

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО - ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ім. Л.М. ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

КІПРЯ Олександр Володимирович

АРИАСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ ГІДРОКСИСПОЛУК В ЧМОВАХ
КАТАЛІЗУ ОСНОВАМИ

02.00.03. Органічна хімія,

АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Донецьк - 1996

544

Дисертація є рукопис.



00757111 (M)

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім.Л.М.Литвиненка НАН України.

Науковий керівник - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Безрідний В.П.

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор Савьолова В.А.
кандидат хімічних наук, доцент Швед О.М.

Провідна організація - Донецький державний технічний університет

Захист відбудеться "17" зрудня 1996 року о ____ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 06.10.01 в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України / 340114, м.Донецьк, вул. Р.Луксембург,70 /.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України / 340114, м.Донецьк, вул.Р.Луксембург,70 /.

Автореферат розісланий "15" листопада 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

О.М.Мендрик

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Розвиток теоретичних основ дії органічних каталізаторів найчастіше зустрічається з проблемою кінетичної нерозрізненості конкуруючих каталітичних маршрутів реакцій. Зокрема, для реакцій ацильного переносу класичною є проблема розділення шляхів загального основного та нуклеофільного механізмів каталізу органічними основами. Раніше кінетичне розділення названих конкуруючих потоків вдалося здійснити лише в тих небагатьох випадках, коли було можливе виділення ацило-нійових солей. Тому питання кінетичного розділення нуклеофільного та загальноосновного механізмів каталізу залишається актуальним.

Каталітичний сольволиз арилсульфохлоридів гідроксисполукми досліджено в значно меншій мірі порівняно з некаталітичним. В той же час цей процес знаходить широке практичне застосування. Ефіри сульфокислот мають низку корисних властивостей (пластифікатори, поверхнево-активні, біологічно активні, лікарські препарати, тощо). Існує ефективний спосіб дефеноляції промислових стоків з використанням сульфохлоридів. Вивчення механізму каталітичного сольволізу бензолсульфохлориду дає можливість керувати процесом, отримувати сульфоефіри із заданими властивостями, визначити оптимальні технологічні параметри процесу знефенолювання, що особливо важливо за нашого часу, коли проблема охорони довколишнього середовища набула особливої актуальності.

Мета роботи. Метою роботи є вивчення кінетики і механізму реакцій арилсульфонілювання гідроксисполук в присутності органічних основ - третинних амінів. У зв'язку з цим визначено такі основні задачі дослідження:

- Дослідити на кінетичному рівні вплив будови реагентів та каталізаторів, а також температурного фактора на швидкість і механізм сольволізу бензолсульфохлориду.
- Здійснити кінетичне розділення конкуруючих шляхів нуклеофільного та загального основного каталізу третинними амінами реакцій арилсульфонілювання гідроксисполук на основі вивчення впливу концентрації гідроксисполуки і хлорид - іона.
- Розробити практичні рекомендації щодо вдосконалення сульфохлоридного способу дефеноляції стічних вод на основі вивчення каталітичної взаємодії бензолсульфохлориду з фенолами в водних та водно-органічних середовищах.

- Дослідити можливості практичного застосування ефірів сульфокислот, зокрема продуктів знефенолення.

Методика експерименту. Для розв'язання поставлених задач було використано:

- метод потенціометричного титрування хлорид-іона, що утворюється за перебігом реакції, водним розчином азотнокислого срібла;
- метод газо-рідинної хроматографії - контроль реакції по накопиченню сульфоефіру та витрачання бензолсульфохлориду.

Наукова новизна.

1. Отримано якісні і кількісні докази сумісної реалізації маршрутів нуклеофільного та загальноосновного механізмів каталізу третинними амінами реакції ацильного переносу на прикладі фенолізу, гідролізу та метанолізу бензолсульфохлориду.

2. Вперше в умовах сумісної реалізації конкуруючих маршрутів нуклеофільного та загальноосновного механізмів каталізу третинними амінами реакцій ацильного переносу проведено:

- кінетичне розділення вказаних маршрутів;
- кількісну оцінку впливу будови каталізатора та нуклеофілу, а також температурного фактора на швидкість перебігу кожного з конкуруючих маршрутів та їхнє співвідношення.

Практична цінність. Виявлені в роботі при вивченні процесу сульфонилювання фенолів бензолсульфохлоридом закономірності використано для науково обгрунтованого вибору оптимальних умов синтезу арилових ефірів сульфокислот.

Дослідження процесу знефенолення стічних вод сумісно з кінетичними дослідженнями дало можливість відпрацювати технологічні параметри, які забезпечують максимальну ефективність очистки промстоків з використанням сульфохлоридів.

