



УДК:547.854.314:546.544.661

Саида МУРАТОВА,

Национальный Университет Узбекистана преподаватель кафедры «Общей и нефтегазовая химия»

E-mail: saidamuratova58@gmail.com

Суванкул НУРМАНОВ,

Национальный Университет Узбекистана д.т.н., профессор кафедры «Общей и нефтегазовая химия»

Рецензент: Д.Х.Мирхамитова, декан факультета металлургии и химических технологий Алмалыкского филиала ТГТУ имени И.А.Каримова, д.т.н., профессор.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Аннотация

Изучено реакции винилирования пеларгоновой, энантовой и валериановой кислот, выявлено влияния природы катализаторов и температуры на процесс гетерогенно-каталитического винилирования, который во всех случаях образуется их виниловые эфиры. В качестве катализатора использована ацетат цинка, ацетат кадмия, цинковой соль выбранных карбоновых кислоты, пропитанного оксида алюминия и активированного угля. Наблюдается, что в качестве носителя катализаторов оксид алюминия более активнее, чем активированный уголь. Это объясняется тем, что оксид алюминия является не только носителем, а также выполняет функцию активатора катализатора. Также выявлено, что цинковая соль использованной карбоновой кислоты является активным катализатором для винилирования именно данной кислоты. На основе проведенных исследований винилирования карбоновых кислот установлено, что с увеличением молекулярной массы алифатических карбоновых кислот выходы их виниловых эфиров значительно уменьшается. Валериановая кислота является более активной, чем энантовая и пеларгоновая кислоты. Выходы их виниловых эфиров составляет 57,2%, 63,4% и 79,3%, соответственно.

Ключевые слова: виниловые эфиры, реакции винилирование, гетерогенный катализ, карбоновые кислоты, пеларгоновая кислота, энантовая кислота, валериановая кислота, катализатор, оксид алюминия, активированный уголь.

THE INFLUENCE OF SOME FACTORS ON THE CATALYTIC SYNTHESIS OF VINYL ESTERS OF CARBOXYLIC ACIDS

Annotation

The study of the reaction of vinylation of pelargonic, enanthic and valeric acids and the influence of the nature of catalysts and temperature on the process of heterogeneous catalytic vinylation showed that in all cases their vinyl esters are formed. Based on the data of the study, it is observed that aluminum oxide is more active as a catalyst carrier than activated carbon. This is due to the fact that aluminum oxide is not only a carrier, but also performs the function of a catalyst activator. It was also found that the zinc salt of each carboxylic acid is an active catalyst for the vinylation of this particular acid. On the basis of the studies of vinylation of carboxylic acids, it was found that with an increase in the molecular weight of aliphatic carboxylic acids, the yields of their vinyl esters significantly decrease. Valeric acid is more active than enanthic and pelargonic acids. The yields of their vinyl esters are 57.2%, 63.4% and 79.3%, respectively.

Key words: vinyl esters, vinylation reactions, heterogeneous catalysis, carboxylic acids, pelargonic acid, enantiic acid, valerian acid, catalyst, aluminum oxide, activated carbon.

