СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНИЛ-2-ФЕНОКСИПРОПИОНАТА В АЦЕТОНОВОЙ СРЕДЕ

Очилов Мансур

старший преподаватель, кафедра Химическая технология, Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова, Республика Узбекистан, г. Алмалык
E-mail: mansurochilov2003@gmail.com

Маматкулов Нематилло Нарзуллаевич

Доцент, кафедра Органический и нефтяной химии, Национальный университет Узбекистана, Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nematillomamatqulov767@gmail.com

Абдушукуров Анвар Кабирович

профессор, кафедра Органический и нефтяной химии, Национальный университет Узбекистана, Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abdushukurov-ximik@mail.ru

SYNTHESIS, CHARACTERISTICS AND DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGICAL SCHEME FOR PRODUCING PHENYL-2-PHENOXYPROPIONATE IN AN ACETONE MEDIUM

Mansur Ochilov

Senior Lecturer, Department of Chemical Technology, Almalyk Branch of Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Republic of Uzbekistan, Almalyk

Nematillo Mamatkulov

Associate Professor, Department of Organic and Petroleum Chemistry, National University of Uzbekistan, Republic of Uzbekistan, Tashkent

Anvar Abdushukurov

Professor, Department of Organic and Petroleum Chemistry, National University of Uzbekistan, Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье представлена реакция нуклеофильного замещения фенил-2-хлорпропионата фенолом в ацетоне с целью синтеза нового соединения — фенил-2-феноксипропионата. По литературным данным, данный синтез ранее не описан, что определяет его научную новизну и практическую значимость. Реакция проводилась в присутствии карбоната калия при кипячении 12 часов, с последующей очисткой и выделением продукта. Структура подтверждена ИК-, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией и хромато-масс-спектрометрией. На основе результатов разработана одностадийная технологическая схема с рекуперацией растворителя и утилизацией побочных продуктов, пригодная для лабораторного и промышленного применения.

ABSTRACT

The article presents the reaction of nucleophilic substitution of phenyl-2-chloropropionate with phenol in acetone to synthesize a new compound — phenyl-2-phenoxypropionate. According to the literature, this synthesis has not been described previously, which determines its scientific novelty and practical significance. The reaction was carried out

Библиографическое описание: Очилов М., Маматкулов Н.Н., Абдушукуров А.К. СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНИЛ-2-ФЕНОКСИПРОПИОНАТА В АЦЕТОНОВОЙ СРЕДЕ // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2025. 8(137). URL: *https://7universum.com/ru/tech/archive/item/20690*

in the presence of potassium carbonate with boiling for 12 hours, followed by purification and isolation of the product. The structure was confirmed by IR, ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy and chromatograph mass spectrometry. Based on the results, a single-stage process flowsheet with solvent recovery and by-product utilization was developed, suitable for laboratory and industrial use.

Ключевые слова: Фенол, растворитель, нуклеофил, синтез, технологическая схема, ионная связь.
Keywords: Phenol, solvent, nucleophile, synthesis, process flow chart, ionic bond.

Введение

Разработка эффективных и экологичных методов синтеза биологически активных соединений является одной из актуальных задач современной органической химии. Особый интерес представляют одностадийные процессы нуклеофильного замещения с высоким выходом и возможностью масштабирования, позволяющие снизить материальные и энергетические затраты.

В научной литературе описаны реакции нуклеофильного замещения между производными гидрохинона и солями оксикислот, а также синтез аналогичных соединений с использованием тимола и метоксифенолов [1–3]. Известно, что фенол и его изомеры (например, крезолы) реагируют с хлорацетилхлоридом в присутствии кислот Льюиса, образуя сложные эфиры или хлоркетоны в зависимости от условий реакции [4,5]. На основе таких эфиров получены соединения с выраженной биологической активностью и предложены технологические схемы их синтеза [6,7]. Например, в работе [8] описан синтез фенилфеноксиацетата через прямую реакцию фенола с хлорацетилхлоридом в органической среде.

Вместе с тем отсутствуют сведения о реакционной способности фенил-2-хлорпропионата по отношению к фенолу и о возможности получения на его основе новых эфирных производных. Это определяет научную новизну и целесообразность изучения данного направления с позиций синтетической и прикладной органической химии.

