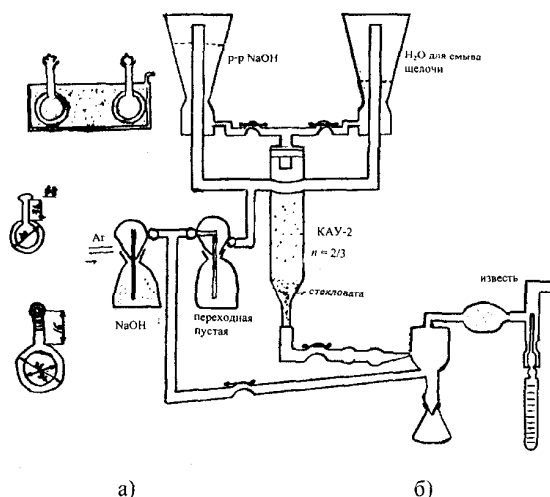


Рис. 2. а) Термостатированные кварцевые кюветы, термостатированные простые колбочки, изготовленные в институте химической физики АН, г. Москвы для специальной каретки к прибору СФ-4А. б) Прибор для очистки и разбавления щелочи. Изготовлен по методу А. Альберт и Сергент

При прохождении света (электромагнитных колебаний определенной длины) через анализируемый раствор происходит их поглощение, где: J_0 – интенсивность света, падающего на растворитель или пустую кювету, J_t – интенсивность света после прохождения его через анализируемый раствор. Вследствие поглощения света $J_t < J_0$. $J_t/J_0 = T$, где T – величина, которая характеризует пропускание света. Основной закон светопоглощения – закон Бургера – Ламберта – Бера: $\lg(J_t/J_0) = D$, где D – оптическая плотность, ослабление света при прохождении через анализируемый раствор. Величина D прямо пропорциональна молярной концентрации вещества – C , моль/л. [$D \sim C$], толщине поглощающего слоя в измерительной кювете ℓ ($\ell \Rightarrow 1$ см) и ϵ – молярному коэффициенту поглощения: $D = \epsilon \ell C$.

Каждое индивидуальное вещество имеет свой спектр поглощения. Графическая зависимость D или ϵ от λ составляет спектр поглощения соединения. Это качественная и количественная характеристики соединения. На рис. 26 представлены приборы и условия приготовления щелочи, свободной от карбонатов.

На рис. 3 – принципиальная схема приставки к самописцу ЛР и фотоэлектронный умножитель ФЭУ к прибору СФ-4А. В табл. 1 и 2 приведены методы математической обработки результатов эксперимента.

Обобщая полученные результаты экспериментальных данных фениловых эфиров аренополисульфокислот бензола, можно сделать вывод о том, что при 30 °С реакции гидролиза являются последовательными, протекающими одна за другой. Такие реакции будут протекать как реакции псевдопервого порядка.

