

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

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

*На правах рукописи*

УДК 547.42.284.312.362.384.398.538.662.665.

**Технология синтеза новых виниловых производные в присутствии  
ацетилена полученных термокрекингом природного газа**

на соискание ученой степени магистра по специальности  
5A321302- Химическая технология переработки нефти и газа

**ТАШКЕНТ-2015**

## ОГЛАВЛЕНИЯ

	<b>Введение</b> .....	3
	<b>Основной часть</b>	
<b>Глава I.</b>	<b>Литературный обзор</b> .....	
	1. Синтез виниловых эфиров.....	6
	2. Реакции ацетилена в суперосновных средах.....	9
	3. Новые технологии на основе ацетилена.....	19
	<b>Вывод по I главе</b> .....	21
<b>Глава II.</b>	<b>Экспериментальная часть</b>	
	1. Исходные вещества.....	24
	2. Методики приготовления катализаторов.....	25
	3. Методика проведения опытов.....	26
	<b>Вывод по II главе</b> .....	27
<b>Глава III.</b>	<b>Полученные результаты и их обсуждение</b>	
	1. Гетерогенно-каталитическая винилирование ароматических ацетиленовых спиртов .....	28
	2. Разработка и исследование технологии синтеза винилового эфира 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 .....	38
	3. Характеристика исходного сырья и производимой продукции.	39
	4. Технология производства винилового эфира 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 .....	42
	<b>Вывод по III главе</b> .....	44
<b>Глава IV.</b>	<b>Электронная структура, квантово-химические расчеты, математическое моделирование и механизм образования синтезированных виниловых соединений</b>	
	1. Исследование электронной структуры и проведение квантово-химических расчетов синтезированных соединений.	45
	2. Математическое моделирование взаимодействия ароматических ацетиленовых спиртов с ацетиленом.....	49
	<b>Вывод по IV главе</b> .....	52
	<b>Выводы</b> .....	53
	<b>Литература</b> .....	54
	<b>Приложение</b> .....	67

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Виниловые соединения, в том числе сложные виниловые эфиры являются уникальным объектом для получения различных соединений. Они применяются в основном в качестве мономеров при получении полимеров с различными свойствами, клеев, компонентов при получении лаков, покрытий различных поверхностей, а также медицинских препаратов.

Имеются различные способы синтеза таких соединений. Среди них универсальным и технологичным является винилирование соответствующих ароматических ацетиленовых спиртов (ААС) ацетиленом в присутствии различных катализаторов гетерогенно-каталитическими способами. Гомогенное винилирование, ААС осуществляется при высокой давлении ацетилена, что является технологично опасным за счет взрывоопасности ацетилена. Гетерогенное винилирование ААС проводится на твердых катализаторах в паро-газовых условиях при более высоких температурах. Среди ААС самой распространенной является 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4,4-триметилпентин-1-ола-3 и 1,3-дифенилбутин-1-ола-3. Исследования винилирования ААС и изучением квантово-химические характеристики являются актуальной задачей.

**Цель и задачи исследования.** Винилированием 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4,4-триметилпентин-1-ола-3 и 1,3-дифенилбутин-1-ола-3 можно синтезировать виниловые эфиры. В качестве винилирующего агента используется ацетилен, который является промышленным продуктом Республики и производится в ОАО «Навоиазот».

В работе исследовано гетерогенно-каталитическое винилирование 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4,4-триметилпентин-1-ола-3 и 1,3-дифенилбутин-1-ола-3 с ацетиленом. В качестве гетерогенных

каталитических систем используются катализаторы, на основе активированный угля, а также металл аокоголята. Изучено влияние природы катализаторов, температуры, мольное соотношение ацетилен ААС на выход виниловые эфиры.

**Объект и предмет исследования.** Объектами исследования являются 1-ААС и их виниловые эфиры, катализаторы, органические растворители. Предмет исследования ацетилен, 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4,4-триметилпентин-1-ола-3 и 1,3-дифенилбутин-1-ола-3, активированный уголь, щелочи и др.

**Методы исследования.** Гетерогенно-каталитический синтез, щелочное винилирование, квантово-химический метод РМЗ и компьютерная программа СТАТ, квантово-химические расчёты, газо– жидкостная и тонкослойная хроматография (ГЖХ и ТСХ), ПМР- и ИК- спектроскопия, элементный анализ.

**Научная новизна.** Систематически исследована гетерогенно-каталитическое винилирование 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4,4-триметилпентин-1-ола-3 и 1,3-дифенилбутин-1-ола-3 с ацетиленом. При этом разработан новых каталитических систем. В качестве активного компонента катализатора использован соли калия, а носителем служил активированный уголь. Исследован влияние температуры и мольное соотношение: ацетилен 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4,4-триметилпентин-1-ола-3 и 1,3-дифенилбутин-1-ола-3 в присутствии разработанных катализаторов. Проведено квантово-химические исследования электронной структуры и энергетических характеристик молекулы винилового эфира.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, полученные результаты и их обсуждение, вывод и списка

использованных литературы. Результаты приведены в 8 таблицах и в 10 рисунках.

**Выводы.** На основе литературных источников сделан анализ способов ААС, также их винилирование каталитическим способом путём их подходящим образом винилирования их реакции на синтезирование эфиров, роль факторов влияющих на продуктивность продукции.

Систематически изучена каталитическое винилирование 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4,4-триметилпентин-1-ола-3 и 1,3-дифенилбутин-1-ола-3. Установлено, что при этом в основном образуются виниловые эфиры соответствующих ААС. Эти ААС по увеличению активности при винилировании имеют следующий ряд: 1,3-дифенилбутин-1-ола-3, 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ола-3, 1-фенил-3,4,4-триметилпентин-1-ола-3 и выходы их виниловых эфиров соответственно составляют 84,7; 82,3; 79,6; 74,2 и 71,0%. Выявлено влияние природы катализаторов на винилирование вышеназванных ААС и установлено, что цинковая соль каждой спирты является активным катализатором для винилирования именно данной ААС.

Таким образом, исследовано винилирование ААС гетерогенно-каталитическим способом. Определены оптимальные условия синтеза ВЭ ААС: продолжительность опыта 3 часа, соотношение ААС:ацетилен=1:3, катализатор  $\text{KOH}/\text{C}_{\text{акт.}}$ , температура реакции 200 °С.

Синтез ВЭ ААС гомогенно- каталитическим по сравнению с гетерогенно-каталитическим способом экономически дешевле, удобно, экологически безвреден, относительно мало образуются промежуточные и побочные продукты. В то же время известно, что при технологических процессах синтеза ВЭ ААС гомогенным способом применяются дорогостоящее сырьё, оборудования расходуют много энергии, это в свою очередь приведет к повышению себестоимости продукции.

## **ОСНОВНОЙ ЧАСТЬ**

### **Глава I. Литературный Обзор**

## 1. Синтез виниловых эфиров

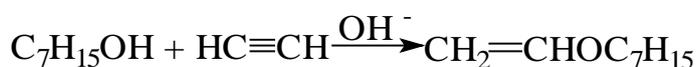
Имеются различные способы синтеза виниловых эфиров, среди которых наиболее удобным, одностадийным является винилирование соответствующих гидроксигруппы содержащих соединений.

Данный метод наиболее полно изучен по отношению алифатических спиртов и представлен в работах Фаворского [1], Шостаковского и Реппе, он является наиболее универсальным для получения простых виниловых эфиров [2].

Несмотря на большое число публикаций [3], посвященных винилированию, данные о его кинетике ограничены [4]. Исследование математического моделирования процесса, а также квантово- химические расчёты синтезированных соединений отсутствуют.

Винилирование низших спиртов от метилового до бутилового в основном проводится под давлением по причине низкой температуры их кипения, а также сравнительно низкой температуры кипения их виниловых эфиров [5, 6].

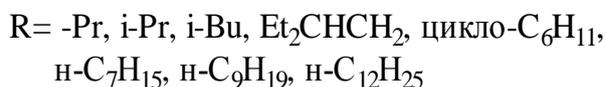
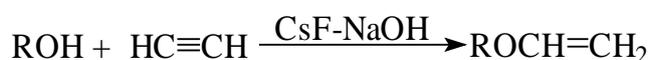
В работах [7, 8] при винилировании спиртов в качестве эффективных катализаторов использованы высокоосновные системы CsF-МОН и CsF-МОН-ДМСО (M= Li, Na). Изучено влияние природы щелочного катализатора и воды на скорость винилирования 1-гептанола ацетиленом при атмосферном давлении, обсуждаются особенности основных и побочных процессов. Выбор 1-гептанола в качестве модельного соединения для исследования данной реакции обусловлен высокими температурами кипения самого спирта и образующегося винилгептилового эфира, что позволяет проводить винилирование в интервале 150-166 °С. Процесс проведен как в замкнутой, так и в проточной системах:



Показано, что в данной реакции по убыванию эффективности исследованные катализаторы располагаются в следующий ряд: CsOH·H<sub>2</sub>O>RbOH·H<sub>2</sub>O>2KOH·H<sub>2</sub>O>NaOH>KOH·H<sub>2</sub>O>LiOH.

Сравнение каталитической активности гидратов KOH (2KOH·H<sub>2</sub>O и KOH·H<sub>2</sub>O) подтверждает негативное влияние воды на винилирование.

Реакция ацетилена с первичными и вторичными алифатическими спиртами в присутствии каталитической системы CsF-NaOH при 135-140 °C и повышенном давлении приводит к алкилвиниловым эфирам с выходом 73-89% [9]:



При винилировании *t*-BuOH в системе CsF-MOH-DMCO под давлением ацетилена (концентрация CsF-NaOH 20/20 мол %, 100 °C, 5 ч, начальное давление 16 атм) выход трет-бутилвинилового эфира составляет 8%, а конверсия *t*-BuOH- 25% [10].

Винилирование гидроксильной группы в некоторых случаях не удается, если она подобна гидроксилу аллилового спирта. Так, аллиловый и кротилловый спирты и 2-бутен-1,4-диол не могут быть успешно провинилированы. Однако если двойная связь более удалена, например, как в олеиновом спирте, винилирование протекает нормально [11].

