DOI - 10.32743/UniTech.2022.99.6.13936

РАЗРАБОТКА НОВОГО ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИИ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Гусейнова Тахира Миряхья
доцент,
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
Республика Азербайджан, г. Баку

Абдуллаева Гюльнара Наиль
доцент,
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
Республика Азербайджан, г. Баку
E-mail: gulnare-abdullayeva@rambler.ru

DEVELOPMENT OF A NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY METHOD FOR OBTAINING DIENE COMPOUNDS UNDER CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

Tahira Huseynova
Associate professor
Azerbaijan State University of Petroleum and Industry
Republic of Azerbaijan, Baku

Gulnara Abdullayeva
Associate professor
Azerbaijan State University of Petroleum and Industry
Republic of Azerbaijan, Baku

АННОТАЦИЯ

В условиях межфазного катализа в присутствии краун-эфиров исследованы реакции дегидрогалогенирования галоидных соединений и предложен простой, эффективный и новый способ для получения диеновых соединений. Использование краун-эфиров в предложенном способе позволяет проводить процесс при низкой и более мягких условиях, при этом одни и те же порции краун-эфира могут быть использованы неоднократно без специальной очистки и могут быть легко регенерированы. Разработана новая простая методика очистки и выделения краун-эфиров из реакционной смеси после проведения реакции дегидрогалогенирования галоидных соединений.

ABSTRACT

Under the conditions of interphase catalysis in the presence of crown esters, the reactions of dehydrohalogenation of halide compounds have been studied and a simple, effective and new method for obtaining diene compounds has been proposed. The use of crown esters in the proposed method allows the process to be carried out under low and milder conditions, while the same portions of crown ether can be used repeatedly without special purification and can be easily regenerated. A new simple method of purification and isolation of crown esters from the reaction mixture after the dehydrohalogenation reaction of halide compounds has been developed.

Ключевые слова: межфазного катализ, *диеновые соединения,* галогенсодержащие, краун-эфиры, двухфазные гетерогенные системы

Keywords: interphase catalysis, diene compounds, halogen-containing, crown esters, two-phase heterogeneous systems.

Открытие нового метода межфазного катализа за сравнительно короткое время получило всеобщее признание и самое широкое распространение во всех областях органической химии, как один из универсальных приемов синтеза. МФК(метода межфазного катализа) сразу был принят на вооружение и занял значительное место в органическом синтезе, вытеснив многие старые способы. Так как в этих условиях реакция протекает очень гладко, основные продукты получаются с высокими выходами, в том числе с высокой степенью частоты. А главное, метод МФК дает возможность устранить вредные и ядовитые продукты в химических процессах, которые приводят к загрязнению окружающей среды.

Библиографическое описание: Гусейнова Т.М., Абдуллаева Г.Н. РАЗРАБОТКА НОВОГО ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИИ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2022. 6(99). URL: *https://7universum.com/ru/tech/archive/item/13936*

Кроме того, МФК оказал мощное воздействые на разработку новых, удобных технологических способов в промыщленном масштабе [1-6].

С применением метода МФК нами разработан новый, простой и очень эффективный способ получения диеновые соединении. В качестве межфазного катализатора мы использовали краун-эфир.

Известные способы получения диеновых соединении основана путем щелочным дегидрогалогенированием дигалоидных соединений. Реакция проводится в метиловом и абсолютна этиловом спиртах в запаянных трубках (180-200^{0}C) в диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилформамиде (ДМФО), ацитонитриле и в жидком аммиаке.

Однако эти способы имеют ряд недостатков, существенными из которых являются следующие: 1) высокая температура вплоть 200^{0}C, 2) изомеризация и осмоление продукта реакции, из-за высокой температуры, 3) применение довольно большого избытка (более чем 100%) KOH, 4) получение тысячи тон галогенсодержащих отходов, а также ядовитые CO, CO_2, Cl_2 и пары HCl которые выбрасываются в окружающую среду и загрязняют атмосферу, 5) низкий выход целевого продукта, 6) вследствие перечисленных причин выявлена бесперспективность промышленной реализации.

