

# CHEMICAL SCIENCES

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

**Буриев Ф.Х.**

Чирчикский государственный педагогический институт, Узбекистан

### SYNTHESIS OF AROMATIC ACETYLENE ALCOHOLS BASED OF PHENILACETYLENA

**Buriyev F.**

Chirchik State Pedagogical Institute, Uzbekistan

#### АННОТАЦИЯ

Синтезированы ароматические ацетиленовые спирты (AAC) взаимодействием ацетиленового углеводорода- фенилацетиlena (ФА) с кротоновым альдегидом и кетонами (акетон, метилэтилкетон, метилизопропилкетон, пинокалин и ацетофенон) по методу Фаворского. Систематически научно обосновано влияние различных факторов- мольное соотношение исходных веществ, температуры, продолжительности реакции и природу растворителей на выход продукта. Определены виды промежуточных и дополнительных соединений и их образование. Найдено оптимальное условие синтеза с высоким выходом в процессе. Определена чистота, строение, элементный состав, кванто- химический и физические константы синтезированных соединений. Найдено оптимальное условие синтеза продукта с высоким выходом. Предложено механизм реакции основываясь на литературные источники.

#### ABSTRACT

Aromatic acetylene alcohols (AAA) synthesized by reacting acetylene with phenylacetylene (PhA)- croton aldehyde and ketones (acetone, methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone, acetophenone and pinokalin) by the method Favorsky. Scientifically proven influence of various factors-the molar ratio of the starting materials, temperature and the nature of the solvent on the yield of the product itself. The optimal conditions for the synthesis of a high yield in the process. Determined purity, structure, elemental composition, quantum chemical and physical constants of the synthesized compounds. The optimal conditions for the synthesis of a product with a high yield. The reaction mechanism based on literary sources.

**Ключевые слова:** ароматические ацетиленовые спирты, катализатор, кинетика, технологический процесс.

**Keywords:** aromatic acetylenic alcohols, catalyst, kinetics, technological process.

Высокая реакционная способность  $C\equiv C$  – и  $C-H$  – связей в алкинах делает их участниками разнообразных реакций, составляющих одним из основных разделов органической синтетической и промышленной химии, которая называется “химия ацетиlena” [1]. Содержание в молекуле AAC тройной связи и гидроксильной группы, расширяет области их применения. Они синтезируются в основном, на основе ацетиленовых углеводородов [2]. Из них широко распространены методы является реакции Фаворского [3], Гриньяра-Иоцича [4] и диазотирования [5]. Ацетиленовые углеводороды и их различные производные в силу их высокой реакционной способности и доступности широко применяются в органическом синтезе [6]. AAC используются в сельском хозяйстве в качестве биологически активных веществ, медицине- успокаивающих и более утоляющих препаратов, органическом синтезе в виде исходных соединений, электротехнике как высококачественные растворители, мономеры при получения полимеров, в активные биоингибиторы химической и биохимической коррозии металлических конструкций и т.д. [7, 8].

**Экспериментальная часть.** ПМР спектры синтезированных соединений сняты на спектрофотометрах Jeol FX-90 Q (90 МГц) и ИК спектры зарегистрированы в тонком слое на спектрофотометре Bruker JFS-25. Спектры ЯМР  $^1H$  записаны при комнатной температуре на приборе Bruker DPX-400 с рабочей частотой 400.13 МГц, растворитель –  $CDCl_3$ , внутренний стандарт – ГМДС. Анализ реакционных смесей осуществляли методом ГЖХ на приборе ЛХМ-80, детектор по теплопроводности, газ-носитель – гелий, колонка 3000Ч3 мм, жидккая фаза полиэтиленгликоль 2000, 1% на NaCl.

**Методика синтеза фенилацетиlena.** В трехгорлую колбу объемом 1000 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали 250 мл хлороформа и 230 мл стирола. Охлаждали и перемешивали, по каплям в течение 2 часов прибавляли 116 мл брома. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут при 35 °C и отгоняли хлороформ. После сушки остатка на воздухе получили 1-фенил-1,2-дибромэтан с выходом 514 г,  $T_{пл}=33$  °C.

