

МЕХАНИЗМЫ ГИДРОЛИЗА АРОМАТИЧЕСКИХ  
СУЛЬФОХЛОРИДОВ, АЛКИЛ- И АРИЛСУЛЬФОНАТОВ

Р. В. Визгерт

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Реакции замещения в ряду соединений с сульфонильной и карбонильной группами	3
2. Место разрыва связей при гидролизе	6
3. Влияние катализатора на механизм гидролиза	6
4. Влияние полярных эффектов заместителей на скорость щелочного гидролиза эфиров	12
а. Влияние природы кислотной составляющей и заместителей в кислотной составляющей	12
б. Влияние природы спиртовой составляющей и заместителей в спиртовой составляющей	17
5. Влияние растворителей	23
6. Влияние пространственных факторов на скорость и механизм гидролиза хлорангидридов карбоновых и сульфокислот	28
7. Влияние пространственных факторов на скорость и механизм щелочного и водного гидролиза арилсульфонатов	30
8. Корреляция констант скоростей щелочного гидролиза эфиров ароматических сульфокислот в зависимости от их строения	34

## ВВЕДЕНИЕ

Реакции сложных эфиров, протекающие с участием карбонильной группы, как-то: гидролиз<sup>1-7</sup>, алкоголиз<sup>8,9</sup> и аммонолиз<sup>10,11</sup>, широко освещены в литературе. Значительно менее изучены реакции сульфохлоридов и эфиров ароматических сульфокислот, протекающие с участием сульфонильной группы: гидролиз, алкоголиз и аммонолиз.

Значение этих реакций в органической химии не ограничивается получением красителей<sup>12</sup>, лекарственных<sup>13</sup>, поверхностно-активных веществ<sup>14</sup>, инсектицидов<sup>15</sup> и т. д.<sup>16</sup> Эти реакции занимают важное место в общей теории сольволитических процессов. В настоящем обзоре мы попытались обобщить и систематизировать сведения, имеющиеся в литературе по гидролизу ароматических сульфохлоридов, арил- и алкилсульфонатов, а также сопоставить специфические особенности реакций, протекающих при участии сульфонильной группы с соответствующими реакциями, в которых принимает участие карбонильная группа.

1. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В РЯДУ СОЕДИНЕНИИ С СУЛЬФОНИЛЬНОЙ  
И КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППАМИ

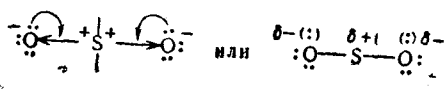
Известно, что в карбонильной группе октет реализуется за счет двойной связи углерод — кислород в группе  $R-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ \backslash \\ OR' \end{smallmatrix}$  и двух ковалентных связей углерода с кислородом и радикалом R. Благодаря наличию

подвижных  $\pi$ -электронов, а также благодаря большой электроотрицательности кислорода двойная связь легко поляризуется в направлении к кислороду, в результате на углероде карбонила создается пониженная, а на кислороде повышенная электронная плотность — кислород оказывается отрицательным, а углерод положительным концом диполя молекулы. Электрофильность углерода создает благоприятные условия для атаки его нуклеофильными реагентами, поэтому большинство реакций нуклеофильного замещения и присоединения в соединениях, содержащих карбонильную группу, осуществляются в результате атаки нуклеофильным реагентом углерода карбонила<sup>17, 18</sup>.

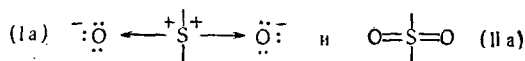
В соединениях, содержащих сульфонильную группу, правило октета может быть соблюдено при условии, если два атома кислорода соеди-

няются с серой сульфо-группы за счет семиполярных связей  $\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \uparrow \\ \text{S}^+ \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array}$ .

две другие связи (связь серы с кислородом и радикалом R) являются ковалентными. При таком распределении электронов сера заряжается положительно, что, казалось, должно было бы облегчать атаку нуклеофильных реагентов. На самом деле наличие заполненного восьмиэлектронного слоя затрудняет эту атаку. Тем не менее, если считать, что правило октета не распространяется на элементы третьего и других высших периодов периодической системы, и атом серы может расширять свой октет, то возможно следующее толкование строения группы  $\text{>SO}_2$ :



Естественно, что принятие двух крайних формул (Ia) и (IIa)



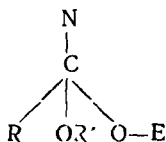
не отражает действительного распределения электронов и бесполезно с точки зрения предсказания реакционной способности.

В последнее время присутствие семиполярной связи в этих соединениях отрицается на основании следующих данных: было найдено, что межатомные расстояния связи S—O в группе  $\text{>SO}_2$  отвечают 1,432 Å, т. е. приближаются к длине двойных связей, а межатомные расстояния одинарной связи S—O в группе S—O—R 1,7 Å, что авторы объясняют, как результат образования  $\pi$ -связи за счет 3  $d$ -орбит атома серы<sup>19</sup>. С другой стороны, из сопоставления констант диссоциации, замещенных бензолсульфокислот получены значения  $\sigma$  констант Гаммета ( $pK$  относится к ионизации протона замещенных групп, а не  $\text{SO}_3\text{H}$ ). Значение  $\sigma$  для группы  $p\text{-SO}_3$  оказывается аналогичным значениям  $\sigma$ , полученным для других  $p$ -заместителей, и позволяет заключить, что и в сульфокислых ионах имеет место сопряжение и что атом серы сульфокислот может расширять октет до децета или додецета<sup>20, 21</sup>. Однако склонность к такому расширению понижена, так как соединения, содержащие группу  $\text{>SO}_2$ , не образуют енольных форм<sup>22</sup>. Следовательно, сера группы  $\text{SO}_2$  заряжена положительно, ее слой валентных электронов имеет пустые орбиты, и она может подвергаться нуклеофильной атаке, подобно карбонильному углероду, хотя и в значительно меньшей

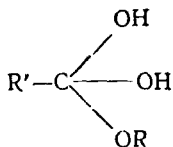
степени. Таким образом, если карбонильная группа легко присоединяет анионы или молекулы со свободными электронными парами, то для сульфонильной группы эти реакции затруднены.

Второе различие заключается в особенностях, связанных с образованием переходного состояния. Реагирующая молекула эфиров карбоновых кислот имеет плоскостное строение типа  $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ R'O \end{matrix} C=O$ ; по мере

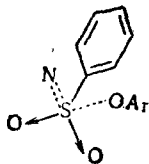
приближения нуклеофильного агента все три замещающие группы сдвигаются все ближе и к моменту образования интермедиата дают тетраэдрическую структуру, при этом электрофильные реагенты присоединяются к кислороду, нуклеофильные — к углероду:



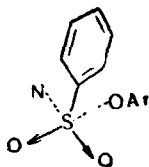
Если образовавшийся продукт отщепляет простую молекулу и дает функциональную группу с двойной связью, то это не сказывается на кинетике, так как наиболее медленным процессом является присоединение. Бендер показал, что для щелочного и кислотного гидролиза промежуточный продукт является тетраэдрическим<sup>23</sup>:



Сера сульфонильной группы координационно насыщена, поэтому трудно представить образование промежуточного продукта путем присоединения нуклеофильной частицы к атому серы. Однако если реакции с участием сульфонильной группы осуществляются в одном переходном состоянии, то здесь, по-видимому, возможны два варианта в распределении связей: а) атакующая и отщепляющаяся группы находятся в одной плоскости с атомами серы и кислорода:



или б) атакующая и отщепляющаяся группы находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости  $O \leftarrow S \rightarrow O$



При этом изменение валентных углов связано со значительными энергетическими затратами.

Наконец, третье различие соединений, содержащих сульфонильную и карбонильную группы, заключается в различных полярностях связей S—Cl и C—Cl в сульфохлоридах и хлористых ацилах, связей S—OAr и C—OAr в арилсульфонатах и арилбензоатах и связей S—OAlk и C—OAlk в алкилсульфонатах и алкилбензоатах. Все это вместе взятое должно обуславливать различие в отношении к катализаторам, различие во влиянии пространственных эффектов заместителей, во влиянии полярности растворителя и нуклеофильности реагентов на скорость реакций гидролиза, а следовательно, должно отражаться и на механизме реакций.

## 2. МЕСТО РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ

Реакции гидролиза сложных эфиров могут протекать по ацилкислородному<sup>24–27</sup> или алкилкислородному механизму<sup>28–34</sup>, реже по обоим одновременно<sup>35–38</sup>. Существенное влияние на механизм гидролиза ока-

зывает электроотрицательность R и R' в эфире  $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$ , а также наличие заместителей, создающих пространственные препятствия в месте реакции<sup>29, 39, 40</sup>. Эфиры карбоновых кислот и первичных алифатических спиртов, замещенных бензиловых спиртов и фенолов гидролизуются по ацилкислородному механизму<sup>41, 44</sup>. Алкилкислородному механизму благоприятствует увеличение силы кислоты<sup>36</sup> и введение электронодонорных групп в R', увеличивающих его стабильность в виде карбониевого иона, как это имеет место у эфиров третичных спиртов<sup>45</sup>. Вопрос о месте разрыва связи решается однозначно при помощи изотопных и стереохимических методов.

Применение тяжелоокислородной воды к изучению гидролиза алкил- и арилсульфонатов позволило с достоверностью установить место разрыва связи — в первом случае разрывается связь алкил — кислород<sup>46</sup>, во втором — сера — кислород фенокси-группы<sup>47, 48</sup>. Исследование реакционной способности алкил- и арилсульфонатов в других реакциях нуклеофильного замещения, как-то: взаимодействие с аминами, алкоголями и др., также указывает не только на наличие различных лабильных связей у алкил- и арилсульфонатов, но и на различные активные центры реакции, в первом случае углерод алкильной группы, во втором — серу сулфо-группы<sup>49–56</sup>.

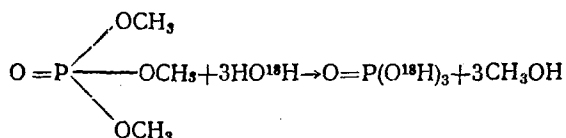
## 3. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИЗА

Кинетика омыления сложных эфиров при кислотном гидролизе осложнена влиянием кислоты, образующейся при гидролизе<sup>57, 58</sup>. При гидролизе в кислой среде реагирует катион протонированной формы эфира  $RCOOHR^+$ <sup>59, 60</sup>. Подтверждением этому может служить наличие орто-эффекта при гидролизе замещенных фенилацетатов в присутствии кислотного катализатора<sup>61</sup>. Бендеру удалось показать, что при кислотном гидролизе этилбензоатов в присутствии  $H_2O$ <sup>18</sup> скорость кислородного обмена составляет 20% от скорости гидролиза, следовательно, промежуточное соединение представляет собой интермедиат, а не переходный комплекс<sup>23</sup>. Однако в ряде случаев отмечается отсутствие строгой пропорциональности между  $\lg K$  и функцией кислотности Гаммета, скорость реакции оказывается пропорциональной концентрации кислоты, что указывает на большую сложность промежуточного соединения. Реакция протекает, по-видимому, бимолекулярно, вначале происходит быстрое присоединение  $H^+$  к кислороду эфира, а затем в стадии, опре-

деляющей скорость реакции, происходит атака молекул воды на атом углерода.

Применение кислотного или щелочного катализатора не одинаково влияет на разрыв алкил- и ацилхлоридной связи. При омылении щелочами преимущественно расщепляется ацилхлоридная связь, гидролиз в нейтральных и кислых средах благоприятствует разрыву алкилхлоридной связи.

Изотопным методом показано, что при щелочном гидролизе триметилфосфата происходит почти исключительно разрыв P—O связей.



В противоположность этому при кислотном катализе или при автокаталитическом гидролизе триметилфосфата происходит расщепление связей по обоим возможным направлениям: на 30% за счет P—O и на 70% за счет C—O связей<sup>62, 63</sup>.

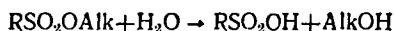
Влияние заместителей при кислотном гидролизе эфиров карбоновых кислот незначительно и мало закономерно<sup>27</sup>.

Скорость гидролиза эфиров сильных кислот, в отличие от эфиров карбоновых кислот, не увеличивается в присутствии кислотных катализаторов<sup>36, 64–66</sup>. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что основность эфиров карбоновых кислот существенно больше, чем у эфиров сульфокислот или сульфохлоридов. Вследствие этого концентрация протонизированной формы последних исчезающе мала при малых кислотностях, что и обуславливает отсутствие кислотного катализа. Вблизи 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в олеуме и в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—HSO<sub>3</sub>Cl кислотный сольволиз ArSO<sub>2</sub>Cl осуществляется и сопровождается предварительным присоединением двух протонов к группе —SO<sub>2</sub>Cl<sup>67</sup>. Скорость гидролиза этилбензолсульфоната постоянна при pH 1,4–6,4 и при малых концентрациях щелочи; при концентрации щелочи более 0,1 N скорость гидролиза увеличивается пропорционально концентрации щелочи<sup>68</sup>. Поэтому при гидролизе алкилсульфонатов в кислых, нейтральных и слабо щелочных растворах кинетика гидролиза их подчиняется уравнению первого порядка.

Гидролиз бензолсульфохлоридов осуществляется подобно гидролизу алкилбензолсульфонатов. Скорость реакции остается постоянной при pH от 1 до 8 и резко увеличивается при pH 9. В нейтральной и кислой среде гидролиз происходит почти исключительно за счет неонизированных молекул воды<sup>69, 70</sup>. Замещенные фенильные эфиры бензолсульфокислоты, за исключением нитро- и динитрофенилбензолсульфонатов, совсем не гидролизуются в нейтральных и слабокислых средах<sup>71</sup>. Так, например, фенилбензолсульфонат при нагревании в течение 3 недель при 120° в 60%-ном водном диоксане не дает даже следов фенола<sup>72</sup>. Таким образом, если гидролиз эфиров карбоновых кислот ускоряется кислотными и щелочными катализаторами, то скорость гидролиза алкил- и арилсульфонатов не зависит от концентрации ионов водорода.

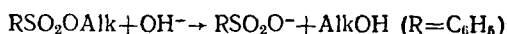
Несмотря на кажущееся сходство между алкил- и арилсульфонатами они принципиально отличаются друг от друга по своему отношению к нейтральной и слабощелочной среде. Если скорость гидролиза алкилсульфонатов при увеличении щелочности среды возрастает медленно и постепенно, то скорость гидролиза арилсульфонатов резко увеличивается при увеличении щелочности среды.

В отсутствие оснований гидролиз алкилбензолсульфонатов осуществляется по реакции <sup>49</sup>:



и подчиняется уравнению I порядка  $\frac{dx}{dt} = K(a-x)$ , где  $a-x$  — концентрация эфира.

В присутствии оснований гидролиз алкилбензолсульфонатов осуществляется по реакции <sup>73</sup>:



и подчиняется уравнению

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) + K_2(a-x)(b-x)$$

где  $a-x$  — концентрация эфира,  $b-x$  — концентрация гидроксильных ионов;  $K_1$  — константа скорости I порядка и  $K_2$  — константа скорости бимолекулярной реакции. Если пользоваться относительно большими концентрациями щелочи, то нейтральным гидролизом можно пренебречь. Так, например, при  $M_{\text{NaOH}} = 0,01$  моль/л для этилбензолсульфоната  $K_2 = 0,0730$  л · моль<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>, при этой температуре  $K_1 = 0,000482$  сек<sup>-1</sup> (в водно-спиртовой среде). Энергия активации щелочного и нейтрального гидролиза мало отличаются друг от друга (21 120 и 22 030 кал). В 0,033 N растворе NaOH для этилового эфира *m*-нитробензолсульфокислоты  $K_2 = 5,7 \cdot 10^{-3}$  л · моль<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>;  $K_1 = 5,23 \cdot 10^{-5}$  сек. Энергия активации нейтрального и щелочного гидролиза этилового эфира *m*-нитробензолсульфокислоты также довольно близки между собой — 19 570 и 18 270 кал/моль <sup>74</sup>. Приведенные здесь значения  $K_2$  и  $K_1$  вычислены независимо друг от друга, поэтому  $K_2$  включает и щелочной и нейтральный «водный» гидролиз. Для вычисления  $K_2$  — только щелочного гидролиза можно использовать метод графического дифференцирования, тогда

$$K_2^1 = \frac{dx/dt - K_1(a-x)}{(a-x)(b-x)}$$

для этилового эфира *m*-нитробензолсульфокислоты  $K_2^1 = 0,00081$  л/мл · мин.  $K_2 = 0,00114$  л/мл · мин. Графическое построение изменения  $x$  по  $t$  показывает, что «водный» гидролиз в этих условиях составляет 30% от общего изменения концентрации вещества.

