

УДК 541.12.03 + 547.7/.8

Механохимический синтез фторпроизводных бензола, пиридина и нафталина

А. В. ДУШКИН¹, Л. М. КАРНАТОВСКАЯ¹, Е. Н. ЧАБУЕВА¹, С. В. ПАВЛОВ¹, В. С. КОВРИН², В. Ф. СТАРИЧЕНКО², С. З. КУСОВ², В. В. КНЯЗЕВ², В. В. БОЛДЫРЕВ¹, Г. А. ТОЛСТИКОВ²

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: Dushkin@solid.nsc.ru

²Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 13.04.2001)

Аннотация

На примере реакции нуклеофильного замещения хлора на фтор показана принципиальная возможность осуществления твердофазного синтеза фторароматических соединений в условиях механохимической активации, а также интенсификации автоклавного и жидкофазного процессов фторирования путем использования предварительно активированного фторирующего агента. В качестве базовых полихлорароматических соединений взяты гексахлорбензол, пентахлорпиридин, октахлорнафталин. В качестве фторирующих агентов использованы фториды щелочных и щелочноземельных металлов, а также композитные смеси на их основе. Обнаружено, что в системах фторид калия – фторид кальция, а также карбонат калия – фторид кальция происходит образование смешанного фторида $KCaF_3$, являющегося новым фторирующим агентом повышенной активности.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов, позволяющих значительно ускорить твердофазный химический процесс, является метод механической активации [1]. Примером перспективной области использования этого метода в органическом синтезе, с нашей точки зрения, могут служить синтезы фторароматических соединений, традиционные способы получения которых, обычно осуществляющиеся путем нуклеофильного замещения галогена в соответствующих хлорпроизводных, хорошо изучены. В качестве реагента, позволяющего осуществить обмен атома хлора на фтор, используются преимущественно фториды металлов, в основном фтористый калий.

В промышленности процесс фторирования хлорароматических соединений проводится в жестких условиях: нагревание до температур порядка 500 °С, выдержка до 60 ч, зна-

чительный избыток фторирующего агента [2]. Дополнительные обстоятельства, ухудшающие технологические показатели процесса, заключаются в необходимости использования автоклавов, трудностях при обработке остатков реакционных масс после выделения целевых продуктов, значительном количестве твердых отходов. Реакции фторирования ароматических соединений могут быть проведены также жидкофазным путем в растворителях типа формамида или сульфолана при атмосферном давлении и более низких температурах, особенно с использованием краун-эфиров в качестве катализаторов межфазного переноса [3]. Недостатками проведения реакций в растворителе являются его высокая стоимость, а также необходимость его регенерации либо уничтожения после проведения синтеза.

В настоящей работе исследована возможность проведения твердофазного механохи-

мического синтеза фторароматических соединений из соответствующих хлорпроизводных с использованием ряда фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также проведен поиск путей интенсификации автоклавного и жидкофазного процессов путем предварительной механической активации фторидов и их смесей. Таким образом, работа делалась на две части – собственно механохимический синтез и использование активированных фторидов в автоклавном и жидкофазном синтезе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве исходных соединений были взяты гексахлорбензол (ГХБ), пентахлорпиридин (ПХП), октахлорнафталин (ОХН). Механическую активацию смесей порошков с различными молярными соотношениями проводили в мельнице АПФ, а эксперименты по фторированию – в планетарно-центробежной мельнице АГО-2. Состав полученных смесей анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [4].

Рассмотрим собственно механохимический синтез фторароматических соединений. В табл. 1 приведены результаты проведения реакций фторирования исходных ароматических соединений. Длительность совместной обработки фторида калия и органических соединений составляла 10 и 120 мин. Как видно, в выбранных условиях механохимического проведения реакции наиболее легко фто-

ТАБЛИЦА 1

Степень превращения во фторпроизводные исследованных хлорароматических соединений при использовании в качестве фторирующего агента KF

| Соединение | Совместная обработка в АГО-2, мин | Степень превращения, массовая доля, % |
|------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Гексахлорбензол | 10 | Следы |
| | 120 | 22.0 |
| Октахлорнафталин | 10 | 31.5 |
| | 120 | 75.0 |
| Пентахлорпиридин | 10 | 4.4 |
| | 120 | 35.4 |

Примечание. Молярное отношение KF/хлорорганическое вещество равно 5:1.