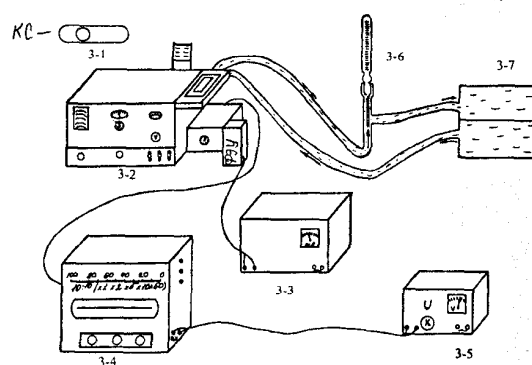


Рис. 3. Принципиальная схема приставки к самописцу ЛР и фотоэлектронный умножитель ФЭУ к прибору СФ-4А. Прибор для очистки и разбавления щелочи изготовлен по методу А. Альберт (Альберт А., Сергент Е. Физические методы в химии гетероциклических соединений. М. – Л.: Химия, 1966. С. 15). 3-1. Компенсационный самописец. Патрон осушки. У патрона осушки снимается головка и заменяется кустарным ФЭУ. Головка вставлена в прибор, без отключения шлангов, соединяющих все системы прибора. 3-2. Прибор СФ-4А с ФЭУ. При использовании ФЭУ весь прибор СФ-4А работает как монохроматор. ФЭУ обязательно должен быть отцентрирован (его вход с выходом монохроматора). 3-3. Стабилизатор, соединенный с ФЭУ. Напряжение на выходе 400 В, но может дать до 1500 В, ток 200 мА, в сети напряжение 220 В. 3-4. Самописец. Напряжение на входе 0,5–0,1 мВ. Напряжение на клеммах 0,2 или 0,5 мВ (5, 2 и 1 мВ). Лучше первые, так как включение зависит от анодного сопротивления (чтобы анодный ток не был слишком большим). Бумага для самописца была ЭПП-0,9. 3-5. Стабилизатор (U), соединенный с самописцем. Для всех потребителей этой установки напряжение 220 В, напряжение на вольтметре 250 В. Изготовлен в Чехословакии. 3-6. Термометр. 3-7. Термостат

Таблица 1

Скорость записи быстротечущих реакций при определении приращивания оптической плотности – ΔD

Скорость записи	Измерение одного деления	τ , с
10 мм/мин.	1 деление	60
20 мм/мин.	на бумаге ЭПП-0,9	30
120 мм/ч, если измерение идет с интервалом 5 мин.		300
5 мм/мин.		120
40 мм/мин.		15

Опыт показал, что кинетика такой последовательной реакции хорошо согласуется с кинетикой уравнения реакции I порядка, если пренебречь течением реакции в некоторый начальный период. Одна из причин состоит в том, что реакция образования конечных продуктов идет быстрее реакции образования промежуточных соединений.

Таблица 2

Определение ΔD щелочного гидролиза дифенилового эфира о-нитробензолдисульфатокислоты-1,3
($H_{NaOH} = 0,0101 + 0,11$ мл спиртового раствора, $J_0 = 275$, $t = 30^\circ C$)

τ	y_i	$T = \frac{y_i}{y_0}$	$D_\tau = \frac{1}{T}$	$D_\tau = \lg \frac{J}{T}$	$D_\infty - D_i$	$\frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_t}$	$\lg \frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_t}$
0	99,5	0,365	2,74	0,438	0,0515211		
60	94,5	0,346	2,89	0,461	0,0285211	1,806	0,256819
120	91,5	0,335	2,985	0,475	0,0145211	3,548	0,549986
180	89,5	0,328	3,049	0,484	0,0055211	19,331673	0,96996
240	89	0,326	3,068	0,487	0,0025211	20,43596	1,310395
300	86,5	0,317	3,155	0,499	0,0094789	5,4353458	0,735227
360	87	0,319	3,135	0,496	0,0064789	7,9521369	0,900484
420	86,5	0,317	3,155	0,499	0,0094789	5,4353458	0,735227
480	86,5	0,317	3,155	0,499	0,0094789	5,4353458	0,735227
540	87	0,319	3,135	0,496	0,0064789	7,9521369	0,900484
600	88	0,322	3,106	0,499	0,0024789	20,783855	1,317726
660	89	0,326	3,068	0,499	0,0025211	20,43596	1,310395
720	90	0,33	3,03	0,482	0,0075211	6,850208	0,835704
780	90,5	0,332	3,012	0,476	0,0105211	4,8969309	0,689924
840	91	0,333	3,003	0,477	0,0115211	4,4718907	0,650491
900	92,5	0,339	2,95	0,47	0,0195621	2,6392518	0,42148
960	94	0,344	2,907	0,463	0,0265211	1,9426456	0,288393
1020	95	0,348	2,874	0,458	0,0315211	1,6344956	0,213384
1080	95,5	0,35	2,857	0,456	0,0335211	1,5369752	0,186667
1140	97	0,355	2,817	0,45	0,0395211	1,3036352	0,115156
1200	98	0,359	2,789	0,445	0,0445211	1,1572288	0,063419
1260	99	0,353	2,755	0,44	0,0495211	1,0403868	0,017195
1320	99,5	0,365	2,74	0,438	0,0515211	1	0
1380	100,5	0,368	2,717	0,434	0,0555211	0,9279553	-0,032479
1440	102	0,374	2,674	0,427	0,0625211	0,8240593	-0,084041
1500	103	0,377	2,653	0,424	0,0655211	0,7863283	-0,104396
1560	104	0,381	2,625	0,419	0,0705211	0,730577	-0,136334
1620	105,6	0,385	2,597	0,415	0,0745211	0,6913625	-0,160294
1680	105,5	0,387	2,584	0,412	0,0775211	0,6646074	-0,177435
1740	107	0,392	2,551	0,407	0,0825211	0,6243385	-0,20458
1800	108	0,396	2,525	0,402	0,0875211	0,5886706	-0,230128
1860	109	0,399	2,506	0,399	0,0905211	0,5691612	-0,244765
1920	109,5	0,401	2,494	0,397	0,0925211	0,5568578	-0,254256
1980	110,5	0,405	2,469	0,393	0,0965211	0,5337806	-0,272637
	111,5	0,408	2,451	0,389	0,1005211	0,5125401	-0,290272
	112,5	0,412	2,427	0,385	0,1045211	0,4929253	-0,307219

