

На правах рукописи



МИХАЙЛОВ Артем Вячеславович

**КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА И ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОГАЛОГЕНИДОВ В СМЕШАННЫХ
ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

02.00.03 - органическая химия

02.00.04 - физическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

ИВАНОВО - 2004

Работа выполнена в Институте Химии Растворов РАН.

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор
кандидат химических наук,
доцент

КОРОЛЕВ Валерий Павлович

ИВАНОВ Сергей Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

ЛОМОВА Татьяна Николаевна

доктор химических наук,
доцент

КРЫЛОВ Евгений Николаевич

Ведущая организация:

Ярославский государственный технический университет

Защита состоится в 10 час. «15» марта 2004 г. на заседании диссертационного совета Д 212.063.01. при ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета, 153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 8.

Автореферат разослан «12» февраля 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



ХЕЛЕВИНА О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Изучение влияния среды на реакционную способность веществ давно сформировалось как одно из важнейших направлений физической органической химии. Надежным инструментом исследования эффектов среды наряду с термохимией является химическая кинетика, а перспективным подходом - получение термохимических характеристик растворения реагентов в совокупности с кинетическим изучением сходной модельной реакционной системы.

В водных системах эффекты среды проявляют себя в виде немонотонных концентрационных зависимостей кинетических параметров реакций с участием гидрофобных реагентов уже при малых концентрациях неводного компонента ($x_2 < 0.01$ мол. доли.). Удобным модельным процессом для изучения закономерностей сольватационных эффектов является гидролиз ароматических сульфогалогенидов. Отсутствие побочных реакций, участие молекулы воды одновременно в роли растворителя и реагента, удобный для измерения диапазон скоростей гидролиза - все это позволяет проводить прецизионный кинетический эксперимент и получать концентрационные зависимости активационных параметров с высокой точностью.

Ароматические сульфогалогениды (АСГ), благодаря гетерофункциональному строению молекулы, представляют несомненный интерес и как объекты термохимического исследования. Систематическое термохимическое изучение веществ, содержащих в своем составе ароматический остов, проведено лишь для немногих соединений, а сведения о подобных исследованиях с участием арилсульфогалогенидов в литературе вообще отсутствуют.

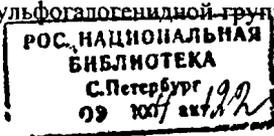
Данные об энтальпиях растворения и реакционной способности АСГ необходимы для формирования корректных представлений о закономерностях нуклеофильного замещения у атома сульфонильной серы. Выявленные закономерности каталитических, структурных и сольватационных эффектов в процессах замещения у сульфонильного атома могут быть распространены на реакции у других гетероатомных реакционных центров.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом Российской академии наук по направлениям «Химические науки и науки о материалах» раздел 3.1; планами НИР Института химии растворов РАН (тема «Тепловые свойства и структура тройных неэлектролитных систем» с номером госрегистрации 01.2.00103071).

Цели работы» Проведение кинетических и термохимических исследований, направленных на установление природы сольватационных эффектов в реакциях нуклеофильного замещения у сульфонильного реакционного центра в смешанных водно-органических растворителях.

Для ее выполнения требовалось:

- калориметрическим методом при 25 °С определить концентрационные зависимости энтальпии растворения фтор- и хлорангидрида бензолсульфокислоты от состава смешанных растворителей: вода-2-пропанол, вода-2-метил-2-пропанол, вода-1,4-диоксан и вода-ацетонитрил во всем интервале изменения их составов; выявить влияние сульфогалогенидной группы и



природы галогена в ее составе, неводного компонента на характер этих зависимостей;

- с использованием кондуктометрического и УФ-спектрофотометрического методов в политермических условиях изучить кинетику гидролиза: 2-метилбензолсульфохлорида (2-МБСХ) в бинарных водных смесях, содержащих малые добавки ($x_2 < 0.1$ мол. доли) неводных компонентов (2-пропанол, глицерин, карбамид); 1,5-нафталиндисульфохлорида (1,5-НДСХ) и 4-Ы-ацетиламинобензолсульфохлорида (4-N-ААВСХ) в бинарной смеси вода-2-пропанол;
- получить зависимости констант скоростей и активационных параметров (АП) гидролиза сульфохлоридов от состава среды; определить влияние на константы скоростей и АП: природы заместителей, конформационной изомерии субстрата, природы неэлектролита; установить границы соблюдения компенсационного эффекта (КЭ) между активационными параметрами.
Научная новизна.
- Впервые получены концентрационные зависимости энтальпий растворения $\Delta_{pc}H^m$ фтор- и хлорангидридов бензолсульфокислоты от состава бинарных смесей вода-2-пропанол, вода-2-метил-2-пропанол, вода-1,4-диоксан и вода-ацетонитрил. Зависимости $\Delta_{pc}H^m = f(x_2)$ для обоих сульфогалогенидов практически одинаковы и характеризуются резкими эндотермическими максимумами в области x_2 0.06-0.15 при составах отвечающих максимальной стабилизации структуры растворителей молекулами неводных компонентов. Определено влияние сульфогалогенидной группы в ароматическом кольце, природы галогена в сульфонильной группе и неводного компонента на характер этих зависимостей;
- обнаружен немонотонный вид концентрационных зависимостей эффективных величин АП гидролиза 2-МБСХ, 1,5-НДСХ и 4-N-ААВСХ в бинарных смесях вода-2-пропанол, а также 2-МБСХ в смесях вода-карбамид и вода-глицерин. Показано, что вид зависимостей определяется строением, гидрофобными свойствами сульфогалогенида, а также степенью комплементарности его гидратных комплексов со структурой растворителя. Наибольшими амплитудами изменений АП отличается зависимость для ор/яо-изомера (2-МБСХ), функциональные группы которого имеют наибольшие барьеры вращения, а молекулы существуют в виде одного конформера;
- гидролиз сульфохлоридов протекает с кооперативным участием молекул воды в циклических переходных состояниях двух каталитических потоков, в одном из которых кроме молекулы воды-нуклеофила в качестве бифункционального катализатора участвует димер воды, а в другом - гидрат компонента бинарного растворителя, играющий роль сольватационного бифункционального катализатора. Образование каталитических гидратных комплексов АСГ, комплементарных структуре объемной воды, сопровождается практически полной компенсацией энтальпийной и энтропийной составляющих энергии активации Гиббса. Выявлена закономерность в проявлении компенсационного эффекта при гидролизе АСГ: при достижении состава бинарной смеси, соответствующего максимальному структурирова-

нию растворителя, происходит резкое изменение величины изокINETической температуры.

