

УДК 547.539.04

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАФТАЛИНА С ИОДОМ В ПРИСУТСТВИИ СМЕСИ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ

В.К. Чайковский, А.Н. Новиков

Томский политехнический университет

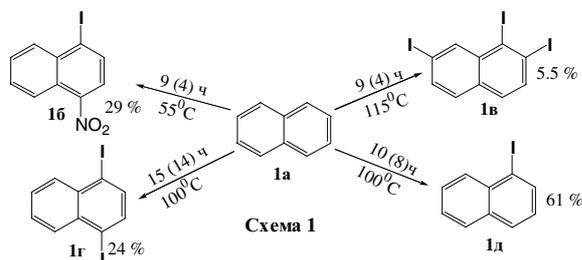
E-mail: clg@mail.ru

Проведено систематическое исследование взаимодействия нафталина с иодом в присутствии смеси серной и азотной кислот в уксусной кислоте. Выделены и идентифицированы индивидуальные иодсодержащие вещества. Показано, что на состав продуктов реакции влияет время прибавления серно-азотной смеси, ее количество и температура проведения процесса.

Один из самых универсальных способов введения атомов иода в ароматические соединения с использованием смеси серной и азотной кислот, окисляющей иод, был предложен еще в середине прошлого века [1–3], однако осуществить иодирование конденсированных ароматических углеводородов с помощью этого метода ранее не удавалось. Так, попытка иодирования представителя конденсированных аренов – нафталина (**1a**) с использованием системы  $I_2$ - $HNO_3$ - $H_2SO_4$  в уксусной кислоте, привела к целому букету веществ [4], большинство из которых выделить и идентифицировать не представлялось возможным.

Наши недавние исследования показали, что при взаимодействии с системой  $I_2$ - $HNO_3$ - $H_2SO_4$  в уксусной кислоте нафталин образует ряд нитро- иод- и иоднитропроизводных. С помощью хромато-масс-спектрологии (ХМС) был проведен анализ состава смесей веществ, полученных при различных параметрах процесса его иодирования и идентифицированы продукты этой реакции (табл. 1, 2).

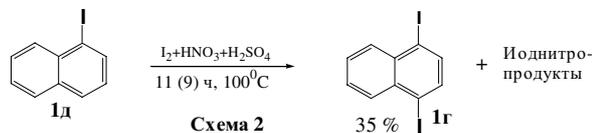
При взаимодействии нафталина с иодом в уксусной кислоте в присутствии нитрующей смеси в зависимости от условий проведения реакции удается препаративно выделять из реакционной массы следующие индивидуальные продукты: 1-иод-4-нитронафталин (**1б**), 1,2,7-трииоднафталин (**1в**), 1,4-дииоднафталин (**1г**), 1-иоднафталин (**1д**) (Схема 1, в скобках указано время прибавления серно-азотной смеси).



Иодирование нафталина при 55...60 °С, мольном соотношении субстрат-иод 1:1 и прибавлении серно-азотной смеси в течение 4 ч, по данным ХМС (табл. 1) приводит к смеси веществ, состоящей из 1-иоднафталина (24 %), 1-нитронафталина (6 %), 1-иод-4-нитронафталина (58 %) и 1-иод-5-нитронафталина (12 %). Из нее удается выделить 1-иод-4-нитронафталин **1б** с препаративным выходом 29 %. Синтез иоднитропроизводного **1б** без использования

двукратного избытка иода дает смесь нитро- и иоднитронафталинов не поддающуюся разделению. Состав продуктов становится еще более разнообразным при ведении процесса при температуре 110...115 °С. В этом случае в реакционной массе обнаружены 1-нитронафталин (33 %), 1-иод-4-нитронафталин (28 %), 1-иод-5-нитронафталин (13 %), изомерные дииоднафталины (8 %), дииоднитронафталины (1,5 %) и трииоднафталин (16,5 %). Последнее вещество, соответствующее 1,2,7-трииодзамещенному нафталину **1в**, удается отделить от нитро- и иоднитропродуктов с помощью колоночной хроматографии. Препаративный выход соединения **1г** после перекристаллизации 5...6 %. При значительно более медленном прибавлении в реакционную среду смеси  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$  (14...15 ч), разбавленной уксусной кислотой (1:1), увеличивается селективность по иодированию (табл. 3) и после хроматографической очистки от нитропродуктов и перекристаллизации полученной смеси изомерных дииоднафталинов из гексана с препаративным выходом 19 % удается получить 1,4-дииоднафталин **1г**. При мольном соотношении субстрат-иод 1:0,5 и времени прибавления смеси  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$  10 ч, образуются моноиоднафталины с преобладанием  $\alpha$ -изомера.

