

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

**НАВОИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ**

**КАФЕДРА «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»**

**ЭГАМОВА МУХЛИСА ХОШИМОВНА**

**СИНТЕЗ БУТИН-3-ОЛА-2 В ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
УСЛОВИЯХ**

**Научный руководитель: Вапоев Х.М.**

**НАВОИЙ – 2012**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	
1.1. Синтез ацетиленовых спиртов.....	
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
2.1. Исходные вещества.....	
2.2. Методика синтеза ацетиленовых спиртов.....	
2.3. Методы анализа и изучения структуры и физико-химических свойств синтезированных соединений.....	
<b>ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b>	
3.1. Синтез ацетиленовых спиртов .....	
3.2. Исследование электронной структуры, квантово-химические расчеты использованных соединений.....	
3.3. Технология производства бутин-3-ола-2.....	
<b>ГЛАВА 4. ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ .....</b>	
<b>ГЛАВА 5. ОХРАНЫ ТРУДА И ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ-</b>	
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Ацетиленовые спирты применяются во многих отраслях: медицине, сельском хозяйстве, электротехнике, машиностроении, органическом синтезе и на их основе получают спотворные и болеутоляющие препараты, биологически активные соединения, высококачественные растворители, смазочные материалы, а также он используется в качестве исходных соединений при синтезе различных органических веществ.

Проекты, которые будут включены в Программу, в первую очередь, относятся к таким отраслям, как топливно-энергетическая, химическая и нефтегазоперерабатывающая, металлургическая, легкой и текстильной промышленности, промышленности строительных материалов и машиностроение и другие отрасли экономики[1].

С применением таких систем можно осуществить синтез ранее недоступных или трудносинтезируемых соединений.

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

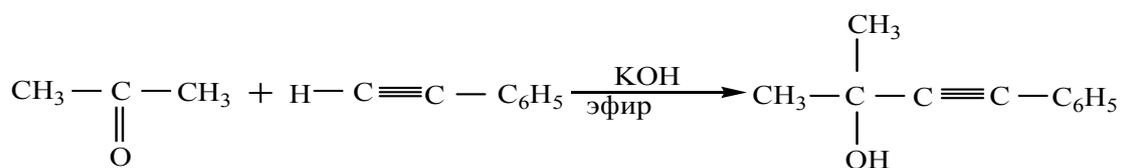
Изучение квантово-химических характеристик использованных соединений и проведение математические моделирования процессов их получения требуют применения современных методов исследований.

**Научная новизна.** Разработана принципиальная технологическая схема получения бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров.

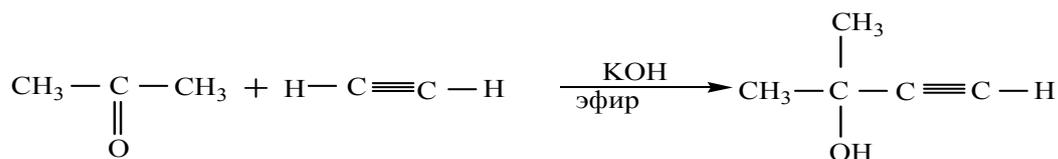
Рассчитаны квантово-химические и молекулярно-динамические параметры некоторых ацетиленовых спиртов и диолов, проведено математическое моделирование реакций их винилирования.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Еще в 1900 г. А.Е.Фаворским была высказана мысль о возможности конденсации карбонильных соединений с монозамещенными ацетиленами [2]. И действительно, уже первое осуществленное в этом направлении взаимодействие-конденсация ацетона с фенилацетиленом в присутствии порошкообразного КОН позволило получить ацетиленовый спирт (АС):



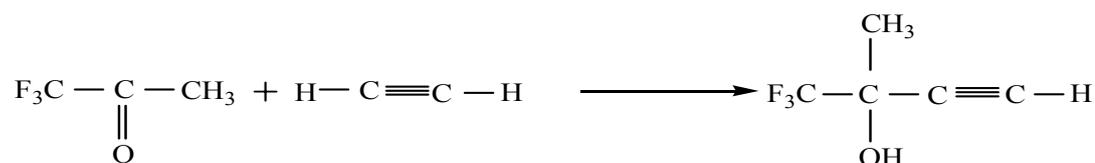
В последствии эта реакция была распространена не только на монозамещенные ацетилены, но и непосредственно и на сам ацетилен:



В целом, методы получения АС в зависимости от условий могут быть различными и поэтому в литературе можно встретить разнообразные варианты их синтеза, из которых наиболее известными являются (кроме реакции Фаворского): реакция Иоцича; стехиометрическое этинирование карбонильных соединений ацетиленидами щелочных металлов; этинирование в жидком аммиаке; алкилирование пропаргилгалогенидами и восстановление ацетиленовых кетонов и альдегидов. Следует отметить, что для получения АС из этих методов бесспорно наиболее подходящим является реакция Фаворского.

Среди АС самым простым является пропаргильный спирт. В промышленности его получают гидроксиметилированием ацетилена водным раствором формальдегида в присутствии ацетиленида меди под давлением (реакции Реппе):  $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{CH}_2\text{O} :: \text{CH} = \text{CCH}_2\text{OH}$ .

Реакция Июича является одним из методов получения АС. Так, в работе действием  $\text{CH}_3\text{MgI}$  на  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CHRCH}_2\text{OH}$  или  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CHRCH}(\text{OH})\text{CH}_3$  получены  $\gamma$ -ацетиленовые спирты типа  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CHR}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ . Оказалось, что фторсодержащие кетоны также хорошо конденсируются с ацетиленом в присутствии катализатора  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ , образуя соответствующие фторсодержащие АС с выходом 9-13% [3]:



При этом наряду с 3-трифторметилбутин-1-олом-3 образуется и 2,5-бис-(трифторметил)-гексин-3-диол-2,5. Низкий выход моноацетиленового производного спирта объясняется существованием равновесия:



Причем последний, реагируя со второй молекулой кетона, легко образует ацетиленовые диол. Выход АС в этом процессе зависит от времени между добавлением реагента и последующим гидролизом.

В работе [4] в растворе ТГФ этилмагнийбромид взаимодействует с карбонильными соединениями, образуя АС типа  $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$  (где  $\text{R}=\text{-H, -C}_6\text{H}_5, \text{-CH=CHC}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}'=\text{-CH}_3$  или  $\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) с выходом 35-85%. В последние годы для этого процесса предложен ряд более усовершенствованных способов.

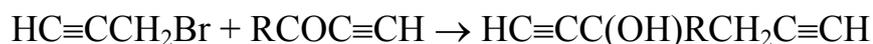
Разработана новая технология этинилирования карбонильных соединений, обеспечивающая более высокий выход к ацетиленовым спиртам, ее преимущества перед известными заключаются в безопасности, экономичности и более высокой интенсивности процесса.

При действии магния на пропаргилбромид в присутствии  $\text{HgCl}_2$  количественно получен  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{MgBr}$ , который реагирует с альдегидами и кетонами с образованием вторичных и третичных АС с выходом 60%.

Для получения замещенных карбинолов в работе [5] успешно использован магнийорганический синтез через галоидацетиленовые спирты. При этом для синтеза АС к суспензии магния в абсолютном эфире прибавляют соответствующий галоидацетиленовый спирт и галоидный алкил или арил. Выход АС в зависимости от условий проведения реакции находится в пределах 60-80%. В случае взаимодействия бромистого аллила и бромистого винила с 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиранолом-4; 2,2,5-триметилэтинилтетрагидропиранолом-4 и 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидолом-4 образуются соответствующие аллиловые и виниловые гетероатомные АС.

При взаимодействии реактива Гриньяра, полученного на основе винилацетилена, с серусодержащими кетонами в среде эфира образуются серусодержащие винилацетиленовые спирты (ВАС) типа  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)\text{ОНCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SR}$  с выходом 50-90%.

Довольно эффективным оказалось также применение магний или алюминий органических соединений на основе пропаргилбромида для синтеза труднодоступных  $\alpha$ ,  $\beta$ -диацетиленовых спиртов(ДАС). В работе проведением реакции этих соединений с ацетиленовыми кетонами в среде эфира получены диэтинилкарбинолы с выходом 12-50%:



В последнее время большое внимание уделяется также и реакциям монозамещенных ацетиленов со сложными эфирами. Так, при взаимодействии реактива Гриньяра, полученного из ацетиленовых производных, со сложными эфирами в среде тетрагидрофуране образуются АС, содержащие в составе своих молекул две кратные связи:



(где  $\text{R}=\text{-H}$ ,  $\text{-n-C}_4\text{H}_9$  или  $\text{-C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}'=\text{-CH}_3$ ,  $\text{-C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{-n-C}_3\text{H}_7$  или  $\text{-n-C}_4\text{H}_9$ )

Следует отметить, что подобные соединения несмотря на относительно невысокие выходы (30-40%) могут найти широкое применение в различных отраслях современной техники, в частности в качестве сшивающих агентов.

В случае взаимодействия кетонов с пропинилмагнийбромидом или метилацетиленом в присутствии KOH или Li- производными метилацетилена в жидком аммиаке получают пропинилкарбинолы с общей формулы  $RR'C(OH)C\equiv CCH_3$  (где  $R=-CH_3$ ;  $R'=-CH_3, -C_2H_5$ ;  $R=R'=- (CH_2)_5, -(CH_2)_4$  или  $-CH(CH_3)_2$ ) [10]. В качестве ацетиленового компонента можно использовать и этоксиацетилен, который по реакции Иочича и Фаворского с кетонами образует этокси-АС типа  $CH_3CR(OH)C\equiv COC_2H_5$ .