Виниловые эфиры ненасыщенных спиртов-ценные мономеры и синтоны, однако, отсутствие технологичных 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 [11].

В работе [12] исследованы реакции ацетилена в сверхосновных средах, разработаны новые удобные и эффективные методы синтеза аллилвинилового и винил-4-пропениловых эфиров прямым

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



Основным фактором, определяющим изомерный состав продуктов, является природа гидроксидов щелочного металла в каталитической системе. Кроме того, также изучено влияние соотношения исходных компонентов в каталитической системе и температуры. В общем случае увеличение основности системы и температуры повышает скорость как винилирования, так и изомеризации и, следовательно, способствует получению винил-1-пропенилового эфира. В системе  $\text{KOH}-\text{DMCO}$  при температуре 20-100 °C как при повышенном, так и при атмосферном давлении ацетилена легко протекают винилирование и изомеризация, поэтому основным продуктом является винил-1-пропениловый эфир. Прототропная изомеризация отличается высокой стереоселективностью.

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

Первичные и вторичные спирты алифатического ряда вплоть до монтанового спирта легко присоединяются к ацетилену. Третичные спирты реагируют более медленно. Полифункциональные спирты, такие как гликоль, глицерин, 1,3- и 1,4-бутиленгликоли, сорбит и частично этерифицированные или ацетиленированные углеводы, имеющие свободные гидроксильные группы, могут быть провинилированы, причем дают частично или полностью винилированные продукты. В ряде случаев полифункциональные спирты

могут давать циклические ацетали, а не виниловые эфиры. Циклогексанол и его замещенные— декалолы, терпеновые спирты, гидроабьетанол и другие также дают виниловые эфиры соответствующих соединений [13, 14].

При винилировании 1,2- и 1,3-гликолей в реакционной смеси, как правило, присутствуют циклические ацетали – продукты изомеризации моновиниловых эфиров. Указывается, что винилирование этиленгликоля сопровождается образованием других продуктов неопределенного характера. С метилацетиленом этиленгликоль в условиях винилирования дает исключительно 2,5-диметил-1,3-диоксалан [15].

## **2. Реакции ацетилена в суперосновных средах**

Концепция суперосновности была впервые сформулирована Трофимовым [16] в 1977 г.: «под суперосновной понимается среда, состоящая из сильного основания и растворителя или реагента, способного специфически связывать катион, «обнажая» сопряженный анион...». Позже эта концепция систематически применялась при усовершенствовании классических реакций с участием тройной O=C- связи [17, 18-23].

Очевидно, что в рамках данной концепции определение суперосновности соответствует «зеркальному отражению» суперкислотности: супероснование комплекс сильно ионизированного основания (основания Бренстеда) с лигандом, специфически взаимодействующим с катионом этого основания (основанием Льюиса) в среде, слабо сольватирующей анионы (как правило, в среде неполярного негидроксильного растворителя) [21, 24].

К супероснованиям были отнесены [21, 22] системы, имеющие функцию кислотности Гамета ( $pK_a$ ) выше 18.5, т.е. системы с такой основностью, которую невозможно создать в гидроксилсодержащих растворителях (воде и спиртах) в силу ограничений, налагаемых кислотностью самой среды.

Из большого многообразия суперосновных систем для систематического применения в химии ацетилена удобной оказалась система KOH-DMSO, как наиболее простая, доступная и универсальная [17, 18-20, 25, 21, 22-29].

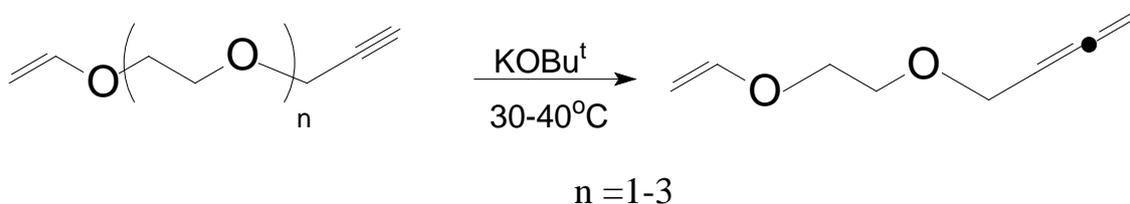
Верхний предел ее основности задан кислотностью ДМСО (рКа - 35.1), ко обычно кислотность не превышает 25 (по шкале Н<sub>-</sub>), если не принимаются специальные меры для удаления воды, выделяющейся при образовании димсилкалия.



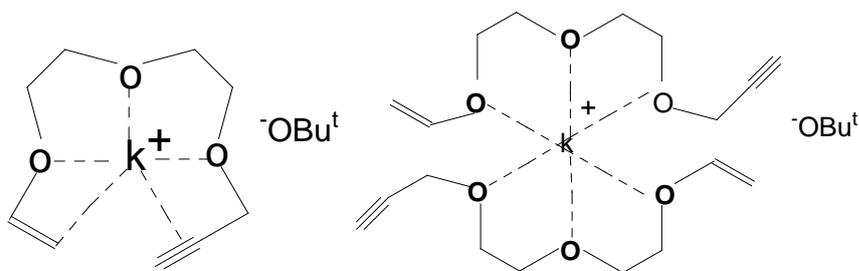
Большим преимуществом системы KOH-DMSO является ее регулируемая основность. При снижении содержания воды в DMSO до 25% система переходит в область суперосновности (Н<sub>-</sub>>20). При дальнейшем снижении концентрации воды значение Н<sub>-</sub> круто растет, приближаясь к 20-25 в области 99%-го DMSO [22].

Другое преимущество системы KOH-DMSO - ее автостабилизированность (самонастраиваемость): основность ее поддерживается на одном уровне за счет поглощения воды (если последняя выделяется в результате реакции) твердой фазой (KOH); концентрация KOH в жидкой фазе мала (-0.04 моль-л для чистого DMSO) и по мере расходования пополняется из твердой фазы, т.е. автоматически поддерживается постоянной. Таким образом, реакции в этой системе часто приобретают черты межфазного катализа.

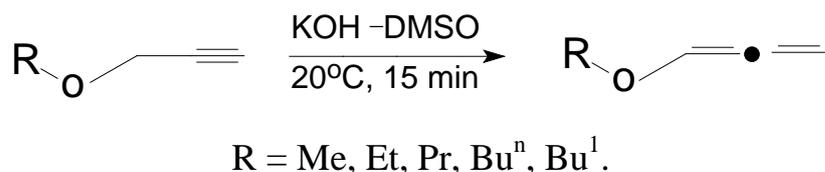
Селективная изомеризация пропаргиловых эфиров в аллениловые впервые осуществлена при действии KOVi<sup>1</sup> на винилпропаргиловые эфиры олигоэтиленгликолей [30, 31].



Суперосновность катионной смеси достигается благодаря хелатированию катиона калия полиэфирной цепью



Использование для изомеризации пропаргиловых эфиров суперосновной системы KOH-DMSO привело к разработке эффективного и высокоселективного метода получения алкилаллениловых эфиров [32].



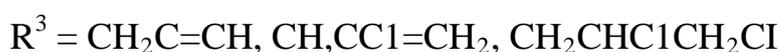
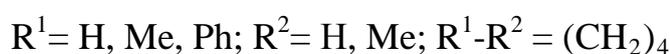
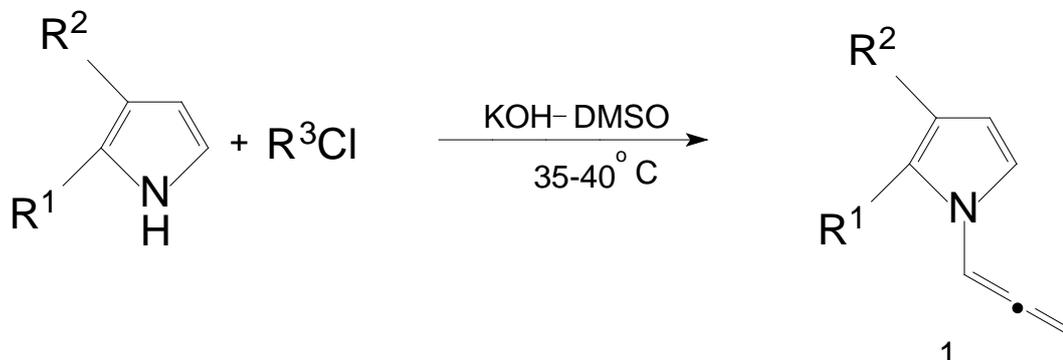
Благодаря этой реакции алкилаллениловые эфиры - еще сравнительно недавно малоизученный класс веществ - стали доступными соединениями [33, 34]. Очевидно, что их синтетический потенциал как реакционноспособных мономеров и строительных блоков более многогранен, чем у родственных им простых виниловых эфиров, нашедших широкое применение как в органическом синтезе [35-40], так и в химии полимеров [41-45].

Оказалось, что с помощью системы KOH-DMSO можно селективно изомеризовать пропаргильную группу аллил пропаргилового эфира в алленовую, не затрагивая аллильный фрагмент. Проводя эту реакцию при более высокой температуре, можно также осуществить сдвиг двойной связи и получить алленилпрои-1-ениловый эфир [46].

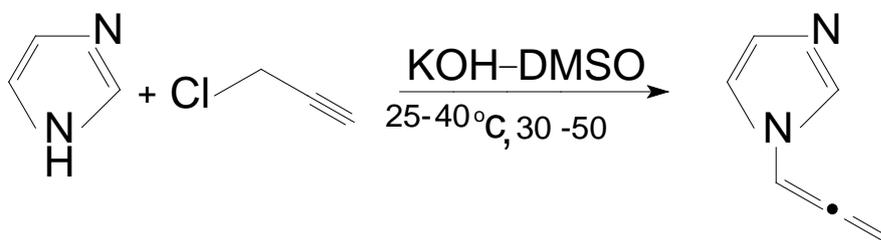
Недоступные до недавнего времени N-алленилпирролы - перспективные мономеры [47] и строительные блоки в синтетической химии - были легко и с хорошим выходом получены изомеризацией N-пропаргилпирролов, катализируемой системой KOH-DMSO [48].