ТАБЛИЦА 2

Влияние длительности совместной обработки KF и октахлорнафталина в АГО-2 на протекание реакции фторирования

| Время, мин | Степень превращения, массовая доля, % |
|------------|---------------------------------------|
| 10 | 31.5 |
| 20 | 43.4 |
| 60 | 70.5 |
| 120 | 75.0 |
| 300 | 99 % (смола) |

Примечание. Отношение KF : ОХН = 5:1.

рируется октахлорнафталин, а наиболее трудно – гексахлорбензол. По мере увеличения длительности обработки наблюдалось повышение конверсии и степени замещения, т. е. числа обменявшихся атомов хлора на атомы фтора. Однако чрезмерно продолжительная обработка приводила к практически полному осмолению реакционной смеси (табл. 2).

Применение в этой реакции фторидов других металлов позволило сделать вывод о том, что активность фторирующего агента возрастает от фторида лития к фториду цезия и от фторида кальция к фториду бария (табл. 3). По доступности, стоимости и относительной реакционной способности перспективу промышленного применения в реакциях фторирования

ТАБЛИЦА 3

Влияние природы фторирующего агента на степень превращения октахлорнафталина во фторсодержащие продукты

| Фторирующий агент | Степень превращения, массовая доля, % | Состав |
|-------------------|---------------------------------------|------------|
| NH ₄ F | 14.0 | 1,3F |
| LiF | 15.5 | 1-3F |
| NaF | 16.5 | 1-4,8F |
| KF | 39.5 | 1-5F |
| RbF | 23.7 | 1-4F |
| CsF | 57.5 | 1-4F |
| CaF ₂ | 9.7 | 1,3-6,8F |
| SrF ₂ | 19.7 | 1,2,4,5,8F |
| BaF ₂ | 31.5 | 1-4F |

Примечание. Длительность совместной обработки в АГО-2 10 мин; молярное отношение фторирующий агент/ОХН = 5:1; 1,2,3F и т. д. – число атомов фтора в молекуле полигалогиднафталина.

ния могут иметь, очевидно, лишь KF, NaF и CaF₂. Именно эти соединения были выбраны нами как объекты для изучения особенностей механохимической активации.

Известно, что в ходе механической обработки все фториды накапливают искажения в кристаллической решетке, что проявляется в уширении рефлексов на порошковых дифрактограммах, наблюдающемся после активации [5]. Если пользоваться уширением рефлексов как мерой активации, то в ряду KF, NaF и CaF₂ максимальная степень активации достигается в случае CaF₂, за ним идет NaF и в меньшей степени активируется KF. Нами изучена активация как индивидуальных фторидов, так и их смесей.

Как сказано выше, в качестве фторирующего агента наиболее часто используется сравнительно активный и доступный фторид калия, который тщательно обезвоживают перед проведением реакции. Необходимость тщательной осушки диктуется рядом причин. Во-первых, наличие воды может резко снижать скорость реакции; во-вторых, присутствие воды зачастую приводит к реализации нежелательных направлений, т. е. к образованию побочных продуктов либо смол. Поэтому в качестве альтернативы гигроскопичному фториду калия нами были приготовлены и изучены в реакции фторирования хлорароматических соединений композитные смеси различного состава на основе фторидов натрия, калия и кальция. Установлено, что применение композитных смесей состава NaF-KF либо NaF-CaF₂ приводит к существенно более низким результатам, чем достигнутые на индивидуальном фториде калия. На дифрактограммах композитных смесей после активации видны только рефлексы индивидуальных фторидов, а их активность является суперпозицией активностей исходных соединений (табл. 4 и 5).

