

Makhmudova F.A.

RESEARCH THE SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF THE HEXENES

Makhmudova Feruza Axmadjanovna, Uzbekistan, Senior
researcher of Tashkent chemical - technological institute

Abstract

The etherification reaction of hexene isomers internal double bond with monochloroacetic acid in the presence of a catalyst occurs at a temperature of 40-60 ° C to form isohexylmonochloroacetates. The structures of the synthesized products were confirmed by IR-spectral method.

Keywords: synthesis, etherification, olefins, isomers, monochloroacetic acid.

Введение

Для получения реагентов для органической и нефтехимической промышленности актуально использование доступного и недорогого сырьевого ресурса, в частности жидких олефинов. Расширение сферы использования жидких олефинов включает как поиск новых областей применения, так и вовлечение олефинов в существующие технологические процессы с целью получения целевых продуктов [1]. Жидкие олефины используются в нефтехимическом синтезе для алкилирования бензола с целью получения моющих веществ, в качестве сырья для оксосинтеза, пластификаторов, поверхностно-активных веществ, продукты окисления, применяемые для органического синтеза и других целей. В связи с этим жидкие олефины привлекают внимание многих исследователей [2]. Исследование научной и патентной литературы показало, что синтез галоидных алкилов на основе промышленных фракций C₆ являются малоизученными. В связи с этим нами для получения изогексилмонохлорацетатов в качестве исходных веществ использованы фракции C₆, произведенные на Шуртанском газохимическом комплексе в процессе дегидрирования этана.

Цель работы: исследование реакции этерификации гексеновых изомеров с монохлоруксусной кислотой в присутствии кислотного катализатора.

Материалы и методы исследования

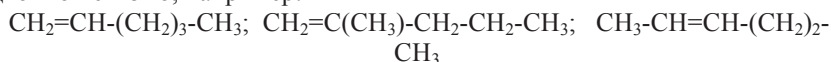
2-метил-1-пентен прозрачная жидкость, температура кипения 62,113 °С, плотность при 20 °С 0,67987 г/см³. 3-метил-1-пентен, температура кипения 54,178 °С, плотность при 20 °С 0,66745; 4-метил-1-пентен, температура кипения 53,865 °С, плотность при 20 °С 0,66637.

Синтез изогексилмонохлорацетатов. В круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженной мешалкой, термометром помещают 0,01 моль монохлоруксусной кислоты и 0,03 моль гексеновых изомеров. и добавили 15% от веса олефина концентрированной серной кислоты. Процесс проводился при постоянном перемешивании и нагревании реакционной смеси до температур 40-60 °С с конденсацией паров реагентов посредством обратного холодильника. После окончания реакции, отделяли катализатор обработкой 10%-ным раствором щелочи, и смесь подвергали перегонке в вакууме. Синтезированные сложные эфиры представляют собой бесцветные жидкости; хорошо растворяются в таких органических растворителях, как ацетон, толуол, изопропиловый спирт, диэтиловый эфир, четыреххлористый углерод.

ИК-спектры исходных и синтезированных продуктов снимали на ИК-Фурье спектрофотометре «СИСТЕМ-200» на пластинках KBr. ПМР-спектры записывались на приборах UNITY – 400 фирмы Varian.

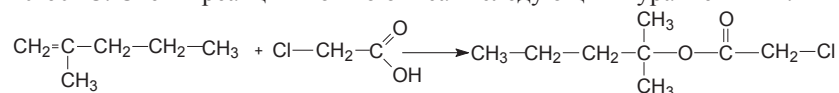
Результаты и обсуждение

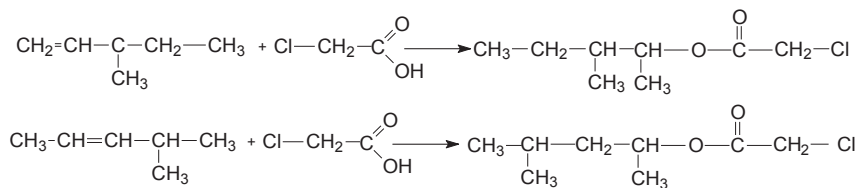
Газовым хроматографическим анализом установлено, что в составе фракции С₆ содержатся олефины линейного и разветвленного строения. Ректификацией найдено, что общее содержание олефинов С₆ линейного и разветвленного строения составляет: 23 % гексен-1; 3 % гексен-2; 22 % 2-метил-1-пентен-; 15 % 3-метил-1-пентен; 12 % 4-метил-1-пентен; 8 % 4-метил-2-пентен; 11 % 2-этил-2-бутен; 2 % 2-метил-2-пентен; 1 % 3-метил-2-пентен; 1 % 3,3-диметил-1-бутен; 1 % 2,3-диметил-2-бутен. Как видно, в фракции С₆ содержится три типа олефинов: линейные α-гексены, изомерные α-гексены и гексены с внутренней двойной связью, например:



Из выделенных изомеров для экспериментальных исследований нами выбрано 2-метил-1-пентен, 3-метил-1-пентен, 4-метил-1-пентен.