N-Алленилпирролы 1 можно получать и однореакторное, используя для это цели как пропаргилхлорид [49] (что достаточно очевидно), так и гораздо более дешевые 2,3-дихлорпроп-1-ен и 1,2,3-трихлорпропан побочные

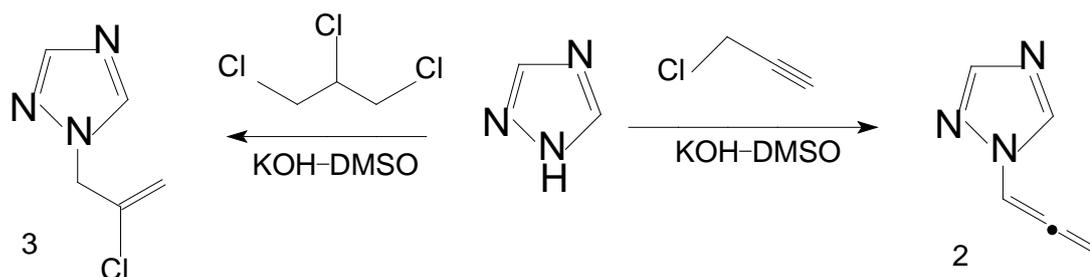
продукты промышленного синтеза эпихлоргидрина. При этом система KOH-DMSO выступает уже не только как катализатор, но и как реагент, а потому берется в сверх стехиометрическом количестве.



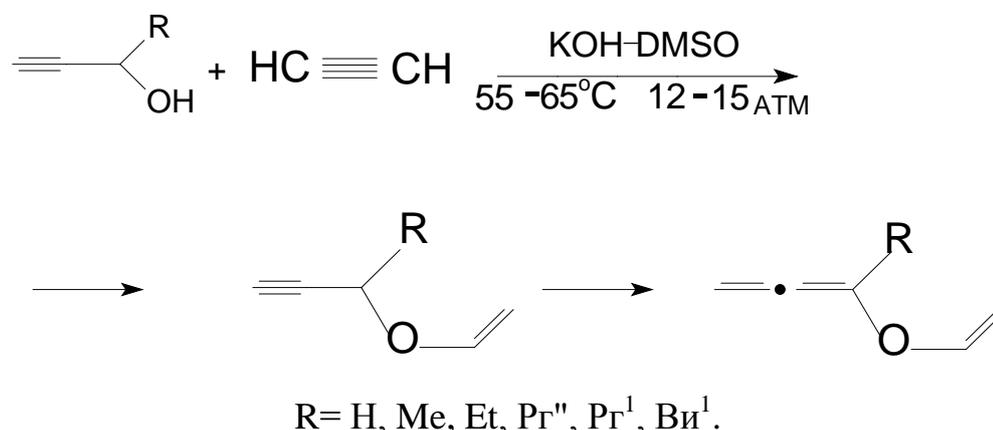
С помощью того же супер основания и тех же реагентов оказалось возможным однореакторное алленилировать и другие азолы. Например, N-алленилимидазол был получен с выходом 75% из имидазола и пропаргилхлорида.



Аналогично ведет себя 1,2,4-триазол, образуя в реакции с пропаргилхлоридом N-алленил-1,2,4-триазол с выходом 31% [3, 4]. Если для алленилирования использовать трихлорпропан, то реакцию можно остановить на стадии образования N-хлораллильного производного 3 (выход 21%) [3].



Супер основные катализаторы принципиально расширили возможности классической реакции винилирования Фаворского [5]. Например, винилирование ацетиленовых спиртов ацетиленом в присутствии обычных оснований (гидроксидов или алкоксидов щелочных металлов) осуществить не удастся, однако в суперосновной системе типа KOH-DMSO эта реакция протекает достаточно легко [22]. Эту реакцию, как правило, трудно остановить на стадии образования винилового эфира ацетиленового спирта 4 (для этого требуются специальные меры предосторожности). Обычно одновременно протекает ацетилен-алленовая изомеризация, и конечными продуктами являются соответствующие алленилвиниловые эфиры 5 (выходы до 80%) [6, 7].



Особенно перспективна эта реакция для превращения промышленно доступного пропаргилового спирта в винилоксиаллен.

Недавно разработаны каталитические системы CsF- MOH - DMSO (M — Li, K, Na) - новое поколение супероснований. Как правило, они более активны [22, 8-13], чем система KOH-DMSO. Упрощенно их повышенную активность можно объяснить образованием гидроксида цезия (более основного, чем гидроксид калия) за счет смещения равновесия в сторону образования малорастворимых фторидов, особенно фторида лития [22].



Сравнение активности двух супер основных каталитических систем - KOH- DMSO и CsF- NaOH- DMSO- на примере винилирования ацетоксима



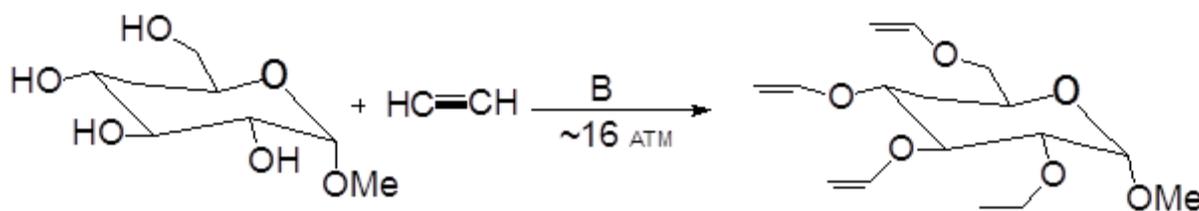
$B = CsF- NaOH- DMSO, KOH-DMSO.$

Продуктом реакции глицерина с ацетиленом в системе CsF- NaOH- DMSO оказался не ожидаемый тривиниловый эфир глицерина, а 1,2-бис(винилокси)проп-1-ен [11]. Таким образом, данная реакция представляет собой новый тип реакции винилирования - элиминирующее винилирование [14].

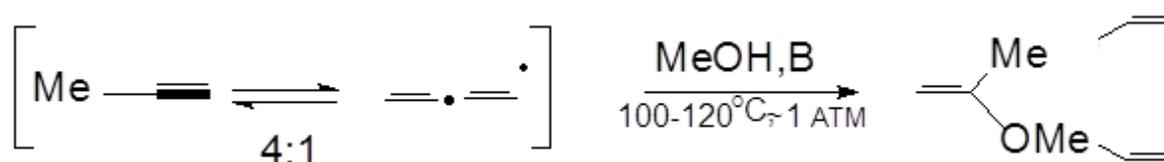


При использовании вместо этого катализатора системы KOH-DMSO соединение образуется лишь в следовых количествах.

Диссертантом было осуществлено РСИ синтезированного тетравинилового эфира прямым винилированием метилглюкозида с применением суперосновных катализаторов KOH-DMSO и KOH-THF [15].



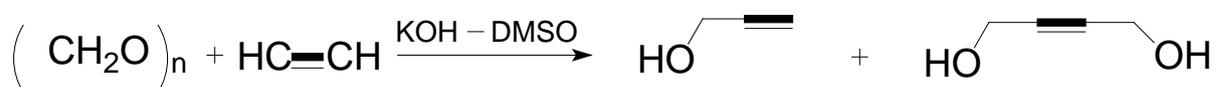
Разработаны суперосновные каталитические системы, позволяющие проводить изопрпенилирование метанола метилацетиленом (вторым по доступности ацетиленовым углеводородом) при атмосферном давлении и температуре 100- 120°C [50]. Таким путем с выходом 87% был получен [50] 2-метоксипроп-1-ен - ценный мономер и реагент, нашедший применение в промышленном синтезе душистых веществ, витаминов и каротиноидов [51-54]. Наиболее активными в данной реакции оказались комплексы  $w^m$ -алкоксидов калия и цезия с IV-метилпирролидоном (NMP).



$V = \text{KOBu}^t - \text{NMP}$  (выход соединения 12 - 87%),

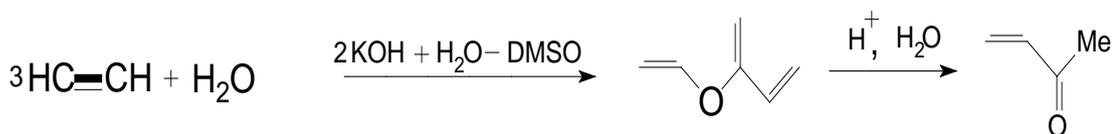
Квантово-химический анализ [55, 56] показывает, что в газовой фазе или в слабо сольватирующих средах образование ацетиленид-анионов из ацетилена под действием супероснований при низких температурах является более предпочтительной реакцией, чем альтернативное нуклеофильное присоединение анионов к тройной связи. Следовательно, супероснования должны ускорять этилинирование альдегидов и кетонов по Фаворскому (присоединение ацетиленид-анионов к  $\text{C}=\text{O}$  -связи).

Действительно, оказалось, что в суперосновной среде  $\text{KOH} - \text{DMSO}$  ацетилен быстро и качественно реагирует с параформом при атмосферном давлении и комнатной температуре, образуя пропаргиловый спирт и\или бут-2-ин-1,4-диол [21, 22]. В отличие от классической реакции винилирования формальдегида, протекающей в присутствии взрывоопасного ацетиленда меди под давлением до 70 атм и температуре  $90-130^\circ\text{C}$ , новый метод позволяет при необходимости сделать пропаргиловый спирт главным продуктом реакции (выход до 90%) [57].



