

11. Толкунов А.С. Реакция Пикте–Шпенглера в синтезе конденсированных бензодиазепинов. 2. Синтез новых производных 11,12-дигидрохиназолин[3,2-с][2,3]-бензодиазепин-14(6H)-онов / А.С. Толкунов, С.Л. Богза // ХГС. — 2010. — № 6. — С. 882–893.

© Толкунов А.С., Богза С.Л., 2011

Надійшла до редколегії 05.01.2011

УДК 544.463:66.094.524.55

С.Л. Хилько, Р.А. Макарова (ИнФОРУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ СУЛЬФИРОВАНИЕ ГИДРОХИНОНА

Показана возможность введения сульфогрупп в структуру молекул гидрохинона методом твердофазного синтеза при механическом воздействии на смесь гидрохинона и сульфита натрия в щелочной среде. Продукт реакции охарактеризован методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: механохимические реакции, твердофазный синтез, реакция сульфирования, гидрохинон.

Интерес к твердофазным механохимическим реакциям связан с перспективами использования в технике, особенно в области создания новых, так называемых «сухих», технологических процессов, которые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с традиционными [1].

В области исследований твердофазных процессов важное значение имеют реакции органического синтеза [2]. Была показана возможность проведения реакций галогенирования, этерификации, ацилирования и др. в высоконапряженных механохимических реакторах (наковальни Бриджмена, экструдеры, вибрационные мельницы, атриторы и др.) [2–4]. В условиях механохимического синтеза могут быть проведены и более сложные органические реакции, например, синтез оксазолидинов из β -амино-спиртов и металлоорганических альдегидов [5], механохимический синтез трис(4-имино-2-пентанонато)хрома из 4-имино-2-пентаноната натрия и хлорида хрома (III) [6], конденсация по Дильсу-Альдеру [7] и др. В приведенных работах отмечается, что механохимический способ синтеза органических соединений проще, быстрее и селективнее по сравнению с обычными методами проведения реакций.

Целью этой работы было исследование возможности проведения реакции сульфирования гидрохинона при механохимическом воздействии в вибрационном аппарате высокой энергонапряженности 75Т-ДрМ.

Экспериментальная часть

Объектом исследования была реакция механохимического сульфирования гидрохинона (ГОСТ 19627-74). В качестве механохимического реактора использовали вибрационный аппарат 75Т-ДрМ (Теплогорский завод гидрооборудования), основу которого составляет электродвигатель 4АА3В293 мощностью 0,55 кВт, $n = 3000$ об/мин, частотой механических колебаний

$\nu = 50$ Гц и амплитудой колебаний $A = 3,0\text{--}5,0$ мм. Время механохимической активации $\tau_{\text{ак}} = 5$ мин.

Для проведения реакции брали гидрохинон, Na_2SO_3 и NaOH в эквимолекулярных соотношениях.

Продукты механохимических реакций анализировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры записывали в четыреххлористом углероде.

Обсуждение результатов

Введение в ароматические соединения группы $-\text{SO}_3\text{H}$ (сульфирование) широко используется в промышленном синтезе органических красителей, поверхностно-активных веществ, а также сульфамидных препаратов и других физиологически активных соединений. В качестве сульфорирующего агента чаще всего используют 98–100%-ную серную кислоту (моногидрат), 92–94%-ную кислоту (купоросное масло), а также олеум, содержащий от 20–60% серного ангидрида, растворенного в безводной серной кислоте; иногда для сульфирования используют растворы SO_3 в SO_2 (жидк.) и SO_3 в хлористом метиле [8, 9]. При сульфировании фенолов серной кислотой образуются смеси изомеров [9, 10].

Химические методы сульфирования связаны с использованием высоко агрессивных реагентов, сложной техники для осуществления реакций, длительного времени процесса (до 6 часов).

Механохимические методы проведения реакций являются экологически безопасными и экономически выгодными, поскольку не связаны с химически агрессивными реагентами, длительностью процессов, высокими температурами и др.