В той же колбе нагревали с обратным холодильником 56 г КОН в 240 мл метилового спирта при перемешивании и прибавляли небольшими порциями 132 г 1-фенил-1,2-дигидрофурана в течение 2,5 часов. Смесь кипятили 30 минут при перемешивании, затем охлаждали и смешивали с 250 мл воды. Отделяли маслянистый слой, сушили над  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и перегоняли в вакууме в присутствии гидрохинона [9]. Выход фенилацетилен 68% (от теоретического),  $T_{\text{кип}}=141-143^{\circ}\text{C}$ ,  $d_D^{20}=0,9295\text{г}/\text{см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,5589$ .

**Методика синтеза ААС.** В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 56 г (1 моль) порошкообразного КОН и сразу же прибавляли 200 мл тетрагидрофурана (ТГФ), колбу охлаждали смесью льда и соли до температуры  $-5^{\circ}\text{C}$  и через капельную воронку в течение 1 часа прибавляли 10,2 г (0,1 моль) ФА и 0,1 моль кетона растворенного в 25 мл диэтилового эфира, после чего смесь оставляли на ночь. Реакционную смесь при охлаждении ледяной водой гидролизовали, эфирный слой и эфирные вытяжки сушили над погашем и подвергали перегонке в присутствии гидрохинона. Полученный спирт растворяется в бензоле, ацетоне, хлороформе и других органических растворителях, но плохо растворим в воде.

**Технология производства ААС.** (В качестве примера предложены технология производства диметилфенилацетиленилкарбинола). Технологический процесс производства диметилфенилацетиленилкарбинола разработан совместно с сотрудниками ОАО «Навоийазот».

В реактор 1 из бункера 2 загружается КОН, из емкости 3 ТГФ и образуется суспензия. В суспензию из емкости 4 подается фенилацетилен, а из 5 с помощью насоса ацетон. Реактор снаружи охлаждается жидким азотом, который подается из баллона. Процесс в этих условиях при температуре 0

$^{\circ}\text{C}$  проводится при продолжительности 6 часов. Образующийся катализат гидролизуется в емкости 6 и подается в сепаратор 7, в котором жидкий слой подается в отпарку 8, а остаток в другого емкость. Из отпарки органическая часть подается в ректификационную колонну 9. При этом последовательно выделяются непрореагировавшие ацетон и фенилацетилен, которые соответственно подается в емкости. При  $145-147^{\circ}\text{C}$  выделяется диметилфенилацетиленилкарбинол и собирается в емкость 10.

Изучение всех параметров технологии синтеза диметилфенил-ацетиленилкарбинола:

- технологический процесс проводится при атмосферном давлении;

- общая продолжительность процесса составляет 10 часов, из них 2 часа приготовление суспензии; взаимодействие реагентов между собой 6 часов, гидролиз промежуточных продуктов – 0,5 часов, сепарация 0,5 часов и фракционное разделение образующихся продуктов – 1 час;

- для начальных трёх этапов температура процесса  $0^{\circ}\text{C}$ , четвертого этапа –  $100^{\circ}\text{C}$  и для процесса ректификации  $180^{\circ}\text{C}$ ;

- процесс проводится периодически и непрерывно, и при этом подача фенилацетилена составляет 0,476 л/час, ацетона 0,315 л/час, ТГФ 0,375 л/час и КОН 0,113 кг/час;

- выход диметилфенилацетиленилкарбинола составляет 3,15 мол/л час и скорость реакции 0,39 мол/л. час. При этом энергия активации реакции равно 9,16 ккал/моль;

- при проведении процесса соблюдается требования техника безопасности и защиты окружающей среды;

- установлено, что диметилфенилацетиленилкарбинол кипит при  $145-147^{\circ}\text{C}$ , плотность 1,450  $\text{г}/\text{см}^3$ , показатель преломления 1,9320, его строения установлено по данном ИК- и ПМР- спектроскопии, состав- по данным элементного анализа, а чистота- методом ГЖХ.