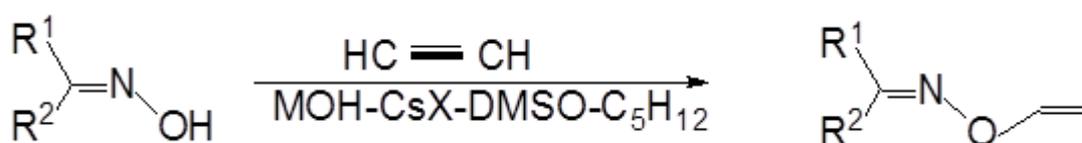
Другие альдегиды и кетоны взаимодействуют с ацетиленом в присутствии системы  $\text{KOH} - \text{DMSO}$  также намного активнее, чем в традиционных условиях, причем различные ацетиленовые спирты и гликоли можно синтезировать с высоким выходом без давления, без охлаждения и без больших объемов растворителей [58] - обязательных атрибутов классического процесса этилинирования.

Найдено, что в присутствии комплекса  $2\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$  ( $80-115^\circ\text{C}$ , 10- 15 атм.) из трех молекул ацетилена и одной молекулы воды в одну стадию образуется 2-винилоксибута-1,3-диен, содержащий одновременно 1,3-диеновый фрагмент и винильную группу [59, 60].



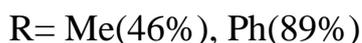
Мягким кислотнo-катализируемым гидролизом 2-винилоксибута-1,3-диена (1%-ная HCl, 20 °C) с количественным выходом был получен винилметилкетон [21].

Нуклеофильное присоединение кетоксимов к ацетилену в суперосновных средах с образованием винилкетоксимов сделало последние препаративно доступными [61-62].



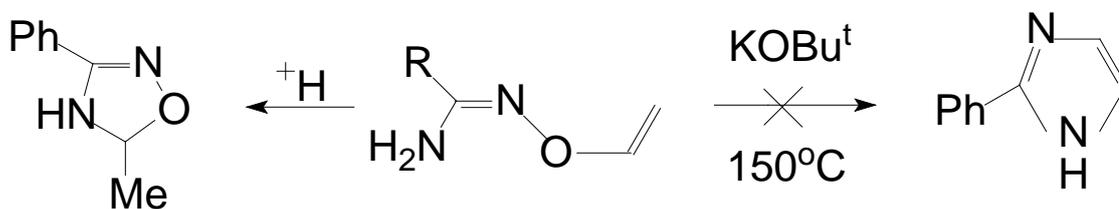
Наибольший выход винилоксимов был достигнут за счет модификации суперосновной системы MOH - DMSO добавлением инертного неполярного растворителя (пентана) и галогенидов цезия. Пентан экстрагирует образующиеся 0-винилкетоксимы, препятствуя их дальнейшему превращению в пирролы, а соли цезия вследствие обменных процессов превращаются в CsOH, обеспечивая высокую основность системы [63, 64].

Использование суперосновных катализаторов позволило впервые провинилировать амидоксимы, которые в обычных условиях склонны к таутомерным превращениям [65, 66].



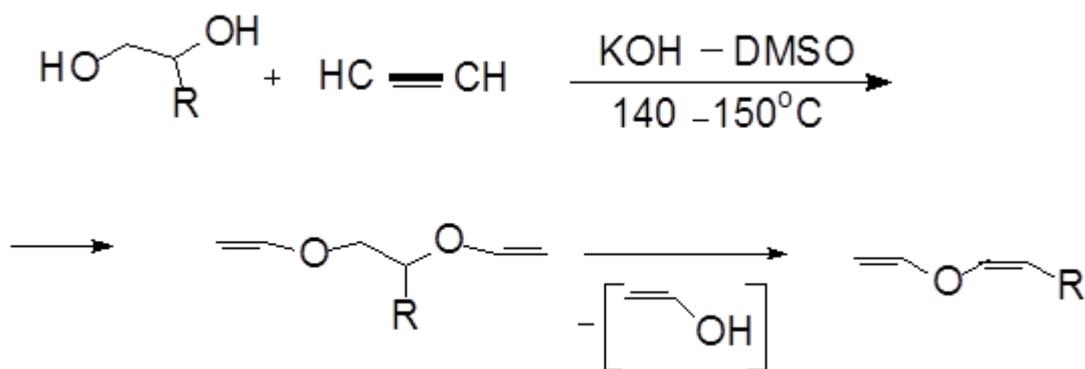
Винилирование происходит хемоселективно по гидроксильной группе при необычно низкой для этой реакции температуре (75°C) и очень быстро, практически мгновенно (для завершения реакции требуется около 5 мин.) [67]. Образующиеся <math>\alpha</math>-виниламидоксимы - новый класс перспективных мономеров и синтонов, в частности, для дизайна гетероциклов. Например,

они легко циклизируются в оксадиазолины [22], хотя осуществить их перегруппировку в имидазолы (аналогично перегруппировке виниламидоксимов в пирролы [68]) пока не удалось.

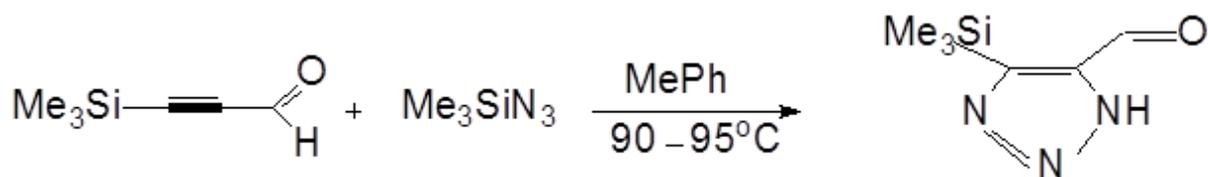


Элиминирующее винилирование 1,2-диолов и полиолов открыло рациональный путь к дивиниловым эфирам - винилоксиалкенам 34 [21]. Формальное отщепление винилового спирта от промежуточно образующихся полных виниловых эфиров протекает только под влиянием супероснований типа KOH - DMSO, причем в присутствии ацетилена отщепление происходит легче [69, 70].

Элиминирующее винилирование 1,2-диолов и полиолов открыло рациональный путь к дивиниловым эфирам - винилоксиалкенам [21]. Формальное отщепление винилового спирта от промежуточно образующихся полных виниловых эфиров протекает только под влиянием супероснований типа KOH - DMSO, причем в присутствии ацетилена отщепление происходит легче [70, 71].



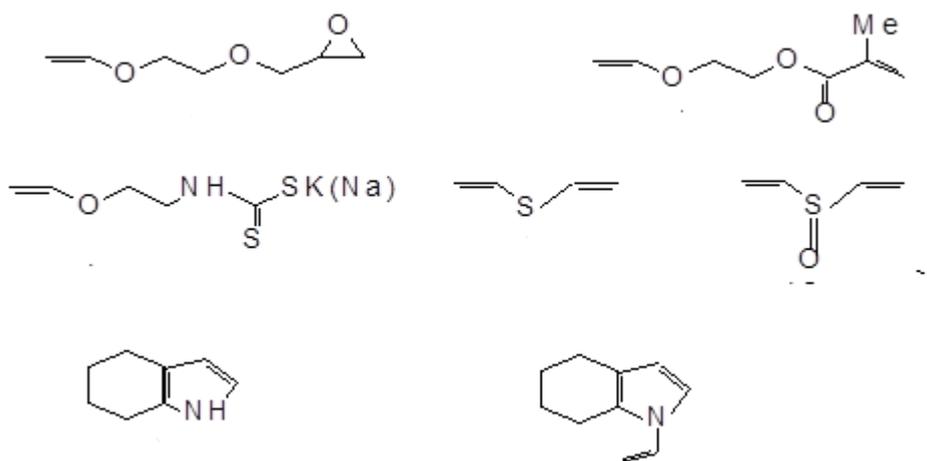
Благодаря этой реакции дивиниловые эфиры - перспективные мономеры и синтоны- впервые стали по-настоящему доступны, а сама реакция, имеющая общий характер, дополнила арсенал методов органической химии [21].



В присутствии основного катализатора (5 мол. % диазабициклооктана (DABCO)) и следовых количеств воды пропиаль тримеризуется с количественным образованием 4-триметилсилилэтинил-4Н-пиран-3,5-дикарбальдегида [72].

### 3. Новые технологии на основе ацетилена

Новые модификации классических реакций ацетилена позволили разработать простые и технологичные методы получения оригинальных мономеров и полупродуктов, которые были реализованы на пилотных и опытно-промышленных установках [21]. В итоге были созданы пригодные для реализации в промышленности технологии получения тетравинилового эфира пентаэритрита [21, 73-75], винилглицидилового эфира этиленгликоля («винилокса») [35], 2-винилоксиэтил) метакрилата [21], N- [2-винилокси)этил] дитиокарбамата калия(натрия) (пестицида «виндитат») [77], дивинилсульфида [78], дивинилсульфоксида [78, 79], тетрагидроиндола и N-винилтетрагидроиндола [80, 81].



Разработаны и освоены на стендовых установках новые эффективные методы получения ряда других ценных мономеров и интермедиатов: вин и л метилового и зикилэтилового эфиров [82-84], пропаргилового спирта [315],

N-винилкарбазола [86, 87], 3-метилбут-1-ин-3-ола [88], 1-этинилциклогексанола [89], дегидроинолола [90], а также других ацетиленовых спиртов и их производных [23].

По разработанным технологиям в опытно-промышленном масштабе (ПО «Карбид», Темиртау) были произведены моновиниловый эфир этиленгликоля (2-винилоксиэтанол) [18, 21], 2-метил-1,3-диоксолан [18, 21,23], дивиниловый эфир диэтиленгликоля [18, 21, 70] и виниловый эфир этаноламина (2- винилоксиэтиламин) [91].

## Вывод по I главе

Таким образом, материалы по синтезу виниловых эфиров методом Фаворского – Шостаковского показали, что винилирование органических соединений, содержащих гидроксильную группу, проводится в основном при высоких давлениях. Не исследована кинетика этого процесса, а также не проведены квантово-химические расчёты исходных и синтезированных соединений и не проведено математическое моделирование винилирования вышеуказанных органических соединений.

