

## ТЕОРИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИАНУРХЛОРИДА

**З. Д. Абдурахмонова**

Ташкентский химико-технологический институт

*Научный руководитель: проф. Х. С. Бекназаров*

### АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается хлорангидрид циануровая кислота, ее реакция и воздействие: благодаря высокой реакционной способности хлорангидриды широко применяются в органическом синтезе в качестве ацилирующего агента для введения в синтезируемую молекулу остатка карбоновой кислоты (ацильная группа), а также заменители атомы хлора в цианурхлориде на различные функциональные группах при воздействии нуклеофилов.

**Ключевые слова:** методы, хлорангидрид, цианурхлорид, кислота, реакция.

## THEORY OF OBTAINING CYANURCHLORIDE

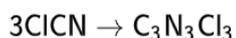
### ABSTRACT

The article examines the cyanuric acid chloride, its reaction and effect: due to the high reactivity, acid chlorides are widely used in organic synthesis as an acylating agent for the introduction of a carboxylic acid residue (acyl group) into the synthesized molecule, as well as substitutes for chlorine atoms in cyanuric chloride on various functional groups when exposed to nucleophiles.

**Keywords:** methods, acid chloride, cyanuric chloride, acid, reaction.

**Цианурхлорид** — хлорангидрид циануровой кислоты, 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин. Бесцветные кристаллы с резким запахом. Цианурхлорид хорошо растворим в ацетоне, хлороформе и др. органических растворителях, плохо растворим и постепенно гидролизуется в воде, образуя циануровую кислоту.

**Синтез.** Основным промышленным методом получения цианурхлорида является каталитическая тримеризация хлорциана:



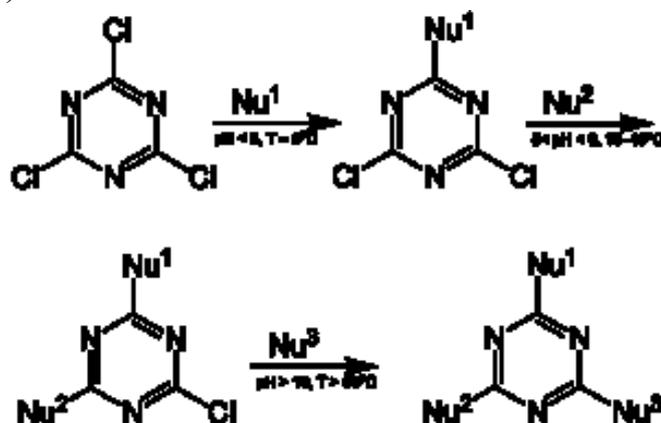
Реакция проводится либо в газовой фазе при температуре 350—450 °С в присутствии активированного угля, либо в жидкой фазе в присутствии соляной кислоты или хлорида железа (III) при 300 °С, 4 МПа (40 кгс/см<sup>2</sup>).

### Биологические свойства

Оказывает токсическое действие при проглатывании и вдыхании, раздражает глаза и кожу [1].

### Химические свойства

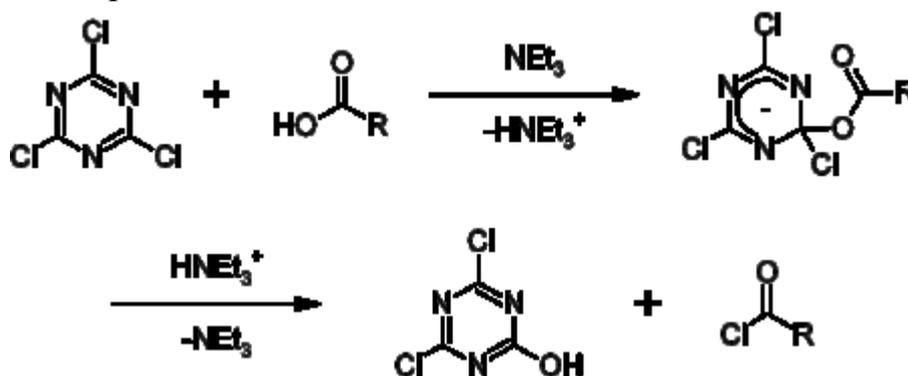
Атомы хлора в цианурхлориде можно заместить на различные функциональные группы при воздействии нуклеофилов, например на RO — (действием спиртов, фенолов), RNH — (действием первичных аминов) или NH<sub>2</sub> — (действием аммиака).



