

DOI 10.58351/2949-2041.2025.21.4.030

Гусейнова Тахира Миряхья кызы

кандидат химических наук, доцент
Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности

Абдуллаева Гюльнара Наиль кызы

кандидат философских наук по химии
Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности

НОВЫЙ, ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ И ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 3-ФЕНИЛПОПИНА-2

Аннотация. Одной из основных глобальных проблем, стоящих перед современным миром, является защита окружающей среды и преодоление последствий изменения климата. В Азербайджане, как и во всем мире, охране окружающей среды и ликвидации последствий изменения климата придается особое значение, и в этом направлении проводится большая работа. Сор29, считающийся одним из самых масштабных и престижных мероприятий в династии, является ярким примером этого в нашей стране. Открытие Краун-эфиров сыграло очень важную роль в решении одной из основных глобальных проблем, стоящих перед современным миром, - защиты окружающей среды и преодоления последствий изменения климата. В текущей работе, представленной в связи с этим, был разработан новый, экологически чистый и эффективный метод синтеза 3-фенилпопина-2. Так, в данной работе изучена реакция дегидрогалогенирования 1,1-дихлор-3-фенилпропана в присутствии катализаторов металлокомплекса, образованных катионами щелочных металлов Краун-эфиров в условиях межфазного катализа, представлен новый, эффективный и простой метод синтеза 3-фенилпопина-2. Использование Краун-эфиров в этом методе позволяет проводить процесс при очень низких температурах и в мягких условиях. Это, в свою очередь, предотвращает попадание различных отходов и токсичных продуктов, загрязняющих окружающую среду.

Установлено, что увеличение концентрации кон с 20 ммоль до 50 ммоль Он увеличивает выход 3-фенилпопина-2, но на более поздней стадии увеличение твердости приводит к изомеризации и дегазации 3 - фенилпопина-2 в исследовании. Также по мере увеличения твердости ДБ18К6 увеличивается выход 3-фенилпопина-2. Это показывает, что действительно процесс дегидрогалогенирования происходит в органической фазе, и перенос щелочи в органическую фазу является ключевым фактором в этом процессе.

Проведение в предложенном методе реакции дегидрогалогенирования 1,1-дихлор-3-фенилпропана в присутствии металлокомплексных катализаторов, образованных катионами щелочных металлов Краун-эфиров в условиях межфазного катализа, отличается от известного в литературе традиционного способа рядом преимуществ. В реакции используются дешевые, безвредные растворители. Реакция проводится при низкой температуре (100 - 1300С). В качестве основы используют кон, наиболее стойкие катализаторы – Краун - эфиры (ДБ 18К6). Возможно восстановление катализатора. В результате всего этого урожайность становится высокой (95-97%).

Ключевые слова: Краун эфир, межфазный катализ, 3-фенилпопин-2 ,1,1-дихлор-3-фенилпропан.

С помощью Краун-эфиров во всем мире были достигнуты большие успехи в области химии и созданы новые технологические процессы в различных областях. За очень небольшой промежуток времени были решены вопросы, которые ранее было невозможно реализовать с

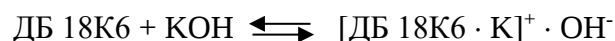


помощью металлокомплексных катализаторов, образованных катионами щелочных металлов Краун-эфиров. Результат научно-исследовательских работ последних лет показывает, что наиболее удобным и эффективным катализатором получения ацетиленовых и диеновых углеводородов являются Краун-эфиры. При получении этих соединений известными методами: проведение реакции при высокой температуре (250°С), использование дорогостоящих и вредных растворителей (диметилформамид, диметилсульфооксид, триэтиленгликоль, метиловый спирт, ацетонитрил и др.), как основное (из Амида натрия, Амида калия, гидридов щелочных металлов и др.), более чем в 10 раз превышающее количество оснований, что приводит к получению побочных продуктов (изомеров и смол). Все это говорит о том, что известные способы получения ацетиленовых и диеновых углеводородов непригодны для производства.