В литературном обзоре рассмотрено развитие исследований некоторых классических реакций ацетилена за последние 15-20 лет, хотя очевидно, что в основе некоторых новых модификаций этих реакций лежат достижения и предыдущих десятилетий. Из обзора видно, что в последнее время усиливается интерес ко многим исследованиям в области основно-каталитических реакций винилирования, этинирования и прототропного перемещения тройной связи через алленовые и диеновые структуры.

Систематическое применение суперосновных катализаторов и реагентов и разработка концепции суперосновности позволили принципиально усовершенствовать классические реакции Фаворского, сделать их синтетически более эффективными и технологичными. На пилотных установках, в опытно-промышленном и промышленном масштабах освоены новые технологии с использованием ацетилена при атмосферном и пониженном давлении (винилирование спиртов, гликолей, глицерина, пентаэритрита, карбазола, этаноламинов, получение дивинилсульфида, синтез ацетальдегида через виниловые эфиры) [23].

Одновременно с развитием классических реакций были открыты новые основно-каталитические реакции ацетилена, генетически связанные с классическими реакциями. К ним относятся винилирование элементных серы, селена, теллура, фосфора, гидратационная тримеризация ацетилена (винилирование воды), синтез пирролов и N-винилпирролов из кетонов и

ацетилену через кетоксимы и др. [23]. Эти реакции значительно расширили синтетический потенциал ацетилена.

Разработаны методы синтеза макроциклических силалкинов с использованием соответствующих натриевых и броммагнийпроизводных ацетилена (комплексов Иоцича). На основе бис(этинилсиланов) получены ненасыщенные гетероциклические соединения, содержащие в цикле атомы кремния и халькогенов. Получила дальнейшее развитие химия кремний- и германийсодержащих ацетиленовых альдегидов.

Некоторые из этих направлений оказывают значительное влияние на развитие химии ацетилена во всем мире, хотя, естественно, не охватывают всю огромную область химии соединений, содержащих тройную углерод-углеродную связь. Лучшие работы, выполненные в рамках перечисленных выше направлений, активно цитируются, а сами направления успешно развиваются многими научными коллективами.

Продолжается модификация классических реакций ацетилена. Наряду с традиционным применением супероснований (КОВи') в синтезе ацетиленовых спиртов (например, из ферроценилацетилена [92]), много внимания в последние годы уделяется алкинольному синтезу (присоединение ацетиленов к C=O связи) в присутствии либо металлокомплексов, особенно с хиральными лигандами (асимметрический вариант реакции Фаворского) [93, 94], либо солей цинка и цинкорганических соединений, либо трифенилфосфина, либо органических катализаторов. Недавно опубликован обзор [95], посвященный алкинированию хиральных альдегидов (в том числе с алкокси-, amino- и тиогруппами) ацетиленидами металлов.

Для присоединения аминов к тройной связи начинает успешно применяться металлокомплексный катализ. Недавно реализовано присоединение гидроселенидов и диселенидов к ацетиленам в присутствии.

Супероснования (KOH - DMSO, KOBu' - THF [103], KOH - THF) успешно используются для синтеза алленовых амидов и соответствующих пропаргильных производных. Основно-каталитическая ацетилен-алленовая

изомеризация (ацетиленовый «Зиппер») с применением 2-аминоэтиламида лития позволяет легко получить 1,3-алкадины из их интериальных изомеров.

## Глава II. Экспериментальная часть

### 1. Исходные вещества

В данной диссертационной работе применяли ААС, гранулированный активированный уголь: В качестве винилирующего агента использован ацетилен.

Гидроокиси- LiOH, NaOH и KOH марки «ч.д.а.»; при проведении реакций их использовали в порошкообразном виде.

Этиловый спирт-  $C_2H_5OH$ , промышленный, высушивали порошкообразным магнием. Перед употреблением перегоняли.

$T_{кип} = 77-78\text{ }^{\circ}C$ ,  $d_4^{20} = 0,80645\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20} = 1,3611$ .

Метиловый спирт-  $CH_3OH$ , на каждый литр спирта добавляли 5 г магниевой стружки, кипятили 2-3 часа и перегоняли. Магний не реагирует, если содержание воды в метиловом спирте больше 1%, в этом случае обрабатывали магний небольшим количеством чистого и сухого метилового спирта и как только начиналось образование метилата в полученную смесь добавляли основную массу спирта.  $T_{кип} = 64-65\text{ }^{\circ}C$ ,  $d_4^{20} = 0,7869\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20} = 1,3206$ .

Хлороформ-  $CHCl_3$ ; для очистки его встряхивали с концентрированной серной кислотой, промывали водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли.  $T_{кип} = +61\text{ }^{\circ}C$ ,  $d_4^{20} = 1,4881\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20} = 1,4455$ .

Диэтиловый эфир-  $(C_2H_5)_2O$ , бесцветная жидкость. Высушивали 24 часа хлоридом кальция и после этого перегоняли. К перегнанному эфиру добавляли металлический натрий. Через сутки абсолютированный эфир был готов к использованию.  $T_{кип} = 34\text{ }^{\circ}C$ ,  $d_4^{20} = 0,7125\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20} = 1,3518$ .

Ацетилен-  $CH\equiv CH$ , полученный из карбида кальция или в баллонах производства «Навоиазот», перед употреблением очищали пропусканием через раствор триэаноламина, концентрированную серную кислоту, а затем сушили над пятиокисью фосфора.

Диметилфенилацетиленилкарбинол (ДМФАК)-  $C_6H_5CCC(CH_3)_2OH$ , бесцветная жидкость, очень приятного запаха,  $T_{кип}=147\text{ }^\circ C$ ,  $d_4^{20}=1,9320\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,4560$ .

Метилэтилфенилацетиленилкарбинол (МЭФАК)-  $C_6H_5C_3CH_3C_2H_5OH$ , довольно густая жидкость, обладающая приятным запахом, напоминающим розовое масло.  $T_{кип}=160-162\text{ }^\circ C$ ,  $d_4^{20}=1,1658\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,4887$ ;

Метилизопропилфенилацетиленилкарбинол (МЭФАК)-  $C_6H_5C_3CH_3CH(CH_3)_2OH$ , бесцветная жидкость, обладающая приятным запахом.  $T_{кип}=137\text{ }^\circ C$ ,  $d_4^{20}=1,5400\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,196$ .

Метилтретичнобутилфенилацетиленилкарбинол (МТБФК)-  $C_6H_5C_4(CH_3)_4OH$ , бесцветная жидкость, очень приятного запаха,  $T_{кип}=134\text{ }^\circ C$ .  $d_4^{20}=1,5360\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,128$ .

Метилдифенилацетиленилкарбинол (МДФАК)-  $C_6H_5C_3CH_3C_6H_5OH$ , бесцветная маслянистая жидкость.  $T_{кип}=183-185\text{ }^\circ C$ ,  $d_4^{20}=1,6222\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,3374$

Гидрохинон-  $C_6H_4(OH)_2$ , белые кристаллы,  $T_{пл}=168-170\text{ }^\circ C$ .

## 2. Методика приготовления катализаторов

Катализатор готовили методом пропитки. В качестве носителя использован промышленный  $\gamma$ -оксид алюминия или активированный уголь в виде гранул, в качестве компонентов катализатора применял ацетаты цинка и кадмия, а также цинковые соли ААС.

Пример: к 70 г взвешенных гранул  $\gamma$ -оксида алюминия добавляли 100 г 30% ного раствора алкоголяты ААС. При постоянном перемешивании медленно кипятили до сыпучего состояния. После этого сушили в сушильной печи при  $150\text{ }^\circ C$  в течение 2 часов.

Аналогично выше приведенному примеру также готовили катализаторы активированный уголь.

### 3. Методика проведения анализа

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получали на приборе Bruker AM-200 (рабочая частота 200.132 и 50.323 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ . ГЖХ- анализы выполняли на приборе Hewlett-Packard 5890 с капиллярной кварцевой колонкой длиной 25 м, диаметром 0.22 мм на метилсиликоновой фазе (HP-1) с пламенно-ионизационном детектором. Регулировка температуры автоматическая, в режиме  $250^\circ\text{C}$ . В качестве эталона использовали мезитилен. Для количественной оценки проводилось усреднение по 3-5 пробам. Точность анализа 5%. Хромато-масс-спектрограммы записаны на приборе Hewlett-Packard, HP-5995, метод электронного удара, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Температура сепаратора и ионного источника  $250^\circ\text{C}$ . Колонка кварцевая, капиллярная 25000 $\times$ 0.32 мм со стационарной фазой ultra-2 (0.53 мкм, 92% силикона, 8% фенилметилсиликона). Препаративно выделение проводили на стеклянной колонке 800 $\times$ 25 мм на силикагеле 40-65 мкм с кварцевой защитой верхнего слоя сорбента. Элюенты- тетрахлорметан и толуол.

Расчеты в Nuper Chem проводили полуэмпирическим квантово-химическим методом в базисах с применением PM3.

## Вывод по 2 главе

Винильные соединения, к примеру виниловые эфиры ААС, является одним из важных классов органической химии.

Даже если этих источников получения группы соединений достаточно, в промышленном уровне, в основном задействовался синтез винильного алкоголята.

В данной магистерской диссертации были приведены изучения гетерогенно-каталитических способов реакции винилирования некоторых ААС, изготовление катализаторов с разным количественным составом способствующих движению процесса, способы определения их влияния на реакцию. В этой работе были изучены способы винилирования реакции с ацетиленом некоторых ААС гетерогенно-каталитическим путём. В качестве катализатора был использован алкогольаты металлы пропитанный в оксид алюминия. В этом используется известный как индустриальный продукт оксид алюминия в виде гранулы и соль ААС полученный в условии лаборатории путём воздействия алкогольата на ацетиленового спирту.

Были изложены, способы определения состава, чистоты и строения синтезированных соединений.

Проведены квантово-химические и молекулярно-динамические расчеты виниловых эфиров, изучено математическое моделирование винилирования.