Синтезовано низку сульфоефірів, вивчено їхні властивості як пластифікаторів, запропоновано новий пластифікатор "Сульфонат" для спеціальних гум.

Апробація роботи. Результати дослідження доповідались і обговорювались на трьох аспірантських конференціях ІнФОВ НАН України; Всесоюзній науково-технічній конференції "Екологія промислового регіону" (Донецьк, 1991); VIII Всесоюзній конференції по ПАВ та сировині для їхнього виробництва (Шебекіно (Росія), 1992); XVIII та XIX конференціях з хімії та технології органічних сполук сірки (Казань (Росія), 1992, 1995); XV Менделєєвському з'їзді з загальної та прикладної хімії (Мінськ (Білорусь), 1993); Міжнародній науково-технічній

конференції "Екологія хімічних производств" (Северодонецьк, 1994); Міжнародному конгресі "Вода: екологія и технологія" (Москва (Росія), 1994); IX Міжнародному симпозіумі з гомогенного каталізу (Єрусалим (Ізраїль), 1994); У Європейському симпозіумі з органічної хімії (Сантьяго де Компостела (Іспанія), 1995); XVII Українській конференції з органічної хімії (Харків, 1995).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 4 статті та 10 тез доповідей на конференціях.

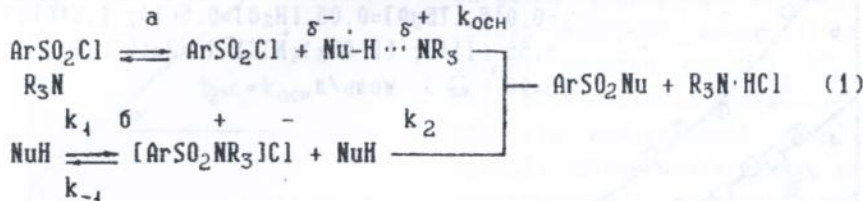
Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, 4 розділів, висновків та списку цитованої літератури. Загальний обсяг роботи становить 456 сторінок, вона містить 25 таблиць та 47 рисунків. Використано 479 літературних джерел.

Внесок автора у розробку наукових результатів, що виносять-ся на захист, є основним.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

Кінетичні закономірності сольволізу бензолсульфохлориду в присутності третинних амінів.

З літературних даних походить, що процес арилсульфонілювання гідроксиполук в присутності третинних амінів може проходити принаймні двома конкуруючими маршрутами (схема 1):



де 1а - механізм загальноосновного каталізу, 1б - механізм нуклеофільного каталізу.

Застосовуючи до схеми (1б) принцип стаціонарного стану і враховуючи, що сульфонілонійова сіль нестабільна, і концентрація її досить низька, для загальної швидкості за умов одночасного перебігу потоків (1а) і (1б) при наявності надлишку нуклеофілу (NuH) можна записати рівняння (2) або (3).

$$\frac{d[\text{ArSO}_2\text{Cl}]}{dt} = k_{\text{осн}} [\text{ArSO}_2\text{Cl}][\text{R}_3\text{N}][\text{NuH}] + \frac{k_1 k_2 [\text{ArSO}_2\text{Cl}][\text{R}_3\text{N}][\text{NuH}]}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2 [\text{NuH}]} \quad (2)$$

$$\frac{d(\text{ArSO}_2\text{Cl})}{dt} = k_{\text{сн}} [\text{ArSO}_2\text{Cl}][\text{R}_3\text{N}][\text{NuH}] = k'_{\text{сн}} [\text{ArSO}_2\text{Cl}][\text{R}_3\text{N}] \quad (3)$$

$$\text{де } k_{\text{сн}} = k_{\text{осн}} + \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2 [\text{NuH}]} = \frac{k'_{\text{сн}}}{[\text{NuH}]} \quad (4)$$

При проведенні гідролізу, фенолізу і метанолізу бензолсульфохлориду (БСХ) в присутності триалкіламінів та піридинів відбувається монотонне падіння значень спостережуваної константи швидкості $k_{\text{сн}}$ з ходом реакції, тобто зі збільшенням концентрації хлорид-іона $[\text{Cl}^-]$, що (з урахуванням рівняння (4)) свідчить про наявність в системі нуклеофільного механізму каталізу. Якщо внести хлорид-іон у вихідну реакційну суміш у вигляді хлориду тетраметиламонію або гідрохлориду триетиламіну, то загальна швидкість реакції зменшується. При цьому $k_{\text{сн}}$ мають однакові значення при рівних концентраціях $[\text{Cl}^-]$ незалежно від того, чи утворився хлорид-іон в результаті реакції, чи його було внесено ззовні (рис. 1). Природа катіона добавки, що містить хлор, не впливає на швидкість процесу.