KARBON KISLOTA VINIL EFIRLARINING KATALITIK SINTEZIGA BA'ZI OMILLARNING TA'SIRI

Annotatsiya

Pelargon, enant va valerian kislotalarning vinillash reaksiyalari hamda katalizatorlar tabiati va haroratning geterogen katalitik vinillash jarayoniga ta'siri o'rganildi, barcha hollarda ularning vinil efirlari hosil bo'lishi aniqlandi. Katalizator sifatida rux asetat, kadmiy asetat, alyuminiy oksidi va faollangan ko'mirga shimdirilgan tanlangan karbon kislotalarning ruxli tuzi ishlatiladi. Tadqiqot ma'lumotlariga asoslanib, alyuminiy oksidi faollangan ko'mirga qaraganda katalizator tashuvchisi sifatida faolroq ekanligi kuzatiladi. Buning sababi, alyuminiy oksidi nafaqat tashuvchi, balki katalizator faollashtiruvchisi vazifasini ham bajaradi. Bundan tashqari, har bir karbon kislotalarning ruxli tuzi ushbu kislotalarning vinillash uchun faol katalizator ekanligi aniqlandi. Karbon kislotalarning vinillanishini o'rganish asosida alifatik karbon kislotalarning molekulyar og'irligi oshishi bilan ularning vinil efirlarining unumi sezilarli darajada kamayishi aniqlandi. Valerian kislota enant va pelargon kislotalarga qaraganda faolroq. Ularning vinil efirlarining unumi mos ravishda 57,2%, 63,4% va 79,3% ni tashkil qiladi.

Kalit so'zlar: vinil efirlar, vinillash reaksiyalari, geterogen kataliz, karbon kislotalar, pelargon kislota, enant kislota, valerian kislota, katalizator, alyuminiy oksidi, faollangan ko'mir.

Введение. Сегодня с помощью современных инновационных технологий, основанных на диверсификации нефтегазовой отрасли, получают различные органические соединения с биологически активными и другими уникальными свойствами [1]. Введение винильной группы в состав органических соединений занимает особое место и осуществляется главным образом, с использованием ацетилена и ряд других его производных. При этом полученные виниловые соединения, в основном применяются для синтеза полимеров с различными ценными физико-химическими и эксплуатационными свойствами, используемых в медицине, радиотехнике, химической промышленности [2-5].

Для получения сложных виниловых эфиров широко распространенным способом является гомогенно- или гетерогенно-каталитического винилирование карбоновых кислот ацетиленом в присутствии гетерогенных катализаторов. При гомогенных условиях процесс проводится атмосферных и высоких давлениях, а гетерогенных условиях осуществляется в потоке при атмосферном давлении. Виниловые эфиры карбоновых кислот обладают адгезионными свойствами, и полимеры на их основе в основном используются в производстве клеев и материалов для покрытия различных поверхностей [6]. Они обладают биологической активностью и используются в медицине для лечения различных заболеваний, открытых ран, болеутоляющих средств, растворителей в качестве исходного сырья для многих препаратов [7], эмульгаторы для эмульсионных красок, соединения, улучшающие вязкость смазочных масел, используемые в качестве сшивающих агентов в резинотехнической промышленности [8].

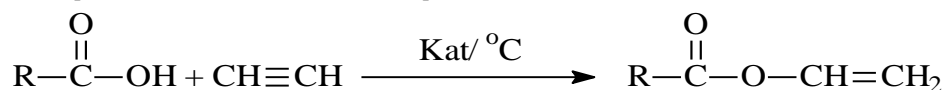
Необходимо отметить, что в Узбекистане последние годы увеличилась добыча нефти. Большое значение и будущее имеет извлечение из состава нефти гетероатомных соединений, таких как жирные карбоновые кислоты, и их последующая переработка [9,10].

Цель: Изучение влияния температуры и природы катализаторов на реакцию гетерогенно-каталитического винилирование некоторых карбоновых кислот – (пеларгоновой, энантовой и валериановой кислот).

Для сопоставления механизма винилирования карбоновых кислот в качестве объектов исследования отличающихся структурой, взяты пеларгоновая, энантовая и валериановые кислоты.

Материалы и методы исследования: Гетерогенно-каталитическая винилирование кислот проводилась в вертикально расположенном газофазном проточном реакторе из кварца в присутствии катализаторов на основе ацетатов цинка и кадмия, а также цинковой соли вышеуказанных кислот нанесенный на активированный уголь и оксид алюминия.

Результаты и их обсуждение: Проведена реакция ацетилена с карбоновыми кислотами: пеларгоновой, энантовой, валериановой кислот. Определено, что во всех случаях образуются виниловые эфиры вышеуказанных карбоновых кислот с различными выходами. Реакция протекает по схеме:



где R = - C₈H₁₇, C₆H₁₃, C₄H₉.