Если вместо субстрата **1a** иодировать 1-иоднафталин **1д**, то для получения 1,4-дииоднафталина **1г** время прибавления нитрующей смеси можно сократить до 9 ч. Дииодид **1г** при этом образуется с более высоким выходом – 35 % (Схема 2).



Обобщенные данные по препаративному синтезу иодпроизводных нафталина при иодировании системой иод – нитрующая смесь – уксусная кислота приведены в табл. 2.

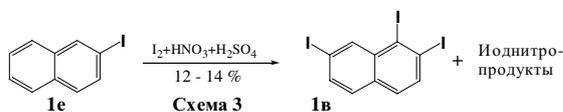
По литературным данным [5] у моногалогеннафталинов с заместителем в положении 2 последующий галоген вступает в положение 8. В работе [6] выдвинуто предположение, что 2-иоднафталин (**1е**) иодируется системой иод-иодная кислота в положение 6. Однако, при иодировании 2-иоднафталина **1е** в присутствии серно-азотной смеси нами был препаративно выделен лишь трииоднафталин **1в** с вы-

**Таблица 1.** Состав продуктов реакции взаимодействия нафталина с иодом в присутствии смеси серной и азотной кислот по данным ХМС

№ синтеза	Время прибавл. нитр. смеси, ч	Т-ра реакции, °С	Продукты реакции	Содерж., % мас.	$m/z$ , ( $I_{\text{отн.}}$ , %)
1	4*	55	1-Иоднафталин	24	254( $M^+$ ,100), 127(88), 101(5), 77(5), 63(3), 51(3)
			1-Нитронафталин	6	173( $M^+$ ,77), 157(2), 143(19), 127(100), 115(74), 101(16), 77(16), 63(9), 51(7)
			1-Иод-4-нитронафталин	58	299( $M^+$ ,72), 269(7), 241(23), 229(2), 200(2), 142(19), 126(100), 114(23), 98(7), 74(9), 50(5)
			1-Иод-5-нитронафталин	12	299( $M^+$ ,31), 269(2), 253(7), 172(100), 142(21), 126(83), 114(60), 75(9), 75(7), 63(6), 39(3)
2	4*	110	1-Нитронафталин	33	173( $M^+$ ,77), 157(2), 143(19), 127(100), 115(74), 101(16), 77(16), 63(9), 51(7)
			1-Иод-4-нитронафталин	28	299( $M^+$ ,72), 269(7), 241(23), 229(2), 200(2), 142(19), 126(100), 114(23), 98(7), 74(9), 50(5)
			1-Иод-5-нитронафталин	13	299( $M^+$ ,31), 269(2), 253(7), 172(100), 142(21), 126(83), 114(60), 75(9), 75(7), 63(6), 39(3)
			Изомерные диоднитронафталины	1,5	425( $M^+$ ,21), 395(7), 379(5), 298(100), 268(30), 252(35), 208(2), 171(35), 141(16), 125(42), 99(12), 75(17), 44(4)
			Изомерные диоднафталины	8	380( $M^+$ ,100), 299(3), 269(2), 253(19), 190(14), 126(88), 114(16), 99(5), 74(9), 50(5)
1,2,7-Триоднафталин	16,5	506( $M^+$ ,100), 429(3), 379(15), 280(4), 252(74), 208(9), 181(10), 125(46), 99(13), 75(23), 45(8)			
3	15*	100	1-Иоднафталин	9	254( $M^+$ ,100), 127(88), 101(5), 77(5), 63(3), 51(3)
			1,4-Диоднафталин	36,5	380( $M^+$ ,100), 299(3), 269(2), 253(19), 190(14), 126(88), 114(16), 99(5), 74(9), 50(5)
			1,5-Диоднафталин	6	380( $M^+$ ,100), 299(3), 269(2), 253(19), 190(14), 126(88), 114(16), 99(5), 74(9), 50(5)
			1-Иод-4-нитронафталин	37,5	299( $M^+$ ,72), 269(7), 241(23), 229(2), 200(2), 142(19), 126(100), 114(23), 98(7), 74(9), 50(5)
			1-Иод-5-нитронафталин	11	299( $M^+$ ,31), 269(2), 253(7), 172(100), 142(21), 126(83), 114(60), 75(9), 75(7), 63(6), 39(3)
4	10**	100	1-Иоднафталин	62	254( $M^+$ ,100), 127(88), 101(5), 77(5), 63(3), 51(3).
			2-Иоднафталин	5,5	254( $M^+$ ,100), 127(87), 101(8), 77(7), 63(5)
			1-Нитронафталин	18	173( $M^+$ ,77), 157(2), 143(19), 127(100), 115(74), 101(16), 77(16), 63(9), 51(7)
			1-Иод-4-нитронафталин	14,5	299( $M^+$ ,72), 269(7), 241(23), 229(2), 200(2), 142(19), 126(100), 114(23), 98(7), 74(9), 50(5)