Томмила и Линдхольм <sup>49</sup> отмечают также, что при сольволизе этилбензолсульфоната (в воде, метиловом или этиловом спирте) энергия активации постоянна (порядка 22 000 кал) и различия в скоростях реакции обусловлены только изменением вероятностного фактора, который меняется в пределах 11,22—9,5. Последнее, по-видимому, можно объяснить отсутствием смещения электронов в группе  $\text{SO}_2$  под влиянием поля  $\text{OH}^-$  иона или диполей воды, так как у соответствующих эфиров карбоновых кислот наблюдается заметное различие в энергиях активации при изменении полярности среды или характера катализатора.

Арилсульфонаты гидролизуются только в присутствии щелочных катализаторов по реакции <sup>74</sup>:



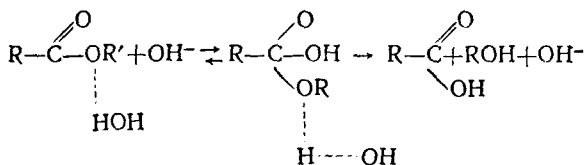
подчиняясь уравнению II порядка с учетом двойного расхода щелочи

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(b - 2x)$$

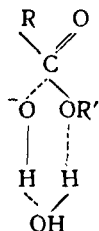
Сопоставление энергии активации ( $E$ ) и вероятностного фактора гидролиза ( $A$ ) этилбензолсульфоната и фенилбензолсульфоната в щелочном водно-диоксановом растворе ( $E=19\,070$  кал/моль;  $A=9,65$  для первого и  $E=17\,860$  кал/моль,  $A=8,66$  для второго) показывает снижение энергии активации у фенилбензолсульфоната по сравнению с этилбензолсульфонатом. Наблюдаемые различия в энергии активации и вероятностного фактора являются дополнительным указанием на различие механизмов гидролиза указанных эфиров.

Согласно представлениям Хиншельвуда, Лайдлера и Тимма<sup>2</sup>, на энергию активации оказывают влияние два фактора: 1) преодоление отталкивания между молекулой эфира и  $\text{OH}^-$  ионом и 2) ослабление первоначально существующих связей (отклонение их от нормального положения к положению переходного состояния).

При щелочном гидролизе эфиров карбоновых кислот наименьшее отталкивание у углерода карбонильной группы и гидроксил-ион атакует этот атом, так как отталкивание слабое, то и энергия активации сравнительно низкая. Снижению энергии активации также способствует присоединение молекул воды и образование промежуточного комплекса, которое, вероятно, предшествует присоединению  $\text{OH}^-$  иона<sup>2-4</sup>:



В последнее время была высказана точка зрения, что в переходном состоянии молекулы эфира, воды и ион гидроксила образуют шестичленный цикл. Такой активный комплекс, в котором чередуются рвущиеся и возникающие связи, образуется легче, если осуществляется чередование зарядов в ионах и полярных связях. Этот дополнительный электростатический эффект снижает энергию отталкивания и способствует образованию циклических переходных комплексов<sup>75, 76</sup>:

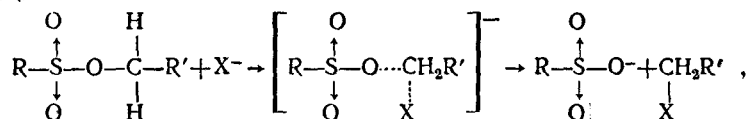


Совершенно иначе протекают реакции нуклеофильного замещения в эфирах бензолсульфокислот. Атом серы в группе  $\text{SO}_2$  хотя и заряжается положительно, но нуклеофильная атака его затруднена. Положительно заряженный атом серы заставляет электроны цепи оттягиваться по направлению к сере  $\text{S} \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{C}$ , в результате чего атом углерода алкильной группы заряжается слабо положительно и гидроксил-ион присоединяется к этому атому. Однако притяжение между отрицательным ионом и атомом углерода мало, и, следовательно, энергия актива-

ции и вероятностный фактор гидролиза алкилсульфонатов гораздо больше, чем соответствующих эфиров карбоновых кислот. Например, при щелочном гидролизе этилбензоата в воде  $E=12\,700$  кал,  $\log A=-7,76$ ; а этилбензолсульфоната в воде  $E=21\,100$  кал,  $\log A=12,70$ <sup>81</sup>. Зато энтропия активации у алкилсульфонатов менее отрицательна —  $10$  ккал·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> по сравнению с этилбензоатом, у которого она равна —  $24,9$  кал, что указывает на различную напряженность структур в переходном состоянии.

Если у алкилсульфонатов переходное состояние имеет свободную ненапряженную структуру, то у эфиров карбоновых кислот имеет место жесткая структура, связанная с перераспределением электронной плотности в карбоксильной группе в переходном состоянии.

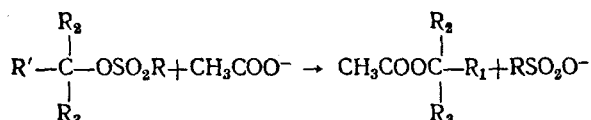
Реакция гидролиза алкилбензолсульфонатов бимолекулярна, одностадийна и, в соответствии с терминами Хьюза и Ингольда, является  $S_N2$  реакцией<sup>77</sup>



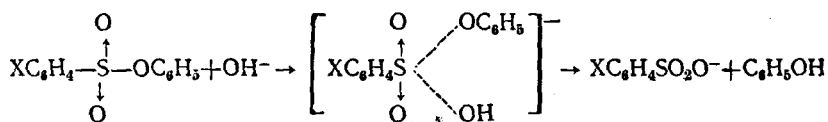
где  $\text{X}=\text{OH}^-$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  или другой нуклеофильный реагент.

Вероятно, что сольволиз протекает по тому же механизму<sup>78, 79</sup>.

Взаимодействие алкилсульфонатов со щелочными солями карбоновых кислот протекает по механизму  $S_N2$  с вальденовским обращением<sup>80, 81</sup>:



У фениловых эфиров бензолсульфокислот, вследствие затрудненности нуклеофильной атаки  $\text{OH}^-$  иона на фенильный остаток, гидролиз протекает в результате нуклеофильной атаки  $\text{OH}^-$  иона на атом серы и возможно отвечает переходному состоянию<sup>71, 72</sup>:

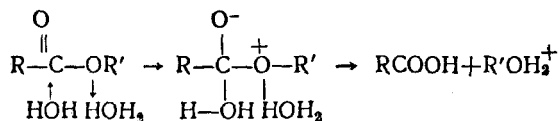


В отличие от алкилсульфонатов реакция осуществляется по «ацил»-кислородному механизму. Если ацилкислородный механизм гидролиза эфиров карбоновых кислот зависит от электрофильности углерода карбонильной группы и полярности, подлежащей разрыву связи  $\text{C}-\text{O}$ , то «ацил»-кислородный механизм гидролиза эфиров бензолсульфокислот зависит от электрофильности серы и от полярности связи  $\text{S}-\text{O}$ , которая, кстати говоря, у арилсульфонатов более полярна по сравнению с алкилсульфонатами. Арилсульфонаты являются удобными объектами для изучения механизма гидролиза, так как, меняя заместители в бензольном кольце фенола и бензолсульфокислоты, можно воздействовать на оба эти фактора. При изотопном исследовании<sup>48</sup> щелочного гидролиза фенил-4-нитробензолсульфоната (1), нитрофенилбензолсульфоната (2), 2,4-динитрофенил-2-нитробензолсульфоната (3), 2,4-динитрофенил-4-толуолсульфоната (4) и нейтрального гидролиза эфиров (3) и (4), а также 2,4-динитрофенилбензолсульфоната был установлен разрыв связи  $\text{S}-\text{O}$ .

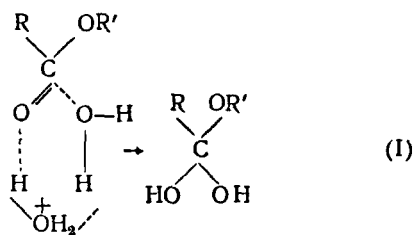


При щелочном гидролизе фенилового эфира бензолсульфокислоты (нагревание с KOH в смеси диоксан —  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  при  $90^\circ$  в течение 1 ч.) не происходит обмена  $\text{O}^{18}$  с атомами кислорода эфира. Эти результаты свидетельствуют о том, что исследуемые реакции не протекают через промежуточное присоединение иона  $\text{OH}^-$  к атому серы, а являются реакциями типа  $\text{S}_\text{N}2$ , протекающими по синхронному одностадийному механизму<sup>48</sup>. В этом отношении фенилбензолсульфонаты проявляют сходство с фенилбензоатами. Если при атаке  $\text{OH}^-$  ионом на углерод карбонила этилбензоата образуется промежуточный продукт с продолжительностью жизни соответствующей молекуле и периодом существования, сравнимым с периодом соударений<sup>28</sup>, то в фенилбензоате не обнаружен изотопный кислород в непрореагировавшей молекуле и реакция, по-видимому, протекает по синхронному механизму, который облегчается увеличением полярности связи  $\text{C}-\text{O}^{82}$ .

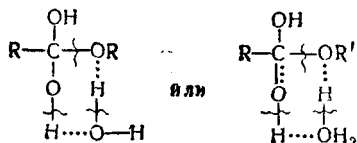
При кислотном гидролизе эфиров карбоновых кислот протон соединяется с эфирным кислородом и вторая ступень ведет к присоединению  $\text{OH}^-$  иона от воды к углероду карбонила<sup>57</sup>:



Сыркин приводит убедительные доводы против вышеприведенной схемы кислотного гидролиза. Не ясно, за счет чего компенсируется десольватация  $\text{HO}_3^+ \cdot \text{aq}$ , которая требует большой энергии, непонятно, почему протон присоединяется к эфирному кислороду, а не к карбонильному, который имеет больший отрицательный заряд. Возможность перераспределения  $p$ -электронов кислорода делает кислород карбонила частично отрицательным, а эфирный кислород частично положительным, в результате чего протон, вероятно, присоединяется к первому, а гидроксил от воды присоединяется к более положительному углероду карбонила<sup>75</sup> по схеме:



далее присоединяется молекула воды или  $\text{H}_3\text{O}^+$



Такой шестичленный механизм свободен, по мнению авторов, от недостатков приведенных ранее схем.

Наличие промежуточного соединения (1) было доказано работами Бендера<sup>28</sup>.

Отсутствие двойных связей в молекуле эфиров бензолсульфокислот делает невозможным смещение электронов, необходимое для обоих указанных выше процессов; поэтому ион водорода не оказывает каталитического влияния на гидролиз алкил- и арилсульфонатов.

#### 4. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ

##### а. Влияние природы кислотной составляющей и заместителей в кислотной составляющей

Влияние заместителей, передаваемое через бензольное кольцо<sup>74</sup> на сульфо-группу, по данным, полученным при щелочном гидролизе алкил- и арилсульфонатов<sup>74</sup>, а также водном гидролизе ароматических сульфохлоридов<sup>83</sup> согласуется с общими правилами. Электрофильные заместители увеличивают, а электродонорные заместители уменьшают скорость гидролиза алкил-, арилсульфонатов и ароматических сульфохлоридов<sup>50, 83</sup> (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Скорость гидролиза алкил-, арилсульфонатов и ароматических сульфохлоридов (70% диоксано-водный раствор)

Значение X	Арилсульфонаты $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$			Этилсульфонаты $\text{XC}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$			Аром. сульфохлориды $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$		
	$K_{10} \cdot 10^3$	E	$\lg P_z$	$K_{10} \cdot 10^3$	E	$\lg P_z$	$K_{10} \cdot 10^3$	E	$\lg P_z$
4-CH <sub>3</sub> O	0,076	19260	8,92	0,248	20880	10,49	22,6	14550	6,20
4-CH <sub>3</sub>	0,145	18650	8,78	0,291	20150	10,10	24,5	13810	5,74
H	0,374	17860	8,66	0,596	19070	9,65	34,3	13430	5,30
4-Cl	1,120	17190	8,72	1,445	18800	9,88	49,7	12310	5,02
4-Br	1,128	17060	8,60	1,440	18270	9,52	49,1	12310	5,05
4-NO <sub>2</sub>	26,3	13160	7,40	6,52	17710	9,80	$K_{10}=123,3$	10350	4,56
3-NO <sub>2</sub>	11,44	15200	8,35	5,45	18270	10,10	128,7	11000	4,55
2-NO <sub>2</sub>	7,34	16340	8,92	14,08	18580	10,72	45,3	13580	5,87
2,5-Cl <sub>2</sub>	2,97	17030	9,00	5,92	18240	10,12	34,17	12870	5,25

Аналогичный порядок во влиянии заместителей наблюдается при гидролизе эфиров диоксидифенилсульфона и замещенной бензолсульфокислоты<sup>72, 84, 85</sup> (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Кислоты $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{OH}$	$K_{10} \cdot 10^3$	$K_{10} \cdot 10^3$	E	$\lg P_z$
H	3,10	15,45	15420	8,64
p-Cl	4,42	21,70	15400	8,80
p-Br	3,84	18,19	15100	8,49
m-NO <sub>2</sub>	38,8	171,20	14900	9,33

Размерность констант скоростей щелочного гидролиза алкил- и арилсульфонатов —  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$ ; констант скоростей гидролиза ароматических сульфохлоридов —  $\text{сек}^{-1}$ .

Для описываемой бимолекулярной реакции заместители увеличивают энергию активации в том же порядке ( $4\text{-NO}_2 < 4\text{-Cl} < 4\text{-Br} < 4\text{-CH}_3 < 4\text{-CH}_3\text{O}$ ), в каком они увеличивают электронную плотность в месте реакции.

Однако если последовательность влияния различных заместителей на скорость гидролиза этил- и арилсульфонатов и бензолсульфохлоридов одна и та же, то относительная величина влияния каждого из заместителей на скорости обеих реакций различна. Фенилбензолсульфонат омыляется медленнее соответствующего эфира этилового спирта. Введение хлора и брома в пара-положение несколько выравнивает скорости гидролиза эфиров с обоими спиртовыми составляющими. Введение *p*-метокси-группы уменьшает скорость гидролиза эфира этилового спирта в 2,3 раза, а эфира фенола в 5 раз. При введении нитро-группы в мета- и особенно в пара-положение скорость гидролиза эфиров фенола начинает преобладать над скоростью гидролиза этиловых эфиров (введение NO<sub>2</sub>-группы в пара-положение увеличивает скорость гидролиза эфира этилового спирта в 11,5 раза, а эфира фенола в 70 раз). При введении двух нитро-групп в положения 3 и 5 эфир фенола омыляется в 6 раз быстрее соответствующего этилового эфира. Эти данные показывают, что заместители в кислотной составляющей оказывают большее влияние на скорость гидролиза эфиров фенола, нежели этилового спирта.

Изменение энергии активации и предэкспоненциального фактора подтверждает высказанное предположение. Энергия активации и предэкспоненциальный фактор для эфиров фенола ниже, чем для этиловых эфиров и меняются в более широких пределах. Наименьшая энергия активации и предэкспоненциальный фактор у *p*-нитрозамещенных — для арилсульфонатов соответственно 13 160 и 7,4; для этилсульфонатов 17 710 и 9,8. Наибольшие величины наблюдаются у метоксизамещенных — для арилсульфонатов 19 260 и 8,92; для этилсульфонатов 20 880 и 10,49. Широкие колебания в величинах энергии активации и предэкспоненциального фактора у арилсульфонатов являются следствием большего влияния природы заместителей в кислотной составляющей на скорость гидролиза в случае арилсульфонатов по сравнению с этилсульфонатами.

