

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАВОИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ
КАФЕДРА «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»**

ХУДОЁРОВ ЖУРАБЕК КЕЛДИЁРОВИЧ

**ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ ВИНИЛИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛГЕКСИН-3-
ДИОЛ-2,5 С АЦЕТИЛЕНОМ**

Научный руководитель: Вапоев Х.М.

НАВОИЙ – 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ**ВВЕДЕНИЕ**-----**ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

1.1. Винилирование ацетиленовых диолов ацетиленом....

1.2. Применение высокоосновных систем в процессе
винилирования.....**ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

2.1. Исходные вещества-----

2.2. Методика винилирования 2-метилгексин-3-диол-2,5
ацетиленом.....2.3. Методы анализа и изучение структуры и физико-
химических свойств синтезированных соединений...**ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ****ОБСУЖДЕНИЕ**3.1. Синтез 2-метилгексин-3-диол-2,5 и их винилирование
ацетиленом.....3.2. Исследование электронной структуры, квантово-
химические расчеты использованных соединений.....**ГЛАВА 4. ОХРАНЫ ТРУДА И ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ-****ВЫВОДЫ**.....**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**-----

ВВЕДЕНИЕ

Синтез виниловых соединений на основе гидроксилсодержащих веществ проводится их винилированием ацетиленом разными методами, среди которых наиболее дешевым и технологически выгодным является винилирование в присутствии щелочных катализаторов. Надо отметить, что в последние 15-20 лет химия ацетилена, в частности процессы винилирования соединений, содержащих активный водород, характеризуются особым влиянием высокоосновных систем типа катализатор-растворитель. С применением таких систем можно осуществить синтез ранее недоступных или трудносинтезируемых соединений.

Предварительная проработка проекта Программы по реализации важнейших приоритетных проектов, направленных на модернизацию, техническое и технологическое обновление и кардинальное повышение конкурентоспособности и рост экспортного потенциала экономики [1].

В процессах винилирования низших спиртов для поддержания реакционной массы в жидком состоянии требуется давление 0,5 – 2,5 МПа, высокие температура до 200⁰С и при этом выход является относительно низким.

Синтез виниловых соединений на основе ацетиленовых спиртов и диолов в литературе изучен недостаточно. Осуществление таких реакций и изучение физико-химических, а также эксплуатационных свойств синтезированных соединений является весьма важной и актуальной задачей.

Изучено винилирование 2-метилгексин-3-диола-2,5 ацетиленом в присутствии КОН-ДМСО при атмосферном давлении.

Синтезированы 2-метилгексин-3-диол-2,5 из ацетилена и уксусного альдегида, последний также является многотоннажным продуктом, производимым в ОАО «Навоизот». Для оптимизации условий синтеза виниловых эфиров 2-метилгексин-3-диола-2,5 изучено влияние различных факторов на их синтез.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Винилирование ацетиленовых диолов ацетиленом

Винилирование и родственные ему реакции относятся к числу наиболее важных синтезов виниловых соединений. Получаемые продукты широко применяются как мономеры для производства пластических масс, синтетических каучуков, химических волокон, медицинских препаратов и т.д.

Процессы винилирования по применяемым катализаторам можно разделить на следующие три типа: 1) катализируемые солями металлов подгруппы цинка; 2) катализируемые солями одновалентной меди; 3) катализируемые щелочами.

Прямое винилирование, т.е. присоединение гидроксилсодержащих соединений к ацетилену в присутствии основных катализаторов наиболее полно изученно и представлено в работах Фаворского, Шостаковского и Темкина [2], является наиболее универсальным методом получения простых виниловых эфиров. Одностадийность, доступность исходного сырья делают этот метод удобным для промышленного использования. Вследствие этого процессы синтеза виниловых эфиров, а также многочисленные исследования их строения и реакционной способности подробно описаны в ряде монографий и обзоров.

Несмотря на большое число публикаций, посвященных винилированию, данные о его кинетике и проведению процесса при атмосферном давлении ограничены.

Винилирование спиртов в присутствии щелочей, открытое А.Е.Фаворским, представляет собой очень удобный путь синтеза простых виниловых эфиров



и имеет определенные преимущества по сравнению с методом, основанным на применении ртутных солей, так как реакция протекает без существенного образования ацеталей и дает 95%-ный выход целевого продукта.

Кроме спиртов аналогично в присутствии щелочей также реагируют фенолы:

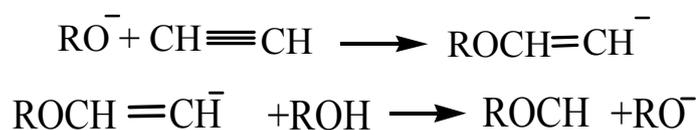


Реакционная способность спиртов при винилировании уменьшается с повышением их кислотности. Поэтому из насыщенных одноатомных спиртов медленнее всех реагирует метиловый спирт, для винилирования которого приходится поддерживать температуру 160-170⁰С (для высших спиртов она снижается до 130-140⁰С). С фенолом требуется еще более жесткие условия (до 200⁰С).

В качестве катализаторов реакции винилирования ацетиленом со спиртами можно использовать алкоголяты, но чаще всего применяют гидроксиды щелочных металлов. Лучшие результаты дает гидроксид калия, который образует с органическим реагентом, обладающим кислотными свойствами, металлическое производное:



Механизм дальнейшей реакции состоит в нуклеофильном присоединении по ацетиленовой связи. Процесс начинается с атаки анионом и завершается протонным обменом, регенерирующим анион:



Скорость процесса зависит от нуклеофильной активности реагентов, чем и объясняется отмеченная выше связь реакционной способности со строением.

Реакции винилирования гидроксилсодержащих соединений проводятся в основном в жидкой фазе при барбатировании ацетилена через реакционную массу, содержащую 10-20% KOH, растворенного в реагенте. Ввиду высокой

температуры процесса лишь реакции с высшими спиртами или вообще с высококипящими соединениями можно проводить при давлении, близком к атмосферному. В процессах винилирования низших спиртов для поддержания реакционной массы в жидком состоянии требуется давление от 5 до 20-25 атм. Повышенное давление ацетилена способствует, кроме того, ускорению реакции, вследствие чего при повышенном давлении иногда проводят винилирование и высококипящих соединений.

Из-за взрывчатых свойств ацетилена в процессах под давлением его разбавляют азотом в таком отношении, чтобы эта смесь оказалась взрывобезопасной. Так, при получении винилизобутилового эфира достаточно разбавить ацетилен (35 % по объему) азотом, а при синтезе винилметилового эфира более высоких давлениях требуется 55% объем азота. Для реакций, идущих под давлением, близким к атмосферному, можно пользоваться концентрированным ацетиленом. Наиболее выгодно разбавлять ацетилен парами самого реагента, если он достаточно летуч при температуре реакции.

В процессе ацетилен с азотом (разбавитель) вводят снизу колонны, барбатируя через жидкую реакционную массу. Не поглощенный ацетилен выводят сверху, и после отделения от унесенных им летучих продуктов возвращают циркуляционным компрессором в реакцию.

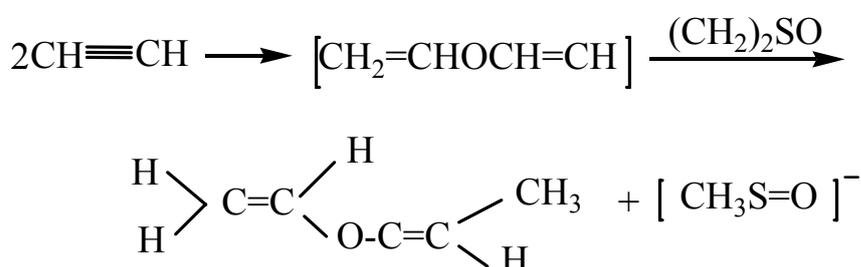
Изучено присоединение к ацетилену большого числа разнообразных спиртов [3].

Следует отметить, что винилирование является реакцией присоединения с участием тройной связи ацетилена и конечными продуктами являются виниловые соединения, содержащие двойную связь вместо тройной, ранее присутствовавшей в ацетилене.

С гидроксильными соединениями, кипящими ниже оптимальной температуры винилирования (150-160°), процесс проводится под давлением. С низкокипящими спиртами при жидкофазном винилировании общее давление в системе зависит, главным образом, от давления паров спирта так,

что винилирование метилового спирта проводится под давлением 30 атм. Первичные и вторичные спирты алифатического ряда вплоть до монтанового спирта легко присоединяются к ацетилену. Третичные спирты реагируют более медленно.

Из смеси соединений, полученных реакцией ацетилена с водным диметилсульфоксидом (KOH, 120-130°C), выделен и идентифицирован цис-винил-1-пропениловый эфир (1)-продукт присоединения гидроксил-аниона к ацетилену и последующего метилирования промежуточного карбаниона[4].



Винилирование гептан-1-ола ацетиленом под давлением в присутствии гидроксида щелочного металла проведено в однолитровом стальном вращающемся автоклаве при давлении 12-17 атм., температуре 110-150°C.

Показано, что конверсия гептан-1-ола, выход винилгептилового эфира, а также селективность реакции винилирования определяются природой и концентрацией гидроксида щелочного металла (LiOH, NaOH, 2KOH·H₂O, RbOH·H₂O, CsOH·H₂O), используемого в количестве 5-20 мол %.

Гидроксид лития даже при максимально используемой концентрации (20 мол.%) обладает плохими каталитическими свойствами: в реакционной смеси обнаружены лишь следы винилгептилового эфира.

Снижение количества катализаторов до 10 % в случае NaOH и 2KOH·H₂O не приводит к существенному изменению выхода винилгептилового эфира и селективности процесса и то и другое в пределах (61-69%). Использование таких же количеств моногидратов RbOH и CsOH приводит к повышению выхода (на 7-18%) и селективности образования (до 76-81%) винилгептилового эфира при той же конверсии гептан-1-ола.

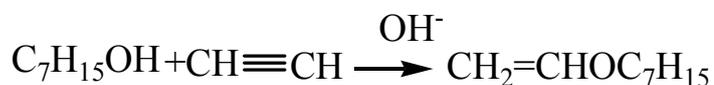
Винилирование гептан-1-ола при 100-115°C характеризуется относительно низкой скоростью независимо от природы гидроксида щелочного металла. Применение гидроксида натрия приводит к резкому снижению скорости винилирования, и только дополнительное нагревание реакционной смеси при 130°C позволяет достичь примерно такой же конверсии ацетилена с использованием $2\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Лучшие результаты как по конверсии гептан-1-ола и ацетилена, так и по выходу винилгептилового эфира получены при использовании в реакции моногидрата гидроксида цезия.

В работах [5] на примере изобутилового спирта показано, что скорость реакции и выход винилового эфира существенно зависят от природы катализатора. Используемые катализаторы по активности составляют следующий ряд:



В работе [6] представлены результаты, полученные при изучении влияния природы щелочного катализатора и воды на скорость винилирования 1-гептанола ацетиленом.

Выбор 1-гептанола в качестве модельного соединения для исследования данной реакции обусловлен высокой температурой кипения самого спирта и образующегося винилгептилового эфира, что позволяет проводить винилирование в интервале 150-166°C.



Реакция проведена при атмосферном давлении ацетилена, как в замкнутой, так и в проточной системах.

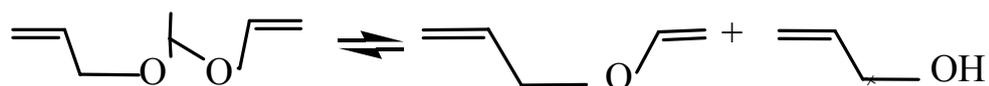
В замкнутой системе была измерена скорость поглощения ацетилена 1-гептанолом в присутствии 10 мол% гидроксидов щелочных металлов: NaOH , $2\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ LiOH не катализируют винилирование 1-гептанола даже при использовании ацетилена под давлением.

Поглощение ацетилена в присутствии перечисленных гидроксидов щелочных металлов начинается только при температуре $\sim 160^\circ\text{C}$, что свидетельствуют о том, что в ряду гидратированных гидроксидов $2\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ с возрастанием размера катиона скорость поглощения ацетилена снижается. Это может быть объяснено также дополнительным количеством воды, вносимым в систему моногидратами $\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Выход эфира во всех случаях оказался ниже рассчитанного исхода из количества поглощенного ацетилена. При этом установлено, что катализаторы тоже претерпевают превращения, давая соли органических кислот.