Изучена реакция этерификации указанных гексенов с монохлоруксусной кислотой в присутствии кислотного катализатора при 40-60 °С. Схемы реакции можно описать следующими уравнениями:





Изучено влияние природы олефинов, природы растворителя, соотношение исходных реагентов и концентрации катализатора на выход сложного эфира. Исследованием влияния концентрации катализатора на выход изогексилмонохлорацетатов показано, что оптимальной найдена 15% концентрация серной кислоты от веса олефина. Для проведения реакции в гомогенной среде реакция этерификации была проведена в присутствии растворителей. В качестве растворителя для реакции применялись бензол, диметилформамид и 1,4-диоксан (рис.1).

Как видно, с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя увеличивается скорость реакции и степень превращения сложного эфира.

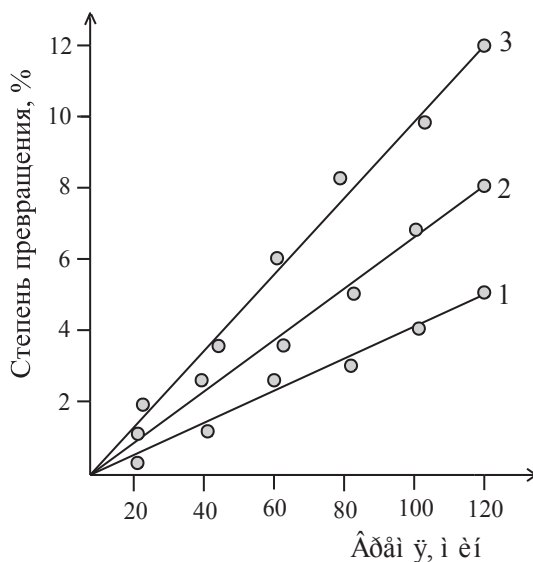


Рис.1 Влияние природы растворителя на выход сложного эфира при этерификации 2-метил-1-пентена с монохлоруксусной кислотой: 1-бензол; 2-1,4-диоксан; 3-диметилформамид; $t=60^\circ\text{C}$.

При исследовании влияния природы олефинов на выход сложного эфира в качестве исходных реагентов при проведении экспериментов были использованы 2-метил-1-пентен, 3-метил-1-пентен и 4-метил-1-пентен (рис.2).

Графические зависимости значений выхода от природы олефинов, приведенные на рисунке 2, показывают, что наибольший выход продукта наблюдается при этерификации 2-метил-1-пентена с монохлоруксусной кислотой (МХУК).

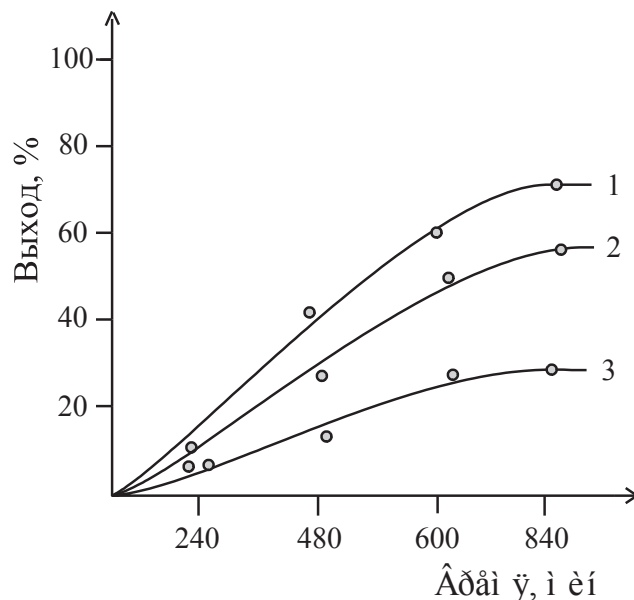


Рис.2 Влияние природы олефина на выход сложного эфира: 1) 2-метил-1-пентен; 2) 3-метил-1-пентен; 3) 4-метил-1-пентен, $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полученные данные исследования: влияние температуры и соотношения исходных реагентов на выход сложного эфира показывают, что увеличение температуры реакции и соотношения олефина приводит к увеличению выхода эфира, наибольший выход наблюдается при повышении температуры процесса до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соотношения олефина к МХУК=3:1.

Для установления структуры исходных веществ и полученных продуктов были использованы методы ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах синтезированных сложных эфиров - изогексилмонохлорацетатов

присутствуют полосы поглощения в областях: $\nu_{(C=O)}=1755-1765 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{(C-O-C)}=1230-1250 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{(C-N)}=550-560 \text{ см}^{-1}$.

Выводы

1. Изучено влияние природы олефинов, природы растворителя, соотношения исходных реагентов и концентрации катализатора на выход сложного эфира. Исследованием влияния концентрации катализатора на выход изогексилмонохлорацетатов показано, что оптимальной найдена 15% концентрация серной кислоты от веса олефина.

2. Показано, что увеличение температуры реакции и соотношения олефина приводит к увеличению выхода эфира, наибольший выход наблюдается при повышении температуры процесса до 60 °С и соотношения олефина к МХУК=3:1.

References:

- [1] Kharlampidi J.E., Chirkunov E.V., Plaksunov T.K., Efanova E.A. Laptev T.Y. Synthesis and using the products on base higher olefins. Products of the petrochemical synthesis. -2012. -P. 142-150.
- [2] Goncharov I.N., Zabbarov R.R. Study of the reactionary ability of the α -olefins of normal structure with ethanol. Bulletin of Kazan.tehnol. univ. -2012. -T.15. -№ 11. -P.13-14.