



УКРАЇНА

(19) UA (11) 30758 (13) U
(51) МПК
C07C 43/20 (2007.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ 4-БРОМФЕНОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) u200712555

(22) 12.11.2007

(24) 11.03.2008

(72) ЛЯШЕНКО ЄВГЕН ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA

(73) ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ, UA

(56)

(57) 1. Спосіб очищення 4-бромфеноксиоцтової
кислоти від домішок незаміщеної феноксиоцтової
кислоти, що полягає в її промиванні водою

безпосередньо після одержання і наступної
перекристалізації з полярного органічного
розчинника, який відрізняється тим, що перед
перекристалізацією з полярного органічного
розчинника використовується двоступінчасте
промивання - спочатку водою, а потім неполярним
органічним розчинником типу гексану або гептану.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що
промивання неполярним органічним розчинником
виконується при температурі 60...90 °C.

Корисна модель відноситься до органічної хімії
і може бути використана при очищенні 4-
бромфеноксиоцтової кислоти, яка
використовується в якості рослинного фітогормону
в сільському господарстві.

Відомий спосіб очистки 4-бромфеноксиоцтової
кислоти, який полягає у відділенні осаду цільової
речовини після її одержання прямим бромованням
феноксиоцтової кислоти у крижаній оцтовій кислоті
і наступної перекристалізації з етилового спирту
[1].

Спосіб дозволяє легко одержати цільовий
продукт без суттєвих домішок непрореагувавши
вихідної феноксиоцтової кислоти, яка у своїй
більшості залишається в маточному
розчиннику (концентрована оцтова кислота) ще
при синтезі.

Недоліками цього методу очистки є
малоефективне використання полярного
органічного розчинника типу етанолу, тому що
головним забруднювачем у продукті, отриманому
даним способом бромовання, є
полібромфеноксиоцтові кислоти, які мають
приблизно однакову розчинність з цільовою
речовиною і виділяються в осад разом з нею.

Відомий спосіб очищення 4-
бромфеноксиоцтової кислоти від домішок
незаміщеної феноксиоцтової кислоти, що полягає
в її промивці водою безпосередньо після
одержання і наступної перекристалізації з
полярного органічного розчинника (етанолу або
ацетонітрилу) [2]. Сиру 4-бромфенокси-оцтову
кислоту промивають водою для видалення

залишків оцтової кислоти і водорозчинних солей,
після чого перекристалізовують.

Цей спосіб практично повторює попередній за
винятком того, що головним забруднювачем в
даному випадку є непрореагувала
феноксиоцтова кислота, яка випадає з розведеної
оцтової кислоти разом з цільовим продуктом.
Домішки полібромованих феноксиоцтових кислот у
цьому разі доволі незначні, але цей факт
пояснюється більшій ефективністю іншого
(пероксидного) способу синтезу, а не очищення.

Недоліками зазначеного способу очищення є
використання саме полярних органічних
розчинників типу етанолу, тому що вони
малоефективно поділяють бромовану і
незаміщену феноксиоцтові кислоти. Тому кінцевий
продукт завжди містить значну домішку
непрореагувавши феноксиоцтової кислоти. З
іншого боку, неполярні розчинники не можуть
використовуватися для перекристалізації, тому що
вони погано розчиняють саму 4-бром-
феноксиоцтову кислоту.

Підвищення ступеню очищення 4-
бромфеноксиоцтової кислоти від незаміщеної
феноксиоцтової кислоти.

Зазначена задача досягається тим, що перед
перекристалізацією з полярного органічного
розчинника використовується двоступінчаста
промивка спочатку водою, а потім гарячим
неполярним органічним розчинником типу гексану
або гептану.

Порівняно з прототипом спосіб, що
заявляється, відрізняється тим, що перед власне

(13) U

(11) 30758

(19) UA

перекристалізацією введене промивання гарячим неполярним органічним розчинником, що у цих умовах добре розчиняє і видаляє із собою незаміщену феноксиоцтову кислоту. Використовувати такий розчинник для самої перекристалізації не можна, тому що цільова 4-бромфеноксиоцтова кислота практично в ньому не розчиняється.

Таким чином, запропонований спосіб забезпечує очищення 4-бром-феноксиоцтової кислоти як від вихідної феноксиоцтової, так і деякою мірою від полібромованих феноксиоцтових кислот (особливо за умови, що бромовання виконувалося пероксидним методом).

Для оптимізації заявляемого способу проведена порівняльна характеристика різних режимів очищення 4-бромфеноксиоцтової кислоти.

Режими відрізняються використанням розчинником для видалення непрореагуваної феноксиоцтової кислоти й температурою, при якій здійснюється промивання. Безумовно, що чим вона вище, тим краще розчиняється домішка. Однак температура в експерименті не може перевищувати температури кипіння розчинника (68°C для гексану й 98°C для гептану). Більше висококиплячі розчинники (октан, нонан і т.д.) використовувати недоцільно, тому що їх самих потім важко видалити із суміші після промивання. Тому автор зупинився тільки на двох зазначених (гексані й гептані).