Цель исследования – разработка эффективной методики синтеза фенил-2-феноксипропионата на основе реакции нуклеофильного замещения атома хлора в молекуле фенил-2-хлорпропионата фенолом и экспериментальное подтверждение структуры целевого продукта с использованием современных аналитических методов (ИК-, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия).

Материалы и методы исследования

В данной исследовательской работе в качестве исходных реагентов были использованы фенил-2-хлорпропионате и фенол аналитической степени чистоты. Реакции данного производного с нуклеофильными агентами в доступной научной литературе ранее не описаны, что обусловливает актуальность и новизну представленного исследования.

С целью синтеза нового органического соединения, обладающего потенциальными фунгицидными, бактерицидными и ингибирующими свойствами, была осуществлена реакция нуклеофильного замещения атома хлора в молекуле фенил-2-хлорпропионат фенолом в среде ацетона. В качестве основания использовался карбонат калия (K_2CO_3).

Условия проведения реакции:

Реакционная смесь состояла из 4,7 г (0,05 моль) фенола, 6,9 г (0,05 моль) K_2CO_3, 9,2 г (0,05 моль) фенил-2-хлорпропионат и 30 мл абсолютного ацетона.

Смесь помещалась в двухгорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, снабжённую обратным холодильником, механической мешалкой и термометром.

Реакцию проводили при рефлюксном кипячении ($t \approx 56$ °C) в течение 12 часов.

После завершения реакции образовавшийся белый осадок хлорида калия отделяли фильтрованием.

Ацетон удаляли при нормальных условиях, остаток промывали 5% раствором щелочи, затем проводили экстракцию бензолом.

Экстракт выпаривали до суха сначала при атмосферном давлении, затем – в вакууме при 40–50 °C.

Выход целевого продукта — 7,86 г, что составляет 65% от теоретического.

Применённые методы анализа и аппаратура:

ИК-спектроскопия: спектры регистрировались на IRTracer-100 (Shimadzu, Япония), в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$, с использованием KBr-таблеток.

^{1}H и ^{13}C ЯМР спектры снимались на приборе Bruker Avance 400 МГц (Германия) с использованием растворителя $CDCl_3$, внутренняя калибровка по тетраметилсилану (TMS).

Хромато-масс-спектрометрия проводилась на Agilent 7890B/5977A GC-MS System (США), ионзация электронным ударом, масса-диапазон: m/z = 50–400.

Тонкослойная хроматография (ТСХ): использовалась система растворителей гексан:этилацетат:хлороформ (4:2:1), фиксированное значение Rf = 0,55.

Синтетическая схема:

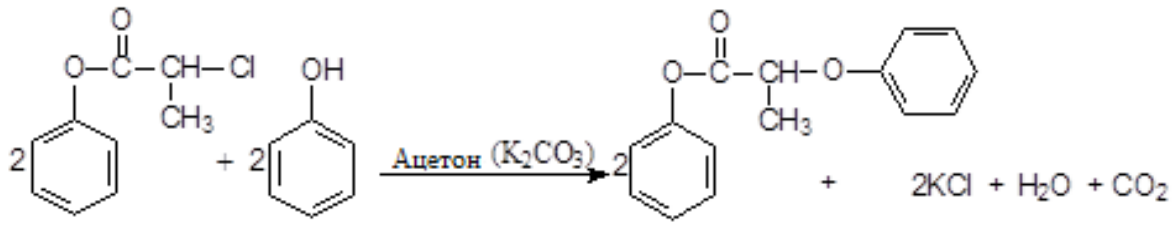

Рисунок 1. Реакция фенил-2-хлорпропионата с фенолом в присутствии K_2CO_3

Результаты и обсуждения

Для проведения реакции были использованы следующие реагенты в стехиометрическом соотношении 1:1:1

фенол — 4,7 г (0,05 моль),

карбонат калия (K_2CO_3) — 6,9 г (0,05 моль),

фенил-2-хлорпропионат — 9,2 г (0,05 моль).

Все компоненты были помещены в круглодонную двухгорлую колбу объёмом 100 мл, снабжённую обратным холодильником, механической мешалкой и термометром. В качестве растворителя использовали 30 мл абсолютного ацетона. Реакционную смесь нагревали при температуре 56 °C (температура кипения ацетона) в течение 12 часов под обратным холодильником. В процессе реакции наблюдалось образование белого осадка — хлорида калия (KCl).