Наиболее интересные результаты получены в случае частичной замены KF на CaF₂. Сообщалось об образовании в этой системе смешанного фторида состава KCaF₃ [6]. Мы наблюдали образование этого фторида при механической активации смеси фторидов калия и кальция с различным молярным соотношением компонентов. Так, при обработке эквимольной смеси фторидов (рис. 1) полу-

ТАБЛИЦА 4

Влияние состава фторирующего агента на степень превращения ОХН во фторсодержащие продукты

| Фторирующий агент | Степень превращения, массовая доля, % |
|-------------------|---------------------------------------|
| KF | 75.0 |
| NaF | 38.9 |
| KF + NaF (1:1) | 43.0 |

Примечание. Молярное отношение (KF+NaF) : ОХН - 10:1; длительность совместной обработки в АГО-2 - 120 мин.

ТАБЛИЦА 5

Сравнительная активность смесей различного состава на основе фторидов натрия и кальция в реакции фторирования ОХН

| Фторирующий агент | Степень превращения, массовая доля, % |
|------------------------------|---------------------------------------|
| NaF | 16.5 |
| CaF ₂ | 9.7 |
| NaF + CaF ₂ (1:5) | 12.1 |

Примечание. Длительность совместной обработки в АГО-2 10 мин; молярное отношение фторирующий агент/ ОХН - 5:1.

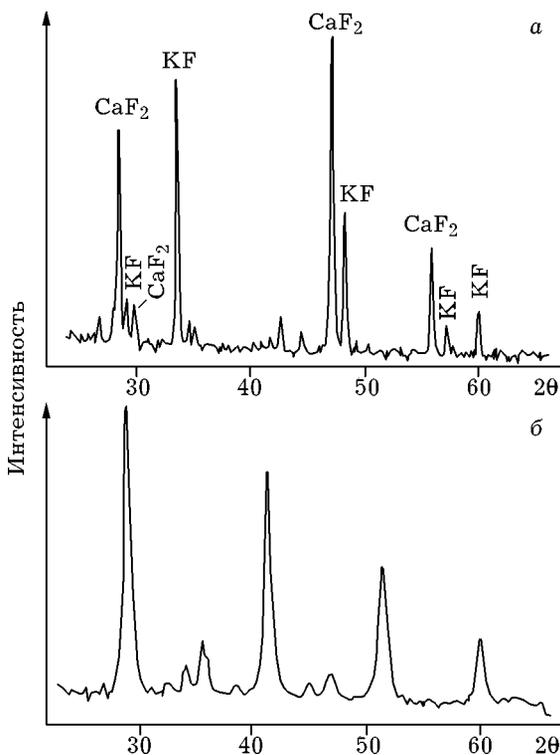


Рис. 1. Дифрактограмма смеси фторидов калия и кальция до (а) и после (б) активации.

чается практически чистая фаза состава KCaF_3 . Механическая активация фторидов в молярном соотношении 1:2 и 2:1 дает смесь сложного калий-кальциевого фторида и компонента, находящегося в избытке. После активации состава с 5-кратным избытком CaF_2 на дифрактограмме полностью исчезают рефлексы KF. При этом твердый раствор KF в CaF_2 не образуется – смещения рефлексов нет. После отжига при 600 °C в течение часа в дополнение к фториду кальция на дифрактограмме появляются рефлексы смешанного фторида KCaF_3 .

Образующийся смешанный фторид KCaF_3 обладает хорошей растворимостью в воде и органических растворителях типа сульфолана и является фторирующим агентом, активность которого превышает таковую фторида калия. Так, с использованием композитной смеси $\text{KF} + \text{CaF}_2$ реакция фторирования пентахлорпиридина проходит практически нацело всего за 30 мин, тогда как при использовании KF выход продуктов через 120 мин составляет 35.8 %, а CaF_2 – 14.8 % (табл. 6). Такое резкое увеличение скорости реакции может быть обусловлено как нелинейностью ее кинетики, так и появлением в определенный момент времени значительного количества смешанной, более активной фазы.

Смешанный фторид проявляет себя активным фторирующим агентом (превышающим по активности фторид калия) не только в механохимическом, но особенно в жидкофазном процессе фторирования, что будет показано во второй части работы, посвященной использованию активированных фторидов. Учитывая перспективу практического примене-

ния фторида KCaF_3 , мы изучили возможность его получения из более дешевых и доступных компонентов. На основании анализа соответствующих дифрактограмм нами показана возможность образования фазы смешанного калий-кальциевого фторида при совместной механической обработке CaF_2 и K_2CO_3 с различным молярным соотношением. Подбор оптимальных условий реакций фторирования может позволить в перспективе осуществлять синтез активного фторирующего агента непосредственно из флюорита и поташа.