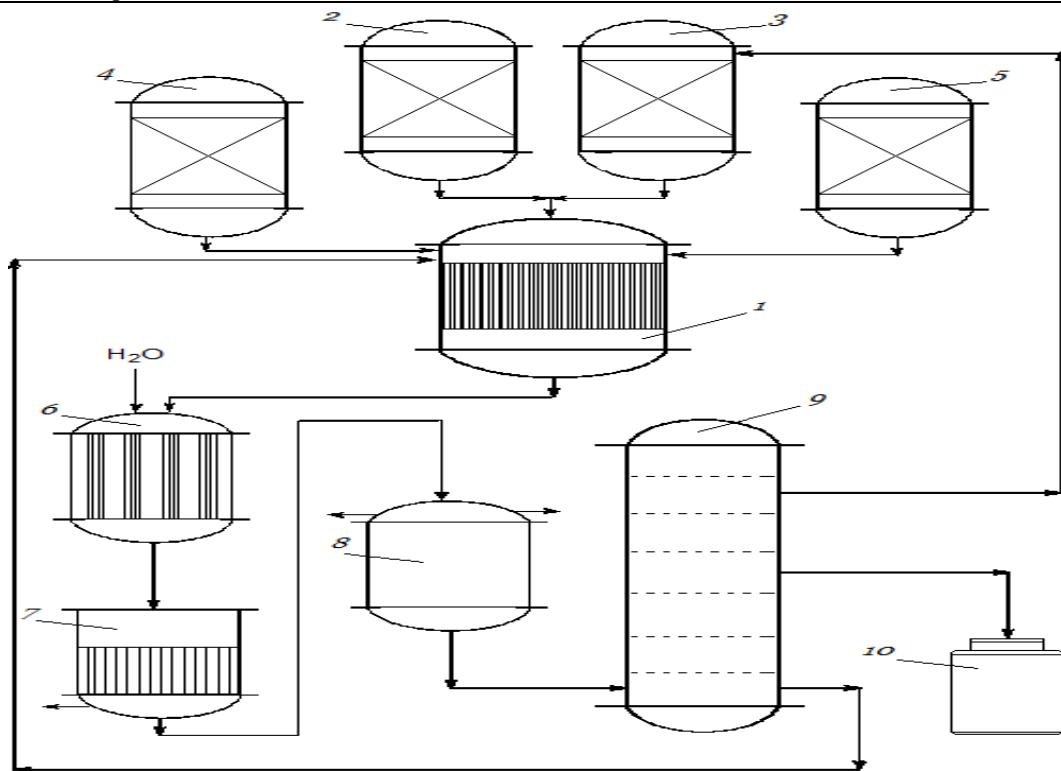
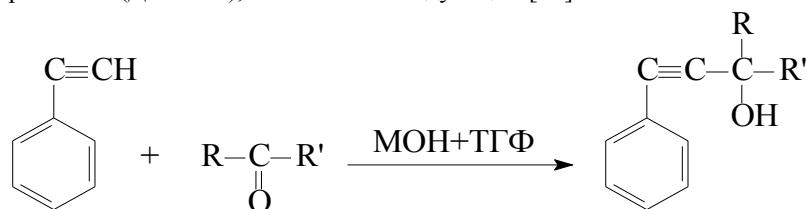


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения диметилфенилацетиленилкарбинола  
 1—реактор, 2 бункер для катализатора, 3—емкость для ТГФ, 4—емкость для ФА,  
 5—емкость для ацетона, 6—емкость для гидролиза, 7—сепаратор, 8—отпарк,  
 9—ректификационная колонка, 10—емкость для ААС.

**Результаты и их обсуждение.** Можно синтезировать ААС взаимодействием на ФА некоторых кетонов и альдегидов по методу Фаворского. В качестве карбонильных соединений использовали ацетон, метилэтилкетон, метилизопропилкетон, пинокалин, ацетофенон и кротоновый альдегид и при соответственно синтезировали ААС: диметилфенилацетиленилкарбинола (ДМФАК), метилэтил-

фенилацетиленилкарбинола (МЭФАК), метилизо-пропилфенилацетиленилкарбинола (МИПФАК), метил-третичныйбутилфенилацетиленилкарби-нола (МТБФАК), фенилфенил-ацетиленилкарби-нола (ФФАК) и пропенилфенилацетиленилкарби-нола (ПФАК).

Схему реакции синтеза ААС протекает в сле-  
дующем [10]:



где:  $\text{R} = -\text{CH}_3, \text{R}' = -\text{CH}_3; \text{R} = -\text{CH}_3, \text{R}' = -\text{C}_2\text{H}_5; \text{R} = -\text{CH}_3, \text{R}' = \text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7, \text{R} = -\text{CH}_3,$   
 $\text{R}' = -\text{C}(\text{CH}_3)_3; \text{R} = -\text{CH}_3, \text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_3, \text{R} = -\text{H}, \text{R}' = -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, \text{M} = \text{Li}, \text{Na} \text{ и } \text{K}.$

Для оптимизации процесса синтеза ААС си-  
стематически исследовали влияние различных фак-  
торов- температуры, продолжительности реакции,  
растворителя и природы катализаторов, мольных  
содержаний исходных реагентов на их выхода.