## Глава III. Полученные результаты и их обсуждение

### 1. Гетерогенно-каталитическая винилирование ароматических ацетиленовых спиртов

#### Вывод по 3 главе

Винильные соединения, к примеру ВЭ ААС, является одним из важных классов органической химии.

В данной магистерской диссертации были приведены изучения гетерогенно-каталитических способов реакции винилирования некоторых ААС, изготовление катализаторов с разным количественным составом способствующих движению процесса, способы определения их влияния на реакцию.

В качестве катализатора был использован алкогляты ААС в активированный уголь. В этом используется известный как индустриальный продукт активированный уголь в виде гранулы и алкогляты ААС полученный в условия лаборатории путём воздействия щелоча на ААС.

Изучение влияния природы ацетиленовых спиртов на выход соответствующих виниловых эфиров показало, что с наиболее высоким выходом образуется виниловый эфир 1,3-дифенилбутин-1-ола-3. При этом надо отметить, что фенильная группа оттягивает электронную плотность, за счет этого увеличивает активность атома водорода в гидроксильной группе, что приводит к увеличению выхода продукта.

Сравнение выходов веществ I, II, III, IV показало, что с увеличением их молекулярную массы, а также разветвленности алкильной группы в молекуле ароматического ацетиленового спирта уменьшает их кислотность, т.е. подвижность атома водорода в гидроксильной группе. В связи с этим выход винилового эфира диметилфенилацетиленилкарбинола оказался наиболее высоким.

Таким образом, исследовано винилирование ААС гетерогенно-каталитическим способом. Определены оптимальные условия протекания реакций: температура 200 °С, продолжительность реакции 3 часа.



## **Глава IV. Электронная структура, квантово-химические расчеты, математическое моделирование и механизм образования синтезированных виниловых соединений**

### **1. Исследование электронной структуры и проведение квантово-химических расчетов синтезированных соединений**

#### **Вывод по 4 главе**

Проведены квантово-химические и молекулярно-динамические расчеты виниловых эфиров ароматических ацетиленовых спиртов, изучено математическое моделирование винилирования.

Таким образом, выполненные квантово-химические исследования электронной структуры и энергетических характеристик выбранных молекул позволяют определить приоритетные центры связывания ароматического соединения и показывают, что такое моделирование может быть эффективно использовано для определения активных центров молекул.

Приведены предполагаемые механизмы образования синтезированных соединения. Структура синтезированных соединений доказана ПМР- и ИК-спектроскопией.

## ВЫВОДЫ

1. На основании местной сырой руды, произведи синтез гетерогенно-каталитическим методами виниловых эфиров, высокомолекулярным ароматическим спиртом.
2. Систематически изучены природа, температура, объем, продолжительность реакции первоначальные вещества, влияющие на эффективность продукта.
3. Синтез виниловых эфиров ароматическим ацетиленовым спиртом распознан как относительная эффективность.
4. Чистота, структура и основа при синтезе продуктов изучены физико-химическим методам, кванто-химические основы анализирование на основании специальных программ.
5. Разработана технология синтезе виниловых эфиров ароматическими ацетиленовыми спиртами, в которой как катализаторы использованы местные продукты.
6. Разработаны методы управления, контроли и проведения технологических процессов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты. -Москва.: Наука, 1981. –С. 319.;
2. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. -Москва.: Изд. МГУ. 1992, -С. 410-417.;
3. Паршина Л.Н., Опарина Л.А., Горелова О.В., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах; зависимость каталитического эффекта от природы гидроксида щелочного металла при винилировании 1-гептанола // Журнал органической химии. - 2001.Т.37. Вып.7. –С. 993-997.;
4. Опарина Л.А., Шайхудинова С.И., Паршина Л.Н., Высоцкая О.В., Прайс Т. Хенкелман Й., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединения к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах // Журнал органической химии. - 2005.Т.41. Вып.5. –С. 672-674.;
5. Михалева А.И., Гусарова Н.К. Ацетилен: реакции и производные. Библиография научных трудов Б.А. Трофимова. –Новосибирск.: Изд-ва СО РАН, -1999. –С. 231-237.;
6. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. R(-)- и S(+)-карвон в синтезе оптически активных ацетиленовых спиртов, простых эфиров и дихлоркремний содержащих производных // Журнал органической химии. - 2002.Т.38. Вып.10. –С. 1493-1497.;
7. Трофимов Б.А., Опарина Л.А., Лавров В.И., Паршина Л.Н. Винилирования аллилового спирта ацетиленом и хлористым винилом в сверх основных средах // Журнал органической химии. -1990. Т. 26. Вып.4. –С. 726-727.;
8. Тарасова О.А., Трофимов Б.А., Кейко В.В., Амосова С.В. Гидратационная тримеризация ацетилена в суперосновных средах. Винилоксиалкины, - аллены и -1,3-диены из альдегидов и ацетилена в одну препротивную стадию // Журнал органической химии. 1991. Т. 27. Вып.6. –С. 1180-1181.;

9. Дикусар Е.А., Ковальская С.С., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. Системы, содержащие фторид цезия- эффективные катализаторы винилирования аоканолов // Журнал органической химии. - 1999.Т.69. Вып.11. –С. 1809-1812.;
10. Опарина Л.А., Хилько М.Я., Чернышева Н.А., Шайхутдинова С.И., Паршина Л.Н., Preiss Th., Henkelmann J., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединения к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. Винилирование диолов в системе Cs-NaOH // Журнал органической химии. - 2005.Т.41. Вып.5. –С. 677-678.;
11. Трофимов Б.А., Кудрякова Р.Н., Опарина Л.Н., Паршина Л.И., Вийе В.В. Синтез дивиниловых эфиров диолов в системе КОН-ДМСО // Журнал прикладной химия -1991, Т. 64. Вып 4. –С. 873-877.;
12. Трофимов Б.А., Опарина Л.Н., Лавров В.И., Паршина Л.Н. Винилирование ацетиленовых спиртов // Журнал органической химии. 1995. Т.31. Вып.5. с 647-660.
13. Паршина Л.Р., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Скотхейм Т.Т., Зефирова Н.С., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединения к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. Анионы олигоэтиленгликолей и их монометиловых эфиров // Журнал органической химии. -1999. Т.35. Вып.2. – С. 221-222.;
14. Trofimov B.A., Sigalov M.V., Kalabin E.P. // Журнал органической химии. - 1994. Т.30. Вып. 2. –С. 654.;
15. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. Камфора и изокамфанон в синтезе дизамещенных ацетиленовых спиртов, простых и сложных эфиров // Журнал органической химии. -2002.Т.38. Вып.2. –С. 202-206.;
16. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Поткин В.И. Третичные ацетиленовые спирты на основе 1-октадецина // Журнал органической химии. -2002. Т.38. –С. 1144-1149.;
17. Балова И.А., Морозкина С.Н., Воскресенский С.В., Ремизова Л.А. Последовательные реакции диацетиленов: «Ацетиленовая молния» и

- оксиалкилирования альдегидов лития 1,3-диенов как путь синтеза  $\alpha$  и  $\beta$ -длинацепных диацетиленовых спиртов // Журнал органической химии. -2000. Т.10 -С.1466-1473.;
18. Трофимов Б.А., Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полипродукты. Наука, -Москва.
  19. Тарасова О.А., Трофимов Б.А., Синеговская Л.М., Амосова С.В., Афонин А.В., Калинина Н.А. Гидратационная тримеризация ацетилена в суперосновных средах. Винилирование ацетиленовых спиртов как промежуточная стадия процесса // Журнал органической химии. -1991. -№6. - Б. 1172-1180.
  20. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. Камфора и изокамфанон в синтезе дизамещенных ацетиленовых спиртов, простых и сложных эфиров // Журнал органической химии. -2002.Т.38. Вып.2. –С. 202-206.;
  21. Трафимов Б. А. “Некоторые аспекты химии ацетилена” “Двухстадийный переход от кетанов к перролам // Журнал органической химии, 1996, 32, 1127.
  22. Трофимов Б.А. Химия ацетилена // Современный проблемы органической химии, 2004, 14, 131-175.
  23. Михалева А.И., Гусарова Н.К. «Ацетилен: реакции и производные».(Библиография научных трудов Б.А.Трофимова). Изд-во Оттиск, Иркутск, 2006,231 с.
  24. Паршина Л.Р., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Скотхейм Т.Т., Зефирова Н.С., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединения к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. Анионы олигоэтиленгликолей и их монометиловых эфиров // Журнал органической химии. -1999. Т.35. Вып.2. – С. 221-222.;
  25. Якубов Р.Д., Шитов Г.А., Азербаетов И.Н., Атавин А.С. Химия ацетилена и технология карбида кальция. Алма-Ата: Изд-во Казахстан, -1972, -С. 281-287.;

26. Дикусар Е.А., Ковальская С.С., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. Системы, содержащие фторид цезия- эффективные катализаторы винилирования аоканолов // Журнал органической химии. - 1999.Т.69. Вып.11. –С. 1809-1812.;
27. Опарина Л.А., Шайхудинова С.И., Паршина Л.Н., Высоцкая О.В., Прайс Т. Хенкелман Й., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединения к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах // Журнал органической химии. - 2005.Т.41. Вып.5. –С. 672-674.;
28. Трофимов. Б.А. «Реакции ацетилена в суперосновных средах» // Успехи химии, 1981. Т.50. –С. 248-272.
29. Б.А.Трофимов. «Суперосновные среды в химии ацетилена» // Журнал органической химии, 1986, Т.22. –С. 1991-2006.
30. Атавин А.С., Якубов Р.Д., Грущутин Ю.П., Азербает И.Н., Хасанов А.С. Винилирование низших спиртов при пониженном давлении. Химия ацетилена. Академия наук СССР Сибирское отделение Иркутский институт органической химии. -Москва. Наука:. 1968. –С. 457-458.;
31. Паршина Л.Н., Опарина Л.А., Горелова О.В., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах; зависимость каталитического эффекта от природы гидроксида щелочного металла при винилировании 1-гептанола // Журнал органической химии. - 2001.Т.37. Вып.7. –С. 993-997.;
32. Патент №927687 ФРГ. Способ получения спиртов ацетиленового ряда // РЖХим.-1956.-48230.;
33. Тарасова О.А., Шмидт Е.Ю., Клыба Л.В., Синеговская Л.М., Михалева А.И., Кривдин Л.Б., Трофимов Б.А. «N-Алленирование пиррола, ди- и триазолов пропаргилбромидом в системе КОН - ДМСО» // Журнал органической химии, 34, (1998) 730-734
34. O.Flogel, J.Dash, I.Brudgam, H.Hartl, H.-U.Reissig. «A new color of the synthetic chameleon methoxyallene: Synthesis of trifluoromethyl-substituted pyridinol