### Применение

Цианурхлорид применяют главным образом в производстве гербицидов триазинового ряда, оптических отбеливателей, активных триазиновых красителей и т. п.

В препаративной органической химии цианурхлорид используется в синтезе хлорангидридов из карбоновых кислот<sup>[1]</sup>:



Хлорангидрид карбоновой кислоты (ацилхлорид) — производное карбоновой кислоты, в которой гидроксильная группа -OH в карбоксовой группе -COOH заменена на атом хлора. Общая формула R-COCl. Первый представитель с R=H (хлористый формил) не существует, хотя смесь CO и HCl в реакции Гаттермана — Коха ведёт себя подобно хлорангидриду муравьиной кислоты.

### Номенклатура

Названия хлорангидридов производятся от названий соответствующих кислотных остатков (ацилов) путём добавления к ним слова хлористый в начале или слова хлорид в конце.

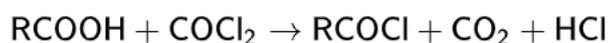
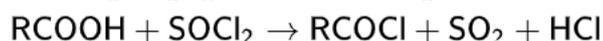
### Физические свойства

Хлорангидриды по большей части жидкости, кипят при значительно более низких температурах чем соответствующая кислота из-за отсутствия

межмолекулярных водородных связей. Например, уксусная кислота кипит при 118 С, в то время как ацетилхлорид при 51С. ВИК-спектрах хлорангидридов содержится, как и у других карбонильных соединений, интенсивная полоса поглощения при 1800 см<sup>-1</sup>.

### Получение

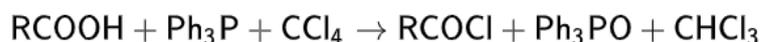
Получают хлорангидриды чаще всего взаимодействием безводной карбоновой кислоты с тионилхлоридом (SOCl<sub>2</sub>)<sup>[1]</sup>, трёххлористым фосфором (PCl<sub>3</sub>)<sup>[2]</sup> или пятихлористым фосфором (PCl<sub>5</sub>)<sup>[3]</sup>, фосгеном (COCl<sub>2</sub>)<sup>[4]</sup>.



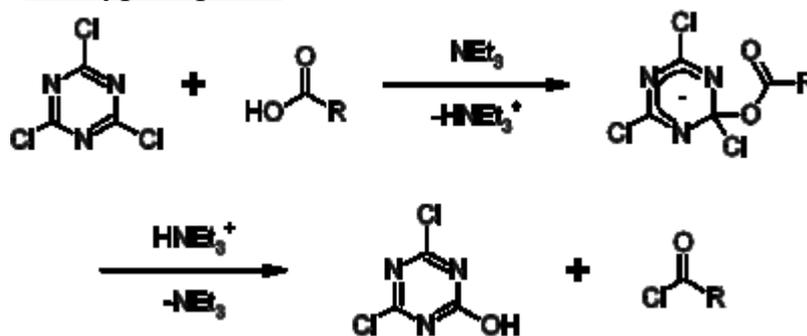
Ещё один метод мягкого получения хлорангидридов основан на использовании оксалилхлорида



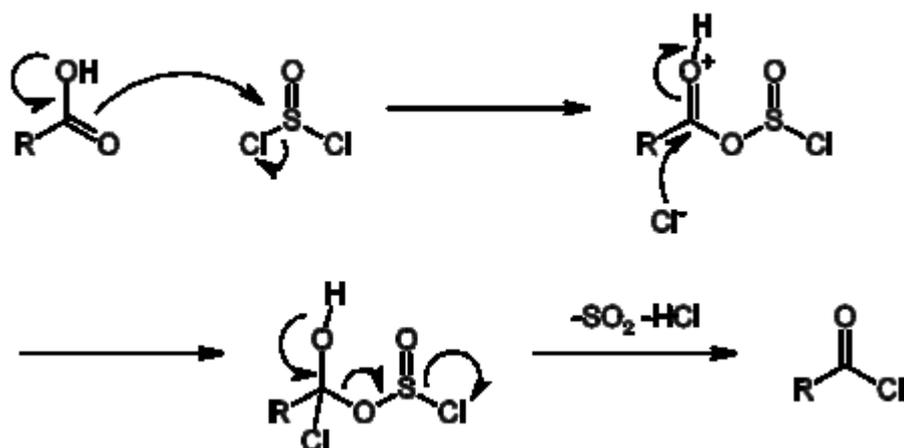
Есть методы получения хлорангидридов без выделения хлороводорода, например, реакция Аппеля.