В качестве растворителей использовали про-  
тонные и аprotоновые растворители— метанол, эта-  
нол, диэтиловый эфир (ДЭЭ) и тетрагидрофуран,  
применили катализаторы высокой основности  
 $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ .

В табл.1. проведены результаты по влиянию  
природы катализатора и продолжительности реак-  
ции на выход ААС.

С увеличением продолжительности реакции от 4 до 8 часов увеличивается выход целевого про-  
дукта. Основной причиной этого является, то что при проведении реакции продолжительностью 4 – 6 часов исходные реагенты полностью не вступают в реакцию и остаются в смеси, а также они при вза-  
имодействии с катализатором образуют ацетилениды, уменьшает количество катализатора и соот-  
ветственно способствует падению активности по-  
следнего. Это отрицательно влияет на выход про-  
дукта.

Природа катализаторов также имеет важное  
значение, так как, чем активнее катализатор в про-

цессе промежуточно образующий алкоголят быстрее превращается в ААС. В результате увеличивается выход спирта.

С увеличением продолжительности реакции до 10 часов ААС частично полимеризуется, кроме

этого выделение воды из молекулы спирта приводит к образованию побочных продуктов и соответственно уменьшается выход продукта.

Таблица 1

Влияние катализаторов и продолжительности реакции на выход ААС  
(температура 0 °C, растворитель ТГФ)

Катализатор	Продолжительность реакции, час	Выход ААС, %					
		I	II	III	IV	V	VI
LiOH	4	24,1	21,5	18,4	17,6	34,7	37,8
	6	37,8	33,5	28,4	26,5	39,4	51,3
	8	42,6	36,0	34,0	29,6	46,4	58,7
	10	40,3	34,4	32,7	29,1	45,5	52,0
	12	21,4	19,6	17,3	15,6	26,4	29,5
NaOH	4	29,8	27,0	25,5	22,4	39,8	48,5
	6	46,8	43,0	39,0	36,5	49,7	57,2
	8	52,4	50,5	47,3	43,2	55,8	65,2
	10	51,1	49,3	45,8	41,3	54,2	62,0
	12	29,9	26,4	21,2	17,4	31,4	36,2
КОН	4	54,4	45,5	41,9	38,6	61,2	56,2
	6	73,3	67,6	55,3	51,3	78,4	62,2
	8	81,4	72,1	65,3	57,6	85,3	70,4
	10	80,0	71,3	64,0	55,7	83,8	67,5
	12	46,7	38,3	34,6	29,7	50,1	40,5

где: I- ДМФАК; II- МЭФАК; III- МИПФАК; IV- МТБФАК; V- ФФАК; VI- ПФАК.

При продолжительности реакции до 12 часов в системе ААС невступившие исходные реагенты действием растворителя и катализатора приводят к образованию промежуточных соединений вследствие чего, наблюдается резкое уменьшение выхода продукта. В том числе образуется в растворе процессе протонирование образованного электрофильного карбкатиона, в результате в системе дегидратируясь ААС превращается содержащие в молекуле двойную и тройную связь углеводорода или простым эфирам, реакции присоединение на  $-C=O$  связи кетонов, в системе образованное ААС взаимодействия с невступившим ФА образует эфиры,

содержащие винильную группу, за счет конденсации кетонов с щелочью приводит к резкому уменьшению выхода продукта.

При ходе каталитических реакций обязательно надо учитывать среду. Наблюдается, что растворителем служит катализатором во многих реакциях. Поэтому учитывая во время синтеза увеличение скорости реакции, выход продукта и правильность подбора растворителя дает возможность для целевого направления реакции. Исходя из этого исследовали влияние растворителя на выход ААС, проводили реакции в течение 8 часов, при температуре 0°C. Исходные реагенты получили в эквимолекулярном соотношении.

