ХИМИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

*****

CHEMICAL AND BIOCHEMICAL TECHNOLOGIES

УДК 661.743.73

ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИС-ДИХЛОРМАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 3,4,5,5-ТЕТРАХЛОР-2,5-ДИГИДРОФУРАНОНА-2 С 4-ХЛОРФЕНОЛОМ

STUDY OF THE REACTION MECHANISM FOR OBTAINING BIS-DICHLOROMALEIC ACID BY THE INTERACTION OF 3,4,5,5-TETRACHLORO-2,5-DIHYDROFURANONE-2 WITH 4-CHLOROPHENOL

Абасова Ульвия Алескер кызы
доктор технических наук по философии,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

Гасанов Алекбер Агасеф оглы
профессор,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
aulka1976@mail.ru

Аннотация. В данной статье исследован процесс изучение влияния температуры на выход основных продуктов реакции взаимодействия 3,4,5,5-тетрахлор-2,5-дигидрофуранона-2 (ТеХДГФ) с хлорфенолом (ХФ) при прочих постоянных условиях. Получения целевого продукта бис (4-хлорфениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты. Изучена механизм реакций взаимодействия полученных полихлорсодержащих 2,5-дигидрофуранонов-2.

Ключевые слова: бис(4-хлорфениловый эфир), хлорфенил, 3,4,5,5-тетрахлор-2,5-дигидрофуранона-2.

Abasova Ulviya Alesker
Doctor of Technical Sciences in Philosophy,
Azerbaijan State and Oil Industry University

Hasanov Alekber Agasef
Professor,
Azerbaijan State and Oil Industry University
aulka1976@mail.ru

Annotation. This article examines the process of studying the effect of temperature on the yield of the main products of the reaction of 3,4,5,5-tetrachloro-2,5-dihydrofuranone-2 (TeCDHF) with chlorophenol (CP) under other constant conditions. Obtaining the target product bis(4-chlorophenyl ether) dichloromaleic acid. The mechanism of reactions of interaction of the obtained polychlorinated 2,5-dihydrofuranones-2 was studied.

Keywords: bis (4-chlorophenyl ether), chlorophenyl, 3,4,5,5-tetrachloro-2,5-dihydrofuranone-2.

В наше время развития современной химической науки требует более глубокого исследования реакций, позволяющих создать гибкие и экономические процессы. За последние годы особенно возрос интерес к дихлорангидриду адипиновой кислоты и других дикарбоновых кислот. Это обусловлено тем, что дихлорангидрид адипиновой кислоты нашел широкое применение в производстве нейлонового волокна и формацевтических продуктов. Устойчивый дихлорангидрид адипиновой кислоты предложено получать реакцией адипиновой кислоты с пятихлористым фосфором при стехиометрических соотношениях исходных продуктов в органических растворителях при температуре 15–40 °С [1–3].

Известно, что некоторые производные как дикарбоновых кислот и их хлорпроизводных аналогов, так и фенолов проявляют биологически активные свойства.

По нашим исследованиям изучение влияния температуры на выход основных продуктов реакции взаимодействия 3,4,5,5-тетрахлор-2,5-дигидрофуранона-2 (ТеХДГФ) с хлорфенолом (ХФ) при прочих постоянных условиях показало, что с увеличением температуры до 293 К выход целевого продукта и селективность по нему проходят через максимум. При этом количестве исходного компонента ТеХДГФ в реакционной зоне всегда уменьшается.

Для выяснения причин такого поведения выхода целевого продукта и селективности было изучено взаимодействие целевого продукта и селективности было изучено взаимодействия целевого продукта – бис (4-хлорфенилового эфира) дихлормалеиновой кислоты с углекислым натрием в этом же температурном интервале. Было нами выяснено, что углекислый натрий при этом не взаимодей-

ствие с целевым продуктом. Также было изучено взаимодействия углекислого натрия с исходным ТеХДГФ в этом же температурном интервале. Было выяснено, что ТеХДГФ взаимодействует с углекислым натрием с образованием натриевой соли дихлормалеиновой кислоты. Как видно из рисунка 1 количество полученной натриевой соли дихлормалеиновой кислоты при низких температурах небольшое, а при относительно высоких температурах повышается. Отсюда можно сделать вывод о том, что наряду с образованием бис (4-хлорфенилового эфира) дихлормалеиновой кислоты, существует параллельный путь расхода исходного ТеХДГФ на образование натриевой соли дихлормалеиновой кислоты.