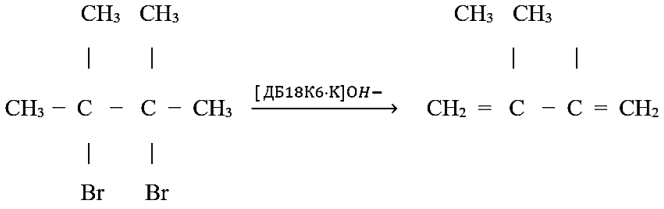
Последние годы все эти недостатки устраняются при помощи метода МФК. Однако и в условиях МФК способ получения диеновые соединении обладают определенными недостатками. В этих условиях применяются четвертичные аммонивые основания:

- используемая в качестве межфазного катализатора четвертичная аммонивая соль - триэтил-бензиламмония хлорид (ТЭБАХ), в условиях МФК малоэффективна вследствие его нестабильности;
- в случае использования краун-эфиров в качестве основания применяется трет-бутилат калия. А это, в свою очередь, ограничивает промышленную перспективу из-за дороговизны трет-бутилата калия.

С целью максимального устранения вышеуказанных недостатков нами разработан простой способ получения диеновых соединении с высокими выходами.

Поставленная цель достигается осуществлением реакции щелочным дегидрогалогенированием дигалоидных соединений в двухфазной гетерогенной системе, состоящей из твердой KOH, исходного продукта в присутствии межфазного катализатора в органических растворителях.

В качестве модельного соединения был избран 2,3-диметил-2,3-дибромбутан.



2,3-диметил-2,3-дибромбутан 2,3- диметилбутадиен-1,3

Течение реакции щелочным дегидрогалогенированием дигалоидных соединений при катализе краун-эфиром характеризуется наличием в системе макроциклического эфира, который играет роль переносчика гидроксид- иона (OH^-) из твердой фазы в органический растворителъ. Сущностъ катализа заключается в том, что ДБ18К6 переносит гидроксид-иона (OH^-) в органическую фазу путем комплексообразования и, тем самым, способствует его растворению.

$$ДБ18К6 + КОН \leftrightarrow [\ ДБ18К6{\cdot}К]^{+\cdot}\ OH^-$$

В этой фазе комплекс, диссоциируя, представляет чрезвычайно активный гидроксид -ион, который реагирует с дигалоидами и дегидрогалогенировают его до непредельных соединений.

Скорость реакции в применяемой системе зависит от целого ряда факторов, наиболее существенными являются природа расворителя, краун-эфира, концентрации KOH и краун-эфира, а также наличие воды в системе. В качестве межфазных катализаторов (МК) использовались: краун-эфиры-дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), 18-краун-6 (18К6), пентаметил-15-краун-5 (ПМ15К5), тетраметил-12-краун-4 (ТМ12К4), а также широко применяемая четвертичная аммониевая соль – триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБА). Кроме того для сравнения проводились реакции и в отсутствии межфазного катализатора.

В качестве растворителя были использованы толуол, ксилол, 1,4-диоксан, диглим, н-бутанол, этиленгликоль, кроме того для сравнения реакция проводилась также без растворителя. Реакции проводились при температурах 105^{0}C,130^{0}C,170^{0}C.

Изучение влияние природы растворителя на выход *2,3*- диметилбутадиен-1,3 показало, что максимальный выход *2,3*- диметилбутадиен-1,3 наблюдается в отсутствие растворителей благодаря лучшей растворимости ДБ18К6 и его комплекса с KOH в углеводородах и благодаря достижению в этом случае высокой концентрации реагентов и катализатора.

