МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 547.281.311.312.362:546.32.

ВАПОЕВ ХУСНИТДИН МИРЗОЕВИЧ

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ВИНИЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ НАСЫЩЕННЫХ И АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

05.17.04-Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук

ТАШКЕНТ - 2009

Работа выполнена на кафедрах «Химия и химическая технология» Навоийского государственного горного института и «Общая химия» Национального Университета Узбекистана

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Мухиддинов Баходир Фахриддинович		
Официальные оппоненты:	а: Заслуженный деятель науки РУз, доктор технических наук, профессор Юнусов Мирахмад Пулатович		
	кандидат химических наук, доцент Азимов Обид Ганиевич		
Ведущая организация:	Институт Биоорганической химии АН РУз		
заседании объединенного	» 2010 г. в часов на специализированного Совета Д 067.24.02 при ологическом институте (100011, г. Ташкент,		
С диссертацией можно технологического института	ознакомиться в библиотеке Ташкентского химико-		
Автореферат разослан	«»2010 г.		
Ученый секретарь объедин специализированного Сове			
доктор технических наук	Ибодуллаев А.С.		

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Виниловые эфиры применяются для получения соответствующих полиэфиров, различных сополимеров, биологически активных препаратов, которые используются в медицине и сельском хозяйстве, в производстве пластмасс, синтетических каучуков, искусственных волокон, в качестве модификаторов пластмасс (полистирола) и алкидных смол, пластификаторов.

Важность создания производства по выпуску импортозамещающей продукции на основе местного сырья в период экономического Кризиса и в качестве меры по его преодолению отмечена Президентом Исломом Каримовым.

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

В процессах винилирования низших спиртов для поддержания реакционной массы в жидком состоянии требуется давление $0.5-2.5\,$ МПа, высокие температура до 200^{0} С и при этом выход является относительно низким.

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

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

Степень изученности проблемы. Имеется множество материалов по синтезу виниловых соединений методом винилирования гидроксилсодержащих органических соединений. Однако такие процессы проводятся при высоком давлении ацетилена или инертного растворителя. Синтез виниловых производных ацетиленовых спиртов и диолов методом винилирования не исследован. Также при синтезе виниловых эфиров ацетиленовых спиртов и диолов методом винилирования не изучено математическое моделирование процесса.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры «Химия и химическая технология» химико-металлургического факультета НГГИ, а также кафедры «Общая химия» химического факультета

Национального университета Узбекистана по теме: «Каталитический синтез новых и импортозаменяемых виниловых соединений(мономеров) на основе местного сырья, изучение их свойств и применение» (Грант 3.18/2002 № Госрегистрации 3.Ф.12.).

Цель исследования: Изучение винилирования некоторых алифатических спиртов ацетиленом и фенилацетиленом при атмосферном давлении, синтез ацетиленовых спиртов, диолов и их винилирование ацетиленом, а также усовершенствование технологии получения бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров. Исследование кинетических особенностей этих процессов, определение квантово-химических характеристик использованных соединений и проведение математического моделирования процессов. Выявление влияния различных факторов (температуры, природы и количества катализаторов и растворителей) на выход виниловых эфиров, а также оценка дефолирующий и стимулирующей активности бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров.

Задачи исследования. Для достижения поставленных целей потребовалось решение следующих основных задач:

- синтез бутин-3-ола-2 на основе уксусного альдегида и ацетилена методами Фаворского и Гриньяра-Иоцича;
 - исследование влияния различных факторов на выход бутин-3-ола-2;
 - разработка схемы реакции образования бутин-3-ола-2;
- разработка методики винилирования ацетиленовых спиртов и диолов при атмосферном давлении;
- изучение винилирования бутин-3-ола-2 ацетиленом в присутствии высокоосновной системы КОН диметилсульфоксида;
- определение кинетических параметров синтеза винилового эфира бутин-3-ола-2;
- усовершенствование технологии синтеза бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5;
- усовершенствование технологии синтеза виниловых эфиров бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5;
- исследование электронной структуры, определение квантово-химических характеристик использованных алифатических и ацетиленовых спиртов, а также ацетиленовых диолов:
- изучение математического моделирования и вывод математических уравнений процессов синтеза бутин-3-ола-2 и его винилирования ацетиленом;
- изыскание возможных областей применения синтезированных виниловых эфиров ацетиленовых спиртов и диолов.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования являются ацетиленовые углеводороды, ацетиленовые спирты и диолы, их виниловые эфиры, катализаторы на основе щелочей, высокоосновные системы.

Предметами исследования выбраны некоторые алифатические спирты, уксусный альдегид, ацетилен, бутин-3-ол-2 и его виниловый эфир, гексин-3-диол-2,5 и его виниловый эфир, высокоосновная система КОН-ДМСО.

Методы исследований. Газо-жидкостная хроматография, квантово-

химический метод РМЗ и компьютерная программа STAT, ПМР- и ИКспектроскопия, элементный анализ, потенциометрическое титрование, рНметрия, и др .

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты систематических исследований по винилированию некоторых алифатических спиртов ацетиленом и фенилацетиленом при атмосферном давлении;
- результаты синтеза ацетиленовых спиртов по методам Фаворского и Гриньяра-Иоцича:
- данные изучения влияния природы катализатора, температуры, продолжительности реакции, природы растворителей и исходных соединений на выход виниловых эфиров некоторых алифатических и ацетиленовых спиртов, а также ацетиленовых диолов;
- квантово-химические расчеты использованных соединений, математическое описание и моделирование процессов винилирования спиртов;
- новая технология производства бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и виниловых эфиров.

Научная новизна. Впервые систематически исследовано гомогеннокаталитическое винилирование некоторых алифатических спиртов при атмосферном давлении в присутствии высокоосновной системы КОН-ДМСО.

Изучено винилирование бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5 ацетиленом в присутствии КОН-ДМСО при атмосферном давлении. Разработана усовершенствованная технология получения бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров. Дано описание технологического процесса и приведены схемы их синтеза.

