

ISPITIVANJE UBRIZVAČA VULKANIZACIJE ZA PROIZVODNJU GUMARSKIH SMJESA

**Mr.sc. Suad Obradović,
Prof. dr. Ibrahim Jusufranić,
Prof. dr. Azra Jaganjac
Internacionalni univerzitet Travnik, Ekološki fakultet, BiH
Kontakt: 061-372-028, e-mail: obradovicsuad@gmail.com**

Sažetak: Ovaj rad je pokušaj da se detaljnije istraži proces oksidativne kondenzacije i da se potvrdi proces formiranja S-N veze, kao i da se odrede povoljniji uslovi reakcije. Ovakvo tumačenje formiranja S-N veze u reakciji benzotiazolil-disulfida i morfolina do sada nije opisano u literaturi i u saglasnosti je novim tumačenjima S-N veze. U okviru eksperimentalnih istraživanja definisana je proizvodnja proizvoda benzotiazolil-2-sulfen-morfolida, ispitane su otpadne vode i kvalitet otpadnih voda, te dato rješenje kako sa gledišta njihove toksičnosti, uticaja na zagađenje okoline tako i sa gledišta tehnološkog tretmana u cilju bezbjedonosnog ispuštanja u prirodne vodo-tokove. Obzirom da se radi o akceleratorima (ubrizivačima) za proizvodnju gumarskih smjesa iz kojih se proizvodi guma, ova istraživanja su doprinos zeleno-hemijskim principima industrijske proizvodnje koja u budućnosti mora biti bazirana na tkz. zelenom inženjerstvu (projektovanje hemijskih procesa sa svješću o okolišu).

Ključne riječi: *benzotiazolil-2-sulfen-morfolid, akceleratori, okoliš, zeleno inženjerstvo, gumarske smjese.*

TESTING OF VULCANIZATION ACCELERATORS IN THE PRODUCTION OF RUBBER MIXES

Abstract: This paper is an attempt to investigate in more detail the oxidative condensation process, as this would confirm the process of the formation of the S-N bond and also to determine more favourable reaction conditions. This interpretation of the formation of S-N bond benzothiazolyl disulfide and morpholine reaction has not been described in the literature and it is in accordance with the new interpretations of S-N bond. Within Experimental research in the process of defining manufacture benzothiazolyl-2-sulpheno morpholide, waste water and waste water quality were researched, as well as the given solution to view of their toxicity, effects on environmental pollution and a technological treatment in order to safely discharge waste water into natural water-flows. Given that this research is based on accelerators (accelerators) to produce a rubber mixture that is also used for tire production, these studies are contribution to green-chemical principles of industrial production, which in the future has to be based on the so-called green engineering (design of chemical processes with an awareness of the environment).

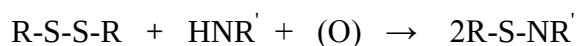
Key words: *benzothiazolyl-2-sulpheno morfolide, accelerators, environment, green-engineering, rubber mixes*

UVOD

Sulfenamidi ($R_1SNR_2R_3$) su jedinjenja koja u svojoj stukturi sadrže trovalentni azotov atom vezan sa dvovalentnim sumporovim atomom, i pripadaju klasi jedinjenja sa vezom između dva heteroatoma koji posjeduju nevezujuće (slobodne) elektronske parove. Većina sulfenamida su kristalne supstance sa određenim i uskim intervalom topljenja (tačka topljenja). Rastvorljivi su u benzenu, hloroformu i drugim polarnim rastvaračima. U većini hemijskih reakcija sulfenamidi se ponašaju slično aminima. Iako su sulfenamidi slabe baze, njihove soli sa mineralnim kiselinama su slične aminskim solima, što je posljedica stabilne S-N veze. Specijalan tip sulfenamida je razvijen kada je amino grupa zamjenjena ftalimidom a nastala jedinjenja su našla primjenu kao fungicidi. Iz ove grupe sulfenamida su i N-(alkil ili aril tio) imidi takođe vrlo dobri fungicidi, insekticidi i akceleratori vulkanizacije prirodne i sintetičke gume. Mnogobrojni radovi iz ove oblasti pokazali su da sulfenamidi imaju veliki značaj kako sa praktične, tako i sa teorijske tačke gledišta. U industriji nalaze široku primjenu kao ubrzivači pri vulkanizaciji gumarskih smjesa (prirodnih i sintetičkih kaučuka), zatim kao pesticidi, fugicidi, itd.

