

СИНТЕЗ БИФЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СЛОЕ АДсорбЕНТА ИЗ ФЕНОЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ

И.Е. Филатов, Ю.Н. Новоселов

Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
620016, Екатеринбург, ул.Амундсена, 106. fil@iep.uran.ru

1. Введение

Применению пучков электронов для химико-технологических задач в последнее время уделяется все большее внимание. Особо следует отметить использование импульсных электронных ускорителей. Импульсные электронные ускорители портативны и надежны, и вероятно скоро станут доступными для большинства лабораторий, занимающихся органическим синтезом и исследованиями реакционной способности органических соединений. Однако значительная часть применения пучка электронов для задач химической технологии сводится либо к разложению компонентов, либо к инициализации процессов окисления или полимеризации субстрата. Синтетические возможности электронного пучка для проведения конструктивного органического синтеза используется недостаточно. Возможно, основным из ограничений электронного пучка для массового применения в синтезе является его малая проникающая способность, не превышающая сотни микрон в конденсированных средах. В газовых средах появляется возможность инициировать процессы в значительных объемах, однако накладывается ограничение на летучесть компонентов. Использование электронных пучков при этом также ограничивается либо инициализацией процессов полимеризации, либо к деструкции летучих соединений.

2. Схема экспериментальной установки

Значительно расширить класс исследуемых соединений позволяет методика, схематично представленная на рис. 1. На заземленную металлическую пластину **1** с нанесенным слоем адсорбента **2** (обычно силикагеля, окиси алюминия или активированного угля) воздействует пучок электронов из окна ускорителя **3**. Толщина слоя адсорбента **2** выбирается порядка длины пробега электронов в нем. На адсорбент **2** предварительно наносится исходное вещество (или смесь веществ). Дополнительные реагенты могут создаваться из газа путем подбора газового состава среды **4**. Адсорбент, закрепленный на пластине, может использоваться многократно, нанесение реагентов и снятие продуктов реакции может осуществляться с помощью растворителей.

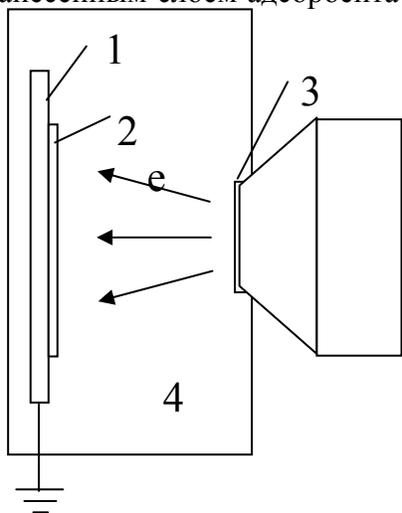


Рис. 1. Схема установки

В качестве примера ниже приводится использование подобной методики для исследования процессов превращения фенолов под действием импульсного пучка электронов. В качестве газовой среды **4** использовался атмосферный воздух. Следует отметить, что в общем случае, в качестве реагентов могут применяться самые различные комбинации веществ.

Для проведения опытов использовался малогабаритный импульсный ускоритель электронов РАДАН [1], имеющий следующие характеристики:

- Круглое выводное окно сечением 1 см^2
- Энергия электронов - 180 кэВ
- Длительность импульса тока электронов (на полувысоте) - 3 нс
- Ток пучка электронов - 800 А
- Частота следования импульсов - 8 Гц