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

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость работы заключается в том, что проведено гомогенно-каталитическое винилирование пропилового-, изопропилового-, бутилового-, изобутилового-, амилового- и изоамилового спиртов при атмосферном давлении в присутствии высокоосновной системы. Также исследованы синтезы ацетиленового спирта и диола из ацетилена и уксусного альдегида. Изучено винилирование синтезированных бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5 ацетиленом.

Практическая значимость данной работы заключается в том, что при винилировании некоторых алифатических спиртов в качестве винилирующего агента использован ацетилен, который производится в нашей республике в промышленном масштабе. Синтезированы бутин-3-ол-2 и гексин-3-диол-2,5 из ацетилена и уксусного альдегида, последний также является многотоннажным продуктом, производимым в ОАО «Навоиазот». Для оптимизации условий синтеза виниловых эфиров некоторых алифатических спиртов, ацетиленовых спиртов и диолов, а также получения бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5 изучено влияние различных факторов на их синтез. Исследованы электронные

структуры и рассчитаны молекулярно-динамические характеристики изученных соединений.

Реализация результатов. Разработанная технология производства бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров отработаны на опытной установке в ОАО «Навоиазот». Наработана опытная партия бутин-3-ола-2 в количестве 18,2 кг, гексин-3-диола-2,5 в количестве 22 кг и винилового эфира гексин-3-диола-2,5 в количестве 17,5 кг.

Разработан технологический регламент производства бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров из ацетилена и уксусного альдегида. На синтезированные продукты разработаны технические условия.

Изложенные теоретические представления, полученные экспериментальные результаты и разработанная методика получения бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5 из ацетилена и уксусного альдегида при атмосферном давлении применяются в учебном процессе.

Апробация работы. Результаты проведённых исследований апробированы І Республиканской научно-практической конференции, на: и доложены 70 летию академика Α.Г. Ганиева (Термез, 2002 посвященной Республиканской научно-технической конференции «Узбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси» (Ташкент, 2002 г.); Республиканской «Ишлаб чикариш корхоналарининг экологик муаммолари ечимини топишда кимёвий технологияларни куллаш» (Карши, 2004 г.); Республиканской конференции «Кимё ва кимёвий технологиянинг замонавий муаммолари» (Фергана, 2004 г.); научной конференции молодых ученых, посвященной академика С.Ю.Юнусова (Ташкент, памяти Международной научно- технической конференции «ISTIQLOL» (Навоий, 2006 профессорско-преподавательского научно-практической конференции состава и молодых ученых химического факультета НУУз (Ташкент, 2008 г.); Республиканской конференции «Актуальные проблемы химической технологии нефтегазовой промышленности» (Карши, 2009 г.).

Опубликованность результатов. По основным результатам диссертации опубликовано 14 научных работ, из них: 5 журнальных статей и 9 тезисов докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, насчитывающей 123 работы, и приложения. Работа изложена на 124 страницах компьютерного текста, включает 33 рисунка и 29 таблиц.

Благодарность. Автор выражает искреннюю благадарность кандидату химических наук, доценту С.Э.Нурманову и доктору химических наук, профессору Т.С.Сирлибаеву за постоянные научные консультации и ценные советы при выполнении данной диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В первой главе приводится обзор литературных материалов, посвященных способам получения кислородосодержащих виниловых соединений, их свойствам и практическому применению.

Во второй главе приведены характеристики использованных реагентов, описания методик проведения экспериментов и исследования физико-химических свойств синтезированных веществ.

В третьей главе представлены результаты исследований по получению виниловых соединений спиртов, влиянию различных факторов (природы и количества катализаторов и органических растворителей, температуры) на выходы полученных продуктов. Приведены данные по изучению кинетики процессов винилирования и расчетам значения их энергии активации.

В четвертой главе приведены результаты по изучению электронной структуры, квантово-химическим расчетам спиртов и их виниловых производных, математическому моделированию винилирования выбранных спиртов, механизму образования их виниловых производных при винилировании ацетиленом.

В пятой главе приведена и обсуждена принципиальная технологическая схема синтеза бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров.

В заключительной части диссертации приведены заключение и список цитируемой литературы. Практическая значимость работы отражена в приложении.

1. Синтез ацетиленовых спиртов

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

1.1. Синтез ацетиленового спирта из ацетилена и уксусного альдегида

Синтез ацетиленовых спиртов осуществляется несколькими методами, среди которых более практичным и удобным является метод Фоворскоговзаимодействие ацетилена (или его производных) карбонильными c присутствии щелочи основном KOH) соединениями (B В растворителе(диэтиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран и пониженных температурах (0° С и ниже).

Была исследована реакция ацетилена с уксусным альдегидом по методу Фаворского в эмульсии КОН с диэтиловым эфиром. При этом во всех случаях исходное мольное соотношение альдегида и КОН было равно 1:3.

$$HC$$
 ≡ $CH + CH_3CHO$ $\frac{KOH}{pастворитель}$ $CH_3 - CH - C$ ≡ CH

Реакция протекает по следующей схеме:

$$HC \equiv CH + KOH \rightarrow KC \equiv CH + H_2O$$

$KC = CH + CH_3CHO \rightarrow CH_3CH(OK)C = CH$ $CH_3CH(OK)C = CH + H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)C = CH + KOH$

Установлено, что на скорость и соответственно выход спирта существенное влияние оказывают: продолжительность процесса, температура, количество катализатора и др..

Показано, что в сравнимых условиях со снижением температуры во всех случаях как скорость процесса, так и выход ацетиленовых спиртов повышаются. Это в основном связано с возрастанием растворимости ацетилена в реакционной системе по мере понижения температуры.

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

Надо отметить, что при реакции Фаворского вместе с ацетиленовым спиртом также образуется ацетиленовый диол, причем с увеличением температуры его выход повышается, а ацетиленового спирта наоборот уменьшается.