Для устранения указанных дефектов эти соединения получают в последние годы в условиях межфазного катализа. Однако в этих условиях в качестве катализаторов используются четырехвалентные амины, которые также являются непрерывными катализаторами, и восстановить их активность становится невозможно. Поэтому в нашем исследовании был предложен новый, эффективный и простой метод получения этих соединений с использованием комплексов, образованных Краун-эфирами с катионами щелочных металлов [1-6]. Реакция дегидрогалогенирования 1,1-дихлор-3-фенилпропана методом, известным в литературе, проводилась при высоких температурах (200-230°С) в триэтиленгликоле [7] и в присутствии четырех Аминов [8]. В этих методах использование дорогостоящего растворителя для проведения реакции при высоких температурах и непрерывных четырехатомных Аминов, активность которых не может быть восстановлена в качестве катализатора, снижает выход продукта (на 40-50%).

В настоящей представленной работе исследована реакция дегидрогалогенирования 1,1-дихлор-3-фенилпропана в присутствии катализаторов щелочного металлокомплекса в условиях межфазного катализа и разработан новый эффективный, экологически чистый метод синтеза ацетиленового углеводорода – 3-фенилпропина-2, имеющий большое промышленное значение. Реакция дегидрогалогенирования 1,1-дихлор-3-фенилпропана проводилась в двухфазной гетерогенной системе, состоящей из твердого порошкообразного кон, жидкого насыщенного 1,1-дихлор-3-фенилпропана и растворителя. В качестве межфазных катализаторов в реакции используются три класса комплексов: Краун-эфиры - дибензо-18-Краун-6 (ДБ18К6), 18-Краун-6 (18К6), пентаметил-15-Краун-5 (ПМ15К5), тетраметил-12-Краун-4 (ТМ12К4), их открытая цепь применялись гилимы с аналогами – диглим, триглим, тетраглим и четырехвалентные соли аммония – триэтилбензил-хлорид аммония. Кроме того, в реакции использовались КОН и различные растворители.

Изучено влияние реакций дегидрогалогенирования 1,1-дихлор-3-фенилпропана на содержание различных комплексообразователей и растворителей, а также Краун-эфиров и КОН. Установлено, что основным фактором, влияющим на ход процесса, является Краун-эфир. Так, Краун-эфир действует как носитель между фазами. Краун-эфир образует комплекс с КОН и переводит этот комплекс в органическую фазу, обеспечивая его растворение там.



В органической фазе комплекс диссоциирует, и получается Ион он -, обладающий высокой активностью. Этот ион взаимодействует с 1,1-дихлор-3-фенилпропаном и дегидрогалогенирует его до 3-фенилпропина-2.



В нашем исследовании были изучены закономерности реакции дегидрогалогенирования с 1,1-дихлор-3-фенилпропаном с целью изучения причины образования побочного продукта и увеличения выхода продукта. Изучено влияние на выход продукта различных комплексообразователей, щелочей, растворителей, а также концентраций ДБ18К6 и КОН. Установлено, что увеличение твердости кон с 25 ммоль до 50 ммоль увеличивает выход 3-фенилпопина-2 -, но на более поздней стадии увеличение твердости вызывает только изомеризацию и дегидратацию 3 - фенилпопина-2.

По мере увеличения твердости ДБ18К6 выход 3-фенилпопина-2 увеличивается. Это показывает, что действительно процесс дегидрогалогенирования происходит в органической фазе, и перенос щелочи в органическую фазу является ключевым фактором в этом процессе. Также было изучено влияние различных комплексообразователей на ход реакции и установлено, что из трех классов комплексообразователей, используемых в этой реакции, наиболее эффективными являются Краун-эфиры, за которыми следуют глимы.

Таблица 1

Влияние различных комплексообразователей на выход 3-фенилпопина-2
(1,1-дихлор-3-фенилпропан -10 ммоль, комплексообразователь-1ммоль,
КОН -40 ммоль, диоксан-15 мл)

Комплексообразователь	Время (мин.)	Коэффициент конверсии, %	Выход продукта, %
ДБ 18К6	15	100	95
18К6	20	100	92
ПМ15К5	25	97	85
ТМ12К4	30	95	82
Тетраглим	35	91	75
Триглим	35	80	60
Диглим	40	65	50
ТЕВАХ	60	12	30
без комплексообразователя	65	-	-

Оценки в таблице рассчитаны на основе показателей газожидкостной хроматографии.

Влияние различных растворителей на выход продукта изучено и представлено в таблице 2. Установлено, что максимальный выход происходит в диоксане при 1010с за небольшой промежуток времени.

