

РАЗВИТИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ ВВЕДЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
В ПОЛИЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ

Л. И. Величко, И. Б. Фролова, А. П. Зарайский, Н. М. Анিকেева

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Рассмотрены задачи межфазного катализа в области реакций электрофильных реагентов с полициклическими аренами. Показаны различные способы проведения важнейшей для органической химии реакции нитрования в условиях межфазного катализа. Исследовано влияние природы кислотной фазы в процессе нитрования окислами азота. Методы исследования – ГЖХ. Обоснована целесообразность практического применения предложенных авторами разработок. Изученные процессы могут и должны найти применение, как в практике синтетической органической химии, так и в производственной химии, включая её экологический аспект.

Ключевые слова: межфазный катализ, полициклические арены, кинетика, нитрование, окислы азота, утилизация окислов азота.

Введение. Межфазный катализ открывает возможности для мягкого проведения химических реакций, более полного использования реагентов, получения более чистых продуктов, снижения потерь.

Обзор ранних работ в области межфазного катализа при электрофильном замещении приведен в монографии [1], а также в работах [2, 3]. В последующие годы в нашей лаборатории разработаны и испытаны [4] новые условия проведения важных реакций ароматического электрофильного замещения. Был предложен отличающийся существенной новизной и эффективностью способ использования нуклеофильных межфазных катализаторов в получении некоторых высокочистых индивидуальных полициклических компонентов из фракций каменноугольной смолы коксохимических заводов.

Особое место среди исследованных процессов занимает важнейшая для органической химии реакция нитрования ароматических соединений, которая была изучена нами наиболее подробно [5-8]. Эта кислотно-катализируемая реакция может быть проведена несколькими значительно отличающимися между собой способами: (1) *нитритно-иницируемое нитрование* в системах неполярный или малополярный органический растворитель – разбавленная водная азотная кислота – нитрит натрия как инициатор в микроколичествах, запускающих реакцию; (2) *нитритное нитрование* для систем органический растворитель – водная серная кислота – нитрит натрия как реагент; (3) *процесс с использованием газообразного нитрующего реагента – окислов азота (II) и (IV)* в системах с органическим растворителем, водно-сернохлорной фазой или без таковой; (4) найденный в последнее время *вариант проведения реакции в системе, использующей в качестве полярной фазы водосодержащую фосфорную кислоту*.

Перечисленные способы межфазно-каталитического нитрования были апробированы на целом ряде полициклических аренов – бифениле, нафталине, 1- и 2-метилнафталинах, 1,3- и 2,6-диметилнафталинах, флуорене, фенантрене, флуорантене, аценафтене, пирене, антраcene. В большинстве случаев показана высокая эффективность нитрования. Идентифицированы продукты реакции. Индивидуальные нитросоединения из полициклических углеводородов коксохимического производства как уникального и незаменимого их источника представляют интерес для органического синтеза, дальнейшей переработки в фармпрепараты, красители, средства защиты растений, специфические реагенты химии и т.п.

А процесс (3), использующий окислы азота (II) и (IV) как реагент из газовой фазы (ГФ), может явиться [7] полезным способом утилизации массивированных вредных выбросов в атмосферу с получением ценных индивидуальных нитропродуктов. Для оформления производственного процесса утилизации окислов азота посредством межфазного нитрования достаточно иметь простой аппарат барботажного типа, возможно, иногда и без размешивания.

Исследование механизма и макрокинетики описанных процессов показало их глубокую общность. Основную роль в этих превращениях играет лимитирующая реакцию поток реагента из кислотной фазы в органическую (ОФ). Макрокинетические факторы (диффузия, размешивание) оказываются несущественными для нитрования исследованных углеводородов, если не иметь в виду самые активные из них, к которым можно отнести антрацен и пирен. Последние два арена (иногда и аценафтен), кроме того, способны реагировать в отсутствие кислотной фазы, просто в органическом растворителе.

Постановка задачи. В плане развития найденных методов межфазно-каталитического нитрования оставался невыясненным вопрос влияния природы полярной (кислотной) фазы. Поэтому в настоящей работе исследуются системы с водными растворами серной, соляной и фосфорной кислот при близких величинах кислотностей Гаммета (H_0).

Экспериментальная часть. Исследования проводили в двуполостном стеклянном сосуде. В одной полости генерировались окислы азота добавлением нитрита в 45%-ную серную кислоту. Более

крепкая кислота не использовалась, чтобы избежать потерь реагента вследствие образования нитрозилсерной кислоты. Другая полость сосуда служила собственно реактором, в который помещались раствор аценафтена в хлорбензоле и водная кислота в объёмном соотношении 2:1. Реакционная масса перемешивалась с помощью магнитной мешалки. Начальные скорости нитрования аценафтена определялись по убыли субстрата с использованием метода ГЖХ [5], в качестве внутреннего стандарта применяли нормальный алкан C₁₇H₃₆, который добавляли в исходную реакционную массу. Точность анализа проверяли по стандартным смесям.