При этом полученные результаты приведены в табл.1.

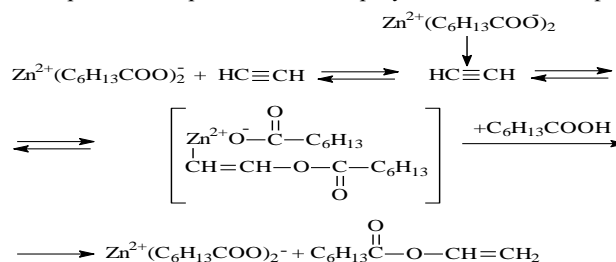
Таблица 1

Влияние природы катализатора на реакцию винилирования пеларгоновой кислоты (мольное соотношение пеларгоновая кислота:С₂Н₂ = 1:4-5, температура 300 °С)

№	Катализатор	Выход винилового эфира пеларгоновой кислоты (%)
1.	Al ₂ O ₃	-
2.	Активированный уголь/Zn(CH ₃ COO) ₂	33,2
3.	Al ₂ O ₃ /Zn(CH ₃ COO) ₂	51,3
4.	Al ₂ O ₃ /Cd(CH ₃ COO) ₂	37,4
5.	Активированный уголь/Zn(C ₈ H ₁₇ COO) ₂	43,8
6.	Al ₂ O ₃ /Zn(C ₈ H ₁₇ COO) ₂	55,4

Среди использованных катализаторов для винилирования пеларгоновой кислоты наиболее активным является катализатор на основе цинковой соли пеларгоновой кислоты, в присутствии которого выход винилового эфира пеларгоновой кислоты составляет 55,4%. В случае применения ацетатов цинка и кадмия выход продукта составляет соответственно 51,3 и 37,4%.

Механизм образования винилового эфира энантовой кислоты в присутствии катализатора на основе цинковой соли энантовой кислоты следующий: сначала ацетилен адсорбируется на ионы цинка (активные центры катализатора) с образованием π-комплекса, далее происходит внутрикомплексная атака активированной молекулы ацетилена с молекулой энантовой кислоты, которой далее с разложением образуя его виниловый эфир и свободный катализатор:



Для определения влияние природы карбоновых кислот на их винилирование изучена реакция ацетиленом энантовой кислоты с участием катализаторов: ацетат цинка нанесенный на активированный уголь; ацетат цинка и кадмия а также цинковый соль энантовой кислоты, нанесенный на оксида алюминия. При этом получены следующие результаты (табл.2).

Таблица 2

Влияние природы катализатора на реакцию винилирования энантовой кислоты (мольное соотношение энантовой кислоты:С₂Н₂ = 1:5, температура 300 °С)

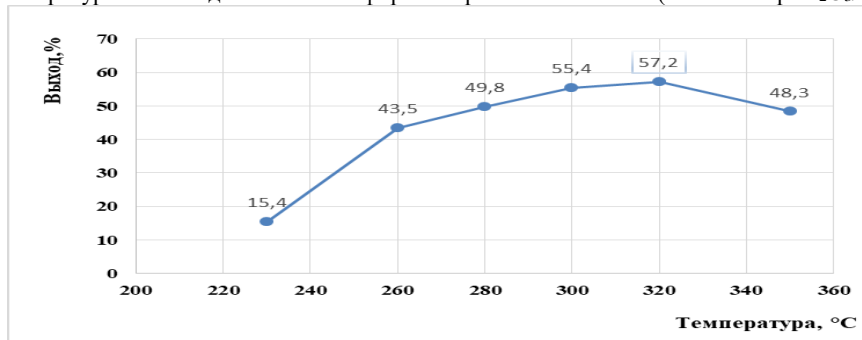
№	Катализатор	Выход винилового эфира энантовой кислоты (%)
1.	Al ₂ O ₃	5,0
2.	Активированный уголь/Zn(CH ₃ COO) ₂	43,4
3.	Al ₂ O ₃ /Zn(CH ₃ COO) ₂	61,8
4.	Al ₂ O ₃ /Cd(CH ₃ COO) ₂	52,7
5.	Активированный уголь/ Zn(C ₆ H ₁₃ COO) ₂	54,2
6.	Al ₂ O ₃ /Zn(C ₆ H ₁₃ COO) ₂	63,4

