

А.Т. МАСЕНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРИРОВАНИЯ 4,4'-ДИНИТРОСТИЛЬБЕН-2,2'-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА Pd-Cu КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследован механизм гидрирования 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты (ДНС) на Pd-Cu/сибунит квантово-химическими расчетами с использованием неэмпирического метода ХФ в базисе 6-31G** и полуэмпирического метода AM1. Выявлена наиболее устойчивая конформация ДНС, которая обеспечивает селективное гидрирования нитрогрупп.

Гидрирование нитросоединений до ароматических аминов является важным процессом в промышленности для производства красителей, лекарственных препаратов, средств защиты растений, кино-фотоматериалов и др. При гидрировании 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты (транс-ДНС) синтезируют 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоту (ДАС), которая используется для производства фосфоресцентных отбеливателей для волокон и бумаги. В промышленности ДНС восстанавливается железной стружкой в кислой среде неселективно по параллельно-последовательным маршрутам по схеме (рис.1).

ДНС – сложное органическое соединение, содержащее кроме 2 бензольных колец, С=C

связь и разные функциональные группы (две NO₂- и две HSO₃- группы). В ДНС могут гидрироваться как две нитрогруппы с образованием ДАС, так и стильбеновая двойная связь до динитродибензилдисульфокислоты (ДНДБ) и диаминодибензилдисульфокислоты (ДАДБ). Кроме гидрирования могут происходить процессы гидрогенолиза HSO₃-групп и деструкция по С=C и С-С стильбеновым связям на более простые молекулы.

Очень важно провести процесс селективно по нитрогруппам, т.к. продукт гидрирования двойной связи и продукты гидрогенолиза значительно снижают отбеливающие свойства ДАС. Для этой цели был разработан катализатор Pd-Cu/сибунит [1], на котором селективно гидрируются

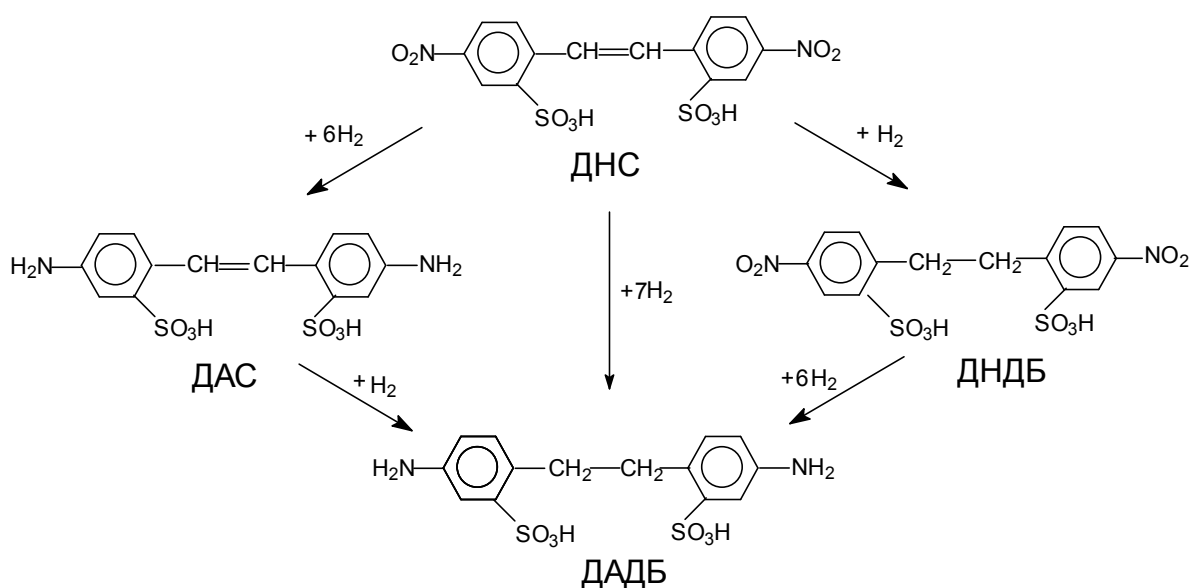


Рис. 1. Схема гидрирования ДНС

только нитрогруппы с выходом ДАС до 93%. Целью настоящей работы является выяснение механизма реакции селективного гидрирования ДНС.