Данные по зависимости выхода бутин-3-ола-2 от температуры и продолжительности реакции представлены в табл.1.

Таблица 1 Некоторые кинетические параметры синтеза бутин-3-ола-2 реакцией ацетилена с уксусным альдегидом

Продолжительность реакции, час	Выход бутин-3- ола-2, %	Средняя скорості %/ч	ь реакции, <i>W</i> моль/л ч			
	Температуј	pa 10 ⁰ C				
1	4,0	4,0	0,016			
2	6,0	3,0	0,012			
3	7,0	2,0	0,009			
	Температура 5 ⁰ C					
1	13,0	13	0,052			
2	17,0	8,5	0,034			
3	22,0	7,3	0,029			
Температура 0°С						
1	32,0	32	0,128			
2	37,0	18,5	0,074			
3	45,0	15	0,060			
Температура -5 ⁰ C						
1	40,0	40,0	0,160			
2	55,8	27,9	0,112			
3	64,4	21,5	0,086			

Скорость реакции уксусного альдегида с ацетиленом при $15-10^{0}$ С весьма низкая. Снижение температуры до -5^{0} С приводит к значительному увеличению скорости реакции и при этом выход спирта находится в пределах 40,0-64,4%. С увеличением продолжительности реакции выход продукта возрастает. На основе этих данных рассчитана энергия активации (E) синтеза бутин-3-ола-2 из ацетилена и уксусного альдегида, которая равна 84,06 ккал/моль, что указывает на протекание процесса в относительно мягких условиях.

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

1.2. Синтез ацетиленового спирта из уксусного альдегида и фенилацетилена

Также был исследован синтез ацетиленового спирта из уксусного альдегида и фенилацетилена, который проведен по методу Гриньяра-Иоцича. С образованием фенилацетиленового спирта 1-фенилбутин-1-ола-3, максимальный выход которого составляет 76,5%:

$$C_6H_5C\equiv CH + CH_3-COH \rightarrow C_6H_5C\equiv C-CH(OH)-CH_3$$

Схема протекания реакции:

$$C_6H_5C\equiv CH + C_2H_5MgBr \rightarrow C_6H_5C\equiv C-MgBr + C_2H_6$$

$$C_6H_5C\equiv C\ MgBr + CH_3-COH \rightarrow C_6H_5C\equiv C-CH(OMgBr)-CH_3$$

$$C_6H_5C\equiv C-CH(OMgBr)-CH_3 + H_2O \rightarrow C_6H_5C\equiv C-CH(OH)-CH_3 + Mg(OH)Br$$

Исследовано влияние природы катализатора (LiOH, NaOH, KOH) и продолжительности реакции на выход 1-фенилбутин-1-ола-3.

Показано, что природа щелочи существенно влияет на его выход; с увеличением основности щелочи выход повышается и в присутствии наиболее активного катализатора-КОН максимальный выход составляет 65,2%.

1.3. Синтез ацетиленовых диолов

Ацетиленовые спирты и диолы используются в качестве дешевого исходного сырья для получения различных соединений, в том числе виниловых эфиров, которые являются биологически активными соединениями, а также мономерами.

Исследован синтез ацетиленового диола из бутин-3-ола-2 его взаимодействие с уксусным альдегидом и диметилкетоном. Показано, что в интервале температур от -5 до $+20^{\circ}$ С удалось синтезировать вторичновторичный и вторично-третичный ацетиленовые диолы с высокими выходами.

Реакция протекает по схеме:

$$HC\equiv C-CH(OH)-CH_3 + RCOR` \rightarrow RR`C(OH)-C\equiv C-CH(OH)-CH_3$$
 где $R=-CH_3$; $R`=-H$; $R=R`=-CH_3$

При этом из уксусного альдегида образуется гексин-3-диол-2,5; а из диметилкетона-2-метилгексин-3-диол-2,5. Причем, оптимальными условиями получения вторично-вторичного ацетиленового диола являются: соотношение исходного бутин-3-ола-2 и КОН 1:3-4, температура $8-10^{0}$ С При синтезе вторично-третичного ацетиленового диола оптимальными условиями помимо указанного соотношения спирта и щелочи оказалась сравнительно высокая температура ($+20^{0}$ С).

Данные по зависимости выхода гексин-3-диола-2,5 от температуры и продолжительности реакции представлены в табл.2. Как видно из таблицы с увеличением температуры до 20^{0} С выход диола увеличивается и составляет 31,5 %. Дальнейшее увеличение температуры процесса приводит к уменьшению его выхода.

Таблица 2 Влияние температуры и продолжительности реакции на образование ацетиленового диола в среде ДЭЭ в присутствии катализатора КОН

Продолжительность	Выход, АД %	Средняя скорость реакции (W)			
реакции, ч		%/ч	моль/л.ч		
	Температу	ypa -5 ⁰ C			
1	12,2	12,20	1,07		
2	22,9	11,45	1,00		
3	29,2	9,73	0,85		
	Температу	ypa -0°C			
1	20,4	20,40	1,79		
2	35,3	17,65	1,54		
3	48,2	16,06	1,40		
Температура +10°C					
1	30,0	30,00	2,63		
2	45,4	22,70	1,99		
3	58,2	19,40	1,70		
Температура +20°C					
1	31,5	31,50	2,76		
2	39,6	19,80	1,73		
3	40,2	13,40	1,17		

На основе кинетических данных графическим методом с использованием уравнения Аррениуса рассчитана энергия активации реакции бутин-3-ола-2 и уксусного альдегида с образованием гексин-3-диола-2,5, которая равна 26,6 ккал/моль.