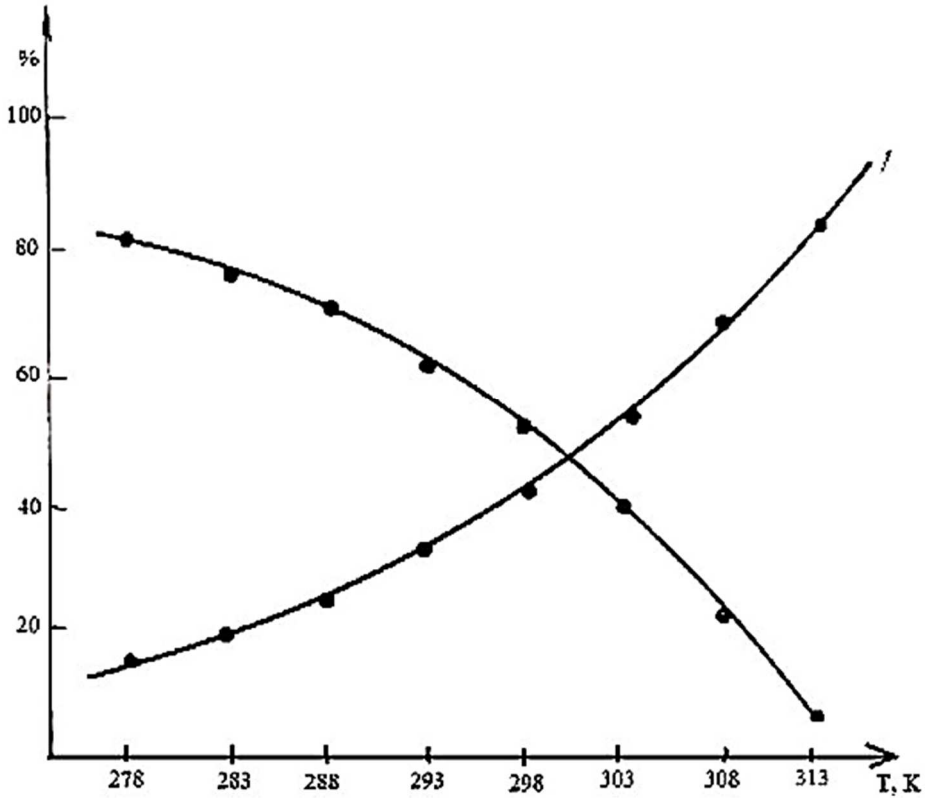


Рисунок 1 – Влияние температуры на выход натриевой соли дихлормалеиновой кислоты:
1 – выход натриевой соли дихлормалеиновой кислоты;
2 – расход 3,4,5,5-тетрахлор-2,5-дигидрофуранона-2

Из анализа литературных данных можно придти к выводу о том, что фурановый цикл является устойчивым. Наличие электро-донорной группы не дает возможности его раскрытию, а присоединение электро -акцепторных групп, обязательно в присутствии полярных растворителей, способствует раскрытию фуранового цикла.

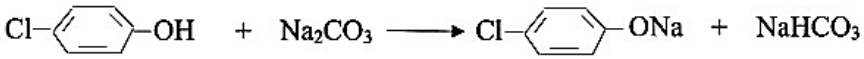
Как известно, что 3-хлор-3-фенилфталид, который содержит атом хлора и фенильную группу при атомах углерода кислородного мостика, существует в таутомерной форме. В неполярных и слабополярных растворителях образуется только циклическая форма, а в сильных полярных растворителях обнаружена смесь таутомеров с преобладанием ациклической формы.

В нашем случае реакция взаимодействия фенолов с полихлорсодержащими 2,5-дигидрофуранонами-2 в неполярных растворителях не привела к желаемому результату. Однако при применении полярного растворителя (ацетонитрил) нам удалось получить бис-фениловые эфиры малеиновых кислот.