Практическая значимость. Данные о влиянии эффектов среды на энтальпии растворения и кинетические параметры гидролиза арилсульфогалогенидов могут быть использованы для развития теоретических представлений о структуре растворов неэлектролитов, гидрофобных эффектах. Экстремумы немонотонных зависимостей активационных параметров гидролиза модельных соединений могут служить индикатором структурных изменений, происходящих в растворе при изменении его состава. Полученные результаты важны для развития теории нуклеофильного замещения у атома сульфонильной серы, разработки теории гомогенных каталитических процессов, бифункционального катализа.

Выявленные кинетические и термодимические закономерности могут быть полезны для прогнозирования реакционной способности арилсульфохлоридов в бинарных водных системах, совершенствования технологии синтеза важных арилсульфонильных производных (красителей, моющих средств, фармацевтических препаратов, высокотемпературных полимеров - полисульфонов). В силу исключительной роли воды в биосфере, полученные данные о гидролитической устойчивости сульфохлоридов могут представлять интерес для фармакологии и экологии.

Надежность полученных экспериментальных данных позволяет использовать их в качестве справочного материала.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались и обсуждались на: научной конференции «Научно-исследовательская деятельность в классическом университете: теория, методология, практика» г. Иваново. 2001 г.; международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука-XXI веку» г. Иваново. 2001 г.; VIII-ой Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах» г. Иваново. 2001 г; научной конференции фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» г. Иваново. 2002 г.; научной конференции фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» г. Иваново. 2003 г.; IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» г. Саратов. 2003 г.

По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 5 статей и 6 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа содержит введение, обзор литературы по теме исследования, экспериментальную часть, обсуждение результатов, итоги работы и список литературы. Общий объем диссертации составляет 130 страниц, включая 5 таблиц, 26 рисунков и список цитируемой литературы из 222 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор экспериментальных и теоретических исследований по структуре воды и водно-органических растворителей, влиянию структуры и свойств этих растворителей на энтальпийные характеристики рас-

творения различных соединений и на кинетические параметры протекающих в их среде сольволитических реакций. Обсуждаются причины немонотонных концентрационных зависимостей активационных параметров и констант скоростей модельных процессов, имеющих резко немонотонный S-образный вид при содержании неводного компонента $x_2 < 0.2$ мол. доли.

В этой же главе приведен обзор основных механизмов гидролиза АСГ в воде и водно-органических смесях, их реакционной способности, влияния среды, природы заместителей и уходящей группы на кинетические закономерности гидролиза исследуемых соединений. Рассмотрены вопросы катализа гидролиза АСГ.

Во второй главе дано описание методов приготовления АСГ, очистки растворителей, использованных в работе; приведено описание калориметрической установки, калибровки калориметра, методик проведения калориметрического и кинетического экспериментов, обработки экспериментальных данных, определения погрешностей получаемых величин.

Для измерения энтальпий растворения АСГ в бинарных водных системах применяли калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой. Точность поддержания температуры $2 \cdot 10^{-3}$ °С. Термометрическая и тепловая чувствительности установки соответственно равны $5 \cdot 10^{-6}$ град/мм, и $5 \cdot 10^{-3}$ Дж/мм шкалы. Учет поправок к тепловому эффекту растворения и приборной погрешности позволил получить результаты с точностью не хуже 1-2%. Интегральные энтальпии растворения принимали равными стандартным, поскольку зависимость $\Delta_{\text{pc}} H^m = f(m)$ отсутствует.

Эффективные константы скорости гидролиза ароматических сульфохлоридов измерялись кондуктометрическим методом (ячейка с рабочим объемом $\approx 5 \text{ см}^3$, мост переменного тока R5030) и УФ-спектрофотометрическим методом (прибор СФ-26, снабженный термостатируемым кюветодержателем и цифровым вольтметром Ш-300). Погрешность термостатирования в обоих методах не превышала ± 0.02 К. За убывающей во времени концентрацией АСГ ($C_0 \approx 10^{-4}$ моль/л) следили по возрастанию электрической проводимости (уменьшению сопротивления) раствора или уменьшению оптической плотности раствора через одинаковые промежутки времени Δt (в среднем $\Delta t = 5-15$ сек). Эффективные константы скорости измеряли, как правило, при 5-7 температурах в диапазоне не менее 25 К. Расчет констант проводили методом Гуттенгейма путем регрессионной обработки кинетических кривых по кинетическим уравнениям псевдопервого порядка. Эффективные величины АП рассчитывали регрессионной обработкой температурных зависимостей констант скоростей по уравнению Эйринга, приведенному к линейному виду. Погрешность измерения констант скоростей не превышала 1%, энтальпии активации - 2 кДж/моль, энтропии активации - 5 Дж/(моль·К).

В табл.1 и 2 приводятся выборочные значения, соответственно, энтальпий растворения бензолсульфохлорида (БСФ) и квазитермодинамических АП гидролиза (2-МБСХ).