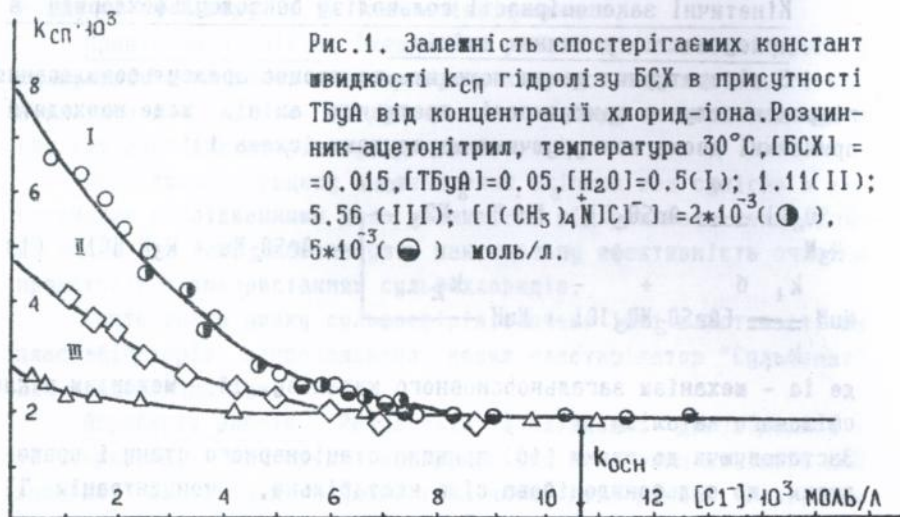


Рис. 1. Залежність спостережуваних констант швидкості $k_{\text{сн}}$ гідролізу БСХ в присутності ТБуА від концентрації хлорид-іона. Розчинник-ацетонітрил, температура 30°C , $[\text{БСХ}] = 0.015$, $[\text{ТБуА}] = 0.05$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.5$ (I); 1.11 (II); 5.56 (III); $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-3}$ (●), $5 \cdot 10^{-3}$ (●) моль/л.

Зі збільшенням вихідної концентрації нуклеофілу $[\text{NuH}]$ також спостерігається зниження $k_{\text{сн}}$. Причому в обох випадках $k_{\text{сн}}$ зменшується до певного значення і при подальшому збільшенні $[\text{Cl}^-]$ або $[\text{NuH}]$ (у вивченому інтервалі) практично не змінюється. При достатньо великих концентраціях $[\text{Cl}^-]$ та/або $[\text{NuH}]$ реалізується

умова (5) і витікає з неї (6) і (7):

$$k_{-1}[Cl^-] \gg k_1 k_2 \quad \text{та/або} \quad k_2[NuH] \gg k_1 k_2 \quad (5)$$

$$\frac{k_1 k_2}{k_1[Cl^-] + k_2[NuH]} \approx 0 \quad (6)$$

$$k_{сп} \approx k_{осн} \quad (7)$$

Таким чином при варіюванні концентрації хлорид-іона і води вдалося кінетично виділити константу швидкості загального основного каталізу гідролізу БСХ, каталізованого триетиламіном, трибутиламіном і піридином (табл.1).

Із рівняння (4) походить, що у початковий момент реакції, коли концентрація хлорид-іона дорівнює 0 (при відсутності добавок, що містять хлор), вираз для спостережуваної константи швидкості реакції набуває вигляду (8) або (9):

$$k_{сп}^0 = k_{осн} + \frac{k_1}{[NuH]} \quad (8)$$

$$k_{сп}^0 = k_{осн}[NuH] + k_1 \quad (9)$$

Одержані рівняння (8) і (9) дозволяють визначити константу швидкості потоку загального основного каталізу $k_{осн}$ і утворення сульфонілонієвої солі k_1 за умови встановлення спостережуваних констант швидкості на момент початку реакції $k_{сп}^0$ ($k_{сп}^0$). В лінійній залежності $k_{сп}^0$ від концентрації $[NuH]$ (рис.2) тангенс кута нахилу характеризує $k_{осн}$, а відсікаючий відрізок на осі ординат - k_1 .