Различное влияние положения заместителей на скорость гидролиза этил- и арилсульфонатов проявляется особенно резко при введении заместителей в орто-положение. Этиловый эфир *o*-нитробензолсульфокислоты омыляется в 2 раза быстрее соответствующего эфира *p*-нитробензолсульфокислоты, а эфир фенола и *o*-нитробензолсульфокислоты омыляется в 4 раза медленнее соответствующего эфира *p*-нитробензолсульфокислоты. Влияние положения нитро-группы на скорость гидролиза эфиров этанола может быть изображено следующим рядом: *o*-NO<sub>2</sub> > *p*-NO<sub>2</sub> > *m*-NO<sub>2</sub> > H; для эфиров фенола последовательность меняется: *p*-NO<sub>2</sub> > *m*-NO<sub>2</sub> > *o*-NO<sub>2</sub> > H.

Эфиры 2,5-дихлорзамещенных бензолсульфокислот омыляются быстрее соответствующих незамещенных, причем для этилового эфира скорость гидролиза возрастает особенно сильно, и этиловый эфир 2,5-дихлорбензолсульфокислоты омыляется в 2 раза быстрее соответствующего эфира фенола. Таким образом, введение заместителей в орто-положение по сравнению с мета- и пара- облегчает гидролиз этилсульфонатов и затрудняет гидролиз арилсульфонатов.

Интересно отметить, что влияние заместителей в орто-положении на скорость гидролиза арилсульфонатов однотипно по направлению с влиянием орто-заместителей на скорость гидролиза ароматических сульфохлоридов и эфиров карбоновых кислот, что явствует из данных табл. 3. *o*-Нитрозамещенный этилбензол и арилсульфонат омыляются быстрее незамещенных эфиров, но значительно медленнее *m*- и особенно *p*-нитрозамещенных (см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Влияние положения нитро-группы в бензольном ядре на скорость гидролиза ароматических сульфохлоридов, арилсульфонатов и этиловых эфиров карбоновых кислот и сульфокислот (величина  $K_{50} \cdot 10^5$ )

Заместитель X	H	m-NO <sub>2</sub>	p-NO <sub>2</sub>	o-NO <sub>2</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl**	34,2	128,7	—	45,3
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	37,4	1144,0	2630,0	734,0
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55,0	3110,0	5090,0	334,0
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56,9	545,0	652,0	1408,0

Влияние мета- и пара-заместителей в бензольном кольце бензолсульфокислоты на скорость щелочного гидролиза арилсульфонатов отвечает тому же порядку, который имеет место у эфиров бензойной кислоты<sup>86, 87</sup> (см. табл. 4).

Таким образом, арилсульфонаты обнаруживают больше сходства с эфирами карбоновых кислот, нежели с этилсульфонатами, что подтверждает различные механизмы гидролиза алкил- и арилсульфонатов.

ТАБЛИЦА 4

Влияние положения заместителей в бензолсульфокислоте на скорость щелочного гидролиза арилсульфонатов ( $K_{50} \cdot 10^3$  1/мл·мин)

Заместитель X	p-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
NH <sub>2</sub>	0,0027	0,034
CH <sub>3</sub> O	0,015	0,142
CH <sub>3</sub>	0,030	0,055
H	0,078	0,078
Cl	0,233	0,525
NO <sub>2</sub>	5,50	2,27

В первом случае активным центром реакции является углерод спиртового радикала, во втором S-сульфо-группы. У арилсульфонатов заместитель в бензольном ядре будет значительно ближе к активному центру реакции — сере сульфо-группы, а поэтому и влияние его на константу скорости гидролиза, энергию активации и предэкспоненциальный фактор проявляется в большей мере, чем у алкилсульфонатов. Перемещение активного центра реакции с углерода спиртового радикала (у алкилсульфонатов) на серу сульфо-группы (у арилсульфонатов) поясняет и различие во влиянии заместителей в орто-положении. Орто-заместители оказывают замедляющее влияние на скорость гидролиза арилсульфонатов, ароматических сульфохлоридов и эфиров карбоновых кислот, где активный центр реакции — сера сульфо-группы и углерод карбоксильной группы — непосредственно соединены с бензольным кольцом и увеличивают скорость гидролиза этилсульфонатов, где активный центр реакции несколько удален. В первом случае наблюдаемое уменьшение скорости гидролиза обусловлено наличием орто-эффекта, а во втором — орто-эффект отсутствует.

ТАБЛИЦА 5

Щелочной гидролиз эфиров этилового спирта

Кислотные составляющие	$K_{15} \cdot 10^{10}$	$K_{20} \cdot 10^8$	$K_{50} \cdot 10^8$	E
Уксусная	13,2	46,3	—	14450
Бензойная	1,47	5,52	—	15400
Бензолсульфокислота	—	0,213	1,09	1600

\* K — л/моль·сек.

Если у алкил-, арилсульфонатов и ароматических сульфохлоридов наблюдается параллелизм между скоростью гидролиза и силой кислот (рис. 1, 2), то при рассмотрении эфиров кислот разных по силе — уксусной, бензойной, бензолсульфокислоты и относящихся к различным классам органических кислот мы не наблюдаем этого параллелизма<sup>72, 88</sup> (см. табл. 5).

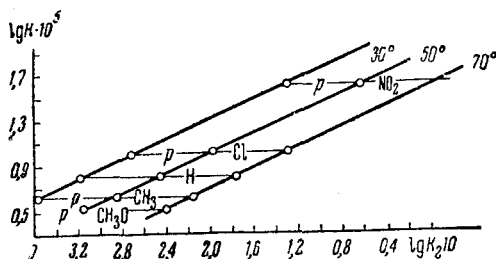


Рис. 1. Линейные отношения между константами диссоциации замещенных бензойных кислот и константами гидролиза эфиров фенола и замещенной бензолсульфокислоты

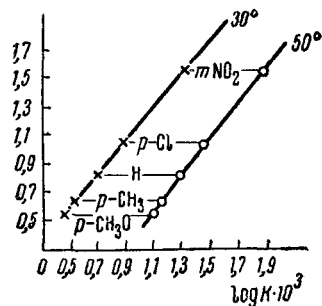


Рис. 2. Линейные отношения между константами гидролиза сульфохлоридов и константами диссоциации соответствующих кислот, по оси  $x$  —  $\lg K \cdot 10^5$

В рассматриваемом ряду кислотных составляющих наибольшей скоростью гидролиза характеризуются эфиры уксусной кислоты, наименьшей — бензолсульфокислоты:



В пределах каждого из рядов линейная зависимость констант скоростей гидролиза от констант диссоциации соблюдается<sup>42, 88</sup> (см. табл. 6).

Константы ионизации кислот являются в некоторой мере основой для оценки полярных влияний на величину константы скорости гидролиза. Увеличение силы кислоты, образующей сложный эфир, должно уменьшать устойчивость его эфирной связи.

Отсутствие параллелизма между силой кислот и скоростью гидролиза у эфиров бензойной и бензолсульфокислот обусловлено различными механизмами гидролиза и прежде всего различными активными центрами: углерод карбонила в первом случае и углерод алкила — во втором.

Рассмотрим причины отклонений от указанной закономерности у эфиров уксусной и бензойной кислот. Сопряжение между  $\pi$ -электронами бензольного кольца и карбонильной группы  $\pi\pi$ -сопряжение способствует стабилизации карбоксилат-иона и тем самым облегчает отделение протона в бензойной кислоте. Поскольку переходное состояние при щелочном гидролизе эфиров карбоновых кислот насыщено и никакого значительного сопряжения с функциональной группой нет,

ТАБЛИЦА 6

Влияние силы кислоты на скорость гидролиза сложных эфиров  $\text{RCOOC}_6\text{H}_5$

Значение R	Константа скорости <sup>42</sup> гидролиза $K_{12} \cdot 10^3$	Константа диссоциации <sup>88</sup> кислот $K_{28} \cdot 10^6$
H	Омывается быстро	214,2
CH <sub>3</sub>	245,4	18,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	150,0	13,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	22,3	63,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	605,0	56,6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	165,0	22,7

можно ожидать, что энергия активации гидролиза эфиров бензойной кислоты будет больше энергии активации эфиров уксусной кислоты на

величину стабилизации за счет сопряжения  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$  в эфирах бензой-

ной кислоты. Наличие этого же сопряжения уменьшает восприимчивость углерода карбонила к нуклеофильной атаке.

Поэтому несмотря на то, что фенильный остаток представляет систему сопряженных  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, имеет электроноакцепторный характер и должен способствовать ослаблению связи  $\text{C}-\text{O}$ , т. е. благоприятствовать гидролизу, эфиры бензойной кислоты гидролизуются щелочами медленнее соответствующих эфиров уксусной кислоты. Точно такая же картина наблюдается для эфиров коричной и кротоновой кислот<sup>89</sup>. Пространственный эффект фенильного кольца небольшой, а поэтому заметно меньшие скорости не могут быть обусловлены этой причиной. Удаление бензольного ядра от углерода карбонила нарушает сопряжение, и в эфирах фенилуксусной и фенилпропионовой кислот за счет благоприятствующего индукционного эффекта наблюдается увеличение скорости гидролиза<sup>42</sup>.

Влияние удаленности фенильного радикала от углерода карбонила на скорость гидролиза может быть охарактеризовано с количественной стороны путем вычисления фактора передачи влияния.

Из отношения констант скоростей гидролиза



к скорости гидролиза фенилацетата  $K_4$  следует  $K_1 : K_4 = 0,09$ . Величина отношения меньше единицы вследствие сопряжения; для фенилуксусной фактор передачи влияния = 2,47 и для фенилпропионовой кислоты = 1,27.

Когда сопряжение между бензольным кольцом и карбонильной группой эфира невозможно, как в случае эфира фенилуксусной кислоты, щелочной гидролиз протекает быстрее, чем у соответствующего эфира уксусной кислоты (табл. 6). Этот результат можно рассматривать как свидетельство большой способности фенильной группы к оттягиванию электронов. У эфира фенилпропионовой кислоты наблюдается уменьшение фактора передачи за счет ослабления индукционного эффекта бензольного кольца. Коэффициент уменьшения индукционного эффекта заместителя в результате введения метиленовой группы приблизительно равен 2.

У эфиров замещенной бензойной кислоты наблюдается полный параллелизм между константами диссоциации кислот и реакционной способностью эфирной связи<sup>90, 91</sup>.

При сопоставлении констант скоростей щелочного гидролиза фениловых эфиров метансульфокислоты<sup>82</sup> —  $K_1 = 0,555 \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{сек}^{-1}$  и *p*-толуолсульфокислоты  $K_2 = 0,191 \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{сек}^{-1}$  не наблюдается значительного уменьшения скорости гидролиза за счет введения бензольного кольца. Отношение констант скоростей  $K_1 : K_2$  равно 3, в то время как для фениловых эфиров уксусной и бензойной кислот оно равно 14. Малое различие между скоростями гидролиза эфиров сульфокислот показывает, что либо бензольное кольцо не участвует в сопряжении с сульфонильной группой, либо исходное и переходное состояние имеют одинаковое строение. Небольшое уменьшение скорости гидролиза можно отнести за счет пространственного влияния кольца. Константы ско-

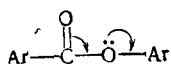
ростей гидролиза хлорангидридов карбоновых кислот (хлористый ацетил и бензоил) колеблются в соответствии с теми же закономерностями, которые наблюдались у эфиров карбоновых кислот. Для констант скоростей гидролиза сульфохлоридов наблюдаются другие отношения — константа скорости гидролиза бензолсульфохлорида  $K_{30} \cdot 10^4 = 4,33$ , а метансульфохлорида<sup>92</sup>  $K_{30} \cdot 10^4 = 1,5 \text{ сек}^{-1}$  — здесь введение бензольного кольца не уменьшает, а увеличивает скорость гидролиза, последнее, по-видимому, обусловлено преобладающим влиянием полярности связи S—Cl, а не нуклеофильности серы на скорость гидролиза ароматических сульфохлоридов.

### 6. Влияние природы спиртовой составляющей и заместителей в спиртовой составляющей

Скорость гидролиза эфиров карбоновых кислот определяется главным образом электрофильностью карбоксильного углерода. Увеличение электроотрицательности или кислотных свойств спиртового радикала вследствие индукционного эффекта приводит к повышению электрофильности карбоксильного углерода в эфире и тем самым содействует присоединению  $\text{OH}^-$  ионов<sup>42, 93, 94</sup>.

По влиянию на скорость щелочного гидролиза эфиров уксусной и бензойной кислоты спиртовые составляющие расположатся в последовательности:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} < \text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa} < \text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Различие в скоростях гидролиза этилового ( $K_4$ ) и фенилового эфиров ( $K_1$ ) бензойных кислот может быть отнесено за счет электронного влияния фенильного радикала. Отношение  $K_1 : K_4 = 22,3 : 1,47 = 15$ . Для бензилового спирта это отношение  $= 1,67$ , а фенилэтанола — приближается к 1, т. е. электронное влияние фенильного кольца на углерод карбонила при удалении на 2 группы  $\text{CH}_2$  почти совсем затухает. Большое значение фактора передачи для фенильного радикала, по-видимому, обусловлено влиянием индукционного эффекта и эффекта сопряжения:

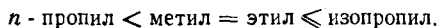


В бензиловом и фенилэтиловом эфире спиртовые составляющие в сопряжении не участвуют, причем проявляется лишь небольшой индукционный эффект.

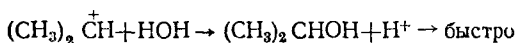
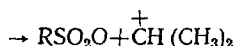
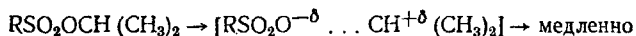
Изменение природы спиртовой составляющей в эфирах бензолсульфокислоты и алифатических спиртов не только влияет на скорость реакции, но и на механизм. Если в эфире  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OR}$ , R — радикал первичного спирта, то реакция протекает по механизму  $S_N2^{49, 74}$ , если R — радикал бензилового<sup>95</sup>, циклоалкилового<sup>96</sup>, вторичного или третичного алифатического спирта, то гидролиз происходит по ионному механизму<sup>97</sup>. Алкильные эфиры бензолсульфокислот в некотором отношении похожи на алкилгалогениды. Известно, что щелочной гидролиз метил- и этилгалогенидов в водном ацетоне или спирте — преимущественно реакция  $S_N2$ , в то время, как изопропил- и третичные бутилгалогениды, подвергаются гидролизу в две стадии по механизму  $S_N1^{20, 21, 98-100}$ .

При изучении кинетики гидролиза метил-, этил-, *n*-пропил- и изопропилбензолсульфоната в водных растворах было установлено, что

скорость реакции увеличивается в ряду <sup>49</sup>:



Скорость гидролиза изопропилбензолсульфоната в водном ацетоне или в водном диоксane не зависит от концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов, и остается постоянной в щелочной, нейтральной и кислой средах. Определяющей скоростью реакции является разрыв связи  $\text{C}-\text{O}$



Вторичный бутилбензолсульфонат ведет себя так же.

При гидролизе эфиров сульфокислот  $\text{RSO}_2\text{OCH}_2\text{R}'$  энергия активации определяется главным образом отталкиванием атакующего реагента ( $\text{OH}^-$  или  $\text{H}_2\text{O}$ ) атомом углерода алкильной группы.

В случае, когда  $\text{R}' = \text{H}$  отталкивание незначительно и реакция осуществляется по схеме  $\text{S}_\text{N}2$ . В том же случае, когда энергия отталкивания составляет значительную величину, реакция протекает по механизму  $\text{S}_\text{N}1$ . В соответствии с этим механизм  $\text{S}_\text{N}1$  обычно требует большей энергии активации, чем  $\text{S}_\text{N}2$  для сходных молекул. Вероятностный фактор больше для процесса  $\text{S}_\text{N}1$ , чем для  $\text{S}_\text{N}2$ . Введение в алкильный радикал заместителей, увеличивающих отрицательный заряд на углероде, благоприятствует мономолекулярному и затрудняет бимолекулярный механизм.