На основе разработанного метода АС получены также реакцией кетонов с  $HC\equiv CCH_2X$  (где  $X=-Cl, -Br$  или  $-I$ ) в присутствии Hg или ее солей с последующим гидролизом продуктов конденсации. При этом в качестве исходных кетонов выбраны  $\beta$ -ионов, ненасыщенные алифатические ацетали ацетоуксусного альдегида, метилвинилкетон, триметилцикло-гексанон, ацетофенон или метилэтилкетон. Восканян В.Г. и др. разработали способ получения-ВАС формулы  $RR'C(OH)CR''R'''C\equiv CCH=CH_2$  (где  $R=R'=R''=R'''=-H$  или  $-CH_3$ ) взаимодействием винилпропаргилмагнийгалогенида с карбонильными соединениями в среде ТГФ или эфира при температуре 5-15<sup>0</sup>С.

По реакции Фаворского взаимодействием ацетилциклопропана с ацетиленом или фенилацетиленом в присутствии KOH синтезированы циклопропилэтинилкарбинол и метилциклопропилфенилэтинилкарбинол с выходами 84 и 90% соответственно. Имеются отрывочные сведения о конденсации ацетилена с кетонами и альдегидами в паровой фазе в присутствии NaOH, нанесенного на активированном гумбрине. Показано, что при температуре 120-200<sup>0</sup>С образуется АС с выходами 20-32%.

Проводя исследование по определению оптимальных условий реакции Фаворского и для полного извлечения образующихся при этом АС в работе

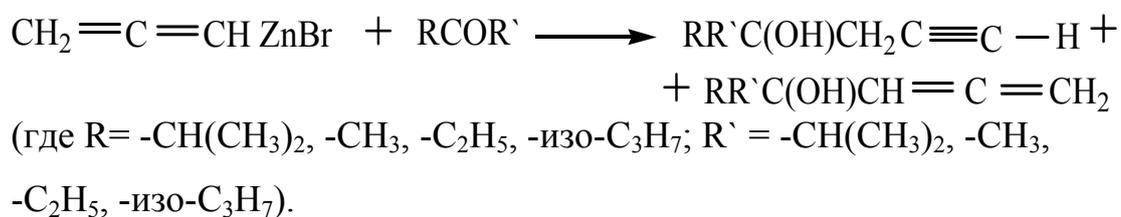
предложен способ дезактивации щелочей, содержащихся в растворе АС с общей формулой  $\text{HC}\equiv\text{CCRR}'\text{OH}$  ( $\text{RR}'=-\text{H}$  углеводородный остаток, например, метилбутинол, дегидролиналол или дегидронеролидол). Для этого полученный раствор обрабатывается одноосновной кислотой, например, муравьиной, молочной, глюконовой или хлорпропионовой, либо многоосновной- например, фосфорной, итаконовой, фумаровой или янтарной. При этом щелочи полностью дезактивируются, а АС не разлагаются даже избытком указанных кислот. Таким образом, из метилгептенона обработкой образовавшегося после реакции органического слоя лимонной кислотой выделен АС с выходом до 80%.

В своих первоначальных работах Фаворский не только описал способы получения АС, но и экспериментально доказал возможность расщепления синтезированных АС на исходные соединения при нагревании их с растворами КОН. В настоящее время однозначно доказано, что для расщепления диолов наилучшим расщепляющим агентом является  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . В его присутствии из 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола и 2,5-дифенил-3-гексин-2,5-диола были получены соответствующие моно-АС. В работе [6] также показано, что при расщеплении ацетиленового диола, например, 3,6-диметил-октин-4-диола-3,6 в зависимости от температуры и природы применяемого катализатора образуются в различных соотношениях 3-метилпентин-4-ол-3, ацетилен и метилэтилкетон. Температуру реакции варьировали в пределах  $160\text{-}240^\circ\text{C}$ , в качестве расщепляющих агентов использовали  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ .

Среди факторов, существенно влияющих на реакцию конденсации ацетилена с карбонильными соединениями, является природа используемых растворителей. Этот вопрос особенно подробно исследован в, где при проведении реакции конденсации ацетилена с ацетоном использованы в качестве растворителя алкоксиэтанола формулы  $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (где R= алкил, имеющий 1-6 атомов углерода). При этом выход ДМЭК в зависимости

от величины алкильного радикала в молекуле алкоксиэтанола доходил 99%. Не менее лучшие результаты также получены при синтезе 2-(о-толил)-1-этинилциклогексанола из 2-(о-толил)-циклогексанона и  $\text{HC}\equiv\text{CLi}$  [21,22]. Конденсация проведена также в среде n-диоксана и диалкильных эфиров моно- и полиэтиленгликолей, содержащих  $\leq 20$  атомов углерода (при температуре от  $-20$  до  $120^{\circ}\text{C}$  и давлении 3,5-35 атм.).

Установлено, что из алленилметаллоорганических соединений в среде ТГФ или гексаметилтриамидофосфата также можно синтезировать АС. При этих условиях в основном продуктами побочных реакций является алленовые спирты



Изучением возможности избирательного алкилирования АС установлено, что производные пропаргилового спирта и их алкоголяты с литием легко вступают в реакцию с галоидными алкилами и при этом образуются с хорошими выходами дизамещенные АС типа  $\text{НОС}(\text{RR}')\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{R}''$ . Этот способ позволяет избежать временной защиты ОН-группы за счет полной инактивации спиртовой функции Li. Выход в случаях первичных или вторичных АС 62-88%, а в случае третичных-55-62%.

Имеются сведения о возможности синтеза 1-этинил-2,6,6-триметилциклогексан-1-ола. Для его получения сначала гидрируют 2,6,6-триметил-2-циклогексанол в присутствии 0,5 г 100%-ного Pd/C в течение 1,5 часов при 3,5 атм в спирте и получают 2,6,6-триметил-2-циклогексанон с выходом до 90%. Затем последний этинилируют ацетиленом в присутствии  $\text{NaNH}_2$ , суспендированного в жидком аммиаке, и выделяют АС с выходом 56%.

Реакция комплексов алленов  $\text{Li}[(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{AlCH}=\text{C}=\text{CHR}]$ , образующихся при последовательном действии трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  и  $\text{изо-}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  на  $\text{RCH}=\text{C}=\text{CH}_2$ , с кетонами в ТГФ [28] приводит к образованию АС типа  $\text{HO}(\text{CR}'\text{R}'')\text{C}(\text{H})\text{C}\equiv\text{CH}$  с выходами 80-97%.

В работе [7] установлено, что при взаимодействии дилитий производного ацетилена  $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$  (получаемого сплавлением лития и графита при  $850^\circ\text{C}$ ) с ацетиленом в среде жидкого аммиака образуется совершенно чистый раствор  $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ . В результате реакции последнего с бензальацетоном,  $\beta$ -иононом, диизопропилкетонем, метилхлорвинилкетонем, метилвинилкетонем, окисью мезитила, циклопентанонем образуются соответствующие АС с выходами от 68 до 100%. Скорость процесса в основном зависит от скорости пропускания ацетилена и размера частиц ацетиленида.

Конденсацией ароматических и алифатических кетонов с ацетиленом под давлением в среде жидкого аммиака в присутствии  $\text{KOH}$ , трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и  $\text{HC}\equiv\text{CK}$  удается легко и с количественными выходами синтезировать АС. Так, при температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлении 1,5 атм. получены этинилциклогексанол (98%), 2,6,10-триметилдодецин-11-ол-10 (98%), 4-метилпентин-1-ол-3 (95%) и 2-фенилбутин-3-ол-2 (98%). По этому методу получены длинноцепочечные АС типа  $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CR}''$  (где  $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ , -алкил  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , -циклоалкил  $\text{C}_5\text{-C}_6$ , -алкилен  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ , арилалкил  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , -гетероцикл).

Выбор тех или иных условий проведения синтеза АС диктуется не только реакционной способностью карбонильных компонентов и их способностью к поглощению ацетилена, но и в меньшей степени и активностью конденсирующих агентов. Для объяснения этого в работе [8] осуществлена конденсация альдегидов и кетонов с ацетиленом в присутствии катализаторов-мелкоизмельченного сплава  $\text{Na}$  с  $\text{KOH}$  или  $\text{CaC}_2$  с  $\text{KOH}$ . Таким образом, синтезированы дегидролиноол из метилгептанона, 3-метиллиноол

из диметилгептанона, изобутилэтинилкарбинол из изовалерианового альдегида и при этом выходы АС составляли соответственно 68, 70 и 65%.

В работе [9] показана большая эффективность ацеталей по сравнению с диэтиловым эфиром в качестве растворителей в реакции этинилирования, использованием их в присутствии КОН из ацетилена и карбонильных соединений получен ряд соответствующих АС. Причем проведение реакции конденсации под давлением в случае алифатических, гетероциклических, ароматических и жирноароматических кетонов с ацетиленом значительно повышает как скорость реакции, так и выход целого продукта. Добавки же небольших количеств алифатических спиртов ( $C_2H_5OH-C_4H_9OH$ ) еще больше увеличивают выходы АС.

При синтезе АС хорошие результаты получены и при применении в качестве растворителей диметил-, диэтил-, метиэтил-, тетраметилсульфоксидов и этилендиамина. В их присутствии реакции ацетилена с альдегидами и кетонами проводятся в присутствии 0,05-0,2 моль КОН на 1 моль карбонильного соединения и при этом выходы целевых продуктов составляют 60-71%. Вместо КОН можно использовать и гидроксиды других щелочных металлов или алкоголяты третичных АС. Во всех случаях процессы можно проводить как периодически, так и непрерывно с возвратом растворителя.