При проведении реакции в различных растворителях в системах жидкость-твердая фаза было установлено, что наиболее благоприятны для проведения процесса апротонные катионсольватирующие растворители, за которыми следуют углеводородные растворители –прежде всего ароматические.

Наибольший выход 2,3- диметилбутадиен-1,3 достигается в диглиме (98%).

Выход 2,3- диметилбутадиен-1,3 в зависимости от применяемого растворителя снижается в следующем порядке:

без растворителя > диглим > диоксан > этиленгликоль > ксилол

Изучено также влияние природы краун эфиров на выход 2,3- диметилбутадиен-1,3.

Установлено, что использованные краун-эфиры по активности располагаются в ряд:

ДБ18К6≈18К6>ПМ15К5>ТМ12К4

Максимальный выход 2,3- диметилбутадиен-1,3 наблюдается при применении ДБ18К6 и 18К6 благодаря лучшей комплексообразующей способности этих краун-эфиров с КОН.

Постепенное уменьшение размеров полости краун-эфира при переходе от 18К6 к ПМ15К5 и далее к ТМ12К4 приводит к уменьшению выхода 2,3-диметилбутадиен-1,3. Без краун-эфиров образование 2,3- диметилбутадиен-1,3 не наблюдается. На выход 2,3- диметилбутадиен-1,3 также влияет изменение концентрации ДБ 18К6 и КОН.

Повышение концентрации КОН от 0,1 до 0,5 моль увеличивает выход целевого продукта. Однако, повышение концентрации КОН более,чем 0,5 моль вызывает побочные процессы.

Аналогично увеличение количества ДБ18К6 от 0,001 до 0,005 моль ведет к постепенному возрастанию выхода 2,3- диметилбутадиен-1,3. Максимальный выход достигается при применении в концентрации 0,004 моль ДБ18К6.

На основании рассмотренных и анализа всех экспериментальных данных удалось разработать достаточно простой технологичный способ получения диеновых соединении **с** высокими выходами. Для препаративного применения были предложены системы КОН-ДБ18К6 или 18К6 в ароматических углеводородах или в простых эфирах.

Преимущество этого способа перед известными заключается в следующем:

1) Отсутствуют побочные процессы - изомеризация и осмоление;

2) Способ прост в осуществлении и имеется возможность для непрерывного ведения процесса;

3) Краун-эфиры и растворители не расходуются, а одни и те же количество находится в постоянной работе. Требуется лишь периодическая регенирация, что легко осуществимо;

4) Отсутствует стадия обработки реакционной смеси с целью выделения продукта.

Несомненно, что все это делает способ более простым и рентабельным.

Экспериментальная часть

Чистоту и индивидуальность продуктов определяли методом газожидкостной хромотографии, а также в результате определения физических констант. Анализы проводили на приборе ЛХМ-8МД (модель 3А) с пламенно-ионизационным детектором. Колонку длиной 1.5 м с внутренним диаметром 3 мм заполняли хроматоном N-AW-DMCS фракции 0.20-0.25 мм с нанесенным на него силиконовым каучуком СКТФТ-50 (5% от массы носителя).

Получение 2,3- диметилбутадиен-1,3

В реакционную колбу помещали 24,4 г (0.1 моль) 2,3-диметил-2,3-дибромбутан, 1.2 г (0.003 моль) ДБ18К6, приливали 10 мл ксилола и при перемешивании в один прием вносили 47.4 г (0.3 моль) КОН. Реакционную смесь при перемешивании кипятили 50 мин. По окончании реакции органическую фазу в горячем виде декантацией отделяли от выпавшей осадки. Остаток экстрагировали 5 мл горячего ксилола. При охлаждении из обьединенной органической фазы выкристаллизовывался ДБ18К6**,** который отделяли фильтрованием через стеклянный фильтр. Фильтрат подвергали перегонке под уменьшенным давлением.

Выход 7.79 г (95%); т.кип. 70^0C; n_D^{20} 1.4385.