Таким образом, механическая активация фторидов и их смесей приводит к сложным физико-химическим превращениям, а именно:

- накоплению потенциальной энергии в виде дефектов кристаллической решетки;
- образованию новых устойчивых кристаллических фаз смешанного состава, т. е. фактически синтезу новых соединений.

Перечисленные физико-химические превращения в свою очередь изменяют активность фторирующих агентов, используемых в реакции.

Как видно из полученных результатов (см. табл. 1 и 3), степень превращения в полифторированные продукты при проведении собственно механохимического синтеза в среднем довольно невысока. По аналогии с традиционными способами получения фторароматических соединений мы предположили, что степень превращения будет увеличиваться с повышением температуры реакции. В связи с этим проведены эксперименты с изменением температуры охлаждающей воды, как параметра, способного влиять на температуру реакции. Действительно, степень превращения во фторсодержащие продукты для реакции фторирования октахлорнафталина растет до температуры 25 °C (табл. 7), одна-

ТАБЛИЦА 6

Сравнительная активность фторидов калия и кальция и их смесей в реакции фторирования ПХП

| Фторирующий агент | Совместная обработка в АГО-2, мин | Степень превращения, массовая доля, % |
|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| K F | 10 | 4.4 |
| CaF_2 | 10 | 5.8 |
| $\text{KF} + \text{CaF}_2$ (1:5) | 10 | 8.3 |
| K F | 120 | 35.8 |
| CaF_2 | 120 | 14.8 |
| $\text{KF} + \text{CaF}_2$ (1:5) | 30 | 100 (смола) |

ТАБЛИЦА 7

Влияние температуры на процесс фторирования ОХН

| Температура охлаждающей воды, °C | Степень превращения, массовая доля, % |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| +10 | 31.5 |
| +25 | 48.5 |
| +70 | 22.1 |

Примечание. Молярное отношение $\text{KF} : \text{ОХН} = 5:1$; длительность совместной механической обработки 10 мин.

ко при дальнейшем ее увеличении степень превращения в конечные продукты снижается. Известно, что основной причиной повышения активности индивидуальных соединений в процессе механической активации является запасание потенциальной энергии в виде дефектов кристаллической решетки. Поскольку с увеличением температуры увеличивается пластичность органического компонента смеси реагентов, это ведет к снижению механических нагрузок и соответственно уменьшает накопление дефектов в неорганических фторидах. Степень активации начинает падать, что и приводит к наблюдающемуся снижению степени превращения в продукты реакции.

Для поиска путей интенсификации автоклавного и жидкофазного процессов фторирования путем проведения предварительной механохимической активации исходных фторидов и их смесей проведены две серии экспериментов: твердофазные – в автоклавах, жидкофазные – в растворителях. В табл. 8 представлены усредненные данные экспериментов по получению гексафторбензола в автоклавах. Как видно, механическая активация фторида калия приводит к увеличению степени превращения в полифторированные ароматические соединения, причем в наибо-

лее ценные – гекса- и пентафторбензолы – примерно на 10 %. Количество фторировочного агента может быть уменьшено в 1.5 раза, время реакции сокращается с 20 до 10 ч. Следует также отметить, что применение активированного фторида калия приводит к улучшению условий выгрузки остатков реакционной массы из автоклавов.

Влияние активации фторировочного агента на жидкофазный процесс изучено на модельной реакции фторирования 3,4-дихлорнитробензола (3,4-ДХНБ). Время реакции составляло 1 ч, состав реакционной массы контролировали методом газовой хроматографии. Видно (табл. 9), что использование предварительно активированного фторида калия приводит к увеличению степени превращения во фторпроизводные. При этом наблюдается рост конверсии по мере увеличения длительности предварительной механической обработки фторида калия. Наиболее активным фторировочным агентом в этой реакции оказалась смешанная фаза $KCaF_3$, образующаяся, как говорилось выше, при механической обработке эквимолярной смеси фторидов калия и кальция. Ее активность примерно в 1.5 раза выше по сравнению с чистым фторидом калия (в пересчете на содержание фтора).