Для установления механизма процесса необходима информация о геометрической структуре молекулы ДНС и адсорбции ее на поверхности катализатора. Геометрическая структура стильбенов определяется двумя конкурирующими эффектами: сопряжением в π -системе и стерическими взаимодействиями. Согласно литературным данным [2], в *цис*-стильбене за счет стерического взаимодействия угол разворота колец составляет 30-40°. По данным рентгено-структурного анализа в кристаллическом состоянии *транс*-стильбен имеет практически плоскую структуру. Однако для свободных молекул *транс*-стильбена в литературе существуют противоречивые экспериментальные данные [2]. Исследование конформационного состава ДНС проведено в рамках полуэмпирического метода AM1 с помощью стандартной процедуры поиска конформаций (пакет программ HYPERCHEM-6). При этом варьировались диэдральные углы $d1$ и $d2$ в стильбене с двумя объемными электроотрицательными заместителями без их внутреннего вращения (рис. 2), а также углы разворота суль-

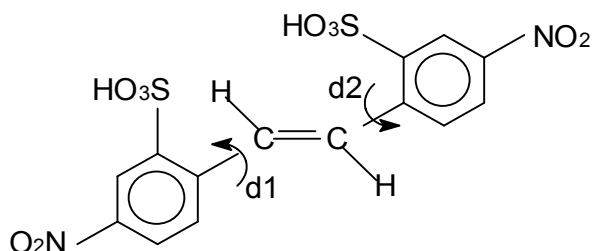


Рис. 2. Схема молекулы ДНС с диэдральными углами разворота

фогрупп относительно плоскости колец.

Построена диаграмма потенциальной поверхности в координатах $d1$ – $d2$ (рис.3), на которой обнаруживается 16 локальных минимумов, что и может приводить к разногласиям в интерпретации экспериментальных данных. Значения энергий перехода между минимумами потенциальной энергии оценивались в процедуре поиска переходного состояния.

Общее число конформеров ДНС можно оценить на основании результатов, полученных для *о,о*-дихлорстильбена и *о*-сульфоксистирила. Каж-

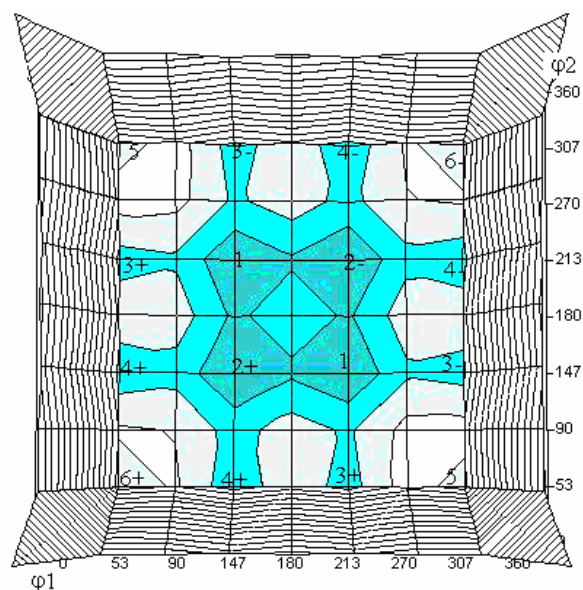


Рис. 3. Диаграмма поверхности потенциальной энергии ДНС, построенная в координатах φ^1 и φ^2 двух диэдральных углов разворота бензольных колец относительно плоскости этиленовой связи.

дый из 16 конформеров, характеризующихся различными комбинациями углов разворота бензольных колец относительно плоскости этиленовой связи, может иметь девять различных комбинаций углов разворота в двух сульфоксильных группах (3×3), итого возможно существование 144 конформеров ДНС.

Однако в ДНС в наиболее стабильной конформации возникает пара водородных связей, характерная для кислот. Оценка энергии водородной связи между сульфокси-группами, проведенная для димера $\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$, дала величину около 52,8 кДж/моль. (Для сравнения – экспериментальное значение теплоты димеризации муравьиной кислоты составляет 59,0 кДж/моль). Этот эффект значительно превосходит конформационные эффекты в стильбенах. Образование кольцевой водородной связи приводит к тому, что сульфогруппы располагаются по одну сторону от бензольных колец. Для наиболее устойчивой конформации мы провели квантово-химический расчет неэмпирическим методом ХФ в базе 6-31G** с полной оптимизацией геометрии. В полученной структуре (рис.3) плоскости бензольных колец развернуты относительно плоскости этиленовой группы на углы, близкие к 60°, что подтверждает результаты, полученные полуэмпирическим методом AM1. Вместо лабильного по-