3. Методика проведения эксперимента

Облучению подвергались образцы, приготовленные на пластинах для тонкослойной хроматографии "SILUFOL", толщина слоя порошка силикагеля на которых составляла порядка 0.1 мм, толщина алюминиевой основы - 0.1 мм. На поверхности пластины циркулем формировался круг диаметром 2.0 см, адсорбент вне которого удалялся, а на адсорбент равномерно наносился раствор 25 мкл соответствующего фенола в спирте (50 г/л) и высушивался. После испарения растворителя образцы помещались на расстоянии 2 см от выводной фольги ускорителя, где доза импульса облучения составляла около 70 Гр, что измерялось с помощью пленочного дозиметра. После проведения серии импульсов облучения продукты и остаточный фенол экстрагировались 2 мл спирта, экстракт разбавлялся таким же количеством воды и затем анализировался методом ВЭЖХ на хроматографе "Милихром-4 УФ" по методике, описанной ранее [2]. Опыты проводились на воздухе, что не исключало влияния продуктов его превращения на слой адсорбента. Для сравнения использовались образцы, нанесенные аналогично, выдержанные на воздухе. Изучалось поведение фенола, 4-хлор-фенола, и 2,4-дихлор-фенола. Концентрация фенолов уменьшалась с дозой по закону, приблизительно описываемому экспонентой – см. рис. 2.

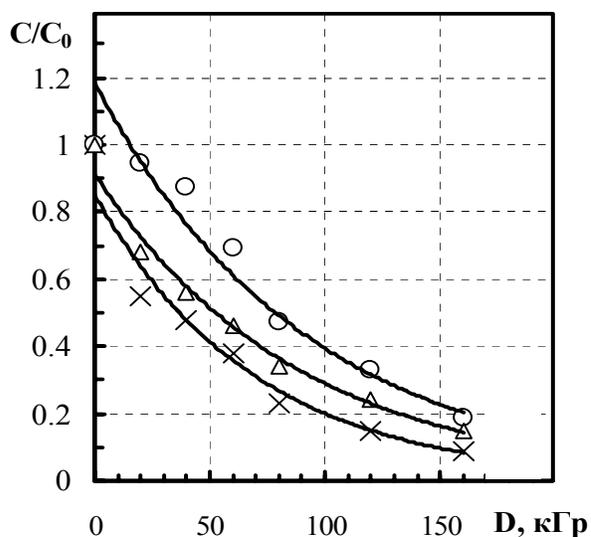


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации C/C_0 от дозы облучения D для: 1-фенола; 2-4-хлорфенола; 3-2,4-дихлорфенола