Таблица 2

Влияние различных растворителей на выход 3 –фенилпопина-2
(1,1-дихлор-3-фенилпропан -10 ммоль, ДБ 18К6-1ммоль,
КОН -40 ммоль, растворитель-15 мл)

Растворитель	Время (мин.)	Коэффициент конверсии, %	Выход продукта, %
Толуол	45	98	90
Ксилол	45	95	92
1,4-диоксан	5	100	95
Диглим	10	100	78
n – бутанол	15	85	81
Этиленгликоль	20	90	85
Без растворителей	120	10	8

Оценки в таблице рассчитаны на основе показателей газожидкостной хроматографии.

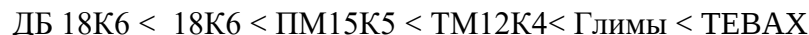
Установлено, что высокий выход (95%) 3-фенилпопина-2 происходит в диоксане при 1050с в соотношении 0,45: 0,005 моль КОН и ДБ 18К6.



Результаты

Так, был представлен новый, эффективный и простой метод синтеза 3-

Фенилпопина-2, для которого была изучена реакция дегидрогалогенирования 1,1-дихлор-3-фенилпропана в присутствии Краун-эфира в условиях межфазного катализа. Активность комплексообразователей, применяемых для исследуемой системы, снижается в следующем порядке:



А активность Краун-эфиров, в свою очередь, зависит от их способности образовывать комплексы с Кон и их стойкости. А это зависит от ряда факторов: Крауна - от размера эфирного кольца до размера катиона-чем ближе Эти размеры друг к другу, тем более устойчивым будет комплекс. От числа атомов - доноров-непрерывность комплекса число атомов-доноров увеличивается в избытке. От расположения атомов – доноров-чем больше атомов-доноров находится в одной плоскости, тем устойчивее комплекс. От симметрии и основности донорных атомов, а также от заряда и сольватации катиона.

Использование Краун-эфиров в этом методе позволяет проводить процесс при очень низких температурах и в мягких условиях. Это, в свою очередь, предотвращает попадание различных отходов и токсичных продуктов. Предложенный способ отличается от известного в литературе традиционного рядом преимуществ. Так, в реакции используются дешевые, безвредные растворители ароматические и алкилароматические (ксилол, толуол), простые эфиры (диоксан), реакция проводится при низких температурах (100-130⁰С). В качестве основы используют NaOH и KOH, наиболее стойкие катализаторы – Краун - эфиры. Возможно восстановление катализатора. В результате всего этого урожайность высокая (96-98%).

Список литературы:

1. Гусейнова Т.М. Исследованные закономерности дегидрогалогенирования п-бис-1,2-дигалогенэтилбензола в условиях межфазного катализа. XI Всероссийская научно-техническая конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» Москва. 2016 стр.211.
2. Гусейнова Т.М., Abdullayeva G.N. Разработка нового экологически чистого способа получения диеновых соединений в условиях межфазного катализа. «Universum: технические науки», ISSN: 2311-5122, DOI: 10.32743/Uni Tech.2022.99.6-4, июнь 2022, Вып.6(99), часть 4, стр.58-61
3. Guseynova T.M. A new ecological and rasional method in azobenzole synthesis. III-İnternational anatolian congress on multidisciplinary scientific research. Kayseri,Türkiye. december 28, 2022
4. Guseynova T.M. The oxydation- reaction of N-heptanol in two-phase heterogeneonens system. İnternational conference modern Problems of Theoretical & amp; Experimantal Chemistry, BDU, 29-30 september,2022, p.54
5. Guseynova T.M. A new ecological and effective method for the the synthesis of 2,3-dimethylbutadiene. Umteb International Scientific Research Congress-XIII held on June 29-30, 2023 p.461 / Paris, France
6. Guseynova T.M. G.İ Amanullayeva. Oxidation of chlorheptan with the participation of crown ethers. Proceedings book International BritishCongress on Interdisciplinary Scientific Research & Practices June 27-29, 2024, p.145-149. London, UK
- 7.Общий практикум по органической химии . Пер. с нем. Под. рук. А.Н.Коста . М.Мир, с. 223, 1965.
8. Dehmlow E.V., M.Lissel. Darstellung von Alkinen aus Alkylhalogeniden nut testem kalium-tert-butulat and kronenether. Liebigs annalen der chemic. №1. p. 1-13. 1980.