Таблица 3

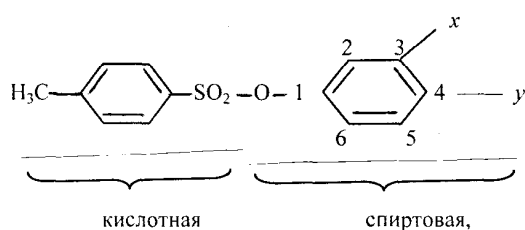
τ_1	D_{t1}	$x_1 = D_{t1} - D_0$	x_1^2	$2x_1^2$	τ_2	D_{t2}	$x_2 = D_{t2} - D_0$	$2x_1 - x_2$	$\frac{x_1^2}{2x_1 - x_2}$
60	0,461	0,023	0,000529	0,046	120	0,475	0,037	0,009	0,058777
120	0,475	0,037	0,001369	0,074	240	0,487	0,049	0,025	0,05476
180	0,484	0,046	0,002116	0,092	360	0,496	0,058	0,034	0,062235
240	0,487	0,049	0,002401	0,098	480	0,499	0,061	0,037	0,0648918
300	0,499	0,061	0,003721	0,122	600	0,492	0,054	0,068	0,054728
360	0,496	0,058	0,003364	0,116	720	0,482	0,044	0,072	0,046722
420	0,499	0,061	0,003721	0,122	840	0,478	0,04	0,082	0,045378
480	0,499	0,061	0,003721	0,122	960	0,463	0,025	0,097	0,03838
540	0,496	0,058	0,003364	0,116	1080	0,456	0,018	0,098	0,034326
600	0,492	0,054	0,002916	0,108	1200	0,445	0,007	0,101	0,0288742
660	0,487	0,049	0,002401	0,098	1320	0,438	0	0,098	0,0245

Продолжение таблицы 3

720	0,482	0,044	0,001936	0,088	1440	0,427	-0,01	0,099	0,019555
780	0,479	0,041	0,001681	0,082	1560	0,419	-0,019	0,101	0,0166433
840	0,478	0,04	0,0016	0,08	1680	0,412	-0,026	0,106	4
900	0,47	0,032	0,00102	0,064	1800	0,402	-0,036	0,1	0,0102
960	0,463	0,025	0,000625	0,05	1920	0,397	-0,041	0,91	0,0068681
1020	0,458	0,02	0,0004	0,04	2040	0,389	-0,049	0,89	0,0044943

$\Delta D = 0,06$, $D_0 = 0,438$, J_0 и J_t соответственно величина падающего и выходящего светового потока (в мм). $J_0 = 275$.

У дифенилдисульфоната бензола-1,3 бимолекулярная константа скорости K по своему значению ($K'_{50} \cdot 10^3 = 3,23$) близка к константе скорости паранитрофинилтозилата ($K''_{50} \cdot 10^3 = 2,94$) структуры:



где x, y – ориентанты I или II рода.

Соединение имеет нитрогруппу в пароположении к спиртовой составляющей [6]. Кроме того, у дифенилдисульфонатов бензола – т. е. у циклофениловых эфиров аренполисульфокислот в отличие от фениловых эфиров тозилатов несколько реакционных центров.

Определение констант скоростей щелочного гидролиза у дифенилдисульфанатов бензола -1,3 и -1,4 и концентраций щелочи при 50 °C протекает жестко и только для второй сульфозфирной группы.