Если  $\text{R}$  — арильный радикал, как это имеет место при гидролизе замещенных бензилтозилатов<sup>101</sup>  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X})$  в 76,6%-ном водном ацетоне (приводятся значения  $\text{X}$  и  $K_{25} \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ : 4- $\text{NO}_2$  0,224; 3- $\text{Br}$  0,880; 4- $\text{Br}$  4,30; 3- $\text{CH}_3$  0,650;  $\text{H}$  11,0; 3- $\text{CH}_3$  19,7; 4- $\text{CH}_3$  310,0; 4- $\text{CH}_3\text{O}$  480,0), то реакция протекает по механизму  $\text{S}_\text{N}1$  и подчиняется уравнению 1 порядка.

Влияние электронной природы заместителей и полярности среды на скорость гидролиза бензилтозилатов подтверждает наличие ионного механизма  $\text{S}_\text{N}1$ , при котором решающую роль играет полярность связи  $\text{C}-\text{O}$ . Поэтому заместители, увеличивающие электронную плотность в месте реакции, увеличивают, а уменьшающие — замедляют скорость реакции.

Значение  $\rho$  для сольволиза —2,2. Отрицательное значение указывает на более полную, чем при сольволизе  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  ( $\rho = -1,33$ ) промежуточную диссоциацию связи  $\text{C}-\text{O}$ , что, вероятно, связано с большей сольватацией иона тозилата по сравнению с ионом  $\text{Cl}^-$ . Значение  $\sigma$  для всех заместителей, кроме  $p\text{-CH}_3$  и  $p\text{-CH}_3\text{O}$  совпадает с вычисленными ранее. Для  $p\text{-CH}_3$   $\sigma = -0,65$ ,  $p\text{-CH}_3\text{O} = -2,5$ . Это расхождение связано со стабилизацией иона  $\text{ArCH}_2^+$  в промежуточном состоянии за счет подачи электронов группами  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{O}$  в  $p$ -положении.

Сольволиз циклоалкилтолуолсульфонатов с различной величиной колец  $n = 4 - 15$  осуществляется также через стадию медленной ионизации  $p$ -толуолсульфо-группы<sup>98</sup>.

Замена алкильного радикала на арильный в спиртовой составляющей эфиров бензолсульфокислот существенным образом меняет не только механизм реакции, но и место атаки. В этом случае реакционным центром становится сера сульфо-группы и реакция протекает бимолекулярно по механизму  $\text{S}_\text{N}2$  (см. табл. 7).



ТАБЛИЦА 7

Щелочной гидролиз эфиров бензолсульфокислоты  $C_6H_5SO_2OR$  с различными спиртовыми составляющими в 70%-ном диоксано-водном растворе<sup>65</sup>

Значение R	$K_{30}^* \cdot 10^3$	$K_{50} \cdot 10^3$	$lg P_z$	E
$C_2H_5$	0,213	1,09	7,88	16000
$C_6H_5$	—	0,43	—	—
$C_6H_4SO_2C_6H_4OH$	3,10	15,45	8,64	16500
$C_6H_5SO_2C_6H_4$	4,92	23,25	8,10	15100

\* K — л/моль·сек.

По скорости гидролиза спиртовые составляющие располагаются в последовательности  $C_6H_5OH < C_2H_5OH < 4,4'-HOC_6H_4-SO_2-C_6H_4ONa < 4-HOC_6H_4-SO_2-C_6H_5$ .

Расположение реагентов в этом ряду соответствует возрастанию их кислотности, за исключением фенолового эфира бензолсульфокислоты, который выпадает из этого ряда. Последнее связано с изменением механизма реакции при переходе от алкил- к арилсульфонатам. У эфиров диокси- и окси-производных дифенилсульфона наблюдается дальнейшее снижение устойчивости эфирной связи по отношению к гидролизу.

При сопоставлении влияния природы спиртовых составляющих на скорость гидролиза эфиров карбоновых кислот (уксусной, бензойной) спиртовые составляющие располагались в последовательности:  $C_2H_5OH < C_6H_5OH < HOC_6H_4SO_2C_6H_4ONa < HOC_6H_4SO_2C_6H_5$ , то есть в порядке увеличения их кислотных свойств. Никакого выпадения эфиров фенола у этого ряда не наблюдалось, что находится в соответствии с общим механизмом гидролиза указанных эфиров.

При сопоставлении замещенных фенилбензолсульфонатов наблюдается полный параллелизм между кислотностью спиртовых составляющих и скоростью гидролиза.

ТАБЛИЦА 8

Влияние природы заместителей в фенольном кольце на скорость щелочного гидролиза арилсульфонатов<sup>71</sup>  $C_6H_5SO_2OC_6H_4X$

Значение X	$K_{50}^* \cdot 10^3$	$lg P_z$	E	Константы диссоциации K
2-CH <sub>3</sub>	0,129	10,24	20900	$6,3 \cdot 10^{-11}$ **
4-CH <sub>3</sub>	0,184	8,78	18500	$6,7 \cdot 10^{-11}$
3-CH <sub>3</sub>	0,263	8,82	18300	$9,8 \cdot 10^{-11}$
H	0,374	8,66	17900	$1,0 \cdot 10^{-11}$
4-Cl	2,47	8,77	16700	
3-NO <sub>2</sub>	31,50	8,95	15400	$5,3 \cdot 10^{-9}$
4-NO <sub>2</sub>	76,65	9,23	15300	$9,6 \cdot 10^{-8}$
2-NO <sub>2</sub>	134,90	8,95	1000	$7,5 \cdot 10^{-8}$

\* K — л/моль·сек.

\*\* см. 102

Электрофильные и нуклеофильные заместители влияют в одном и том же направлении на скорость гидролиза, независимо от места нахождения их в бензольном кольце фенола или бензолсульфокислоты (в табл. 8 константы скорости гидролиза арилсульфонатов сопоставляются с константами диссоциации замещенных фенолов).

Хотя порядок влияния различных заместителей одинаков, но относительная величина влияния каждого из заместителей различна и зависит от того, где находится заместитель — в бензольном кольце кислотной или спиртовой составляющей. Электрофильные заместители в бензольном кольце фенола оказывают большее влияние на скорость гидролиза арилсульфонатов по сравнению с соответствующими заместителями в бензолсульфокислоте ( $p\text{-Cl}$ ,  $p\text{-NO}_2$ ) (см. табл. 8). Влияние электронодонорных заместителей, передаваемое через бензольное кольцо фенола, является ослабленным по сравнению с влиянием этих же заместителей в бензолсульфокислоте. Если считать, что при гидролизе арилсульфонатов активным центром реакции является сера сульфогруппы, то большее влияние электрофильных заместителей в бензольном кольце фенола может быть объяснено или наличием при кислороде двух пар  $p$ -электронов, находящихся в сопряжении с электронами бензольного кольца, или значительным увеличением полярности связи  $\text{S—O}$ . Изменение энергии активации и вероятностного фактора соответствует изменениям, наблюдаемым в константе скорости. Влияние заместителей в положении орто-, мета- и пара- проявляется неодинаково в зависимости от нахождения заместителя в бензольном кольце кислотной или спиртовой составляющей.

У эфиров бензолсульфокислоты и замещенного фенола нитро-группы по их влиянию на скорость гидролиза располагаются в последовательности:  $o\text{-NO}_2 > p\text{-NO}_2 > m\text{-NO}_2$ , тогда как для эфиров фенола и замещенной бензолсульфокислоты порядок иной:  $p\text{-NO}_2 > m\text{-NO}_2 > o\text{-NO}_2$ . Таким образом, нитро-группа в орто-положении в бензолсульфокислоте уменьшает скорость гидролиза арилсульфонатов и ароматических сульфохлоридов, в то время, как нитро-группа в орто-положении в феноле оказывает благоприятствующее влияние, проявляя только свое электронное действие, и не оказывает пространственного препятствия.

Влияние заместителей, передаваемое через бензольное кольцо бензойной кислоты на скорость гидролиза этил- или фенилбензоатов гораздо больше, чем влияние этих заместителей в бензольном кольце фенола, то есть наблюдаемая закономерность противоположна тому, что имело место для арилбензолсульфонатов (см. табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

Скорость щелочного гидролиза фенилацетата и этилбензоата <sup>90</sup>		
Значение заместителя X	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$ $K_{25} \cdot 10^2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ $K_{25} \cdot 10^2$
H	53,7	0,2891
$m\text{-CH}_3$	38,83	0,1686
$p\text{-CH}_3$	31,91	0,1142
$m\text{-NO}_2$	549,00	13,65
$p\text{-NO}_2$	805,0	24,63
$p\text{-NH}_2$	28,15	0,0864

Введение  $p\text{-NO}_2$  группы в кислотную составляющую эфира в бензойной кислоте увеличивает скорость гидролиза в 85 раз, а при введении  $p\text{-NO}_2$  группы в спиртовую составляющую эфира фенола скорость гидролиза увеличивается только в 15 раз. В то же время введение  $p\text{-NO}_2$  группы в бензольное кольцо кислотной составляющей в фенилбензолсульфонатах дает увеличение скорости гидролиза в 70 раз, а введение в бензольное кольцо спиртовой составляющей приводит к увеличению скорости реакции в 205 раз.

Такое различие во влиянии заместителей в спиртовой составляющей на скорость гидролиза эфиров карбоновых кислот и бензолсульфокислот является следствием различия в механизме гидролиза их. На реакционную способность эфиров карбоновых кислот влияет электрофильность углерода, облегчающая приближение  $\text{OH}^-$  иона и увеличивающая полярность связи  $\text{C—O}$ , подлежащей разрыву. Реакционная

способность эфиров сульфокислот зависит от электрофильности сульфогруппы и полярности связи S—O, подлежащей разрыву. Так как заместители в кислотной части эфиров карбоновых кислот влияют больше, чем в спиртовой — следовательно, основным фактором, влияющим на скорость и энергию активации гидролиза эфиров карбоновых кислот является электрофильность углерода. У эфиров бензолсульфокислоты большее влияние заместителей в фенольной части свидетельствует о том, что определяющей скоростью реакции является полярность связи S—O. Чем более полярна связь, тем легче она разрывается, что и облегчает синхронный механизм типа  $S_N2$ .

Таким образом, реакции гидролиза эфиров карбоновых кислот можно рассматривать как реакции нуклеофильного присоединения, так как определяющим скоростью реакции будет являться присоединение к углероду карбонила, в то время как реакции гидролиза эфиров бензолсульфокислот скорее являются реакциями нуклеофильного замещения, так как скорость этих реакций зависит главным образом от прочности связи S—O в условиях синхронной реакции.

Введение нескольких нитро-групп как в кислотную, так и в спиртовую составляющие дает значительное увеличение скорости щелочного гидролиза по сравнению с моонитрозамещенными эфирами<sup>58, 66, 103</sup>. Особенно заметное увеличение скорости гидролиза наблюдается при введении двух нитро-групп в фенольную составляющую (см. табл. 10).

ТАБЛИЦА 10

Щелочной гидролиз нитрозамещенных арилсульфонатов

Эфир	$K_0 \cdot 10^4$	$K_{15} \cdot 10^4$	E	$\lg P_2$	$\Delta S$
$C_6H_5SO_2OC_6H_3(NO_2)_2-2,4$	318,0	996,0	11900	9,02	—19,88
$2,4-(NO_2)_2C_6H_3SO_2OC_6H_5$	38,0	183,0	16400	11,68	
$3,5-(NO_2)_2C_6H_3SO_2OC_6H_5$	1,45	5,8	14400	8,67	
$2-NO_2C_6H_4SO_2OC_6H_3(NO_2)_2-2,4$	2450	—	—	—	—
$2,4-(NO_2)_2C_6H_3SO_2OC_6H_4NO_2-2$					
$4-ClC_6H_4SO_2OC_6H_3(NO_2)_2-2,6$	1980	—	—	—	—
$4-ClC_6H_4SO_2OC_6H_3(NO_2)_2-2,4$	1170	—	—	—	—
$4-ClC_6H_4SO_2OC_6H_3(NO_2)_2-2,5$	702	2310	12400	9,77	—16,44
$4-ClC_6H_4SO_2OC_6H_3(NO_2)_2-3,4$	178	560	11990	8,85	—20,67
$4-ClC_6H_4SO_2OC_6H_3-2NO_2-4-Cl$	44,2	183	14800	10,49	—13,14
$4-ClC_6H_4SO_2OC_6H_3-2Cl-4NO_2$	36,7	144	14200	9,97	—15,56
$4-ClC_6H_4SO_2OC_6H_3-2Cl-3NO_2$	12,6	63,5	16800	11,53	— 8,43
$C_6H_5SO_2OC_6H_3(NO_2)_2-2,6$	737	2200	11400	8,98	—20,05
Сим.- $(CH_3)_3C_6H_2SO_2OC_6H_3(NO_2)_2-2,6$	168	631	13800	10,27	—14,17
$4-CH_3C_6H_4SO_2OC_6H_3(NO_2)_2-2,4$	182	382	12800	9,28	—18,75
Сим.- $(CH_3)_3C_6H_2SO_2OC_6H_3(NO_2)_2-2,4$	84,2	306	13600	9,82	—16,19

\*  $K$  — л/моль·сек.

Для сравнения влияния двух нитро-групп, находящихся в бензолсульфокислоте, с влиянием этих же групп в феноле, целесообразно вычислить фактор передачи электронного влияния заместителей, находящихся на разных концах системы, из отношения констант скоростей

гидролиза эфира 2,4-динитробензолсульфокислоты и фенола ( $K_2$ ) к незамещенному фенилбензолсульфонату ( $K_1$ ) и эфира бензолсульфокислоты и 2,4-динитрофенола ( $K_3$ ) к незамещенному фенилбензолсульфонату ( $K_1$ )

$$f_1 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{183}{0,06} = 3050; \quad f_2 = \frac{K_3}{K_1} = \frac{880}{0,06} = 14\,300; \quad f_2 : f_1 = 4,7$$

Аналогично для моонитрозамещенных в пара-положении:

$$f_3 = \frac{K_4}{K_1} = \frac{6,79}{0,06} = 113; \quad f_4 = \frac{K_5}{K_1} = \frac{15,9}{0,06} = 265; \quad f_4 : f_3 = 2,3$$

Значительное увеличение  $f_2$  по сравнению с  $f_1$  является следствием влияния двух факторов: во-первых, увеличения полярности связи S—O, во-вторых, наличия орто-эффекта в эфире 2,4-динитробензолсульфокислоты и фенола. Последнее подтверждается также значительным увеличением энергии активации гидролиза (на 5000 кал) в эфире 2,4-бензолсульфокислоты и фенола по сравнению с эфиром бензолсульфокислоты и 2,4-динитрофенола.

Исследование влияния положения двух нитро-групп на скорость гидролиза арилсульфонатов позволяет расположить нитро-группы в следующем порядке:  $2,6-(\text{NO}_2)_2 > 2,4-(\text{NO}_2)_2 > 2,5-(\text{NO}_2)_2 > 3,4-(\text{NO}_2)_2$ . В этом случае также наибольшее ускоряющее влияние оказывают две орто-расположенные нитро-группы. Таким образом, нитро-группы в *о*-положении не оказывают пространственных влияний, что согласуется с ацилкислородным механизмом гидролиза этих эфиров.

При сопоставлении влияния природы нескольких различных заместителей на величину  $K$ ,  $E$  и величину  $P_2$  мы не наблюдаем той строгой закономерности, которая характерна для влияния одних *p*-заместителей. В данном случае эта взаимосвязь усложняется не только изменением природы заместителей, но и их положением. Однако для каждого отдельного эфира изменение константы скорости зависит от энергии активации и если последняя уменьшается, то скорость реакции увеличивается. Независимый от температуры фактор  $P_2$  увеличивается с увеличением энергии активации.