Таблица 1. Энтальпии растворения ($\Delta_{\text{р}}H^{\text{м}}$) БСФ в растворителе вода-2-пропанол

x_2 ,	$m \cdot 10^{-4}$	$m_{\text{БСФ}}, \text{г}$	$I, \text{мА}$	$\tau, \text{с}$	$\Delta t_{\text{оп}}, \text{мм}$	$\Delta t_{\text{к}}, \text{мм}$	$\Delta_{\text{р}}H^{\text{м}}, \text{кДж/моль}$
0.0000	7.06	0.00680	9.50	49.541	125	150	3.16
0.0109	8.05	0.00773	15.59	38.712	140	138	5.54
0.0618	17.60	0.01607	43.69	42.505	152	160	24.53
0.0884	18.49	0.01629	48.34	52.603	194	189	33.94
0.5000	63.11	0.05357	40.58	58.410	168	179	8.83
0.9029	69.55	0.05570	50.02	35.147	124.5	136	7.96

x_2 – мол. доля неэлектролита; m – моляльность БСФ, моль/кг р-ля; $m_{\text{БСФ}}$ – навеска БСФ, г; I – сила тока при калибровке, мА; τ – время калибровки, с; $\Delta t_{\text{оп}}$ и $\Delta t_{\text{к}}$ – соответственно изменение температуры в опыте и калибровке в условных градусах (мм шкалы самописца) с поправкой на теплообмен.

Таблица 2. Активационные параметры гидролиза 2-МБСХ в растворителе вода-2-пропанол

x_2	$\Delta H^{\ddagger} \pm \text{SE}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^{\ddagger} \pm \text{SE}, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	r	n	$\Delta T, \text{К}$
0	64.7±0.8	74.6±2.7	3.59	0.9995	6	34.7
0.0075	53.6±1.4	110.5±4.5	4.30	0.9986	7	34.6
0.0120	56.6±0.4	99.6±1.3	4.81	0.9997	6	30.1
0.0347	48.7±0.9	128.3±2.9	3.64	0.9996	6	29.9
0.0504	49.1±0.4	129.0±1.2	2.84	0.9997	7	34.7
0.0971	53.1±1.3	128.0±3.9	0.64	0.9990	6	29.7

x_2 – мол. доля неэлектролита; SE – среднеквадратичные отклонения; $k_{\text{эф}}$ – интерполированное (по у-ю Эйринга) при 298 К значение эффективной константы скорости гидролиза; r – коэффициент линейной корреляции; n – число исследованных температур; ΔT – температурный диапазон, К.

В третьей главе представлены результаты термохимических и кинетических исследований, с привлечением которых обсуждаются эффекты среды при растворении и гидролизе АСГ в водно-органических растворителях.

Раздел 3.1 посвящен обсуждению энтальпий растворения фтор- и хлорангидридов бензолсульфофосидов в воде и водных растворах 2-пропанола, 2-метил-2-пропанола, 1,4-диоксана и ацетонитрила, рассмотрению влияния сульфогалогенидной группы в бензольном кольце, природы атома галогена в ее составе, а также природы органического компонента на вид концентрационных зависимостей энтальпий растворения бензолсульфогалогенидов.

Получены концентрационные зависимости энтальпий растворения фтор- и хлорангидрида бензолсульфокислоты в четырех водно-органических растворителях (рис.1). Особое внимание уделено области с низким содержанием неводного компонента ($0 < x_2 < 0.2$ м.д.).

Первоначально объектом калориметрических измерений являлся 2-МБСХ, который использовался как модельный объект в кинетических исследованиях, благодаря высокой чувствительности АП гидролиза к структурным изменениям растворителя. Однако чрезвычайно низкая растворимость этого соединения в воде и водных растворах в сочетании с его высокой реакционной способностью затрудняли получение термохимических данных. В средах с содержа-

ем неводного компонента более 0.15 мол. доли удалось получить энтальпии растворения более растворимого и менее реакционноспособного бензолсульфохлорида (БСХ). В водной области состава смешанных растворителей получены энтальпии растворения устойчивого к гидролизу БСФ, обладающего достаточной растворимостью в растворах с большим содержанием воды.

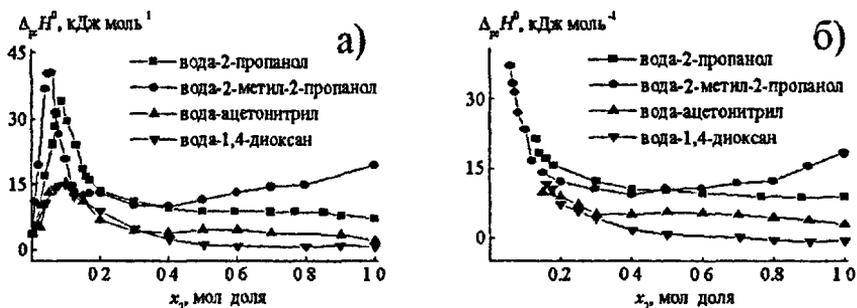


Рис.1. Зависимости энтальпий растворения бензолсульфогенерида (а) и бензолсульфохлорида (б) от состава водно-органического растворителя.

Энтальпии растворения БСФ и БСХ АрсД° в смешанных растворителях эндотермичны почти во всем интервале изменения составов каждой из четырех бинарных смесей, а вид зависимостей $\Delta_{pc}H^\circ = f(x_2)$ для обоих сульфогалогенидов практически одинаков (рис.1). Графики зависимостей для БСФ характеризуются резкими эндотермическими максимумами в области x_2 0.06-0.15 и относительно монотонными изменениями $\Delta_{pc}H^\circ$ по мере приближения к чистым органическим растворителям.

Таблица 3. Некоторые энергетические параметры молекул бензолсульфогалогенидов по результатам РМЗ расчета

PhSO ₂ X	Заряды на атомах			E_{SO_2Hal} , кДж/моль	μ, D	$E_{разр S-Hal}$ кДж/моль ⁻¹
	S	O	Hal			
PhSO ₂ F	1.220	-0.454	-0.320	5.8	5.17	923.4
PhSO ₂ Cl	1.009	-0.430	-0.203	6.5	5.66	645.7

Сравнение распределения маликеновских зарядов в сульфогалогенидных группах (табл.3) указывает на возможность более сильного специфического взаимодействия молекул БСФ с молекулами смешанного растворителя, чем молекул БСХ. Смена фтора на хлор приводит к относительному уменьшению гидрофобности бензольного кольца за счет уменьшения электроноакцепторных свойств сульфохлоридной группы, но ослабляется и способность данной группы к специфическому взаимодействию с растворителем, что приводит к практически совпадающим значениям энтальпий растворения в средней и неводной области состава.