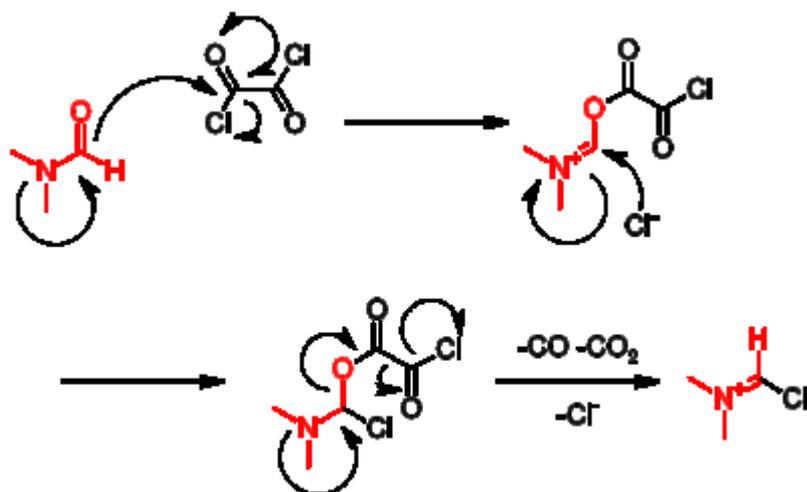
или используя цианурхлорид<sup>[5]</sup>



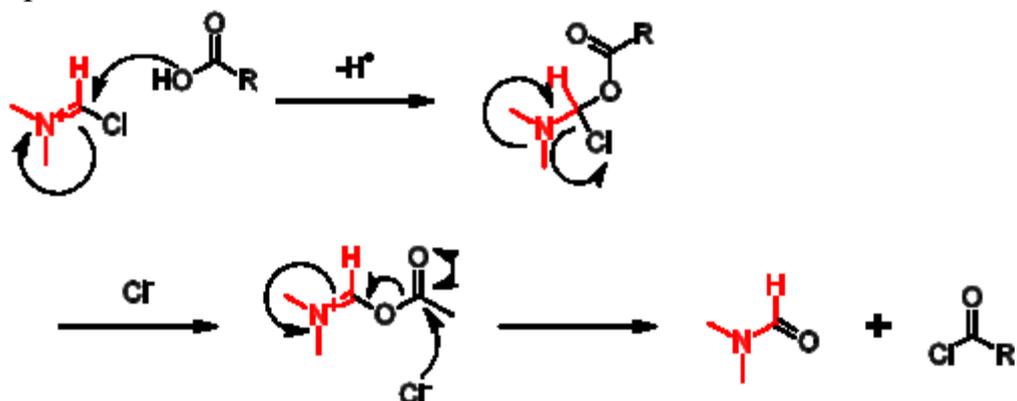
В реакции с тионилхлоридом образуются газообразная двуокись серы и хлороводород, которые легко удаляются из реакционного сосуда, способствуя прохождению реакции. Избыток тионилхлорида (т.кип. 79 °С) легко удаляется на ротормном испарителе. Механизм реакции для тионилхлорида и пятихлористого фосфора похожи.



Реакция с оксалилхлоридом катализируется диметилформамидом. На первой стадии образуется иминевый интермедиат



Иминиевая соль реагирует с кислотой, отбирая кислород и регенирируя диметилформамид.

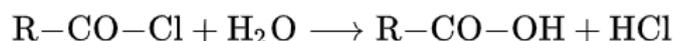


## Реакции

Хлорангидриды химически исключительно активны.