Винилирование 1-гептанола в проточной системе осуществлено пропуском ацетилена со скоростью ~ 2 л/ч через нагретый ($164\text{--}166^\circ\text{C}$) раствор гидроксида щелочного металла в 1-гептаноле.

В работе [7] разработан синтез аллилвинилового эфира с использованием нетоксичных катализаторов. Для этого изучено кислотнокаталитический пиролиз диаллилацетата, легко получаемого из аллилового спирта и ацетальдегида:

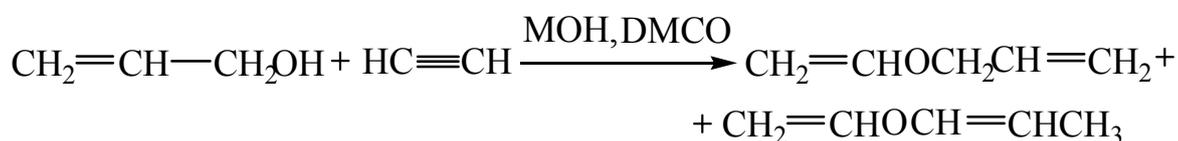


Виниловые эфиры ненасыщенных спиртов—ценные мономеры и синтоны, однако, отсутствие технологических методов синтеза сдерживает их исследование и использование. Особенно большое значение для химии полимеров и органического синтеза представляют аллилвиниловый эфир и его изомер—винил-1-пропениловый эфир.

Авторы [8] винилировали аллиловый спирт ацетиленом, непрерывно подводя его в автоклав под давлением 12-17 атм. при температуре $90\text{--}95^\circ\text{C}$ в присутствии 30% аллилата калия. Выход аллилвинилового эфира с примесями винил-1-пропенилового эфира, 1-винилокси-4-пентена и 4-пентен-1-ола составил 71%.

В работе [9] исследована реакция ацетилена в сверхосновных средах и сообщается о новых удобных и эффективных методах синтеза аллилвинилового и винил-1-пропенилового эфиров прямым винилированием аллилового спирта ацетиленом или хлористым винилом.

Взаимодействие аллилового спирта и ацетилена в системе MOH-DMCO ($\text{M}=\text{Na, K}$) или в присутствии специально приготовленного аллилата калия приводит к смеси аллилвинилового и винил-1-пропенилового эфиров с суммарным выходом 85-90%. Образование винил-1-пропенилового эфира является результатом прототропной изомеризации аллилвинилового эфира под действием основания.



Основным фактором, определяющим изомерный состав продукта, является природа гидроксида щелочного металла в каталитической системе. Кроме того, наблюдается влияние соотношения компонентов каталитической системы и температуры. Так, аллилвиниловый эфир в системе NaOH-DMCO при комнатной температуре не претерпевает никаких изменений, тогда как в системе KOH-DMCO уже через 1 ч из него образуется до 5% изомера. Прототропная изомеризация аллилвинилового эфира в присутствии NaOH становится заметной при 60°C . В обоих случаях увеличение основности системы, способствует получению винил-1-пропенилового эфира.

В системе KOH-DMCO при температуре $80-100^\circ\text{C}$ как при повышенном, так и при атмосферном давлении ацетилена легко протекают обе стадии (винилирование и изомеризация), основным продуктом является винил-1-пропениловый эфир (содержание в смеси до 95%).

При проведении реакции в автоклаве под давлением ацетилена 10 атм. и при температуре 80°C в присутствии 30 масс. % аллилата калия в качестве катализатора изомеры аллилвинилового и винил-1-пропенилового эфира образуются примерно в равном соотношении.

Благодаря тому, что скорость изомеризации возрастает за счет замены КОН на NaOH, удалось добиться 80%-ного содержания аллилвинилового эфира в смеси при суммарном выходе аллилвинилового и винил-1-пропенилового эфиров 90%.

В ходе исследования данной реакции было замечено, что чем дольше работает каталитическая система NaOH-ДМСО, тем чище получается аллилвиниловый эфир, т.е. по мере падения основности изомеризационные процессы тормозятся при сохранении приемлемой скорости винилирования. Анализ кубового остатка подтверждает, что он наряду со щелочью содержит ацетат натрия. Предполагается, что последний препятствует дальнейшим превращениям аллилвинилового эфира, и использовали в качестве катализатора систему NaOH- NaOAc-ДМСО. Хотя это привело к увеличению продолжительности реакции в 1.5 раза, но позволило значительно повысить селективность (86-100%). Уменьшению содержания винил-1-пропенилового эфира способствует также снижение температуры ниже 80°C.

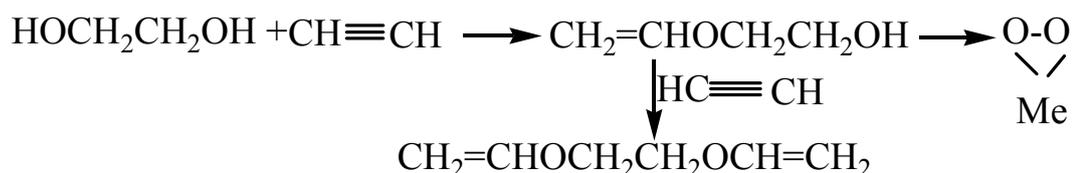
Эффективной является каталитическая система, состоящая из примерно эквимольного количества NaOH (по отношению к аллиловому спирту) и 20-50 мол% NaOAc.

Виниловые эфиры также синтезируются винилированием двух и более гидроксигрупп. Исчерпывающее винилирование 1,2- и 1,3-диола протекает неоднозначно и не приводит к удовлетворительным выходам дивиниловых эфиров в первую очередь из-за побочного процесса циклизации первоначально образующихся виниловых моноэфиров.

В работе [10] впервые описывается селективный способ получения полных виниловых эфиров диолов, в том числе обладающих различными по характеру гидроксильными группами.

В качестве модельного соединения был использован этандиол. При его винилировании в барботажном реакторе проточного типа (температура 160-190°) установлено, что основными продуктами являются 2-винилоксиэтанол

и 2-метил-1,3-диоксолан. Выход 1,2-дивинилоксиэтана при этом мало зависит от режима процесса и не превышает 10%. По литературным данным при винилировании этандиола под давлением ацетилена в автоклаве дивиниловый эфир можно получить с выходом до 45%, однако для этого требуется 9-10-кратная подача ацетилена в автоклаве с предварительным его охлаждением перед каждой новой подачей.



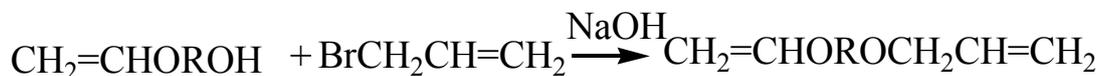
Использование каталитической системы КОН-ДМСО позволяет изменить соотношение скоростей конкурирующих реакций в пользу преимущественного образования дивинилового эфира.

Выход дивинилового эфира зависит от температуры: при 95-100° он достигает 85-90%, с повышением температуры падает, составляя при 140° всего 26%. Следует отметить, что падение выхода эфира нельзя отнести только за счет конкурирующего процесса ацетализации, поскольку количество образующегося диоксолана невелико.

Полифункциональные спирты, такие как гликоль, глицерин, 1,3- и 1,4-бутиленгликоль и частично этерифицированные или ацелированные углеводы, имеющие свободные гидроксильные группы и т.д., могут быть провинилированы, причем дают частично или полностью винилированные продукты. В ряде случаев полифункциональные спирты могут давать циклические ацетали, а не виниловые эфиры. Циклогексанол, замещенные циклогексанолы, декалолы, терпеновые спирты, гидроабитанол и другие также дают виниловые эфиры. Также могут быть провинилированы гетероциклы, содержащие гидроксильную группу такие, как окисфуран и т.д.

Винилаллиловый эфир этиленгликоля был впервые получен с выходом около 27% взаимодействием 2-винилоксиэтилата натрия с аллилбромидом. Реакция натриевого производного аллилового спирта с винил-2-хлорэтиловым эфиром приводит к тому же продукту с выходом 42,3%.

Для получения винилаллиловых диэфиров диолов применен метод межфазного катализа, причем виниловый моноэфир диола непосредственно взаимодействует с бромистым аллилом в присутствии водной щелочи и катализаторов межфазного переноса.



Щелочь используется в виде 50% водного раствора. В качестве катализатора-переносчиков-анионов: исследованы хлористый триэтилбензиламмоний, трибутиламин, полиэтиленгликоль.

Многоатомные спирты при взаимодействии с ацетиленом в условиях реакции Фаворского-Шостаковского способны образовывать наряду с полными виниловыми эфирами также неполные, а последние, в свою очередь, за счет изомеризации дают циклические ацетали.

Так, при винилировании простейшего многоатомного спирта-этиленгликоля получены как дивиниловый, так и моновиниловый эфиры его, а также 2-метил-1,3-диоксолан.

С повышением атомарности спирта сложность реакционной смеси значительно увеличивается; количество полных виниловых эфиров падает за счет образования циклоацеталей.

Нуклеофильное присоединение к тройной связи сложных анионов, таких как олигоэтиленгликолли, имеет свои особенности, связанные, в первую очередь, с комплексующей способностью крауноподобных конформаций таких анионов, конечных и побочных продуктов по отношению к катиону основания. Кроме того, такие процессы сопровождаются расщеплением связи C-гетероатом[66].

В работе [11] было изучено винилирование олигоэтиленгликолей ацетиленом в системе КОН-ДМСО, оказавшейся исключительно эффективной при винилировании самых разнообразных протогенных соединений. Винилирование осуществлено как при атмосферном давлении

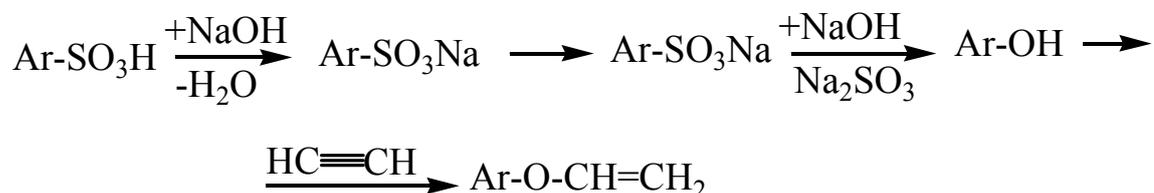
ацетилена, барботируя его через реакционную смесь, так и с использованием ацетилена под давлением 12-14 атм.



Увеличение основности системы и температуры реакции способствуют полимеризации ацетилена. Особенно заметным этот побочный процесс становится в конце винилирования, когда концентрация гидроксильных групп в среде падает, в результате чего основность системы резко повышается.

Использование ацетилена при повышенном давлении позволяет снизить температуру винилирования олигоэтиленгликолей до 70-80°C и количество гидроксида калия в 1.5 раза или при 100°C снизить количество применяемого KOH в 2.5-3 раза, но описанные выше закономерности сохраняются. Так, винилирование гликоля ацетиленом под давлением 14 атм. в системе KOH—DMCO при 70-75°C в течение 7 ч приводит к получению дивинилового эфира с выходом 80%, тогда как при 140°C и продолжительности реакции 4 ч получен темный продукт с выходом 9% .

Кроме одно- и многоатомных спиртов также исследовано винилирование фенола и его производных. Процесс образования виниловых эфиров фенолов из сульфокислот можно представить схемой:



Процесс винилирования проводится во вращающемся автоклаве под давлением ацетилена.

Фенолы, в общем, реагируют труднее, чем спирты, однако виниловые эфиры фенолов, замещенные фенолов и нафтолов, не имеющих групп, чувствительных к присутствующей щелочи, могут быть синтезированы с

удовлетворительными выходами. Разницу в реакционной способности фенолов и спиртов Реппе приписывает большей кислотности фенолов, выражающейся в более прочной связи между кислородом и щелочным металлом. В подтверждение своей теории он провел более гладкое винилирование фенолов в случае, если вместо натрия применяется более основной калий. Указывается также на то, что гидроксильные группы с исключительно выраженным кислым характером, такие, как в ализарине, не могут быть успешно провинилированы.

Винилирование спиртов и фенолов обычно проводится в жидкой фазе. Однако в некоторых случаях оно может быть успешно проведено в паровой фазе при контактировании паров спирта и ацетилена при 150-350°C с сильно основными соединениями, такими, как натронная известь, цинкат натрия или едкая щелочь на угле. Виниловые эфиры получают с хорошим выходом, но, видимо, этот процесс никогда не приобрел технического значения в первую очередь вследствие ограниченной продолжительности работы катализатора.

