

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФОХЛОРИДОВ
АНИЛИДОВ СУЛЬФОКИСЛОТ - ХИМИЧЕСКИХ АГЕНТОВ
ОБЕСФЕНОЛИВАНИЯ СТОКОВ – В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ
СМЕСЯХ**

Рублева Л.И., Левандовский В.Ю., Крутько И.Н.,
Мысык Д.Д., Языков Н.А .
Донецкий национальный технический университет

Исследован нейтральный гидролиз N-аренсульфонил-N-метил-амино-бензолсульфохлоридов в среде 70% (объем.) водного диоксана и температурах 303-323К. Показана возможность применения субстратов как агентов обесфеноливания в связи с их низкой реакцион-ностью при гидролизе в водно-органических средах, что обеспечивает проведение основного процесса – дефеноляции сточных вод.

При обесфеноливании сточных вод коксохимических производств с применением химических методов в качестве основных реагентов используются сульфохлориды [1]. В этих условиях реализуются два процесса: основной – фенолиз (1) и побочный – гидролиз (2) субстратов в водно-органическом растворителе:



Безусловно, от степени вероятности протекания процесса (2) зависит глубина и эффективность обесфеноливания, сама возможность применения этого метода. Усложняющим фактором является повышение растворимости субстрата при увеличении доли органической составляющей стоков, что обеспечивает возрастание скорости обеих реакций не в одинаковой степени.

С целью определения скорости и механизма гидролиза (2) реагентов обесфеноливания исследована реакционность N-аренсульфонил-N-метиламинобензолсульфохлоридов общей формулы 5-[N(XArSO₂)-NMe]-YArSO₂Cl, где X= 4-Me, H, 4-Cl, 4-F, 3-NO₂, 4-NO₂; Y = 2,4-Me₂, 2,6-Me₂, 2,4,6-Me₃, в среде 70% водного диоксана (в.д.) и интервале температур 303-323К (табл. 1-3). Выбор условий эксперимента определялся возможностями проведения аналогии с

составом и температурными характеристиками сточных вод коксохимических производств.

Таблица 1

Эффективные константы скорости $k_{эфф}^a \cdot 10^4 (с^{-1})$ и параметры активации ПС для гидролиза 5-[N(XArSO₂)-NMe]-2,4-Me₂C₆H₂SO₂Cl в 70% в.д. (серия I)

| X | $k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$ | | | ΔH^\ddagger , кДж/моль | $-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К) | ΔG_{313}^\ddagger , кДж/моль |
|-------------------|-------------------------------|------|------|-----------------------------------|---------------------------------------|---|
| | 303 | 313 | 323 | | | |
| H | 0,603 | 1,16 | 2,17 | 49,5±3,1 | 186±9 | 108±6 |
| 4-Me | 0,557 | 1,02 | 2,05 | 50,4±2,3 | 184±1 | 108±3 |
| 4-Cl | 0,648 | 1,26 | 2,56 | 53,3±2,1 | 173±7 | 107±4 |
| 3-NO ₂ | 1,02 | 2,07 | 4,25 | 55,4±1,5 | 162±5 | 106±3 |
| 4-NO ₂ | 1,02 | 2,11 | 4,21 | 55,1±1,0 | 163±7 | 106±6 |

а. Примечание. Погрешность в определении $k_{эфф}$ не превышает 3 %

Таблица 2

Эффективные константы скорости $k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$ и параметры активации ПС для гидролиза 5-[N(XArSO₂)-NMe]-2,6-Me₂-C₆H₂SO₂Cl в 70% в.д. (серия II)

| X | $k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$ | | | ΔH^\ddagger , кДж/моль | $-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К) | ΔG_{313}^\ddagger , кДж/моль |
|-------------------|-------------------------------|------|------|-----------------------------------|---------------------------------------|---|
| | 303 | 313 | 323 | | | |
| H | 0,69 | 1,49 | 3,79 | 66,8±2,3 | 128±1 | 107±3 |
| 4-Me | 0,69 | 1,54 | 3,41 | 62,2±0,2 | 143±1 | 107±1 |
| 4-Cl | 0,79 | 1,80 | 3,59 | 59,0±0,5 | 152±1 | 107±1 |
| 4-F | 0,79 | 1,71 | 3,82 | 65,1±1,3 | 133±4 | 107±3 |
| 3-NO ₂ | 0,76 | 1,63 | 4,01 | 61,4±2,3 | 144±5 | 106±4 |