Полученные результаты показали, что при винилировании энантовой кислоты в присутствии катализатора оксида алюминия с незначительным выходом образуется виниловый эфир энантовой кислоты. При проведении процесса в присутствии катализатора ацетата цинка, нанесенного на активированный уголь, виниловый эфир энантовой кислоты образуется с выходом 43,4%. С участием катализаторов ацетаты цинка и кадмия выход продукта увеличивается и соответственно составляют 61,8 и 52,7%. Это объясняется тем, что ионы цинка активнее, чем ионы кадмия и при осуществление процесса ацетилен активнее взаимодействует с цинком, чем с кадмием. Также наблюдается, что в качестве носителя катализаторов оксид алюминия более активнее, чем активированный уголь. Например, при использовании $Zn(C_6H_{13}COO)_2$ нанесенной на активированного угля и Al_2O_3 выход винилового эфира составляет 54,2 и 63,4% соответственно. Это объясняется тем, что оксид алюминия является не только носителем, а также выполняет функцию активатора катализатора.

Известно, что гетерогенно-каталитические реакции осуществляются при высоких температурах и это существенно влияет на выходы образующихся продуктов. Исходя из этого также исследовано влияние температуры на выход винилового эфира пеларгоновой, энантовой и валериановой кислот в присутствии наиболее активного катализатора на основе цинковой соли вышеуказанных кислот. (таблицы 3-5).

Таблица 3

Влияние температуры на выход винилового эфира пеларгоновой кислоты (катализатор $Al_2O_3/Zn(C_8H_{17}COO)_2$)



Из данных (табл. 3) следует, что при 230 °C выход винилового эфира составляет 15,6 %. С увеличением температуры до 320 °C выход последнего увеличивается и доходит до 57,2%. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению его выхода.

Таким образом, для получения винилового эфира пеларгоновой кислоты реакцией ацетилена с этой кислотой оптимальными условиями являются: катализатор $Al_2O_3/Zn(C_8H_{17}COO)_2$, температура 320 °C.

Таблица 4

Влияние температуры на выход винилового эфира энантовой кислоты. (катализатор $Al_2O_3/Zn(C_6H_{13}COO)_2$)

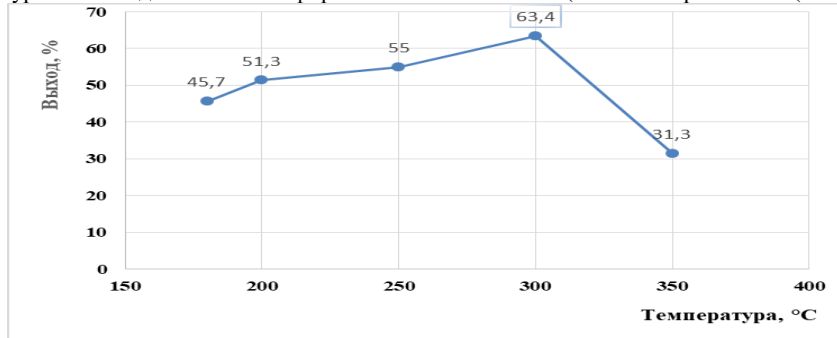
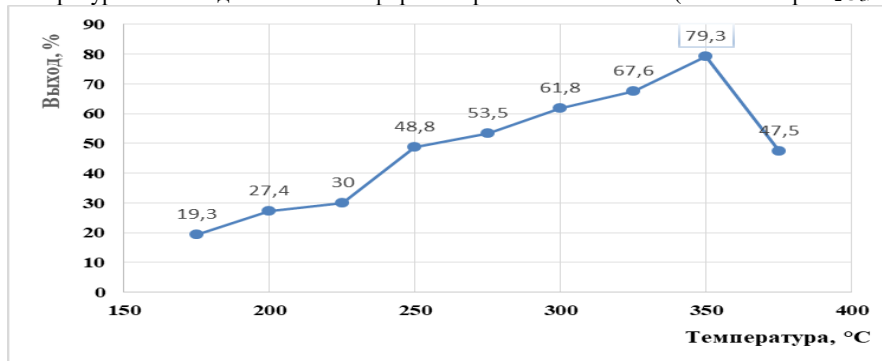