Из этих работ сделаны следующие выводы: процесс винилирования фенолов, образующихся при щелочном плавлении сульфокислот, следует вести при 250-300°C и давлении 75-80 атм., поглощение ацетилена в этих условиях заканчивается в течение 7-8 часов.

Синтез простых виниловых эфиров, основанный на взаимодействии CaC_2 с водой и фенолами является общим способом получения винилариловых эфиров.

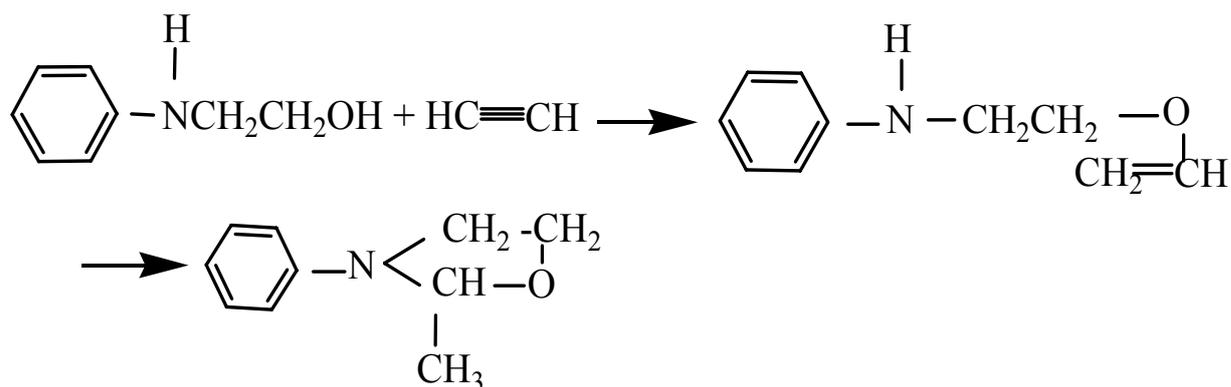
Исследовано винилирование гетероатомсодержащих спиртов, в том числе этаноламинов. Сравнительное исследование синтеза и превращений ряда виниловых эфиров этаноламинов показало, что в реакции винилирования аминоспирты требуют иных условий по сравнению с незамещенными спиртами жирного ряда. Винилирование β -(фениламино)этанола протекает с образованием соответствующего

винилового эфира с выходом 83-85% от теоретического при использовании в качестве катализатора калиевого алкоголята β -(фениламино)этанола:



При винилировании под влиянием едкого калия выход винилового эфира составляет лишь 47-50% и он снижается за счет большего осмоления продуктов реакции. Присутствие растворителя не оказывает заметного влияния на реакцию винилирования. В результате было установлено, что β -(фениламино) этанол винилируется труднее, чем незамещенные спирты жирного ряда, но замена в этанолаmine одного из водородов первичной аминогруппы на фенильный радикал повышают реакционную способность этого аминспирта в реакции винилирования по сравнению с β -аминоэтанолом и β -(диэтиламино)этанолом [14].

Алифатические и ароматические оксиалкиламины, такие как моно-, ди- и триэтаноламинны, β -окисэтиланилин и т.д. могут быть легко провинилированы едким калием в качестве катализатора. Если винилирование вторичного алканоламина, такого, как β -окисэтиланилин, проводится в присутствии ацетата цинка или кадмия в качестве катализатора, то получающийся вначале виниловый эфир претерпевает циклизацию в соответствующий оксазолидин:



Известен лабораторный способ получения виниловых эфиров этаноламинов, заключающийся в проведении реакции между этаноламином и ацетиленом во вращающихся автоклавах периодического действия в среде органического разбавителя при давлении 30 атм. Сведения о промышленном

способе винилирования этаноламинов отсутствуют как в отечественной, так и в зарубежной литературе.

Широкое распространение в промышленности получили только те синтезы на основе ацетилена, которые проводятся при давлении, близком к атмосферному (производство ацетальдегида, хлористого винила, винилацетата, хлоропрена). Это объясняется тем, что основным фактором, определяющим взрывоопасность проведения синтезов на основе ацетилена, является, давление, под которым находится ацетилен. В многочисленных работах по исследованию условий взрывного разложения ацетилена указывается, что минимальная энергия инициирования взрывного распада ацетилена резко уменьшается с повышением давления и только при давлении 1 атм процесс, становится практически взрывобезопасными и тем самым приемлемым для промышленного осуществления.

Разбавление ацетилена инертными газами (азотом, метаном и др) или парами легкокипящих растворителей с целью снижения взрывоопасности значительно усложняет технологическую схему и снижает экономические показатели процесса. Повышение давления приводит к снижению экономических показателей процесса, связанных с использованием ацетилена и полностью исключается возможность его взрывного разложения.

Наряду с обеспечением взрывобезопасности снижение давления приводит к повышению экономических показателей процессов, связанных с использованием ацетилена. Поскольку отпадает необходимость компримирования ацетилена и исключается потребность в особо прочной аппаратуре специальных контрольно-измерительных приборах и т.д.

Таким образом, совершенно очевидна необходимость изменения существующего метода синтеза виниловых эфиров этаноламинов с тем, чтобы применить ацетилен при атмосферном давлении.

Предложен метод и разработана технология винилирования триэаноламина на установке полунепрерывного действия при давлении 0,1-0,5 атм.

Основным фактором, позволяющим в 60 раз (с 30 до 0,5 атм) снизить давление ацетилена приводит к резкому улучшению условий процесса.

При винилировании в качестве исходных соединений также могут использоваться более сложные гетероциклические соединения, содержащие гидроксильную группу, такие как нафталин, хинолин, аценафтен, флуоренол, фенантрен, стероиды и др. Также исследовано винилирование гидроксихинолина ацетиленом.

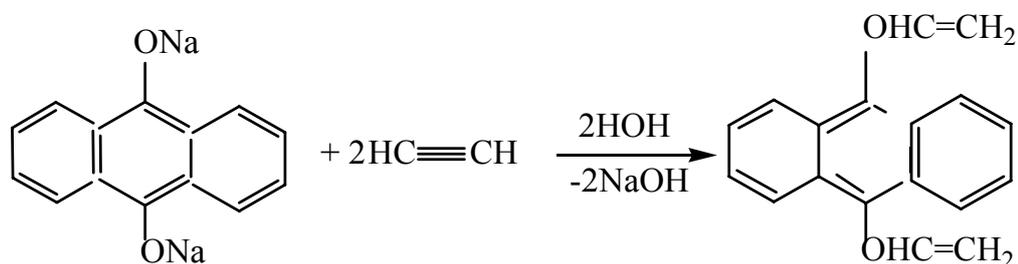
В работе [16] проведен синтез и исследованы свойства простых виниловых эфиров ароматических оксисоединений. Объектом исследований являются ароматические углеводороды коксохимической промышленности: аценафтен, антрацен, карбазол, пирен, фенонтрен и др. Простые виниловые эфиры получены исходя из моно-и диоксипроизводных аценафтена, антрацена, пирена, фенатрена и других с использованием в качестве винилирующего агента ацетилена по схеме:



В процессе винилирования исследовано влияние температуры, давления, катализаторов и растворителей на выход виниловых эфиров. Оптимальными условиями реакции являются: температура 180-220°C и давление 10-60 атм. в зависимости от характера винилируемого вещества. Для обеспечения безопасных условий проведения процесса использованы органические растворители (бензол, толуол, ксилол). В качестве катализаторов применены NaOH и KOH и при этом выход виниловых эфиров составляет 70-90% от теоретического.

Исследовано также винилирование ароматических хинонов (аценафтенхинон, фенантренхинон, и антрахинон). Установлено, что в условиях реакции винилирования аценафтенхинон и фенонтренхинон претерпевают изменения. Аценафтенхинон переходит в альдегидонафталевую кислоту, которая, реагируя с ацетиленом, образует виниловый эфир альдегидонафталевой кислоты. Фенантренхинон под действием едкой

щелочи превращается в дифениленгликолевую кислоту, которая при высокой температуре декарбоксилируется. При взаимодействии образовавшегося 9-флуоренола с ацетиленом синтезируется виниловый эфир 9-флуоренола:

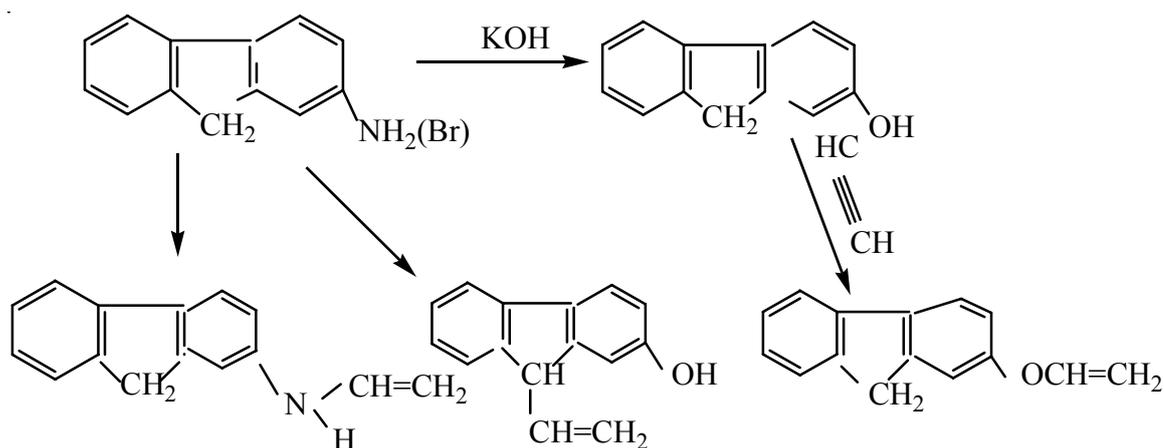


В работе [17] изучена также реакция винилирования аминифлуоренов в щелочной среде. При этом установлено, что аминогруппа в нем замещается оксигруппой с последующим ее винилированием.

Хорошие выходы винилового эфира получены при давлении в пределах 50-60 атм и температуре 180-195°C. Винилирование ниже 180° приводит к резкому снижению выхода эфира.

Получение виниловых эфиров возможно осуществить и в отсутствие сильных щелочей, но при наличии гидроокиси кальция, которая образуется в автоклаве при реакции карбида кальция с водой, процесс проводят без заметного снижения выхода винилового эфира.

Изучена также реакция одновременного замещения галоида оксигруппой и винилирования без предварительного выделения оксифлуоренов. В общем виде реакция винилирования амино- и бромпроизводных флуорена может быть представлена следующей схемой:



В работе [18] изучены возможности синтеза простых виниловых эфиров по реакции Фаворского—Шостаковского исходя из окси- и бромпроизводных фенантрена, а также фенантренхинона. Установлено, что оксипроизводные фенантрена сравнительно легко вступают во взаимодействие с ацетиленом с образованием соответствующих виниловых эфиров. Так, при обработке 2-фенантрола ацетиленом под давлением при высокой температуре и в присутствии едкого калия получен виниловый эфир 2-фенантрола. В аналогичных условиях был осуществлен синтез винилового эфира 3-фенантрола из 3-фенантрола.

Изучены влияния температуры и давления, показано, что оптимальный температурный режим винилирования находится в пределах 190-220°C при максимальном давлении 28-36 атм. В наиболее жестких условиях идет винилирование бромпроизводных фенантрена, легче, чем фенантренхинона и еще легче оксипроизводных. Винилирование 2-фенантрола проходит при более высокой температуре и давлении, с меньшим выходом, чем винилирование 3-фенантрола. Реакция идет более успешно при использовании в качестве катализатора едкого калия; в присутствии едкого натрия реакция идет менее энергично.

В работе [19] исследовано винилирование диметилэтилкарбинола ацетиленом в присутствии катализатора KOH (10% от массы ацетиленового спирта) и синтезирован виниловый эфир метилэтилэтилкарбинола:



Изучено влияние температуры в интервале 20-100⁰С на выход продукта. Определено, что при атмосферном давлении наиболее максимальный выход наблюдается при 60⁰С и составляет 26,3%. Показано, что при 100⁰С диметилэтинилкарбинол полностью разлагается с образованием исходного ацетилен и ацетона.

В некоторых работах изучено также винилирование ацетиленовых диолов. При этом выявлено, что, в основном, образуются смеси моно- и дивиниловых эфиров соответствующих ацетиленовых диолов. В работе проведено винилирование 3,6-диметилэтин-4-диола-3,6. Процесс проведён в присутствии различных растворителей. В качестве катализатора использован КОН. Установлено, что в растворе бензола выход моновинилового эфира составляет 25,6%, а дивинилового эфира-6-10%. В растворе диметилсульфоксида, в основном, образуется дивиниловый эфир 3,6-диметилэтин-4-диола-3,6 (с выходом до 57%).