Величина энтропии активации сильно отрицательна и колеблется от  $-13$  до  $-20$  кал·град·мол, приближаясь к энтропии активации гидролиза эфиров бензойной кислоты ( $-24,9$ ) и отличается от соответствующей величины для этилбензолсульфонатов, для которых она равна  $-10$  кал·град·мол. Такое различие в энтропии активации обусловлено различием в распределении электронов при образовании переходных структур. Чем более отрицательна энтропия активации, тем более полярна активная комплекс. У арилсульфонатов имеется жесткая структура, связанная с распределением электронов и изменением сольватации при образовании переходного состояния.

Введение метильных групп в бензолсульфокислоту, уменьшающих положительный заряд на сере, уменьшает скорость гидролиза (табл. 10). Введение трех метильных групп в положение 2, 4, 6, создающих пространственные препятствия при гидролизе сложных эфиров, уменьшает скорость реакции гидролиза сульфонов гораздо меньше, чем это можно было бы ожидать.

## 5. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Для большинства реакций нуклеофильного замещения увеличение полярности среды увеличивает скорость гидролиза, так как способствует увеличению заряда в месте реакции.

Общая величина энергии активации включает в себя энергию разрыва связи  $E_B$  и энергию отталкивания  $E_x$ . Если диэлектрическая постоянная  $E$  безгранично велика, то  $E_x$  падает до 0.

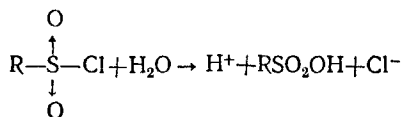
Отношение между энергией активации и диэлектрической постоянной может быть выражено уравнением:

$$E = E_B + (E_x/E_{20})$$

Таким образом, гидролиз эфиров наиболее быстро протекает в воде; органические растворители, такие как этиловый спирт, ацетон, диоксан и т. д. уменьшают скорость реакции в большей или меньшей степени<sup>39, 104–110</sup>. Вместе с тем, указывается, что константа скорости зависит от микроскопического строения молекулы растворителя, а не от его макроскопических свойств<sup>95</sup>. Вследствие этого установленная эмпирическая связь между энергией активации и диэлектрической постоянной растворителя носит частный характер<sup>80</sup>. Несомненно, однако, что между реагирующими веществами и растворителем происходит взаимодействие, приводящее или к образованию циклических комплексов<sup>75, 76</sup>, или сольватов<sup>111</sup>.

При гидролизе сульфохлоридов увеличение полярности растворителя увеличивает скорость реакции<sup>92, 112–114</sup>.

Имеющиеся данные по влиянию природы и положения заместителей<sup>74</sup> (табл. 1), а также полярности растворителя на скорость гидролиза ароматических бензолсульфохлоридов позволяют заключить, что некатализируемый гидролиз замещенных бензолсульфохлоридов осуществляется по механизму  $S_N2$ , подчиняясь уравнению псевдопервого порядка, в котором молекула растворителя является непосредственным реагентом<sup>70</sup>



и реакция осуществляется в результате нуклеофильной атаки на положительно заряженный атом серы.

Если при гидролизе в 70%-ный диоксано-водной (д. в.) среде заместители по их ускоряющему влиянию располагались в последовательности  $4\text{-NO}_2 > 2,4,6\text{-(CH}_3)_3 > \text{H} > 2,4\text{-(CH}_3)_2 > 4\text{-CH}_3 > 4\text{-CH}_3\text{O}$ , то изменение полярности среды при переходе к 40%-ному д. в. раствору дает иной порядок во влиянии заместителей<sup>115</sup>:  $2,4,6\text{-(CH}_3)_3 > 4\text{-NO}_2 > \text{H} > 2,4\text{-(CH}_3)_2 > 4\text{-CH}_3\text{O} > 4\text{-CH}_3$ ; в воде имеет место следующая последовательность  $4\text{-CH}_3\text{O} > 4\text{-CH}_3 > \text{H-NO}_2 > 4\text{-Cl}$  (рис. 3).

Количественную оценку индукционного влияния заместителей на скорость гидролиза ароматических сульфохлоридов можно дать при помощи уравнения Тафта:  $\lg K/K_0 = \rho^0 \sigma^0$ <sup>117</sup>, где  $K$  и  $K_0$  — константы скорости гидролиза замещенного и незамещенного бензолсульфохлорида соответственно,  $\sigma^0$  — индукционная константа заместителей (за стандарт принят  $\text{C}_6\text{H}_5$ , для которого  $\sigma^0 = 0$ );  $\rho^0$  — константа, показывающая чувствительность реакционной серии к индукционному влиянию заместителей. Графическое построение зависимости  $\lg K$  от констант  $\sigma^0$

представлено на рис. 4. Все заместители, кроме 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> хорошо располагаются на одной прямой.

Величина  $\rho^0$  в уравнении Тафта положительна и уменьшается с увеличением содержания воды — для 70, 60, 50 и 40% д. в. растворов постоянная реакция соответственно равна —1,33, 1,13, 0,93 и 0,80. У 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> постоянная реакция отрицательна и равна —3,44. Большое отрицательное значение  $\rho^0$  указывает на изменение механизма.

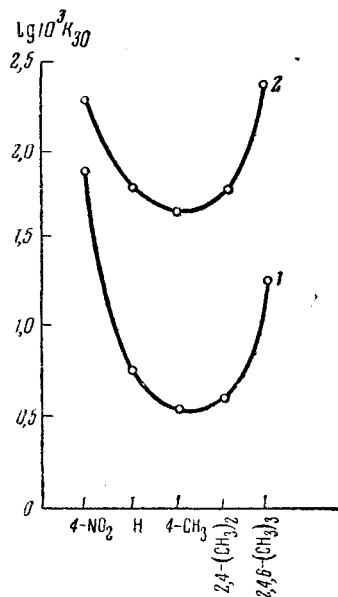


Рис. 3. Влияние природы и положения заместителей на константу скорости гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов: 1 — 70%-ный; 2 — 40%-ный д. в. растворы

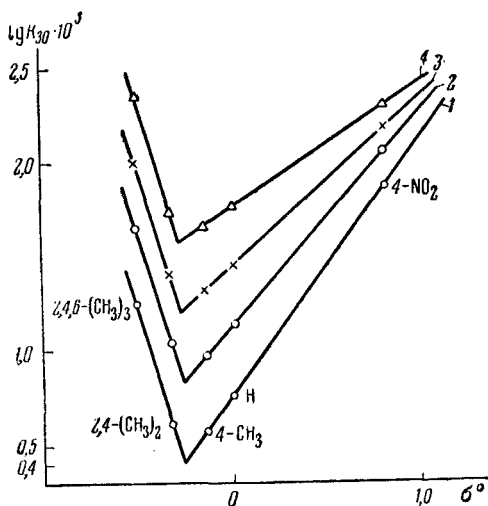


Рис. 4. Зависимость констант скоростей гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов от  $\sigma^\circ$ : 1 — 70%-ный; 2 — 60%-ный; 3 — 50%-ный; 4 — 40%-ный д. в. растворы

Таким образом, полярные и пространственные эффекты рассматриваемых заместителей способствуют тому, что абсолютная скорость реакции по механизму  $S_N2$  непрерывно уменьшается, а скорость по механизму  $S_N1$ , начиная с 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — увеличивается.

Увеличение полярности среды (переход от 70% д. в. раствора к воде, изменение диэлектрической постоянной от 18 до 80) увеличивает скорость гидролиза всех бензолсульфохлоридов, но не в одинаковой мере — у 4-NO<sub>2</sub> в 3 раза, 4-CH<sub>3</sub>О в 175 раз.

Зависимость  $\lg K$  от ионизирующей силы растворителя в уравнении Уинстейна — Грюнвальда линейная, прямые лежат близко друг к другу, наименьший наклон прямой у 4-нитробензолсульфохлорида (рис. 5).

Уравнение Грюнвальда — Уинстейна имеет вид<sup>118</sup>:

$$\lg K_{ij}/K_{oi} = m_i \lg K_{0j}/K_{00}$$

где  $K_{ij}$  — константа скорости гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов в различных д. в. растворах,  $K_{oi}$  — константа скорости гидролиза тех же сульфохлоридов в стандартном растворителе (80% по объему этанол),

$K_{0j}$  — константа скорости гидролиза третичного хлористого бутила в данном растворителе, а  $K_{00}$  — в 80%-ном водном спирте. Отношение  $\lg K_{0j}/K_{00}$  обозначается через  $Y$  и называется «ионизирующей силой растворителя». В сокращенном виде уравнение имеет вид  $\lg K_{ij}/K_{00} = m_i Y$ ;  $m_i$  — постоянная, зависящая только от природы вещества. Вычисление значения  $Y$  для любых растворителей производилось по формуле:

$$Y = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4 \quad (1)$$

$N$  — молярная концентрация воды,  $a, b, c$ , — поправочные коэффициенты, равные в наших условиях:  $a = -5,641$ ;  $b = 15,837$ ;  $c = 20,374$ ;  $d = 13,885$ .

Значения  $Y$ , вычисленные по формуле (1), представлены в табл. 11.

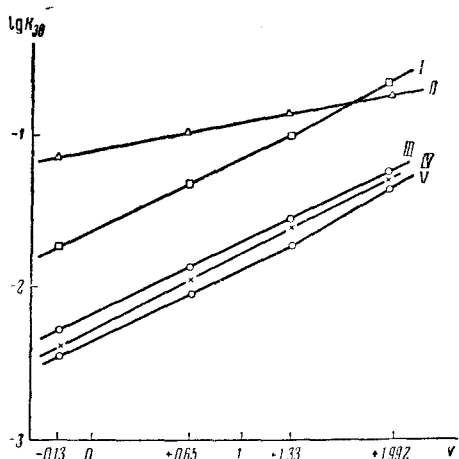


Рис. 5. Зависимость констант скоростей гидролиза от ионизирующей силы растворителя  $Y$ . I — 2,4,6-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>; II — 4- $\text{NO}_2$ ; III — H; IV — 2,4-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; V — 4- $\text{CH}_3$

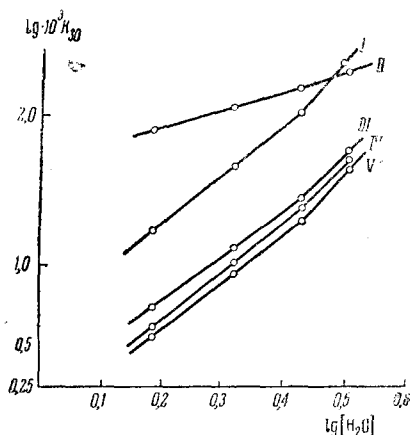


Рис. 6. Кривая  $\lg K$  по отношению к  $\lg [\text{H}_2\text{O}]$ . I — 2,4,6-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>; II — 4- $\text{NO}_2$ ; III — H; IV — 2,4-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; V — 4- $\text{CH}_3$

Наличие линейных отношений (рис. 5) и возрастание величины  $m$  указывает на то, что гидролиз бензолсульфохлоридов за исключением  $p$ - $\text{NO}_2$  протекает частично по механизму  $S_N1$ .

Наличие двух механизмов гидролиза  $S_N2 - S_N1$  ароматических сульфохлоридов можно проследить также при вычислении числа молекул воды, захватываемых сульфохлоридами в переходном состоянии<sup>78</sup>. Если допустить, что скорость реакции пропорциональна  $n$ -степени молярной концентрации воды, то уравнение скорости будет иметь вид:

$$\frac{dx}{dt} = K[a - x][\text{H}_2\text{O}]^n$$

отсюда

$$\lg K = \lg K_1 + n \lg C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\lg K = n \lg [\text{H}_2\text{O}] + \text{const}$$

ТАБЛИЦА 11

Концентрация д. в. раствора по объему, %	$N_{\text{H}_2\text{O}}$	$Y$
40	0,88	+1,99
50	0,82	+1,33
60	0,75	+0,65
70	0,65	-0,13

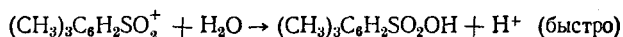
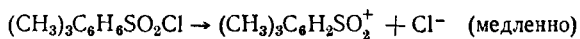
Величина  $n$  была найдена как тангенс угла наклона в координатах  $\lg K$  к молярной концентрации воды (рис. 6).

Реакция следует первому порядку по сульфохлориду, порядок реакции по воде зависит как от природы заместителя, так и от концентрации диоксана, у 4-NO<sub>2</sub> в 70—40% д. в. растворах реакция следует первому порядку по воде, у остальных в 70—50% д. в. растворах реакция третьего порядка по воде, в 50—40% д. в. растворах реакция 4—5 порядка.

Из приведенных данных следует, что *p*-нитробензолсульфохлорид при всех концентрациях диоксана от 40 до 70% захватывает одну молекулу воды и гидролизует по бимолекулярному механизму S<sub>N</sub>2. Этот механизм вовлекает нуклеофильную атаку воды.

Все другие сульфохлориды при концентрации диоксана 60—70% захватывают около 3 молекул воды, а в 40%-ном растворе 4 молекулы воды близко включены в образование переходного комплекса, последнее указывает на склонность сульфохлоридов реагировать по смешанному механизму S<sub>N</sub>2 — S<sub>N</sub>1 с преобладанием последнего в 40%-ном растворе.

Величины, близкие к 3 больше, чем те, которые требуются для реакции по механизму S<sub>N</sub>2. По-видимому, лишь сольватация молекул сульфохлоридов несколькими молекулами воды создает энергию, необходимую для расщепления связи S—Cl и после достаточного растяжения одна из молекул воды сольватного слоя может взаимодействовать с сульфонильной группой. Переходное состояние образуется, вероятно, внутри водной ячейки из четырех молекул воды и внешнего слоя ориентированных молекул воды. Изменение нуклеофильности реагента показывает, что триметилбензолсульфохлорид очень мало чувствителен к изменению щелочности среды, что, в свою очередь, подтверждает для него S<sub>N</sub>1 механизм, осуществляемый через ионизацию по схеме:



У алкилбензолсульфонатов проявляется тенденция реагировать по механизмам S<sub>N</sub>2 — S<sub>N</sub>1 быстрее, чем по каждому из них в отдельности<sup>74,78,119</sup>. Переход от механизма S<sub>N</sub>2 к S<sub>N</sub>1 увеличивается с увеличением полярности растворителя. Влияние растворителя на некатализируемый гидролиз алкилсульфонатов проявляет большое сходство с гидролизом алкилгалогенидов. Скорость реакции по механизму S<sub>N</sub>1 увеличивается с увеличением ионизирующих свойств растворителя. При бимолекулярных реакциях переход от первоначального состояния к переходному связан с величиной зарядов, а поэтому хотя и в меньшей степени, но все же зависит от ионизирующих свойств растворителя. Эти положения проверены для алкилгалогенидов и сольволиза алкилсульфонатов<sup>34,120—122</sup>. Скорость гидролиза изопропилбензолсульфоната непрерывно увеличивается при увеличении содержания воды в растворителе. В чистой воде при 50° скорость гидролиза изопропилбензолсульфоната в 4,3 раза больше, чем в 17,8%-ном водном ацетоне, в 1000 раз быстрее, чем в 80%-ном водном ацетоне, в 10 000 раз быстрее, чем в 92,5%-ном водном ацетоне и в 73 000 раз быстрее, чем в 98%-ном водном ацетоне.

Влияние полярности среды проявляется значительно слабее при гидролизе этил- и *n*-пропилбензолсульфонатов. Для этилбензолсульфоната соответствующие числа 2,3; 86, 500 и 1080 раз соответственно. Зависимость  $\lg K = n \log [\text{H}_2\text{O}]$  остается линейной при содержании ацетона в воде от 0 до 60—70%. Наклон кривой позволяет сделать вывод, что трет. бутилхлорид при образовании переходного состояния захватывает 7 молекул

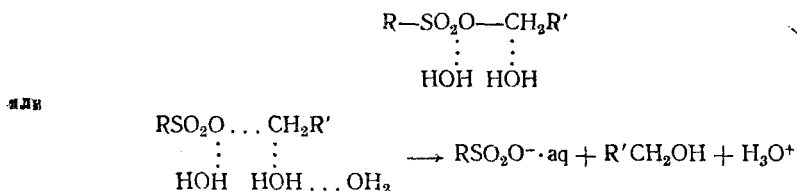


воды, соответствующий бромид 6, в то время как этилбромид только 2 молекулы воды.