1. ISPITIVANJE MEHANIZMA REAKCIJE TIAZOLIL-DISULFID U RASTOVU NATRIJUM-HIPOHLORITA

Sulfenamidi su organski spojevi koji u svojoj strukturi imaju S-N strukturalnu jedinicu. Jedna od mogućih reakcija za formiranje ovih proizvoda jeste reakcija između organskih disulfida i amina, koji su po prvi put opisani 1930 godine⁵⁾. Mali prinosi dobijeni u ovoj reakciji su kasnije poboljšani dodavanjem oksidirajućeg sredstva, te je tako razvijena nova metoda proizvodnje sulfenamida, koja se danas koristi i u laboratorijama i u industriji⁶⁻⁸⁾.

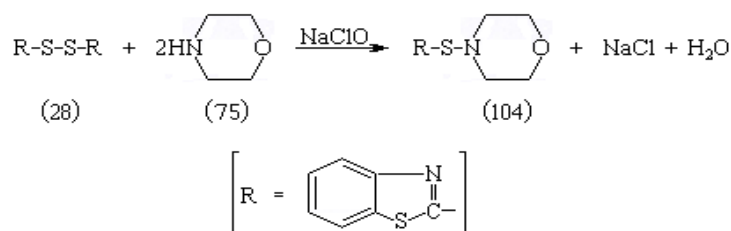


Niti jedna od pomenutih publikacija ne sadrži bilo kakvu referencu vezanu za sam mehanizam reakcije. Prvi detaljniji mehanizam reakcije između benzotiazolil-disulfida i amina predložili su Carr, Smith i Alliger⁴⁾. Prema ovim autorima, reakcija obuhvaća nekoliko koraka, a oksidirajuće sredstvo oksidira benzotiazol-2-tiol jon u disulfid. Mehanizam obuhvaća heterolitičko pucanje S-S veze u tiazolil-disulfidu u tiolni $R-S^-$ jon i elektronski oskudan RS^+ jon, koji se odmah rekombinira s alkil amonijum RNH_3^+ jonom, time proizvodeći sulfenamid. U kasnijim publikacijama su ponuđeni novi mehanizmi reakcija između organskih disulfida s aminima⁹⁻¹¹⁾. Sve ove publikacije, kao i nekoliko publikacija u patent literaturi su nas ponukale da ponudimo novi mehanizam formiranja S-N veze, koji je prikazan na primjeru reakcije između 2,2'-benzotiazolil-disulfida (tiazolil-disulfid u nastavku teksta) i morfollina.

2. REZULTATI I DISKUSIJA

Izvršen je set eksperimenata reakcija natrij-hipohlorita, morfolina i tiazolil-disulfida s prinosima reakcija u odnosu na sulfen-morfolid u rasponu od 90-98%. Najviše je ispitivan oksidativno-kondezacijski proces, tj. reakcija pomoću vodenog rastvora natrijum-hipohlorita. Iako se pomenuta reakcija, a takođe i reakcije drugih organskih disulfida sa aminima često