У режимах 1, 2 був використаний гексан, у режимах 3, 4 - гептан при різних температурах, у режимі 5 (за прототипом) додаткове промивання неполярним розчинником не проводилося.

Висновок про ступінь очищення ми робили за присутністю (або відсутністю) забарвлених домішок (третій рядок таблиці), температурою плавлення суміші (передостанній рядок) і розміром плями вихідної феноксиоцтової кислоти на хроматограмі (останній рядок).

Загальний спосіб очищення 4-бромфеноксиоцтової кислоти здійснюється так:

Осад неочищеної 4-бромфеноксиоцтової кислоти безпосередньо після її одержання [2] відфільтровують при кімнатній температурі, промивають невеликою кількістю розведеної оцтової кислоти, потім водою й добре віджимають на вакуум-фільтрі. Цей зразок описаний у колонці 5 таблиці 1. Він служив вихідною сумішшю для другої стадії промивання неполярним органічним розчинником.

Друге промивання.

Сиру 4-бромфеноксиоцтову кислоту масою 10...15г суспендують в 100мл обраного розчинника (гексан або гептан) при заданій температурі, суміш виливають на вакуум-фільтр, добре віджимають від рідини. Віджату масу відразу ж промивають ще такою ж порцією органічного розчинника.

Отриманий осад висушують на повітрі (його характеристики наведені в колонках 1..4 таблиці 1) і звичайним способом перекристалізують з 50% етанолу.

Зразки, перекристалізовані з етанолу, мали однаковий колір (практично безбарвні) і

температуру плавлення (близько 159°C). Ті, які отримані по режимах 1 і 5, відрізнялися від інших тільки незначною домішкою вихідної феноксиоцтової кислоти на хроматограмах.

Результати дослідження різних умов очищення 4-бромфеноксиоцтової кислоти промивкою гарячим неполярним розчинником

Режим	1	2	3
Розчинник для 2 стадії промивки	Гексан, 20°C	Гексан, 60°C	Гептан, 60°C
Колір суміші після промивки неполярним розчинником	тускло-жовтий	Світліше, ніж за режимом 1	Світліше, ніж за режимом 1
Температура плавлення суміші після промивки	155-156°C	156-157°C	156-157°C
Присутність вихідної феноксиоцтової кислоти у суміші	Присутня	несуттєва	несуттєва

Як свідчать дані таблиці 1, результати застосування гексану й гептану при підвищених температурах практично не відрізняються.

В разі зменшення температури неполярного органічного розчинника (режим 1) колір реакційної суміші залишається сірувато-жовтим, а температура її плавлення занадто низька. Це свідчить про недостатнє очищення від домішок.

Суттєве збільшення температури вище 60°C для гексану і 90°C для гептану неможливе через їх фізичні властивості. До того ж вже при температурі 60°C (режими 2,3) вже практично досягнута можлива повнота відмивки домішок у даних умовах. Тому найбільш доцільно використовувати промивку при температурі від 60 до 90°C (режими 2..4).

У режимі 5 (за прототипом) подані дані про результати очищення 4-бромфеноксиоцтової кислоти без промивки неполярним органічним розчинником. Вони свідчать, що якість очистки в даному випадку значно поступається запропонованому методу.

Порівняно з прототипом пропонуємий спосіб має перевагу у тому, що без суттєвих матеріальних і трудових затрат знижує вміст низькомолекулярних домішок (головним чином незаміщеної феноксиоцтової кислоти) у цільовому продукті.

Економічний ефект від застосування пропонуємого способу полягає у наступному:

У порівнянні із прототипом додатково вводиться стадія промивання гарячим неполярним органічним розчинником, тому загальні економічні витрати трохи зростають навіть незважаючи на можливість регенерації цього розчинника. Однак потрібно взяти до уваги наступне:

Ефективність використання регуляторів росту сільськогосподарських культур прямо пов'язана з їхньою чистотою. Більше того, при недостатній чистоті препарату проявляється його негативна дія на біологічні процеси в рослині (пожовтіння й опадання листів, зміна форми плода, зниження зав'язі й т.д.). Тому невелике подорожчання

процесу одержання дійсно чистого препарату окупиться значно більшою його ефективністю при використанні. А для деяких областей використання, не потребуючих особливої чистоти, можливо, вдасться відмовитися навіть від перекристалізації з полярного розчинника типу етанолу, що значно знизить вартість усього процесу.

Джерела інформації:

1. Спосіб бромовання феноксиоцтової кислоти. Деклараційний патент України №15816 на корисну модель. - Бюл. №7.- 2006.

2. Спосіб бромовання феноксиоцтової кислоти. Деклараційний патент України №23073 на корисну модель. - Бюл. №6.- 2007.