Механическое воздействие сопровождается перемещениями атомов (молекул, ионов) в объеме системы друг относительно друга. При этом имеют место механизмы миграции структурных дефектов — деформационное перемешивание. Явление деформационного перемешивания на атомном или молекулярном уровне экспериментально доказано для широкого круга систем, таких как металлы, неорганические соединения, органические вещества. Проведение механохимических реакций в смесях твердых тел, благодаря явлению деформационного перемешивания, возможно при комнатной температуре [1, 2].

Для проведения механохимических реакций необходимы аппараты механореакторы, которые должны осуществлять закачивание большого количества энергии в твердое тело в виде создания дефектов структуры. Это снижает энергию активации химических превращений и улучшает стерические условия их протекания. Такие аппараты должны обладать высокой энергонапряженностью (количество энергии, которое рабочее тело передает обрабатываемому веществу). Для протекания твердофазных химических реакций наиболее благоприятные условия могут быть созданы в вибрационных аппаратах механореакторах.

В основе действия вибрации (механические колебания твердых тел) лежат явления, связанные с особенностями колебаний в нелинейных механических системах, которые описываются нелинейными уравнениями. Действие вибрации связано со своеобразными (часто парадоксальными) проявлениями механических законов, которые выражаются в кажущемся изменении законов механики. Например, «изменяется» закон действия и

противодействия, закон сохранения энергии, положение о центре масс и др. При этом своеобразно проявляются свойства и поведение систем, например, сухое трение переходит в вязкое, исчезает или меняет свое направление сила тяжести, устойчивые положения равновесия становятся неустойчивыми, а неустойчивые — устойчивыми и др. [11–13]. При вибрации возникает эффект интенсивного механического взаимодействия между частицами.

С точки зрения протекания механохимических реакций именно такие эффекты представляют наибольший интерес. Эти эффекты стимулируют механо-химические реакции [12].

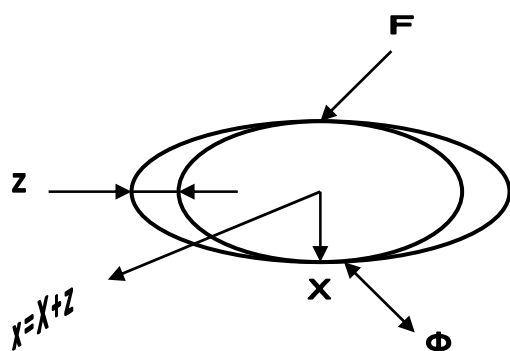


Рис. 1. Общая схема вибрационной системы [12]. Действие на систему сил:

F — «медленная» сила, Φ — «быстрая» или «вибрационная» сила.

Движение системы (x):

X — «медленная» составляющая,

z — «быстрая» составляющая движения

При вибрации под действием «медленных» и «быстрых» сил движение измельчающего твердого тела представляется в виде суммы двух движений — «медленного» и «быстрого» (рис. 1). Согласно П.Л. Капице [13], «быстрые» силы называются вибрационными. Для осуществления и интенсификации механо-химических реакций основной интерес представляют именно «быстрые» силы и движения, которые «возникают» при вибрационной обработке реакционной смеси.

Вибрация, как один из видов механических колебаний, количественно характеризуется величинами виброскорости (V , м/с) и виброускорения (I , м/с²), которые рассчитываются по формулам [14]:

$$V = 2\pi\nu A, \quad (1)$$

$$I = A\omega^2, \quad I = 4\pi^2\nu^2 A, \quad (2)$$

где A — амплитуда колебаний (мм); ν — частота колебаний (Гц); $\omega = 2\pi\nu$ — угловая частота механических колебаний (Гц).