В работе [10] в среде аммиака с использованием литийгалогенидов пропаргила как нуклеофильных агентов успешно синтезированы соответствующие АС:



Стехиометрическое этинилирование циклических кетонов фенилацетиленом может протекать с присоединением этинильного карбаниона  $C_6H_5C\equiv C^-$  к СО группе 1-(2-этоксиэтил)-3-метилпиперидин-4-она, где происходит преимущественное образование цис-изопара1-(2-этоксиэтил)-4-фенилэтинил-4-окси-3-метилпиперидина.

Почти до последнего времени применение ацетиленидов металлов в среде инертных растворителей заметно сдерживалось в основном тем, что приходилось работать с их грубыми дисперсиями; в настоящее время разработаны эффективные методы получения тонкодисперсных суспензий щелочных металлов в различных растворителях. По одной из подобных методик авторы реакцией ацетилена с карбонильными соединениями в присутствии паровообразного натрия в эфире, толуоле или ксилоле синтезировали третичные АС с выходами 68-82,5%. Этот метод также оказался приемлемым для получения кремнийацетиленовых спиртов.

Изучением влияния различных факторов (температура, время контакта, соотношение исходных компонентов) на протекание процесса гетерогенного этилирования ацетона в среде жидкого аммиака в присутствии обесцвеченной формы (ОН-формы) анионита АВ-17 показано, что оптимальными условиями реакции являются: температура 35-40<sup>0</sup>С, время контакта 20-25 минут, мольное соотношение  $\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_2 = 5-5,5\div 1$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2:\text{ацетон} = 1,5-1,8\div 1$ . При этом конверсия ацетона в ДМЭК доходит до 85%. Особенности этого процесса от других является его относительно низкая энергия активации, не превышающая 8,3 кДж/моль.

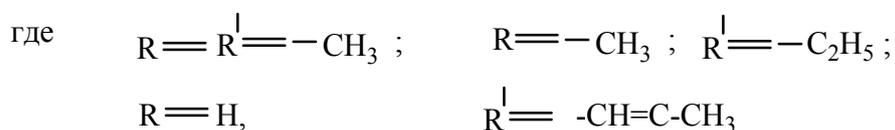
Таким образом, приведенный литературный материал по получению АС охватывает почти все известные методы их синтеза и отражает по этому вопросу основные направления, разработанные в настоящее время. Из него также следует, что в случае выбора методов синтеза того или иного АС прежде всего необходимо учитывать доступность исходных компонентов, выход целевого продукта и в конечном счете рентабельность процесса. При этом необходимо подчеркнуть, что до настоящего времени ряд методов синтеза АС несмотря на высокие выходы целевых продуктов не может конкурировать с получением АС по реакции Фаворского. Все другие методы имеют те или иные существенные недостатки: во-первых, используемые растворители во многих случаях малодоступные или дорогостоящие; во-

вторых, приготовление конденсирующих агентов-катализаторов представляет определенные затруднения и требует большого избытка амидных и др. растворителей, магниорганических реагентов или дорогостоящих пропаргилгалогенидов и малодоступных ацетиленовых карбонильных соединений; в-третьих, высокая чувствительность процессов к влаге. Так выходы АС в абсолютно сухой среде достигают 95%, а при незначительном присутствии влаги (0,15%) их выходы снижаются до 50-70%. Кроме того, ацетиленовые магниорганические соединения проявляют восстанавливающее действие и это в конечном счете приводит к тому, что АС, полученные по Иоцичу, содержат те или иные ацетиленовые кетоны. Требуется также большой избыток (двух-четырёхкратный) магни ацетиленового реактива, амида натрия и особенно при проведении экспериментов по этим методам необходимо соблюдать особые требования техники безопасности.

Необходимо отметить, что метод Фаворского является самым простым в отношении аппаратного оформления и применяемые при этом реагенты и растворители являются широко доступными (например, диэтиловый эфир, КОН, карбонильные соединения). При варьировании условий этой реакции можно достичь высоких выходов АС (до 80%).

Синтезирован АС на основе циклогексанона с ацетиленом по методу Фаворского и с 73% выходом получен 1-этилгексанол.

В работе [11] также изучено получение ацетиленовых спиртов на основе фенилацетилена по методу Гриньяра-Иоцича. При этом в качестве карбонильных соединений использованы ацетон, метилэтилкетон и кротоновой альдегид, и получены образованием соответствующие фенилацетиленовые спирты:

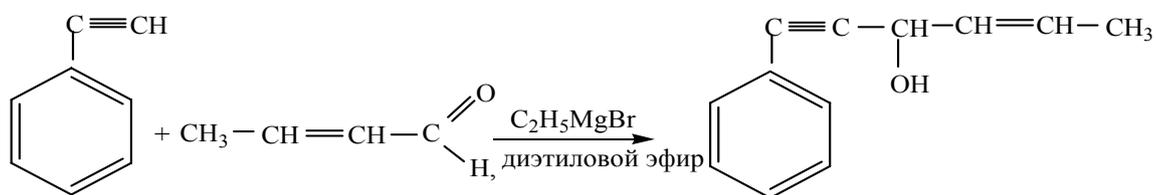


Их выход соответственно составляет 78,6; 71,8 и 68%.

На основе фенилацетилена в работе [12] также синтезированы ацетиленовые спирты, содержащие ароматическое кольцо. Проведена реакция ацетона и метилэтилкетона с фенилацетиленом и при этом получены 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3.

1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 также синтезирован методом diazotирования на основе анилина и 3-метилбутин-1-ола-3.

В работе [13] была исследована реакция фенилацетилена и кротонового альдегида в присутствии этилмагний бромид (Реактива Гриньяра) с целью получения фенилацетиленового спирта 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3.



Изучено влияние различных факторов на выход продукта и определены оптимальные условия проведения реакции. Максимальный выход продукта составляет 68%.

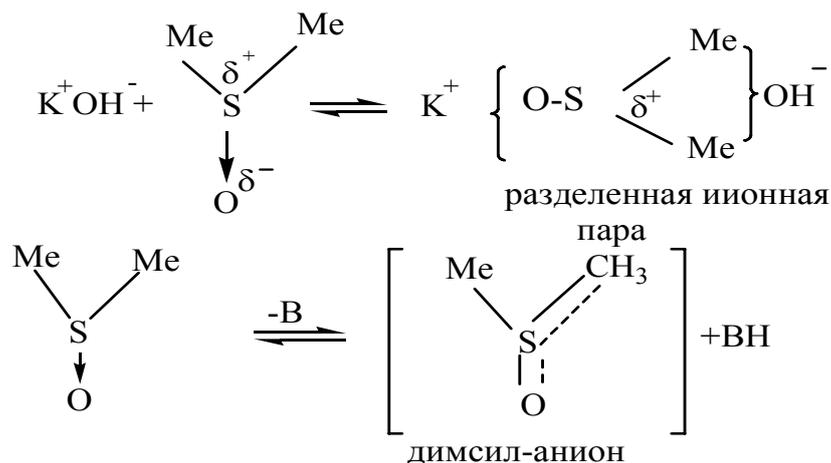
Все это показывает на перспективность реакции синтеза ацетиленовых спиртов на основе карбонильных соединений и ацетона и зависимость выхода целевого продукта в первую очередь от природы катализатора.

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.

Суперосновность системы КОН-ДМСО в первом приближении обусловлена разделением ионной пары основания и образованием высокоосновного и малосольватированного димсил-аниона.

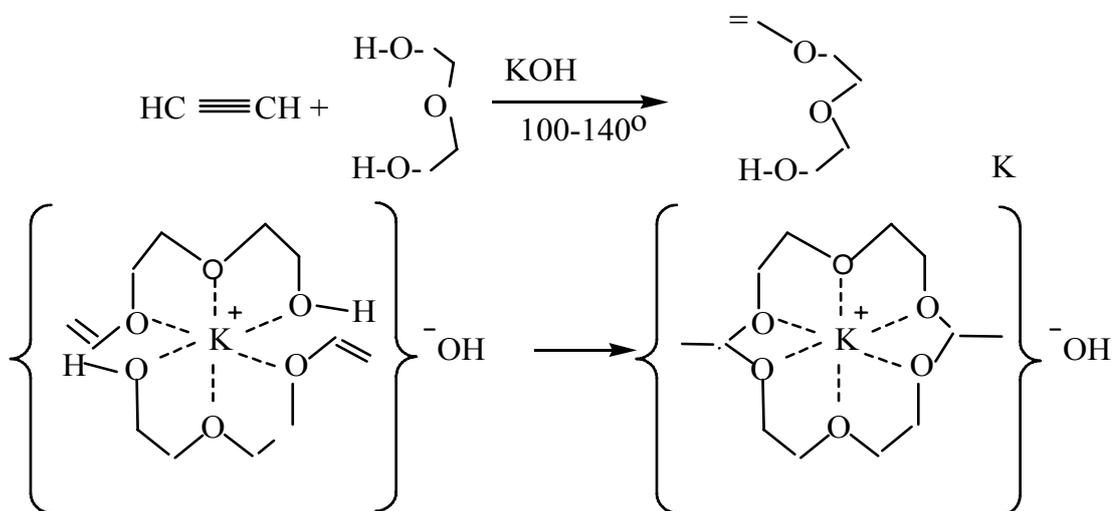


Однако, роль ДМСО этим не ограничивается. В общем случае необходимо учитывать кооперативные эффекты изменения таких факторов, как диэлектрическая проницаемость среды, водородное связывание, активность воды, дисперсионные взаимодействия, а также изменения в структуре воды и степени гидратации ионов.