Як видно з отриманих результатів (табл.1,2), в усіх вивчених випадках гідролізу, метанолізу та фенолізу БСХ (за виключенням каталізу трибутиламіном і 2,4,6-триметилпіридином) спостерігається реалізація обох

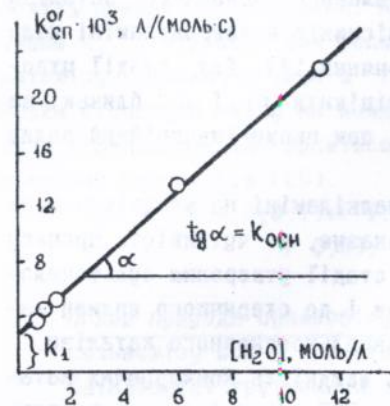


Рис.2. Залежність спостережуваних констант швидкості гідролізу БСХ в присутності ТбуА від вихідної концентрації води.

конкуруючих механізмів - загального основного і нуклеофільного.

Вплив будови каталізатора на швидкість і механізм сольволізу бензолсульфохлориду.

Аналіз констант швидкості гідролізу БСХ з використанням рівняння Бренстеда показує наявність доброї лінійної залежності $k_{\text{осн}}$ від основності каталізатора (10) і відсутність такої залежності для k_1 (11).

$$\lg k_{\text{осн}} = (-4.6 \pm 0.1) + (0.19 \pm 0.01) pK_a; \quad r \ 0.99; \quad S_0 \ 0.06; \quad n \ 5 \quad (10)$$

$$\lg k_1 = (-4.4 \pm 0.7) + (0.22 \pm 0.08) pK_a; \quad r \ 0.85; \quad S_0 \ 0.3; \quad n \ 5 \quad (11)$$

В той же час при використанні рівняння Богаткова - Попова-Литвиненка, яке окремо враховує індукційні та стеричні ефекти замісників, спостерігається лінійна залежність для констант швидкості, що характеризують обидва конкуруючі потоки (12) та (13), або в нормованому масштабі відповідно (14) та (15).

$$\lg k_{\text{осн}} = (-2.1 \pm 0.3) + (-1.0 \pm 0.2) \Sigma \sigma^* + (0.21 \pm 0.09) E_N \quad (12)$$

$r \ 0.99; \quad S_0 \ 0.08; \quad n \ 5$

$$\lg k_1 = (0.3 \pm 0.2) + (-2.3 \pm 0.10) \Sigma \sigma^* + (0.83 \pm 0.07) E_N \quad (13)$$

$r \ 0.99; \quad S_0 \ 0.06; \quad n \ 5$

$$\lg k_{\text{осн}} = (-1.7 \pm 0.3) \Sigma \sigma^* + (0.8 \pm 0.3) E_N, \quad r \ 0.99 \quad (14)$$

$$\lg k_1 = (-3.0 \pm 0.2) \Sigma \sigma^* + (2.4 \pm 0.2) E_N, \quad r \ 0.99 \quad (15)$$

При реалізації механізму загального основного каталізу гідролізу БСХ індукційний вплив замісників в триалкіламіні мало не вдвічі вищий від стеричного (рівняння 14). Для стадії утворення сульфонілонійової солі коефіцієнти ρ і δ^* близькі за абсолютним значенням (рівняння 15), при цьому індукційний вплив також вищий від стеричного.

Порівняння впливу замісників в триалкіламіні на швидкість конкуруючих потоків (1а) і (1б) показує, що чутливість процесу нуклеофільного каталізу, а саме стадії утворення сульфонілонійової солі, як до індукційного так і до стеричного впливу замісників значно вища, ніж процесу загальноосновного каталізу.

Для опису впливу структури аміну на швидкість конкуруючих каталітичних потоків в реакції фенолізу БСХ також було використано рівняння Богаткова-Попова-Литвиненка, і одержано залежності (16) та (17), або в нормованому масштабі (18) та (19).

$$\lg k_{\text{осн}} = (-0.6 \pm 0.3) + (-1.6 \pm 0.2) \Sigma \sigma^* + (-0.09 \pm 0.06) E_N \quad (16)$$

$r \ 0.99; \quad S_0 \ 0.19; \quad n \ 7$

$$\lg k_1 = (-0.4 \pm 0.2) + (-1.8 \pm 0.1) \Sigma \sigma^* + (0.64 \pm 0.05) E_N \quad (17)$$

$r \ 0.99; \quad S_0 \ 0.16; \quad n \ 7$

$$\lg k_{\text{осн}} = (-0.90 \pm 0.08) \Sigma \sigma^* + (-0.12 \pm 0.09) E_N, \quad r \ 0.99 \quad (18)$$

$$\lg k_1 = (-1.33 \pm 0.09) \Sigma \sigma^* + (1.16 \pm 0.09) E_N, \quad r \ 0.99 \quad (19)$$

