

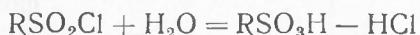
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. Г. ЛИНЕЦКАЯ и Н. В. САПОЖНИКОВА

**КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОХЛОРИДОВ
АРОМАТИЧЕСКОГО И ЖИРНОГО РЯДА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 VII 1952)

Кинетика гидролиза отдельных сульфохлоридов изучалась рядом авторов (1-3). В настоящей работе сопоставляются кинетические характеристики процесса



для 17 сульфохлоридов. Для 6 веществ существенно уточнены ранее (2) опубликованные данные, для 11 приводим данные, полученные впервые.

Процесс гидролиза в ацетоно-водной смеси протекает как реакция первого порядка, не осложненная, не катализируемая кислотами. Возможность изменения состава и строения радикала R делает сульфохлориды интересным объектом для изучения взаимного влияния атомов и атомных групп в серусодержащих органических соединениях.

При изучении явлений взаимного влияния мы используем классический метод сопоставления, примененный В. В. Марковниковым при качественном описании этих явлений. В обширных кинетических исследованиях Н. А. Меншуткина (1877—1907 гг.) тот же метод сопоставления использован для количественной характеристики влияния состава и строения молекул на реакционную способность вещества в реакции одного или нескольких типов.

Мы сопоставляем сульфохлориды различного состава и строения по константам скорости реакции гидролиза, энергиям активации и предэкспоненциальным факторам в уравнении:

$$k = be^{-E/RT}.$$

В качестве модельной реакции выбран процесс гидролиза бензолсульfoxлорида в 50% ацетоно-водной смеси.

Кроме ранее нами использованного обычного метода проб (2) при аргентометрическом титровании, мы применили при изучении этой реакции метод концентрационной цепи (4), понятный из рис. 1. Реакционным сосудом является один из полуэлементов. Второй полуэлемент в схеме обозначен как титрационный сосуд. В тождественные ацетоно-водные смеси опускаются хлорсеребряные электроды. В реакционном сосуде идет гидролиз 0,01 M раствора бензолсульfoxлорида; во второй сосуд добавляется соляная кислота из микробюретки. По секундомеру отмечалось время возвращения зеркальца гальванометра, выведенного добавкой соляной кислоты из нулевого положения, в исходное положение. В этот момент концентрация ионов хлора в реакционном сосуде тождественна с заданной в титрационном сосуде. Проводилось 8—11 замеров времени достижения заданной концентрации ионов хлора и по ним рассчитывалось 7—10 значений константы скорости. Начальная концентрация определялась навеской бензолсульfoxлорида. Описанный метод очень удобен при изучении быстро идущих реакций и при малых концентрациях.

В табл. 1 приведены определенные нами константы скорости гидролиза бензолсульфохлорида при различных температурах, полученные методом проб и методом концентрационной цепи, и рассчитанные по ним значения энергии активации.

Таблица 1

Влияние температуры на скорость гидролиза $C_6H_5SO_2Cl$

Метод	10°	20°	30°	40°	50°	E, кал
	$k \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$					
Метод проб	0,79	2,05	4,33	9,33	19,17	14 375
Метод концентрационной цепи	—	2,10	4,03	9,12	—	14 600

Поскольку большое число сульфохлоридов уже было нами изучено (2) по методу проб, все дальнейшие сопоставления с бензолсульфохлоридом

проведены по данным, которые получены этим методом ($k_{30^\circ} = 4,33 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ и $E = 14375$ кал) в 50% ацетано-водной смеси.

В табл. 2 (№№ 1—6) сопоставляются полученные нами данные по кинетике гидролиза бензолсульфохлорида, α - и β сульфохлоридов нафталина и их ацетиламинозамещенных.

Процесс гидролиза замедлен для α -сульфохлорида нафталина при неизменной энергии и активации (вещества 1 и 3) за счет снижения

Рис. 1. Схема прибора для непрерывного наблюдения за процессом гидролиза. PC — реакционный сосуд; TC — титрационный сосуд; Э — хлорсеребряные электроды; ЭК — электролитический ключ; Г — зеркальный гальванометр; ШК — шкала к гальванометру; ОС — осветитель; МБ — микробюретка; М — мотор.

предэкспоненциального фактора. При перемещении сульфохлоридной группы в положение β в нафталиновом кольце происходит резкое снижение энергии активации, почти перекрывающее дальнейшее значительное уменьшение фактора b (вещество 5). Ацетиламиногруппа во всех сульфохлоридах дает некоторое уменьшение скорости гидролиза за счет повышения энергии активации на 200—400 кал (вещества 2, 4 и 6).


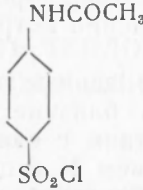

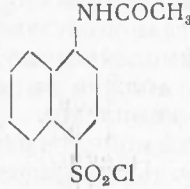
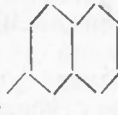
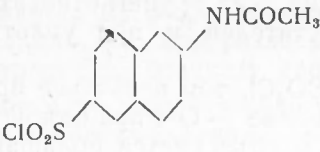
Данные табл. 2 (№№ 1—6) показывают большее своеобразие в свойствах — SO_2Cl -группы в β -положении, чем в α -положении в нафталине, сравнительно с бензолсульфохлоридом.

Сульфохлориды жирного ряда гидролизуют значительно медленнее сульфохлоридов ароматического ряда. Данные табл. 2 (№№ 7—10) показывают, что это замедление связано с повышенной энергией активации, перекрывающей увеличение предэкспоненциального фактора.