По завершении реакции смесь охлаждали, осадок отделяли вакуумной фильтрацией, а маточный раствор упаривали при комнатной температуре для удаления ацетона. Полученный остаток промывали 5%-ным раствором натриевой щёлочи (NaOH) с целью удаления побочных примесей, после чего проводили экстракцию бензолом. Органическую фазу упаривали до суха, сначала при атмосферном давлении, затем в вакууме при 40–50 °C, до получения целевого продукта.

Основные характеристики синтезированного соединения:

Выход: 7,86 г, что составляет 65% от теоретического;

Физическое состояние: бесцветная жидкость;

Температура кипения: 200–210 °C при давлении 10 мм рт. ст.;

Значение Rf (тонкослойная хроматография): 0,55 в системе растворителей гексан:этилацетат:хлороформ (4:2:1).

Хромато-масс-спектрометрический анализ:

Анализ образца проводился на приборе Agilent 7890B/5977A GC-MS с электронной ионизацией (EI). Через 9 минут удерживания (retention time = 9.00 min) был зафиксирован молекулярный ион с отношением масс к заряду m/z = 242, что соответствует теоретической молекулярной массе фенил-2-феноксипропионата.

Примечание: m/z (mass-to-charge ratio) — отношение массы к заряду иона; пик m/z = 242 указывает на наличие молекулы целевого соединения без фрагментации.

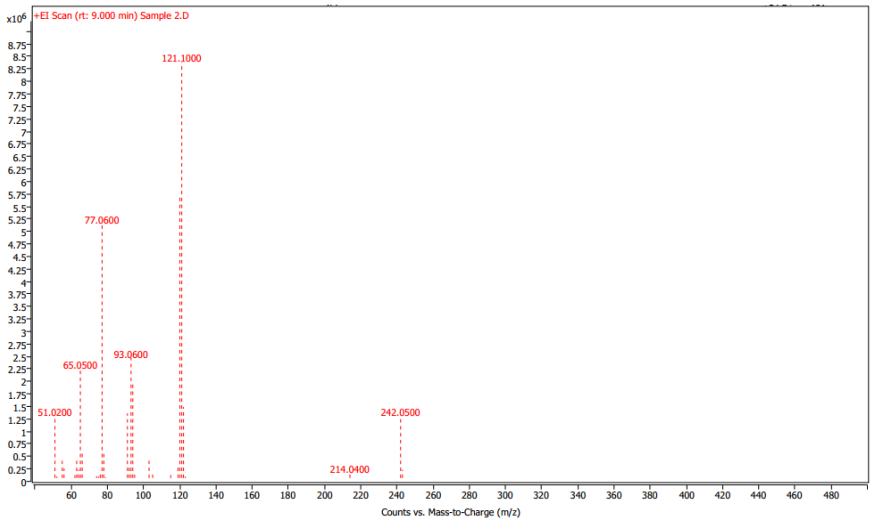

Рисунок 2. Схема образования фрагментных ионов фенил-2-феноксипропионата

Анализ масс-спектра фенил-2-феноксипропионата показал наличие характерных фрагментных ионов, что позволило установить возможный механизм диссоциации молекулы при ионизации.

При введении образца в ионизационную камеру масс-спектрометра и воздействии электронного пучка происходит элиминирование молекулы CO (карбонил-группы) из молекулы фенил-2-феноксипропионата, что приводит к образованию фрагмента с m/z = 214.

Дальнейшее расщепление данного фрагмента происходит по двум основным направлениям:

Первое направление диссоциации:

Из фрагмента m/z = 214 образуется феноксикатион с массой m/z = 93, путём отрыва боковой цепи.

Далее происходит элиминирование CO из феноксикатиона, что приводит к образованию пятичленного углеводородного катиона с массой m/z = 65.

Второе направление диссоциации:

Из фрагмента m/z = 214 отщепляется фенильный остаток с образованием катиона m/z = 121.

Этот ион подвергается дальнейшему фрагментированию с элиминированием ацетальдегида (CH_3CHO, m/z = 44), в результате чего образуется бензильный катион с массой m/z = 77.