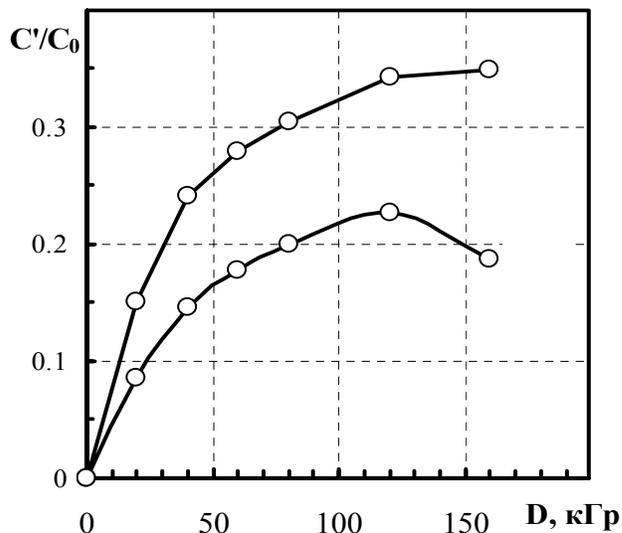
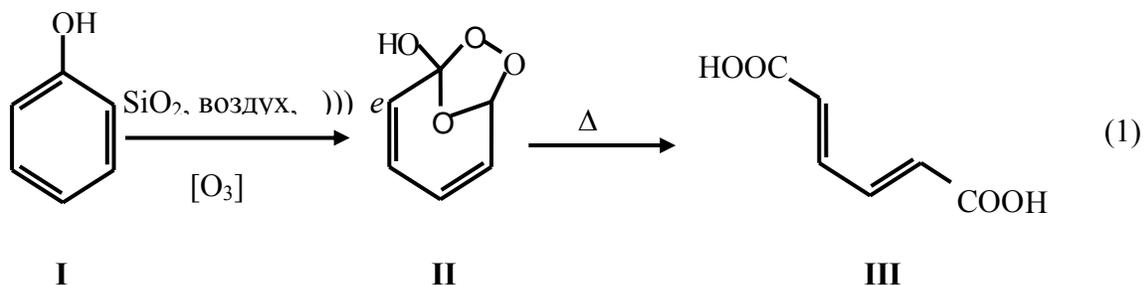
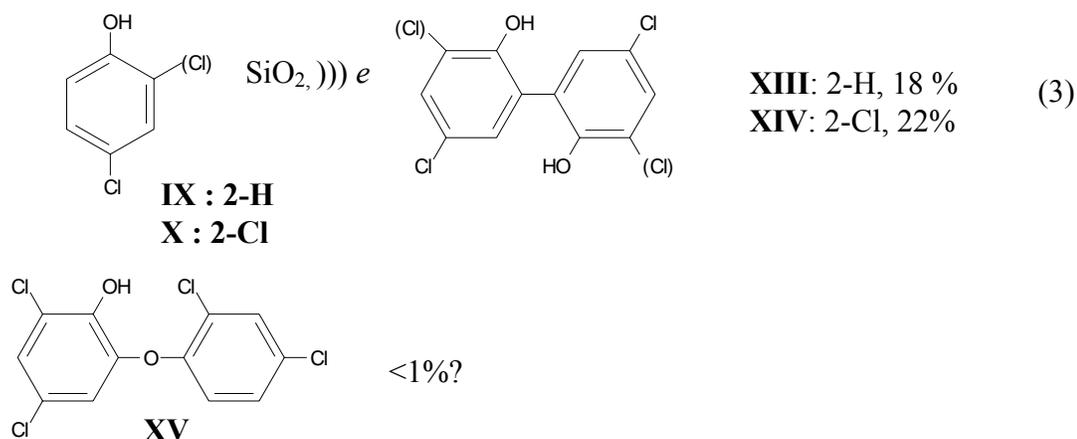
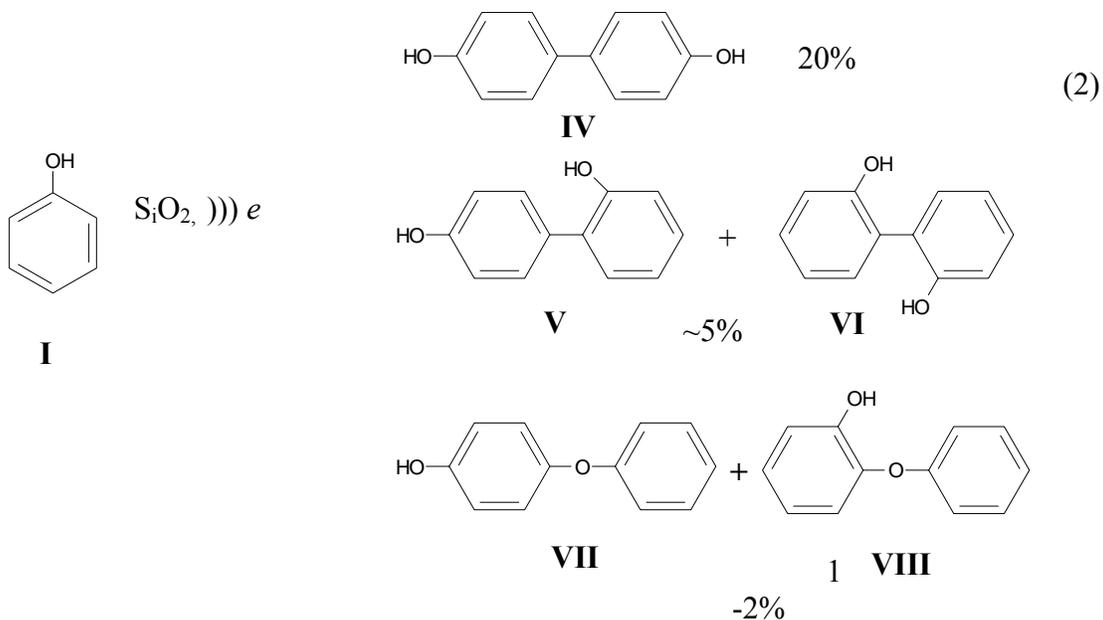


