

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ЙОДИРОВАНИЯ ФЛУОРЕНА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОАЗОТНОЙ СМЕСИ

А. Н. НОВИКОВ, В. Г. СЛЮСАРЧУК, Т. С. ПИГАРЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В данной статье излагаются результаты эксперимента, который является частью проводимых на кафедре исследований по изучению реакции прямого йодирования в присутствии серноазотной смеси.

При выборе объектов для йодирования мы обратили внимание на то, что в последнее время проявляется интерес к химии флуорена. На основе этой структуры синтезированы биологически активные вещества и полу-продукты для получения других практически полезных соединений: лекарственных веществ, ядохимикатов, красителей [1—6].

Известно, что введение йода в структуру лекарственных препаратов и ядохимикатов усиливает их активность [7], красителям йод придает чистоту и яркость окраски [8]. С этой точки зрения йодирование флуорена представляет определенный интерес для практики.

В литературе описан трудоемкий многостадийный способ получения йодпроизводных флуорена, основанный на реакциях нитрования, восстановления, диазотирования с последующим замещением диазогруппы на йод [9]. Выход конечного продукта незначительный.

Способ прямого йодирования ароматических соединений в присутствии серноазотной смеси, ранее предложенный на нашей кафедре Троновым Б. В., Новиковым А. Н. [10—11], позволяет просто, дешево, в одну стадию осуществить синтез 2-йод- и 2,7-дийодфлуоренов [12—13]. Выход этих продуктов зависит от ряда факторов.

В настоящей работе излагаются экспериментальные данные зависимости выхода 2,7-дийодфлуорена от температуры реакции и от количества серной и азотной кислот. Нами проведены некоторые кинетические исследования с целью количественной характеристики реакции, положенной в основу синтеза. В этой статье приводится определение численных значений порядка реакции константы скорости относительно йода и энергии активации. Ранее кинетика йодирования флуорена никем не изучалась.

Экспериментальная часть

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой, содержащую 0,02 моля флуорена, 0,02 моля тонкорастертого йода, 150 мл ледяной уксусной кислоты, при сильном перемешивании, постепенно, по каплям вносили смесь, составленную из 4 мл серной d 1,83 и 0,8 мл азотной d 1,4 кислот.

Время реакции 1,5 часа. Опыты проводили при следующих температурах в °C: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80. Твердый осадок

стфильтровывали, промывали водой до нейтральной среды, перекристаллизовывали дважды из уксусной кислоты до постоянной температуры плавления. Данные опытов представлены графически на рис. 1.

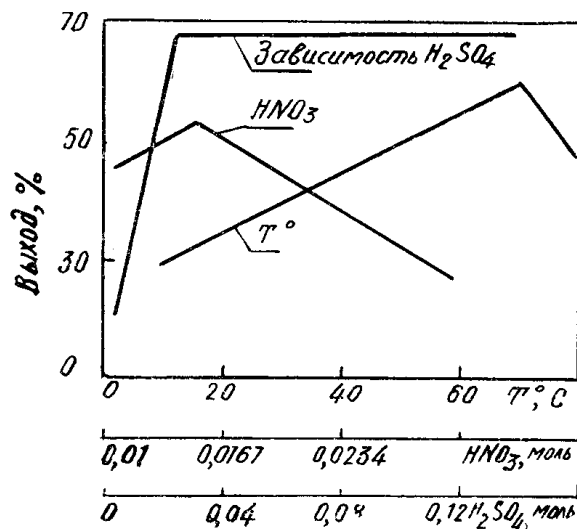


Рис. 1. Зависимость выхода 2,7-дйодфлуорена: 1 — от температуры реакции; 2 — от количества азотной кислоты; 3 — от количества серной кислоты.

Из графика видно, что увеличение выхода 2,7-дйодфлуорена происходит до 70°C . Затем выход продукта падает, что можно объяснить, по-видимому, протеканием побочных процессов окисления и нитрования.

Для выяснения зависимости выхода 2,7-дйодфлуорена от количества азотной кислоты проводили опыты при (в молях): 0,0075, 0,012, 0,015, 0,018, 0,022, 0,027. Количество серной кислоты постоянно — 0,06 моля. Время реакции 1,5 часа, температура 70°C . Результаты опытов графически представлены на рис. 1. С увеличением количества азотной кислоты в смеси до 0,015 моля выход 2,7-дйодфлуорена увеличи-

вается, затем падает, и технический продукт содержит азот.