susreću u literaturi, naročito patentnoj, mehanizam reakcije do danas nije sa sigurnošću utvrđen. Carr, Smith i Alliger⁴⁾ smatraju da se „disulfid raskida heterolitički“, gdje jedan sumporov atom zadržava elektronski par S-S veze dajući tiolidni jon RS^- , a drugi elektroneficitarni sumpor RS^- , se odmah sparuje s alkilamonijum jonom RNH_3^+ (Slika 1). Kako bi dalje istražili ovu reakciju, razmatrali smo i druge tipove reakcija između tiazolil-disulfida i morfolina, a koje bi trebale doprinositi objašnjenju mehanizma reakcije. Glavna smjernica se sastojala u promatranju sličnosti S-S i olefinskog lanca¹²⁾. Obzirom da su svi reagensi koji omogućavaju reakciju disulfida s aminima elektrofilnog karaktera, pokušali smo izvršiti reakcije s elektrofilnim reagensom za kojeg se zna da, pod specifičnim eksperimentalnim uslovima, napada olefinski lanac¹³⁾. Slijedeći reagensi su upotrebljeni po prvi put u ovoj reakciji: N-bromo-sukcinimid (NBS)¹⁴⁾, acetat žive¹⁵⁾, srebreni nitrat i živin klorid⁹⁻¹²⁾. Svi ovi reagensi, koji omogućavaju reakciju organskih disulfida s aminima, su elektrofilni ili imaju elektrofilni dio molekule. Oni se mogu podijeliti u dvije grupe, u skladu s njihovom sposobnošću formiranja ili ne formiranja posrednika s morfolinom, kako je to predstavljeno u tabeli 1. Prva grupa reagenasa (Nos 1-6 u tabeli 1) gradi intermedijer s morfolinom u prvom koraku reakcije. Formiranje intermedijera od 2-6 se dešava u jednoj fazi, osim za reagens br.1, gdje se intermedijer gradi u posebnoj fazi reakcije (dobijanje N-hloramina). Potpuni mehanizam formiranja intermedijera je predstavljen u Šemi 1.

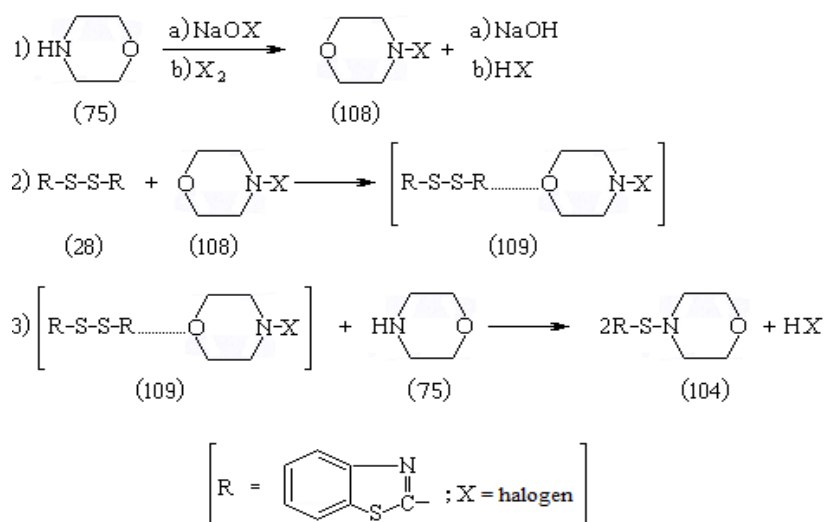


Slika 1

Tabela 1. Pregled elektrofilnih reagenasa koji se koriste za sintezu sulfenamida

RB	Reagens	Elektrofil	Intermedijer	Literatura
1	>N-Cl		>N-Cl	14c, 26a,b,c
2	NaOCl	Cl^+	>N-Cl	16c,d,f
3	NaOBr	Br^+	>N-Br	”
4	NaOJ	J^+	>N-J	”
5	Cl_2	Cl^+	>N-Cl	”
6	Br_2	Br^+	>N-Br	”

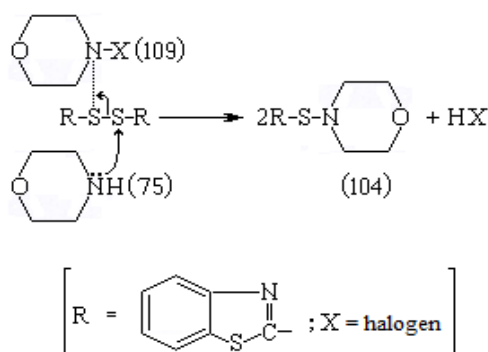
7	NBS	Br ⁺	>N-Br	Naši radovi
8	HCl	H ⁺		„
9	Hg(OAc) ₂	HgOAc ⁺		„
10	AgNO ₃	Ag ⁺		„
11	HgCl ₂	HgCl ⁺		„