Аналіз рівнянь (18), (19) показує, що спостерігається близька чутливість до індуктивного впливу замісників на швидкість обох потоків, але відмінна на порядок чутливість швидкості до стеричного впливу замісників в аміні. Очевидно, що саме цей фактор – висока чутливість потоку нуклеофільного каталізу до стеричної доступності атома азоту третинного аміна – зумовив повну відсутність цього потоку при каталізі стерично утрудненими трибутиламіном та 2,4,6-триметилпіридином. Маршрут нуклеофільного каталізу має приблизно рівну чутливість до індукційних та стеричних характеристик замісників в третинному аміні на відміну від загального основного каталізу, для якого чутливість до просторового впливу замісників в аміні практично відсутня.

У випадку гідролізу чутливість загального основного потоку каталізу вища, ніж у випадку фенолізу і до індукційного, і до стеричного впливу замісників в аміні. Це мабуть пов'язано з більш високим ступенем переносу протона в перехідному стані від фенолу до аміну, ніж від води до аміну внаслідок більшої кислотності фенолу.

Вплив структурних характеристик амінів на k_1 для гідролізу і фенолізу приблизно однаковий. Крім того практично збігаються значення k_1 , отримані для реакцій гідролізу та фенолізу в умовах каталізу одними й тими ж третинними амінами.

Вплив структури аміну на швидкість нуклеофільних потоків гідролізу і фенолізу БСХ вдається описати єдиним рівнянням, яке дає відмінну кореляцію (20).

$$\lg k_1 = (-0.3 \pm 0.1) + (-1.9 \pm 0.1) \Sigma \sigma^+ + (0.65 \pm 0.05) E_N \quad (20)$$

r 0.99; S_o 0.1; n 9

Вплив природи нуклеофілу на перебіг реакцій сольволізу БСХ в присутності третинних амінів.

Каталізовані третинними амінами реакції БСХ з різними гідроксисполуками характеризуються спільними закономірностями.

Значення $k_{осн}$, одержані для реакцій БСХ з фенолом, 4 - CH_3O -, 4 - Cl -, 4 - NO_2 - фенолом, метанолом та водою в присутності 4 - метилпіридину задовільно корелюють з основністю нуклеофілу за рівнянням Бренстеда (21):

$$\lg k_{осн} = (-0.45 \pm 0.25) + (-0.19 \pm 0.02) pK_a; \quad r$$

0.97; S_o 0.17; n 7 (21)
Для вивчених фенолів спостерігається добра кореляція між $k_{осн}$ і величинами σ замісників за рівнянням Гаммета (22):

$$\lg k_{осн} = (-2.37 \pm 0.03) + (0.78 \pm 0.07) \sigma; \quad r$$

0.98; S_o 0.05; n 5 (22)

Таблиця 1

Залежність швидкості гідролізу БСХ від концентрації води та будови каталізатора. Температура 30°C. розчинник- ацетонітрил, [БСХ] = 0.015, [kat] = 0.05 моль/л.

Каталізатор	Концентрація води, моль/л	$k_{сп}^o \cdot 10^3$, л ² /(моль ² ·с)	$k_{сп}^o \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_1 \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_{осн} \cdot 10^3$, л ² /(моль ² ·с)	
					визначені графічно	розраховані за рівнянням (9)
Триетиламін	0.33	22.00±0.30	7.3±0.1	6.46±0.10	2.70	2.92±0.02
	0.50	16.10±0.20	8.1±0.1			
	5.5	4.07±0.04	22.6±0.2			
	11.11	3.57±0.03	39.6±0.3			
Трибутиламін	0.33	10.20±0.30	3.4±0.1	2.78±0.02	2.00	1.85±0.04
	0.50	7.40±0.20	3.7±0.1			
	1.11	4.60±0.20	5.1±0.2			
	5.55	2.41±0.04	13.4±0.2			
	11.11	2.04±0.03	22.7±0.3			
Диметилциклогексиламін	0.33	53.60±1.10	17.8±0.3	17.10±0.05		2.30±0.10
	0.50	36.50±0.50	18.2±0.3			
	1.50	13.80±0.20	20.8±0.3			
Диметилбензиламін	0.33	25.60±0.50	8.5±0.2	7.94±0.01		1.58±0.02
	0.50	17.50±0.30	8.7±0.1			
	1.50	6.80±0.10	10.3±0.2			
Піридин	0.25	2.29±0.01	0.58±0.02	0.516±0.004	0.22	0.231±0.007
	0.33	1.78±0.01	0.59±0.02			
	0.50	1.26±0.04	0.63±0.02			
	0.75	0.92±0.03	0.69±0.02			

Таблиця 2

Залежність швидкості фенолізу БСХ від концентрації фенолу та будови каталізатора. Температура 30°C. Розчинник - ацетонітрил. [БСХ]=0,015моль/л, [kat]= 0,05 моль/л.