Энтальпии растворения БСФ $\Delta_{pc}H^\circ(x_2)$ более эндотермичны соответствующих величин для бензола и анилина (содержащего электронодонор - аминогруппу).

- В то же время величины энтальпий растворения БСФ и нитробензола (рис. 3)

практически совпадают вследствие близости донорно-акцепторных характеристик сульфогалогенидной и нитрогруппы. Первоначальное увеличение эндотермичности растворения БСФ до определенной концентрации неводного компонента, отвечающей максимуму зависимости $\Delta_{pc}H^0 = f(x_2)$ (рис.2 и 3), обусловлено перекрыванием экзотермичных тепловых эффектов специфической сольватации сульфогалогенидной группы и гидрофобной гидратации бензольного кольца эндо- эффектом образования полости. При достижении концентрации, соответствующей максимальной стабилизации растворителей, резкое уменьшение эндотермичности растворения сульфогалогенида вызвано уменьшением энергетических затрат на образование полости и предпочтительной сольватацией молекул третьего компонента кластерами органического растворителя.

Составы, при которых наблюдаются эндотермические максимумы энтальпий растворения БСФ почти совпадают с составами, отвечающими максимальной стабилизации растворителей молекулами неводных компонентов: для диоксана до $x_2 \approx 0.12$, для *i*-PrOH до $x_2 \approx 0.09$, для *t*-BuOH до $x_2 \approx 0.05$.

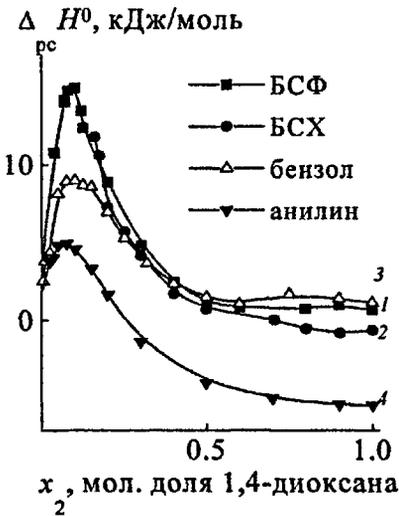


Рис.2. Энтальпии растворения в растворителе вода-1,4-диоксан: 1-БСФ, 2-БСХ, 3-бензола [лит], 4-анилина [лит].

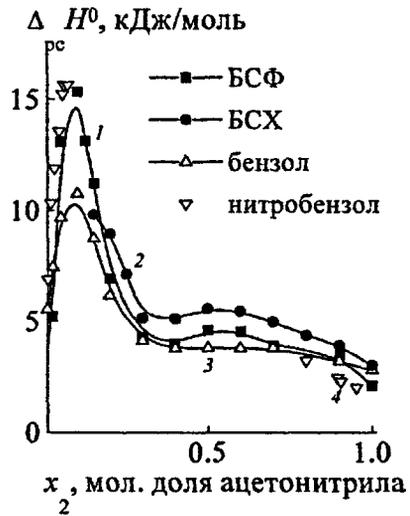


Рис.3. Энтальпии растворения в растворителе вода-ацетонитрил: 1-БСФ, 2-БСХ, 3-бензола [лит], 4-нитробензола [лит].

Это подтверждает известную закономерность [Крестов Г.А. и др. У Современные проблемы химии растворов. М.: Наука. 1986.], в соответствии с которой увеличение размера молекулы неэлектролита и его гидрофобности приводит к достижению эффекта стабилизации в более разбавленной по неводному ком-

В этой схеме бифункциональное содействие отщеплению хлорид-иона в цепочках Н-связей, замкнутых на сульфонильный центр, обеспечивается за счет образования восьмичленного комплекса С, включающего кроме молекулы воды - нуклеофила еще две молекулы воды - катализатора. Из рис.4 видно, что во всех случаях заметна тенденция к уменьшению ΔH^\ddagger с возрастанием мольной доли органического компонента до определенной величины x_2 , которая отвечает минимальному значению энthalпии активации. Противоположная тенденция увеличения доли энтропийного вклада $\mathcal{S} = f(x_2)$ (где $\mathcal{S} = 100 | -T\Delta S^\ddagger | / \Delta G^\ddagger$, %) с ростом x_2 характеризует энтропийный контроль процесса и совпадает с направлением стабилизации структуры раствора в богатых водой бинарных смесях по мере увеличения в них концентрации неводных компонентов: для диоксана до x_2 0.12, для *i*-PrOH до x_2 0.09, для *t*-BuOH до x_2 0.05.

В соответствии с принципом комплементарности конфигураций гидратной оболочки и объемной воды [Лященко А.К. и соавт. // ЖФХ. 2001.] стабилизация структуры воды добавками неэлектролита проявляется в усилении тетраэдрического порядка, упрочнении водородных связей и уменьшении подвижности молекул воды гидратной оболочки молекулы сульфохлорида. Поскольку молекулы в водном мостике $(H_2O)_3$, включающем в себя структурный фрагмент $H^{\delta+}-O-S-Cl^{\delta-}$, связаны водородными связями с гидратной оболочкой сульфохлорида, стабилизация растворителя приводит к упрочнению Н-связей в циклическом переходном состоянии. Происходящее при этом уменьшение порядка связи S-Cl и увеличение порядка связи O-S приводит к тенденции понижения активационного барьера стадии распада интермедиата $PhSO_2(H_2O)_3Cl$ и уменьшению АП.

Первые минимумы АП наиболее ярко выражены при $x_2 = 0.005 \div 0.010$, т.е. в областях концентраций неводного компонента, которые далеки по оси состава от области максимальной стабилизации воды. В большинстве работ, посвященных изучению этой проблемы, минимумы АП процессов при столь малых концентрациях неэлектролитов не были обнаружены, или эта область состава экспериментально авторами не прорабатывалась. В этом диапазоне концентраций x_2 в объемной воде резко возрастает вероятность возникновения конфигураций, которые комплементарны гидратным комплексам сульфогалогенида. На фоне тенденции понижения АП, усиление взаимодействия в цепочках Н-связей, замкнутых на сульфонильный центр, приводит к еще более резкому понижению энthalпии активации гидролиза сульфогалогенидов и соответствующему увеличению энтропийного фактора. Вероятность образования таких «сольватационных ниш» определяется природой неэлектролита и субстрата.