Мольное соотношение нафталин-иод: \*1:1; \*\*1:0,5

ходом ~12...14 %. Наряду с ним образовывалась значительная примесь иоднитропродуктов (Схема 3).



Так как образующееся в процессе прямого иодирования триодпроизводное может возникать только из  $\beta$ -иодзамещенного нафталина **1e**, нами было исследовано моноиодирование нафталина в присутствии нитрующей смеси с целью изучения зависимости выхода соединений **1d** и **1e** от условий реакции.

**Таблица 2.** Взаимодействие нафталина с иодом в присутствии серно-азотной смеси

№ синтеза	Субстрат (50 ммоль)	К-во иода, г	К-во кислоты, мл			Время прибавл. нитр. смеси, ч	Общее время синтеза, ч	Т-ра р-ции, °С	Продукты реакции
			HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AcOH				
1	Нафталин ( <b>1a</b> )	12,7	8,0	12	50	4	9	55	1-Иод-4-нитронафталин ( <b>1б</b> )
2	Нафталин ( <b>1a</b> )	12,7	8,0	12	50	4	9	115	1,2,7-Трииоднафталин ( <b>1в</b> )
3	Нафталин ( <b>1a</b> )	12,7	5,8	9,0	70	14	15	100	1,4-Дииоднафталин ( <b>1г</b> )
4	Нафталин ( <b>1a</b> )	6,35	2,8	4,9	50	8	10	100	1-Иоднафталин ( <b>1д</b> )
5	1-Иоднафталин ( <b>1д</b> )	6,35	3,5	5,5	50	9	11	100	1,4-Дииоднафталин ( <b>1г</b> )
6	2-Иоднафталин ( <b>1е</b> )	12,7	4,5	9,0	65	10	11	110	1,2,7-Трииоднафталин ( <b>1в</b> )

**Таблица 3.** Соотношение изомерных иоднафталинов **1д** и **1е** в смеси продуктов в зависимости от температуры реакции

Т-ра реакции, °С	Выход смеси изомеров <b>1д</b> и <b>1е</b> , %	Соотношение изомерных иоднафталинов в смеси, %	
		1-иоднафталин <b>1д</b>	2-иоднафталин <b>1е</b>
40	47,0	95,0	5,0
55	53,5	94,5	5,5
75	55,0	93,0	7,0
95	61,5	92,0	8,0
115	56,7	89,5	10,5

**Таблица 4.** Соотношение изомерных иоднафталинов **1д** и **1е** в продуктах реакции в зависимости от времени прибавления серно-азотной смеси при 110 °С

Время прибавлен. нитрующей смеси, ч.	Содерж. азота в продуктах р-ции, %	Выход смеси изомеров, <b>1д</b> и <b>1е</b> , %	Соотношение изомерных иоднафталинов в смеси, %	
			1-иоднафталин <b>1д</b>	2-иоднафталин <b>1е</b>
1	2,32	23,0	59,0	41,0
2	1,86	32,0	66,0	34,0
4	1,45	41,8	80,5	19,5
6	1,13	53,5	89,0	11,0
8	0,94	58,0	91,0	9,0

Оказалось, что при повышении температуры от 50 до 115 °С содержание продукта **1е** повышается на 5,5 % и составляет 10,5 % (табл. 3). При сокращении времени прибавления нитрующей смеси, доля 2-иоднафталина **1е** в продуктах реакции увеличивается до 41 % наряду со значительным снижением общего выхода обоих изомеров **1д** и **1е** за счет образования нитропродуктов (табл. 4).