Заключительная стадия включает отщепление молекулы ацетилена (C_2H_2, m/z = 26), что приводит к образованию стабильного фрагмента m/z = 51, соответствующего иону $[C_4H_3]^+$.

Все зарегистрированные фрагменты (m/z = 214, 121, 93, 77, 65, 51) согласуются с предложенной структурой фенил-2-феноксипропионата и подтверждают его достоверную идентификацию.

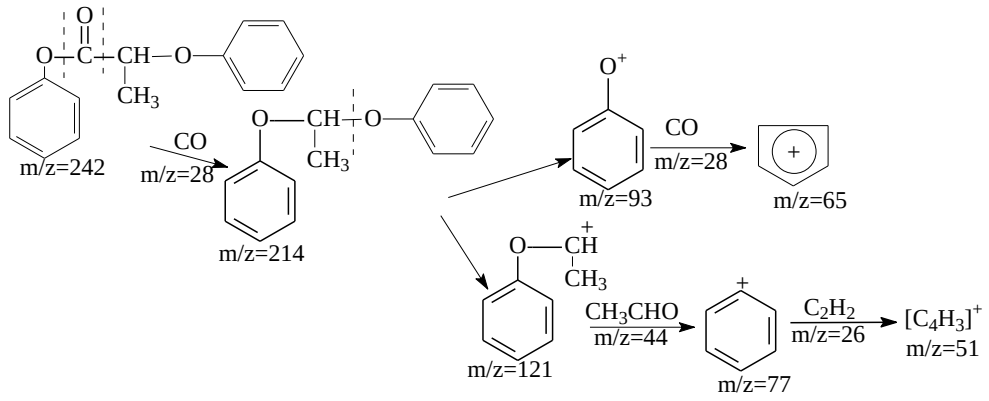

Рисунок 3. Схема механизма фрагментации фенил-2-феноксипропионата методом EI-MS.

Инфракрасный (ИК) спектр (KBr, $см^{-1}$):

«Основные сигналы, зарегистрированные в инфракрасных и ядерно-магнитных спектрах фенил-2-феноксипропионата, и их соответствие молекулярным структурным элементам».

Таблица 1.

"ИК- и ЯМР-спектральные данные фенил-2-феноксипропионата"

Метод	Значение	Описание
ИК-спектр	1760 $см^{-1}$	Валентное колебание карбонильной группы C=O (сложный эфир)
ИК-спектр	1598 $см^{-1}$	Колебания ароматического кольца C=C
ИК-спектр	1234, 1160, 1110, 1037 $см^{-1}$	Асимметричные и симметричные колебания эфирной связи C–O–C
ИК-спектр	2942, 2993 $см^{-1}$	Валентные колебания метильных групп $–CH_3$
ИК-спектр	3063 $см^{-1}$	Ароматические валентные колебания =CH
ИК-спектр	1375, 1490 $см^{-1}$	Деформационные колебания метильных групп (δ CH_3)
ИК-спектр	688, 748 $см^{-1}$	Деформационные колебания ароматического кольца (δ_arom), характерные для моно-замещённых бензольных колец
^{1}H ЯМР	1.53 ppm (d, J = 6.6 Гц)	Сигнал метильной группы $–CH_3$, спин-спин взаимодействие с метиновым протоном
^{1}H ЯМР	4.97 ppm (q, J = 6.5 Гц)	Сигнал метинового протона –CH–O, квартет за счёт взаимодействия с тремя протонами $–CH_3$
^{1}H ЯМР	6.86–6.90 ppm (m)	Протоны ароматического кольца (фенольный фрагмент)
^{1}H ЯМР	6.98–7.02 ppm (m)	Центральный протон ароматического кольца
^{1}H ЯМР	7.07–7.14 ppm (m)	Протоны ароматического кольца (фенильный эфир)
^{1}H ЯМР	7.36–7.41 ppm (m)	Протоны фенильного кольца в орто-положении
^{1}H ЯМР	7.64 ppm (tt, J = 7.4, 1.4 Гц)	Пара-положение ароматического кольца
^{13}C ЯМР	17.26 ppm	Атом углерода метильной группы $–CH_3$
^{13}C ЯМР	74.17 ppm	Метиновый углерод при –CH–O–
^{13}C ЯМР	115.76, 121.91, 122.38, 125.00 ppm	Ароматические углероды кольца
^{13}C ЯМР	129.32, 129.69 ppm	Углероды фенильного кольца (замещённые положения)
^{13}C ЯМР	151.35, 157.05 ppm	Углероды, связанные с кислородом в ароматической системе
^{13}C ЯМР	170.90 ppm	Углерод карбонильной группы –COO– (сложный эфир)

Спектральные данные подтверждают предполагаемую структуру фенил-2-феноксипропионата и согласуются с литературными значениями для аналогичных соединений.