Так, минимум АП в области $x_2 = 0.005 \div 0.010$ мол. долей неводного компонента наблюдается только для гидролиза 2-МБСХ и не обнаруживается для других исследованных субстратов. Близкое расположение метильной группы к реакционному центру и стерические затруднения вращению сульфохлоридной группы приводят к образованию единственной устойчивой конформации 2-МБСХ [Кислов В.В., ЖСХ. 2000], что повышает вероятность возникновения

«сольватационных ниш», комплементарных изначально более «стабилизированной» (относительно других субстратов) сульфохлоридной группы 2-МБСХ.

При достижении «критической концентрации гидрофобного взаимодействия (ККГВ)» (отвечающей максимальной степени стабилизации структуры растворителя) молекулы неводного компонента объединяются в кластеры. Межмолекулярные взаимодействия сульфогалогенид-кластер неводного компонента (НК), приводят к резкому уменьшению стандартных энтальпий и энтропии исходных состояний, соответствующему увеличению АП.

В разделе 3.2.2 обсуждаются полученные нами концентрационные зависимости констант скоростей и АП гидролиза в богатых водой смесях вода-2-пропанол соединений с различной величиной неполярной части субстрата: 2-МБСХ, 1,5-НДСХ и 4-N-ААВСХ. Обработка экспериментальных данных по уравнению (2), являющегося линейной формой уравнения (1), во всех случаях обнаруживает наряду с катализом молекулами воды основной катализ гидролиза АСГ молекулами неводного компонента.

$$V = k_1 \cdot C_i \cdot C_1^3 + k_2 C_1 \cdot C_2 \cdot C_1^2 \quad (1); \quad k = k_1 \cdot C_1^3 + k_2 \cdot C_1^2 \cdot C_2 \quad (2)$$

где C_i, C_1, C_2 - молярные концентрации соответственно сульфохлорида (i), воды и неводного компонента (моль/л); k_1 и k_2 - каталитические константы скорости, учитывающие катализ гидролиза сульфохлорида в циклических активированных комплексах соответственно двумя молекулами воды и гидратом спирта.

В последнем случае в переходном состоянии каталитического потока место одной молекулы воды занимает молекула спирта, а гидрат спирта $ROH \cdot H_2O$ выполняет роль сольватационного бифункционального катализатора. При этом, молекула спирта так же, как и в С, должна быть включена в оптимальный для бифункционального катализа 8-членный цикл. Катализ, как молекулами воды, так и гидратом спирта в наибольшей степени проявляет себя при гидролизе 2-МБСХ и менее всего - при гидролизе 1,5-НДСХ (табл.4 и рис.5). При гидролизе 2-МБСХ в водно-диоксановой смеси второй поток отсутствует.

Таблица 4. Общий основной катализ гидролиза АСГ молекулами неводных компонентов

Субстрат	Неводн. комп.	$k_1 \cdot 10^8, \text{ л}^3 / \text{моль}^3 \cdot \text{с};$	$k_2 \cdot 10^6, \text{ л}^3 / \text{моль}^3 \cdot \text{с};$	r
1,5-НДСХ	<i>i</i> -PrOH	0.411 ± 0.018	0.168 ± 0.008	0.979
4-N-ААВСХ	<i>i</i> -PrOH	2.11 ± 0.09	0.679 ± 0.024	0.994
2-МБСХ [лит]	<i>t</i> -BuOH	1.79 ± 0.16	1.48 ± 0.08	0.982
2-МБСХ	<i>i</i> -PrOH	2.49 ± 0.10	0.886 ± 0.042	0.982
2-МБСХ	карбамид	1.94 ± 0.10	0.440 ± 0.022	0.981
2-МБСХ	глицерин	1.99 ± 0.06	0.237 ± 0.013	0.978
2-МБСХ [лит]	диоксан	2.10 ± 0.05	< 0.01	-

Причины немонотонности концентрационных зависимостей АП гидролиза 1,5-НДСХ и 4-N-ААВСХ те же, что и при гидролизе 2-МБСХ (рис.4, 6) и обусловлены последовательным усилением/ослаблением взаимодействия в цепочках

Н-связей, замкнутых на сульфонильный центр, при определенных значениях x_2 . (Подробное объяснение возникновению слабовыраженных экстремумов АП при $x_2 = 0.015-0.018$ мол. доли, учитывающее конформационную изомерию молекул 1,5-НДСХ, приведено в диссертации). Минимумы АП в области $x_2 = 0.015-0.04$ мол. долей 2-пропанола для 2-МБСХ, 1,5-НДСХ и 4-Н-ААВСХ могут быть объяснены возникновением комплементарности структуры растворителя и гидратных оболочек сульфохлоридных групп, в которых место одной молекулы воды занимает молекула спирта.

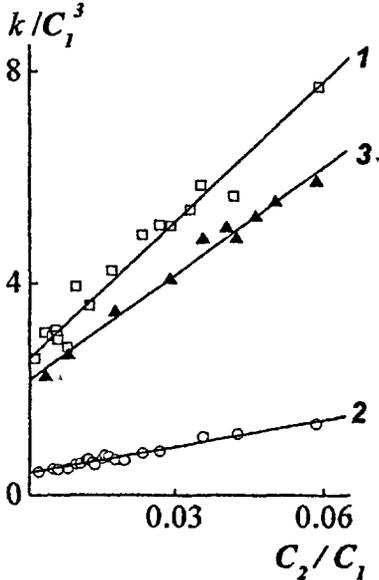


Рис. 5. Общесосновый катализ при гидролизе в водном *i*-PrOH.:
1- 2-МБСХ; 2- 1,5-НДСХ;
3 - 4-Н-ААВСХ.