Каталізатор	[PhOH], моль/л	$k_{сп}^o \cdot 10^3$, л ² /(моль ² ·с)	$k_{сп}^o \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_1 \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_{осн} \cdot 10^3$, л ² /(моль ² ·с)
1	2	3	4	5	6
Трибутиламін *	0.080	4294±33	343.5±2.7	2.4±0.6	4264±17
	0.167	4281±28	713.6±4.7		
	0.250	4272±18	1068±5.0		

Таблиця 2 (продовження)

1	2	3	4	5	6
Диметил- бензил- амін *	0.080	197.8±3.9	15.8±0.3	7.87±0.04	99.7±0.3
	0.167	146.8±3.8	24.5±0.6		
	0.250	131.3±3.9	32.8±0.9		
Піридин	0.167	4.21±0.05	0.70±0.08	0.513±0.03	1.12±0.01
	0.25	3.18±0.06	0.79±0.02		
	0.33	2.66±0.04	0.83±0.02		
2 Метил піридин	0.33	2.88±0.02	0.96±0.04	0.13±0.04	2.51±0.05
	0.50	2.75±0.03	1.38±0.02		
	0.75	2.67±0.03	1.00±0.02		
2,4 Ди метил піридин	0.33	6.58±0.07	2.19±0.07	0.70±0.01	5.83±0.05
	0.50	6.26±0.08	3.13±0.04		
	0.75	6.05±0.07	4.54±0.05		
2,4,6 Триметил піридин	0.33	8.770±0.096	2.93±0.03	0.02±0.01	8.77±0.02
	0.50	8.768±0.096	1.38±0.05		
	0.75	8.785±0.11	6.57±0.08		

* ГБХІ - 0.008, ІкаІ - 0.0167 моль/л

Незалежно від використаного нуклеофілу величина k_4 заливається незмінною ($4.75 \pm 0.09 \times 10^{-3}$ л/моль·с). Цей факт підтверджує, що визначено константа k_4 характеризує швидкість лімітуючу стадію потоку (16) нуклеофільного каталізу утворення сульфонілонійової солі.

Вплив температури на швидкість і співвідношення механізмів каталізу сольволізу БСХ.

Значення констант швидкості обох конкуруючих потоків $k_{осн}$ і k_4 зростають зі збільшенням температури. Енергія активації, розрахована за рівнянням Арреніуса для потоку загальноосновного каталізу гідролізу БСХ, каталізованого трибутиламином (23), вдвічі перевищує енергію активації утворення сульфонілонійової солі (24), що призводить до зміни вкладу конкуруючих потоків зі зміною температури. З підвищенням температури збільшується вклад загальноосновного механізму.

$$\ln k_{\text{осн}} = (17.7 \pm 0.4) - (60.7 \pm 0.8) \frac{1}{RT}, \quad r \ 0.99; \ So \ 0.03; \ n \ 4 \quad (23)$$

$$\ln k_1 = (4.7 \pm 0.1) - (26.7 \pm 0.2) \frac{1}{RT}, \quad r \ 0.99; \ So \ 0.009; \ n \ 4 \quad (24)$$

Якщо зробити розрахунок енергії активації на основі $k_{\text{осн}}$, то виявляється, що ця величина змінюється в залежності від температури, що додатково свідчить про те, що процес гідролізу БСХ, каталізований трибутиламіном, проходить двома конкуруючими шляхами - загальноосновного та нуклеофільного каталізу, вклад яких в загальну швидкість реакції змінюється в залежності від температури.

Дослідження процесу знефенолювання промстоків та відходів виробництва з використанням реакції арилсульфонилування.

Вивчаємий спосіб знефенолювання полягає в обробці феноловмісних відходів бензолсульфохлоридом в присутності основ (В). В результаті утворюються нерозчинні в воді ефіри бензолсульфокислоти, які легко можна вилучити зі стічної води. При наявності інших сполук, здатних реагувати з БСХ, можуть проходити побічні процеси (гідроліз, алкоголіз, тощо).