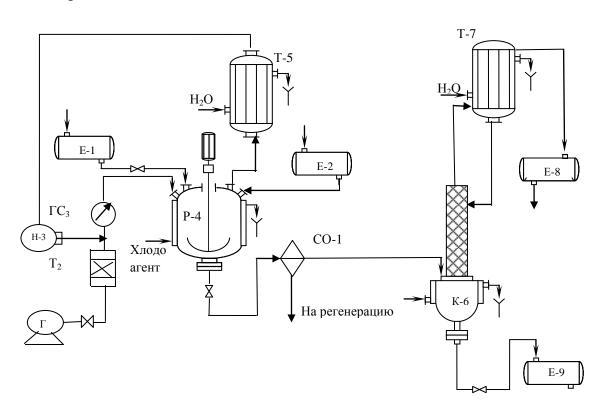
Применением реакции Иоцича на основе бутин-3-ола-2 синтезированы двувторичный и вторично-третичный ацетиленовые диолы с достаточно высокими выходами (до 50%). Однако, следует отметить, что проведение экспериментов связано с рядом существенных трудностей и прежде всего особыми требованиями к чистоте используемого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

1.4. Технология производства бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5

Технологический процесс производства бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров разработан совместно с сотрудниками Национального университета Узбекистана.

Процесс периодический. Разработанный процесс получения бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5 заключается в конденсации ацетилена с ацетальдегидом в присутствии и катализатора едкого калия (раствор в ДЭЭ) при температуре - $10 \div +10^{0}$ С.

Технологическая схема производства бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 приведена на рис. 1.



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 1. Технологическая схема процесса получения бутин-3-ола-2

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,

свободно сливается ацетальдегид и растворенный в ДЭЭ едкий калий.

Непрореагировавший ацетилен возвращается в цикл.

Ацетальдегид насыщается ацетиленом при температуре $-5 \div -10^{0}$ С. 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 $+127 \div +128^{0}$ С получаем чистый бутин-3-ол-2, который собирается в емкости поз. Е-8.

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

2. Винилирование ацетиленовых спиртов

Известно, что винилирование алифатических насыщенных спиртов, в основном, проводится при высоких (2-60 атм.) давлениях в присутствии различных растворителей и катализаторов. Следует отметить, что подробные данные по их винилированию при атмосферном давлении в литературе отсутствуют.

2.1. Винилирование алифатических ацетиленовых спиртов

В данной части работы разработана методика винилирования алифатических спиртов (пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, пентанол (амиловый спирт) и изопентанол (изоамиловый спирт) в присутствии катализатора КОН в различных органических растворителях. При этом показано, что образуются их виниловые эфиры по схеме:

$$ROH+HC = CH \xrightarrow{KOH, DMCO} ROHC = CH_2$$

где
$$R=-C_3H_7$$
; изо- C_3H_7 ; $-C_4H_9$; изо- C_4H_9 ; $-C_5H_{11}$; изо- C_5H_{11}

Исследовано влияние природы спиртов и температуры на выход соответствующих виниловых эфиров (табл.3)

В частности, на основе ацетиленовых спиртов можно получать виниловые эфиры, которые широко используются при получении полимеров с различными эксплуатационными свойствами, а также в качестве медицинских препаратов.

Ацетилен и его монозамещенные гомологи со многими соединениями, в том числе и ацетиленовыми спиртами дают простые виниловые эфиры.

Таблица 3 Влияние температуры и природы спиртов на выход их виниловых эфиров (концентрация катализатора 10% от массы спирта, продолжительность реакции 6 часов)

Темпера	Выход винилового эфира, %					
тура, ^о С	ВЭПС	ВЭизоПС	ВЭБС	ВЭизоБС	ВЭАС	ВЭизо АС
30	23,2	25,0	-	-	-	-
40	29,4	30,0	ı	-	ı	-
45	33,3	34,6	-	-	ı	-
50	37,2	35,0	ı	-	1	-
55	39,1	41,2	3,0	32,0	ı	-
60	41,4	43,3	6,0	34,0	18,0	20,1
70	47,0	49,1	13,0	38,1	20,0	22,2
75	48,5	50,2	27,0	39,3	20,8	24,1
80	50,1	53,2	30,2	40,0	21,3	26,3
85	48,3	50,0	33,0	40,8	22,0	28,0
90	45,0	48,2	37,0	42,0	24,2	29,1
95	40,2	38,1	37,5	43,1	26,1	30,2
100	38,1	36,0	38,0	44,0	28,0	32,0
110	ı	-	39,2	40,0	32,2	36,0
115	-	_	35,6	38,0	34,1	37,1
120	-	-	31,0	28,6	36,0	38,4
130	-	-	25,0	22,0	34,2	36,0
140	-	-	-	-	8,1	30,5

Примечание: ВЭПС-виниловый эфир пропилового спирта;

ВЭизоПС-виниловый эфир изопропилового спирта;

ВЭБС-виниловый эфир бутилового спирта;

ВЭизоБС-виниловый эфир изобутилового спирта;

ВЭАС-виниловый эфир амилового спирта;

ВЭизоАС-виниловый эфир изоамилового спирта.

В данной работе исследовано винилирование ацетиленового спирта бутин-3-ола-2, синтезированного из ацетилена и уксусного альдегида. Применение диметилсульфоксида в качестве растворителя облегчает протекание реакции т.е. ее можно проводить при атмосферном давлении. В качестве катализатора использован КОН (10 масс.% от массы ацетиленового спирта) в растворе ДМСО, который образует высокоосновную систему. При этом, в основном, синтезируется виниловый эфир бутин-3-ола-2 за счет водорода гидроксильной группы исходного ацетиленового спирта:

рода гидроксильной группы исходного ацетиленового спирта:
$$HC = C - CH - CH_3 + CH = CH \xrightarrow{DMCO} HC = C - CH - CH_3$$
| OH OH

Исследования показали, что температура существенно влияет на протекание реакции, а также на выход образующегося винилового эфира. С возрастанием температуры в интервале 60-105° С выход винилового эфира бутин-3-ола-2 соответственно увеличивается от 15,4 до 54,5%. Дальнейшее повышение температуры отрицательно сказывается на его образование и при 115°С его выход составляет лишь 24,4%. Это объясняется тем, что при повышенных температурах в присутствии щелочей ацетиленовые спирты разлагаются и при этом наблюдается увеличение образования смолистых веществ. Кроме этого, с увеличением температуры уменьшается растворимость ацетилена в реакционной среде. По-видимому, при этой температуре растворимость ацетилена, т.е. его концентрация в реакционной среде недостаточна для образования продукта с достаточно высоким выходом.