Исследовано также винилирование ацетиленовых диолов ацетиленом. При этом определено, что в основном синтезируется смесь моно- и дивиниловых эфиров соответствующих спиртов. В работе [20] проведено винилирования 3,5-диметилгептадиин-1,6-диола-3,5 и доказано, что образуется моно- и дивиниловый эфира данного ацетиленового диола. При проведении реакции в системе КОН-ДМСО при температуре 97-100⁰С выход дивинилового эфира составляет 53%.

В ряде работ [21] более подробно также изучено винилирования фенола и его некоторых производных ацетиленом при атмосферном давлении. Исследован синтез винилового эфира фенола при атмосферном давлении. При этом выход винилового эфира фенола составляет 18-20%. Изучением винилирования крезолов показано, что среди них наиболее активным при каталитическом винилировании является м-крезол. Показаны оптимальные условия проведения винилирования м-крезола: растворитель-ДМСО, температура 110⁰С, продолжительности реакции 4 часа.

Максимальный выход винилового эфира м-крезола составляет 43%. В работе [22] из о-крезола и ацетилена при атмосферном давлении в условиях реакции винилирования получен виниловый эфир о-крезола с выходом 29%. При прочих равных условиях выход винилового эфира п-крезола составляет 36%.

В работе [23] исследована реакция винилирования некоторых спиртов. Изучено влияние продолжительности реакции, температуры, природы растворителя (диметилформамид и диметилсульфоксид) и катализатора (LiOH, NaOH и KOH). Определено, что активным катализатором является KOH, а растворителем-диметилсульфоксид.

1.2. Применение высокоосновных систем в процессе винилирования

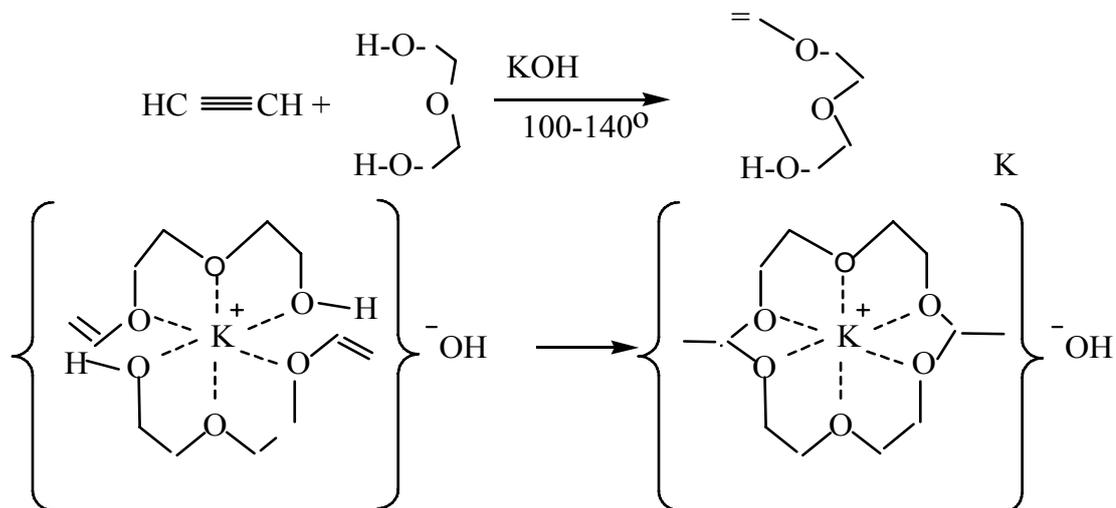
К суперосновным средам относятся системы, состоящие из сильного основания и растворителя, способного специфически связывать катион щелочи. Суперосновные системы могут быть получены на основе линейных и циклических эфиров гликолей, макроциклических полиэфиров, диполярных апротонных растворителей, таких как диметилсульфоксид, сульфолан, гексаметилтриамидофосфат и др.

В таких системах основность щелочей резко увеличивается.

К суперосновности можно отнести и ситуацию, которая создается в условиях межфазного катализа, когда одной из фаз является высококонцентрированная щелочь, а перенос гидроксид-ионов осуществляется объемистым органофильным катионом, не способным к образованию контактной ионной пары.

Факт существенного ускорения нуклеофильного присоединения к тройной связи в средах, специфически сольватирующих катион, впервые отмечен при изучении винилирования полиэтиленгликоля. Для этих реакций, вследствие хелатирования катиона калия полиэтиленгликоливыми цепями,

характерны побочные реакции расщепления диспропорционирования полиэтиленокси фрагментов, а также вероятна гетероциклизация «на шаблоне» приводящая к макроциклическим крауноподобным ацеталам, которые наряду с линейными олигомерами автокаталитически ускоряют процесс.



В работе [23] исследовано применение сверхосновной системы KOH-DMCO, которая повышает скорость и селективность нуклеофильного присоединения олигоэтиленгликолей и их монометилвых эфиров к ацетилену. Накопление этилен диоксидных звеньев в молекуле приводит к дополнительному активирующему воздействию на процесс винилирования, что объясняется образованием крауноподобных структур, повышающих основность среды и нуклеофильность реагирующих анионов. Винилирование осуществлено как при атмосферном давлении ацетилена, барботируя его через реакционную смесь, так и с использованием ацетилена под давлением 12-14 атм. в присутствии KOH-DMCO

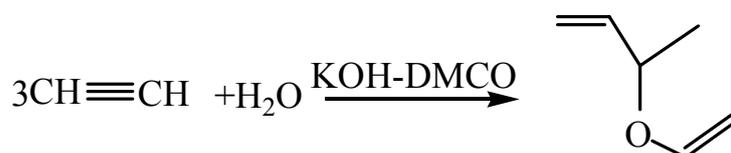


Изучено также влияние природы и концентрации катализатора (MOH, M = Na, K, Rb, Cs), добавок (CuCl, CoCl₂, NiCl₂, соли фосфорных кислот), соотношения реагентов, температуры и времени контакта на выход и чистоту 2-винилокси-1,3-бутадиена, получаемого в одну стадию из ацетилена и воды

в диметалисульфоксиде (ДМСО). Установлено, что оптимальной для синтеза является система KOH-K₃PO₄-ДМСО.

Методом математического планирования эксперимента показано, что на выход и чистоту продукта положительно влияют увеличение соотношения C₂H₂:H₂O, концентрации KOH и K₃PO₄, уменьшение температуры и времени реакции.

В работах [24] показано, что 2-винилокси-1,3-бутадиен может быть получен реакцией гидратационной тримеризации ацетилена в суперосновной системе KOH-ДМСО:



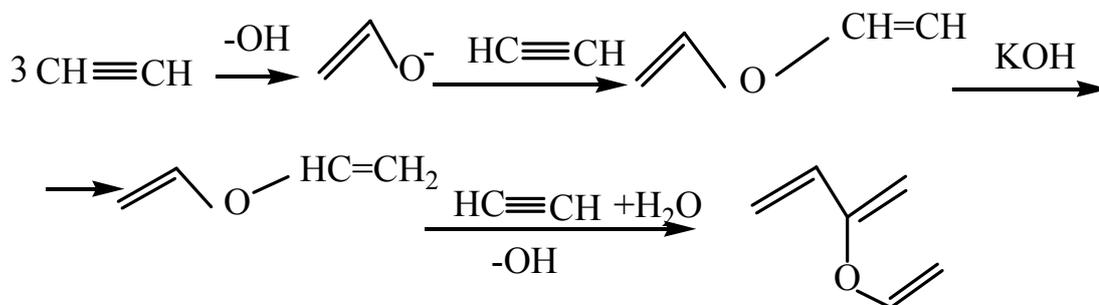
Реакция сопровождается образованием небольших количеств бензола, винилметилсульфида, дивинилсульфида, 3-винилокси-1,2-бутадиена, 1,2ди-(винилокси) пропана, цис-винил-1-пропенилового эфира, толуола, 3-этил- 4-этил-1-вирилоксибензолов.

Рассмотрено также влияние различных параметров: природы и концентрации катализатора, слоевых добавок, соотношения реагентов, температуры и времени на выход 2-винилокси-1,3-бутадиена и побочных продуктов в присутствии высокоосновной системы.

Установлено, что процессе катализируют гидроокиси натрия, калия, рубидия, цезия. В присутствии LiOH, (Bu₄N⁺)OH⁻ и гидроокисей кальция и бария триен не образуется.

Выяснено, что активность катиона Na⁺ в два раза меньше, чем активность K⁺, Rb⁺ и Cs⁺, которые примерно одинаково влияют как на образование триена, так и на побочные процессы. Содержание триена не зависит от природы катиона гидроокиси. Однако, по влиянию на состав побочных продуктов катион Na⁺ резко отличается от катионов других металлов тем, в большой степени способствует образованию виниловых соединений.

Впервые необычное присоединение воды к ацетилену было обнаружено в системе КОН—ДМСО. В этой системе при температуре 110-145°С в присутствии небольших количеств воды из ацетилена образуется 2-винилокси-1,3-бутадиен с выходом 21%. Эта реакция может быть представлена следующей схемой:



В той же системе с добавкой K_3PO_4 (110-130°С) выход триена составляет 43%. В среде КОН -триэтилфосфиноксид реакция ацетилена с водой при 110-122°С также приводит к триену (выход 40%). Во всех перечисленных случаях процесс осуществляется под давлением ацетилена в автоклаве (начальное давление 12-18 атм.).

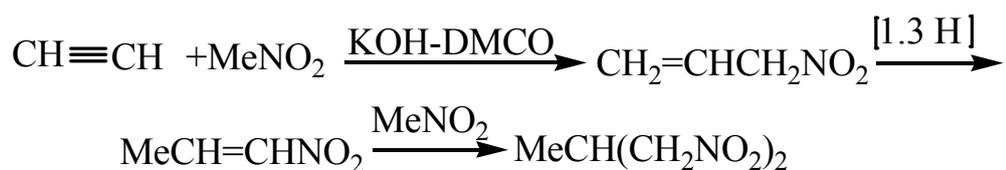
Триен также синтезирован при давлении ацетилена 1,5-2 атм. в реакторе с высокоскоростной мешалкой (выход 28%).

Как было показано [26] выше, сверхосновные системы типа КОН-ДМСО зарекомендовали себя высокоактивными катализаторами нуклеофильного присоединения к ацетиленам различных соединений, содержащих активный водород представляется совершенно очевидным расширение этого процесса на СН- кислоты, что привело бы к увеличению синтетических возможностей реакций этого типа. Было показано что, система КОН-ДМСО способна катализировать присоединение вторичных нитроалканов к ацетилену и фенилацетилену с образованием соответствующих С - винильных производных с выходом 41-65%. Однако, продукты винилирования первичных нитроалканов (C_1 - C_3) авторам выделить не удалось.

Такая реакция могла протекать либо как С-, либо как О- винилирование нитросоединения. В последнем случае О-винилированное нитросоединение

могло подвергаться [2,3]-сигматропной перегруппировке. В случае С-винилирования можно ожидать как получения моноаддукта (собственно винилирование), так и присоединения второй молекулы нитросоединения. Поэтому в ходе систематических исследований нуклеофильного присоединения к тройной углерод-углеродной связи в сверхосновных средах изучена реакция нитрометана с ацетиленом в системе КОН-ДМСО.

Найдено, что эта реакция при 80°C протекает быстро и при этом основным выделяемым продуктом является 1,3-динитро-2-метилпропан. По-видимому, в образующемся на первой стадии 3-нитро-1-пропене происходит прототропный сдвиг, приводящий к 1-нитро-1-пропену. К его активной двойной связи быстро присоединяется вторая молекула нитрометана.



Обсуждение литературных материалов по применению высокоосновных систем при винилировании соединений, содержащих активный водород, ацетиленом показало, что использование таких систем гораздо облегчает получение виниловых соединений и имеет огромное практическое значение в химии ацетилена.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

В данной работе в качестве исходных соединений, растворителей и катализаторов использованы: ацетилен, уксусный альдегид, гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид калия, диэтиловый эфир, диметилсульфоксид, диметилформамид, диоксан, хлороформ и др.

Исходный ацетилен в стальных баллонах был поставлен ОАО «Навоиазот». Его очищали пропусканием сначала через раствор триэтанолamina, а затем концентрированную серную кислоту.