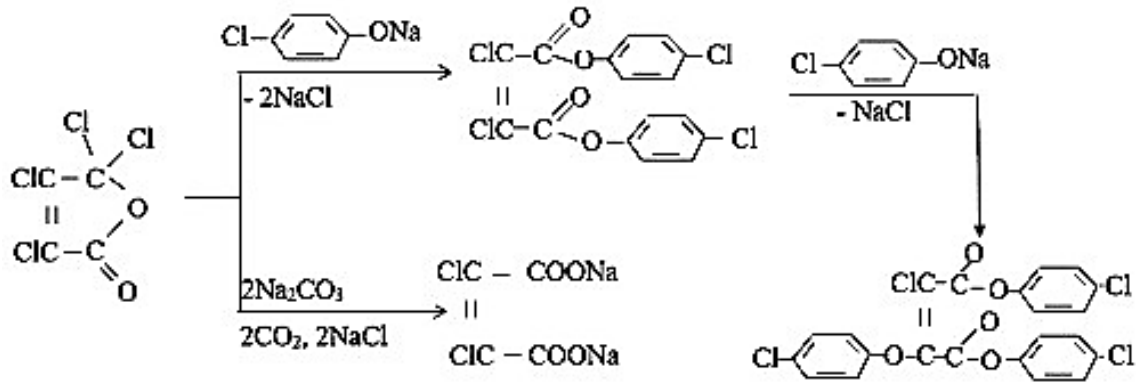
Это можно объяснить, тем, что в образующемся промежуточном комплексе полихлорсодержащих 2,5-дигидрофуранонов-2 с фенолят =ионами при дальнейшем взаимодействии со следующим фенолят-ионом в присутствии полярного растворителя происходит раскрытие цикла с образованием бис-фениловых эфиров соответствующих кислот.

Базируясь на полученных экспериментальных данных и учитывая данные, приведенные в литературе, нами была предпринята попытка выяснить механизм реакции взаимодействия полихлорсодержащих 2,5-дигидрофуранонов-2 с фенолами в стационарных условиях протекания реакции на примере взаимодействия 3,4,5,5-тетрахлор-2,5-дегидрофуранона-2 с 4-хлорфенолом в присутствии углекислого натрия.

Как мы знаем, что макроскопический механизм представляет собой параллельно – последовательное превращение ТеХДГФ. Углекислый натрий (УН) сначала реагирует с 4-хлорфенолом (ХФ), образуя 4-хлорфенолят натрия (ХФН) по реакции:



В реакционной системе ХФН взаимодействует с ТеХДГФ, в результате чего получается целевой продукт бис (4-хлорфениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты (БФЭДХМК). Образующийся целевой продукт, реагируя с избытком ХФН, превращается в побочное соединения. Одновременно исходный реагент -ТеХДГФ реагирует и с углекислым натрием, в результате чего образуется натриевая соль дихлормалеиновой кислоты. Механизм реакции можно представить в следующем виде:



Таким образом нами предлагается следующая стадийная схема механизма образования бис (4-хлорфенилового эфира) дихлормалеиновой кислоты. На основе дискриминации вероятно возможных механизмов предложен стадийный механизм этой реакции и показано, что реакция взаимодействия полихлорсодержащих 2,5-дигидрофуранонов-2 с фенолами протекает по параллельно-последовательной схеме. В случае 3,4,5,5-тетрахлор-2,5-дигидрофуранона-2 образуются только бисфениловые эфиры дихлормалеиновой кислоты.

Список литературы:

1. Инжиниринговый Химико-Технологический Центр. Технологии производства малеинового ангидрида. Малеиновый ангидрид. 09.04.2019 г. – URL : https://ect-center.com/blog/maleic-anhydride_1 (дата обращения 26.03.2022).

2. Synthesis of dimethyl maleate by catalytic distillation / X.R. Hao [et al.] // Journal of Chemical Sciences. – 2003. – Vol. 114. – P. 342–349.

3. Wang T.G. Reaction Kinetics of Methanol and Maleic Anhydride / T.G. Wang, Y.M. Shen // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 233–235. – P. 1623–1627.

List of references:

1. Engineering Chemical Technology Center. Production technologies of maleic anhydride. Maleic anhydride. 04/09/2019 – URL : https://ect-center.com/blog/maleic-anhydride_1 (date of application 26.03.2022).

2. Synthesis of dimethyl maleate by catalytic distillation / X.R. Hao [et al.] // Journal of Chemical Sciences. – 2003. – Vol. 114. – P. 342–349.

3. Wang T.G. Reaction Kinetics of Methanol and Maleic Anhydride / T.G. Wang, Y.M. Shen // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 233–235. – P. 1623–1627.