- derivatives: An unusual reaction mechanism, a remarkable crystal packing, and first palladium-catalyzed coupling reactions» // Chem.-Eur. J2004, 10, 4283- 4290
35. Chowdhury M.A., Ressing H.U. «Syntheses of Highly Substituted Furan and Pyrrole Derivatives via Lithiated 3-Aryl-1-methoxyallenes: Application to the Synthesis of Codonopsinine», // Synlett, (2006) 2383-2387
36. Trotimov B.A., Nedolya N.A. «A new strategy in the synthesis of epoxy resins», H Rev. Heteroat. Chem., 9, (1993) 205-229
37. Тарасова О.А., Маркова Т.Л., Трофимов Б.А. «N-алленирование пирролов из трихлорпропана» // Изв. АН СССР Сер. хим., (1991) 2161
38. Тарасова О.А., Шмидт Е.Ю., Байкалова Л.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А. «Синтез N-алленилазолов из азолов и пронаргилхлорида или 1,2,3-трихлорпропана в одну препаративную стадию» // Известия АН серия химическая, (1997) 2005-2207
39. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Vasil'tsov A.M., Mikhaleva A.I., Zaitsev A.B., Morozova L.V., Gorshkov A.G., «Synthesis and Properties of O-Vinylamidoximes» // Synthesis, (2001) 2427
40. Медведева А.С., Новокшенов В.В., Мареев А.В., Борисова А.И. «Effects of furfural factors in silyl ethers derived from terminal acetylenic alcohols on 1,4-OC-sp migration of the silyl group» // Журнал органической химии, 39, N 3, (2003) 368
41. Б.А.Трофимов, Л.В.Морозова, А.И.Михалева, М.В. Маркова. «Синтез разветвленных и сшитых сополимеров на основе бутил винилового эфира», // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 35, (1993) 119-121
42. В. А. Trofimov, L.A. Oparina, L.B. Krivdin, N.K. Gusarova, K. A. Chernyshev, L.M. Sinegovskaya, L.V. Kiyba, L.N. Parshina, A.P. Tantsyrev, O.N. Kа/hcva, G.G. Alexandrov, O.A. D'yachenko. «Structural study of 2,3,4,6-tetra(vinyl) methyl-alpha-D-glucopyranoside» // J. Mol. Struct., 791, (2006) 1
43. W.G.S. Reyntjens, E.J. Goethals. «New materials from poly(vinyl ethers)», // Polym. Adv. Technol., 12, (2001) 107-122

44. О.А.Тарасова, А.И.Михалева, Т.Л.Маркова, Б.А.Трофимов. N-«Алленилирование пирролов 2,3-дихлор- 1-пропеном» // Химия гетероцикл, соединений, (1992), 125.
45. Б.А.Трофимов, Л.В.Морозова, И.В.Татарина, М.Я.Хилько, Н.И.Иванова, .Михалева, Т.А.Skotheim. «Новые каталитические системы для полимеризации виниловых эфиров» // Высокомол. соединения. Сер. А, 44, (2002)2048-2052
46. Б.А.Трофимов, Л.В.Морозова, М.В.Маркова, А.И.Михалева, Г.Ф.Мячина, И.В.Татарина, Т.А.Skotheim. «Полимеры виниловых эфиров с полисульфидными и гидроксильными функциями» // Высокомол. соединения. Сер. Б, 47, (2005) 695
47. Л.В.Морозова, О.А.Тарасова, А.И.Михалева, М.В.Маркова, Г.Ф.Мячина, Б.А.Трофимов. «Полимеризация 1-алленилпирролов», // Известия АН серия химическая,(1997) 1958-1961
48. А.Tarasova. L.Brandsma, В.А.Trofimov. «Facile One-Pot Syntheses of 1-Allenylpyrroles», // Synthesis, (1993) 571-572
49. О.А.Тарасова, Б.А.Трофимов, А.И.Михалева, М.В.Сигалов, Л.М.Синеговская. «Прямое алленилирование пирролов хлористым тьюпаргилом» // Журнал органической химии, 27, (1991) 1798-1799
50. В.А.Trofimov, L.A.Oparina, N.K.Gusarova, M.Ya.Khil'ko, L.N.Parshina, J.Henkemann. «Superbase-catalysed addition of methanol to propyne and alkyne: an expedient synthesis of 2-methoxypropene», // Mendeleev Com тип., (2006) 13
51. E.M.Carreira, W.Lee, R.A.Singer. «Catalytic, enantioselective acetone aldol additions with 2-methoxypropene», // J. Am. Chem. Soc., 117, (1995) 3649 )
52. Tietze L.F., J.Gorlitzer. «Enantioselective synthesis of chromans for the preparation of enantiopure vitamin E and analogues», // Synthesis, (1997) 877
53. J.M.Kim, J.Shin, P.Shum, D.H.Thompson. «Acid- and oxidatively-labile vinyl ether surfactants: Synthesis and drug delivery applications // J Dispersion Sci Technol, 22, (2001)399

54. R.T.Ruck, E.N.Jacobsen. «Asymmetric catalysis of hetero-ene reactions with tridentate Schiff base chromium(III) complexes», // J. Am. Chem Soc. 124, (2002) 2882
55. B.A.Trofimov, A.M.Vasil'tsov, E.Yu.Schmidt, A.B.Zaitsev, A.I.Mikhaleva, A.V.Afonin. «Direct Vinylation of Cholesterol with Acetylene», 11 Synthesis, (2000) 1521
56. А.Б. Зайцев, А.М. Васильцов, Е.Ю. Шмидт, А.И. Михалева, А.В. Афонин, Л.Н.Ильичева. Оксимы кетостероидов в реакции Трофимова: стероидопиррольные структуры // Журнал органической химии 39, (2003) 1479
57. Н.М. Витковская, О.Ю. Долгуничева, Ф.С. Дубникова, Б.А. Трофимов. «Квантово-химическое исследование механизмов реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену. 1. Присоединение гидроксид-иона», // Изв. АН СССР Сер. хим., (1988) 1339
58. А.И.Моисеев, В.К.Станкевич, Г.К.Балахчи, А.И.Михалева, Р.Н.Нестеренко, Б.А.Трофимов. «Оптимизация метода получения пропаргилового спирта», // Докл. АН СССР, 321, {1991} 524
59. Н.М.Витковская, В.Б.Кобычев, Н.Ю.Матвеевко, Ф.С.Дубникова, О.Ю.Долгуничева, Б.А.Трофимов. «Квантово-химическое исследование механизмов реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену. 7. Определение возможных взаимодействий в системе  $C_2H_2/MOH/DMSO$ », // Изв. АН СССР. Сер хим., (1990) 1793
60. B.A.Trofimov. New intermediates for organic-synthesis based on acetylene, // TTChem.26, (1986)41
61. Н.М.Витковская, О.Ю.Долгуничева, Ф.С.Дубникова, Б.А.Трофимов. «Квантово-химическое исследование механизмов реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену. 2. Промежуточное преобразование продуктов реакции ацетилена с гидроксид-ионом», // Изв. АН СССР. Сер. хим., (1988) 1343

62. Муратова С.Х., Нурманов С.Э., Нарметова Г.Р., Сирлибаев Т.С. // Винилирование карбоновых (нефтяных) кислот. Узб.хим.журн., -Ташкент.: 2003. №6. 13-17 с.
63. М.Васильцов. Дис. д-ра хим. наук. ИрИХ СО РАН, Иркутск, 2001
65. Е.Ю.Шмидт. «Реакция кетоксимов с ацетиленом: новые аспекты химии О-винилоксимов, пирролов и N-винилпирролов», Дис. д-ра хим. наук. ИрИХ СО РАН, Иркутск, 2005
66. В.А.Трофимов, Е.Ю.Шмидт, А.И.Михалева, А.М.Васильцов, А.В.Афонин. «An unusually fast nucleophilic addition of amidoximes to acetylene», II Mendeleev Commun(2000) 29
67. В.А.Трофимов. «Preparation of Pyrroles from Ketoximes and Acetylenes», It Adv Heterocycl. Chem., 51,(1990) 177
68. А.Б.Зайцев. «Новые аспекты и возможности реакции оксимов с ацетиленом в сверхосновных средах», Дис. канд. хим. наук. ИрИХ СО РАН, Иркутск, 2003
69. А.В.Зайцев, R.Meallet-Renault, Е.Ю.Шмидт, А.И.Михалева, S.Badrr,Dumas, А.М.Васильцов, N.V.Zorina, R.B.Pansu. «Synthesis of 2-mesityl-3-methylpyrrole via the Trofimov reaction for a new BODIPY with hindered internal rotation», // Tetrahedron, 61, (2005) 2683
70. Б.А.Трофимов, Р.Н.Кудрякова, Л.А.Опарина, Л.Н.Паршина, В.В.Винс. «Синтез дивиниловых эфиров диолов в системе КОН-DMSO», // Журн. прикл. химии, 64, (1991) 873
71. Е.Аbele, Е.Lukevics. «Recent advances in the synthesis of heterocycles from oximes», // Heterocycles, 53, (2000) 2285
72. А.С.Медведева, А.В.Хаташкеев, А.В.Мареев, А.В.Афонин, И.А.Ушаков. . «Тримеризация 3-триметилсилил-2-пропин-1-оля в 4-триметилсилилэтинил-4н-пирол-3,5-дикарбальдегид» // Журнал органической химии, 41, (2005) 1740
73. Б.А.Трофимов, С.Ф.Малышева, Е.П.Вялых, Л.М.Синеговская. Н.К.Гусарова. «Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных

- каталитических системах. VIII. Полное винилирование пентаэритрита», П Журнал органической химии, 34. N 4, (1998) 507.
74. Ohmori Ken, Nachisu Yashifumi, Suzuki Tanakao, Suzuki Keisuke. Синтез стереоченных треть-спиртов через гидроалюминирование, област применения. // РЖХим. 2004.11-19 с.25.
75. Б.А.Трофимов, С.Ф.Малышева. «Технология получения тетравинилового эфира пентаэритрита», П Наука производству, (6), (2003) 12
76. Б.А.Трофимов, В.И.Лавров, Л.Н.Паршина, В.Н.Аяеканкин, В.К.Станксвич, В.И.Григоренко. «Синтез виниловых эфиров и сульфидов с метакрилатными группировками», // Журнал органической химии, 18, N 3, (1982) 528
77. Kang Yong- Fend, Luiu lei, Wang Bui, Yang Wen-Jin, Zhou Yi-Fing. Использование бифункциональных каталитических систем в асимметрическом присоединении алкилцинка к альдегидам.//РЖХим. 2005. с. 11-19.
78. Зиядуллев О.Э., Нурмонов С.Э., Сирлибоев Т.С. Ароматик ацетилен спиртлари асосида янги винил ҳосилалар синтези жараёнига таъсир этувчи омиллар // Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. 2008 №4, с. 18-22.
79. П.А.Чернышева, Н.К.И усарова, Б.А.Трофимов. Синтез винилсульфоксидов // Журнал органической химии, 36. 2000, 11.
80. Волков А.Н., Волкова К.А. Реакции циклизации на основе простых виниловых эфиров и тиоэфиров // Иркутск: «Асприт». 2009. С. 252.
81. Михалева А.М., Васильцов А.М., Собенина Л.Н., Станкевич В.К., Трофимов Б.А. // Наука - производству, (6), (2003) 27
82. Лебедев Н.Н., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Москва, 1988, с.199.
83. Тарасова О.А., Трофимов Б.А., Амасова С.В. Винилирование ацетиленовых спиртов как промежуточная стадия процесса // Журнал органической химии, 1991., Т. 27., Вып 6. 1172-1176 б.

84. Лавров В.И, Опарина Л.А., Паршина Л.Н., Винс В.В., Трофимов Б.А. «Винилирование 2-гидроксиэтиламина», // Журн. прикл. химии, 63, N 4, (1990) 835
85. Yamashita M., Yamada K., Tomioka K. «Catalytic asymmetric addition of terminal alkynes to aldehydes mediated by (1R,2R)-2-(dimethylamino)-1,2-diphenylethanol», И Adv. Synth. Catal., 347, (2005) 1649
86. T.Weil, P.R.Schreiner. «Organocatalytic alkynylation of aldehydes and ketones under phase-transfer catalytic conditions», // Eur. J. Org. Chem., (2005) 2213
87. Трофимов Б.А., Schmidt Yu., A.I.Mikhaleva, I.A.Ushakov, N.I.Protsuk, O.N.Kazheva, G.G.Aleksandrov, O.A.Dyachenko, «One-pot assembly of 4-methylene-3-oxa-1-azabicyclo[3.1.0]hexanes from alkyl aryl(hetaryl) ketoximes, acetylene, and aliphatic ketones: a new three-component reaction», // Tetrahedron Letters, 2009, 50, 3314-3317
88. Trofimov B.A., Schmidt E.Y., Ushakov I.A., Mikhaleva A.I., Zorina N.V, Protsuk N.I., Senotrusova E.Y., Skital'tseva E.V., Kazheva O.N., Alexandrov G.G. «One-Pot Assembly of 7-Methylene-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octanes, Congeners of Frontalin, from Ketones and Acetylene» // European Journal Of Organic Chemistry, 2009, № 30, 5142-5145
89. Brohm D.Philippe, Metzger S., Bhargava A., Muller O., Lieb F., Waldmann H. «Solid-phase synthesis of dysidiolide-derived protein phosphatase inhibitors» // J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 13171-13178
90. Basabe P., Delgado S., Marcos I. S., Diez D., Diego A., De Roman M. Synthesis of three marine natural sesterterpenolides from methyl isoanticopalate. First enantioselective synthesis of luffolide» // J. Org. Chem. 2005, 70, 9480-9485
91. Wilson K.J., Ulig C.R., Subasinghe N., Hoffman J.B., Rudolph M.J., Soil R., Molloy C.J., Bone R., Green D., Randall T., Zhang M., Lewandowski F.A., Zhou Z., Sharp C, Maguire D., Grasberger B., DesJarlais R.L., Spurlino J. «Synthesis of thiophene-2-carboxamidines containing 2-amino-thiazoles and their biological evaluation as urokinase inhibitors» // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2001, 11, 915-918

92. Schmidt E.Y., Trofimov B.A., Zorina N.V., Mikhaleva A.I., Ushakov I.A. "Synthesis of functionalized 3,4-dihydropyrans via rearrangement of the products of a one-pot diastereoselective assembly of ketones and acetylene", // *European Journal of Organic Chemistry*, 2010, 35, 6727-6730
93. Trofimov B.A., Andriyankova L.V., Belyaeva K.V., Mal'kina A.G. «Stereoselective C(2)-Vinylolation of 1- Substituted Imidazoles with 3-Phenyl-2-propynenitrile» // *J. Org. Chem.* 2008, 73, 9JJ5-9157
94. Трофимов Б.А., Андриянхова Л.В., Беляева К.В. «Первый пример C(2)-винилирования 1-алкклимидазолов», // *Известия АН СССР, сер. химическая.* 2008, 57, 2191-2193;
95. Trofimov, B.A.; Andriyankova L.V., Belyaeva K.V., Mal'kina A. G. «(Z)-1-Organyl-2-(2,4-dicyano- 1,3- diphenyl- 1,3-butadienyl)imidazoles from 1-substituted imidazoles with afreiiylcyanoacetylene» // *Mendeleev Commun.* 2009, 19,42-44.
96. Радченко Б.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенозационных процессов нефтепереработки. М., Химия, 1987. С. 304.
97. Сайкс П.Б. Механизмы реакций в органической химии. М., Наука. 1991. С. 438.
98. Миллер С.А. Ацетилен, его свойства, получение и применение. Л., Химия. 1969, Т.1. С. 309.
99. Темкин О.Н. Химия ацетилена "Ацетиленовое дерево" в органической химии XXI века. // *Соросовский образовательный журнал.* 2001. Т.7. №6. С. 32-41.
100. Зиядуллаев О.Э., Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э. Синтез 1фенил-3,4-диметилпентин-1-ола-3 и его винилового эфира. // *Журнал Доклады Академии Наук республики Узбекистан.* 2012. №3. С. 40-45.
101. Ziyadullaev O.E., Turabjanov S.M., Ikramov A., Mahatova G.B. Theoretical foundations reaction gamogeneously catalytic vinylolation of acetylene alcohols. XV International scientific conference «High-tech in chemical engineering- 2014». 2014, Moscow. pp. 124.

102. Зиядуллаев О.Э. Турабджанов С.М. Абдурахманова С.С. Жураев Р.С. Гетерогенно-каталитическая винилирование ароматических ацетиленовых спиртов. 3-я Международная Молодежная научная конференция «Будущее науки – 2015» 23-25 апреля 2015 года, Курск, Россия, Т.2. 191 б.
103. Ziyadullaev O.E., Ikramov A.I., Abdurakhmanova S.S., Juraev R.S. Synthesis of vinyl ester aromatic acetylene alcohols by the of heterogeneous catalytic method. XI Miedzynarodowej naukowii--praktycznej konferencji «Europejska nauka XXI Powieka» , 07-15 may, 2015. Volume 15, pp. 84-88., Przemysl, Poland.
104. Зиядуллаев О.Э., Икрамов А. Гетерогенно–каталитическое винилирование ароматических ацетиленовых спиртов в присутствии ацетилена II Российский конгресс по катализу «РОСКТАЛИЗ», Самара, Россия, 02-05 октябрь 2014 г, Т 1., 89-90 б.
105. Ziyadullaev O.E., Turabjanov S.M., Ikramov A. Mahatova G.B. Theoretical foundations reaction gamogeneously catalytic vinylation of aromatic acetylene alcohols XV International scientific conference «High-tech in chemical engineering - 2014» 22-26 September, 2014, Zvenigorod (Moscow region, Russia), 124 p.
106. Ziyadullaev O.E. Synthesis Reactions Vinyl Ethers Of Aromatic Acetylene Alcohols In The Alkali Phase. International Journal Of Engineering Sciences & Research Technology (India, Indore), 2015, May, №4.(5):, pp. 633-637.-
107. Зиядуллаев О.Э., Туробжонов С.М. Ароматик ацетилен спиртларини гомоген-каталитик виниллаш реакциясининг назарий асослари Кимё ва кимёвий технологияси, №3. 2013, 19-25 б.
108. Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Сирлибоев Т.С. Ароматик винил эфирлар синтези Ўзбекистон кимё журнали. 2009, № 3. 7-12 б.
109. Жўраев Р.С., Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э. Винилирование некоторых ацетиленовых спиртов “Умидли кимёарлар-2015” XXIV-Научно-техническая конференция молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата, Ташкент, 2015. 36-37 с.

110. Juraev R.S., Abdurakhmanova S.S., Ziyadullaev O.E. Atsetilen spirtlarini katalitik vinillash jarayoni “Умидли кимёарлар-2015” XXIV-Научно-техническая конференция молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата, Ташкент, 2015. 74-76 с.
111. Юсупова Л.А., Зиядуллаев О.Э. Квантово-химические расчеты бутин-2-диола-1,4 и их винилового эфира Кимё ва кимёвий технологияси, №1, 2015, 31-35 б.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**