Показано, что максимальный выход винилового эфира бутин-3-ола-2 55,1 % или 6,67 моль/л наблюдается при 105^{0} С и продолжительности реакции 5 часов.

На основе полученных кинетических данных по зависимости lgW от 1/T (рис.2.) рассчитана энергия активации образования винилового эфира бутин-3-ола-2, которая равна 36,3 ккал/моль.

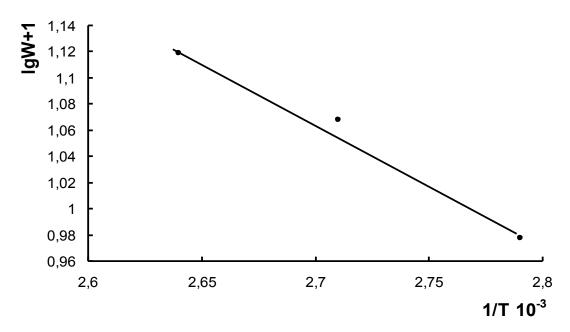


Рис.2. Зависимость lgW от 1/T реакции винилирования бутин-3-ола-2

Сравнение винилирования использованных спиртов показывает, что с увеличением длины алкильного радикала в спирте процесс винилирования затрудняется, т.е. протекает в более жестких условиях. По скорости реакции изученные алифатические спирты (при $80-100^{0}$ C) можно расположить в следующий ряд:

изо-
$$C_3H_7$$
> C_3H_7 > изо - C_4H_9 > C_4H_9 > изо- C_5H_{11} > C_5H_{11}

2.2. Винилирование ацетиленовых диолов

Исследовано винилирование синтезированного 2-метилгексин-3-диола-2,5 ацетиленом в присутствии высокоосновной системы КОН-ДМСО, и показано, что в основном, образуется дивиниловый эфир. Также в отдельных случаях наблюдается образование и его моновинилового эфира:

$$CH_{3} - CH - C = C - C - CH_{3} + HC = CH \xrightarrow{KOH-DMCO}$$

$$OH \qquad OH$$

$$CH_{3} - CH - C = C - C - CH_{3} + HC = CH \xrightarrow{CH_{3}} CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH - C = C - C - CH_{3} + CH_{3} - CH - C = C - C - CH_{3}$$

$$O - CH = CH_{2} \qquad O - CH = CH_{2} \qquad O - CH = CH_{2} \qquad OH$$

Показано, что образование моно-и дивинилового эфиров зависит от условий проведения реакции. Исследованием влияния температуры на ход реакции выяснено, что в интервале $70-100^{0}$ С наблюдается образование смеси виниловых эфиров, причем, что во всех случаях выход дивинилового эфира преобладает таковой моновинилового. (табл.4)

Таблица 4 Влияние температуры на реакцию винилирования 2-метилгексин-3-диола-2,5 ацетиленом (катализатор КОН 10% от массы диола, растворитель ДМСО)

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

Структура моно- и дивинилового эфиров 2-метилгексин-3-диола-2,5 доказана ПМР- и ИК-спектроскопическими методами.

2.3. Математическая обработка результаты винилирования насыщенных спиртов с ацетиленом

В последние годы с применением современной компьютерной техники в химико-технологических процессах удалось решить множество сложных задач, глубоко и всестороннее проанализировать кинетические параметры с целью направленного их регулирования.

Можно предположить, что некоторое явление характеризуется двумя величинами x и y, из которых x выбирается как независимая, а y — как зависимая переменная величина. А также предполагается, что между переменными x и y существует однозначное соответствие, т.е., каждому значению независимой переменной величины x соответствует с заданной степенью точности одно значение зависимой переменной.

При построении аналитической зависимости часто используется метод наименьших квадратов.

Аналитическая зависимость между величиной выхода ВЭПС C и температурой t имеет вид $C = at^3 + bt^2 + ct + d$, где a, b, c, d-пока неизвестные коэффициенты.

Таким образом, для определения неизвестных коэффициентов a, b, c и d, участвующие в аналитической зависимости

$$C = at'^3 + bt'^2 + ct' + d$$

имеется система линейных алгебраических уравнений, которая для нашего случая имеет вид:

```
\begin{cases} 3304544a + 373149,2b + 43170,31c + 5166,875d = 223052,8 \\ 373149,2a + 43170,31b + 5166,875c + 649,25d = 27783,15 \\ 43170,31a + 5166,875b + 649,25d + 87,5d = 3660,3 \\ 5166,875a + 649,25b + 87,5c + 13d = 521 \end{cases}
```

Решение этой системы относительно a, b, c и d дает искомые наилучшие значения этих параметров. Решая последнюю систему линейных алгебраических уравнений методом простых итераций определяются значения коэффициентов a, b, c и d:

$$a = -0.215$$
; $b = 2.969$; $c = -6.71$; $d = 22.575$.

Таким образом, искомая аналитическая зависимость имеет вид:

$$C = -0.215t'^3 + 2.969t'^2 - 6.71t' + 22.575.$$

Также найдены таким же образом формулы для виниловых эфиров изопропилового спирта, бутилового спирта, изобутилового спирта, амилового спирта, изоамилового спирта, на основе которых рассчитан их выход.

Виниловые эфиры: изопропилового спирта $C = -0.351t^3 + 5.442t^2 - 20.596t + 47.591$;

бутилового спирта
$$C = -0.09t^3 + 0.75t^2 + 13.421t - 80.852$$
; изобутилового спирта $C = -0.149t^3 + 2.991t^2 - 16.397t + 56.882$; амилового спирта $C = -0.13t^3 + 3.723t^2 - 31.664t + 102.674$;

изоамилового спирта $C = -0.103t^3 + 3.723t^2 - 31.664t + 102.674$.