ТАБЛИЦА 8

Получение гексафторбензола в автоклавном процессе

| KF/ГХВ | Время, ч | Состав, массовая доля, % | | | | | |
|--|----------|--------------------------|------|------|-----|-----|---------|
| | | F-6 | F-5 | F-4 | F-3 | ОФТ | F-6+F-5 |
| <i>Без активации</i> | | | | | | | |
| 3 / 1 | 20 | 47.2 | 31.0 | 9.9 | 8.7 | 0.4 | 78.2 |
| 2 / 1 | 20 | 39.5 | 29.4 | 15.2 | 4.5 | 3.5 | 68.9 |
| <i>С активированным фторидом калия</i> | | | | | | | |
| 3 / 1 | 20 | 63.0 | 26.5 | – | – | 2.0 | 89.5 |
| 2 / 1 | 20 | 65.2 | 25.1 | 1.1 | 0.6 | 2.7 | 90.3 |
| 3 / 1* | 10 | 4 | 25 | 38 | – | – | 29 |
| 3 / 1 | 10 | 62 | 25 | 9 | – | 4 | 87 |
| 2 / 1 | 10 | 49 | 21 | 2 | – | 14 | 70 |

Примечание. Параметры процессов автоклавирования: температура +470 °С, соотношения компонентов массовые; F-6; F-5; F-4; F-3 – фторбензолы с соответствующим числом атомов фтора; ОФТ – октафтортолуол.

* Использован неактивированный фторид калия.

ТАБЛИЦА 9

Фторирование 3,4-дихлорнитробензола (ДХНБ) жидкофазным способом в 4-фтор-3-хлорнитробензол

| Фторирующий агент | Отношение ДХНБ/фторирующий агент | Степень превращения, массовая доля, % |
|--|----------------------------------|---------------------------------------|
| KF, неактивированный | 1/2.2 | 61.4 |
| KF, неактивированный | 1/1.2 | 46.6 |
| KF, активация 20 мин | 1/1.2 | 54.7 |
| KF, активация 40 мин | 1/1.2 | 62.2 |
| KF, активация 60 мин | 1/1.2 | 65.3 |
| CaF ₂ , активация 20 мин | 1/2.0 | 22.3 |
| KF + CaF ₂ (молярное отношение 1:1), активация 60 мин | 1/1.2 | 71.6 |

Примечание. Температура реакции 150 °С; длительность 1 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результатом проведенных исследований является следующее:

– показана принципиальная возможность осуществления твердофазной реакции в условиях механической обработки смеси реагентов;

– установлено положительное влияние механохимической активации фторидов металлов, используемых в реакциях обмена хлора на фтор в полихлорированных ароматических соединениях, на автоклавный и жидкофазный процессы;

– установлена возможность синтеза смешанной фазы KCaF₃ как из индивидуальных KF и CaF₂, так и из флюорита и поташа;

– показана возможность применения в реакциях фторирования смешанного фторида KCaF₃ и обнаружена его повышенная активность в этих реакциях;

– установлено различное влияние активированных фторирующих агентов на протекание автоклавных и жидкофазных процессов.

На имеющемся оборудовании не удается достичь высоких степеней замещения хлора на фтор, поэтому в настоящее время этот способ может быть рекомендован для синтеза преимущественно низкозамещенных продуктов фторирования. Разработанный механохимический способ проведения и интенсификации фторирования хлорароматических соединений может быть применен в других процессах органического синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 V. V. Boldyrev, Reactivity of Solids. Past, Present and Future, Blackwell Science Inc., Oxford, 1996, p. 267.
- 2 Синтезы фторорганических соединений, Под ред. И. Л. Кнунянца, Г. Г. Якобсона, Химия, Москва, 1973.
- 3 С. З. Кусов, Э. Г. Лубенец, В. Н. Кобрина, А. Г. Хмельницкий, Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 3 (1986) 81.
- 4 А. Е. Гражданников, В. Н. Кобрина, Л. М. Карнатовская, Тез. докл. VI Всерос. конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2000", Новосибирск, 2000, с. 183.
- 5 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 6 И. Э. Краузе, А. Г. Бергман, ДАН СССР, 35,1 (1942) 21.