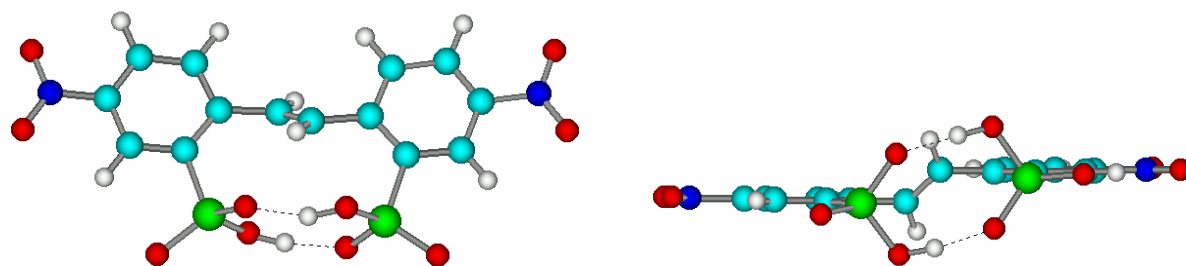


Рис. 3. Геометрия молекулы ДНС, оптимизированная методом ХФ/6-31G в двух проекциях.

Таблица 1. ИК-спектры групп и связей ДНС и ДАС (н, см⁻¹)

Соединение	-CH=CH-	C=C (аром)	C-H (аром)	NO ₂	NH ₂
ДНС	1620 1640	1620 1640	950 1050 1150	1360 1520	-
ДАС	1620 1640	1580 1620	970 1040 1130	-	1620 3400
ДНС/катализатор	1640	1640	1030 1080	1350 1520	-

ведения, характерного для стильбенов, молекула ДНС с двумя сульфогруппами в орто-положениях бензольных колец приобретает значительную жесткость. Такая форма молекулы ДНС с развернутыми бензольными кольцами и экранированной стильбеновой связью затрудняет ее плоскостную адсорбцию. В результате этого молекула может адсорбироваться только за счет одной или другой нитрогруппы.

ИК-спектры индивидуального и адсорбированного ДНС на поверхности катализатора (таблица 1) показывают, что адсорбция молекулы ДНС происходит посредством нитрогрупп (полоса поглощения 1520-1360 см⁻¹). Частота симметричных и несимметричных валентных колебаний NO₂-групп при адсорбции смещается в низкочастотную область на незначительную величину. При этом полоса поглощения бензольного кольца (1640-1580 см⁻¹) остается неизменной, но происходит перераспределение интенсивности C=C-колебаний, что также связано с адсорбцией нитрогруппы. С учетом геометрии молекулы ДНС нитрогруппы адсорбируются не одновременно, вследствие чего гидрируются последовательно. Это подтверждается результатами анализа: в катализате по ходу реакции обнаруживаются нитроамино-промежуточные продукты. В спектрах ДНС и ДАС в области 1640-1620 см⁻¹ наблюда-

ются интенсивная полоса поглощения, обусловленная колебаниями стильбеновой связи C=C, т.е. она не гидрируется. ИК-спектры катализата после восстановления ДНС показывают присутствие полос валентных (3400 см⁻¹) и деформационных (1620 см⁻¹) колебаний NH₂-групп. Полосы в области 1360 см⁻¹, относящиеся к колебаниям нитрогруппы, практически исчезают, т.е. нитрогруппа полностью превратилась в аминогруппу (ДАС).

ЛИТЕРАТУРА

1. Масенова А.Т., Досумова Б.Т., Бижанов Ф.Б. А.С. №1818810 СССР. Способ получения 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты//Опубл. 11.10.92.
2. Верещагин А.Н. Конформационный анализ углеводородов и их производных. М: Наука, 1990. 296 с.

Резюме

Pd-Cu/сибунитте 6-31G** базисіндегі эмпириялық емес ХФ әдісін және АМ1 жартылайэмпириялық әдісін қолдана отырып квантты-химиялық есептеулерімен 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфоқышқылының (ДНС) сутектену механизмі зерттелді. Нитротоптың селективті сутектенуін қамтамасыз ететін ДНС-тің ең тұрақты конформациясы анықталды.

Институт органического катализа
и электрохимии им Д.В. Сокольского, МОН РК
г.Алматы

Поступила 17.01.2008 г.