Šema 1

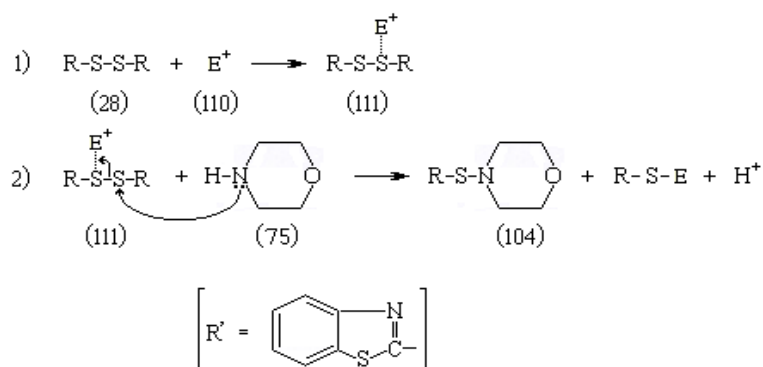
Prvi korak je formiranje intermedijera, i.e. N-halogen morfolina koji se formira putem reagiranja s alkalnim hipoloritom ili halogenim elementima. Ova se reakcija također može odvijati kao odvojen proces, i ona je neovisna o toku reakcije kao cjeline.

Drugi korak obuhvata formiranje kompleksa između tiazolil disulfida i intermedijera, koji se u posljednjem koraku reakcije podvrgava nuklofilnom napadu morfolina, dobijajući dvije molekule sulfenmorfolida. Predpostavljeni mehanizam ovog koraka je predstavljen u šemi 2.



Šema 2

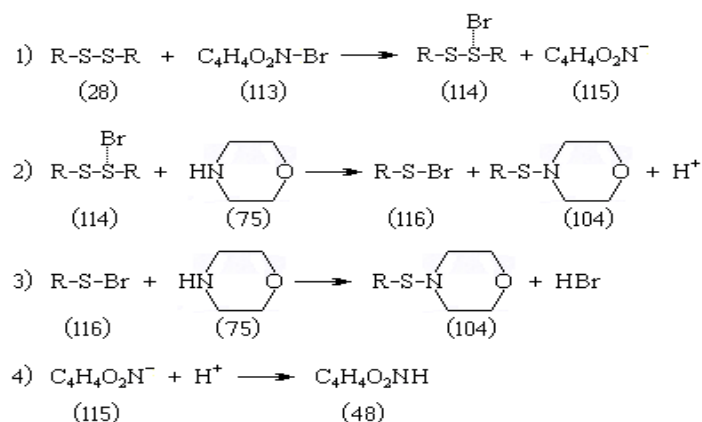
Ponuđeni mehanizam je uslijedio nakon detaljnijeg proučavanja radova datih u Tabeli 1, a i analize naših rezultata sinteze sulfenmorfolida. Reakcija tiazolil disulfida sa N-hlor-morfolinom zahtjeva prisustvo još jednog ekvivalenta morfolina. U ovakvim reakcijama oksidans nije potreban. Pored toga, kod reakcija koje se izvode pomoću alkilnih hipohalogenita ili halogenih elemenata troši se približno duplo manja količina oksidansa (molarno) od količine morfolina. Imajući u vidu nezavisnu reakciju morfolina i oksidansa (Šema 1) proizilazi da samo polovina od ukupne količine morfolina (odnosno amina) pređe u intermedijer N-halogenmorfolin) koji je sposoban da gradi kompleks sa tiazolil disulfidom (Šema 1). Parcijalno polarizirani azotov atom, kao elektrofilni dio intermedijera, može stupiti u interakciju sa nevezujućim elektronskim parom sumpora kod tiazolil disulfida gradeći kompleks koji sada posjeduje aktivranu S-S vezu, i može biti lako napadnut od strane morfolina kao nuklofila.



Šema 3

U samom kompleksu postoji jaka odlazeća grupa R-S...N< (za razliku od tiazolil disulfida kod koga je R-S⁻ vrlo slaba odlazeća grupa) koja se, nakon nuklofilnog napada morfolina i sam transformiše u sulfenmorfolid otpuštajući halogenidni jon X⁻. Druga grupa reakcija (Tabela 1, 7-10) ne gradi intermedijer sa morfolinom. Mehanizam ove reakcije dat je u Šemi 3. Reakcije tiazolil disulfida i morfolina s živinim kloridom i srebrenim nitratom nisu opisane u literaturi. Analogija je razrađena u skladu s reakcijama organskih disulfida s raznim aminima^{9,10}.