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 полиэтиленгликолевыми 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 [14] 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

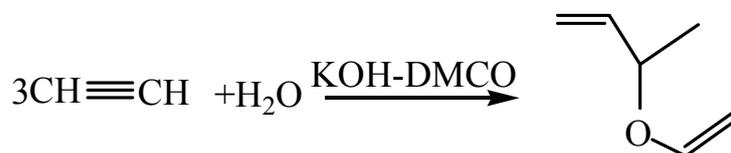


Изучено также влияние природы и концентрации катализатора (MOH, M = Na, K, Rb, Cs), добавок (CuCl, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, соли фосфорных кислот), соотношения реагентов, температуры и времени контакта на выход и чистоту 2-винилокси-1,3-бутадиена, получаемого в одну стадию из ацетилена и воды

в диметалисульфоксиде (ДМСО). Установлено, что оптимальной для синтеза является система KOH-K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-ДМСО.

Методом математического планирования эксперимента показано, что на выход и чистоту продукта положительно влияют увеличение соотношения C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O, концентрации KOH и K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, уменьшение температуры и времени реакции.

В работах [15] 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.

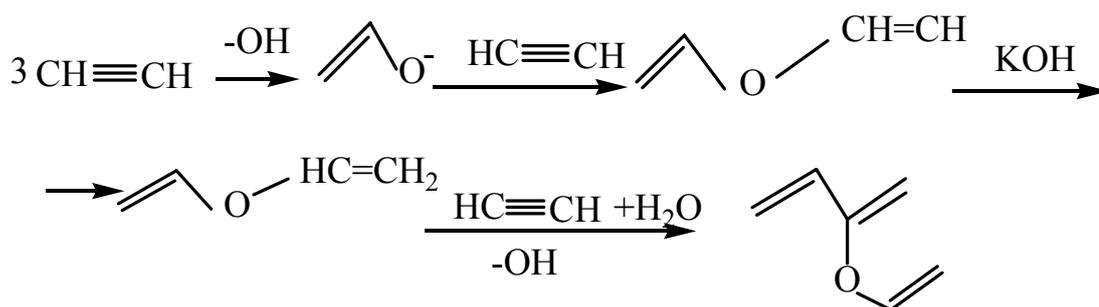
Рассмотрено также влияние различных параметров: природы и концентрации катализатора, слоевых добавок, соотношения реагентов, температуры и времени на выход 2-винилокси-1,3-бутадиена и побочных продуктов в присутствии высокоосновной системы.

Установлено, что процессе катализируют гидроокиси натрия, калия, рубидия, цезия. В присутствии LiOH, (Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>)OH<sup>-</sup> и гидроокисей кальция и бария триен не образуется.

Выяснено, что активность катиона Na<sup>+</sup> в два раза меньше, чем активность K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>, 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<sup>+</sup> резко отличается от катионов других

металлов тем, в большой степени способствует образованию виниловых соединений.

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



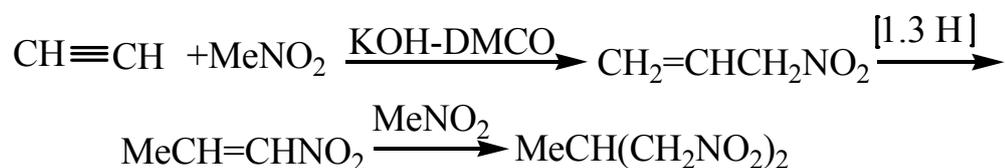
В той же системе с добавкой  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (110-130°C) выход триена составляет 43%. В среде KOH -триэтилфосфиноксид реакция ацетилена с водой при 110-122°C также приводит к триену (выход 40%). Во всех перечисленных случаях процесс осуществляется под давлением ацетилена в автоклаве (начальное давление 12-18 атм.).

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

Как было показано выше, сверхосновные системы типа KOH-DMCO зарекомендовали себя высокоактивными катализаторами нуклеофильного присоединения к ацетиленам различных соединений, содержащих активный водород представляется совершенно очевидным расширение этого процесса на SH- кислоты, что привело бы к увеличению синтетических возможностей реакций этого типа. Было показано что, система KOH-DMCO способна катализировать присоединение вторичных нитроалканов к ацетилену и фенилацетилену с образованием соответствующих C - винильных производных с выходом 41-65%. Однако, продукты винилирования первичных нитроалканов ( $\text{C}_1\text{-C}_3$ ) 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-DMCO[16].

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.



Анализ изложенных 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, и их физико-химические характеристики которых приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1  
Физико-химические характеристики растворителей

№	Название веществ	$T_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$	Плотность, $\text{г/см}^3$ ( $20^{\circ}\text{C}$ )	Показатель преломления, $n_{\text{D}}^{20}$
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	Диметилформамид	153	0,9487	1,4305

Использованные другие реактивы также очищали по соответствующим известным методикам.

## 2.2. Методика синтеза ацетиленовых спиртов

**Синтез бутин-3-ола-2.** В автоклав из нержавеющей стали, снабженный мешалкой, капельной воронкой, газоотводной трубкой и манометром для контроля давления в реакционной зоне, помещали 84,0г (1,5 моль) порошкообразного сухого едкого калия, 1,5 л абсолютного диэтилового эфира и 30 мл этилового спирта. Затем в герметично закрытый автоклав пропускали ацетилен из баллона до его давления 1,3-1,4 атм.. Далее, автоклав с содержимым охлаждали смесью льда с поваренной солью, постоянно перемешивая в течение 15-20 минут. К насыщенному ацетиленом раствору, поддерживая в автоклаве вышеуказанное давление, в течение 3 часов по каплям вносили 45г (1 моль) уксусного альдегида, растворенного в 20 мл абсолютного диэтилового эфира. Полученную смесь оставляли на ночь, а на следующий день в специальный резиновый баллон выпустили непрореагировавший ацетилен. После этого, охлаждая оставшуюся в автоклаве реакцию смесь, добавляли 250-300 мл ледяной дистиллированной воды, органическую часть отделяли, а водный слой трижды экстрагировали эфиром (каждый раз по 100 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывали последовательно водой, 10% -ной уксусной кислотой и вновь водой, а затем сушили над прокаленным карбонатом калия. После отгонки растворителя оставшийся конденсат фракционировали. Образовавшийся бутин-3-ол-2 в количестве 32,8г (64,4%) был выделен перегонкой при нормальном давлении при температуре 127-128<sup>0</sup>С ( $n_D^{20} = 1,44095$ ;  $d_4^{20} = 0,9257\text{г/см}^3$ ;  $T_{пл} = 63,6^0\text{С}$ ). Остаток фракционировали в вакууме и получили гексин-3-диол-2,5.

### 2.3. Методы анализа и изучения 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 190-230<sup>0</sup>С, 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 «Spesord -75» или «UR - 20» в области 400-4000 см<sup>-1</sup>. При этом ИК-спектры жидких веществ снимали 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 ацетиленовых спиртов

Известно, что ацетиленовые спирты и их производные, в том числе виниловые эфиры успешно применяются в различных отраслях.

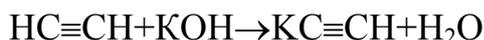
Синтез ацетиленовых спиртов осуществляется несколькими методами. Среди них более практичным и удобным является метод Фоворского-взаимодействие ацетилена (или его производных) с карбонильными соединениями в присутствии щелочи (в основном КОН) в растворителе (диэтиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран и др.) при пониженных температурах (0<sup>0</sup>С или ниже).

Исходя из этого нами была исследована реакция ацетилена и уксусного альдегида, которую проводили по методу Фаворского в эмульсии КОН с диэтиловым эфиром. При этом во всех случаях исходное мольное соотношение альдегида и КОН было 1:3.

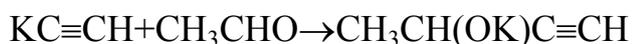
Реакция протекает по следующей схеме:



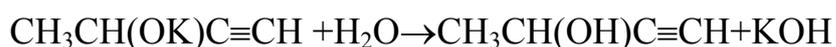
Образование ацетиленового спирта протекает последующим этапом. Сначала гидроксид калия взаимодействует с ацетиленом с образованием ацетиленида калия:



Который взаимодействуя с уксусным альдегидом образует алкоголят ацетиленового спирта.