Дослідження показують, що метод дозволяє достатньо повно вилучати феноли будь-якої будови. Ступінь знефенолення досягає 99.9%. Ефективність очистки зростає зі збільшенням основності каталізатора. Найдоцільніше використовувати як каталізатор соду або їдкий натр. Підвищення температури більше 40°C призводить до різкого зниження ступеня дефеноляції, що пов'язано з інтенсифікацією побічних процесів, головним чином гідролізу, і витрачанням на їхню реалізацію значної кількості БСХ. Застосування невеликого надлишку БСХ по відношенню до фенолу дає змогу підвищити ступінь знефенолення. Ефективність дефеноляції залежить також від способу введення до реакційної суміші каталізатора, який треба додавати не одноразово, а поступово при інтенсивному перемішуванні і охолодженні. Сульфоєфіри, які можуть бути отримані в результаті дефеноляції стічних вод, знаходять широке застосування в промисловості та лабораторній практиці.

Практичне використання продуктів знефенолення.

Синтезовано низку сульфоєфірів, сировиною для здобування яких було використано феноли та фенольні відходи хімічних виробництв. Одержані речовини випробувано на Лисичанському заводі

ГТВ як пластифікатори для гум. Результати випробувань показують, що одержані ефіри бензолсульфокислоти можуть бути використані як замітники серійних пластифікаторів, що дає можливість розширення сировинної бази виробництва ГТВ. На основі синтезованих сульфоефірів запропоновано новий пластифікатор "Сульфонат", який за рядом технічних характеристик переважає промислові аналоги. Розроблено технологію утилізації фенольних відходів дослідного виробництва ІнФОВ з використанням бензолсульфохлаориду.

ВИСНОВКИ.

1. Систематично вивчено кінетику каталізованого третинними амінами гідролізу, фенолізу та метанолізу БСХ в ацетонітрилі. Показано, що реакція проходить за двома конкуруючими механізмами - загальноосновного та нуклеофільного каталізу.

2. Виявлено, що швидкість реакції зменшується із зростанням концентрації хлорид-іона в реакційному середовищі. Показано, що падіння спостерігаємої константи швидкості третього порядку за перебігом реакції та зі збільшенням вихідної концентрації нуклеофілу пов'язано з наявністю в системі нуклеофільного механізму каталізу.

3. На основі кінетичних даних вперше зроблено кількісне розділення потоків нуклеофільного та загальноосновного каталізу в умовах їхньої сумісної реалізації.

4. Досліджено вплив структури гідроксисполук на швидкість та співвідношення механізмів процесу. Показано, що константа швидкості потоку загального основного каталізу лінійно залежить від основності нуклеофілу за рівнянням Бренстеда і від індукційного впливу замісників за рівнянням Гаммета.

Значення константи утворення сульфонилонієвої солі не залежить від природи гідроксисполуки.

5. Досліджено вплив будови аміну на кінетику і механізм арилсульфонилування гідроксисполук з використанням для обробки одержаних результатів рівняння Богаткова-Попова-Литвиненка. Показано, що в разі гідролізу чутливість швидкості шляху загальноосновного механізму каталізу вища до індукційного впливу замісника ($\rho = -1.7$), ніж до стеричного ($\sigma = 0.8$), чутливість нуклеофільного потоку приблизно однакова до обох факторів ($\rho = -3.0$, $\sigma = 2.4$). В разі фенолізу спостерігається приблизно однакова чутливість швидкості обох конкуруючих потоків до індукційного впливу замісників ($\rho_{осн} = -0.90$, $\rho_1 = -1.33$), вплив

стеричних характеристик аміну на швидкість нуклеофільного потоку на порядок вищий ($\delta_{\text{осн}} = -0.12$, $\delta_4 = 1.16$).

6. Вивчено вплив температури на швидкість та механізм процесу гідролізу та фенолізу БСХ в умовах каталізу трибутиламіном. Показано, що з підвищенням температури збільшується вклад загальноосновного потоку.

7. Досліджено процес взаємодії БСХ з фенолами у воді та водно-органічних середовищах. Вдосконалено спосіб очистки феноловмісних стічних вод з допомогою бензолсульфохлориду. Розроблено технологію утилізації фенольних відходів дослідного виробництва ІнФОВ.

8. Синтезовано ряд сульфоефірів, які можуть правити за пластифікатори. Запропоновано новий пластифікатор для спеціальних гум.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Скрипник Ю.Г., Безродний В.П., Кипря А.В., Лячук С.Н. Катализ третичными аминами реакции гидролиза бензолсульфохлорида. Отрицательный солевой эффект и механизм процесса. // Журн. орган. химии. - 1993. - т.29, № 8. - с.1530-1535.