Число молекул воды, захватываемое в переходном состоянии для алкилсульфонатов следующее:

Изопропилбензолсульфонат в	0—50%-ном диоксане	6,0 молекул ( $n$ )
	50—90%-ном	» 2,6 »
Этилбензолсульфонат в	0—50%-ном диоксане	3,6 »
	50—95%-ном	» 2,1 »

Величина  $n=6$  характеризует механизм  $S_N1$  в области 0—50%. Величина 2,1—1,7 для алкилбензолсульфонатов соответствует среде, содержащей < 50% воды и отвечает механизму  $S_N2$ . На стадии, определяющей скорость реакции, одна молекула воды образует связь с углеродом алкила, а другая образует водородную связь с кислородом группы O—C. Переходное состояние может быть представлено схемой



В случае реакции  $S_N1$ , как показывает опыт, требуется 6 молекул воды. Они определяют энергию активации, необходимую для расщепления C—O связи. Карбоний-ион образуется без участия водного растворителя и далее реагирует с одной из молекул воды.

Величины 3,6 и 3,8 для  $n$ -алкилбензолсульфоната больше, чем те, которые требуются для реакции  $S_N2$ . Вместе с тем, они показывают, что в образовании переходного состояния участвуют 4 молекулы воды.

ТАБЛИЦА 12

Влияние полярности растворителя на скорость щелочного гидролиза 4-нитрофенилбензолсульфоната<sup>115</sup>

Содержание растворителя по объему. %	$K_{30}^* \cdot 10^4$	$K_{50} \cdot 10^4$	$\lg P_z$	$E$
А. Водно-диоксановый раствор				
40	12,80	52,70	8,033	13760
50	13,05	54,00	8,104	13850
60	13,60	57,30	8,225	13990
70	14,00	60,00	8,356	14150
80	17,30	76,60	8,67	14460
Б. Водно-ацетоновый раствор, вес. %				
40	9,1	36,5	7,70	13500
50	9,7	40,5	8,01	13900
60	10,1	41,8	8,00	13860
70	12,0	51,6	8,32	12400

\*  $K = 1/\text{моль} \cdot \text{сек.}$

Обобщая можно сказать, что этилбензолсульфонат и  $n$ -пропилбензолсульфонат реагируют в растворителях с большим содержанием воды по промежуточному механизму, в растворителях, содержащих менее 50% воды.

по бимолекулярному механизму  $S_N 2$ . Изопропилбензолсульфонаты подвергаются гидролизу по мономолекулярному механизму, но в растворителях, содержащих малое количество воды, этот механизм затруднен.

Влияние полярности среды на скорость и механизм щелочного гидролиза арилсульфонатов отвечает типичному механизму  $S_N 2$ <sup>71-74, 115</sup>. Увеличение полярности растворителя — переход от 80%-ного диоксано-водного раствора к 40%-ному и от 70%-ного ацетона-водного раствора к 40%-ному при щелочном гидролизе дает уменьшение скорости гидролиза в 1,35—1,3 раза. Сравнительно небольшое уменьшение скорости гидролиза арилсульфонатов при увеличении полярности среды может быть объяснено (в соответствии со взглядами Ингольда) уменьшением полярностей реагентов в переходном состоянии по сравнению с первоначальным состоянием в результате расщепления зарядов<sup>103</sup> (см. табл. 12).

По-видимому, для каждого класса соединений можно проследить переход от механизма  $S_N 2$  к  $S_N 1$  при изменении полярности заместителя, нуклеофильности реагента и ионизирующих свойств растворителя.

#### 6. ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИЗА ХЛОРАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ И СУЛЬФОКИСЛОТ

Изучение влияния пространственных эффектов в реакциях гидролиза и сольволиза бензолсульфохлоридов и арилсульфонатов представляет интерес, так как позволяет независимо подойти к установлению механизма гидролиза для этого класса соединений. В зависимости от механизма реакции пространственный фактор может создавать как пространственные затруднения, так и пространственные содействия<sup>74, 83, 115</sup>.

Экспериментальные данные, характеризующие влияние структуры исходного бензолсульфохлорида, ионизирующих свойств растворителя и природы реагентов на скорость гидролиза свидетельствуют о том, что триметилированный бензолсульфохлорид гидролизуеться по механизму  $S_N 1$ , а диметилированный частично по  $S_N 2$ , частично по  $S_N 1$ .

ТАБЛИЦА 13

Сравнение относительной скорости гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов (А) с метил-, этил-, изопропилбензоилсульфонатами и с соответствующими бромидами (Б)

А		Б		
R	$C_6H_5SO_2Cl^*$	R	$C_6H_5SO_2OR^{**}$	$RBr^{***}$
H	1	$CH_3$	1	1
$CH_3C_6H_4$	0,76	$C_2H_5$	0,43	0,76
$(CH_3)_2C_6H_3$	0,98	$(CH_3)_2CH$	4,17	1,46
$(CH_3)_3C_6H_2$	3,80	втор. бутил.	6,00	

\* 50%-ный диоксано-водный раствор

\*\* 56%-ный ацетона-водный раствор<sup>76</sup>

\*\*\* 50%-ный этиловый спирт—вода<sup>97</sup>

Сопоставление относительной скорости гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов с алкилбензолсульфонатами<sup>121</sup> и галоидными алкилатами (табл. 13)<sup>20, 123, 124</sup> позволяет заключить, что ароматические сульфохлориды в некотором отношении похожи на алкилгалогениды и алкилсульфонаты. Независимо от того подлежит разрыву связь  $Alk - Br$ ,  $Alk - O - S$  или

$\text{ArSO}_2-\text{Cl}$  во всех случаях накопление электронодонорных групп, создающих пространственные препятствия в месте реакции, уменьшает скорость реакции по механизму  $S_N2$  и благоприятствует механизму  $S_N1$ .

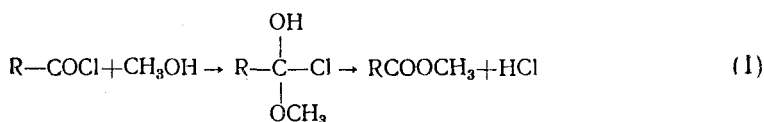
Изменение природы отщепляемой группы ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{O}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) значительно влияет на абсолютную скорость замещения и незначительно на механизм реакции. Последнее понятно, так как независимо от механизма реакции отщепляющаяся группа полностью уносит с собой ранее обобщенные электроны. Для алкилсульфонатов и алкилбромидов минимум скорости отвечает этильному производному, а у бензолсульфохлоридов он отвечает метильному производному (см. табл. 13).

Замещенные бензолсульфохлориды дают большие колебания в относительных значениях констант скорости при изменении природы замещаемой группы, чем это имеет место у алкилбромидов, и меньшие колебания по сравнению с замещенными алкилсульфонатами. Весьма вероятно, что связь  $\text{C}-\text{O}$  в алкилсульфонатах имеет более ионный характер, затем идет связь  $\text{S}-\text{Cl}$  в сульфохлоридах и наименее поляризована связь  $\text{C}-\text{Br}$  в бромидах. Таким образом, нуклеофильное замещение у атома  $\text{S}$  в бензолсульфохлоридах может осуществляться по механизмам  $S_N2-S_N1$ , — подобно тому как это происходит у насыщенного атома углерода

3.4.20.21.57.98.99.108.109.123.124.

Гидролиз хлорангидридов карбоновых кислот протекает легко, поскольку хлор имеет большее сродство к электронам, чем гидроксил (или  $\text{OR}'$  группа в эфирах) и нормальное сопряжение карбоксила, имеющееся в кислотах и в эфирах нарушается.

Для большинства реакций галоидангидридов кислот возможны два направления: 1) присоединение к углероду карбонила и 2) ионизация по схемам <sup>125</sup>:



Реакции, идущие по уравнению (1), подтверждены исследованием влияния пространственных препятствий, которые наблюдаются как при гидролизе, так и алкоголизе галоидангидридов. У замещенных бензолхлоридов все группы (исключая пара-метильную) увеличивают скорость реакции со спиртами (см. табл. 14).

Скорости реакций для орто-метил- и орто-метоксисоединений значительно выше, чем для мета- или пара-изомеров. Пространственные преимущества проявляются в реакциях, идущих по ионному механизму и достигают максимума у мезитоилхлорида, который реагирует с метанолом при  $0^\circ$  слишком быстро, чтобы можно было измерить скорость реакции <sup>126</sup>. Изучение кинетики гидролиза бензоилхлорида и замещенных бензоилхлоридов в смеси вода — ацетон в присутствии различных количеств иона гидроксила еще более подтверждает возможность  $S_N2$

ТАБЛИЦА 14

Реакции замещенных бензоилхлоридов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$  со спиртами <sup>126,127</sup>

Значение X	$K_{\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCl}} / K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}}$
H	1,00
o-OCH <sub>3</sub>	66,0
o-CH <sub>3</sub>	5,2
p-CH <sub>3</sub>	0,68
o-NO <sub>2</sub>	1,8
p-NO <sub>2</sub>	15,6
2,4,6-тринитро-	очень медленно
2,4,6-триметил-	очень быстро

и  $S_N1$  механизмов<sup>128, 129</sup>. Механизму  $S_N1$  благоприятствует увеличение содержания воды в смеси. 2,4,6-тринитробензоилхлорид гидролизруется главным образом по типу  $S_N2$ , тогда как 2,4,6-триметилбензоилхлорид гидролизруется преимущественно через стадию ионизации. Таким образом, вопрос о том, препятствуют ли пространственные факторы гидролизу зависит от механизма гидролиза.

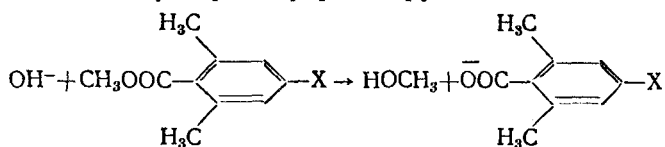
## 7. ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ ЩЕЛОЧНОГО И ВОДНОГО ГИДРОЛИЗА АРИЛСУЛЬФОНАТОВ

Значительное влияние полярных эффектов на скорость щелочного гидролиза замещенных фенилбензолсульфонатов показывает, что перемещение электронов от атакующего агента к отщепляемой фенокси-группе неполностью сбалансировано в переходном состоянии. Поэтому изменение полярности замещаемой группы должно влиять на скорость реакции<sup>71</sup>. Влияние полярных эффектов заместителей (табл. 1.8) и полярности среды (табл. 12) на щелочной гидролиз арилсульфонатов позволяет заключить, что рассматриваемые реакции осуществляются по механизму  $S_N2$ <sup>48</sup> и сопровождаются разрывом связи  $S-OAr$ .

Исследование щелочного гидролиза эфиров 2,4- и 2,6-динитрофенолов и мезитиленсульфокислоты в присутствии  $H_2O$ <sup>18</sup> указывает также на ацилкислородный механизм. При таком механизме гидролиза совершенно неясно почему фениловый эфир мезитиленсульфокислоты гидролизруется щелочами лишь немногим медленнее фенил-*p*-толуолсульфоната, в то время как соответствующий эфир мезитиленкарбоновой кислоты гидролизруется с большим трудом вследствие затрудненности нуклеофильной атаки на углерод карбонила<sup>130</sup>.

Если щелочной гидролиз метилбензоата при 25° имеет константу скорости гидролиза  $K=5,02$ , то метиловый эфир 2,4,6-триметилбензойной кислоты при 125°  $K=1,35$ . Введение активирующих заместителей в *p*-положение мало влияет на константу скорости.

При щелочном гидролизе метил-4-*X*-2,6-диметилбензоата происходит атака на алкильный углерод эфирной группы<sup>130</sup>



наличие значительных пространственных препятствий приводит к тому, что рвется другая связь.

Измерение констант диссоциации ряда замещенных 2,6-диметилбензойных кислот<sup>131</sup>, содержащих заместители в положении 4 (в 20%-ном по объему водном диоксане и в 50%-ном водном этиловом спирте)<sup>130</sup> показывает, что полярное влияние заместителя, находящегося в положении 4, по существу равно соответствующему влиянию на диссоциацию пара-замещенных бензойных кислот при этих же условиях<sup>132, 133</sup>. Таким образом, как диссоциация 4-замещенных 2,6-диметилбензойных кислот, так и пара-замещенных бензойных кислот подчиняется уравнению Гаммета, причем значения  $\rho$  весьма близки. Последнее показывает, что при диссоциации пространственно затрудненных бензойных кислот, в отличие от реакций гидролиза, сопряжение замещающих групп с реакционным центром не нарушается.

Пространственное влияние метильных групп в положении 2,6- или 2,4,6-бензольного кольца бензойной кислоты на скорость гидролиза со-

ответствующих эфиров легко представить, исходя из строения переходного комплекса, в котором 3 замещающих группы сдвигаются и дают тетраэдрическую структуру, несомненно, что наличие 3-х метильных групп в бензольном кольце затрудняет образование интермедиата.

При рассмотрении влияния пространственных факторов на реакции у ненасыщенного атома серы значительно труднее создать пространственное представление. В исходной молекуле  $\text{ArSO}_2\text{OAr}'$  валентные связи направлены, по-видимому, по тетраэдру, но сера в отличие от углерода карбонила координационно насыщена и при атаке нуклеофильного реагента возможны 2 варианта: сульфонильная группа располагается в одной плоскости с атакующей и отщепляющейся группой, или сульфонильная группа располагается в плоскости, перпендикулярной к плоскости, в которой находятся атакующая и отщепляющаяся группы (см. стр. 6); в зависимости от этого сульфонильная группа будет сопряжена или несопряжена с бензольным кольцом и в соответствии с этим пространственные трудности могут быть и не быть.

ТАБЛИЦА 15

Щелочный гидролиз динитрофенилбензолсульфонатов  $\text{X}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , 2,4 в 70 и 50%-ной диоксано-водной среде<sup>115</sup>

Значение X	70%			50%		
	$K_{11} \cdot 10^4$	$\lg P_2$	E	$K_{11} \cdot 10^4$	$\lg P_2$	E
H	996	9,02	11900	560	8,26	11200
4-CH <sub>3</sub>	382	9,28	12800	247	8,76	12300
2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	270	9,72	13600	148	9,31	13400
2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	301	9,46	13200	176	9,18	13100

Обратимся к эксперименту. Введение группы  $\text{NO}_2$  в фенилбензолсульфонат в орто-положение по отношению к сульфо-группе оказывает замедляющее влияние по сравнению с *p*- и *m*-, последнее показывает, что в этом случае бензольное кольцо не выходит из копланарного положения и *o*- $\text{NO}_2$  группа оказывает пространственное влияние на приближение реагентов. При введении метильных групп в положение 2,4,6-бензольного кольца кислоты в замещенных фенилбензолсульфонатах можно ожидать не только выхода кольца из копланарности, но и изменения механизма гидролиза.

Для выяснения аномального поведения эфира мезитиленсульфокислоты рассмотрим влияние полярности среды и накопления метильных групп в ацильной части эфира на скорость гидролиза метилированных арилсульфонатов (см. табл. 15 и 16).

Увеличение полярности растворителя — переход от 70 к 50%-ному диоксано-водному раствору уменьшает скорость гидролиза метилированных эфиров динитрофенил- и фенилбензолсульфокислот в 1,7—1,8 раза. Сравнительно небольшое уменьшение скорости гидролиза арилсульфонатов при увеличении полярности среды может быть объяснено уменьшением полярности реагентов в переходном состоянии по сравне-

ТАБЛИЦА 16

Щелочный гидролиз фенилбензолсульфонатов  $\text{X}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$  в 70 и 50%-ной диоксано-водной среде

Значение X	70%	50%
	$K_{70} \cdot 10^4$	$K_{50} \cdot 10^4$
H	18,97	10,1
4-CH <sub>3</sub>	8,0	4,6
2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,0	4,1
2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,0	4,9

нию с первоначальным состоянием в результате рассредоточения зарядов. Вместе с тем, увеличение полярности среды при щелочном гидролизе арилсульфонатов сопровождается уменьшением энергии активации и предэкспоненциального фактора. По-видимому, рассредоточение заряда уменьшает электрофильность атома серы и в то же время увеличение полярности растворителя увеличивает полярность связи S—O, подлежащей разрыву и тем самым снижает энергию активации.