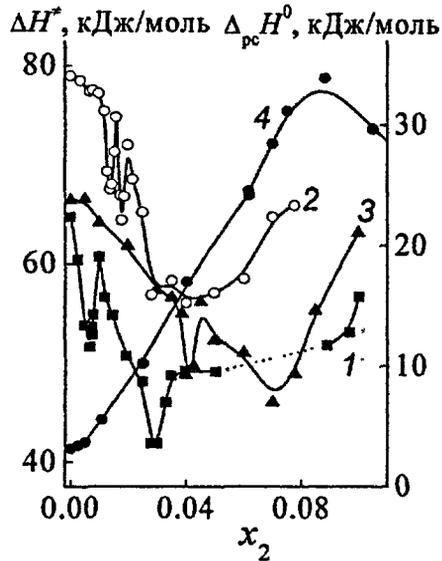


Рис. 6. Концентрационные зависимости энтальпии активации гидролиза в водном *i*-PrOH: 1- 2-МБСХ; 2- 1,5-НДСХ; 3- 4-Н-ААВСХ; 4 - энтальпии растворения БСФ.

На примере гидролиза 2-МБСХ, 1,5-НДСХ и 4-Н-ААВСХ прослеживается влияние природы и положения заместителя в сульфогалогениде, а также размера неполярной части субстрата на вид концентрационных зависимостей АП. Как отмечалось выше, зависимости АП (x_2) гидролиза 2-МБСХ имеют минимум в области $x_2 = 0.005-0.010$ мол. долей 2-пропанола, что является характерной особенностью данного соединения. Уменьшение размера неполярной части субстрата в ряду: 1,5-НДСХ, 2-МБСХ, 4-Н-ААВСХ приводит к такой же последовательности расположения минимумов АП по оси роста концентрации спирта: 1,5-НДСХ ($x_2 = 0.015-0.018$), 2-МБСХ ($x_2 = 0.03$), 4-Н-ААВСХ ($x_2 = 0.04$). Минимум для 4-Н-ААВСХ в области ~ 0.04 мол. доли 2-пропанола несколько сдвинут по сравнению с 2-МБСХ ($x_2 = 0.03$ мол. доли), что обусловлено наличием в составе 4-Н-ААВСХ гидрофильной NHCOCH_3 -группы, уменьшающей

гидрофобность бензольного кольца. Таким образом, на положение экстремумов АП влияют не только гидрофобные свойства органического соразтворителя, но и гидрофобность молекул гидролизующегося субстрата. Аналогичный вывод можно сделать и для минимумов АП в области т.н. ККГВ: чем больше размер неполярной части субстрата, тем при меньшей концентрации неводного компонента реализуется эффект максимальной стабилизации растворителя (1,5-НДСХ $x_2 = 0.04-0.06$, 4-N-AABCX $x_2 = 0.07$). При сопоставлении концентрационных зависимостей ΔH^\ddagger гидролиза 2-МБСХ (рис. 4) и $\Delta_{pc}H^\ddagger$ близкого ему по свойствам БСФ в водных растворах 2-метил-2-пропанола (рис. 1а) видно, что положение *минимального* значения ΔH^\ddagger гидролиза 2-МБСХ на оси состава бинарных смесей ($x_2 = 0.035$) практически совпадает (с учетом различной гидрофобности 2-МБСХ и БСФ) с положением эндотермического максимума $\Delta_{pc}H^\ddagger$ БСФ ($x_2 = 0.05-0.06$). Это дает основания полагать, что и в случае системы вода-2-пропанол возможно образование минимума АП гидролиза 2-МБСХ в области, близкой к составу смешанного растворителя, отвечающему максимуму эндотермичности растворения БСФ в аналогичной смеси. Полное совпадение максимума $\Delta_{pc}H^\ddagger$ и *минимального* значения ΔH^\ddagger наблюдается для независимо полученных литературных данных по энтальпиям растворения и щелочному гидролизу бутилацетата в водных растворах 2-пропанола и 1,4-диоксана (см. раздел 3.3).

В разделе 3.2.3 обсуждаются концентрационные зависимости АП гидролиза 2-МБСХ в двух разбавленных бинарных водных системах, содержащих гидрофильные добавки: мочевины и глицерин (рис.7). Как и в случае гидрофобных добавок, гидратные комплексы указанных неэлектролитов также играют роль сольватационных бифункциональных катализаторов (табл. 4). Зависимости АП (x_2) резко немонотонны, но, в отличие от других бинарных систем, имеют три минимума, приблизительно равные по амплитудам, достигающим 18-20 кДж/моль. В случае использования в качестве концентрационной оси объемных долей неводного компонента зависимости $\Delta H^\ddagger = f(\varphi_2)$ для каждой из смесей синхронно повторяют друг друга, что указывает на одинаковую закономерность в изменении сольватационных свойств этих систем.

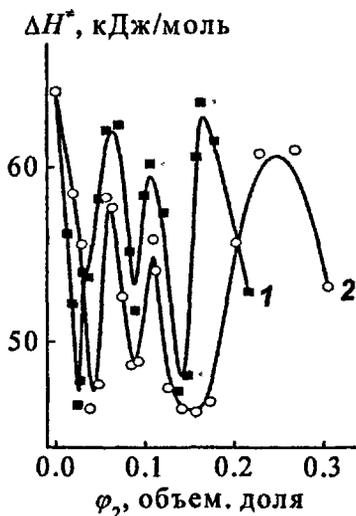


Рис. 7. Зависимость энтальпии активации для гидролиза 2-МБСХ от массовой доли карбамида (1) и глицерина (2).

Первый экстремум АП в области x_2 0 - 0.02 возникает при достижении комплементарности гидратационных комплексов субстрата 2-МБСХ и структуры воды *in bulk* и является характерной особенностью данного соединения. Причиной последую-

ших экстремумов является непосредственное включение в сольватационные комплексы молекул неэлектролитов.