В этой работе была предпринята попытка проведения реакции сульфирования фенолов (на примере гидрохинона) при действии механохимической энергии на реакционную смесь (гидрохинон+ Na_2SO_3 + NaOH). Реакцию проводили в лабораторном вибрационном аппарате 75Т-ДрМ с известными значениями частоты и амплитуды механических колебаний. Интенсивность вибрационного воздействия характеризовали величиной виброускорения, которую рассчитывали по формуле (2) при $A = 3,0$ – $5,0$ мм и $\nu = 50$ Гц. Величина виброускорения в аппарате 75Т-ДрМ составляет $I = 300$ – 490 м/с² (g).

После механохимической активации выделяли продукты реакции, согласно [15]. Поскольку гидрохинон мало растворим в воде, то для удаления непрореагировавшего субстрата продукты механохимической реакции (гидрохинон+ Na_2SO_3 + NaOH) растворяли в воде и отфильтровывали. Для удаления непрореагировавшего Na_2SO_3 к фильтрату добавляли избыток CaCl_2

и отфильтровывали осадок CaSO_3 , при этом избыток NaOH нейтрализуется продуктами гидролиза CaCl_2 . Реакция фильтрата была нейтральной, $\text{pH} = 6-7$.

На рис. 2 приведены экспериментальные ИК-спектры исходного гидрохинона и продукта механохимической обработки смеси гидрохинона с Na_2SO_3 и NaOH , на рис. 3 — теоретические ИК-спектры гидрохинона и его сульфопроизводного, рассчитанные квантово-химическим полуэмпирическим методом PM3 с использованием пакета программ MORAC-2002 в рамках ограниченного метода Хартри-Фока.

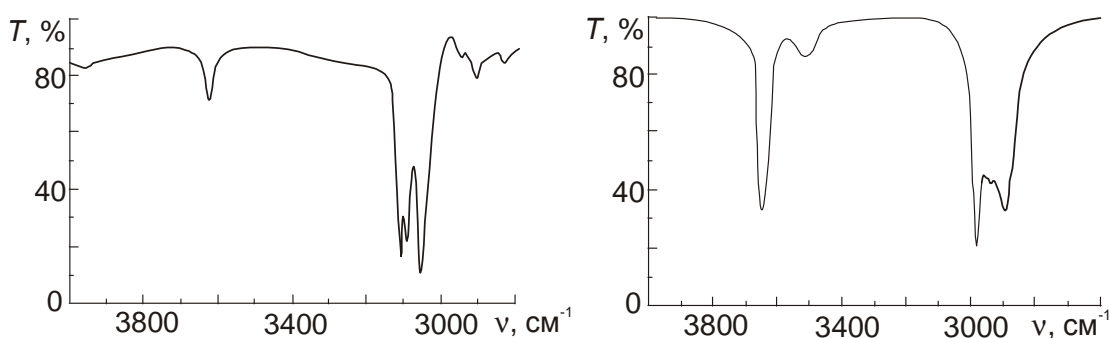


Рис. 2. Экспериментальные ИК-спектры гидрохинона (а) и продукта механохимической реакции (гидрохинон + Na_2SO_3 + NaOH) (б)

Расчёт колебательного спектра показал, что при сульфировании гидрохинона в диапазоне $4000-2800 \text{ cm}^{-1}$ происходит изменение полос поглощения C-H -колебаний бензольного кольца и появляется новая полоса поглощения OH -группы.

В результате образования внутримолекулярной водородной связи $\text{OH}\cdots\text{O}$ между водородом гидроксильной группы и кислородом сульфогруппы эта полоса смещена в более низкочастотную область спектра по сравнению с полосой поглощения OH -группы исходного гидрохинона (рис. 3).