#### Экспериментальная часть

Строение продуктов иодирования определяли на основании их спектральных характеристик и аналитических данных.

ИК-спектры сняты на спектрометре "UR-20" в нуйоле. Спектры ЯМР 1H записывали на спектрометре "Tesla BS-497" (100 МГц, внутренний стандарт – ГМДС, растворитель – C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Химические сдвиги приведены относительно ТМС. Хромато-масс-

спектры получены на приборах HP-5972 и HP-5890 (ЭУ, 70 эВ, кварцевая капиллярная колонка HP – 5,30 м×0,25 мм, неподвижная фаза – сополимер 95 % диметилсилоксана и 5 % дифенилсилоксана, толщина – 0,25 мкм). Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Voetius. Элементный анализ осуществляли методом Прегля и Дюма. Контроль за ходом реакции и чистой полученной смеси вели методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254. Пятна проявляли в УФ-свете. Препаративное разделение продуктов осуществляли с помощью колоночной хроматографии с SiO<sub>2</sub> (40/100 мкм). Анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии осуществляли на хроматографе HP-1090 (колонка 250×4,6 мм, заполнена силикагелем Zorbax Sil, элюент – метанол – вода 40:60 об. %, расход 1 мл/мин, детектор 230 и 284 нм).

**Синтез иодпроизводных нафталина (общая методика).** К растворенному в ледяной уксусной кислоте субстрату **1a** прибавляли иод, 3 мл четыреххлористого углерода, нагревали смесь до 50...115 °С и при интенсивном перемешивании по каплям добавляли смесь из азотной (1,4 г/см<sup>3</sup>) и серной (1,84 г/см<sup>3</sup>) кислот, разбавленную ледяной уксусной кислотой в отношении 1:1. Количества загружаемых в реакцию веществ, время реакции, индивидуальные условия синтеза даны в табл. 2. По окончании синтеза реакционную массу промывали водой и раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Продукты экстрагировали дихлорметаном 2×50 мл и сушили CaCl<sub>2</sub>. Растворитель отгоняли. Дальнейшую очистку проводили индивидуально.

Перед хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическим определением состава полученных смесей пробу предварительно очищали от смолстых примесей на короткой колонке с SiO<sub>2</sub>, элюируя бензолом.

Способы препаративного выделения веществ **1б**, **1в**, **1г**, **1д** приведены ниже.

**1-Иод-4-нитронафталин (1б).** Твердый осадок, полученный после синтеза № 1, хроматографировали для отделения от нитронафталинов на колонке с SiO<sub>2</sub>, элюируя CCl<sub>4</sub>. После удаления CCl<sub>4</sub> продукт **1б** трижды перекристаллизовывали из этанола. Выход 4,35 г (29 %). Т. пл. 120...122 °С (лит. 123 °С [7]).

**1,2,7-Триоднафталин (1в).** Продукт **1в**, полученный после синтеза № 2, очищали от примеси нитросоединений хроматографированием на колонке с SiO<sub>2</sub>, элюируя гексаном. Гексан отгоняли. 1,2,7-Триоднафталин **1в** – белое волокнистое вещество. Выход 2,73 г (5,5 %). Т. пл. 160...161 °С (этилацетат). ИК-спектр (нуйол) 870 см<sup>-1</sup>, (деформационные колебания связей С-Н изолированного атома водорода), 830 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания С-Н-связей двух смежных водородов). ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, δ, м.д.) 7,61 (2-α-Н), 8,11 (2-β-Н) и 8,77 (1Н). Масс-спектр: 506(M<sup>+</sup>, 100), 429(3), 379(15), 280(4), 252(74), 208(9), 181(10), 125(46), 99(13), 75(23), 45(8).