На примере водных растворов мочевины и глицерина уточнены представления о природе неводных компонентов бинарных водных систем, в которых проявляются немонокотонные зависимости АП от их состава. При противоположных воздействиях на структуру воды гидрофобного (2-пропанол) и гидрофильных (мочевина, глицерин) неэлектролитов, оба типа неэлектролитов способствуют увеличению электронодонорных свойств воды. Это происходит за счет включения в состав гидратокомплексов молекул H_2O , связанных H -связями с имеющими неподеленные пары электронов атомами в составе молекул неводных компонентов.

В разделе 33 обсуждается компенсационный эффект (КЭ) при гидролизе АСГ. Отмечается, что компенсация между АП характерна для реакций, в которых происходят изменения H -связи, обусловленные реорганизацией гидратной оболочки.

Анализ результатов настоящего исследования и данных литературы позволяет выявить определенную закономерность в проявлении КЭ. При достижении состава бинарной смеси, соответствующего максимальному структурированию растворителя, происходит резкое изменение величины изокINETической температуры ($T_{\text{ИЗО}}$) в зависимости $\Delta H^\ddagger = a + T_{\text{ИЗО}} \cdot \Delta S^\ddagger$. Этому составу отвечает также минимальное значение энthalпии активации гидролиза (x_{min}) и эндотермический максимум энthalпии растворения сульфогалогенида. Рис.8 является типичным для большинства изученных нами реакционных систем (вода-гидрофобный неводный компонент), а также щелочного гидролиза бутилацетата в разбавленных водных растворах 2-пропанола и 1,4-диоксана [Панов М.Ю. и соавт. // ЖОХ. 1997]. Лишь в случае гидролиза 2-МБСХ в растворителе вода-2-пропанол прямые 1 и 2 (рис. 8) не имеют экспериментально полученной точки пересечения. Гипотетическая точка пересечения находится значительно ниже и характеризуется минимальным значением АП для данной системы, что указывает на возможность появления экстремума АП при достижении x_{min} .

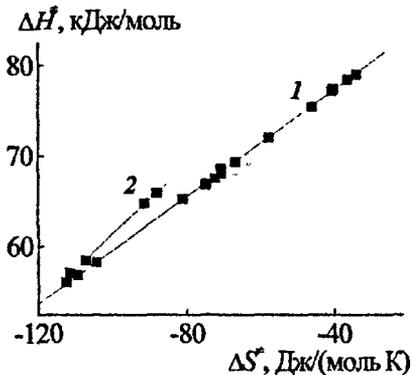


Рис. 8. Компенсационный эффект АП гидролиза 1,5-НДСХ в растворителе вода-2-пропанол: 1 и 2 – соответственно до и после достижения x_{min} раствора

Высокие коэффициенты линейной корреляции зависимостей КЭ (табл.5), практически полное совпадение параметров зависимостей для изученных систем, а также тот факт, что величины $T_{\text{ИЗО}}$ (КЭ по растворителю) до достижения состава x_{min}

факт, что величины $T_{\text{ИЗО}}$ (КЭ по растворителю) до достижения состава x_{min}

(рис. 8) близки $T_{изо}$ для гидролиза замещенных арилсульфохлоридов в воде (КЭ по заместителю):

$$\Delta H^{\circ} = (90750 \pm 1170) + (296.5 \pm 16.3) \Delta S^{\circ} \quad (r = 0.967; n = 25)$$

-все это указывает на сходство механизма сольватационных процессов при нуклеофильном замещении у сульфонильного реакционного центра различных АСГ. Резкое изменение изокINETической температуры после достижения концентрации $j_{с\text{ min}}$ свидетельствует о смене механизма взаимодействия объемной воды и гидратной оболочки субстратов различной природы (сульфонильного или карбонильного реакционных центров), а также сольватации молекул АСГ в исходном состоянии.

Таблица 5. Параметры уравнения компенсационного эффекта до и после достижения концентрации раствора x_{min} , отвечающей минимальному значению АП гидролиза АСГ.

Соединение	Неводн. комп-т	До достижения x_{min}			После достижения x_{min}		
		$T_{изо} (1), K$	$a_1,$ кДж/моль	r_1	$T_{изо} (2), K$	$a_2,$ кДж/моль	r_2
2-МБСХ	<i>i</i> -PrOH.	294.1±3.7	86.3±0.4	0.999	334±7.9	95.8 ±1.0	0.999
1,5-НДСХ	<i>i</i> -PrOH.	295.5±1.7	89.1±0.1	0.999	384.8±6.8	99.9 ±0.7	0.999
4-N-ААБСХ	<i>i</i> -PrOH.	287.7±10	86.3±1.1	0.993	342.4±6.5	96.2±0.9	0.999
2-МБСХ	карбам.	292.2±5.4	85.8±0.5	0.997	—	—	—
2-МБСХ	глицер.	297.7±2.9	87.2±0.3	0.999	—	—	—

В растворах гидрофильных добавок не происходит изменения изокINETической температуры, что указывает на отсутствие предела структурирования растворителя в исследованных областях состава данных систем.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Калориметрическим методом при 25 °С определены энтальпии растворения $\Delta_{pc}H^m$ фтор- и хлорангидридов бензолсульфокислоты в четырех бинарных водных смесях, содержащих: 2-пропанол, 2-метил-2-пропанол, 1,4-диоксан, ацетонитрил. Величины $\Delta_{pc}H^m$ бензолсульфогалогенидов эндотермичны практически во всем интервале изменения составов каждой из бинарных смесей, а зависимости $\Delta_{pc}H^m = f(x_2)$ для обоих сульфогалогенидов одинаковы и характеризуются резкими эндотермическими максимумами в области x_2 0,06-0,15 при составах отвечающих максимальной стабилизации структуры растворителей молекулами неводных компонентов. Установлены закономерности влияния природы галогена в сульфонильной группе и неводного компонента на вид зависимостей $\Delta_{pc}H^m = f(x_2)$.
2. Кондуктометрическим и УФ-спектрофотометрическим методами определены активационные параметры гидролиза 2-МБСХ, 1,5-НДСХ и 4-N-