Использованный в работе уксусный альдегид марки «хч» перед употреблением тщательно очищали от возможных примесей. Для этого его сначала высушивали над свежепрокаленным хлористым кальцием в течение 2 суток, после чего перегоняли при обычном давлении. Таким путём приготовленный уксусный альдегид имел следующие показатели: $T_{\text{кип}}=20,8^{\circ}\text{C}$ $n_{\text{D}}^{20}=1,3316$, $d_4^{20}=0,7834\text{г/см}^3$.

Органические растворители- диэтиловый эфир, диоксан, хлороформ, этиловый спирт, диметилсульфооксид, диметилформамид и другие также очищали по известным методикам, их физико-химические характеристики приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1
Физико-химические характеристики растворителей

№	Название веществ	$T_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см^3 (20°C)	Показатель преломления, n_{D}^{20}

1	Диэтиловый эфир	34-35	0,7191	1,3527
2	Диоксан	101	1,0337	1,4224
3	Хлороформ	61	1,4881	1,4454
4	Этиловый спирт	78-79	0,7893	1,3611
5	Диметилсульфоксид	189	1,1014	1,4770
6	Диметилформаид	153	0,9487	1,4305

Использованные другие реактивы также очищали по соответствующим известным методикам.

2.2. Методика винилирования 2-метилгексин-3-диол-2,5 ацетиленом

В колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и трубкой для подачи ацетилена, поместили 0,5 г КОН и 30 мл ДМСО, затем смесь нагревали при постоянном перемешивании до 100⁰С, после чего медленно охлаждали до 35⁰ С. Затем добавили 5,7 г (0,05 моль) гексин-3-диола-2,5. После этого пропускали ток ацетилена через реакцию смесь при температуре 100⁰С.

Через 3-часа после охлаждения образующиеся продукты подвергали вакуумной перегонке в присутствии гидрохинона. При этом получено вещество, соответствующее дивиниловому эфиру гексин -3-диола-2,5. Выход 4,04 г (48,8 % от теоретического) $T_{кип}=194-195^0$ С при 13-15 мм рт.ст.; $n_{20}^D=1,3884$; $d_{20}^4=0,9735$ г/см³.

2.3. Методы анализа и изучение структуры и физико-химических свойств синтезированных соединений

В работе широко использованы хроматографические методы. Чистота исходных веществ и состав образующихся продуктов, в основном, определяли на ГЖХ марки «ЛХМ-80-МД» с детектором по теплопроводности (температура колонки 190-230⁰С, колонка длиной 2м и внутренним диаметром 3мм). В качестве твердого носителя служил целит –

545, а жидкой фазой – апизон (20% от массы целита -545). Газоносителем являлся водород, который пропускали через колонку со скоростью 36 мл/мин.

Для снятия тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254» использовали следующие системы: для АС-бензол:эфир(2:3), для АД бензол:эфир:этанол 3:2:1 и для ВЭ бензол:эфир:этанол 2:4:1. Хроматограммы проявляли парами йода.

ИК-спектры синтезированных соединений снимали на спектрофотометре «Spectord -75» или «UR - 20» в области 400-4000 см⁻¹. При этом ИК-спектры жидких веществ снимали в тонком слое раствора (или в индивидуальном виде), а твердых – в виде таблеток с бромидом калия или хлоридом натрия.

ПМР-спектры образцов снимали на приборе «Varian XL -100» в растворе дейтерохлороформа, четырехлористого углерода или в чистом виде с использованием внутреннего стандарта – тетраметилсилана.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

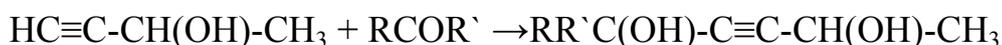
3.1. Синтез 2-метилгексин-3-диол-2,5 и их винилирование ацетиленом

Как ацетиленовые спирты, так и ацетиленовые диолы используются в качестве более дешевого исходного сырья для получения различных соединений, в том числе виниловых эфиров, которые являются биологически активными соединениями, а также мономеров для получения полимеров.

Был исследован синтез ацетиленового диола на основе бутин-3-ола-2 его дальнейшим взаимодействием с уксусным альдегидом и диметилкетонем.

Так, проведением реакции бутин-3-ола-2 с уксусным альдегидом и выбранным кетоном в интервале температур от -5 до $+20^{\circ}\text{C}$ удалось синтезировать вторично-вторичный и вторично-третичный ацетиленовые диолы с повышенными выходами.

Реакция протекает по схеме:



где $\text{R}=-\text{CH}_3$, $\text{R}'=-\text{H}$; $\text{R}=\text{R}'=-\text{CH}_3$

При этом из уксусного альдегида образуется гексин-3-диол-2,5, а из диметилкетона 2-метилгексин-3-диол-2,5. Причем, оптимальными условиями получения вторично-вторичного ацетиленового диола являются: соотношение бутин-3-ол-2 и KOH 1:3-4, температура $8-10^{\circ}\text{C}$. При синтезе вторично-третичного ацетиленового диола оптимальными условиями помимо указанного соотношения спирта и щелочи оказалась сравнительно высокая температура ($+20^{\circ}\text{C}$).

Исследована реакция бутин-3-ола-2 с диметилкетонем при различных продолжительностях реакции и температурах. При этом рассчитана скорость ее протекания (табл.3.2).

Результаты показали, что с увеличением продолжительности реакции (до 3 час) и температуры (в интервале $-5\div+30^{\circ}\text{C}$) выход 2-метилгексин-3-диола-2,5 симбатно увеличивается. При этом наблюдается, что скорость реакции по времени существенно уменьшается. Для выявления особенности протекания данной реакции исследованы ее кинетические параметры. На рисунках приведена зависимость выхода от продолжительности реакции (рис.3.3) и зависимость скорости реакции от обратной температуры (рис.3.4), на основе которых рассчитана энергия активации образования 2-метилгексин-3-диола-2,5, которая равна 26,66 ккал/моль.

Проведение реакции бутин-3-ола-2 с уксусным альдегидом и взятым кетоном в среде жидкого аммиака не дало ожидаемого результата. При этом из-за повышенной основности реакционной среды и под каталитическим действием образующегося амида калия в условиях реакции Фаворского, в основном, протекает самоконденсация использованных карбонильных соединений.

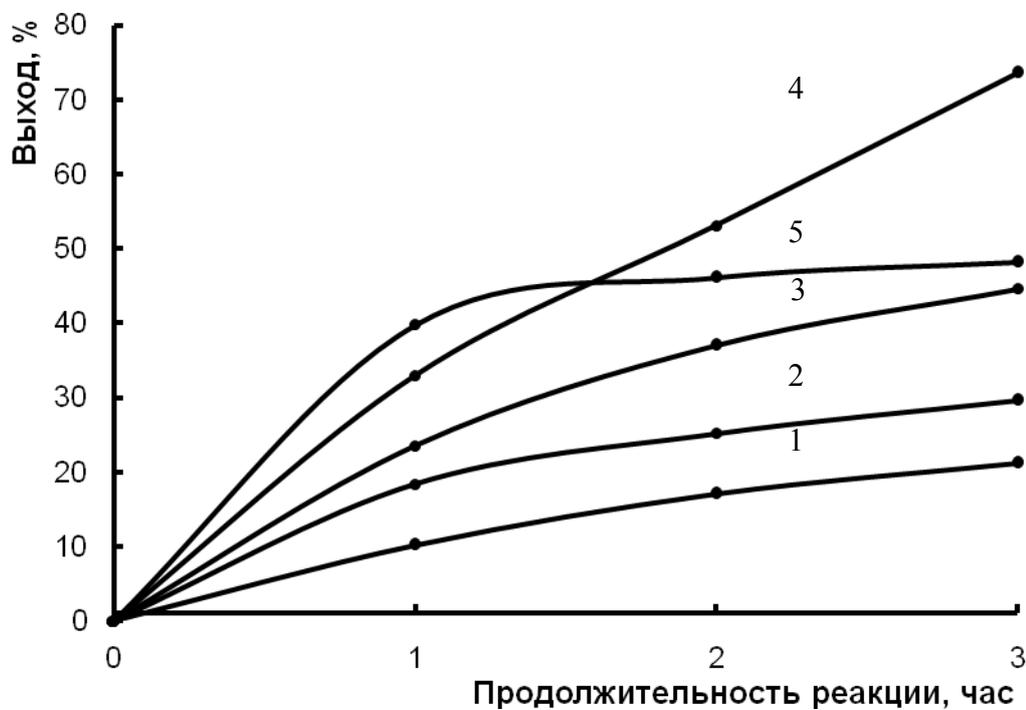
Таблица 3.3

Влияние температуры и продолжительности реакции на образование ацетиленового диола (бутин-3-ола-2 с диметилкетонем) в среде диэтилового эфира в присутствии катализатора КОН

Продолжительность реакции, ч	Выход АД, %	Средняя скорость реакции (W)	
		%/ч	Моль/л.ч
Температура -5°C			
1	10,2	10,20	0,79
2	17,1	8,55	0,66
3	21,2	7,06	0,55
Температура 0°C			
1	18,4	18,40	1,43
2	25,2	12,60	0,98
3	29,6	9,86	0,77

Температура +10 ⁰ С			
1	23,5	23,50	1,83
2	37,0	18,50	1,44
3	44,6	14,86	1,16
Температура +20 ⁰ С			
1	33,0	33,00	2,57
2	53,1	26,55	2,07
3	73,6	24,53	1,91
Температура +30 ⁰ С			
1	39,8	39,80	3,10
2	46,1	23,05	1,80
3	48,2	16,06	1,25

Применением реакции Июича на основе бутин-3-ола-2 удалось, синтезировать двувторичный и вторично-третичный ацетиленовые диолы с достаточно высокими выходами (до 50%). Однако при этом проведение экспериментов связано с рядом существенных трудностей и прежде всего особыми требованиями к чистоте используемого бутин-3-ола-2.



при температурах: 1-(-5)⁰С; 2-0⁰С; 3-10⁰С; 4-20⁰С; 5-30⁰С

Рис. 3.4. Зависимость выхода 2-метилгексин-3-диола-2,5 от продолжительности реакции

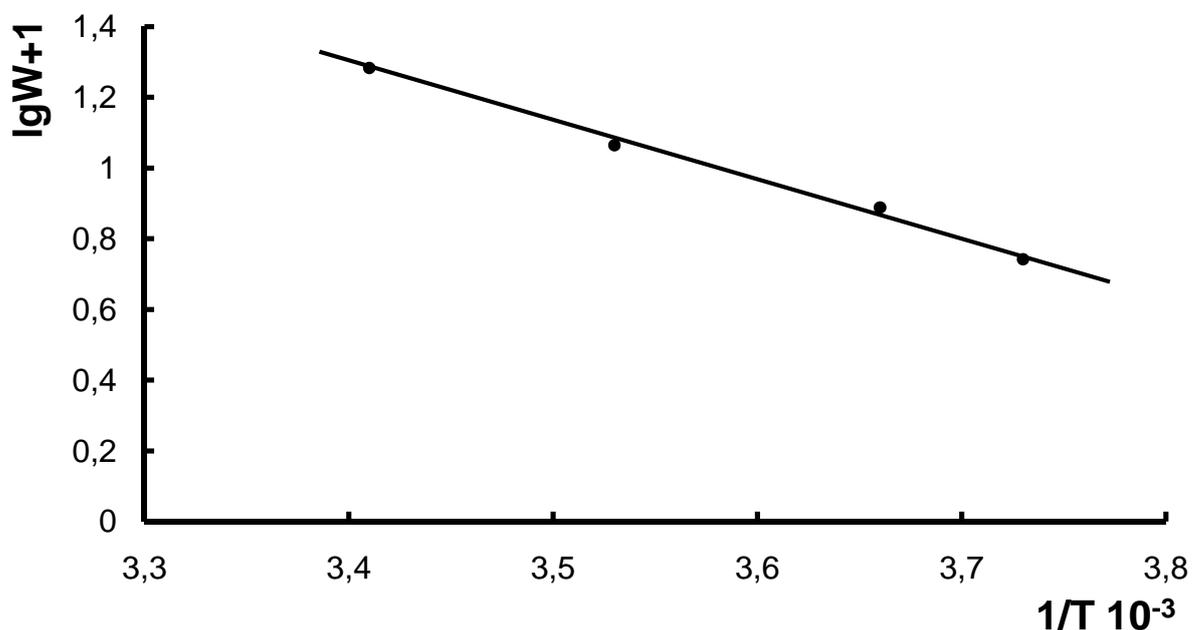
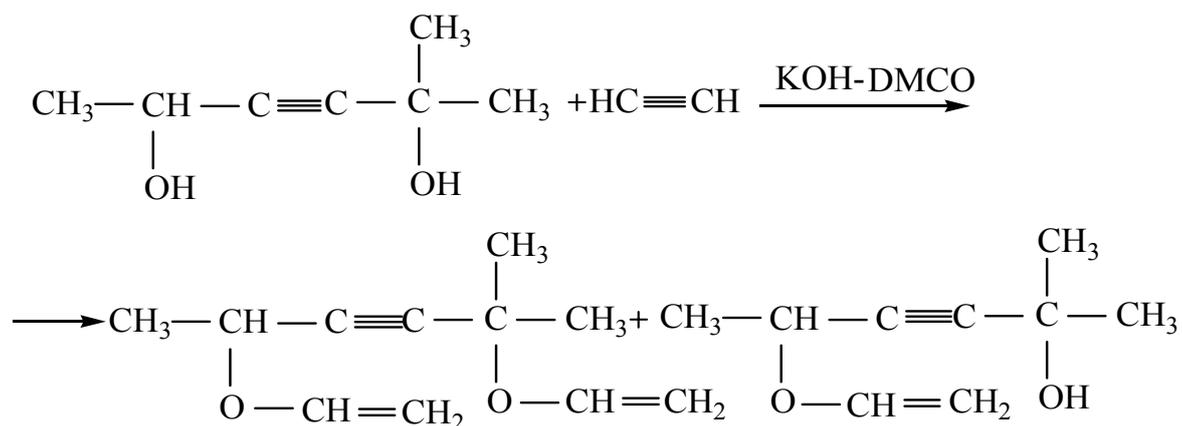


Рис. 3.5. Зависимость lgW от $1/T$ при синтезе 2-метилгексин-3-диола-2,5

Идентификация синтезированного ацетиленового диола осуществлена методом ГЖХ, элементного анализа, а также применением ИК и ПМР – спектроскопии.