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации C'/C_0 от дозы D , 1-ТМК, 2-4,4'-дигидроксибензил, при облучении фенола с начальной концентрацией C_0 (см. рис. 2)

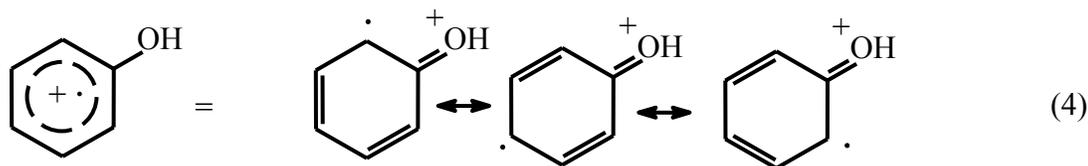
Продукты конверсии изучались подробно на примере незамещенного фенола. Из продуктов превращения фенолов можно выделить основные, непосредственно фиксируемые детектором хроматографа, наработка которых в процессе облучения показана на рис. 3. Так, незамещенный фенол (I, схема 1) дает в результате – полярный (по данным ВЭЖХ) продукт –



транс-муконовую кислоту (ТМК, III), причиной образования которой может являться окисление озоном, генерируемым из кислорода воздуха (так как контакт с продуктами, генерируемыми из воздуха пучком не исключался). Продукты реакции фенола с озоном – озонид II (нами не был зафиксирован) и III (ТМК) описаны в [3].



Другим важным продуктом, образующимся при действии пучка электронов на фенол в слое адсорбента, является 4,4'-дигидрокси-дифенил **IV**, схема 2. Аналогичные продукты ранее были получены при радиолизе водных растворов фенола [4]. Ключевым моментом, обуславливающим многообразие направлений конверсии фенола, является образование катион-радикала, как показано на схеме 4, существующего в трех резонансных формах, обеспечивающих гомолитические реакции по 2-(6-) и 4- положениям атомов углерода в феноле.



Так, основным продуктом конверсии, помимо синтеза ТМК, является продукт сшивки **IV** (схема 2), наработка которого показана на рис. 3. Применением метода ГЖХ с масс-спектрометрическим детектором (параметры, см [2]) позволило определить наличие бифенильных соединений **V** и **VI** с суммарным выходом около 5% и фенокси-фенолов **VII** и **VIII** с суммарным выходом 1-2 % соответственно.

Обработка 4-хлорфенола (**IX**) и 2,4-дихлорфенола (**X**), как показано на схеме 3, по данным ВЭЖХ дает бифенилы **XIII** и **XIV**. Важно отметить, что из **X** образуется также продукт феноксилирования, предположительно **XV**. Из соединений, подобных ему в щелочной среде возможно образование диоксинов – высокотоксичных соединений, что следует иметь в виду при обработке электронным пучком полихлорфенолов.

4. Основные выводы

Таким образом, при соответствующих условиях, воздействием пучка электронов на фенол в тонком слое адсорбента, можно осуществлять синтез либо продуктов окисления, либо продуктов сшивки молекул фенола.

Класс синтезируемых соединений с помощью вышеописанной методики может быть значительно расширен. Методика может быть использована для тонкого органического синтеза соединений сложного строения и модификации биологически-активных препаратов.

Вместе с тем, следует учитывать возможность получения токсичных соединений при обработке электронным пучком пылевидных взвесей адсорбентов, содержащих в адсорбированном состоянии ароматические соединения, например, полихлорфенолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ельчанинов А.С., Котов А.С., Шпак В.Г. и др. / *Электронная техника. Сер.4.* 1987. В.2. С.33.
2. Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е., Шпак В.Г., Шунайлов С.А. // *ХВЭ.* 1997.т.31. №5. С.86.
3. Yamamoto Y., Niki E., Shiokawa H., Kamiya Y.// *J.Org.Chem.* 1978. V 44. N 13. P.2137.
4. Ye M, Schuler R.H. // *J. Phys. Chem.* 1989. V 93. P.1898.