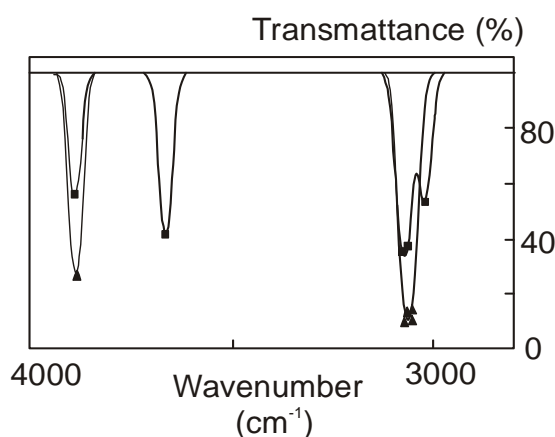


Рис. 3. Теоретические ИК-спектры гидрохинона (\blacktriangle) и сульфированного гидрохинона (\blacksquare)

В экспериментальном ИК-спектре также регистрируется появление новой широкой полосы поглощения OH -группы при $\nu = 3520 \text{ cm}^{-1}$, а также характерное изменение в области поглощения C-H -колебаний бензольного кольца (рис. 2).

Таким образом, совокупность этих данных свидетельствует о протекании химической реакции сульфирования гидрохинона под действием механической энергии.

Результаты работы показывают, что метод твердофазного механохимического синтеза может быть перспективным для получения сульфопроизводных фенолов, синтез которых в растворах связан со значительными трудностями.

Литература

1. Болдырев В.В. Использование механохимии в создании «сухих» технологических процессов // Сорос. образоват. журнал. — 1997. — № 12. — С. 48–52.
2. Болдырев В.В. Механохимия и механохимическая активация твердых веществ // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 3. — С. 203–216.
3. Чуев В.П. Реакция ацилирования первичных ароматических аминов в условиях механохимического синтеза / В.П. Чуев, Л.А. Лягина, В.В. Болдырев // ДАН СССР. — 1990. — Т. 315, № 4. — С. 916–920.
4. Ляхов Н.З. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием / Н.З. Ляхов, Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, И.А. Ворсина // Успехи химии. — 2010. — Т. 79, № 3. — С. 218–233.
5. Хрущева Н.С. Синтез оксазолидинов в твердой фазе / Н.С. Хрущева, Н.М. Лойм, Е.В. Воронцов, В.И. Соколов // Изв. Акад. наук. Сер. хим. — 1994. — № 12. — С. 2250–2251.
6. Борисов А.П. Твердофазный механохимический синтез трис(4-имино-2-пентанонато)хрома / А.П. Борисов, Л.А. Петрова, Т.П. Карпова, В.Д. Махаев // Изв. Акад. наук. Сер. хим. — 1994. — № 12. — С. 2227–2228.
7. Ададуров Г.А. Химические превращения под действием ударных волн / Г.А. Ададуров, В.И. Гольданский, П.А. Ямпольский // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. — 1973. — Т. 18, № 1. — С. 80–89.
8. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений / Джильберт Э.Е. — М: Мир, 1969. — 414 с.
9. Ермолов А.Ф. Общая органическая химия / Ермолов А.Ф. — М: Мир, 1983. — С. 503–530.
10. Физер Л. Реагенты для органического синтеза / Физер Л., Физер М. — М.: Мир, 1970. — Т. 3. — С. 290–910.
11. Челомей В.Н. Парадоксы в механике, вызываемые вибрациями // ДАН СССР. — 1983. — Т. 270, № 1. — С. 62–67.
12. Блехман И.И. Что может вибрация? О «вибрационной механике» и вибрационной технике / Блехман И.И. — М.: Наука, 1988. — 208 с.
13. Капица П.Л. Маятник с вибрирующим подвесом / П.Л. Капица // Успехи физич. наук. — 1951. — Т. 44, № 1. — С. 7–20.
14. Моцаренко Г.П. Эволюция и перспективы развития вибрационных машин для обработки дисперсных материалов и сред // Материалы научной школы «Вибротехнология-97». Механическая обработка дисперсных материалов и сред. Одесса: НПО «ВОТУМ». — 1997. — С. 75–85.
15. Орехов В.С., Дьячкова Т.П., Субочева М.Ю., Колмакова М.А. Технология органических полупродуктов. — Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2007. — 140 с.

© Хилько С.Л., Макарова Р.А., 2011

Надійшла до редколегії 11.01.2011.