

**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(XArSO<sub>2</sub>)-NMe]-YArSO<sub>2</sub>Cl, где X= 4-Me, H, 4-Cl, 4-F, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>; Y = 2,4-Me<sub>2</sub>, 2,6-Me<sub>2</sub>, 2,4,6-Me<sub>3</sub>, 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(XArSO<sub>2</sub>)-NMe]-2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl в 70% в.д. (серия I)

X	$k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$			$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{313}^\ddagger$ , 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 <sub>2</sub>	1,02	2,07	4,25	55,4±1,5	162±5	106±3
4-NO <sub>2</sub>	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(XArSO<sub>2</sub>)-NMe]-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl в 70% в.д. (серия II)

X	$k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$			$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{313}^\ddagger$ , 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 <sub>2</sub>	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(XArSO<sub>2</sub>)-NMe]-2,4,6-Me<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl в 70% в.д. (серия III)

X	$k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$			$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{313}^\ddagger$ , 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 <sub>2</sub>	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-Me<sub>2</sub> (серия I) к Y=2,6-Me<sub>2</sub> (серия II) отношение k<sub>II</sub>/k<sub>I</sub> составляет 1,1÷1,7, то для субстратов III значение k<sub>III</sub>/k<sub>II</sub> равно 2,7÷3,5 и достигает 4,0÷4,5 для k<sub>III</sub>/k<sub>I</sub>.

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

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

где k и k<sub>0</sub> – 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(XArSO<sub>2</sub>)-NMe]-YArSO<sub>2</sub>Cl в 70% в.д. при варьировании Y

T, K	X	ρ	R	S	n <sup>a</sup>	-lg k <sub>0</sub>
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<sub>N</sub>2. 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  $\rho$  от температуры неоднозначно. Во всех случаях в зависимости  $\rho$  от  $1/T$  (рисунок) наблюдается перегиб. Подобный характер кривой говорит о том, что энтальпия активации не является доминирующим вкладом в

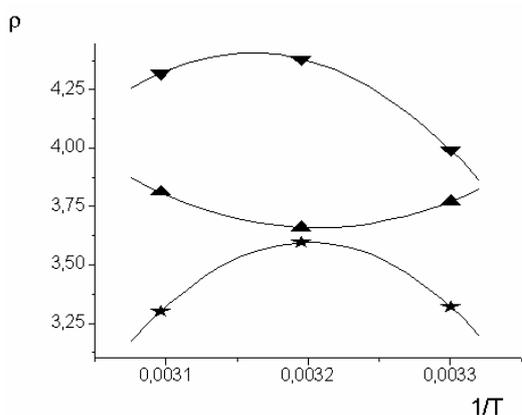


Рисунок. Зависимость  $\rho$  от  $1/T$  для гидролиза сульфохлоридов анилидов сульфокислот с варьируемым заместителем Y

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