- ААБСХ в бинарных смесях вода-2-пропанол, а также 2-МБСХ в смесях вода-карбамид, вода-глицерин в интервалах концентраций $x_2 = 0$ - 0.10 мол. доли. Обнаружены экстремумы в зависимостях энтальпии активации и энтропийных вкладов от состава смесей в области $x_2 < 0.10$.
3. Вид резко немонотонных концентрационных зависимостей АП определяется строением, гидрофобными свойствами сульфогалогенида, а также степенью комплементарности его гидратных комплексов со структурой растворителя, зависящей от природы добавляемого неводного компонента. Немонотонность зависимостей АП (x_2) обусловлена последовательным усилением/ослаблением взаимодействия в цепочках Н-связей, замкнутых на сульфонильный центр, проявляющимся при определенных концентрациях органического соразтворителя.
 4. Обнаружена связь между конформационной устойчивостью гидролизующейся молекулы сульфохлорида и величинами амплитуд немонотонных концентрационных зависимостей АП. Наибольшими амплитудами изменений АП отличается зависимость для орво-изомера (2-МБСХ), функциональные группы которого имеют наибольшие барьеры вращения, а сами молекулы существуют в виде одного конформера, что обуславливает экстремум АП в области $x_2 = 0 - 0.02$ мол. доли, характерный только для данного соединения. Причиной последующих экстремумов, как для 2-МБСХ, так и для других сульфохлоридов, является непосредственное включение в сольватационные комплексы молекул неводного компонента.
 5. Получены количественные зависимости, указывающие на каталитический механизм нуклеофильного замещения у атома сульфонильной серы. Гидролиз сульфохлоридов во всех исследованных средах проходит по двум потокам, в одном из которых кроме молекулы воды-нуклеофила в качестве бифункционального катализатора в 8-членном циклическом гидратном комплексе участвует димер воды, а в другом - гидрат компонента бинарного растворителя, который выполняет роль сольватационного бифункционального катализатора. Катализ, как молекулами воды, так и гидратом спирта в наибольшей степени себя проявляет при гидролизе 2-МБСХ и менее всего - при гидролизе 1,5-НДСХ.
 6. Показано, что образование каталитических комплементарных ансамблей сопровождается практически полной компенсацией энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса активации, монотонно изменяющейся при изменении состава растворителей. Для большинства водных систем обнаружена одинаковая изокинетическая температура. Компенсационный эффект между АП обнаруживается только при малом содержании неэлектролитов в бинарных смесях, до достижения состава бинарной смеси, отвечающего максимальному структурированию растворителя.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Иванов С.Н., Михайлов А.В., Королев В.П. Роль конформационной изомерии молекул сульфохлоридов при сольватационном бифункциональном ка-

- тализе их гидролиза гидратными комплексами 2-пропанола. // Известия ВУЗов Химия и Хим. Технология. 2003. Т. 46. Вып. 6. С.83-87.
2. Михайлов А.В., Королев В.П., Иванов С.Н. Термохимия растворения бензолсульфохлорида в бинарных смесях вода-изопропиловый спирт, вода-wrew-бутиловый спирт, вода-ацетонитрил. // ЖФХ. 2003. Т.77. Вып.9.С.1722-1724.
 3. Иванов С.Н., Кислов В.В, Михайлов А.В. Циклические переходные состояния гидролиза бензолсульфохлорида в водных кластерах.// Сб. Вестник Ивановского Государственного Университета. 2001. Вып.3. С.40-45.
 4. Михайлов А.В., Иванов С.Н., Лебедухо А.Ю. Влияние природы неводного компонента на сольватационные эффекты при гидролизе 2-метилбензолсульфохлорида в богатых водой растворителях H_2O -/ $-PrOH$ и H_2O -/ $-ViOH$. // Сб. Вестник Ивановского Государственного Университета. 2002. Вып.3. С. 56-59.
 5. Иванов С.Н., Михайлов А.В., Королев В.П. Энтальпии растворения бензолсульфогалогенидов в бинарных водных смесях. // Сб. Вестник Ивановского Государственного Университета. 2003. Вып.3. С.42-45.
 6. Иванов С.Н., Кислов В.В., Михайлов А.В. Гидрофобные эффекты при гидролизе арилсульфогалогенидов в разбавленных водных растворах неэлектролитов. / Материалы научной конференции «Научно-исследовательская деятельность в классическом университете: теория, методология, практика». Иваново. 6 февраля 2001 г. С. 199-200.
 7. Михайлов А.В. Гидрофобные эффекты в кинетике гидролиза арилсульфохлоридов в водном изопропанол. Роль надмолекулярных структур воды в гидролизе. / Тезисы докладов международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука — XXI веку». Иваново. 19-20 апреля 2001 г. С.66-67.
 8. Михайлов А.В., Иванов С.Н., Кислов В.В., Королев В.П. Влияние структурной упорядоченности воды в растворителе H_2O -/ $-PrOH$ на активационные параметры гидролиза арилсульфогалогенидов. / Тезисы докладов VIII-ой Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах». Иваново. 8-11 октября 2001 г. С.214.
 9. Михайлов А.В. Энтальпии растворения фтор- и хлорангидридов бензолсульфокислоты в смесях вода-изопропанол. / Тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете». Иваново. 15-19 апреля 2002 г. С.18-19.
- Ю.Михайлов А.В. Термохимия растворения бензолсульфохлорида в смешанных водно-органических растворителях. / Тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете». Иваново. 21-25 апреля 2003 г. С. 36.
- Н.Михайлов А.В., Иванов С.Н., Королев В.П. Катализируемый средой гидролиз арилсульфогалогенидов. / Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов. 23-25 июня 2003 г. С.30.

Подписано в печать 10.02.04 г. Усл.п.л. 0.93 Уч.издл. 1.03
Формат 60x84 1/16 Тираж 80 экз. Заказ 12

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет. 153000 г.Иваново, пр-т Ф.Энгельса, 14.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов
ГОУВПО «ИГХТУ»

€ - 3035