**Нуклеофильные.** Наличие кислорода и хлора, сильных электроноакцепторов, при одном атоме углерода создаёт большой положительный заряд на данном атоме, превращая его таким образом в цель нуклеофильных атак даже для слабых нуклеофилов. Атом хлора является хорошей уходящей группой, что способствует нуклеофильному замещению.

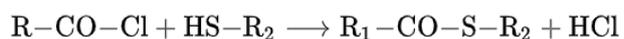
С водой низшие хлорангидриды реагируют чрезвычайно энергично, образуя соответствующую карбоновую кислоту и соляную кислоту:



Менее энергично происходит взаимодействие со спиртами

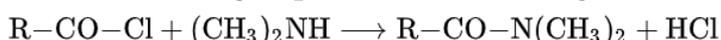


Аналогично реагируют тиолы



Реакция с аммиаком, первичными и

вторичными аминами приводит к соответствующим амидам:



Реакцией с солями карбоновых кислот получают ангидриды карбоновых кислот



Также они реагируют с цианидами

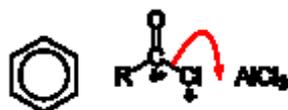


Применение раствора щёлочи, пиридина или избытка амина в данных реакциях желательно для удаления побочного продукта — хлороводорода и катализа реакции. Реакция карбоновых кислот со спиртами и аминами обратима, что приводит к невысоким выходам. В то же время реакция с хлорангидридами быстра и необратима, а их синтез довольно прост, что делает двухстадийный процесс предпочтительнее.

С углеродными нуклеофилами такими как реактивы Гриньяра ацилхлориды реагируют быстро с образованием кетонов. Использование избытка реактива Гриньяра приводит к получению третичных спиртов. В то же время реакция с кадмийорганическими соединениями останавливается на стадии образования кетона. Аналогичным образом проходят реакции с реактивом Gilman (литий диметилмедь  $(CH_3)_2CuLi$ ). В целом ароматические ангидриды менее реакционноспособны и требуют более жестких условий проведения реакции чем алкильные. Хлорангидриды восстанавливаются такими сильными восстановителями как литий алюминий гидрид или диизобутилалюминий гидрид с образованием первичных спиртов. Литий тритретбутоксидалюминий гидрид, объёмистый восстановитель, восстанавливает до альдегидов также как и в реакции Розенмунда — Зайцева водородом над «отравленным» палладиевым катализатором.

Хлорангидриды карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса (хлорид железа(III), хлорид алюминия) вступают в реакцию Фриделя-Крафтса с ароматическими соединениями, образуя ароматические кетоны.

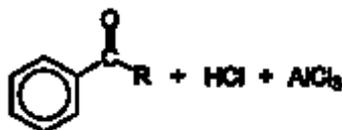
Первая стадия — отщепление атома хлора кислотой Льюиса



далее следует атака ароматического соединения карбокатионом



затем происходит отщепление водорода с образованием хлороводорода, освобождающийся хлорид алюминия образует комплекс с ароматическим кетоном по атому кислорода



Благодаря высокой реакционной способности хлорангидриды широко применяются в органическом синтезе в качестве ацилирующего агента для введения в синтезируемую молекулу остатка карбоновой кислоты (ацильная группа).

Из-за высокой активности ацилхлориды обладают общей токсичностью, работа с ними должна вестись с должной осторожностью (защитная одежда, вытяжная вентиляция). Ацилхлориды проявляют лакриматорные свойства из-за гидролиза до хлороводорода и карбоновой кислоты на слизистых оболочках глаз и дыхательных путей.

## REFERENCES

1. Титце, Айхер Препаративная органическая химия М.:1999, стр. 128
2. ↑ Титце, Айхер Препаративная органическая химия М.:1999, стр. 481
3. ↑ Титце, Айхер Препаративная органическая химия М.:1999, стр. 159
4. ↑ Ulrich, H.; Richter, R. 4-Isocyanatophthalic Anhydride. A Novel Difunctional Monomer, Journal of Organic Chemistry 1973, 38, 2557
5. ↑ K. Venkataraman, and D. R. Wagle (1979). «Cyanuric chloride : a useful reagent for converting carboxylic acids into chlorides, esters, amides and peptides». Tetrahedron Letters 20 (32): 3037-3040