Таблица 5

Влияние температуры на выход винилового эфира валериановой кислоты (катализатор $Al_2O_3/Zn(C_4H_9COO)_2$)



Сопоставление полученных результатов при винилировании пеларгоновой, энантовой и валериановой кислоты показало, что выход винилового эфира валериановой кислоты преобладает над выходом винилового эфира пеларгоновой и энантовой кислоты. Это объясняется тем, что при процессе образования винилового эфира основной

стадией является адсорбция ацетилена на поверхности катализатора и этот процесс благоприятно происходит в присутствии валериановой кислоты.

Таким образом, на основе проведенных исследований винилирования карбоновых кислот установлено, что валериановая кислота является более активной, чем пеларгоновая и энантовая кислота. Выходы их виниловых эфиров составляет 57,2, 63,4 и 79,3%, соответственно. Также выявлено, что цинковая соль каждой карбоновой кислоты является активным катализатором для винилирования именно данной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиядуллаев О.Э., Нурманов С.Э., Абдурахманова С.С. "Ацетилен спиртлари: олиниси, хоссалари, қўлланиши". Монография. Тошкент-2017, 3-5 б.
2. Трофимов Б.А.-В кн.:Тезисы и доклады VII Всесоюзный конференции по химии ацетилена. Ереван: Изд. АН Армен. ССР, 1984, с. 28.
3. Шостаковский М.Ф. Химия ацетиленовых соединений. Москва, Наука, 1988. 328 с.
4. Юсупова Л.А., Нурмонов С.Э., Эргашев Ё.Т. « Синтез виниловых эфиров на основе метилэтилкетона и циклагексанонона». UNIVERSUM: Химия и биология. 2020 г. Ноябрь. №11.
5. Нурманов С.Э., Геворгян А.М., Матмуратов Ш.А., "Синтез винилфенилового эфира и применение его в качестве аналитического реагента". Журнал прикладной химии, Ленинград, 2002,Т.75, вып.3. с. 441-493.
6. С.Х.Муратова,С.Э.Нурманов, У.Умаралиев, В.Г.Калядин "Каталитическое винилирование уксусной кислоты ацетиленом". ГулДУ ахборотномаси. 2003 й.№4 98-100 б.
7. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Phayzullaeva M.Ph., Abdullaev J.U., Soliev M.I. "Syntesis of vinyl esters of some Carbonic Acids". Austrian journal Texnical and Natural Science 2017 y. №1-2 129-132 p.
8. А.Б.Парманов, С.Э.Нурманов, М.И.Мавлоний «Синтез винилового эфира миндальной кислоты». Узбекский химический журнал, 2018 г. №4 с.42-47.
9. Бродская Е.С. «Нефтяные и синтетические нефтяные кислоты, их свойства и применение». Журнал орг. хим. – 1999. –Т.35, Вып.2. – С.221-226.
10. Наметкин Н.С., Егорова Г.М., Хамаева В.Х. «Нафтенновые кислоты и продукты их химической переработки». Химия. – 1982. – С.182-186.