Например, при 50 °C концентрации щелочи 0,01128 N эти значения составляют:

$K'_{50} = 3,62 \cdot 10^{-4}$; $K''_{50} = 3,21 \cdot 10^{-2}$ – изомер 1,3.
 $K'_{50} = 1,046 \cdot 10^{-3}$; $K''_{50} = 9,27 \cdot 10^{-2}$ – изомер 1,4.

На рис. 4 показан характер кривых и условия гидролиза эфиров, имеющих 2 реакционных центра при 30 °C.

Нуклеофильное притяжение между гидроксогруппой и атомом углерода алкиловых эфиров пара- и мета-бензолдисульфокислот сравнительно невелико, поэтому $\lg(pZ)$ для исследуемых эфиров приобретают большие значения от 12,5 до 15, E – до 83,5 кДж.

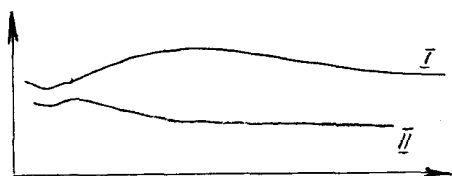
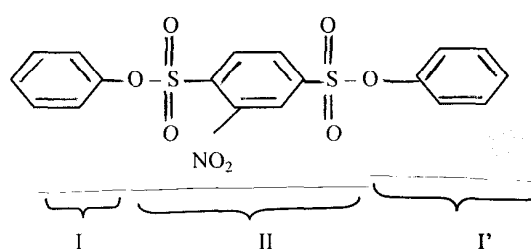


Рис. 4 Характер кривых и условия гидролиза дифениловых эфиров, имеющих 2 реакционных центра. I – дифениловый эфир бензол дисульфокислоты-1,3; II – дифениловый эфир бензол дисульфокислоты-1,4; $t = 30$ °C, $j_0 = 276$; 0,4 мл спиртового раствора эфира на 5 мл NaOH, $N_{NaOH} = 0,01128$. Запись 10 мм/мин.

На рис. 5 представлен набор кривых щелочного гидролиза орто-нитро-бензолдисульфоната-1,3 при 14 °C; прибор МРС-50 фирмы Шимадзу.

Синтез эфира структуры:



I и I' – спиртовые составляющие,
 II – кислотная составляющая.

В 3-горлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой поместили 11 г (0,04 моль) орто-нитробензолдисульфохлорида, 7,52 (0,03 моль) свежеприготовленного фенола в 20 мл ацетона. Смесь охладил до 0 °C. К охлажденному раствору прилили 0,08 моль едкого натра в виде 25 % раствора. Реакцию после прибавления щелочи продолжили еще 2 часа при температуре 5–10 °C. Среда должна быть слабощелочной на фенолфталин.

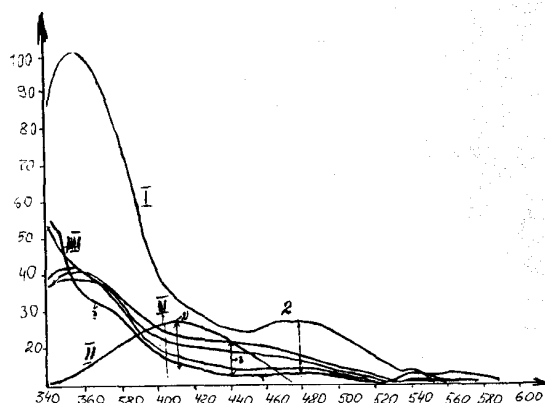


Рис. 5 I – спектр поглощения дифенилового эфира о-нитробензол-дисульфоната -1,3, 0,0202 N NaOH; 0,12 мл спиртового раствора, $t = 14$ °C. Определены ϵ – молярные коэффициенты экстинкции. II – спектр поглощения о-нитробензолдисульфокислоты-1,3 (после щелочного гидролиза в запаянной ампуле при 100 °C и в условиях опыта совпадают, $\lambda_{max} = 414$ нм (0,19). III – набор кривых щелочного гидролиза о-нитробензолдисульфоната-1,3. Условия: 0,04 мл спиртового раствора эфира на 5 мл щелочи 0,0202 N раствора

К реакционной смеси добавили 80–100 мл воды с льдом для осаждения эфира. Дифениловый эфир орто-нитробензолдисульфата-1,3 отфильтровали, промывали на фильтре до нейтральной реакции водой и сушили в вакуумном эксикаторе. Выход 14,78 г, т. е. – 98 %.

