

УДК 542.995+546.133

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ХЛОРГИДРИНИРОВАНИЕ ХЛОРОЛЕФИНОВ
АЛЛИЛЬНОГО ТИПА****К.А. Бакирова, Н.Д. Ашурова, М.М. Мурадов, Д.А. Ашуров***Сумгаитский государственный университет, Азербайджан**Az 5008 Сумгаит, 43 квартал; e-mail: mailoglu@mail.ru*

Изучена реакция низкотемпературного окислительного хлоргидрирования хлористого аллила, 2,3-дихлорпропена-1 и 1,3-дихлорбутена-2 с применением соляной кислоты и пероксида водорода. Показана возможность получения дихлоргидрина глицерина, 1,3-дихлорацетона и 1,2-дихлорбутанона с выходами 70-75% от теоретического и селективность 85-92%.

Ключевые слова: аллил хлористый, дихлоргидрин глицерин, 2,3-дихлорпропен-1, 1,3-дихлорацетон, 1,3-дихлорбутен-2, 1,2-дихлорбутанон, хлоргидрирование, пероксид водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в производстве эпихлоргидрина на стадии получения дихлоргидрина глицерина, образуется эквимолярное количество хлористого водорода [1]. Помимо этого, при производстве одной тонны эпихлоргидрина образуется 0.5 тонны хлорорганических продуктов в качестве отходов [2]. Проблема утилизации отходов остро стоит на предприятиях. Однако, несмотря на некоторые рекомендации [3-6], эти отходы практически не утилизируются.

В связи с вышеизложенным, исследована реакция окислительного хлоргидрирования хлорсодержащих

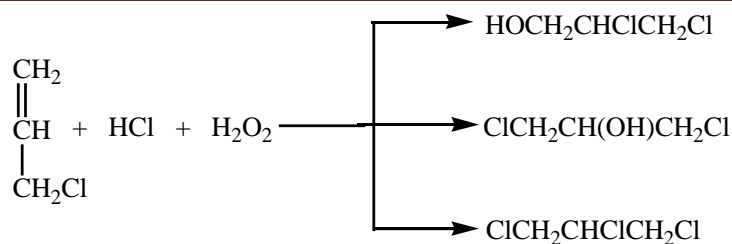
олефинов аллильного типа с применением соляной кислоты и пероксида водорода. Сущность данного метода заключается в генерации хлора из соляной кислоты с помощью окислителя и взаимодействии его с олефином в момент образования.

С целью изучения влияния атома хлора на реакционную способность и на направление реакции хлоргидрирования исследовано поведение хлорсодержащих олефинов, где атомы хлора как в α -, так и в β -положении у двойной связи. Для этого в сопоставимых условиях рассматривали хлоргидрирование хлористого аллила, 2,3-дихлорпропена-1 и 2,4-дихлорбутена-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения реакции использовали трехгорлую колбу с механической мешалкой и наружной рубашкой для термостатирования. Раствор пероксида водорода подавали в смесь соляной кислоты и хлорсодержащего олефина при температуре 45-50°C. Молярное соотношение реагирующих компонентов $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{хлоролефин} = 2.0 : 1 : 1$. По окончании реакции раствор анализировали на содержание дихлоргидрина глицерина (в случае хлористого аллила). Кроме того, продукты реакции идентифицировали хроматографическим методом.

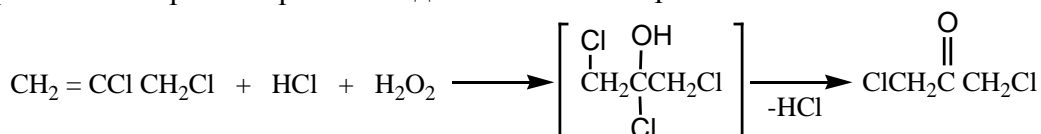
Установлено, что окислительное хлоргидрирование хлористого аллила перексольным методом приводит к получению 1,3-дихлорпропанола-2, 2,3-дихлорпропанола-1 и 1,2,3-трихлорпропана. Если представить, что хлоргидрирование хлористого аллила протекает с генерированным из соляной кислоты хлором через стадию образования хлорониевого комплекса, то легко можно объяснить схему образования изомеров дихлоргидрина глицерина и 1,2,3-трихлорпропана.



Выход дихлоргидрина глицерина при концентрации соляной кислоты 5-6% и температуре реакции 45-50°C достигает 75% от теоретического и с селективностью 90-92%.

С целью выяснения влияния атома хлора от месторасположения в молекуле интересно было рассмотреть поведения α-

хлорзамещенных олефинов в реакциях окислительного хлоргидринирования. Для этого исследовали реакцию с 2,3-дихлорпропеном-2. Установлено, что при хлоргидринировании 2,3-дихлорпропена-1 вместо ожидаемого хлоргидрина получается симметричный 1,3-дихлорацетон.