Нами было исследовано винилирование синтезированного 2-метилгексин-3-диола-2,5 ацетиленом в присутствии высокоосновной системы КОН-ДМСО. Результаты показали, что при каталитическим винилировании данного спирта, в основном образуется дивиниловый эфир. Также в отдельных случаях наблюдается образование моновинилового эфира 2-метилгексин-3-диола-2,5:



Результаты показали, что образование моно-и дивиниловых эфиров зависят от условий проведения реакции. Исследованием влияния температуры на ход реакции выяснено, что в интервале 70-100⁰С наблюдается образование смеси виниловых эфиров. Надо отметить, что во всех случаях выход дивинилового эфира преобладает (табл.3.15).

Таблица 3.4

Влияние температуры на реакцию винилирования 2-метилгексин-3-диола-2,5 ацетиленом (катализатор КОН 10% от массы диола, растворитель ДМСО)

Температура, ⁰ С	Выход виниловых эфиров 2-метилгексин-3-диола-2,5, %	
	Моновинилый эфир	Дивиниловый эфир
70	12,0	28,4
80	13,4	37,2
90	15,2	44,0
100	11,5	48,5
110	-	51,4
120	-	56,3
130	-	42,8

С увеличением температуры выход виниловых эфиров проходит через максимум. Для моновинилового эфира он составляет 90⁰С, а для дивинилового эфира 120⁰С. При этом их выходы соответственно составляют 15,2%. Этот эффект объясняется следующим образом: в литературе имеются данные о том, что с увеличением кислотности спиртов затрудняется их

винилирование. Кислотность диола больше, чем одноатомного спирта. При винилировании 2-метилгексин-3-диола-2,5 реакция идёт трудно с образованием моновинилового эфира. После уменьшения кислотности реакция ускоряется с образованием дивинилового эфира. Структура моно- и дивиниловых эфиров 2-метилгексин-3-диола-2,5 доказана ПМР- и ИК-спектроскопическими методами.

В ПМР-спектре (рис.3.6) дивинилового эфира 2-метилгексин-3-диола-2,5 наблюдаются интенсивные пики поглощения водорода метильной группы при 1,5-0,8 м.д., а протоны винильной группы появляются при 5-4,4 м.д.

В ИК спектре дивинилового эфира 2-метилгексин-3-диола-2,5 (рис.3.7) наблюдаются интенсивные пики поглощения, относящиеся к винильной группе в области $1280-1200\text{ см}^{-1}$, а их валентные колебания проявляются в области $1680-1600\text{ см}^{-1}$, тройная связь проявляется при $3380-3260\text{ см}^{-1}$.

В ИК спектре моновинилового эфира 2-метилгексин-3-диола-2,5 (рис.3.8) наблюдается аналогичная картина как в случае дивинилового эфира с той лишь разницей, что наблюдается пик в области $3300-3000\text{ см}^{-1}$, относящийся к гидроксильной группе.

В ПМР-спектре (рис.3.9) дивинилового эфира 2-метилгексин-3-диола-2,5 наблюдаются интенсивные пики поглощения водорода метильной группы при 1,5-0,8 м.д., а протоны винильной группы появляются при 5-4,4 м.д.

3.2. Исследование электронной структуры, квантово-химические расчеты использованных соединений

Химия традиционно была и остается экспериментальной наукой. В современной компьютерной химии использованием различных программ по результатам квантово-химических и молекулярно динамических расчетов заранее можно предполагать о свойствах молекулы. Тем не менее квантово-химические и, особенно, молекулярно-динамические расчеты еще не получили должного распространения в нашей Республике.

Результатом применения методов квантовой химии является информация о плотностях электронных состояний, распределении электронной плотности, потенциальных поверхностях реакций и расчеты различных спектроскопических величин. В настоящее время методы квантовой химии являются более дешевыми, доступными и универсальными методами исследования электронной структуры молекул. Правда, необходимо понимать, что тем не менее, невозможно совсем отказаться от дорогостоящих экспериментальных методов исследования вещества.

Активность молекулы в каких-либо реакциях, в основном зависит от ее структуры и энергетических характеристик. Предсказание реакционной способности органических молекул является весьма трудной и актуальной задачей. С развитием квантово-химических методов расчетов химии приобрели, возможность планирования экспериментальных исследований и проведения направленного синтеза целевых продуктов.

В данной работе были исследованы 3D структуры, распределение зарядов и электронной плотности 2-метилгексин-3-диола-2,5 и его моно-(ди)виниловых эфиров широко распространенной программой Hyper Chem полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3.

В качестве примера приводим результаты изучения геометрии и электронного строения молекул 2-метилгексин-3-диол-2,5 и его винилового эфира.

На рис.3.2.1 приведена 3D структура 2-метилгексин-3-диол-2,5; видно, что в ней C_1 и C_2 имеют sp^3 гибридизацию в тетраэдрическом положении, C_3 и C_4 имеют линейную структуру в положении sp -гибридизации.

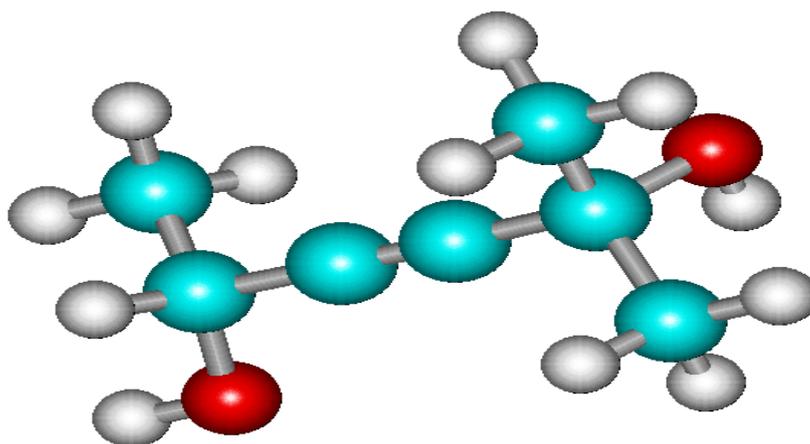


Рис. 3.2.1. 3D структура 2-метилгексин-3-диол-2,5

На рис.3.2.2 приведена 3D структура винилового эфира 2-метилгексин-3-диол-2,5. При этом показано, что вместо водорода гидроксильную группу замещает винильная группа, которая имеет углероды в sp^2 гибридном состоянии.

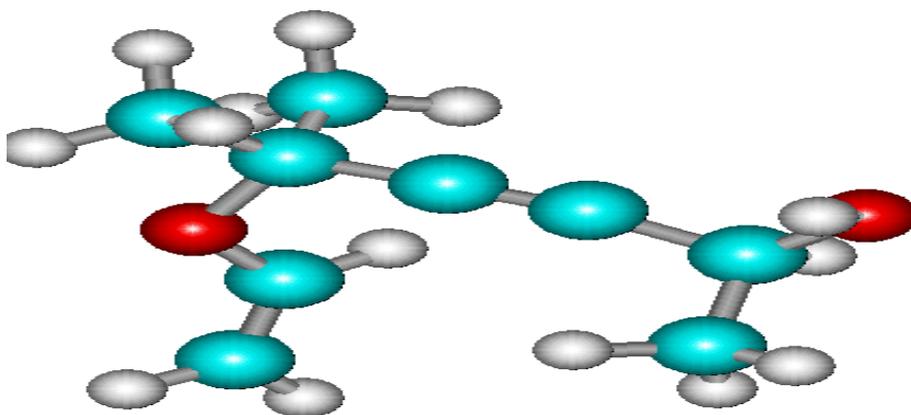


Рис. 3.2.2. 3D структура винилового эфира 2-метилгексин-3-диол-2,5

Также приведены распределения зарядов и электронной плотности по атомам в молекуле 2-метилгексин-3-диол-2,5 (рис.3.2.3. и рис.3.2.4.). Сопоставление значений электронных зарядов выбранных молекул показало, что наибольшее количество отрицательного заряда в молекуле 2-метилгексин-3-диол-2,5 сконцентрировано на атоме кислорода. Вероятнее всего из-за этого атом кислорода является реакционным центром, по которому идёт реакция каталитического винилирования ацетиленом в присутствии высокоосновной системы КОН-ДМСО.

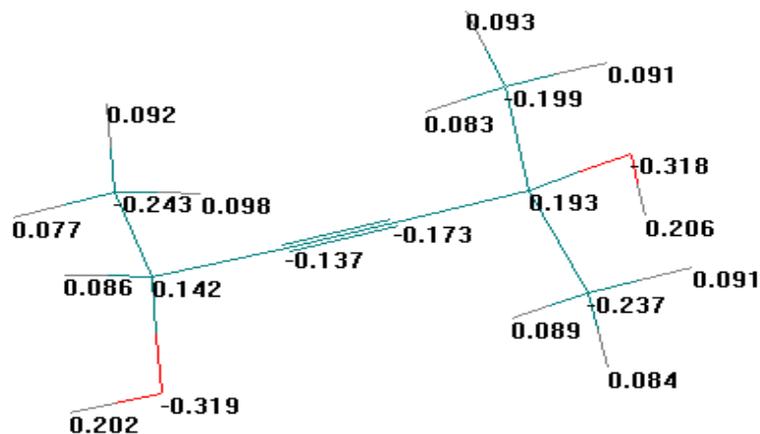


Рис.3.2.3. Распределение зарядов в молекуле 2-метилгексин-3-диол-2,5

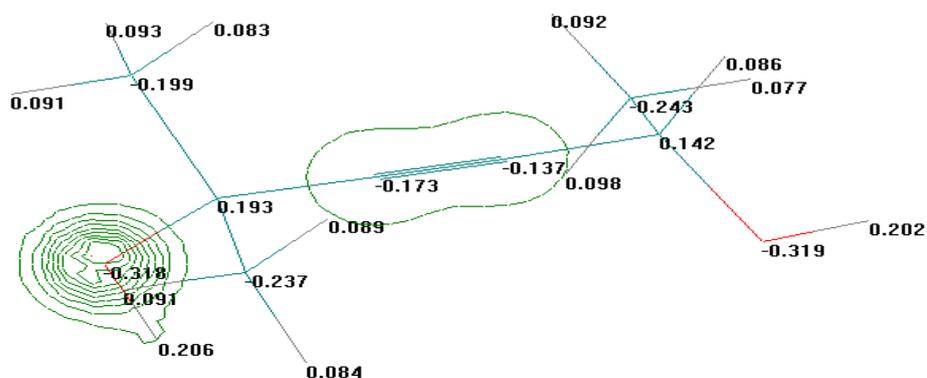


Рис.3.2.4. Распределение электронной плотности по атомам в молекуле 2-метилгексин-3-диол-2,5

Исследования распределения зарядов и электронной плотности по атомам в молекуле 2-метилгексин-3-диол-2,5 (рис.3.2.5.) показало, что данная молекула имеет симметрию, наибольшее количество отрицательного заряда и электронной плотности сконцентрировано в атомах кислорода. Причем оба атома кислорода имеют одинаковую активность в реакции щелочного винилирования ацетиленом.