В аналогичных условиях получили дифениловый эфир бензолдисульфата-1,4, выход 98 %, и дифениловый эфир бензолдисульфата-1,3, выход – 98 %.

На кривых выбирали значение оптической плотности $\Delta D = D' - D_0$, оно должно быть максимальным. Одновременно устанавливалась рабочая длина волны $\lambda_{\max}$, нм для ΔD (на рис. 3–3). По данным T щелочного раствора эфира находили D_0 , D_t , D_∞ , ΔD , где соответственно: оптические плотности щелочных растворов в момент начала реакции (3–1), в момент времени t (3–2) и после завершения реакции (3–3), а также приращение оптической плотности ΔD (рис. 3-3, табл. 2). Затем определяли константы псевдопорядка K' , c^{-1} . Путем деления $K'(c^{-1})$ на концентрацию щелочи получены бимолекулярные константы – K'' ($л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$) щелочного гидролиза. Опыты показали, что ошибка определения констант скорости в растворах одной концентрации щелочи, при доверительной вероятности 0,95 составляет 1,5–2 %, в сериях от 3 до 6,6 %.

При 30 °C в интервале исследуемых концентраций щелочи (рис. 4, 5, табл. 2) у дифенилдисульфатов бензола-1,3 установлено наличие 2-х реакционных центров и 2-х скоростей реакций щелочного гидролиза, последовательно протекающих одна за другой. Обнаружено влияние скорости гидролиза одной сульфозфирной группы кислотной составляющей на активный центр, спиртовой составляющей второй сульфозфирной группы и участок кривой, характеризующий положение 2-х скоростей (табл. 2, рис. 4).

Например: $K'_{30}(1,3) = 6,44 \cdot 10^{-6} c^{-1}$, $K''_{30}(1,3) = 3,54 \cdot 10^{-5} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$, $K'_{30}(1,4) = 3,54 \cdot 10^{-5} c^{-1}$, $K''_{30}(1,4) = 3,1 \cdot 10^{-4} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$.

При определении скорости щелочного гидролиза орто-нитробензолдисульфата-1,3 при температуре 14 °C (рис. 5, табл. 2) установлено, что при увеличении полярности среды скорость реакции замедляется. В результате гидролиза образуется ортонитробензолсульфокислота-1,3; продукт глубоко окрашен. При $\lambda_{\max} = 450$ нм определен максимум оптической плотности, ($\Delta D = D' - D_0$). При концентрации эфира $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0,12 мл спиртового раствора на 5 мл щелочи. $N = 0,0202$). Получены данные: 356 (0,96); 492 (0,19); Прибор МРС-50L, фирмы Шимадзу. Так как при 356 нм оптическая плотность $D = 0,96$, использовались экспериментальные данные: 0,04 мл спиртового раствора эфира в 5 мл 0,0202 N раствора щелочи.

Константы псевдо- K' и бимолекулярная K'' скорости при 14 °C для орто-нитробензолдисульфата-1,3 при 50 °C составляют соответственно $K'(1,3) = 2,17 \cdot 10^{-3} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$, $K''(1,3) = 1,1 \cdot 10^{-1} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$. По абсолютному значению константы скорости больше, чем константа скорости фенилового эфира тозилата, имеющего в ортоположении к спиртовой составляющей ион F (при 50 °C и концентрации щелочи 0,0717 N. $K' = 8,6 \cdot 10^{-4}$, $K'' = 1,2 \cdot 10^{-1} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$), приближаясь при этом константы скорости фенилового эфира тозилата, имеющего ион F в параположении к спиртовой составляющей $K''_{50} = 1,30 \cdot 10^{-1} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$.

Таковы практические результаты исследования взаимного влияния одной сульфозфирной группы через ароматическое кольцо на спиртовые составляющие – фенильные радикалы, вносимые одной кислотной составляющей.