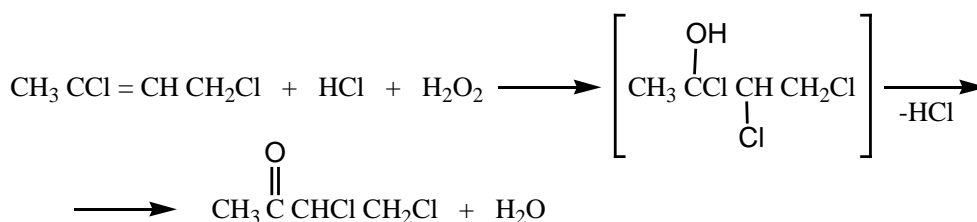


Т.кип. 63-65°C/15 мм рт. ст., n_D^{20} -1.4850, d_4^{20} -1.4345. Следовательно, протекает аналогичная реакция хлоргидринирования, где присоединение атома хлора и гидроксильной группы происходит по правилу Марковникова. Однако полученный хлоргидрин из-за неустойчивости легко элиминирует хлористый водород с образованием симметричного дихлорацетона. Выход соединения составляет 70-75%

от теории. В ИК-спектре полученного вещества имеется интенсивная полоса поглощения 1738 cm^{-1} , характерная для карбонильной группы.

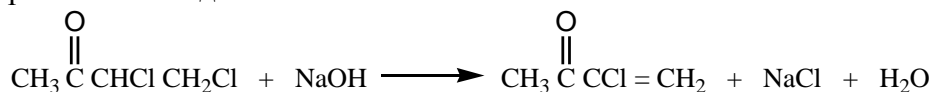
В случае окислительного хлоргидринирования 1,3-дихлорбутена-2 образуется также кетон, а именно 1,2-дихлорбутанон-3.

Для образования указанного вещества предполагается следующая схема:



Т.кип. 60-65°C/12 мм рт. ст., n_D^{20} -1.4826, d_4^{20} -1.3292. Строение полученного вещества доказано элементарным анализом и спектроскопически. В ИК-спектре продукта имеется интенсивная полоса 1725 cm^{-1} , характерная для кето-группы.

Характерным доказательством



Т.кип. 97-98 °C, n_D^{20} -1.4826, d_4^{20} -1.1792. Выход хлорвинилметилкетона составлял 85% от теории.

строения предлагаемого дихлоркетона может служить реакция дихлоргидринирования. При нагревании продукта с NaOH в присутствии гидрохинона отогнанное в виде азеотропа вещество представляло собой 2-хлорбутен-1-он-3, легко полимеризующийся при хранении:

Таким образом, данные по окислительному хлоридированию хлорсодержащих олефинов пероксольным методом позволяют предположить, что реакция протекает по тримолекулярной схеме между олефином, генерированным из соляной кислоты хлором и водой. При этом электрофильная атака молекулярного хлора происходит, преимущественно, со стороны более гидrogenизированного атома углерода, т.е. присоединение атома хлора и гидроксильной группы к кратной углерод-углеродной связи в хлоролефинах происходит, в основном, по правилу Марковникова.

При окислительном хлоридировании хлористого аллила, 2,3-дихлорпропена-1 и 1,3-дихлорбутена-2 на выход целевых продуктов значительно влияют условия реакции. В соответствии с

полученными результатами наиболее удовлетворительные выходы дихлоридина глицерина, 1,3-дихлорацетона и 1,2-дихлорбутанона-3 наблюдаются при относительно низких концентрациях соляной кислоты (3-8%) и температуре реакции (40-50°C). При более повышенных концентрациях хлор-ионов происходит значительное снижение выходов основных продуктов, что связано с образованием соединений глубокого хлорирования. Так, в случаях α -хлоролефинов на хроматограмме полученной смеси увеличивается число пиков неидентифицированных примесей, а в случае хлористого аллила увеличивается выход 1,2,3-трихлорпропана. В разработанном режиме выходы хлоридина и хлоркетона достигают 70-75%, что может служить эффективным методом для получения указанных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Муганлинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М. Химия и технология галогенорганических соединений. М.: Химия, 1991, 178 с.
2. Силянская Я.Н., Томин В.П., Катульский Ю.Н., Карчевин Н.А. Анализ работы хлороорганических производств ОАО «УСОЛЬЕХИМПРОМ». // В сб.: Наука, технология, образование. Ангарск, 2000, ч.2, с. 89-97.
3. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А. Перспективы развития методов переработки галогенорганических отходов. Закономерности каталитического гидрогенолиза галогенсодержащих отходов. // Успехи химии. 1996, т. 65, вып.7, с. 667-675.
4. Воронков М.Г., Карчевин Н.А., Русавская Н.В., Силянская Я.Н. и др. Переработка отходов производства эпихлоридина в сероорганические продукты и материалы // Химия в интересах устойчивого развития. 2001, № 4, т. 9, с. 541-546.
5. Гоготов А.Ф., Котровская Н.А., Киселев В.П. и др. Способ утилизации хлороорганических отходов химических производств для получения модифицирующей добавки для битума. Патент РФ, № 2376275, опублик. 2009.
6. Гордон Е.П., Коротченко А.В., Митрохин А.М., Поддубный И.С. Способ очистки отходов хлороорганических производств от продуктов осмоления. Патент РФ, № 2313513, опублик. 2007.