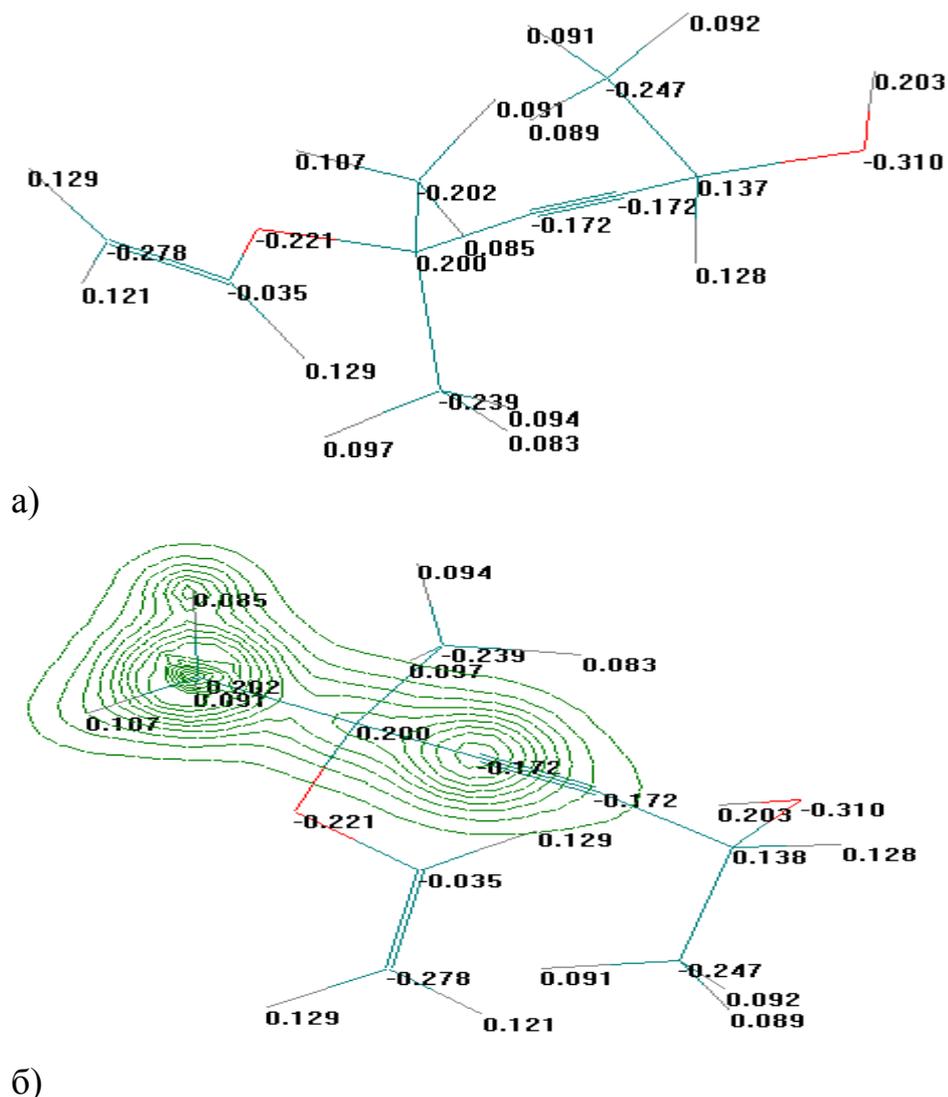


Рис.3.2.5. Распределение зарядов (а) и электронной плотности (б) в молекуле 2-метилгексин-3-диол-2,5

Нами также проведена квантово-химические расчеты (общая энергия, энергия образования, теплота образования, энергия электрона, энергия ядра, дипольный момент, заряд атома кислорода)

Исследованы соединения: ацетилен, 2-метилгексин-3-диол-2,5, уксусный альдегид, моновиниловый эфир 2-метилгексин-3-диола-2,5 и дивиниловый эфир 2-метилгексин-3-диола-2,5 (табл.4.1.).

Таким образом, исследования структуры, распределения зарядов, электронной плотности и энергетических характеристик выбранных молекул полуэмпирическим квантово-химическим методом позволяют выяснить

реакционные центры молекул и показывают, что такие данные могут быть эффективно использованы для конкретной координации молекул.

Квантово-химические расчеты исследованных соединений

Природа соединения	Общая энергия, ккал/моль	Энергия образования, ккал/моль	Теплота образования, ккал/моль	Энергия электрона, эВ	Энергия ядра, ккал/моль	Дипольный момент(D)	Заряд атома кислорода
Исходные веществ							
Ацетилен	-6489,10351	-391,2214355	54,76256943	-12975,6523	6486,549316	0,01728	-
Уксусный альдегид	-14564,0273	-650,9567871	-41,20980072	-35204,5781	20640,55078	2,593	-0,290
Синтезированные соединения							
2-Метилгексин-3-диол-2,5	-39239,8554	-2004,088501	-63,51654434	-173719,140	134479,2813	2,055	-0,319
Моновиниловый эфир 2-метилгексин-3-диола-2,5	-45744,1054	-2410,457275	-23,90116692	-234212,125	188468,0156	0,5417	-0,193
Дивиниловый эфир 2-метилгексин-3-диола-2,5	-52260,5625	-2829,03418	3,505906105	-283071,093	230810,5156	3,416	-0,215

ГЛАВА 4. ОХРАНЫ ТРУДА И ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Общие правила работы

1. Во время работы в лаборатории соблюдайте чистоту, тишину и порядок. Беспорядочность, поспешность или неряшливость часто приводят к несчастным случаям. Поэтому запрещается посторонним лицам посещать студентов, работающих в лаборатории, и отвлекать их.

2. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя. Категорически запрещается работать в лаборатории одному.

3. Запрещается производить в лаборатории какие-бы то ни было работы, не связанные непосредственно с выполнением задания.

4. Приступайте к каждой работе только с разрешения руководителя и после полного уяснения всех ее операций. План работы должен быть записан в рабочем журнале и утвержден подписью руководителя.

5. Перед проведением каждой операции тщательно осмотрите аппарату и посуду, убедитесь в том, что установка или прибор собран правильно и что взятые химические вещества соответствуют указанным в работе. Рекомендуется предварительно испытать реакции в пробирке с минимальным количеством реагентов.

6. Рабочее место содержите в чистоте и порядке, не загромождайте его посудой, бумагой и материалами.

7. Нельзя нагревать закупоренными никакие сосуды или аппараты, кроме тех, которые специально для этого предназначены.

8. Во время нагревания жидкостей и твердых тел в пробирках (колбах) не направляете отверстие сосуда на себя или на соседей; не заглядывайте в пробирки (колбы) сверху, так как в случае возможного выброса нагретого вещества может произойти несчастный случай.

9. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. Определяете запах соединения, осторожно направляя к себе его пары легким движением руки. Ни в коем случае нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокие вдох.

10. Выдача высокотоксичных соединений и работа с ними проводится только в присутствии преподавателя. Особую осторожность соблюдайте, работая со следующими веществами: синельной кислотой, цианидом калия, цианидом натрия, фосгеном, диметилсульфатом, хлорангидридами, простейших кислот, хлором, бромом, оксидом углерода(II), оксидом и диоксидом азота, галогенопроизводными фосфора. Если их применяют в больших количествах, то следует работать в специальном помещении. Работу с малыми количествами можно проводить в общие лаборатории, но обязательно в хорошо действующем вытяжном шкафу.

11. Галогенопроизводные жирного ряда- бромистый этил, хлороформ, бромоформ, и др. – если они не находятся в растворе, нельзя проводить в соприкосновение с натрием, калием (например, сушить их), так как от толчка может произойти очень сильный взрыв.

12. Во всех случаях особое внимание уделяете защите глаз! Помните, что для роговицы глаз особенно опасны щелочь и аммиак. Пользуетесь защитными очками и защитными масками!

13. Не выливайте в раковины остатки кислот, щелочей и сильно пахнущих жидкостей; сливайте их в специальные склянки.

14. Не бросайте в раковины бумагу, песок и другие твердые вещества.

15. Не пейте воду в лаборатории, не принимайте пищу, не курите; никотин часто притупляет восприятие предупреждающих запахов токсичных веществ.

16. Экономьте газ, электричество и реактивы; не превышаете установленных норм расхода реактивов. По окончании пользования газом, водой и электричеством немедленно закрывайте краны и выключайте электроприборы.

17. Немедленно сообщайте лаборанту или преподавателю о замеченной неисправности электрической проводки, газовой и водопроводной сети, лабораторной аппаратуры, приборов, аналитических весов, вакуум-насосов, тяги и т.п.

18. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли газ, вода и электричество на вашем рабочем месте.

Работа со взрывоопасными веществами

19. Работая с натрием и калием, концентрированным раствором аммиака, едкими щелочами, кислотами, взрывчатыми веществами (взрывчатыми смесями), при пониженном давлении (перегонка в вакууме, эвакуирование эксикатора), при повышенном давлении (например, с запаянными стеклянными трубками, закрытыми бутылками, автоклавами), а также выполняя все другие работы, связанные с опасностью для глаз, включая растирание гидроксидов калия и натрия, надевайте на глаза защитные очки.

20. Категорически запрещается перегонять диэтиловый эфир и другие простые эфиры, тетрагидрофуран, диоксан и тетралин неизвестного качества. Во всех таких случаях надо произвести пробу на отсутствие перекиси, быстро образующихся при стоянии растворителей в контакте с воздухом. Взрывы, происходящие при перегонке неочищенных от перекисей растворителей, часто имеют самые серьезные последствия.

Работа со сжатыми газами

21. При работе со сжатыми газами – водородом, кислородом, хлором, метаном, ацетиленом, аммиаком и др. – соблюдайте особую осторожность. Опасность работы обусловлена возможностью взрыва, пожара или отравления, что может повлечь за собой тяжелые несчастные случаи, увечья или даже человеческие жертвы. При соблюдении всех мер предосторожности работа со сжатыми газами безопасна.

22. Баллоны со сжатыми газами устанавливают в специальных стойках, исключающих возможность их падения, или прикрепляют к столам железными хомутами (при падении баллон может взорваться)

23. Предохраняете баллоны от нагревания, толчков, ударов. Категорически запрещается ударять как по наполненным, так и по пустым баллонам молотком, гаечным ключом и т.д.

24. Перемещая баллоны в лаборатории, их перекачивают осторожно вручную в наклонном положении. Перенося их в другое помещение, пользуются носилками или тележками. Нельзя переносить баллоны на плечах, так как можно уронить их, вызвав взрыв.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ винилирования синтезированных ацетиленовых спиртов ацетиленом при атмосферном давлении в присутствии высокоосновной системы гидроксид калия-диметилсульфоксида.
2. Изучены электронные структуры, распределение зарядов, рассчитаны квантово-химические и молекулярно-динамические характеристики использованных соединений и выявлены их реакционные центры, которые использованы для конкурентной координации молекул.
3. Произведена оптимизация параметров процесса синтезированных спиртов и эфиров. Определено влияние температуры и продолжительности реакции на выход винилового эфира бутин-3-ола-2 и показано, что оптимальными условиями являются: температура 105⁰С, продолжительность 5 часов, катализатор КОН. При этом его максимальный выход составляет 55,1%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. Т.: Узбекистон, 2009. – 56 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Изд. «Химия». -Москва, 1981 -605 с.
3. Трофимов Б.А., Амосова С.В., Михалева А.И. Реакции ацетилена в суперосновных средах: Сб. Фундаментальные исследования. Химические науки. –Новосибирск.: Наука, 1977.-С. 174-178.