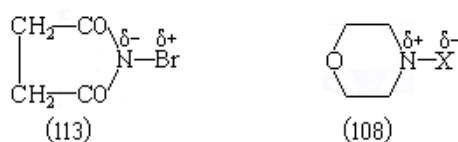
Najinformativnija reakcija je bila ona s N-bromsukcinimidom i živinim acetatom, zato što su ovi reagensi dali najbolje rezultate u reakciji cikloadicije s Δ^4 alkenolima^{13,14}. Ponuđeni mehanizam je predstavljen u Šemi 4.



Šema 4

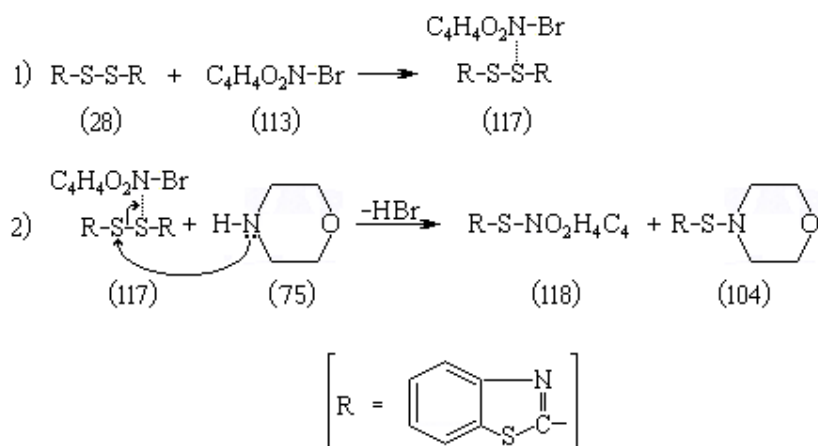
U prilog ovom mehanizmu govori i visok prinos (89-95%) sulfenmorfolida u reakcijama koje su izvođene pomoću N-bromsukcinimida.

Kompleks formiran u ovoj reakciji je dosta sličan kompleksu na Šemi , ali postoji bitna razlika u N-Br vezi kod N-bromsukcinimida i N-X vezi kod N-halogen-morfolina. Kod N-bromsukcinimida azotov atom se nalazi između dvije karbonylne grupe čije elektron-privlačno dejstvo čini da je N-Br veza polarizovana u smislu parcijalno negativnog azota i parcijalno pozitivnog broma.



Slika 2

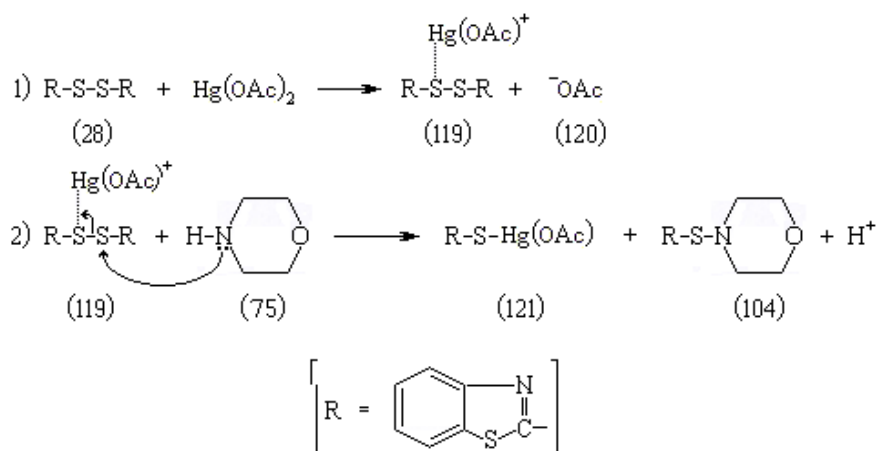
Iz ovog razloga, elektrofilni dijelovi ovih dvaju reagenasa se razlikuju: u N-bromsukcinimidu je to brom a u N-halogen morfolinu je azot s ostatkom molekule. Ovo vodi različitim strukturama kompleksa (10) u šemi 4 i kompleksa (5) u šemi 1, zato što je reagens vezan s tiazolil disulfidom iz elektrofilnog dijela molekule. Ako ova dva kompleksa imaju istu strukturu, reakcija bi se odvijala u skladu s mehanizmom datim u Šemi 5.