Вещества, используемые в технологии синтеза фенил-2-феноксипропионата, используются в состоянии необходимой чистоты.

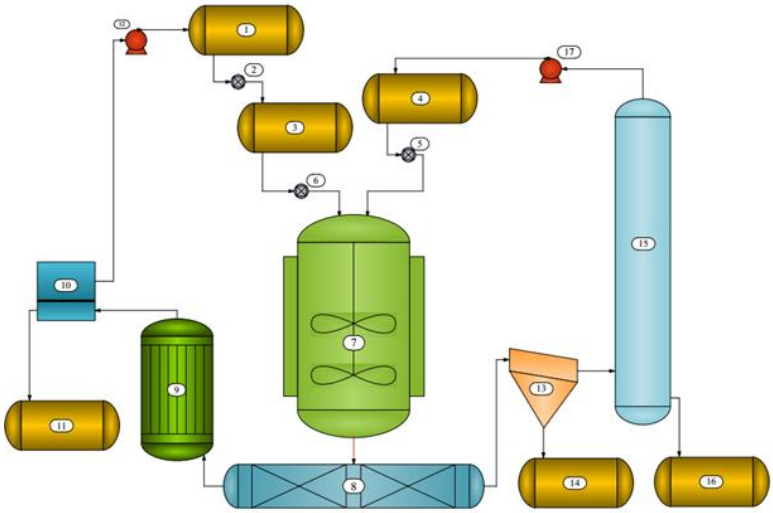

Рисунок 4. Технологическая схема синтеза фенил-2-феноксипропионата

Разработанная технологическая схема синтеза фенил-2-феноксипропионата представляет собой последовательный одностадийный процесс с возможностью частичной замкнутости материальных потоков.

Абсолютный ацетон (поз. 1) через дозатор (поз. 2) поступает в растворительный бак (поз. 3), где используется для растворения фенола. Полученный раствор фенола направляется через дозатор (поз. 6) в реакционный аппарат (поз. 7), оснащённый мешалкой и системой терморегулирования.

Параллельно измельчённый карбонат калия (K_2CO_3) (поз. 4) через дозатор (поз. 5) также подаётся в реактор (поз. 7). Далее в реактор вводят фенил-2-хлорпропионилхлорид. Реакция проводится при температуре кипения ацетона (~56 °C) в течение 12 часов, в результате чего образуются целевой продукт — фенил-2-феноксипропионат, а также побочные продукты: хлорид калия (KCl), вода (H_2O) и диоксид углерода (CO_2).

По завершении реакции содержимое реактора направляется в вакуумный испаритель (поз. 8), где осуществляется отделение летучих компонентов. Полученная парожидкостная смесь (ацетон + вода) направляется в теплообменник (поз. 9) для конденсации и далее поступает во флорентин (поз. 10) для разделения фаз. Отделённая вода (поз. 11) собирается в отдельный резервуар, где подвергается деионизации и повторно используется в системе.

Ацетон, отделённый во флорентине, с помощью насоса (поз. 12) возвращается в исходный резервуар (поз. 1) и рециклируется.

Жидкая фаза, оставшаяся в испарителе (поз. 8), содержащая продукт и неорганические остатки, поступает в центрифугу (поз. 13). Здесь твёрдый осадок хлорида калия отделяется и направляется в резервуар хранения побочного продукта (поз. 14), откуда может быть использован в качестве минерального удобрения.

Жидкая фаза, отделённая в центрифуге, поступает во второй вакуумный испаритель (поз. 15), где осуществляется удаление непрореагировавшего фенола. Возвращённый фенол направляется обратно в узел растворения (поз. 3–4), обеспечивая замкнутый цикл использования реагента.