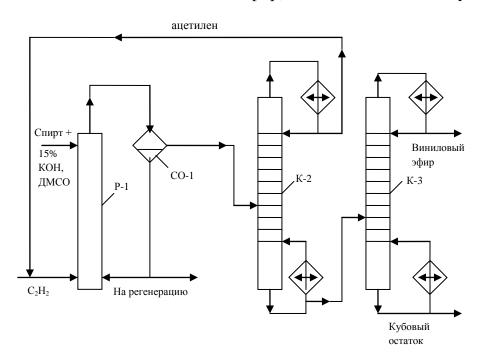
Таким образом, предложенные математические формулы зависимости выхода виниловых эфиров от температуры хорошо описывают кинетику процесса, которая удовлетворительно коррелируется с расчетными и экспериментальными данными.

2.4. Технология производства виниловых эфиров бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5

Принципиальная технологическая схема производства виниловых эфиров бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5 приведена на рис. 3.

Процесс непрерывной. Бутин-3-ол-2 подаётся в реактор поз. Р-1, где при температуре $+100 \div +105^{0}$ С в присутствии катализатора КОН-ДМСО реагирует с ацетиленом. Полученная реакционная смесь поступает в сепаратор-отстойник поз. СО-1., верхний слой далее направляется в колонну отпарки ацетилена поз. К-2.

Часть раствора катализатора непрерывно отводится на регенерацию. В рубашку колонны поз. К-2 подается пар для выделения более легких примесей и ацетилена. Непрореагировавший ацетилен возвращается в цикл. Продукты реакции с низа колонны направляются в ректификационную колонну поз. К-3, где выделяется чистый виниловый эфир, а из низа отводится кубовая жидкость.



Р-1-реактор, К-2-колонна отпарки, К-3-ректификационная колонна,

СО-1-сепаратор-отстойник,

Рис 3. Технологическая схема процесса получения виниловых эфиров бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5

Ожидаемый экономический эффект от использования синтезированных продуктов, в качестве дефолианта и рост регулирующего препарата

Под действием бутинола не только происходит изменение надземной части растений, но и наблюдаются положительные воздействия на корневую систему, позволяет значительно усилить всхожесть семян. Исследуемое соединение эффективно влияет на увеличение продуктивной кустистости и их удлинения. Данное вещество по сопоставлению с контролем известным стимулятором хлорхолинхлоридом дало положительные результаты, и поэтому его можно рекомендовать в качестве стимулятора роста растений.

Результаты сравнительного анализа показали, что испытание химического соединения по своей дефилирующей активности не уступает даже известному дефолианту бутин-2-диол-1,4.

При этом использование этих соединений не дает высыхать стволовым клеткам хлопчатника, что благоприятно действует на жизнеобеспечение растения, способствует только опадению листьев.

Проведена ориентировочная калькуляция синтеза бутин-3-ола-2 из ацетилена и уксусного альдегида, а также гексин-3-диола-2,5 из ацетилена и уксусного альдегида в промышленных условиях ОАО «Навоиазот». Ориентировочная стоимость 1 т бутин-3-ола-2 составляет 27601688 сум.

В настоящее время для потребности Республики СП ЗАО «Электрохимзавод» в качестве рострегулирующего препарата закупает препарат «Далтебу» по лицензии фирмы «Dalstan Associoted SA» (Швейцария) по цене за тонну 47400000 сумов, а дефолианта хлопчатника закупает из России препарат «Авгурон Экстра», стоимость которого 1 т- 92466720 сумов.

Ориентировочная стоимость калькуляции синтезированных бутин-3-ола-2 (по ценам ОАО «Навоиазот») составляет 27601688 сумов, а гексин-3-диола-2,5 34918022 сума.

Экономический эффект полученного бутин-3-ола-2 по отношению к импортному рострегулирующему препарату «Далтебу» за 1 тонну составляет 19798312 сума, а гексин-3-диола-2,5 по отношению к импортному дефолианту «Авгурон Экстра» за 1 тонну составляет 57548698сумов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ винилирования некоторых алифатических и синтезированных ацетиленовых спиртов ацетиленом и фенилацетиленом при атмосферном давлении в присутствии высокоосновной системы гидроксид калия-диметилсульфоксида. Установлен ряд алифатических спиртов по активности их винилирования ацетиленом:

изо-
$$C_3H_7$$
> C_3H_7 > изо - C_4H_9 > C_4H_9 > изо- C_5H_{11} > C_5H_{11}

- 2. Исследованы кинетические параметры проведенных реакций, рассчитаны энергии активации синтеза бутин-3-ола-2, винилового эфира бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5, которые соответственно составляют 84,3; 36,3; и 26,6 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. Исследовано математическое моделирование процесса синтеза ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров. Проведено математическое описание процесса и дана его математическая модель.
- 5. Произведена оптимизация параметров процесса синтезированных спиртов и эфиров. Определено влияние температуры и продолжительности реакции на выход винилового эфира бутин-3-ола-2 и показано, что оптимальными условиями являются: температура 105°C, продолжительность 5 часов, катализатор КОН. При этом его максимальный выход составляет 55,1%.
- 6. Разработана технология производства бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 из ацетилена и ацетальдегида. Разработан технологический регламент производства бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров из ацетилена и уксусного альдегида. На синтезированные продукты разработаны соответствующие технические условия.
- 7. Наработана опытная партия бутин-3-ола-2 в количестве 18,2 кг и гексин-3-диола-2,5 в количестве 22 кг, и винилового эфира гексин-3-диола-2,5 в количестве 17,5 кг, на опытной установке ОАО «Навоиазот».
- 8. Изучена дефолирующая активность синтезированных соединений в период созревания хлопчатника и стимулирующая активность довсходового периода на пшенице и выяснено, что гексин-3-диол-2,5 и его виниловый эфир обладают дефолирующей активностью, а бутин-3-ол-2 эффективно влияет на рост пшеницы и эти препараты рекомендуются для испытания на сравнительно большой площади.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