Šema 5

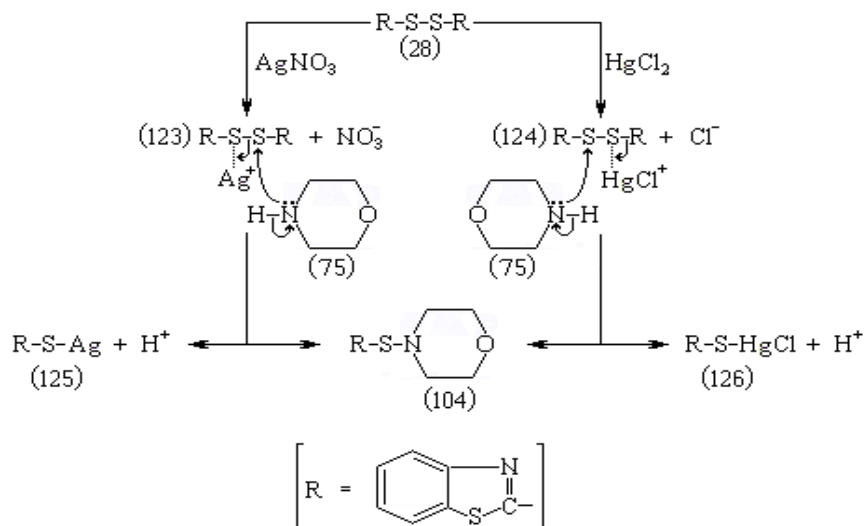
Reakcijski proizvodi, uz sulfenmorfolid trebaju također sadržavati sulfenamid iz suksinimida, koji nije pronađen.

Reakcija tiazolil disulfida i morfolina u prisustvu živinog acetata je izvršena u skladu sa originalnom Brownovom metodom¹⁵, osim činjenice da se reakcija odvijala u čistom ili gotovo čistom tetrahidrofuranu (tetrahidrofuran: voda = 5:1) i da je redukcija živinog spoja s natrij-bor-hidridom izostavljena. Mehanizam reakcije je prikazan u Šemi 6.



Šema 6

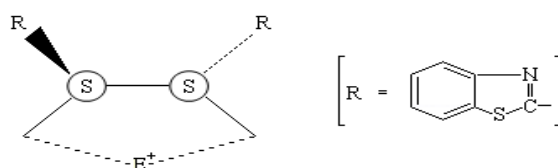
Reakcija tiazolil disulfida u prisustvu živinog hlorida ili srebrenog nitrata prikazana je u Šemi 7.



Šema 7

Reakcije se odvijaju preko kompleksa (123 i 124) koji nuklofilnim napadom morfolina (75) daju sulfenmorfolid (104) srebrovu (125), odnosno merkuri so (126) benzotiazol-2-tiola. Iz predstavljenih rezultata koji podržavaju ponuđeni mehanizam formiranja S-N lanca u reakciji između benzotiazolil disulfida, može se vidjeti da se reakcija odvija u dva koraka. Prvi faza je elektrofilni napad elektrofila ili intremedijera na tiazolil disulfid gradeći kompleks (neka vrsta adicionog jedinjenja). Druga faza reakcije jeste nuklofilna supstitucija na dikoordinativnom sumporu kompleksa.