Анализ результатов. Полученные данные, приведенные в таблице 1, показывают, что при близких кислотностях Н₀ водных серной и ортофосфорной кислот (см. опыт 1 и опыт 2) начальная скорость нитрования аценафтена во втором случае выше в 16 раз. Применение фосфорной кислоты, помимо того, благоприятно в производстве с точки зрения ингибирования коррозионных процессов в аппаратах из чёрных металлов.

Таблица 1
Влияние природы кислоты на скорость межфазного нитрования аценафтена окислами азота в системе хлорбензол – водная кислота – ГФ

Опыт	Кислота	Концентрация кислоты, %	Н ₀	[C ₁₂ H ₁₀] ₀ , М (в ОФ)	$\frac{[NO+NO_2]}{[C_{12}H_{10}]}$	Начальная скорость, мМ·мин ⁻¹
1	H ₂ SO ₄	44,6	-2,84	0,337	3,0	8,4
2	H ₃ PO ₄	78,0	-2,88	0,341	3,0	136
3	HCl	24,7	-2,70	0,336	3,0	0,7

Для производства более удобным может оказаться применение в таком процессе водно-азотнокислой системы. Этот вариант имеет свои преимущества. В силу установленной идентичности механизмов нитрования аренов окислами азота из газовой фазы и нитритом, добавляемым в реакционную массу, результаты, представленные на рис. 1 свидетельствуют, что замена сернокислотной фазы на азотнокислую при прочих равных условиях должна приводить к ускорению нитрования аценафтена окислами азота ориентировочно в 40÷50 раз (зависимости 1 и 2а). В пользу этого довода имеются основания и теоретического характера. Здесь надо иметь в виду стадии, предшествующие нитрованию, их цепной механизм, вытекающий из окислительных свойств водной азотной кислоты в отличие от серной [7].

В отличие от азотной, использование серной кислоты [7, 8] требует существенных избытков реагента при равной эффективности процесса. Таким образом, применение различных разбавленных водой кислот расширяет возможности приложения метода.

Теоретические аспекты описанных процессов межфазно-каталитического нитрования заслуживают дополнительного более глубокого исследования. Например, экспериментальные результаты, приводимые в табл. 1, могут быть объяснены только предварительно. Сильная дезактивация процесса солянокислой средой, возможно, обусловлена связыванием активной частицы – катиона нитрозония в неакционноспособный хлористый нитрозил:



в котором, как известно, связь N–Cl ковалентна, и равновесие его гидролиза с образованием активной формы в значительной мере сдвинуто влево:



Высокая эффективность нитрования с использованием фосфорнокислой среды, по сравнению с сернокислотной, может быть обусловлена тем, что активный нитрозоний в сернокислотном растворе связывается в молекуле нитрозилсерной кислоты:



Хотя эффективное связывание обычно наблюдалось в 55-60% -ной и более крепкой серной кислоте, в разбавленных средах роль может играть образование ионных пар низкой энергии между нитрозонием и анионом водород сульфата. С другой стороны, известная высокая способность серной кислоты к электрофильной сольватации, несомненно, превосходит таковую фосфорной кислоты. Фактор электрофильной сольватации в исходном состоянии реагентов может распространяться как на нуклеофильный ароматический субстрат, так и на активную форму нитрования, если это гидратные формы, например, H₂O·NO⁺, (H₂O)₂·NO⁺.

Другие важные аспекты механизма реакции здесь не рассматриваются. Нужно только отметить, что пока остаётся не выясненной роль направления реакции с нитрованием через нитрозирование. В условиях проведённых исследований пока никаких свидетельств данного потока реакции не обнаружено.

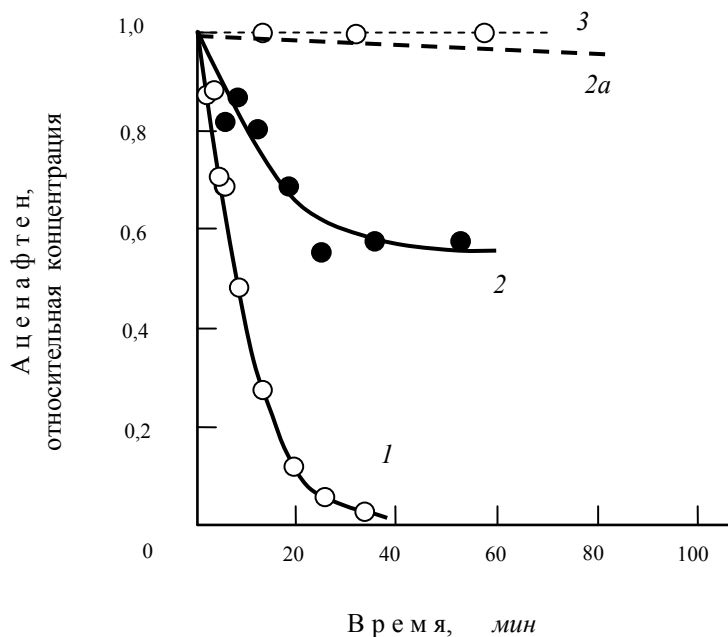


Рис. 1 Кинетические зависимости некаталитического (3) и каталитического (1, 2, 2a, – концентрации катализатора одинаковы) нитрования ацетонафта для сопоставимых условий в системах бензол – водная азотная или серная кислоты. Реагент (или инициатор) – NaNO_2 . 1 – в системе бензол – 21,3 %-ная азотная кислота, NaNO_2 / субстрат = 0,13; 2 – в системе бензол – 25,6 %-ная серная кислота, NaNO_2 / субстрат = 2,0; 2a – расчётная кинетическая кривая для системы бензол – 25,6 %-ная серная кислота и отношения NaNO_2 / субстрат 0,13; 3 – некаталитическая зависимость для систем 1 и 2.