Окончательно очищенный и сконцентрированный фенил-2-феноксипропионат собирается в резервуар готовой продукции (поз. 16), откуда может быть направлен на дальнейшую очистку, анализ или фасовку.

Примечание: разработанная схема обеспечивает эффективную утилизацию побочных продуктов и рециклирование растворителя и реагентов, что повышает экономическую, экологическую и энергетическую эффективность процесса.

Заключение

В результате проведённой научно-исследовательской работы впервые был разработан эффективный способ синтеза нового органического соединения— фенил-2-феноксипропионата. Синтез осуществлялся посредством реакции нуклеофильного замещения атома хлора в молекуле фенил-2-хлорпропионата фенолом в среде абсолютного ацетона.

Разработка данного метода имеет важное значение, поскольку в литературе ранее не описаны аналогичные реакции с участием фенил-2-хлорпропионата. Это подчёркивает научную новизну и практическую ценность выполненного исследования.

В ходе работы были определены основные физико-химические характеристики синтезированного соединения, включая агрегатное состояние, температуру кипения, значение Rf и другие параметры.

Структура фенил-2-феноксипропионата была достоверно подтверждена с использованием современных аналитических методов: инфракрасной спектроскопии (ИК), протонного и углеродного ядерного магнитного резонанса (^{1}H ЯМР и ^{13}C ЯМР), а также хромато-масс-спектрометрии. Это обеспечило надёжную идентификацию полученного вещества и подтвердило чистоту и правильность структуры целевого продукта.

Кроме того, в рамках исследования была разработана подробная технологическая схема синтеза, включающая стадии растворения реагентов, проведения реакции, отделения побочных продуктов, экстракции, рекуперации растворителей и выделения целевого вещества. Предложенный технологический процесс характеризуется высокой эффективностью, простотой масштабирования и возможностью частичной замкнутости производственного цикла.

Особое внимание уделено рациональному использованию побочных продуктов: образующиеся в процессе синтеза вода и хлорид калия эффективно утилизируются или используются по назначению — например, хлорид калия может быть применён в качестве минерального удобрения. Ацетон, использованный в качестве растворителя, а также непрореагировавший фенол после очистки возвращаются в реакцию, что повышает экономическую и экологическую эффективность технологии.

Таким образом, предложенная методика синтеза фенил-2-феноксипропионата может служить основой для дальнейших исследований в области органического синтеза и создания биологически активных веществ с потенциальным применением в фармацевтике, сельском хозяйстве и химической промышленности.

Список литературы:

1. Sadikova, S.B.; Abdushukurov, A.K.; Choriev, A.U.; Takhirov, Yu. Nucleophilic substitution reaction of dichloroacetyl hydroquinone with sodium salts of oxyacids. International Journal of Pharmaceutical Research. 2020, 12, 4. https://doi.org/10.31838/ijpr/2020.12.04.106
2. Хошимханова М. А. и др. Получение нитрата калия методом конверсии от брусита //Universum: технические науки. – 2025. – Т. 6. – №. 4 (133). – С. 41-46.
3. Sattorovich, R.J.; Uralivich, A.C.; Ravshan ugli, B.E. Synthesis of Hexamethylenetetramine Mono- and Di(P-Methoxyphenylacetochloride). Eng. Proc. 2024, 67, 53. https://doi.org/10.3390/engproc2024067053
4. Маматкулов Н. Н. Влияние соотношения реагентов и катализатора на выход реакции хлорацетилирования фенола и изомерных крезолов //Universum: химия и биология. – 2021. – №. 4 (82). – С. 77-80.
5. Шаталова Н. И., Хайруллина О. Д., Сайфутдинова М. Н. Органическая химия //Галогенпроизводные углеводородов. Спирты. Фенолы: учеб. пособие/Казань:«Печать-сервис XXI век. – 2023.
6. Конышева А. В. Синтез и превращения алкилированных 1-циано-2, 3-секотритерпеноидов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 1.4. 3 : дис. – б. и., 2023.
7. Пулатов Г. М. и др. Применение сульфида натрия во флотационных процессах для обогащения руд //Universum: технические науки. – 2025. – Т. 4. – №. 3 (132). – С. 57-60.
8. Чукичева И. Ю. Полифункциональные терпенофенолы: синтез, химические свойства, антиоксидантная, бактерицидная и фунгицидная активность.