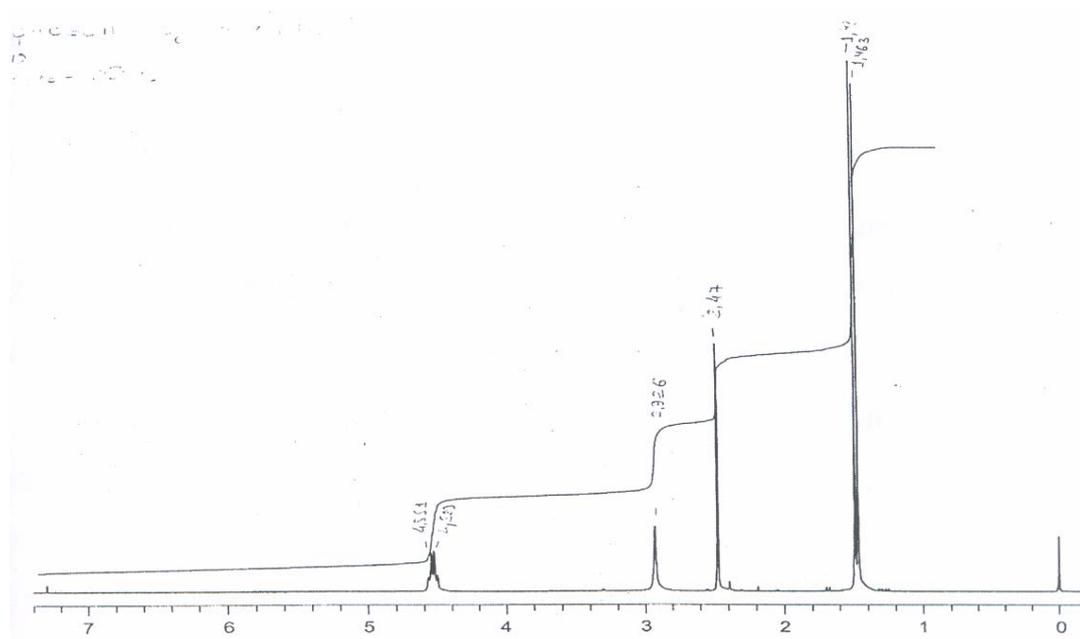


При обработке реакционной смеси водой алкоголят гидролизуется с образованием ацетиленового спирта:



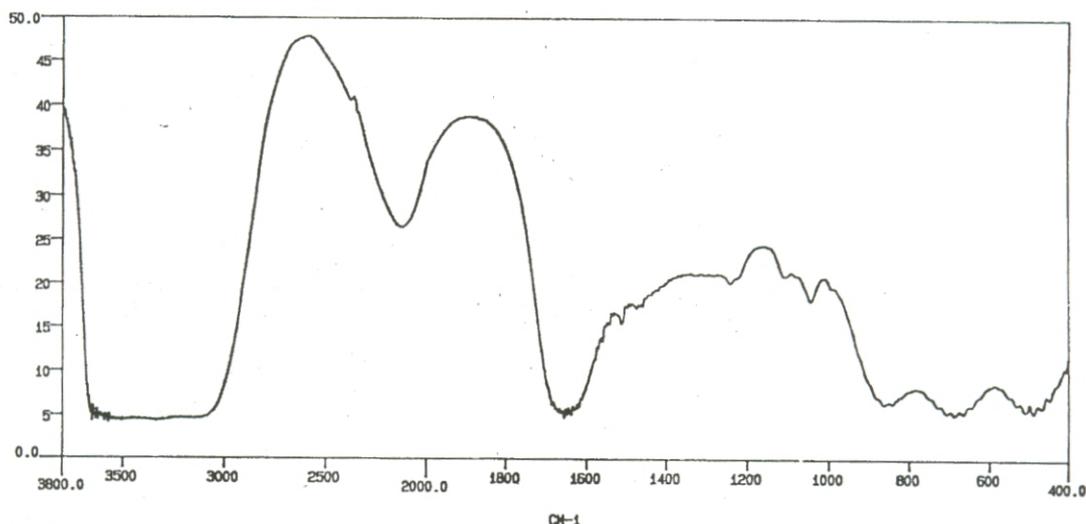
Структура бутин-3-ола-2 доказана ПМР и ИК-спектроскопическими методами.

В ПМР-спектре бутин-3-ола-2 (рис.3.1), снятого в  $\text{CDCl}_3$  наблюдаются протоны метильной группы в виде дублета, ( $J=6,6\text{Гц}$ ) в области 1,47 м.д. В области 2,47 м.д. наблюдается резонансный сигнал протона метильной группы, в области 2,93 м.д. наблюдаются в виде широкого синглета протоны гидроксильной группы и протоны третичного углерода появляются в виде квартетного резонансного сигнала.



**Рис.3.1. ПМР-спектр бутин-3-ола-2**

В ИК-спектре бутин-3-ола-2 (рис.3.2) наблюдаются валентные колебания тройной связи в области  $2200\text{-}2000\text{ см}^{-1}$ , деформационные колебания гидроксильной группы наблюдаются в широкой области  $3600\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ , деформационные колебания С-Н связи наблюдаются в области  $870\text{-}890\text{ см}^{-1}$ .



**Рис.3.2. ИК-спектр бутин-3-ола-2**

Установлено, что на скорость и соответственно на выход спирта существенное влияние оказывают условия проведения реакции: продолжительность процесса, температура, количество катализатора и др. (табл.3.1).

Обработкой экспериментальных данных по данным таблице 3.1 выявлены некоторые кинетические параметры реакции ацетилена с уксусным альдегидом (табл.3.2).

Из полученных результатов видно, что в сравнимых условиях со снижением температуры во всех случаях как скорость процесса, так и выход ацетиленового спирта повышается что, в основном, связано с возрастанием растворимости ацетилена в реакционной системе.

Кроме того, в условиях реакции Фаворского происходит интенсивный захват катиона щелочи молекулами используемого эфира, вследствие чего облегчается распад катализатора на ионные пары и повышается основность среды. По-видимому, в результате этого также значительно увеличивается реакционная способность исходных реагентов.

Таблица 3.1

Влияние температуры и продолжительности реакции на выход бутин-3-ола-2  
(растворитель диэтиловый эфир, катализатор порошкообразный КОН,  
количество уксусного альдегида 17,6г)

Температура °С	Время, ч	Количества катализата, мл	Плотность катализата, г/мл	Каличества бутин-1- ола-3, г.	Количества бутин-1- ола-3, моль.
10	1	6,12	0,7751	1,12	0,016
10	2	6,14	0,7748	1,68	0,024
10	3	6,13	0,7748	1,89	0,027
5	1	6,18	0,7744	3,64	0,052
5	2	6,20	0,7746	4,76	0,068
5	3	6,21	0,7745	6,09	0,087
0	1	6,25	0,7744	8,96	0,128
0	2	6,30	0,7740	10,36	0,148
0	3	6,30	0,7736	12,6	0,180
-5	1	6,32	0,7736	11,2	0,160
-5	2	6,34	0,7730	15,68	0,224
-5	3	6,35	0,7725	18,06	0,258

Надо отметить, что при реакции Фаворского вместо ацетиленового спирта также образуется ацетиленовой диол, с причём увеличением температуры выход последнего повышается, а выход ацетиленового спирта наоборот уменьшается.

Скорость процесса винилирования уксусного альдегида при 15-10<sup>0</sup>С происходит заметно медленнее. Снижение температуры до -5<sup>0</sup>С приводит к значительному увеличению скорости реакции и при этом выход спирта находится в пределах 40,0-64,4%.

На основе полученных кинетических данных построен график зависимости выхода бутин-3-ола-2 от продолжительности реакции (рис.3.3) из которого видно, что с увеличением продолжительности реакции выход продукта возрастает. На основе этих данных построен график зависимости логарифма скорости (lgW) от обратной температуры (рис.3.4.) и рассчитана энергия активации (E) синтеза бутин-3-ола-2,

которая равна 84,06 ккал/моль. Значения энергии активации данной реакции показывает, что процесс протекает в более мягких условиях.

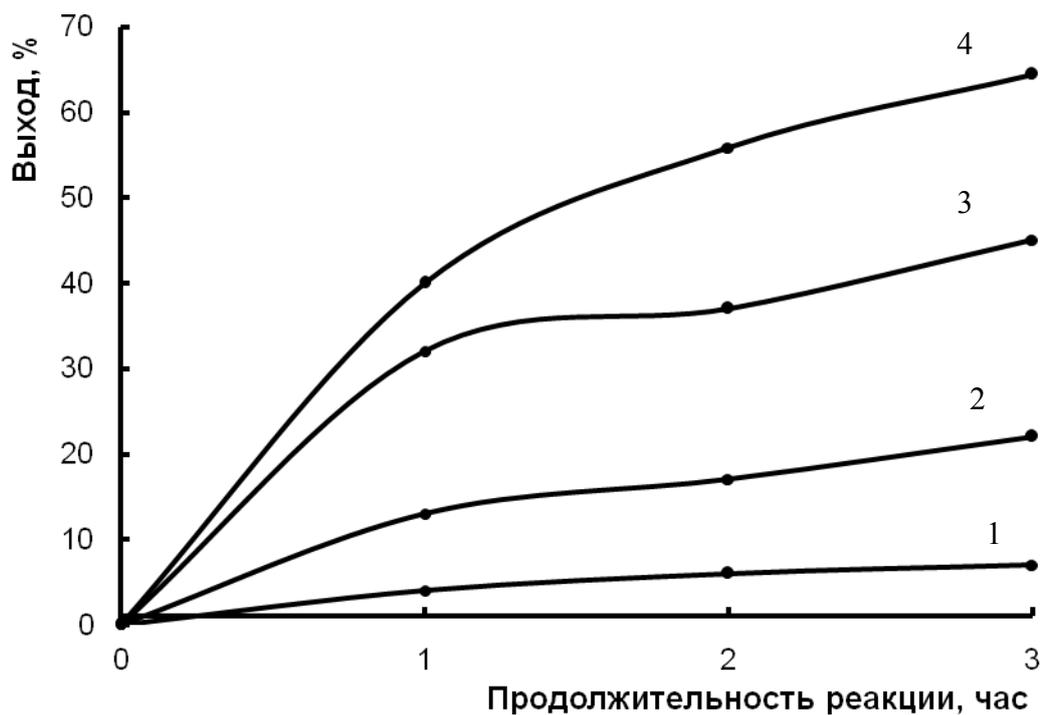
Таблица 3.2

Некоторые кинетические параметры синтеза бутин-3-ола-2 реакцией ацетилена с уксусным альдегидом