Iz dobijenih rezultata, tranzicijsko stanje za nuklofinu supstituciju na dikoordinativnom atomu sumpora se može predstaviti na slijedeći način, Slika 3



Slika 3

Na slici 3 prikazano je prijelazno stanje za nuklofilnu supstitucionu reakciju na dikoordinativnom sumporovom atomu S-S veze koja se može razumjeti u svjetlu prikazanih rezultata. Posmatrajući model disulfida vidi se da nukleofil može prići centru spstitucije duž linije koja spaja dva sumporova atoma, što je u saglasnosti sa teorijom o linearnosti tri atoma (N,S,S) u prijelaznom stanju kod supstitucije na dikoordinativnom sumporu¹⁶. Prikazani rezultati i diskusija ukazuju da se, u toku reakcije između tiazolil-disulfida i morfolina S-N veza formira S_N2 reakcijom tj. nukofilnom supstitucijom na sumporu drugog reda, koja je potpomognuta efektom elektrofila. Na ovaj način je potvrđena sličnost S-S veze s olefinskim

lancem u reakciji s nuklofilima. U skladu s tim, ovo nije reakcija od koraka i ona se ne dešava putem heterolitičkog pucanja S-S veze tiazolil disulfida.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

IR spektri dobijeni na Perkin-Elmer 337 spektrometru, spektar mase na Varian-Mat CH5 spektrometru.

Hemikalije: 2,2-benzotiazolil disulfid, purum, komercijalni proizvod firme „Sintevi“ Vitez, tačka topljenja 176-178°C. Morfolin, purum komercijalni proizvod iz Fluke, tačka ključanja 124-128°C. Benzotiazol -2-sulfenmorfolid, pripremljen u skladu s 4, spektar mase m/e 252, tačka topljenja 84-85°C. Rastvor natrij-hipohlorita, komercijalni proizvod iz „Elektrobosna“ Jajce.

3.1. Sinteza sulfenmorfolida s N-brom-sukcinimidom

3,32 g (0,01 mol) tiazolil disulfida suspendirano je u 100 mL ugljik-tetrahlorhlorida i promješano magnetnom mješalicom, i iz lijevka za kapanje dodaje se 10 g morfolina na sobnoj temperaturi. U nastalu suspenziju dodaje se, u malim porcijama, 1,78 g (0,01 mol) svježe prekrystalisanog N-bromsukcinimida (iz ključale vode) takvom brzinom da temperatura reakcije ne pređe 25-30°C. Reakcija se nastavlja uz mješanje, još 48 sati na sobnoj temperaturi. Talog sukcinimida i eventualno neprereagovanog tiazolil-disulfida profiltrira se i ispere na filtru sa 20 mL ugljentetrahlorida. Rastvarač se uprava u vakumu na 50-60°C. Ostatak se ispere vodom, mješanjem u toku nekoliko sati, mjenjajući često vodu za ispiranje. Kada voda za ispiranje postane neutralna talog se procjedi i suši na vazduhu. Dobiveno je 7 g (92%) proizvoda. Spektar mase m/e 252, tačka topljenja 84°C.

3.2. Sinteza sulfenmorfolida pomoću merkuri-acetata

3,18 g (0,01 mol) merkuri acetat rastvori se u 100 mL vode uz mješanje magnetnom mješalicom, zatim se doda 50 mL tetrahidrofurana. U nastali rastvor dodaje se 3,32 g (0,01 mol) tiazolil-disulfida u malim porcijama, na sobnoj temperaturi. Zatim se u nastalu suspenziju, iz lijevka za kapanje, dodaje 5 mL morfolina (u višku) i suspenzija se miješa još 1 sat. Talog se profiltrira, ispere sa malo tetrahidrofurana i filtrat prenese u lijevak za razdvajanje. Doda se 100 mL etra, etarski sloj ispere vodom, 5% -nom sirćetnom kiselinom i opet vodom da neutralne reakcije. Dobiveno je 2,14 g proizvoda. Po istom postupku urađena je i reakcija u čistom tetrahidrofuranu. Dobiveno je 2,16 g proizvoda (42,5%). Spektar mase m/e 252, tačka topljnja 82-84°C.

3.3. Sinteza sulfenmorfolida pomoću srebro-nitrata

7,47 g tiazolil-disulfida (0,0225 molova) suspenduje se u 200 mL metilalkohola i suspenziji dod 20 mL morfolina (u višku) . U nastalu suspenziju se, uz mješanje dodaje se 3,82 g (0,0225 molova) srebro-nitrata u malim porcijama. Nakon mješanja na sobnoj temperaturi (2 sata) suspenzija se ostavi u frižider preko noći. Talog se profiltrira, rastvarač oddestiluje u vakumu, a ostataku se doda 200 ml etera i etarski rastvor prenese u lijevak za odvajanje.