Нерешённой до настоящего времени остаётся проблема разработки высокоэффективных и доступных катализаторов межфазных электрофильных реакций. С межфазными катализаторами нуклеофильных процессов проблема была решена ранее: их производили в Украине. Эти катализаторы показали высокую эффективность в процессах разделения антраценовой фракции, позволивших с почти количественными выходами получить высокочистые антрацен, карбазол, фенантрен.

Выводы. Таким образом, широкая перспектива практического использования полициклических ароматических соединений в новых технологиях, их ресурсы в коксохимической каменноугольной смоле, отработанность современных квалифицированных методов их выделения и переработки дают основание считать весьма целесообразным дальнейшее развитие этого важного направления, как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении.

РЕЗЮМЕ

Розглянуто задачі трансфазного каталізу в області реакцій електрофільних реагентів з поліциклічними аренами. Показано різні способи проведення важливішої для органічної хімії реакції нітрування в умовах трансфазного каталізу. Досліджено вплив природи кислотної фази в процесі нітрування оксидами азоту. Методи дослідження – ГРХ. Обґрунтовано доречність практичного застосування запропонованих авторами розробок. Досліджені процеси можуть і повинні знайти застосування як в практиці синтетичної органічної хімії, так і в виробничій хімії, включно з її екологічним аспектом.

Ключеві слова: трансфазний катализ, поліциклічні ацени, кінетика, нітрування, оксиди азоту, утилізація оксидів азоту.

SUMMARY

Phase transfer catalysis problems in the field of reactions of electrophilic reagents with polycyclic arenes has been considered. Different ways to accomplish the most important for organic chemistry nitration reaction under phase transfer catalysis show. The influence of acid phase nature in process of nitration with nitrogen oxides was studied. The research methods – GLC. The expedience of practical application of the proposed by the authors developments justifies. The studied processes can and should find application in practice of synthetic organic chemistry and in industrial chemistry, including its environmental dimension.

Keywords: Phase transfer catalysis, polycyclic arenes, kinetics, nitration, nitrogen oxides, nitrogen oxides utilization.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гольдберг Ю. Ш. Избранные главы межфазного катализа / Ю. Ш. Гольдберг. – Рига: Зинатне, 1989. – 554 с.
2. Ichikawa J. Fluorinated tetraarylborates as anionic phase-transfer catalysts an example of molecular design of functional fluoroaromatics / J. Ichikawa, H. Kobayashi, T. Sonoda // Rep. Inst. Advanced Material Study. – 1988. – Vol. 2, N 1. – P. 189-207.
3. Ichikawa J. Anionic Phase-Transfer Catalysis with TFPB Ion / J. Ichikawa, H. Kobayashi, T. Sonoda // J. Synt. Org. Chem. Jpn. – 1988. – Vol. 46. – P. 943-954.
4. Качурин О. И. Phase transfer catalysis in reactions of electrophilic aromatic substitution / О. И. Качурин., А. П. Зарайский, Л. И. Величко, et al. // Russian Chemical Bulletin. – 1995. – Vol. 44, N 10. – P. 1815-1821.
5. Качурин О. И. Межфазный катализ в реакциях электрофильного замещения. IV. Реакционная способность аренов в условиях катализируемого межфазного нитрования / О. И. Качурин, Л. И. Величко, А. П. Зарайский // Журн. орган. химии. – 1995. – Т. 31, вып. 5. – С.705-710.
6. Зарайский А. П. Межфазный катализ в реакциях электрофильного замещения. VIII. Межфазно-каталитическое нитрование аренов нитритом натрия в кислой среде / А. П. Зарайский, О. И. Качурин, Л. И. Величко и др. // Журн. орган. химии. – 1999. – Т. 35, вып. 7. – С. 1063-1067.
7. Зарайський А. П. Трансфазно-каталітичне нітрування ароматичних сполук нітритною кислотою та оксидами азоту / А. П. Зарайський, О. І. Качурін, Н. О. Зарайська та ін. // Вісник Донецького ун-ту, Сер. А: Природничі науки. – 2001. – Вип. 2. – С. 231-234.
8. Зарайский А. П. Межфазный катализ в реакциях электрофильного замещения. IX. Кинетика и механизм межфазно-каталитического нитрования полициклических аренов в системе бензол – водная серная кислота – нитрит натрия / А. П. Зарайский, О. И. Качурин, Л. И. Величко и др. // Журн. орган. химии. – 2003. – Т. 39, вып. 11. – С. 1646-1650.

Поступила в редакцию 16.04.2010 г.