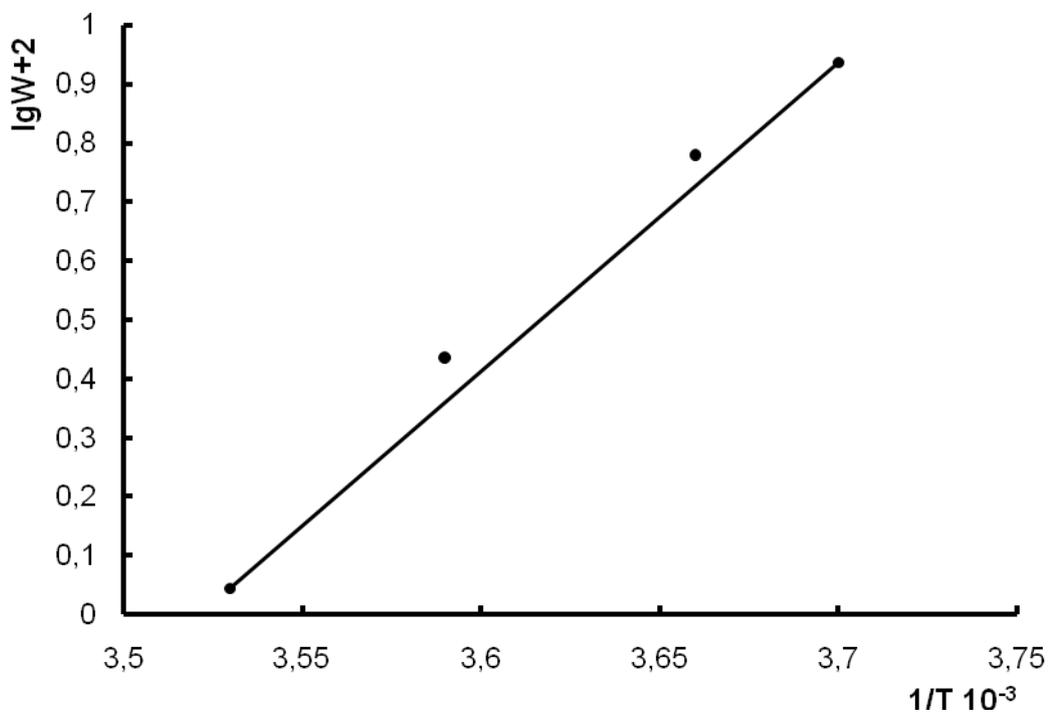
Продолжительность реакции, час	Выход бутин-3-ола-2, %	Средняя скорость реакции, $\bar{W}$	
		%/ч	моль/л ч
Температура 10 <sup>0</sup> С			
1	4,0	4,0	0,016
2	6,0	3,0	0,012
3	7,0	2,0	0,009
Температура 5 <sup>0</sup> С			
1	13,0	13	0,052
2	17,0	8,5	0,034
3	22,0	7,3	0,029
Температура 0 <sup>0</sup> С			
1	32,0	32	0,128
2	37,0	18,5	0,074
3	45,0	15	0,060
Температура -5 <sup>0</sup> С			
1	40,0	40,0	0,160
2	55,8	27,9	0,112
3	64,4	21,5	0,086

Как сказано выше на основе ацетиленовых соединений, в том числе ацетиленовых спиртов синтезируются соединения, которые широко применяются в различных областях.

На основе ацетиленовых спиртов можно получить виниловые эфиры. Такие соединения широко используется при получении полимеров с различными эксплуатационными свойствами, а также в качестве медицинских препаратов.



1-10<sup>0</sup>С; 2-5<sup>0</sup> С; 3-0<sup>0</sup> С; 4-(-5)<sup>0</sup> С  
**Рис.3.3. Зависимость выхода бутин-3-ола-2 от продолжительности реакции**



**Рис.3.4. Зависимость lgW от 1/T реакции синтеза бутин-3-ола-2**

### **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 мене, не возможности совсем отказаться от дорогостоящих экспериментальных методов исследования вещества.

Активность молекулы в каких-либо реакциях, в основном зависят 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, имеет возможность планирования экспериментальных исследований и проведения направленного синтеза целевых продуктов.

В данной работе были исследованы 3D структуры, распределение зарядов и электронной плотности фенилацетилена, уксусного альдегида, н-бутанола и его винилового эфира, 1-фенил-2-бутилоксиэтилена, бутин-3-ола-2 и его винилового эфира, гексин-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 бутин-3-ола-2 и его винилового эфира, а также гексин-3-диола-2,5 и его моно-и дивиниловых эфиров.

На рис.3.2.1 приведена 3D структура бутин-3-ола-2; видно, что в нем  $C_1$  и  $C_2$  имеют  $sp^3$  гибридизацию в тетраэдрическом положении,  $C_3$  и  $C_4$  имеют линейную структуру в положении  $SP$ -гибридизации.

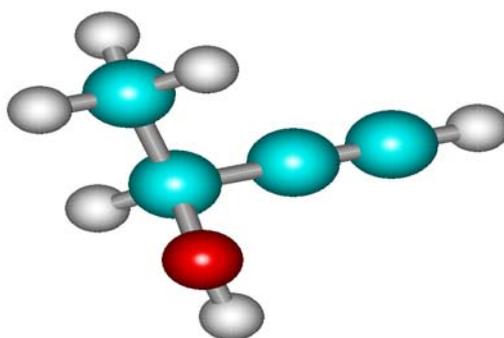


Рис. 3.2.1. 3D структура бутин-3-ола-2

Также приведены распределения зарядов и электронной плотности по атомам в молекуле бутин-3-ола-2 (рис.3.2.2. и рис.3.2.3.). Сопоставление значений электронных зарядов выбранных молекул показало, что наибольшее количество отрицательного заряда в молекуле бутин-3-ола-2 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.

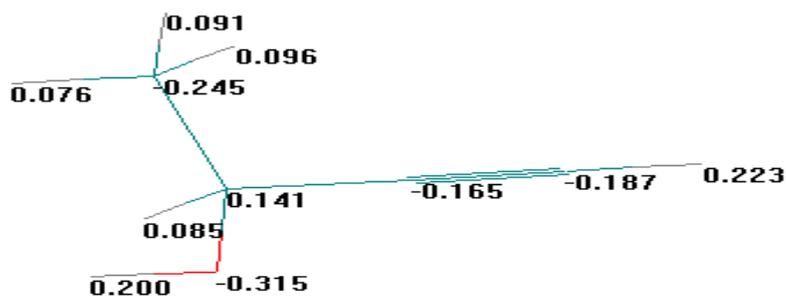
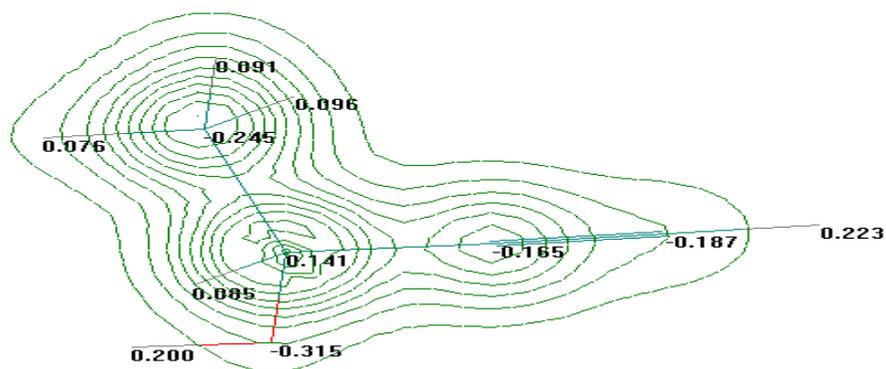


Рис.3.2.2. Распределение зарядов в молекуле бутин-3-ола-2



**Рис.3.2.3. Распределение электронной плотности по атомам в молекуле бутин-3-ола-2**

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.

Таблица 3.3

## Квантово-химические расчеты исследованных соединений

<b>Природа соединения</b>	<b>Общая энергия, ккал/моль</b>	<b>Энергия образования, ккал/моль</b>	<b>Теплота образования, ккал/моль</b>	<b>Энергия электрона, эВ</b>	<b>Энергия ядра, ккал/моль</b>	<b>Дипольный момент(D)</b>	<b>Заряд атома кислорода</b>
<b>Исходные веществ</b>							
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
<b>Синтезированные соединения</b>							
Бутин-3-ол-2	-21068,6210	-1057,668213	-1,937164783	-67991,3125	46922,69531	1,809	-0,315

### 3.3. Технология производства бутин-3-ола-2

Процесс периодический. Разработанный процесс получения бутин-3-ола-2 заключается в конденсации ацетилен с ацетальдегидом в присутствии растворителя (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, толуол и др) и катализатора - порошкообразного едкого калия при температурах  $-40 \div +10^{\circ}\text{C}$ .

При производстве бутин-3-ола-2 твердые отходы не образуются. В качестве жидкого отхода образуется отработанный катализатор растворенного едкого калия в диэтиловом эфире, который направляется на захоронение.

#### Характеристика готовых продуктов

##### 3.3.1. Бутин-3-ол-2

Бесцветная жидкость с характерным запахом.