По влиянию на скорость гидролиза спиртовых составляющих (фенильных групп) можно сделать вывод о том, что гидролиз в пара положении протекает в 2,7–3 раза быстрее, чем в мета положении. Энергия активации – E и предэкспоненциальный фактор – $\lg pZ$ щелочного гидролиза $E = 54,8$ Кдж/моль, $\lg pZ^* = 78$ для дифенилдисульфата бензола 1,3 $E = 71,1$ и $\lg pZ = 10,0$ для дифенилдисульфата бензола 1,4.

Сопоставление величин энергии активации и вероятностного фактора исследуемых эфиров с этилбензолсульфонатом – $E = 79,8$ Кдж/моль, $\lg pZ^{**} = 9,65$ и фенилбензолсульфонатами – $E = 74,8$, $\lg pZ = 9,66$ в щелочном воднодиоксановом растворе показывает заметное различие в энергии активации [7].

Величина энтропии активации ΔS^{***} имеют высокие отрицательные значения для исследуемых эфиров – $\Delta S = -46,7$ Кдж/моль для эфира – 1,3, и $-54,9$ для эфира 1,4, приближаясь к энтропии активации ΔS этилбензолсульфоната ($\Delta S = -44,3$), и отличается от соответствующей величины этилового эфира бензойной кислоты $\Delta S^\# = 104,9$ [8].

E^* – энергия активации находилась из уравнения Аррениуса:

$$E_{(T_2 - T_1)} = (4,575 T_1 T_2) / (T_2 - T_1) \lg K_2 / K_1,$$

$\lg pZ^{**}$ – логарифмированием уравнения Аррениуса.

По уравнению для константы скорости в растворах согласно переходному состоянию:

$$\Delta S^\# = 49,19 + 4,575 \lg K/T + E/T.$$

Таким образом, замена спиртовых составляющих, влияние при этом полярных пространственных заместителей и их количества приводит к тому, что центром реакции щелочного гидролиза исследуемых эфиров становятся атомы серы сульфозфирных групп. Атака нуклеофильного реагента OH⁻ на атом углерода фенильного радикала затруднена возможностью этого радикала восполнить недостаток электронной плотности за счет эффекта сопряжения с неподеленными парами атома кислорода. Напротив, фенильный остаток кислоты и фенильные радикалы спиртовых составляющих через эфирные атомы кислорода уменьшают электронную плотность на атомах серы и увеличивают нуклеофильное взаимодействие с OH⁻-ионом. В связи с этим, реакция щелочного гидролиза 1,3- и 1,4-дифенилдисульфатного бензола, а также дифениловых эфиров аренполисульфокислот, которые содержат ориентанты I и II рода, в различных положениях кислотной составляющей, осуществляется в результате атаки нуклеофильного реагента OH⁻ не на спиртовые радикалы, а на атомы серы. Гидролиз значительно затруднен в результате атаки иона OH⁻ на атом серы SO₂ – OAr сульфогруппы кислотной составляющей как у I, так и у II сульфозфирной группы фениловых эфиров бензолдисульфатокислот-1,4 и -1,3. При введении нитрогруппы в о-положении к атому серы обоих сульфозфирных групп кислотной составляющей у орто-

нитробензолсульфоната-1,3 и бимолекулярная константа $K''_{30} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ близка по своему значению к константе скорости паратозилата, который имеет ион F в пареположении спиртовой составляющей и составляет $K''_{50} = 1,38 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Наблюдаемые различия являются подтверждением различных механизмов гидролиза.

Исследование кинетики гидролиза алкиловых эфиров аренполисульфокислот, а также смешанных алкиловых эфиров этих кислот в 50–70 °С спирто-водных и водно-диоксановых средах показал, что гидролиз и алколиз этих эфиров протекает по алкилсислородной связи – SO_2Alk .

Нуклеофильное притяжение между ОН-группой и атомом углерода алкиловых эфиров пара- и мета-бензолдисульфокислот сравнительно невелико, поэтому $\lg pZ$ и E для исследуемых эфиров приобретают большие значения: $\lg pZ$ от 12,5 до 15 и E от 83,0 до 100,3 кДж/моль, по сравнению с дифениловыми эфирами дисульфокислот бензола $\lg pZ$ от 3,6 до 7 и E от 55 до 71 кДж/моль.