4. Трофимов Б.А., Кудяков Р.Н., Опарина Л.А., Паршина Л.Н., Винс В.В. Синтез дивиниловых эфиров диолов в системе КОН-ДМСО // ЖПХ №4. 1991. -С.873-877.
5. Темкин О.Н. Химия ацетилена, «Ацетиленовое дерево» в органической химии XXI века // Соросовский образовательный журнал. -Соросов, 2001. - Т. 7. -№6. -С.35-38.
6. Нурманов С.Э., Сирлибоев Т.С., Садиков М.К., Калядин В.Г. Синтез мономеров на основе крезолов. // Актуальные проблемы науки о полимерах: Респ.конф. -Тошкент, 2004. –С. 51-52.
7. Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Сирлибоев Т.С. Ароматик ацетилен спиртлари асосида янги винил хосилалар синтези жараёнига таъсир этувчи омиллар // Химическая технология. Контроль и управление. №4, 2008. –С. 18-22.
8. Вапоев Х.М., Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф., Сирлибоев Т.С. Винилирование некоторых алифатических спиртов и альдегидов при атмосферном давлении // Журнал Химическая промышленность сегодня – М. 2006. -№6. –С. 21-24 .
9. Нурманов С.Э., Геворгян А.М., Матмуратов Ш.А., Касимова О.Х., Сирлибоев Т.С., Калядин В.Г. Синтез винилфенилового эфира и применение его в качестве аналитического реагента // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. Вып. 3. -С. 491-493.
10. Вапоев Х.М., Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф., Сирлибоев Т.С., Нурманов С.Э. Каталитическая реакция фенилацетилена с бутиловым и изобутиловым спиртами // Узбекский химический журнал. –Т. 2006. -№4. – С. 20-23.
11. Мухиддинов Б. Ф., Умарова Ж. Р., Нурманов С.Э., Вапоев Х.М. Винилирование некоторых алифатических спиртов при атмосферном давлении // Узбекский химический журнал. –Ташкент, 2002. -№ 6 –С.30-34.
12. Вапоев Х.М., Мухиддинов Б.Ф., Сирлибоев Т.С. Фенилацетилен асосидаги винилэфирлари синтези ва уларнинг тахлили // Академик

- А.Г.Ганиевнинг 70 йиллигига бағишланган. Аналитик кимё фанинг долзарб муаммолари: 1-Республика илмий-амалий анжумани. –Термиз, 2002. – Б.215.
13. Вапоев Х.М., Мухиддинов Б.Ф., Умарова Ж.Р., Саидов А.Х., Каримова Д. Бутин-1-ол-3 синтези // Кимё ва кимёвий технологиянинг замонавий муаммолари мавзусидаги Республика илмий-техникавий конференцияси. – Фарғона, 2004. –Б. 103-104.
14. Вапоев Х.М., Сирлибоев Т.С., Мухиддинов Б.Ф., Нурмонов С.Э. Кинетика синтеза винилового эфира бутин-1-ола-3. // Ўзбекистон миллий университети кимё факультети профессор-ўқитувчилари ва ёш олимларининг илмий-амалий конференцияси материаллари. –Тошкент, 2008. –Б. 58-59.
15. Вапоев Х.М., Мухиддинов Б.Ф., Умарова Ж.Р., Нурмонов С.Э. Исследование синтеза и винилирования бутин-1-ола-3 // Нефт ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари. 24-25 апрел. – Қарши, 2009. –Б. 37-38.
16. Вапоев Х.М., Мухиддинов Б.Ф., Умарова Ж.Р. Фенилбутин-1-ол-3 синтези ва уларнинг хоссаларини урганиш // Материалы Республиканской научно-технической конференции “ISTIQLOL” (с международным участием) –Навоий, 2006. – С. 222.
17. Вапоев Х.М., Нурманов С.Э., Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф., Технологические параметры синтезов на основе бутин-1-ола-3 // Журнал Химическая промышленность сегодня. –М. 2009. -№6. –С. 12-16.
18. Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. Синтез проксисодержащих ацетиленовых спиртов, простых и сложных эфиров-производных октан-2-она // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 2. -С. 173-177.
19. Махсумов А.Г. Синтез, свойства, применение пропаргиловых эфиров и их производных. Автореферат дисс. докт. хим. наук. -М.: 1985. -43с.

20. Кучкарова М.М., Рашидова С.Ш. Винилирование диметилэтинилкарбинола // ХПС. 1998, Спец. вып. -С. 90-91.
21. Трофимов Б.А., Кудяков Р.Н., Опарина Л.А., Паршина Л.Н., Винс В.В. Синтез дивиниловых эфиров диолов в системе КОН-ДМСО // ЖПХ №4. 1991. -С.873-877.

ПРИЛОЖЕНИЕ

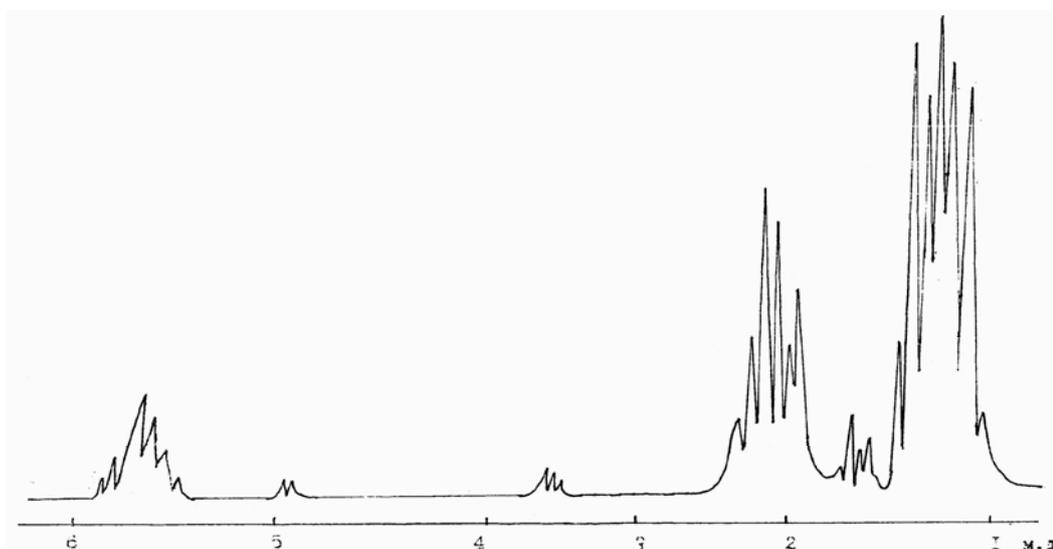


Рис.3.6. ПМР-спектр дивинилового эфира 2-метилгексин-3-диола-2,5

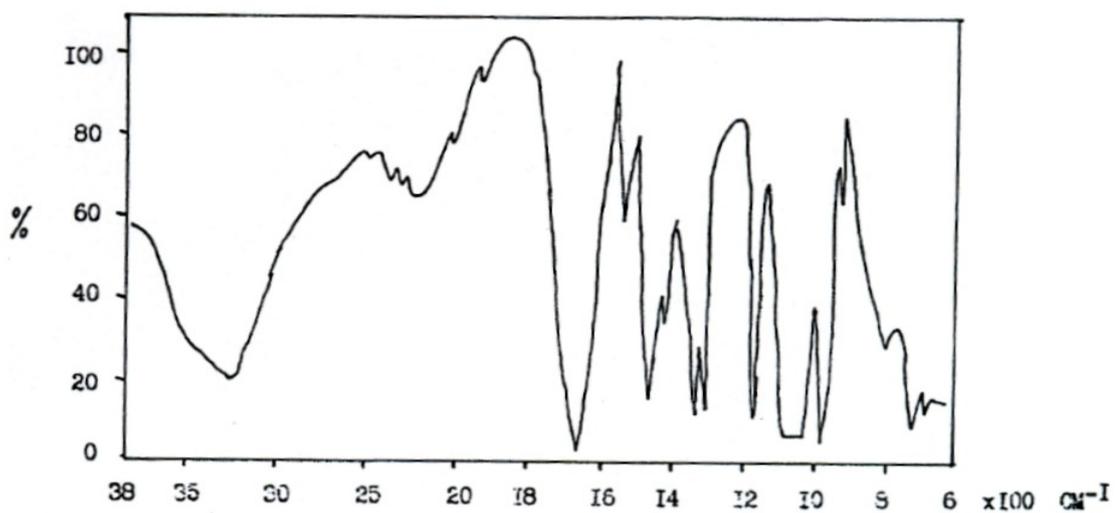


Рис.3.7. ИК спектр дивинилового эфира 2-метилгексин-3-диола-2,5

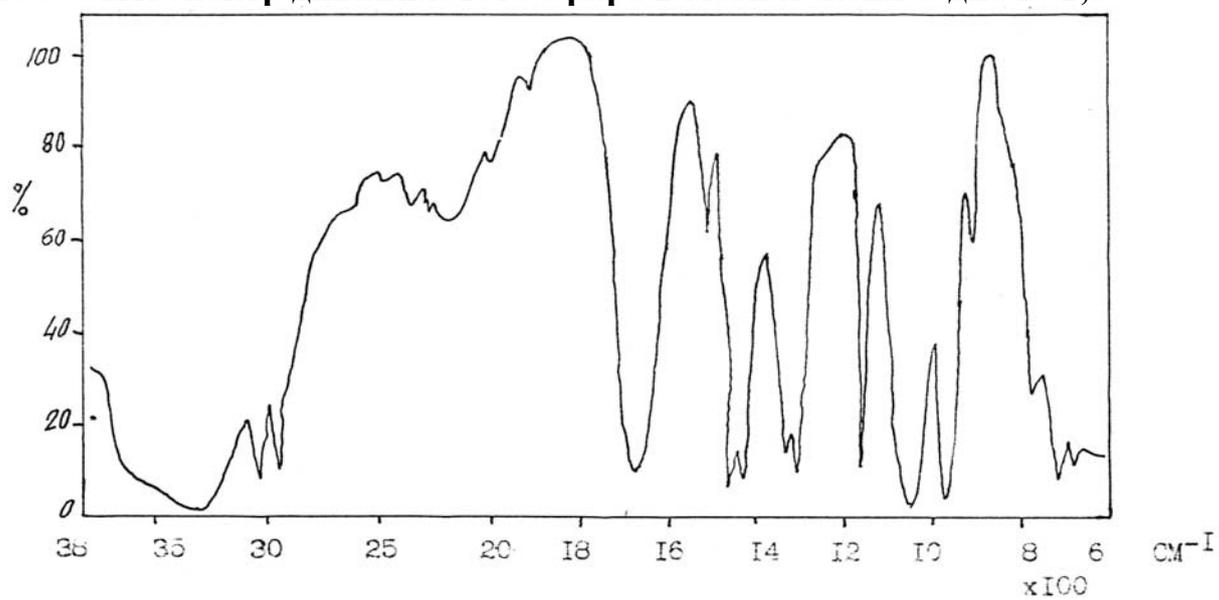


Рис.3.8. ИК спектр моновинилового эфира 2-метилгексин-3-диола-2,5

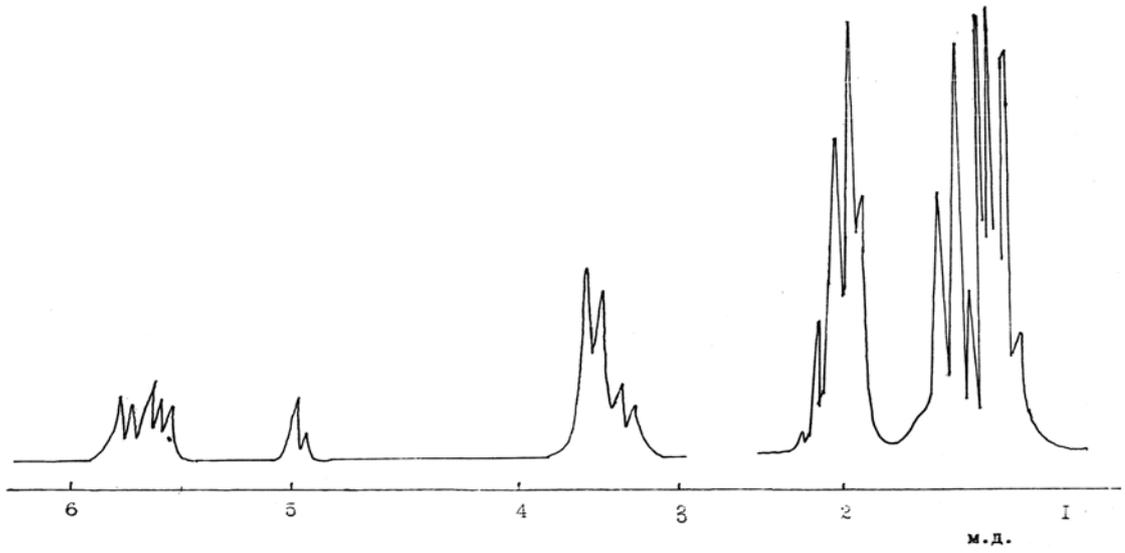


Рис.3.9. ПМР-спектр моновинилового эфира 2-метилгексин-3-диола-2,5