С. Г. Майрановский и М. В. Нейман (3) сопоставили скорость гидролиза бензолсульфохлорида и метилсульфохлорида при 25°, определенные полярографическим методом в 5% ацетано-водной смеси, с потенциалом восстановления. Вывод авторов (3) о том, что скорость гидролиза больше для RSO_2Cl с потенциалом восстановления, сдвинутым в положительную сторону, т. е. с более электроотрицательным радикалом, вполне подтверждается нашими данными, но соотношение

Таблица 2

 $t = 30^\circ$

№№	Вещество	$k' \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$	$k'/k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}}$	$\lg b$	$E, \text{ кал}$
1		4,33	1,00	7,03	14375
2		3,55	0,82	7,10	14600
3		2,21	0,51	6,75	14400
4		1,97	0,46	6,99	14800
5		3,58	0,83	5,95	13000
6		3,19	0,74	6,12	13300
7	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	1,5	0,35	7,69	15900
8	$n\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$	1,6	0,37	7,35	15490
9	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{Cl}$	(2,1)	(0,48)	(6,89)	(14050)
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ (Аллилсульфохлорид)	2,5	0,58	7,29	15100
11	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	5,75	1,33	6,78	13900
12	$m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	11,35	2,62	7,09	13030
13	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	12,35	2,86	6,57	13100
14	$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	22,30	5,15	6,74	13000
15	$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	10,90	2,52	6,45	13050
16	$o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	1,5	0,35	7,69	15990
17	$\beta\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}\text{SO}_2\text{Cl}$	9,87	2,28	6,15	12700

Примечание. Данные для бутилсульфохлорида ориентировочные.

в константах скорости и их абсолютная величина возбуждают сомнения. По нашим наблюдениям, $k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}}/k_{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}} = 0,35$, по данным ⁽³⁾ 0,08. Нами установлено замедление процесса с увеличением содержания ацетона лишь свыше 50%, а при 25 и 50% константы скорости тождественны; поэтому преувеличенные значения констант скорости ⁽³⁾ вряд ли можно объяснить уменьшением содержания ацетона.

Достоверность полученных нами данных подтверждается хорошим совпадением найденных нами значений констант скорости и энергии активации для ацетилсульфанилхлорида с полученными Е. А. Шиловым и А. И. Кобениным ⁽¹⁾.

Существенное подтверждение вывода о том, что сульфохлориды с более электроотрицательными радикалами гидролизуют быстрее, дают хлор- и нитро-замещенные бензолсульфохлорида. Однако это благоприятное влияние нарушается при введении нитрогруппы в орто-положении к сульфохлоридной группе.

В табл. 2 (№№ 11—17) приведены также данные по кинетике гидролиза β -сульфохлорида пиридина, очень близкие к данным для метанитробензолсульфохлорида (в соответствии с сходством влияния NO_2 -группы в бензольном кольце с влиянием N в цикле пиридина).

Влияние хлора усиливается по мере приближения к сульфохлоридной группе (вещества 11, 12, 13). Влияние нитрогруппы падает при переходе от пара- к мета-замещенному (вещества 14, 15). Особо интересно, что нитрогруппа в орто-положении выключает благоприятствующее гидролизу влияние бензольного кольца — константа скорости, энергия активации и предэкспоненциальный фактор совпадают по величине с приведенными в табл. 2 для метилсульфохлорида.

Изученная нами реакция представляет взаимодействие двух диполей: сильно полярная группа — SO_2Cl взаимодействует с молекулой воды. Из общей массы воды растворителя должна выделиться одна молекула для образования промежуточного комплекса.

По данным Е. Н. Гурьяновой ⁽⁵⁾, дипольный момент группы — SO_2Cl и $R_{\text{алк}}\text{SO}_2\text{Cl}$ равен 3,86 D, в $R_{\text{ар}}\text{SO}_2\text{Cl}$ 4,56 D. При введении заместителей наблюдаются небольшие отклонения дипольных моментов от векторной аддитивности. Так, дипольный момент $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ немного больше, чем ему полагается быть.

Для образования промежуточного комплекса существенно именно это отклонение, которое может быть связано с усилением полярности связей в — SO_2Cl и изменением ориентации всей группы относительно бензольного кольца при введении заместителей и при уплотнении кольца.

Чем положительнее сера в группе — SO_2Cl , тем вероятнее приближение к ней молекулы воды и присоединение — OH при одновременном отщеплении HCl. Этим, повидимому, и объясняется большая скорость гидролиза ароматических сульфохлоридов.

Существенным слагаемым в энергии активации должно быть ослабление связи S—Cl, подлежащей разрыву*.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
8 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Шилов, А. И. Кобенин, ЖПХ, 18, 3, 112 (1945). ² З. Г. Линецкая, Н. В. Сапожникова, ЖПХ, 21, 8, 876 (1948). ³ С. Г. Майрановский, М. В. Нейман, ДАН, 79, № 1, 85 (1951). ⁴ Swain, S. Ross, J. Am. Chem. Soc., 68, 658 (1946); S. Ross, Gardner, Swain, *ibid.*, 69, 1325 (1947). ⁵ Е. Н. Гурьянова, ЖФХ, 21, 4, 411 (1947).

* Использованные в работе вещества: бензолсульфохлорид и его хлор- и нитро-замещенные получены одним из авторов настоящей статьи по описанным в литературе методикам; сульфохлориды нафталина и сульфохлориды жирного ряда любезно предоставлены нам Б. Г. Болдыревым, а β -сульфохлорид пиридина — Е. Ю. Цеханович.