Наоборот, энтропия активации у алкиловых эфиров пара- и мета-бензолдисульфокислот менее отрицательна: от –22 до –28 кДж/моль соответствующей величины для фениловых эфиров бензолдисульфокислот-1,3 и –1,4. Это также указывает на различную напряженность структуры в переходном состоянии.

Такое различие в энтропии активации также обусловлено различием в распределении электронной плотности при образовании переходных структур. У полифенилсульфонатов бензола и нафталина, по сравнению с алкилсульфонатами бензола, переходное состояние характеризуется высокой упорядоченностью, имеет жесткую структуру.

Присутствие щелочи уменьшает электрофильность атома серы сульфогруппы и увеличивает полярность связи $-\text{SO}_2\text{OAr}$, подлежащей гидролизу.

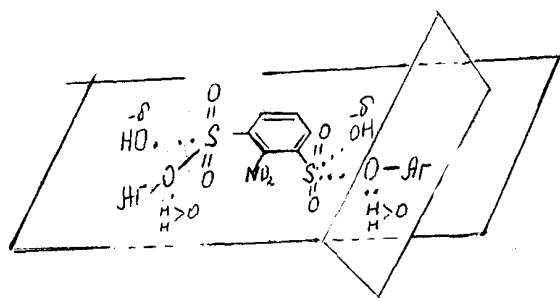


Рис. 6. Нуклеофильная атака ОН-иона на атом серы сульфогруппы затруднена

Идет гидролиз – $S - O$ -спиртовой составляющей, поэтому конечными продуктами щелочного гидролиза будут фенолят натрия и орто-нитробензолдисульфокислота, ее натриевая соль.

Процесс протекает по бимолекулярному синхронному механизму – т. е. происходит ацил-кислородное расщепление связи $\text{SO}_2 - \text{OAr}$ и реакция протекает через переходное состояние и характеризуется тем, что разрыв и образование связей идет синхронно, свободные ионы не появляются ни на одной из стадий реакции. Следовательно, не требуется расходовать энергию на увеличение связи. Присутствие щелочи вносит существенный вклад в снижение энергии активации и предэкспоненциального фактора. Экспериментально полученные параметры соответствуют параметрам для механизмов синхронных реакций. Параметры значительно ниже, чем для реакций, протекающих по SN -механизму.

ВЫВОДЫ

1. Приведена методика исследования кинетики щелочного гидролиза дифенилсульфонатов бензола-1,3 и -1,4 на приборе СФ-4А, снабженном ФЭУ и самописцем ЛР при 30 °С.
2. При 14 °С для бис-о-нитродифенилсульфоната бензола-1,3 требуются дополнительные исследования.
3. Метод апробирован, и получены результаты реакции гидролиза циклополиалкиловых и циклополифениловых эфиров аренполисульфокислот бензола и нафталина, а также смешанных алкиловых эфиров заданного строения соответственно в щелочной и спирто-водных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ширяева Л.С., Ширяев М.М., Широков В.Г. Способ получения 1-фенил-2,3-диметил-пиразолона-5. А.с. № 762387, в Государственном реестре изобретений СССР от 16.05.1980 г.
2. Ширяев М.М., Ширяева Л.С. Получение четвертичной аммонийной соли в качестве препарата для отделки хлопчатобумажных льяных тканей. А.с. № 1063044 от 22.09.1983 г.
3. Ширяев М.М., Королев А.И. Промышленные алкилирующие агенты и их воздействия на окружающую среду // Спектральные методы контроля объектов окружающей среды: Тез. докл. Тамбов, 1980.
4. Ширяев М.М., Королев А.И. Исследование мутагенных свойств алкиловых эфиров аренполисульфокислот // Там же.
5. Ширяева Л.С., Ширяев М.М. Исследование кинетики щелочного гидролиза дифениловых эфиров-1,3 и 1,4-дисульфокислот бензола. Деп. в ВИНТИ. 1991. № 1120.
6. Маремья В.М., Пальм В.А. // Реакционная способность органических соединений. 1964. Т. 1. Вып. 2. С. 85.
7. Визерт Р.В. // Успехи химии. 1963. Т. 32. С. 3.

Поступила в редакцию 5 ноября 2004 г.