**1,4-Диоднафталин (1г).** Твердый продукт (синтез № 3) очищали от примеси нитросоединений

хроматографированием на колонке с SiO<sub>2</sub>, элюируя гексаном. Гексан отгоняли. Изомерную смесь диоднафталинов кристаллизовали из гептана. Выход соединения **1г** 4,6 г (24 %). Т. пл. 108...110 °С (лит. 108...110 °С [7]).

**1-Иоднафталин (1д).** Реакционную массу, полученную после первичной обработки синтеза № 4, хроматографировали для удаления нитросоединений на колонке с SiO<sub>2</sub>, элюируя гексаном. Гексан отгоняли. 2-Иоднафталин, содержащийся в виде примеси, удаляли перегонкой с водяным паром. Получили масло **1д**. Выход 7,74 г (61 %). Т. кип. 302...305 °С (лит. 305 °С [7]).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ. Грант № Э02-5.0-176.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тронов Б.В., Новиков А.Н. Иодирование бензойной кислоты и бензойного альдегида в присутствии азотно-серной нитрующей смеси // Сообщения о научных работах Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1953. – Вып. 3. – С. 9–11.
2. Новиков А.Н. Прямое иодирование бензола, толуола, хлорбензола, иодбензола и п-нитротолуола // Журнал общей химии. – 1954. – Т. 24. – № 4. – С. 655–657.
3. Тронов Б.В., Новиков А.Н. Галогенирование ароматических углеводородов и их производных в присутствии нитрующей смеси // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1960. – Т. 3. – № 5. – С. 872–875.
4. Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез ацетиленовых соединений и бис-α-дикетонных на основе диодидов аценафтена и нафталина. // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16. – Вып. 1. – С. 157–160.
5. Suzuki H., Nakamura K., Goto R. The direct iodination of polyalkylbenzenes bearing bulky groups // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1966. – V. 39. – № 1. – P. 128–131.
6. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. – М.: Госхимиздат, 1963. – С. 24.
7. Словарь органических соединений / Под ред. И. Хейльброна, Г. Бэнбери. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1946. – Т. 2. – С. 381, 384.

УДК 541.128; 66.097; 66.012.46

### ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА В ЭТИЛЕН НА ОКСИДНЫХ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

С.И. Галанов\*, \*\*, А.И. Галанов\*\*\*, М.Ю. Смирнов\*\*\*, О.И. Сидорова\*, Л.Н. Курина\*

\*Томский государственный университет

E-mail: galanov@xf.tsu.tomsk.su

\*\*Институт химии нефти СО РАН. г. Томск

\*\*\*Томский политехнический университет

*В реакции окислительной димеризации метана в этилен в условиях непрерывного и периодического режимов исследованы каталитические системы на основе оксида марганца, промотированные соединениями щелочных металлов. Максимальный выход этилена достигается в случае использования катализаторов, содержащих в своей структуре оптимальное соотношение фаз оксидов марганца и шпинели LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.*

Синтез этилена окислительной димеризацией метана (ОДМ) позволит значительно расширить сырьевую базу нефтехимических производств, стать составной частью нефтехимических комплексов как основной или дополнительный источник этилена без существенных изменений структуры производств и технологий [1, 2]. Процесс может быть реализован в двух вариантах: непрерывном (совместная подача на катализатор метана и окислителя – кислород, воздух, закись азота) и периодическом (попеременная подача реагентов). Основные реакции ОДМ, протекающие при совмест-

ной подаче реагентов, отражены в схеме 1. В случае периодического процесса реакции превращения метана и продуктов реакции аналогичны, только вместо газофазного кислорода участвует кислород кристаллической решетки катализатора.

- 1)  $2\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$      $\Delta H = -176,8$  кДж/моль
- 2)  $\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$      $\Delta H = -105,5$  кДж/моль
- 3)  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$      $\Delta H = -803,9$  кДж/моль
- 4)  $\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$      $\Delta H = -1490,2$  кДж/моль
- 5)  $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$      $\Delta H = -1329,7$  кДж/моль
- 6)  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$      $\Delta H = -451,1$  кДж/моль

(1)