- 1. Вапоев Х.М., Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф., Сирлибоев Т.С. Ацетилен ва фенилацетиленни бутанол билан эфирлари ва уларнинг хоссаларини ўрганиш // Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси: Республика илмийамалий конференцияси. –Тошкент, 28-29-ноября 2002. –Б. 76-77.
- 2. Мухиддинов Б. Ф., Умарова Ж. Р., Нурманов С.Э., Вапоев Х.М. Винилирование некоторых алифатических спиртов при атмосферном давлении // Узбекский химический журнал. –Ташкент, 2002. № 6 –С. 30-34
- 3. Вапоев Х.М., Мухиддинов Б.Ф., Сирлибаев Т.С. Фенилацетилен асосидаги винилэфирлари синтези ва уларнинг тахлили // Академик А.Г. Fаниевнинг 70 йиллигига бағишланган Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари: 1-Республика илмий-амалий анжумани. —Термиз, 2002. —Б. 215.
- 4. Вапоев Х.М., Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф., Сирлибоев Т.С., Саидов А.Х. Ацетилен ва фенилацетиленни пентанол билан хосил қилган винил эфирлари // Ишлаб чиқариш корхоналарининг экологик муаммолари ечимини топишда кимёвий технологияларни қўллаш: -Қарши, 2004. –Б. 213-214.
- 5. Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф., Вапоев Х.М., Сирлибоев Т.С., Норкулова М.Р. Ацетилен асосидаги винил эфирлари // Кимё ва кимёвий технологиянинг замонавий муаммолари мавзусидаги Республика илмийтехникавий конференцияси. —Фарғона, 2004. —Б. 90.
- 6. 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. Фаргона, 2004. —Б. 103-104.
- 7. Вапоев Х.М., Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф., Сирлибоев Т.С. Влияние различных факторов на винилирование некоторых алифатических спиртов // Академик С.Ю.Юнусов хотирасига бағишланган ёш олимлар илмий анжумани. -Тошкент, 2005. –Б. 84.
- 8. Вапоев Х.М., Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф., Сирлибоев Т.С. Винилирование некоторых алифатических спиртов и альдегида при атмосферном давлении // Журнал Химическая промышленность сегодня Москва, 2006. №6. —С. 21-24.
- 9. Умарова Ж.Р., Вапоев Ҳ.М., Нурманов С.Э., Мухиддинов Б.Ф. Бутил спиртларни ацетилен иштирокида виниллаш // Ўзбекистон кимё журнали. Тошкент, 2006. №3. –Б. 44-48
- 10. Вапоев Х.М., Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф., Сирлибаев Т.С., Нурманов С.Э. Каталитическая реакция фенилацетилена с бутиловым и изобутиловым спиртами // Узбекский химический журнал. 2006. №4. –С. 20-23.
- 11. Вапоев Х.М., Мухиддинов Б.Ф., Умарова Ж.Р. Фенилбутин-1-ол-3 синтези ва уларнинг хоссаларини ўрганиш // Материалы Республиканской научнотехнической конференции "ISTIQLOL" (с международным участием) Навоий, 2006. С. 222.
- 12. Вапоев Х.М., Сирлибоев Т.С., Мухиддинов Б.Ф., Нурмонов С.Э. Кинетика синтеза винилового эфира бутин-1-ола-3 // Ўзбекистон миллий университети

- кимё факультети профессор-ўкитувчилари ва ёш олимларининг илмий-амалий конференцияси материаллари. —Тошкент, 27-28 мая 2008. —Б. 58-59.
- 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. -Москва, 2009. № 6. -С 12-16.
- 14. Вапоев Х.М., Мухиддинов Б.Ф., Умарова Ж.Р., Нурмонов С.Э. Исследование синтеза и винилирования бутин-1-ола-3 // Нефт ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари. 24-25 апреля –Қарши, 2009. –Б. 37-38.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Вапоев Хуснитдин Мирзоевичнинг 05.17.04-Органик моддалар технологияси ихтисослиги бўйича «Айрим тўйинган ва ацетилен спиртларини виниллаш жараёни технологиясини такомиллаштириш» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч (энг мухим) сўзлар: ацетилен спиртлари, спиртларни виниллаш, спиртларнинг винил хосилалари синтези, технологик жараён, юкори асосли система, гомоген катализ, кинетика, квант-кимёвий хисоблаш, жараённи моделлаш, реакция механизми, биологик фаоллик.

Тадкикот объектлари: ацетилен, ацетальдегид, КОН, ДМСО, бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5 ва уларнинг винил эфирлари ҳамда уларни синтезлашни лаборатория ва пилот қурилмалари.

Ишнинг мақсади: маҳаллий хом ашёлар асосида ацетилен спиртлари синтези. Айрим тўйинган спиртлар ва синтез қилинган ацетилен спиртларини виниллаш реакцияларини ўрганиш. Бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5 ва уларнинг винил эфирлари олишнинг такомиллаштирилган технологиясини яратиш. Олиб бориладиган жараёнларни муҳобил шароитини аниҳлаш.

Тадкикот усуллари: газ-суюклик хроматографияси, квант-кимёвий РМЗ усули, ПМР- и ИК- спектроскопия, элемент тахлил.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: бутин-3-ол-2 ва гексин-3-диол-2,5ларни ацетилен билан КОН-ДМСО иштирокида атмосфера босимида виниллаш жараёни ишлаб чикилди. Бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5 ва уларнинг винил эфирлари олишнинг технологияси такомиллаштирилди. Бир катор янги бирикмалар синтез килинган технологик жараёни ва схемалари берилди. Танланган ацетилен спиртлари ва диолларини квант-кимёвий ва молекуляр динамик параметрлари хисобланди, виниллаш реакциялари математик моделлари яратилди.