Исследование влияния электроно-донорных метильных групп на скорость щелочного гидролиза подтверждает наличие механизма  $S_N2$ .

По влиянию на скорость щелочного гидролиза метилированные арилсульфонаты располагаются в последовательности:

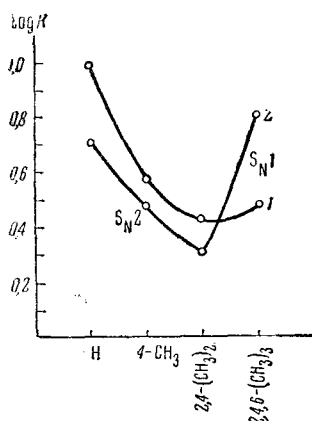
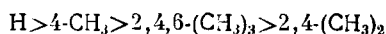


Рис. 7. Скорость щелочного (1)  $\lg 10^3 K_{15}$  и нейтрального гидролиза (2)  $\lg 10^3 K_{70}$  арилсульфонатов в 70%-ном растворе

Несколько аномально ведет себя эфир мезитилсульфокислоты (рис. 7).

Введение трех метильных групп, создающих пространственные препятствия в месте реакции, вместо ожидаемого уменьшения скорости гидролиза дает небольшое увеличение, которое может быть пояснено выводом триметилированного бензольного кольца из копланарного положения и тем самым облегчением нуклеофильной атаки на серу сулфо-группы.

Существенное влияние на скорость щелочного гидролиза оказывает введение нитро-группы в фенольную часть эфира (табл. 15, 16) — фенилбензолсульфонат омыляется в 15 000 раз медленнее соответствующего эфира 2,4-динитрофенола, что свидетельствует о большом влиянии

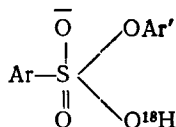
двух нитро-групп на полярность связи S—O.

Рассмотрим некатализируемый гидролиз. Водой гидролизуются только нитро- и динитрозамещенные фенилбензолсульфонаты, содержащие нитро-группы в фенольной части эфира. Эфир 2,4-динитрофенола и бензолсульфокислоты гидролизуются на 46%, а эфир 2,4-динитробензолсульфокислоты и фенола за это же время гидролизуются на 4%. Аналогичное явление наблюдается при введении третьей нитро-группы в фенол или в бензолсульфокислоту. Эфир 2,4-динитробензолсульфокислоты и *o*-нитрофенола также не гидролизуются водой, в то время, как эфир *o*-нитробензолсульфокислоты и 2,4-динитрофенола гидролизуются быстро.

Скорость водного гидролиза для арилсульфонатов значительно меньше, чем для соответствующих этилсульфонатов (для  $3-NO_2C_6H_4SO_2OC_2H_5$   $K_{50} = 3,14 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , а для  $C_6H_5SO_2OC_6H_3(NO_2)_2$  2,4  $K_{70} = 0,54 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ ).

Из динитрозамещенных арилсульфонатов наименьшая скорость гидролиза наблюдается у эфиров 3,4-динитрофенола. Нитрохлорзамещенные за исключением эфира 2-нитро-4-хлорфенола не гидролизуются водой. Динитрозамещенные эфиры, содержащие метильные группы в бензолсульфокислоте, гидролизуются быстрее, чем соответствующие неметилированные эфиры, в то время как при щелочном гидролизе наблюдается обратный порядок. Исследование механизма нейтрального гидролиза эфира мезитилсульфокислоты и 2,4-динитрофенола в при-

сутствии  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  указывает только на ацилкислородный механизм<sup>48</sup>. Выделенные после гидролиза фенолы не содержат тяжелого изотопа кислорода. Непрореагировавший эфир 2,4-динитрофенола и толуолсульфокислоты в опытах нейтрального гидролиза в присутствии  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  не содержал  $\text{O}^{18}$ . Это позволяет предположить, что промежуточный комплекс



или не образуется в ходе реакции гидролиза, или образуется обратимо. Перемещение протона от одного атома кислорода к другому не успевает произойти до его распада и атомы кислорода, таким образом, не обезличиваются. Реакция имеет бимолекулярный синхронный механизм. На основании ацилкислородного механизма нейтрального гидролиза и протекания его только у эфиров, нитро- и динитрофенола, а также на основании отсутствия пространственных влияний со стороны двух метильных групп, находящихся в орто-положении, можно считать, что основным фактором, влияющим на нейтральный гидролиз арилсульфонатов, является полярность связи  $\text{S}-\text{O}$ .

Исследование кинетики нейтрального гидролиза динитрофенилбензолсульфонатов, содержащих нуклеофильные заместители, позволяет приблизиться к истолкованию механизма нейтрального гидролиза<sup>115</sup> (см. табл. 17).

ТАБЛИЦА 17

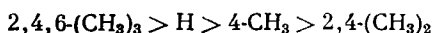
Нейтральный гидролиз динитрофенилбензолсульфонатов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ -2,4 в 70 и 50%-ной диоксано-водной среде

Значение X	70%			50%		
	$K_{70} \cdot 10^4$	$\lg P_z$	E	$K_{70} \cdot 10^4$	$\lg P_z$	E
H	0,53	9,22	21 200	1,64	9,86	21 500
4-CH <sub>3</sub>	0,304	9,25	21 600	1,19	9,90	21 800
2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,206	9,36	22 050	1,06	10,42	22 100
2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,64	8,88	20 500	2,20	9,20	20 200

В этом случае увеличение полярности среды — переход от 70 к 50%-ному диоксано-водному раствору — не уменьшает, а увеличивает скорость гидролиза динитрофенилбензолсульфонатов в 3,1 раза. Наличие противоположного влияния полярности растворителя на скорость щелочного и нейтрального гидролиза арилсульфонатов свидетельствует о протекании реакции по различным механизмам. В первом случае — преимущественно по схеме  $\text{S}_\text{N}2$ , тогда как во втором возможно проявляется механизм  $\text{S}_\text{N}1$ .

Энергия активации нейтрального гидролиза оказывается высокой — 21 200 вместо 11 900 для щелочного гидролиза и по своему значению приближается к энергии активации гидролиза алкилсульфонатов (19 100). Увеличение полярности растворителя в этом случае дает увеличение энергии активации и предэкспоненциального фактора для H, 4-CH<sub>3</sub>, 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. У 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> наблюдается снижение энергии активации при одновременном увеличении предэкспоненциального фактора.

По влиянию на скорость нейтрального гидролиза метилированные арилсульфонаты располагаются в последовательности:



Тот факт, что энергия активации и предэкспоненциальный фактор в этом случае меняется в противоположном направлении может свидетельствовать об ином механизме гидролиза триметилбензолсульфоната по сравнению с другими приведенными арилсульфонатами. Замена Н

на 4-CH<sub>3</sub> и 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> дает последовательное уменьшение скорости гидролиза; введение трех метильных групп сопровождается увеличением скорости гидролиза ( $K_{70} = 1,64 \cdot 10^{-4}$  для 2,4-динитрофенилбензолсульфоната,  $K_{70} = 2,2 \cdot 10^{-4}$  для соответствующего метилированного), что может быть пояснено изменением механизма от  $S_N 2$  к  $S_N 1$  в результате накопления метильных групп, создающих пространственные препятствия в месте реакции и затрудняющих нуклеофильную атаку (рис. 7).

Влияние всех перечисленных выше факторов на скорость водного гидролиза арилсульфонатов указывает на способность 2,4-динитрофенилбензолсульфонатов в более полярных растворителях реагировать по механизму  $S_N 1$ . Наличие этого механизма можно считать доказанным для триметилированного эфира.

Тот факт, что водный гидролиз осуществляется лишь при наличии динитро-групп в феноле и не протекает в присутствии их в бензолсульфокислоте, может быть истолкован в соответствии с наличием двух механизмов  $S_N 2$  и  $S_N 1$ . Если энергия активации щелочного гидролиза определяется электрофильностью серы и затрачивается главным образом на преодоление отталкивания приближающегося реагента, то при водном гидролизе энергия активации определяется легкостью разрыва связи S—O и поэтому водный гидролиз имеет место только у арилсульфонатов, содержащих электроотрицательные заместители в фенольной части эфира.

#### 8. КОРРЕЛЯЦИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ<sup>134</sup>

Ранее были приведены константы скоростей щелочного гидролиза в реакционных сериях<sup>50, 66, 71, 72, 74, 83, 103</sup>: 1) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>OAr, 2) ArSO<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 3) ArSO<sub>2</sub>OAr' и 4) ArSO<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Через Ar и Ar' обозначены моно- и по-

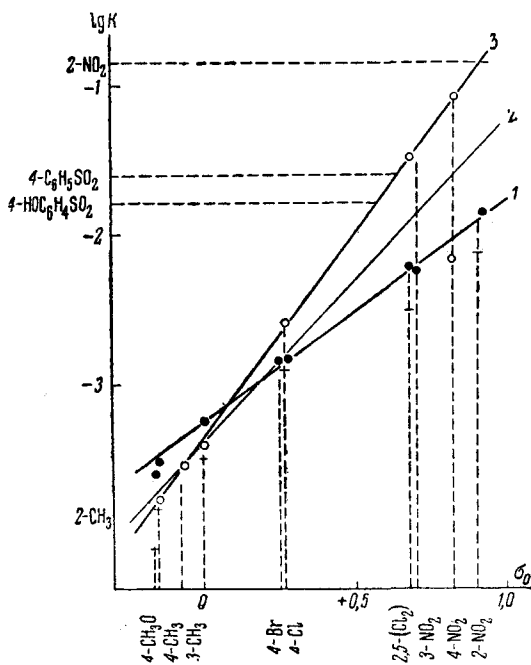


Рис. 8. Зависимость  $\lg K$  от индукционных констант  $\sigma_p$  ароматических заместителей: 1 — гидролиз  $\text{ArSO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ; 2 — гидролиз  $\text{ArSO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ; 3 — гидролиз  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OAr}$



лизамещенные фенилы. Полученный экспериментальный материал может быть оценен количественно при помощи правила линейной зависимости между изменениями свободной энергии начального и переходного состояния для стандартного вещества и вещества с различными заместителями в пределах данной реакционной серии. Мерой изменения свободной энергии может служить отношение  $\lg K_i/K_0$ , т. е. логарифм отношения констант скоростей вещества с  $i$ -тым заместителем к стандартному веществу. Суммарное изменение свободной энергии является суммой отдельных элементарных изменений, вызванных различными факторами строения, оказывающими влияние на реакционную способность.

В общем случае зависимость реакционной способности соединений типа  $Ag-Y$ , где  $Y$  — реакционный центр, от природы  $Ag$  может быть представлена в следующем виде <sup>67</sup>:

$$\lg K = \lg K_0 + \rho_0 \sigma^0 + \psi + S \quad (1)$$

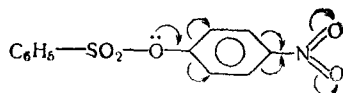
где  $K_0$  — константа скорости для  $C_6H_5-Y$ ;  $\sigma^0$  — индукционная константа заместителя  $Ag$ , принимая за стандарт  $C_6H_5$ , для которого  $\sigma^0=0$ ;  $\rho_0$  — постоянная, характеризующая чувствительность данной реакции к влиянию со стороны индукционного эффекта заместителя  $Ag$ ;  $\psi$  — слагаемое, характеризующее количественное влияние прямого полярного сопряжения между заместителем  $X$  в  $X-C_6H_4=Ag$  и реакционным центром;  $S$  — количественная характеристика пространственного фактора в случае орто-заместителей в  $Ag$ .

Для всех мета- и тех пара-заместителей, которые не могут вступать в прямое сопряжение с реакционным центром, выражение (1) сводится к уравнению Гаммета <sup>41, 135</sup>, с использованием величин  $\sigma^0$  вместо  $\sigma$ :

$$\lg K = \lg K_0 + \rho_0 \sigma^0 \quad (2)$$

На рис. 8 приведены зависимости  $\lg K$  от  $\sigma^0$  для реакционных серий 1, 2, 3. Прямые проведены через точки, которые соответствуют заместителям, для которых  $\psi$  и  $S$  заведомо равны нулю.

1. Щелочной гидролиз замещенных фениловых эфиров бензолсульфокислоты в 70%-ном водном диоксане (табл. 8). В этом случае отклонения от прямой зависимости  $\lg K$  от  $\sigma^0$  нет, что свидетельствует о практическом отсутствии возможного сопряжения пара-заместителей типа  $C^*$  с реакционным центром:



Следовательно, влияние заместителей в фенольном кольце на реакционный центр передается только как индукционное влияние. По-видимому, электроотрицательная группа  $>SO_2$  подавляет сопряжение  $p$ -электронов кислорода с бензольным кольцом.

При  $50^\circ \rho_0 = 2,747 \pm 0,041$ ,  $\lg K$  вычисл. =  $-3,36$ ;  $r = 0,9996$ . Постоянная реакции гидролиза замещенных фенилбензолсульфонатов достаточно высока, что свидетельствует о большой чувствительности констант скорости гидролиза к структурным изменениям в молекуле эфира. Эта реакционная серия весьма удобна для вычисления новых значений  $\sigma^0$  по формуле

\* Заместители типа  $+C$  обладают неподеленной электронной парой и являются донорами электронов, заместители типа  $-C$  электроноакцепторы по механизму полярного сопряжения <sup>67</sup>.

$\sigma^0 = (\lg K + 3,36)/2,747$ . Получены следующие новые значения  $\sigma^0$ : для 2-CH<sub>3</sub> — 0,19; для 2-NO<sub>2</sub> + 0,91, для 4-(*p*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>) + 0,56 и для 4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub> + 0,66. Величина  $\sigma^0$  для *o*-NO<sub>2</sub> несколько больше приведенных в литературе значений  $\sigma$ -орто для этого заместителя (+0,80<sup>117</sup> и +0,65). Это явно указывает на то, что в данном случае S=O. Последний вывод не является неожиданным, поскольку атом серы, подвергаемый атаке со стороны иона OH<sup>-</sup>, находится на достаточном удалении от замещенного бензольного кольца.

При 0°  $\rho_0 = +3,09 \pm 0,059$ ,  $\lg K$  (вычисл.) = —5,63,  $r = 0,999$

Зависимость  $\rho_0$  от температуры описывается уравнением:

$$\rho_0 = +0,20 + 3660/2,3 RT$$

2. Щелочной гидролиз фениловых эфиров замещенных бензолсульфокислот в 70%-ном водном диоксане (табл. 1). В данном случае возможно прямое сопряжение с реакционным центром пара- и орто-заместителей типа +С. Величины  $\rho_0$  и  $\rho_S$  в уравнении  $\lg K = \lg K_0 + \rho_0 \sigma^0 + \rho_S \sigma_S^0$ , вычисленные по методу наименьших квадратов, исходя из экспериментальных данных для заместителей 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, H, 4-Cl, 4-Br, 3-NO<sub>2</sub> и 4-NO<sub>2</sub> при 50° равны:  $\rho_0 = +2,24$ ;  $\rho_S = +0,54$ ;  $\lg K_0 = -3,43$ . Постоянная реакции гидролиза арилсульфонатов +2,24, близка к постоянной реакции гидролиза этилбензоатов +2,6, вычисленной Гамметом<sup>41</sup>.

Поскольку в данном случае атака гидроксила направлена на атом серы, непосредственно связанной с замещенным фенильным остатком, то для орто-заместителей следует предполагать наличие стерических препятствий и  $S \neq 0$ . Отклонения экспериментальных значений  $\lg K$  от прямой  $\lg K = -3,43 + 2,24 \sigma^0$  дают в случае орто-замещенных фениловых эфиров величину  $S = -0,75$  для *o*-NO<sub>2</sub> и  $\psi + S = -0,65$  для *o*-Cl.

3. Щелочной гидролиз фенилбензолсульфонатов с заместителями в обоих бензольных ядрах (табл. 10). Эта реакционная серия (3) включает в себя также серии 1 и 2. В целях вычисления констант скорости в данном случае необходимо пользоваться методами «перекрестной» корреляции (наложение нескольких независимых корреляционных уравнений)<sup>136</sup>. Учитывая это, можно написать для данной реакционной серии следующее уравнение:

$$\lg K_{ij} = \lg K_{00} + \rho_0 \Sigma \sigma_i^0 + \rho_0' \Sigma \sigma_j^0 + \rho^* \Sigma \sigma_i^0 \Sigma \sigma_j^0 + \rho_S^+ \sigma_S^{0+} + S \dots \quad (3)$$

где индекс  $i$  относится к заместителям в ядре бензолсульфокислоты,  $j$  — к заместителям в фенильном ядре. Величина  $\rho^*$  находится из отношения

$$\rho^* = \frac{\rho_{0k} - \rho_0}{\sigma^0 k} = \frac{\rho_{0'k} - \rho_0}{\sigma' k},$$

где  $\rho_{0k}$  и  $\rho_{0'k}$  относятся к реакционным сериям гидролиза X<sub>k</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>OAr и ArSO<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X<sub>k</sub>, X<sub>k</sub> — какой-либо постоянный заместитель. Равенство  $\rho^* = 0$  означает, что замещение в одном ядре не оказывает влияния на взаимодействие реакционного центра заместителями в другом ядре и наоборот. Величина  $\rho^*$ , вычисленная методом наименьших квадратов, исходя из приведенных значений  $\rho_0$ ,  $\rho_0'$  и  $\rho_S$  и экспериментальных значений  $\lg K_{ij}$  при 0° равно  $\rho^* = -0,61 \pm 0,05$ . Следовательно, в данном случае величиной  $\rho^*$  пренебречь нельзя. Отрицательное значение  $\rho^*$  указывает на то, что наличие электроотрицательных заместителей в одном ядре уменьшает взаимодействие реакционного центра с электроотрицательными заместителями в другом ядре и наоборот.

Пренебрегая зависимостью  $\rho_s$ ,  $\rho^*$  и  $S$  от температуры, получим для вычисления констант скоростей в случае наличия заместителей в обоих ароматических ядрах, следующее уравнение:

$$\lg K_{ij} = 8,35 - 17400/2,3 RT + (-0,20 + 3660/2,3 RT) \Sigma \sigma_i^0 + \\ + (0,20 + 3660/2,3 RT) \Sigma \sigma_j^0 - 0,61 \Sigma \sigma_i^0 \Sigma \sigma_j^0 + 0,54 \sigma_{\text{Cl}}^{0+} + S \quad (4)$$

Точность уравнения характеризуется величиной  $S = 0,185$  при изменении величины  $\lg K_{ij}$  более 6 порядков.

При вычислении констант скоростей для эфиров 2,4,6-триметилбензол-сульфо кислоты удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными получается лишь в том случае, если опустить в (4) слагаемое  $0,546 \sigma_{\text{Cl}}^{0+}$  и принять, что  $S = 0$ . Это доказывает, что две орто-метильные группы, не оказывая стерических препятствий атаке со стороны гидроксильного иона, в то же время нарушают копланарность системы и «выключают» прямое сопряжение с реакционным центром.

4. Щелочной гидролиз замещенных этилбензолсульфонатов в 70%-ном водном диоксане (табл. 1). Прямое сопряжение заместителей типа +С в пара- и орто-положениях с реакционным центром в принципе возможно. Однако соответствующие отклонения от прямой  $\lg K = \lg K_0 + \rho_0 \sigma^0$  для 4-CH<sub>3</sub>O и 4-CH<sub>3</sub> групп малы, а для галогенов вообще отсутствуют. По меньшей мере, в случае последних величиной  $\psi$  можно пренебречь.

При 50°  $\rho_0 = +1,425 \pm 0,091$ ,  $\lg K$  (вычисл.) = -3,23,  $r = 0,991$ .

Отсутствие отклонения в случаях наличия нитро-группы или хлора в орто-положении свидетельствует об отсутствии стерических препятствий ( $S=0$ ). Это связано с тем, что в данном случае атака гидроксильного иона направлена на углерод этильной группы<sup>14</sup>. Различия в величине  $\rho$  для гидролиза арил- и алкилсульфонатов подтверждают различные механизмы этих реакций.

Приведенные данные показывают, что правило линейной зависимости между изменениями свободной энергии и принцип независимости и аддитивности воздействия отдельных факторов строения на реакционную способность могут быть успешно приложены к рассмотренным реакционным сериям.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Timm, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1938, 867.
2. C. N. Hinshelwood, K. Y. Laidler, E. W. Timm, Там же, 1938, 848.
3. C. K. Ingold, W. S. Nathan, Там же, 1938, 222.
4. D. P. Evans, J. Y. Gordon, H. B. Watson, Там же, 1937, 1430.
5. E. Tommila, Ann. Acad. Sci. Ten. A-57, 13, 3 (1941).
6. H. S. Levenson, H. A. Smith, J. Am. Chem. Soc., 62, 2324 (1940).
7. K. Kindler, Ber., 69B, 2792 (1936).
8. N. Fehlandt, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 57, 193 (1935).
9. M. Varvoglis, Ber., 71, 2488 (1938).
10. M. Gordon, J. Miller, A. Day, J. Am. Chem. Soc., 70, 1946 (1948).
11. N. Bets, L. Hammett, Там же, 59, 1568 (1937).
12. Герм. пат. 162322; С., 1905, II, 726; Анг. пат. 459053; С. А., 31, 4128 (1937); Ам. пат. 1646785; С. А., 22, 243 (1928).
13. A. Northey, Chem. Rev., 28, 85 (1940).
14. M. Matas, Chem. průmysl, 5, 505 (1955).
15. M. Neeman, A. Madiano, J. Org. Chem., 21, 667 (1956).
16. F. Drahowzal, D. Klamann, Monatsch., 82, 588 (1951).
17. E. Eliel, H. Gardyn, J. Org. Chem., 19, 1693 (1954).
18. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук, Научн. зап. Львовск. политехн. ин-та, сер. Х, 3, 63 (1958).

19. N. Moffit, Proc. roy Soc., **A200**, 409 (1959).
20. N. Zöllinger, Nature, **172**, 257 (1953).
21. A. Mangini, C. Zauli, Ric. scient., **27**, 392 (1957).
22. F. Arndt, C. Martius, Ann., **499**, 228 (1932).
23. M. Bender, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1626 (1951).
24. M. Polanyi, A. L. Szabo, Trans. Faraday Soc., **30**, 508 (1934).
25. Д. Н. Курсанов, Р. В. Кудрявцев, ЖОХ, **26**, 1040 (1956).
26. Y. Roberis, H. Urey, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2391 (1938).
27. M. L. Bender, Там же, **75**, 5986 (1953).
28. M. L. Bender, R. S. Deway, Там же, **78**, 317, 319 (1956).
29. R. Dabby, A. Davies, J. Chem. Soc., **1958**, 3619.
30. I. Kenyon, M. Balfe, Nature, **148**, 196 (1941).
31. S. G. Goen, A. Schneider, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3382 (1941).
32. К. Г. Мизуч, ЖОХ, **16**, 1971 (1946).
33. К. Г. Мизуч, У. М. Гельфер, ДАН, **70**, 637 (1950).
34. E. Tommilla, O. Heinonen, Suom. Kemist B., **27**, 27 (1954).
35. Y. B. Herbert, E. Blumentahl, Nature, **144**, 248 (1939).
36. M. Anber, I. Dostrowsky и др., J. Chem. Soc., **1954**, 3603.
37. С. А. Бунтон, А. Канасiewicz, Там же, **1955**, 1354.
38. P. Bernard, C. Buntон и др., Chem. a. Ind., **27**, 760 (1955).
39. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **18**, 1664 (1948).
40. V. Stimson, J. Chem. Soc., **1955**, 2010, 2673.
41. L. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y., 1940, 280.
42. С. Н. Баранов, Р. В. Визгерт, ЖОХ, **27**, 909 (1957).
43. C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1932**, 756.
44. Y. N. Day, C. K. Ingold, Trans. Faraday Soc., **37**, 686 (1941).
45. Y. Havke, V. Stimson, J. Chem. Soc., **1956**, 4676.
46. N. Ader, Thesis, London, 1949.
47. С. А. Бунтон, C. Frei, J. Chem. Soc., **1951**, 1872.
48. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук, М. П. Пономарчук, ДАН, **125**, 1257 (1959).
49. E. Tommilla, M. Lindholm, Acta Chem. Scand., **4**, 491 (1951).
50. Р. В. Визгерт, ЖОХ, **30**, 3433 (1960).
51. M. S. Morgan, L. H. Gretcher, Там же, **70**, 375 (1948).
52. R. Robertson, J. Hune, Canad. J. Chem., **34**, 863 (1956).
53. A. Autenrieth, N. Bernheim, Ber., **37**, 3803 (1904).
54. D. Shirly, J. Zeitz, J. Org. Chem., **18**, 378 (1953).
55. Р. В. Визгерт, Я. П. Беркман, ЖОХ, **28**, 2119 (1958).
56. Р. В. Визгерт, ЖОХ, **30**, 3440 (1960).
57. S. C. Datta, J. N. Day, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1939**, 838.
58. A. Moffat, H. Hunt, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2082 (1959).
59. A. C. Rolfe, C. N. Hinshelwood, Trans. Faraday Soc., **30**, 935 (1934).
60. R. A. Fairdough, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., **1939**, 593.
61. E. Tommilla, M. Sippola, Suomen Kem., **29**, 1364 (1956).
62. K. Ostwald, J. Phys. Chem., **3**, 174, 270 (1889).
63. E. Blumenthal, I. B. Herbert, Trans. Faraday Soc., **41**, 611 (1945).
64. C. Oliver, C. Berger, Rec. trav. Chem. Pays-Bas, **46**, 515 (1927).
65. Y. Gleave, E. Hughes, C. Ingold, J. Chem. Soc., **1935**, 236.
66. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук, ЖОХ, **28**, 2114 (1958).
67. В. А. Пальм, ЖФХ, **32**, 380 (1958).
68. K. Karlsson, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **145**, 1 (1926).
69. С. Т. Майроновский, М. В. Нейман, ДАН, **79**, 185 (1951).
70. H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1450 (1956).
71. Р. В. Визгерт, ЖОХ, **28**, 1873 (1958).
72. Р. В. Визгерт, Укр. хим. ж., **20**, 272 (1954).
73. L. Demeny, Rec. trav. Chim. Pays-Bas, **50**, 60 (1931).
74. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук, ЖОХ, **26**, 2261 (1956).
75. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 238, 389, 401, 600.
76. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. химии, **27**, 717 (1958).
77. O. T. Benfey, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1952**, 2494.
78. E. Tommilla, Acta Chem. Scand., **9**, 975 (1955).
79. R. E. Robertson, J. Chem. Soc., **1953**, 31.
80. A. Müller, Ber., **67**, 421 (1934); **68**, 1094 (1935).
81. H. Phillips, J. Kenyon, J. Chem. Soc., **1925**, 127, 399, 2552.
82. C. Buntон, V. Velch, Там же, **1956**, 3240.
83. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук, Научн. зап. Львовского политехн. ин-та, серия хим. техн., **22**, 39 (1956).
84. Р. В. Визгерт, Я. П. Беркман, Укр. хим. ж., **18**, 311 (1952).
85. Р. В. Визгерт, Я. П. Беркман, Там же, **18**, 179 (1952).
86. K. Kindler, Lieb. Ann., **464**, 278 (1928).

87. E. Tammila, C. Hinshelwood, C. A., **33**, 1199 (1939).
88. Я. П. Беркман, Р. В. Визгер, Укр. хим. ж., **20**, 264 (1954).
89. F. H. Westheimer, R. P. Metcalf, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1339 (1941).
90. E. Tammila, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., **1938**, 1801.
91. Г. Б. Ватсон, Усп. химии, **8**, 918 (1940).
92. З. Т. Линецкая, Н. В. Сапожникова, ДАН, **86**, 763 (1952).
93. Р. В. Визгер, Я. П. Беркман, Укр. хим. ж., **17**, 264, 270 (1951).
94. С. Н. Баранов, Ф. А. Жогло, Р. В. Визгер, ЖОХ, **28**, 1274 (1958).
95. S. Porovici, M. Pop, C. r., **245**, 846 (1957).
96. H. Brown, G. Ham, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2735 (1956).
97. E. Tammila, J. Jutila, Acta Chem. Scand., **6**, 975 (1955).
98. C. Ingold, J. Chem. Soc., **1936**, 231.
99. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959, стр. 257.
100. L. Bateman, K. Emeth, A. Cooper, E. Hughes, C. Ingold, J. Chem. Soc., **1940**, 925.
101. Y. Kochi, G. Hammond, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3445 (1953).
102. Л. Полинг, Природа химической связи, ИЛ, 1947, стр. 205.
103. Р. В. Визгер, Е. К. Савчук, О. А. Приб, ЖОХ, **31**, 86 (1961).
104. K. Palomaa, N. Salmi, Ber., **72**, 790 (1939).
105. K. Y. Laidler, P. A. Landkroener, Trans. Faraday Soc., **52**, 200 (1956).
106. G. A. Gallagher, I. Miller, A. Day, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4324 (1957).
107. Н. Меншуткин, ЖФХ, **5**, 588 (1890).
108. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1935**, 244, 252.
109. K. A. Cooper, E. D. Hughes, C. K. Ingold, Там же, **1948**, 2043.
110. I. Meloché, K. Laidler, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1712 (1951).
111. Е. А. Шилов, ДАН, **18**, 643 (1938); **30**, 219 (1941); **91**, 873 (1953).
112. F. Geiseger, F. Asinger, Ber., **89**, 1100 (1956).
113. E. Tammila, a. P. Hirsjärvi, Acta Chem. Scand **4**, 659 (1951).
114. E. Tammila, L. Ketonen, C. A., **52**, 6956 (1946).
115. Р. В. Визгер, ЖОХ, **32**, 628, 633 (1962).
116. В. А. Пальм, Усп. химии, **30**, 1069 (1961).
117. R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4231 (1953).
118. E. Grunwald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **70**, 846 (1948).
119. H. Shingu, K. Okamoto, A. Ajisaka, Japan pure Chem. Soc., **78**, 547 (1957).
120. E. Tammila, M. Tiilikainen, L. Vaipon, Ann. Acad. Sci. Ten., **A11**, 65 (1955).
121. E. Tammila, P. Antikainen, Acta Chem. Scand., **9**, 825 (1955).
122. E. Tammila, E. Merrikalio, Suomen Kemist, **26**, 79 (1953).
123. L. Bateman, A. Cooper, E. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1935**, 236.
124. E. D. Hughes, C. K. Ingold, C. S. Patel, Там же, **1933**, 526.
125. G. E. Branch, A. C. Nixon, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2499 (1936).
126. Y. F. Norris, E. V. Fasce, C. Y. Stand, Там же, **57**, 1420 (1935).
127. Y. F. Norris, H. H. Joung, Там же, **57**, 1415 (1935).
128. D. A. Brown, R. F. Hudson, J. Chem. Soc., **1953**, 3352.
129. C. A. Bunton, T. A. Lewis, D. R. Llewelyn, Chem. Ind., **1954**, 1154.
130. H. L. Goering, T. Rubin, M. S. Newnan, J. Am. Chem. Soc., **76**, 787 (1954).
131. G. Swain, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1119 (1948); **72**, 2794, 4578 (1950); **74**, 4109 (1952); **75**, 141 (1953).
132. I. D. Roberts, C. M. Regan, Там же, **76**, 939 (1954).
133. I. D. Roberts, J. A. Jancey, Там же, **73**, 1011 (1951).
134. В. А. Пальм, Р. В. Визгер, ДАН, **142**, 5 (1962).
135. H. H. Jaffé, Chem. Rev., **53**, 191 (1953).
136. S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., **81**, 101 (1959).