2. Безродний В.П., Кипря А.В., Скрипник Ю.Г., Лячук С.Н. Смесь хлорида триметиламония с триалкиламинами как синергический катализатор гидролиза бензолсульфохлорида в ацетонитриле. // Журн. орган. химии. - 1993 - т.29, №1. - с.206-207.

3. Безродний В.П., Кипря А.В., Скрипник Ю.Г. Разделение каталитических маршрутов реакции гидролиза бензолсульфохлорида. // Журн. орган. химии. - 1996. - т.32, №4. - с.533-539.

4. Безродний В.П., Кипря А.В., Скрипник Ю.Г. Сольволиз бензолсульфохлорида. Основной и нуклеофильный механизмы катализа третичными аминами // Журн. орган. химии. - 1996. - т.32, №4. - с.539-544.

5. Скрипник Ю.Г., Безродний В.П., Лячук С.Н., Кипря А.В. Утилизация отходов производства сульфохлоридов. // XVIII конференция по химии и технологии органических соединений серы. - Казань, 1992. - Тезисы докладов. Часть II. - с.245

6. Скрипник Ю.Г., Безродний В.П., Лячук С.Н., Кипря А.В., Гнатюк А.И. Эффективные и безотходные способы обесфеноливания сточных вод и экспресс-метод анализа фенолов. // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. - Минск, 1993. - Сборник тезисов и докладов. т.4. - с.176.

7. Скрипник Ю.Г., Безродний В.П., Кипря А.В. Химический способ

- переработки фенольных промстоков и отходов. // Международная научно-техническая конференция "Экология химических производств" - Северодонецк, 1994. - Сборник тезисов и докладов. - с.115-116.
8. Скрипник В.Г., Безродний В.П., Лящук С.Н., Еня В.И., Васильева Н.В., Прокофьева Л.А., Гнатюк А.И., Кипря А.В., Карант М.Л., Скрипник С.Ю. Безотходные способы очистки фенолсодержащих промстоков. // Международный конгресс "Вода:экология и технология". - Москва, 1994. - Сборник трудов. т. III. - с.904-912.
9. Skrypnik Yu.G., Besrodnyi V.P., Lyashchuk S.N., Yenja V.I., Kiprya A.V., Gilenson M.M., Skrypnik S.Yu. Competing mechanisms of the base-catalysed interaction of alkanesulfonyl halides with hydroxide-containing compounds. // IX International Symposium on the homogeneous catalysis. - Jerusalem (Israel), 1994. - Abstr. - p.367.

АННОТАЦИЯ

Кипря А.В. Арилсульфонирование гидроксисоединений в условиях катализа основаниями.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - "Органическая химия", Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, 1996 г.

Систематически изучена кинетика катализированного третичными аминами гидролиза, фенолиза и метанолиза бензолсульфохлаорида в ацетонитриле. Показано, что процесс протекает по двум конкурирующим механизмам - общего основного и нуклеофильного катализа. Произведено количественное разделение потоков нуклеофильного и общеосновного катализа в условиях их совместной реализации. Исследовано влияние структуры реагентов и катализаторов, а также температурного фактора на скорость реакции и соотношение механизмов катализа. Разработаны теоретические основы для усовершенствования способа обесфеноливания сточных вод с помощью сульфохлоридов. Разработана технология утилизации фенольных отходов опитного производства ИнФОР. Синтезирован ряд сульфозэфиров, исследованы их свойства как пластификаторов. Предложен новый пластификатор для специальных резин.

SUMMARY

Kiprya A.V. The arylsulphonilation of hydroxy compounds in the base catalysis conditions.

Thesis, Candidate of Sciences (Chemistry), speciality - Organic

Chemistry, L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 1996.

The kinetics of tertiary amine catalyzed hydrolysis, phenolysis and methanolysis of benzene sulphochloride in acetonitrile has been studied systematically. The process has been shown to follow the two types of competing mechanisms- common basic and nucleophilic catalysis. The two pathways of nucleophilic and common basic catalysis have been quantitatively distinguished. The influence of reagent and catalyst structure and temperature on the reaction rate and relation of the catalysis mechanisms has been investigated. The theoretic basis for improvement of the method of the waste water dephenolation using sulphochlorides has been worked out. The technology of utilization of the phenolic wastes of InFOU has been proposed. A number of sulphuric esters were synthesized, their properties as plasticizers having been investigated. A new rubber plasticizer has been proposed.

Ключові слова: бензолсульфохлорид, феноліз, гідроліз, нуклеофільний, загальноосновний, дефеноляція, пластифікатор.

AB 36.110