Амалий ахамияти: тўйинган ва ацетилен спиртларининг винил бирикмалари гомоген-каталитик усулда атмосфера босимида ацетилен билан виниллаш жараёни натижасида синтез қилинди. Бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5 ва уларнинг винил эфирларини синтез қилиш жараёни технологик регламентлари ишлаб чикилди.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: "Навоиазот" ОАЖда бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5 ва уларнинг винил эфирларини синтезлашга қурилмалар тайёрланди ва синов партиялари олинди ҳамда уларга керакли технологик регламент ишлаб чиқилди. Синтез қилинган айрим бирикмаларни дефолиант сифатида ва ўсимликларни ўсишини бошқарувчи препаратлар тайёрлашда қўлланиши мумкинлиги таклиф этилди. Ацетилен спиртларини синтези ва уларни виниллаш усули "Органик синтез технологияси" курсини ўқитишда қўлланилган.

Қўлланиш (фойдаланиш) сохаси: кимё саноати, қишлоқ хўжалиги, Олий ва ўрта махсус таълими олий ўкув юртлари ўкув жараёни.

РЕЗЮМЕ

диссертации Вапоева Хуснитдина Мирзоевича на тему: «Усовершенствование технологии процесса винилирования некоторых насыщенных и ацетиленовых спиртов» на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04-Технология органических веществ

Ключевые слова: ацетиленовые спирты, винилирование спиртов, синтез виниловые производные, технология процесса, высокоосновные среды, гомогенный катализ, кинетика, квантово-химические расчеты, моделирование, механизм реакций, биологическая активность.

Объект исследования: ацетилен, ацетальдегид, КОН, ДМСО, бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5 и их виниловые эфиры, а также лабораторная и пилотная установки их синтеза.

Цель работы: синтез ацетиленовых спиртов на основе местного сырья. Изучение реакции винилирования некоторых насыщенных и синтезированных ацетиленовых спиртов. Усовершенствование технологии получения бутин-3-ол-2 и гексин-3-диол-2,5 и их виниловых эфиров. Определение оптимальных условий проведения процессов.

Методы исследования: газо-жидкостная хроматография, квантово-химический метод РМЗ, ПМР- и ИК- спектроскопия, элементный анализ.

Полученные результаты и их новизна: разработано винилирование бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5 ацетиленом в присутствии КОН-ДМСО при атмосферном давлении. Усовершенствована технология синтеза бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров. Даны технологический режим процесса и схема синтеза ряда новых соединений. Рассчитаны квантово-химические и молекулярно-динамические параметры выбранных ацетиленовых спиртов и диолов, проведено математическое моделирование реакций их винилирования.

Практическая значимость: синтезированы виниловые производные спиртов гомогенно-каталитическим винилированием ацетиленом при атмосферном давлении. Разработан технологический регламент процесса синтеза бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров.

Степень внедрения и экономическая эффективность: в ОАО "Навоиазот" подготовили установки для синтеза и получены опытные партии бутин-3-ола-2, разработан гексин-3-диола-2,5 виниловых эфиров, также ИХ технологический регламент. Некоторые синтезированные соединения рекомендованы для широкого использования в качестве дефолиантов и рострегулирующих препаратов. Разработанные методики синтеза ацетиленовых спиртов и их винилирования используются при чтении курса «Технология органического синтеза».

Область применения: химическая промышленность, сельское хозяйство, учебный процесс высших учебных заведений ВиССО РУз.

RESUME

Thesis of Vapoyev Khusniddin Mirzoyevich on the scientific degree competition of doctor of philosophy in technics specialty 05.17.04 – Technology of organic substances, subject: "Improvement the technology of the vinilytion process of some saturated and acetylene alcohols"

Key words: acetylene alcohols, alcohols vinilytion, acetylene, synthesis of vinyl derivatives, technology of the process, highty based medium, homogeneous catalyst, kinetics, quantum-chemical calculations, modeling, reactions mechanism, biological activity.

Subjects of research: the acetylene, acetaldegyd, KOH, DMSO, butyn-3-ol-2, heksyn-3-diol-2,5 and their vinyl ethers, as well as their laboratory and production installing of their synthesis.

Aim of the inquiry: synthesis of acetylene alcohols on the base of local raw-materials. Studying the vinilytion reaction of some saturated and synthesized acetylene alcohols. Improvement of the technology of obtain of butyn-3-ol-2 and hexin-3-diol-2,5. Determination of optimal conditions for caring out of this process.

Methods of research: gas-liquid chromatography, quantum-chemical method RMZ, PMR- and IR- spectrometry, element analysis.

The results obtained and their novelty: the vinilytion of butyn-3-ol-2 and hexyn-3-diol-2,5 by acetylene in the presence KOH-DMCO at the atmosphere pressure was studied. Improvement technological scheme of butyn-3-ol- 2 and it's vynilated ether synthesis was elaborated. The description of technological process and scheme of synthesis of some new compounds were given. The quantum-chemical and molecular dynamic calculations of some acetylene alcohols and diols were carried out. Mathematic modeling of their vinilytion also was carried out.

Practical volue: vinylated derivatives of alcohols were synthesized by homogenical catalytical vinilytion by acetylene at atmosphere pressure. The technological reglament of synthesis of vinyl esters butyn-3-ol-2, hexyn-3-diol-2,5 and their vinyl ethers was developed.

Degree of embed and economic effectivity: in OAO "Navoiazot" installing bor syntheses butyn-3-ol-2, geksin-3-diol-2,5 and their vinyl ethers was contested and are also the technological reglament was elaborated. Some synthesized compoundies were recommended bor using as defoliants and grow-regulating preparates. The elaborated methods of synthesis of acetylene alcohols and their vinylation are used at reading of the course "Technology of organic synthesis"

Field of application: chemical industry, agriculture, the educational process in some Institutes of the Republic of Uzbekistan.

Соискатель:

