

технических наук по специальности 05.23.07 – Гидротехническое строительство, М.: 2015, с. 148.

8. Кловский, А.В. Некоторые пути совершенствования гидравлических условий работы бесплотинных водозаборных гидроузлов с донными циркуляционными порогами // А.В. Кловский, И.С. Румянцев, Д.В. Козлов // Природообустройство. – 2015. – № 3. – С. 45-52.

9. Гришин, М.М. Гидротехнические сооружения / М.М. Гришин. – М.: Госстройиздат, 1962. – 763 с.

10. Алтунин, С.Т. Водозаборные гидроузлы и водохранилища / С.Т. Алтунин. – М.: Колос, 1964. – 431 с.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕАКЦИИ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВИНИЛИРОВАНИЯ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.66.304](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.66.304)

Зиядуллаев А.Э.

Докторант 2-курса

Ташкентский химико-технологический институт

Нурманов С.Э.

Доктор технических наук, профессор, факультет химия Национального университета Узбекистана

Жумартова У.У.

Магистрантка 2-курса химического факультета Национального Университет Узбекистана

Парманов А.Б.

Докторант 3-курса химического факультета Национального Университет Узбекистана

Солиев М.

Докторант 2-курса химического факультета Национального Университет Узбекистана

АННОТАЦИЯ

В работе дана информация о синтезе виниловых эфиров циануровой кислоты, процесс каталитическим винилированием с участием ацетилена под действием различных катализаторов при атмосферном давлении, с использованием высоко-основных систем, а также условия проведения процесса и механизмы реакции образования виниловых соединений циануровой кислоты.

ABSTRACT

The paper information of the synthesis vinyl ester of cyanuric acid, by catalytic vinylation involving acetylene under the influence of various catalysts at atmospheric pressures, the use of highly basic systems, alternative conditions for the process and reaction mechanisms of formation of vinyl compounds of cyanuric acid is presented.

Ключевые слова: ацетилен, винилирование, виниловый эфир, циануровой кислоты, моно-, ди- и три винил цианурат.

Key words: acetylene, vinylation, esters of cyanuric acid, mono-, di- and three vinyl cyanurates.

Введение

В настоящее время виниловые эфиры широко применяется в различных отраслях промышленности: в т. ч. в качестве биологические активные веществ в медицине; мономеров для производства полимеров и пластиковых материалов; ингибиторов в нефти - газовой промышленности; сшивающих агентов при производстве резины и каучука; клеев в микроэлектронике; различных растворителей в текстильной промышленности [1,2].

Виниловые соединения циануровой кислоты синтезированы каталитическим винилированием с участием ацетилена за счет активных атомов водорода циануровой кислоты [3,4].

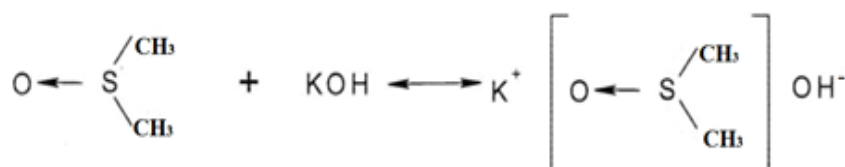
Научная новизна. Изучено влияние природы растворителя и катализатора, температуры и скорости подачи ацетилена на образования виниловых соединений на основе циануровой кислоты.

Результаты исследования и их обсуждение:

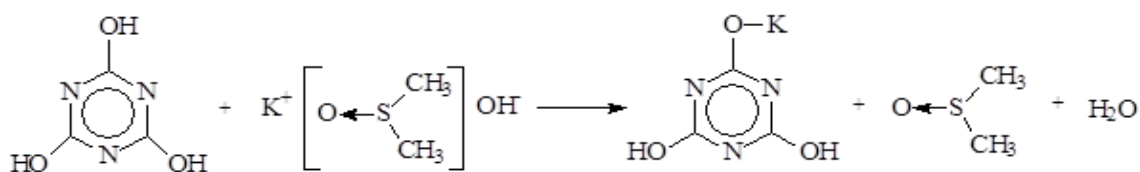
В качестве растворителя использовали ДМСО, ДМФА, а в качестве катализатора LiOH, NaOH и KOH. При этом установлена образование моно-, ди- и тривиниловых эфиров циануровой кислоты.

Образование виниловых эфиров циануровой кислоты объясняется следующим образом:

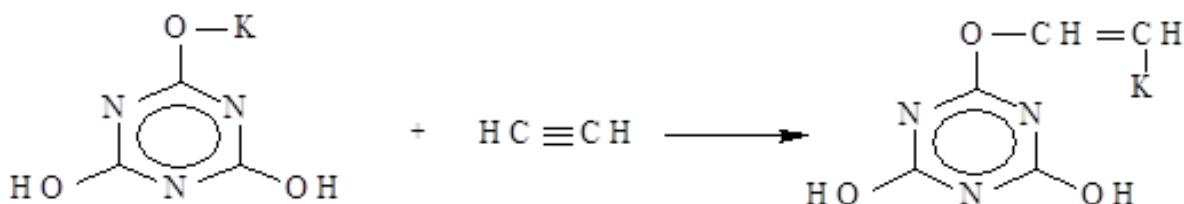
в начале за счет взаимодействия KOH с ДМСО образуются высоко-основная система:



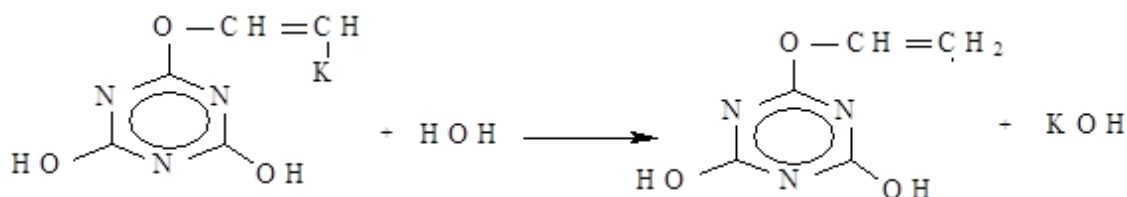
Которая под действием молекулы циануровой кислоты за счет активного атома водородного гидроксильной группы образует калиевое соединение:



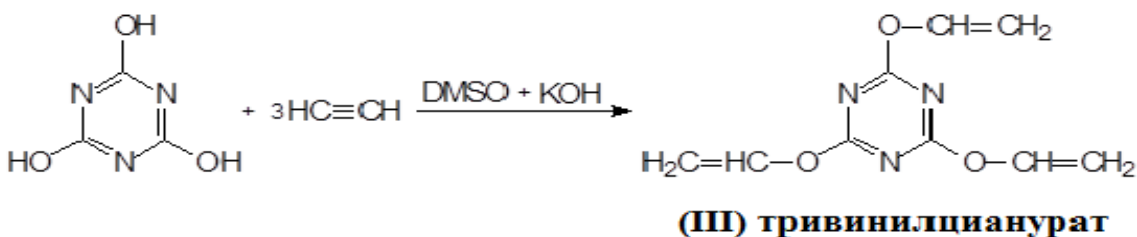
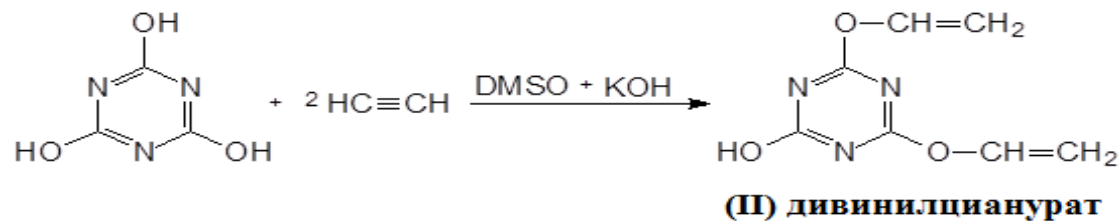
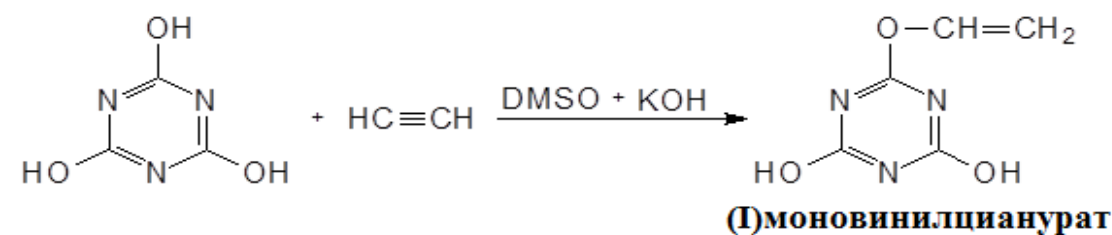
Под действием ацетилена калиевые соединению циануровой кислоты происходит нуклеофильное присоединение:



После этого в результате гидролизам промежуточного соединения образуются моно виниловый эфир циануровой кислоты:



При протекании процесса за счет второй и третьей гидроксильных групп образуются ди- и три виниловый эфиры:



Реакция проведены при 120 °С в присутствии различных растворителей (ДМСО и ДМФА), продолжительности 4-8 час. Исходные соединения использованы в эквимольном соотношении. В

результате при использовании ДМСО выход продукта оказался на и более высоким, чем при использовании ДМФА. Также выхода виниловых эфиров значительно увеличивается с увеличением

продолжительности реакции с 4 до 6 часов, а при 8 часов наблюдалось резкое уменьшение образование виниловых эфиров.

Таблица 1

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ РЕАКЦИИ НА ВЫХОД
ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ (ТЕМПЕРАТУРА 120 °С)**

Синтезированные виниловые эфиры	Выход продукта, %	
	в ДМФА	в ДМСО
Продолжительность реакции 4 час		
I	10,2	16,0
II	11,8	18,0
III	12,2	18,5
Продолжительность реакции 6 час		
I	12,6	18,2
II	14,5	21,8
III	12,6	22,6
Продолжительность реакции 8 час		
I	10,6	12,0
II	11,2	12,7
III	13,4	13,2

Изучено и проанализировано влияние температуры и природа растворителя и катализатора на выход продуктов.

Полученные результаты показали, что при проведении реакции с использованием ДМСО в течении 6 часов выход виниловых эфиров достигает максимума I-18,2; II-21,8; III-22,6 %.

Реакция циануровой кислоты с ацетиленом проведена в течении 4, 6 и 8 часов при 80-140 °С.

При проведении реакции в присутствии КОН в ДМФА и ДМСО при 80 °С выход винилового эфира составлял 26,9 и 39,2 %, а при 120 °С, 39,7 и 62,6 %. При повышении температуры 140 °С за счет частичного распада диметилсульфоксида и выход виниловых эфиров резко уменьшается.

Таблица 2

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ПРИРОДА КАТАЛИЗАТОРА И РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЫХОД
ПРОДУКТОВ. (ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИИ 6 ЧАС, КОЛИЧЕСТВО КАТАЛИЗАТОРА
10% ОТ МАССА ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ)**

Катализатор	Температура, °С	Выход виниловых эфиров циануровой кислоты, %			
		I	II	III	Общий %
Растворитель ДМФА					
КОН	80	6,5	8,4	12,0	26,9
	100	8,2	10,2	10,8	29,2
	120	12,6	14,5	12,6	39,7
	140	10,4	10,2	6,8	27,4
Растворитель ДМСО					
LiOH	80	6,0	7,4	8,2	21,6
	100	6,4	6,6	7,2	20,2
	120	10,2	8,6	6,8	25,6
NaOH	80	8,2	9,3	9,0	26,5
	100	8,8	9,6	9,2	27,6
	120	10,2	12,4	12,1	34,7
	140	9,6	10,0	8,4	28,0
КОН	80	12,2	14,6	12,4	39,2
	100	16,7	18,6	14,8	50,1
	120	18,2	21,8	22,6	62,6
	140	16,4	16,0	10,8	43,2

Необходимо подчеркнуть, его выходы виниловых эфиров циануровой кислоты с использованием катализатора КОН и растворитель ДМСО являются наиболее высокими.

ДМФА и ДМСО являются а протонными растворителями и имеют высоким диэлектрическую проницаемости и положительно действуют на протекание нуклеофильных реакции. Во всех случаях при использовании ДМСО выходы

продуктов была выше, чем при использовании ДМФА, его обусловлено тем, что ДМСО с катализатором образуют высоко - основного систему и соответствует повышает растворимость ацетилена [5,6].

Влияние температуры, природы катализатора и растворителя на получение виниловых эфиров циануровой кислоты можно обосновывать следующим:

-калий гидроксид имеет высокой каталитической активности, чем NaOH и LiOH;

-ДМФА растворитель, как слабой протонной кислоты за счет положительного заряда атома азот подвергается автопротолизу. В связи с этим не

образуют активные гомогенное условия и уменьшаем скорости винилирования.

ДМСО имеет двух нуклеофильного центра, как твёрдого атома кислорода и мягкого атома сера. Атомы водорода сильно протонированные и с щелочей образуют каталитические активные промежуточные комплексы и создают условия на при соединения ацетилена [7].

Изучено влияние природы катализатора на образование виниловых эфиров циануровой кислоты при 120 °С. При этом, количество катализатора составляет 5–15 мас % от массы кислоты. (таблица 3).

Таблица 3

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ РЕАКЦИИ И КОЛИЧЕСТВО КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД ПРОДУКТА (РАСТВОРИТЕЛЬ ДМСО, КАТАЛИЗАТОР КОН, ТЕМПЕРАТУРА 120 °С)

Катализатор микдори, кислота масс. % да	Выход виниловых эфиров циануровой кислоты, %		
	I	II	III
Продолжительность реакции 4 час			
5	12,0	12,4	16,6
10	16,0	18,0	18,5
15	14,2	14,8	12,8
Продолжительность реакции 6 час			
5	16,0	16,4	18,6
10	18,2	21,8	22,6
15	16,4	18,5	20,6
Продолжительность реакции 8 час			
5	10,6	12,4	10,4
10	12,0	12,7	13,2
15	12,3	13,0	13,5

Полученные результаты показывали, с увеличением количества катализатора (5-15 %) повышается выход продукта. При продолжительности реакции 6 часов. В присутствии растворителя ДМСО и 10 % КОН моно виниловый эфир синтезирован с выходом - 18,2 %; ди-виниловый -21,8%; три-виниловый 22,6

%. Увеличением продолжительности реакции и количества катализатора отрицательно влияет на образование продуктов.

Рассчитаны энергия активации и скорость реакции с целью определения кинетических параметров синтеза моно-, ди- и три виниловых эфиров циануровой кислот (таблица 4-6).

Таблица 4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА МОНОВИНИЛОВОГО ЭФИРА ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ (РАСТВОРИТЕЛЬ ДМСО, КАТАЛИЗАТОР КОН)

Продолжительность реакции, час	Температура °С	Выход продукта		Средняя скорость реакции	
		%	моль/л	%/час	моль/л.час
4	100	15,3	1,25	5,53	0,27
	120	16,0	1,30	5,87	0,28
	140	13,6	1,10	4,98	0,23
	6	80	12,2	0,99	4,41
6	100	16,7	1,35	6,03	0,30
	120	18,2	1,47	6,57	0,32
	140	16,4	1,32	5,92	0,28
	8	80	10,6	0,80	3,81
8	100	11,2	0,85	4,02	0,20
	120	12,0	0,92	4,30	0,21
	140	10,8	0,83	3,89	0,20

Таблица 5

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ЦИАНУРОВОЙ
КИСЛОТЫ (РАСТВОРИТЕЛЬ ДМСО, КАТАЛИЗАТОР КОН)**

Продолжительность реакции, час	Температура °С	Выход продукта		Средняя скорость реакции	
		%	моль/л	%/соат	моль/л.соат
4	80	12,6	1,03	4,56	0,23
	100	14,2	1,16	5,14	0,26
	120	18,0	1,48	6,52	0,33
	140	12,2	1,00	4,41	0,22
6	80	14,6	1,19	5,28	0,26
	100	18,6	1,51	6,73	0,34
	120	21,8	1,78	7,89	0,40
	140	16,0	1,30	5,27	0,29
8	80	9,8	0,80	3,54	0,17
	100	10,2	0,83	3,69	0,18
	120	12,7	1,04	4,60	0,23
	140	12,2	0,99	4,41	0,22

Таблица 6

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА ТРИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ЦИАНУРОВОЙ
КИСЛОТЫ (РАСТВОРИТЕЛЬ ДМСО, КАТАЛИЗАТОР КОН)**

Продолжительность реакции, час	Температура °С	Выход продукта		Средняя скорость реакции	
		%	моль/л	%/час	моль/л.час
4	80	12,4	1,01	4,48	0,22
	100	14,6	1,19	5,28	0,26
	120	18,5	1,50	6,69	0,32
	140	16,2	1,66	5,85	0,28
6	80	12,4	1,01	4,48	0,22
	100	14,8	1,20	5,33	0,26
	120	22,6	1,86	8,15	0,42
	140	10,8	0,88	3,89	0,20
8	80	10,2	0,83	3,69	0,18
	100	11,8	0,96	4,27	0,21
	120	13,2	1,07	4,77	0,23
	140	12,6	1,03	4,56	0,22

Заключение: Проанализирован кинетические параметры синтеза виниловых эфиров циануровой кислоты, определены средняя скорость реакции и рассчитаны его энергии активации. При длительности реакции 6 час и температуре 120 °С выходы виниловых эфиров достигают на максимум: моновиниловый-18,2, дивиниловый 21,8 %, тривиниловый – 22,6 %.

Список литература

1.Parmanov A.B., Nurmonov S.E., Abdugafurov I.A., Ziyadullaev O.E., Mirkhamitova D.X. Synthesis of vinyl ester of lactic acid. // Eurasian Union of Scientists. Russia. № 7 (64) / 2019 P. 51-56.

2.Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Петевич С.К., Рудаков Д.А. Применение простых и сложных эфиров: Современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ и биологически активных соединений до применения

а медицинских нанотехнологиях // Журнал Химия растительного сырья, 2014, № 3. – С. 61-84.

3.Plate N.A., Slivinsky E.V. Fundamentals of chemistry and technology of monomers: – М.: Nauka, 2012. – 619 p.

4.Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры: – М.: Наука, 2011. – 900 с.

5.Odiljon E. Ziyadullaev Synthesis reactions vinyl ethers of aromatic acetylene alcohols in the alkali phase // International Journal of Engineering Sciences & Research Technology, 2015, № 4 (5). – P. 633-634.

6.Ziyadullayev O.E., Turobjonov S.M., Aromatik atsetilen spirtlarini gomogen-katalitik vinillash reaksiyasining nazariy asoslari // Kimyo va kimyo texnologiyasi, 2013, №3. – 19-22 б.

7.Ziyadullaev O.E., Ergashev Yo.T., Ikramov A.I. Vinyllation process of acetylene alcohols in the higher system // International Journal News of science and education, 2015, Vol. 27, №3. – P. 90-92.