Таблица 3

Эффективные константы скорости $k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$ и параметры активации ПС для гидролиза 5-[N(XArSO₂)-NMe]-2,4,6-Me₃-C₆H₂SO₂Cl в 70% в.д. (серия III)

| X | $k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$ | | | ΔH^\ddagger , кДж/моль | $-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К) | ΔG_{313}^\ddagger , кДж/моль |
|-------------------|-------------------------------|------|------|-----------------------------------|---------------------------------------|---|
| | 303 | 313 | 323 | | | |
| H | 2,5 | 4,68 | 9,59 | 52,0±2,5 | 172±10 | 106±6 |
| 4-Me | 2,53 | 5,49 | 10,9 | 56,9±3,0 | 155±8 | 105±5 |
| 4-Cl | 2,29 | 5,02 | 9,13 | 53,7±1,5 | 166±10 | 106±5 |
| 3-NO ₂ | 2,44 | 6,06 | 11,1 | 59,0±3,8 | 148±11 | 105±7 |

Во всех сериях варьирование электронных свойств заместителя X незначительно сказывается на скорости реакции, наблюдается лишь тенденция к ее возрастанию при увеличении электроноакцепторного характера замещающей группы (табл.1-3). Значительно больший выигрыш в скорости реакции гидролиза вызывает изменение положения и, особенно, количества алкильных групп Y в

сульфохлоридной части субстрата. Так, если при переходе от Y=2,4-Me₂ (серия I) к Y=2,6-Me₂ (серия II) отношение k_{II}/k_I составляет 1,1÷1,7, то для субстратов III значение k_{III}/k_{II} равно 2,7÷3,5 и достигает 4,0÷4,5 для k_{III}/k_I.

Попытка оценить взаимосвязь структура X – реакционная способность субстрата по известному уравнению Гаммета:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \Sigma \sigma,$$

где k и k₀ – константы скорости для замещенных (X) и незамещенного (H) субстратов; ρ – коэффициент чувствительности процесса к электронным эффектам заместителей X, характеризуемых постоянными σ, приводит либо к незначимым результатам (серия I, [2]), либо к фактическому отсутствию линейной зависимости (серии II, III). Низкое значение величины ρ=0,1÷0,2 может быть отнесено к удаленности X, находящегося в аренсульфонильном фрагменте молекулы, от центра нуклеофильной атаки – атома сульфонильной серы. Напротив, селективность субстрата по заместителю Y характеризуется очень высокими значениями (табл. 4).

Таблица 4

Параметры корреляции по уравнению Гаммета для
5-[N(XArSO₂)-NMe]-YArSO₂Cl в 70% в.д. при варьировании Y

| T, K | X | ρ | R | S | n ^a | -lg k ₀ |
|------|------|-----------|-------|-------|----------------|--------------------|
| 303 | H | 3,77±1,33 | 0,943 | 0,161 | 3 | 5,05±0,39 |
| | 4-Me | 3,99±1,18 | 0,959 | 0,143 | 3 | 5,12±0,34 |
| | 4-Cl | 3,32±0,93 | 0,963 | 0,113 | 3 | 4,91±0,27 |
| 313 | H | 3,66±0,95 | 0,968 | 0,114 | 3 | 4,72±0,27 |
| | 4-Me | 4,38±0,82 | 0,983 | 0,099 | 3 | 4,92±0,23 |
| | 4-Cl | 3,60±0,62 | 0,952 | 0,075 | 3 | 4,65±0,18 |
| 323 | H | 3,81±0,16 | 0,999 | 0,019 | 3 | 4,44±0,05 |
| | 4-Me | 4,32±0,52 | 0,993 | 0,063 | 3 | 4,58±0,15 |
| | 4-Cl | 3,30±0,54 | 0,987 | 0,065 | 3 | 4,28±0,15 |

a. Примечание. n – количество экспериментальных точек

Из величины ρ>0 следует, что реакция ингибируется донорными заместителями, и означает, что реакционный центр действует как акцептор. Это согласуется с изложенным ранее для гидролиза аренсульфогалогенидов [3] и их производных [4] в соответствии с бимолекулярным механизмом замещения S_N2. Большое положительное значение ρ свидетельствует об увеличении заряда на атоме серы в ПС, т.е. последнее более продуктоподобно для гидролиза

сульfoxлоридов анилидов сульфокислот, чем для бензолсульfoxлоридов и имеет несимметричное строение с преобладающей ролью образования связи S...Nu. Изменение ρ от температуры неоднозначно. Во всех случаях в зависимости ρ от $1/T$ (рисунок) наблюдается перегиб. Подобный характер кривой говорит о том, что энтальпия активации не является доминирующим вкладом в

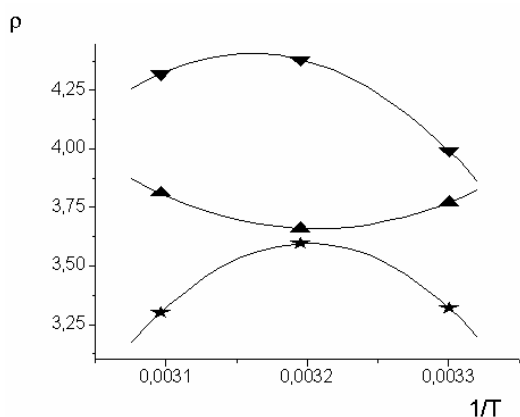


Рисунок. Зависимость ρ от $1/T$ для гидролиза сульфохлоридов анилидов сульфокислот с варьируемым заместителем Y

свободную энергию активации. Полученная интерпретация основывается на электронных представлениях, характеризуемых ΔH^\ddagger , т.е. только одной составляющей ΔG^\ddagger , связанной с изменением прочности связей в ходе реакции. Структура заместителя X мало сказывается на величине ΔH^\ddagger , Y – повышает активационный барьер на фоне возрастания реакционности (табл. 1-3). Это достигается за счет увеличения вклада энтропии активации ΔS^\ddagger , который для этой

реакции является весьма существенным и свидетельствует в пользу упорядоченного переходного состояния с большими пространственными требованиями. Изменение $-\Delta S^\ddagger$ для серий I – III (табл. 1-3) компенсирует проявление энтальпийного фактора и является возможной причиной повышения скорости реакции.

В результате вклады энтальпии и энтропии активации ПС в свободную энергию взаимно уравнивают друг друга, и значение ΔG^\ddagger практически не изменяется при переходе от серии I к III.

Таким образом, для гидролиза сульфохлоридов анилидов сульфокислот с экранированными сульфониламидными заместителями в интервале температур $20 \div 50^\circ\text{C}$ характерно наличие энтропийного контроля со сложной конфигурацией активированного комплекса, очевидно, более сильно сольватированного по сравнению с исходными веществами. Скорость процесса незначительна в сравнении с конкурирующей реакцией сульфонилирования фенола [5] и не может перекрыть основной поток – эфирирование. Это позволяет рекомендовать соединения данного ряда для использования в качестве агентов обесфеноливания сточных вод.

Литература:

1. Скрыпник Ю.Г., Безродный В.П., Лящук С.Н. и др.//Материалы международного конгресса «Вода: экология и технология». Том 3. – М., 1994. – С. 904-912
2. Мысык Д.Д., Рублева Л.И., Крутько И.Н., Левандовский В.Ю. //Вопросы химии и химической технологии.- 2004. - №4. - С.39-42.
3. Визгерт Р.В., Максименко Н.Н., Рублева Л.И. // Укр. хим. журнал.- 1993. – т.59, №11.- С. 1219 – 1230
4. Рублева Л.И., Слинкин С.М., Крутько И.Н., Попова Л.А. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003.- №2. – С. 30 – 34
5. Рублева Л.И., Максименко Н.Н. // Журнал органической химии. – 2000. – т.36, вып.9.- С. 1338 – 1340