Литературные данные [7]: т.кип. 70 -71^0C, n_D^{20} 1.4390

Получение 1,4- дифенилбутадиен-1,3. В реакционную колбу помещали 36,8 г (0.1 моль) 2,3 дибром-1,4 дифенилбутан, 1.2 г (0.0042 моль) 18К6, при перемешивании в один прием вносили 47.4 г (0.3 моль) КОН . Реакционную смесь нагревали на масляной бане до 150^0C в течение 30-40 мин. За этот период с целью освобождения поверхности КОН от частиц KBr реакционную смесь периодически перемешивали путем ручного поворота механической мешалки. При этом сделали за тем, чтобы реакционную смесь не вывести из горячей части реакционной колбы. По окончании реакции реакционную смесь три раза экстрагировали, каждый раз 5 мл горячего толуола, и обьединенные экстракты подвергали перегонке. В этом случае использованный краун в виде масла оставался на дне перегонной колбы.

Выход 18,5 г (90%), т.пл.150-152 ^{0}C

Литературные данные [8]: т.пл.147-152 ^{0}C

Получение тетрафенилаллена. В реакционную колбу с нисходящим холодильником помещали 50,5г (0.1 моль), 1,1,3,3 тетрафенил3-бромпропен-1, 1.2 г (0.003 моль) ДБ18К6, при перемешивании в один прием вносили 31.6 г (0.2 моль) КОН и 10 мл тетраглима. При постоянном перемешивании температуру масляной бани медленно поднимали до 160^0C и получали тетрафенилаллена.

При уменьшении скорости отгонки температуру бани медленно поднимали до 165^0C, а в конце реакции на короткое время – до 170^0C. Полученный таким образом продукт, кроме воды, никаких примесей не содержал.

Выход 20.2 г (90%), т. пл. 165-166^0C

Литературные данные [9]: т. пл.166^0C.

Получение циклогексадиен-1,3. В реакционную колбу с нисходящим холодильником помещали 24,2 г (0.1 моль) 1,2 дибромциклогексан 1.2 г (0.003 моль) ДБ18К6, при перемешивании в один прием вносили 16,8 г (0.2 моль) КОН и 10 мл диглима. При постоянном перемешивании температуру масляной бани медленно поднимали до 160^0C и получали гексановую кислоту.

При уменьшении скорости отгонки температуру бани медленно поднимали до 165^{0}C, а в конце реакции на короткое время – до 170^{0}C. Полученный таким образом продукт, кроме воды, никаких примесей не содержал.

Выход 7,84 г (98%), т. кип. 80-81^{0}C, n_D^{20} = 1,4785.

Литературные данные [10]: т. кип. 80^{0}C, n_D^{20} = 1,4760/25.

Список литературы:

1. Хираока М. Краун-соединения. М., Мир. с.212. 1986.
2. Вебер В., Гокель Г., Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир., 1980.
3. Pedersen C.J., J.Am. chem Sos. 89(26)7017 (1967)
4. Вержичинская С.В., Тройников А.Д., Ощепков М.С.. Краун-эфиры, как катализаторы окисления меркартанов. Успехи в химии и химической технологии. Том XXVII.2013.№4.стр.34-38.
5. Гусейнова Т.М. Исследованные закономерности дегидрогалогенирования п-бис-1,2-дигалогенэтилбензола в условиях межфазного катализа. Xl Всероссийская научно-техническая конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России » Москва. 2016 стр.211.
6. Гусейнова Т.М. Окисления анилина в присутствии краун эфиров. «Материалы XXVII Международной научно-практической конференции» Москва. 2016 стр.61-63.
7. Синтез органических соединений. Т.III, 1949, с. 286.
8. Синтез органических соединений. Сб.2, 1949, с. 231.
9. Справочник химика, т.II, 3-е изд. 1971, с. 90.
10. Общий практикум по органической химии, изд.Мир, 1963, с.223.