Эмпирическая формула		$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$
Структурная формула		$\text{CH}_3\text{-CHOH-C}\equiv\text{CH}$
Молекулярная масса, у.е.	-	70,0
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	-	63,6
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	-	128
Плотность при 20 $^{\circ}\text{C}$ г/см <sup>3</sup>	-	0,9257
Показатель преломления,	-	1,44095
Растворимость:		
в воде	-	растворяется
в органических растворителях	-	хорошо растворяется

#### Характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов

##### 3.3.2. Ацетилен. $\text{C}_2\text{H}_2$ ; $\text{HC}\equiv\text{CH}$

Чистый ацетилен представляет собой бесцветный газ со слабым эфирным запахом.

Молекулярная масса, у.е.	-	26,04
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	-	80,8
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	-	83,8 (давл. 760 мм. рт.ст)

Температура возгонки, °С	-	84,1
Коэффициент теплопроводности	-	16,8 10 <sup>-3</sup> ккал/л.ч.гр.
Критическая температура, °С	-	35,6
Критическое давление, атм.	-	61,6
Теплотворная способность (0 <sup>0</sup> , 760 мм рт.ст)		12710-13377 ккал/м <sup>3</sup>

Ацетилен хорошо растворяется во многих органических и неорганических растворителях. Растворимость ацетилена в воде измерения числом его объемов, растворимых в 1 объеме воды при 0<sup>0</sup>С и парциальном давлении ацетилена 760 мм рт. ст. характеризуется следующими данными:

### 3.3.3. Ацетальдегид.

Бесцветная жидкость с острым горьким запахом.

Эмпирическая формула	-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
Структурная формула	-	CH <sub>3</sub> CHO
Молекулярная масса, у.е	-	44,05
Температура плавления, °С	-	-123,5
Температура кипения, °С	-	21
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	-	0,7780

Растворимость:

в воде	97,5
растворим	в метаноле, хлороформе, этаноле.

### 3.3.4. Диэтиловый эфир.

Бесцветная жидкость с характерным запахом.

Эмпирическая формула	-	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
Структурная формула	-	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
Молекулярная масса, у.е.	-	74,1
Температура плавления, °С	-	-116,2
Температура кипения, °С	-	34,51

Плотность при 20 °С г/см <sup>3</sup>	-	0,71378
Показатель преломления	-	1,3526
Растворимость:		
в воде		мало растворяется
растворим		в спирте, бензол, хлороформе.

### 3.3.5. Диметилсульфоксид

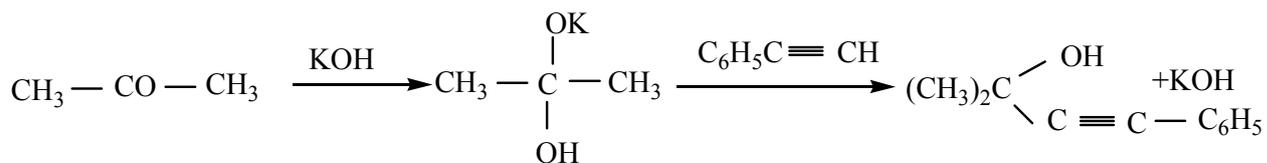
Бесцветная жидкость с характерным запахом.

Эмпирическая формула		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO
Структурная формула		CH <sub>3</sub> - SO -CH <sub>3</sub>
Молекулярная масса, у.е	-	78,1
Температура плавления, °С	-	18,4
Температура кипения, °С	-	189
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	-	1.1014
Показатель преломления	-	1,4770
Растворимость:		
в воде	-	растворяется
в органических растворителях	-	растворяется

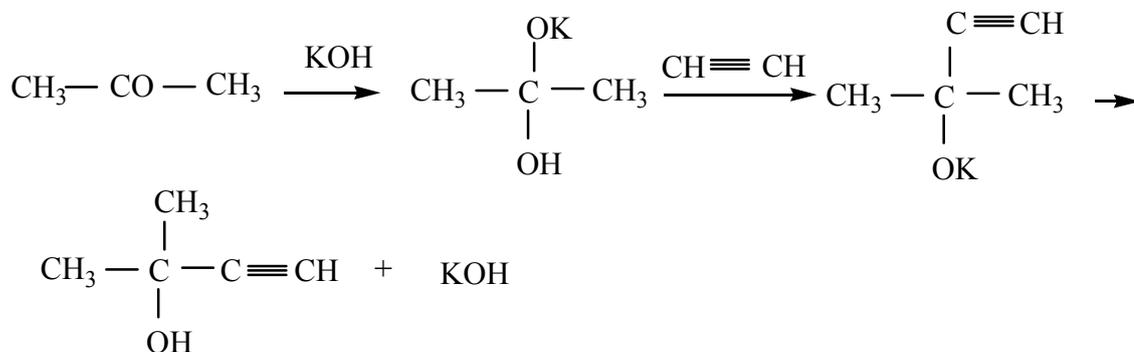
## Описание технологического процесса и схемы

### 3.3.6. Химизм процесса.

Изучению механизма реакции Фаворского посвящен ряд работ. Фаворский считает, что образование диметилфенилэтинилкарбинола проходит через следующие стадии:



В начале едкий калий реагирует с кетоном с образованием монокалиевого алкоголята двухатомного спирта, который при взаимодействии с фенилацетиленом образует ацетиленовый спирт. Позднее он несколько видоизменил механизм [14].



Экспериментально установлено, что количество образующегося за единицу времени бутин-3-ола-2 прямо пропорционально концентрации едкого калия. При избытке ацетилена реакция псевдомолекулярна по отношению к едкому калию и константа скорости выражается уравнением:

$$\frac{d[C_4]}{\lambda\tau} = K[C_2][\text{KOH}] - 2[C_4],$$

где  $\tau$ -время в минутах;  $[C_2]$  и  $[\text{KOH}]$ -исходная концентрации  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{KOH}$ , а  $[C_4]$ - концентрация алкоголята бутин-3-ола-2, образовавшегося к моменту  $\tau$ .

После интегрирования с учетом постоянства концентрации ацетилена константа скорости выражается уравнением:

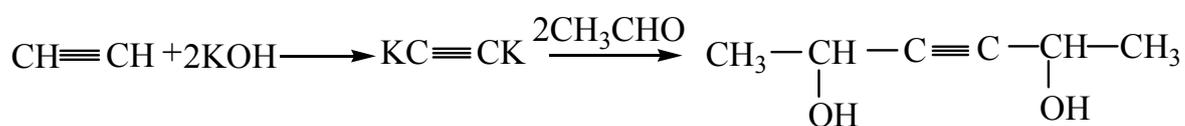
$$K' = K[C_2] = \frac{2,303}{2\tau} \lg \frac{[\text{KOH}]}{[\text{KOH}] - 2[C_4]}$$

Когда ацетилен берется в эквимолекулярных с  $\text{KOH}$  количествах, скорость реакции прямо пропорциональна концентрации ацетилена и

константа в уравнении бимолекулярной реакции, где отсутствует концентрация ацетальдегида, имеет вид:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{2,303}{2[C_2] - [KOH]} \lg \frac{([C_2] - [C_4])[KOH]}{[KOH] \cdot 2([C_4] - [C_2])}$$

В качестве побочного продукта при синтезе бутин-3-ола-2 образуется гексин-3-диол-2,5 по схеме:



Скорость образования 3-гексиндиола-2,5 по сравнению со скоростью образования бутин-3-ола-2 очень велика. При повышении температуры процессе полностью направляется к сторону образования 3-гексин-2,5-диола.

### Технология производства бутин-3-ола-2

Процесс периодический. Разработанный процесс получения бутин-3-ола-2 заключается в конденсации ацетилен с ацетальдегидом в присутствии и катализатора едкого калия (раствор в ДЭЭ) при температуре  $-10 \div +10^\circ\text{C}$ .

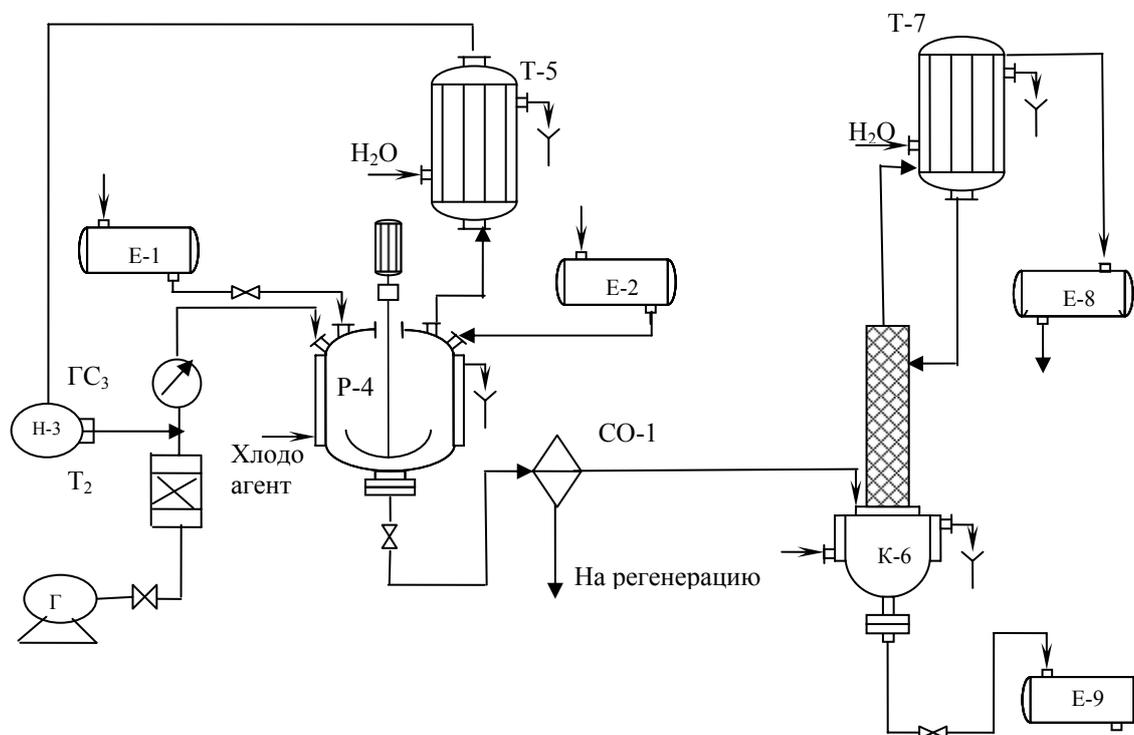
Технологическая схема производства бутин-3-ола-2 приведена на рис.3.3.1.

Ацетилен из газгольдера поз. Г-1 через огнепреградитель поз. Т-2 подаётся в нижнюю часть реактора поз. Р-4, в который из сборника поз. Е-1, и Е-2 свободно сливается ацетальдегид и растворенный в ДЭЭ едкий калий.

Непрореагировавший ацетилен возвращается в цикл.

Ацетальдегид насыщается ацетиленом при температуре  $-5 \div -10^\circ\text{C}$ . После реакции реакционная смесь подается в сепараторы-отстойники поз. СО-1. тяжёлые вещества отделяют, а раствор отправляется в

ректификационную колонну поз. К-6. При атмосферном давлении, температуре  $+127 \div +128^{\circ}\text{C}$  получаем чистый бутин-3-ол-2, который собирается в емкости поз. Е-8.



Г-1- газгольдер для ацетилена, Т-2-огнепреградитель, Н-3-насос, ГС-3-газовый счетчик, Е-1-емкость для ацетальдегида, Е-2-емкость для ДЭЭ, Р-4-реактор, К-6–ректификационная колонна, СО-1- сепараторы-отстойники, Т-5, Т-7-теплообменник, Е-8, Е-9,-емкости для продуктов,

**Рис 3.3.1. Технологическая схема процесса получения бутин-3-ола-2**

С использованием данной технологической схемы также синтезируются гексин-3-диола-2,5 из ацетилена и ацетальдегида в подбором соответствующих условий.

## ГЛАВА 4. ОЖИДАЕМЫЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ

Данное вещество по сопоставлению с контролем известным стимулятором хлорхолинхлоридом дало положительные результаты, и поэтому его можно рекомендовать в качестве стимулятора роста растений.

Проведена ориентировочная калькуляция синтеза бутин-3-ола-2 из ацетилен и уксусного альдегида в промышленных условиях ОАО «Навоиазот». В таблицах приведены полученные результаты по расходам на синтез по одной тонне бутин-3-ола-2 (табл.4.1).

1. Материальные затраты с учетом расхода сырья, материалов, энергоресурсов, а также с учетом потери составляет 16586996 сум.
2. Эксплуатационные затраты: примем 12,0% от уровня капитальных затрат.  $2000000 * 0,12 = 240000$  сум.
3. Прочие неучтенные затраты: примем 10,0% от суммы всех затрат.  
 $P = (16586996 + 2000000 + 240000) * 0,1 = 1858699,6$  сум
4. Отчисление (соц. страх-24%) От.=480000 сум
5. Себестоимость (с учетом эксплуатационные затраты, соц. страх. и неучтенные производственные расходы).  
 $Cб. = 16586996 + 1858699,6 = 18445695,6$  сум
6. НДС 20% =  $18445695,6 * 0,2 = 3689139,12$  сум
7. Прибыль принимаем 15,0% от себестоимости  
 $ПР = 18445695,6 * 0,15 = 2766854,34$  сум
8. Итого цена стимулятора:  
 $Ц = Cб + НДС + ПР = 18445695,6 + 3689139,12 + 2766854,34 = 24881688,96$  сум.

Таблица 4.1

## Ориентировочная калькуляция получения 1000кг бутин-3-ола-2

№		Ед.изм.	Цена в сум	Норма расхода за 1 т продукта	Сумма расхода (на 1 т продукта), сумм
1.	Уксусный альдегид	кг	1124,058	1030,44	1158263,26
2.	Ацетилен	кг	822,73652	747,36	614880,33
3.	КОН	кг	9400	40	376000
4.	ДЭЭ	кг	20428,40	669	13666599,6
5.	Электроэнергия	тыс.	53524	0,62	33185
6.	Пар	кВт	17786	0,083	1476
7.	Вода (хлороагент)	Гкал тыс.м <sup>3</sup>	26336	0,063	16592
	Материальные затраты с учетом потери				15866995,6
	Условно постоянные затраты Зарплата персонала 4 чел.		500000	4 чел	2000000
	Эксплуатационные затраты (12% от уровня капитальных затрат)				240000
	Отчисление (соц.страх-24%)				480000
	себестоимость				18586996
	Неучтенные производственные расходы (10% от себестоимости)				1858699,6
	НДС 20%				4089139
	Прибыль (15% от себестоимость)				3066854,2
	Итого				27601688,2

В настоящее время для потребности Республики СП ЗАО «Электрохимзавод» в качестве рост регулирующего препарата закупает

препарат «Далтебу» по лицензии фирмы «Dalstan Associated SA» (Швейцария) цена за тонну 47400000 сум.

Ориентировочная стоимость калькуляции синтезированных бутин-3-ола-2 (по ценам ОАО «Навоиазот») составляет 19653695,8 сум.

Экономический эффект полученного бутин-3-ола-2 по отношению к импортному раст регулирующему препарату «Далтебу» за 1 тонну составляет 19798312 сум.

Все эти показатели, в первую очередь последовательный рост в экспорте доли конкурентоспособной готовой продукции с высокой добавленной стоимостью, свидетельствуют не только о растущем потенциале и возможностях нашей экономики, но и служат важнейшим направлением снижения зависимости экспорта от воздействия часто повторяющихся колебаний мировых цен на сырьевые ресурсы.

## **ГЛАВА 5. 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, хлорангидами, 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. Переноса их в другое помещение,

пользуются носилками или тележками. Нельзя переносить баллоны на плечах, так как можно уронить их, вызвав взрыв.

## **ВЫВОДЫ**

1. Систематические исследования синтеза ацетиленовых диолов на основе ацетилена, уксусного альдегида и ацетона.
2. Исследованы кинетические параметры проведенных реакций, рассчитаны энергии активации синтеза бутин-3-ола-2 84,3 ккал/моль.
3. 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.
4. Разработана технология производства бутин-3-ола-2 из ацетилена и ацетальдегида.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. Т.: Узбекистон, 2009. – 56 с.
2. Махсумов А.Г. Синтез, свойства, применение пропаргиловых эфиров и их производных. Автореферат дисс. докт. хим. наук. -М.: 1985. -43с.
3. Трофимов Б.А., Амосова С.В., Михалева А.И., Гусарова Н.К., Вялых Е.П. Химические науки. –Новосибирск: Наука, 1977. -174 с.
4. Нурманов С.Э., Сирлибоев Т.С., Содиков М. Циклогексанон асосида ацетилен бирикмалари синтези // Материалы конф. «Проблемы и перспективы химии и химической технологии». -Навоий, 1998, -С.66.
5. Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Сафарова К.Х. Фенилацетилен асосида композицион материалларни чокловчи реагентлар // Научно-технической конференции. «Получение нанокомпозиатов, их структура и свойства». – Тошкент, 2007. –С. 199-201
6. Зиядуллаев О.Э., Сирлибоев Т.С., Рашидова С.Ш, Нурманов С.Э. 1-фенил - 3-метилбутин-1-ол-3 синтези. // “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” II Республика илмий-амалий конф. -Термиз, 2005. –С. 233-234.
7. Штильман М.И. Биологически активные системы. <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsolor/546.html>, 2005.
8. Ziyadullaev O.E., Nurmanov S.E., Sirlibaev T.S., Kalyadin V.G. Suintesis of aromatic acetylenic alcohols // Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ-07. -М., 2007. –С. 144-146.

9. Зиядуллаев О.Э., Сирлибоев Т.С., Нурмонов С.Э.. Кротон альдегиди асосида янги синтезлар жараёнининг технологик параметрлари // Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. -Тошкент, 2006, №6. –С. 10-13.
10. Патенты РФ. №1832674, 2059597. WWW. Ximik.ru.[encyclopedia (2) 3700. htmf] пропаргиловий спирт, 2006.
11. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Изд. «Химия». -Москва, 1981 -605 с.
12. 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.
13. 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.
14. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D. S., Brown C.A., Dorn H.C., Science 254, 410. 1991.
15. Gioslowski J., Electronic structure calculations on Fullerenes and Their Derivatives. New York: Oxford Univ. Press 1995.
16. Темкин О.Н. Химия ацетилена, «Ацетиленовое дерево» в органической химии XXI века // Соросовский образовательный журнал. -Соросов, 2001. - Т.7. -№6. -С.35-38.;
17. Tedeschi R. J. Acetylene // Encyclopedia of Physical Science and Technology. N.Y.; Acad. Press, 1992. Vol. 1. P. 27-65.