REFERENCES

1. Mugaunlinskij F.F., Treger Ju.A., Ljushin M.M. *Himiya i tehnologija galogenorganicheskih soedinenij* [Chemistry and technology of halogen-organic compounds]. Moscow : Himiya Publ., 1991, 178 p.
2. Silinskaja Ja.N., Tomin V.P., Katul'skij Ju.N., Karchevin N.A. Analysis of the work of chloroorganic production of JSC «USOLEHIMPROM». Collected papers.: Science, technology, education. Angarsk, 2000, part 2, pp. 89-97. (In Russian).

3. Zaveskin L.N., Aver'janov V.A., Treger Ju.A. Prospects of halogeneorganic waste utilization methods. Regularities of catalytic hydrogenolysis of halogene-containing waste. *Uspehi himii - Russian Chem.Rev.* 1996, vol. 65, no. 7, pp. 667-675.
4. Voronkov M.G., Karchev N.A., Russavskaja N.V., Silinskaja Ja.N. *и др.* Epichlorine hydrin waste utilization into sulphide organic products and materials. *Himija v interesah ustojchivogo razvitija - Chemistry for Sustainable Development.* 2001, no. 4, vol. 9, pp. 541-546. (In Russian).
5. Gogotov A.F., Kotrovskaja N.A., Kiselev V.P. *и др.* *Sposob utilizacii hlororganicheskikh othodov himicheskikh proizvodstv dlja polucheniya modifizirujushhej dobavki dlja bituma* [Methods of chlorine organic waste utilization of chemical production for preparation of bitumen modifying additive. Patent RF, no. 2376275, 2009. (In Russian).
6. Gordon E.P., Korotchenko A.V., Mitrohin A.M., Poddubnyj I.S. *Sposob ochistki othodov hlororganicheskikh proizvodstv ot produktov osmoleniya* [Methods of treatment of chlorineorganic production waste from resinification products]. Patent RF, no. 2313513, 2007. (In Russian).

OXIDATIVE HYDROGENATION OF ALLIL TYPE CHLOROOLEFINS

K.A. Bakirova, N.D. Ashurova, M.M. Muradov, D.A. Ashurov

*Sumgait State University, Azerbaijan
43 quarter, AZ 5008 Sumgait, Azerbaijan; e-mail: mailoglu@mail.ru*

The reaction of low-temperature oxidative hydrogenation of allyl chloride, 2,3-dichlorpropen-1, and 1,3-dichlorbuten-2 with the use of hydrochloric acid and hydrogen peroxide has been studied. It became possible to produce dichloride glycerine, 1,3-dichloraseton and 1,2-dichlorbutanon with 70-75% theoretical and 90-92% selective yields.

Keywords: *allyl chloride, dichloride glycerine, 2,3-dichlorpropen-1, and 1,3-dichlorbuten-2, 1,3-dichloraseton, 1,3-dichlorbuten, 1,2-dichlorbutanon, chlorine hydrogenation, hydrogen-peroxide.*

OKSIDLƏŞDİRİCİ ALLİL TIPLİ XLOROLEFİNLƏRİN XLORHİDRİNLƏŞDİRİLMƏSİ

K.Ə. Bakirova, N.D. Aşurova, M.M. Muradov, D.Ə. Aşurov

*Sumqayıt Dövlət Universiteti
AZ 5008 Sumgait, məhəllə 43; e-mail: mailoglu@mail.ru*

Oksidləşdirici iştirakında allil tipli xlorolefinlərin, o cümlədən, allil xloridin, 2,3-dixlorpropen-1 və 1,3-dixlorbuten-2-nin xlorid turşusunda xlorhidrinləşmə reaksiyası aparılmışdır. Nəticədə dixlorhidrin qliserin, 1,3-dixloraseton və 1,2-dixlorbutanon alınmışdır. Nəzəri çıxım 70-75%, selektivlik 90-92% təşkil edir.

Açar sözlər: *allil xlorid, dixlorhidrin qliserin, 2,3-dixlorpropen-1, 1,3-dixlorbuten-2, 1,3-dixloraseton, 1,2-dixlorbutanon, xlorhidrinləşmə, hydrogen-peroksid.*

Поступила в редакцию 06.09.2017.