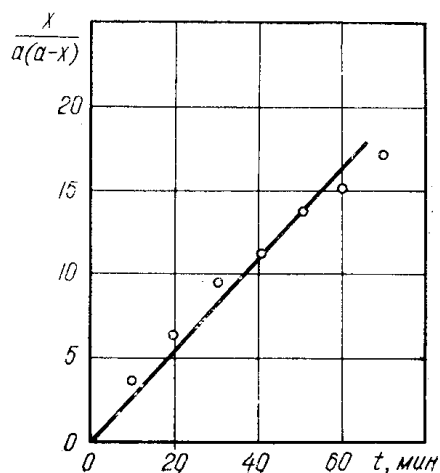
При увеличении концентрации азотной кислоты в смеси с определенного момента начинает протекать нитрование наряду с йодированием, и продуктом реакции является 2-йод-7-нитрофлуорен.

Для выяснения влияния концентрации серной кислоты на выход 2,7-дйодфлуорена проводили опыты при молях серной кислоты: 0,0018, 0,009, 0,018, 0,07, 0,09, 0,1. Количество азотной кислоты постоянно — 0,015 моля. Температура реакции 70°C , время 1,5 часа. Технический продукт всех опытов азота не содержал. Результаты представлены графически на рис. 1. Выход 2,7-дйодфлуорена увеличивается с увеличением концентрации серной кислоты в смеси до 0,018 моля, затем почти не меняется.

Кинетические опыты проводили по следующей отработанной нами методике: 50 мл 0,1 моль/л уксуснокислого раствора йода, 50 мл 0,1 моль/л уксуснокислого раствора флуорена, 0,018 моля серной, 0,006 моля азотной кислот выдерживали 30 мин. в термостате до принятия температуры его, затем сливали. Точность термостатирования $0,1^\circ\text{C}$. Реакцию проводили при 30°C и 40°C . Пробы по 10 мл отбирали при 30°C через 20 мин., при 40°C через 10 мин. Реакцию в пробе останавливали разбавлением водой в три раза. Контрольные опыты показали, что реакция в этих условиях полностью прекращалась. В техническом продукте азот отсутствовал, следовательно, реакция нитрования не шла. Йод из пробы извлекали экстрагированием четыреххлористым углеродом. Определение концентрации йода в CCl_4 проводили по измеренному значению оптической плотности при помощи градуировочной кривой, построенной по серии эталонных растворов на фотоэлектроколориметре ФЭК-М.

Частный порядок относительно йода определяли методом подбора уравнений. Данные, усредненные из трех хорошо сходимых опытов, соответствуют кинетическому уравнению второго порядка. На рис. 2 графически представлена зависимость $\frac{x}{a(a-x)}$ от t (1). Численное значение K_j определяли из уравнения (1). $K_j = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1} \text{ л/моль}$. В различные моменты времени значение K_j хорошо сохраняется.

Рис. 2. График зависимости $\frac{x}{a(a-x)}$ от t .



Энергию активации рассчитывали по двум значениям констант скоростей при 303°K и 313°K по уравнению Аррениуса. $E=11,2$ ккал/моль. Точность определения энергии активации 2%.

Выводы

1. Изучено влияние температуры реакции, количества серной и азотной кислот на выход 2,7-дйодфлуорена.
2. Порядок исследуемой реакции по йоду — второй.
3. Вычислены константа скорости относительно йода (K_j) и энергия активации реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Я. Урецкая, М. Я. Крафт. ЖОРХ, 1, 6, 1074—1076, 1965; ЖОХ, 33, 9, 3053—3056, 1963.
2. Rap-Hsi-Lung, J. Med. Chem., 8, 4, 491—97, 1965; 7, 1, 31—38, 1964.
3. Французский пат. кл. 61 к., 1345419, 18.01.63; англ. пат., кл. 960758, 21.12.62.
4. В. И. Хмелевский. ЖОРХ, 1, 2, 262, 1965.
5. Б. М. Красовицкий, А. И. Назаренко. Укр. хим. ж. 31, 9, 942—947, 1965.
6. Schneider, Flemming, РЖХ, 12, H626, 1967.
7. М. Я. Крафт, ЖВХО им. Менделеева, 10, 6, 632, 1965.
8. F. David, Bank, Chem. Rev., 66, № 3, 1906.
9. S. Varma, J. Indian. Chem. Soc., 15, 72, 1938.
10. Б. В. Тронов, А. Н. Новиков. Изв. ВШ, Хим. и хим. технол., 3, 872, 1960.
11. А. Н. Новиков, Т. А. Халимова. Авт. свид. № 159496, № 162218, Бюлл. изобр. № 10, 1964.
12. В. Т. Слюсарчук, А. Н. Новиков, ЖОРХ, 3, 7, 1323, 1967.
13. А. Н. Новиков, В. Т. Слюсарчук. Авт. свид. № 197545, Бюлл. изобр. № 13, 1967.