Etarski rastvor se ispere vodom, 5% -nom sirćetnom kiselinom i opet vodom do neutralne reakcije. Nakon sušenja anhidrovanim natrijum-sulfatom, etar se uparava u vakumu na hladno. Dobiveno je 5 g (21%) proizvoda. Spektar mase m/e 252, tačka topljenja 80-82°C.

ZAKLJUČAK

Predmet ovog rada je ispitivanje reakcije oksidativne kondezacije alifatičnih amina i merkaptotiazol aniona pomoću natrijum-hipohlorita. Pored toga ispitivani su i novi tipovi reakcija između tiazolil-disulfida i morfolina koji su pomogli u rasvjetljavanju mehanizma formiranja S-N veze u reakciji između 2,2'-benzotiazolil-disulfida i morfolina, a pomoću vodenog rastvora natrijum-hipohlorita s ciljem smanjenja utroška morfolina i poboljšanja dosadašnjeg postupka. Većina reakcija su izvođene u vodenoj suspenziji tiazol-disulfida, a pomoću vodenog rastvora natrijum-hipohlorita. Radi uspješnijeg izvođenja reakcije, u reakcionu masu dodavan je i natrijum-sulfat. Sa povećanjem koncentracije morfolina raste i prinos sulfenamida, tako da je sa koncentracijom morfolina od 3,97 mol/L (odnos 1:5) ostvaren prinos sulfenmorfolida od 98%. Prinos sulfenmorfolida raste linearno sa povećanjem koncentracije morfolina. Važno je napomenuti da je pri svim ovim reakcijama nophodno upotrijebiti konstantnu količinu vode, jer svako razblaženje reakcione mase dovodi do smanjenja u prinosu sulfenmorfolida.

LITERATURA

- [1] Davis F.A., **1973**, Chemistry of Sulfur-Nitrogen Bond in Sulfenamides, Int. J. of Sulphur comp., 8, pp 71-81
- [2] Braun C. and Grayson B.T., **1970**, Mech. React. Sulphur Comp. 35,73
- [3] Bedford C.W. and Sebrell L.B., **1931**, Ind. Eng Chem, 13, pp1034-1038; Ibid. 14 pp 25, Ibid. 16 pp 792
- [4] Carr E.L., Smith G.E.P. Jr., G.Alliger, **1949**, J.Org.Chem. 14 pp 921-934
- [5] Harman M.W., U.S.Pat., 2,100,629,**1937** Process of Vulcanizg Ruber and Product Thereby, Monsanto Chemical Company USA
- [6] Carr L.E., U.S. Pat., 2,354,427, **1944**; Paul T.Ph., Hunter B.A., U.S. Pat., 2,666,043
- [7] Wickhan C.G., Brit.Pat., **1968**, 2,750,527
- [8] Kinstler R.Ch., Dunellen, **1956**, U.S. Pat., 2,750,527
- [9] Bentley M.D., Douglass A.J., **1971**, Chem. Commun. pp 1625
- [10] Davis F.A., Friedman A.J., Kluger E.W., Bentley M.D., **1977**, J.Org.Chem. 42, pp 967
- [11] Mihajlović M.Lj., Stanković J., Čeković Ž., Konstantinović S., **1975**, Glasnik hem. društva, 40 pp 291
- [12] Fleming I., **2009**, Molecular Orbital and Organic Chemical Reaction, Student Edition, John Wiley and Sons Ltd.
- [13] Brown Th., et al, **2009**, Chemistry, the Central Science, 11th Edition, Prentice Hall
- [14] Lee J.P. Lee S.S. and Koo I.S., **2011**, Aminolysis of 4- Nitrobenzenesulfonyl Chloride , Bull. Korean Chem. Soc., Vol., 32, No.3.
- [15] Tanaka N., Toril S., Ukida M., **1979**, J. Org. Chem. 44, pp 1554
- [16] Parker A.J., Kharasch H., **1959**, Chem. Rev. 59, pp 583
- [17] Fava A. Ilceto A., **1958**, J.Am. Chem. Soc. 80, pp 3478