Таблица 2

Влияние природы катализатора и растворителя на выход ААС

Катализатор	Растворитель	Выход ААС, %					
		I	II	III	IV	V	VI
КОН	этанол	41,3	39,0	34,2	28,7	47,3	36,2
	метанол	54,0	48,4	38,9	33,0	62,0	46,0
	ДЭЭ	74,1	66,2	62,3	54,1	78,3	65,0
	ТГФ	81,4	72,1	65,3	57,6	85,3	70,4
NaOH	метанол	37,6	31,3	26,6	20,0	43,5	29,6
	ДЭЭ	48,6	45,0	41,1	37,4	52,4	42,2
	ТГФ	52,4	50,5	47,3	43,2	55,8	48,6

Из таблицы видно, что при применении в качестве растворителя ТГФ наблюдается выхода ААС. При применении ДЭЭ относительно высокие выход ААС по сравнению с этанолом и метанолом объясняется следующим образом: использованные катализаторы образуют суспензии с этанолом и метанолом и одновременно вступая в реакцию превращаются в алкоголяты, при этом уменьшается количество катализатора, его каталитический рол-

теряется, что соответственно затрудняет взаимодействие исходных реагентов между собой, в результате снижается эффективность выхода ААС.

ДЭЭ образует, с катализатором чистую суспензию не уменьшая, количества катализатора, намного увеличивает каталитическую активность, облегчает образование продукта и служит разделе-

нию образованных в смеси промежуточных, органических и неорганических веществ. Эти факторы положительно влияют на выход ААС.

Можно объяснить относительно высокий степени продукта среди растворителей, считающихся аprotонными ДЭЭ и ТГФ следующим образом:

- катализаторы в ТГФ быстро и легко переходят в растворенное состояние для образования активных центров исходных веществ и создается удобная гомогенно- каталитическая среда.

- ДЭЭ и ТГФ обладают основными свойствами, в них атом кислорода содержит необобщенную электронную пару [11]. Необобщенные электронные пары этого атома кислорода в растворах распределяются в плотности ДЭЭ, а в ТГФ отрицательный заряд по кольцу будет в делокализованном положении, что в свою очередь увеличивает основность и каталитическую активность щелочей, в результате приводит к повышению выхода продукта.

– в результате исследований выявлена влияние растворителей на скорость реакции, селективность процесса и фазового столкновения (стереоселективность). Определили повышение по следующему ряду этанол < метанол < ДЭЭ < ТГФ.

Влияние молекулярного количества исходных веществ и температуры на выход ААС приведено в таблице 3.

Из таблицы видно, что, когда отличается мольное количество друг от друга исходных веществ наблюдается увеличение выхода продукта. Например, при соотношении количества ФА относительно количества кетонов или альдегида от 3 до 5 увеличивается выход спиртов максимум 9 и 12,5%. В обратном случае при подаче большого количества ФА 5 и 3 раза определили выход ААС больше примерно на 17%.

Таблица 3  
Влияние мольного соотношения реагирующих компонентов и температуры на выход ААС (катализатор KOH, растворитель ТГФ, продолжительность реакции 8 час)

Температура, °C	ФА:RCOR <sup>1</sup>	Выход ААС, %					
		I	II	III	IV	V	VI
-20	1:5	42,3	38,3	34,1	31,0	47,6	35,9
	1:3	39,0	36,4	33,0	29,4	45,0	34,3
	1:1	38,4	35,0	32,0	28,7	43,5	33,6
	3:1	44,3	39,6	35,4	33,0	48,9	36,5
	5:1	46,8	42,0	38,4	36,7	50,3	37,0
0	1:5	82,3	73,8	67,4	58,4	86,2	72,3
	1:3	81,6	73,0	66,6	58,1	85,9	71,6
	1:1	81,4	72,1	65,3	57,6	85,3	70,4
	3:1	82,4	74,0	67,0	59,5	86,3	72,5
	5:1	91,3	86,0	78,5	74,3	94,3	76,0
20	1:5	37,4	33,0	30,2	25,5	43,3	32,7
	1:3	36,6	32,6	29,9	25,0	42,0	32,2
	1:1	35,9	31,1	29,7	23,3	40,1	30,4
	3:1	39,6	35,2	32,1	27,6	45,0	34,3
	5:1	42,0	39,6	35,3	32,4	49,9	38,0

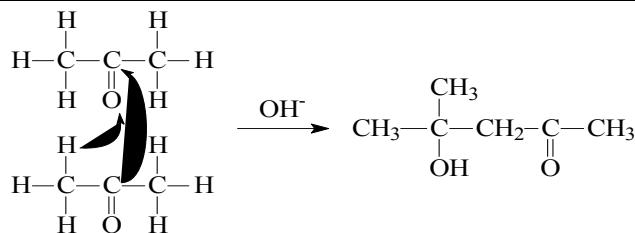
На основании результатов исследований, когда брали количество исходных веществ обратно по отношению эквимолекулярного увеличение выхода ААС можно объяснить следующим образом:

- в процессе когда больше брали ФА подвижный водород и его молекулы замещают атом металла щелочей, ускоряющий реакции присоединения, образуется в большом количестве ацетилениды металла;

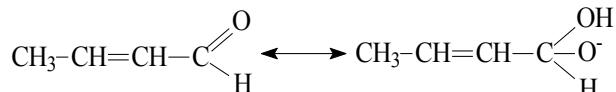
- содержащий сильный положительный заряд атом металла в молекуле ацетиленида атакует кислород карбонильной группы последующими, образует алкоголят содержащий ионную связь. Алкоголяты соединения легко гидролизующие превращаются в ААС в системе. Металлы, выделившиеся из молекулы алкоголятов, повторно образуют щелочи

и ацетилениды. Надо отдельно отметить, что при избытке ФА каталитическая активность щелочей относительно снижается;

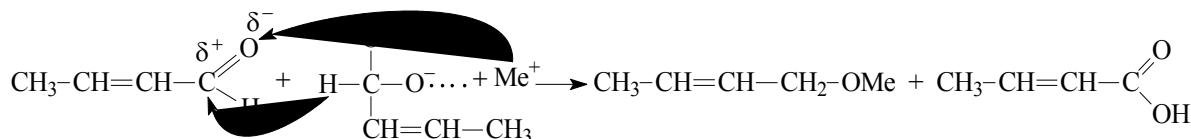
- при избытке кетонов относительно ФА не наблюдается резкой степени повышения выхода ААС, причиной является избыточное количество альдегида и кетонов необходимое для реакции количество ФА будет недостаточно, кроме этого они в щелочной среде частично полимеризуются и конденсируются. Кроме этого в процессе образованные ААС взаимодействуют с альдегидом и кетонами, в результате промежуточные продукты превращаются в дополнительные продукты альдольы. В качестве образца приводим пример образования 4-окси-4-метил-2-пентанон соединением двух молекул ацетона.



– избыточное количество кротонового альдегида при отсутствии  $\delta$ - водородного атома в молекуле под действием щелочей не подвергается процессу конденсации, но в щелочной среде реагирует



– анион реагирует второй молекулой альдегида и катиона металлов, его водород в состоянии гидрид водорода переходит на вторую молекулу



В заключении можно сказать, что исходных веществ не в эквимолярном соотношении ФА или альдегида и кетонов, при эквимолярном соотношении эффективность выхода продукта растет, но наряду с этим наблюдается в свою очередь увеличение количества промежуточных и дополнительных продуктов, вследствие чего создается основа к образованию отхода реакции. Исходных веществ выход ААС относительно меньше, чем в не равном молярном количестве исходных веществ, оптимальным условием выбрали для этого процесса первый случай. В этом случае, во-первых, было

по реакции Каннинцаро [12]. При этом в начальной стадии анион гидроксила щелочи присоединив молекулу кротонового альдегида, образует анион гидрат альдегида.

кротонового альдегида и при расщеплении водой образует спирт и соли кислоты;

меньшее количество образованных дополнительных и промежуточных соединений, во вторых остается возможность повторного использования непрореагировавших ФА, альдегида и кетонов.

В табл. 4. приведены некоторые кинетические параметры синтеза (I) и (II) при продолжительности реакции 4 – 8 часов и температуре  $-10 \div 20^{\circ}\text{C}$ , на основе которых составлены зависимости  $\lg W$  от  $1/T$  (Рис. 2.) и рассчитаны энергии активации образования I (9,16 ккал/моль) и II (10,06 ккал/моль).

Таблица 4  
Некоторые кинетические данные синтеза I и II (растворитель ДЭЭ, катализатор KOH)

Продолжительность	Выход продукта				Средняя скорость реакции (W)			
	I		II		I		II	
	%	моль/час	%	моль/час	%/час	моль/л.час	%/час	моль/л.час
Температура, $-10^{\circ}\text{C}$								
4	36,4	1,99	32,2	1,54	9,10	0,49	8,05	0,38
6	51,3	2,38	53,7	2,53	8,55	0,40	8,95	0,42
8	66,6	3,17	57,6	2,69	8,32	0,39	7,20	0,33
Температура, $0^{\circ}\text{C}$								
4	46,4	2,26	39,4	1,80	11,6	0,56	9,85	0,45
6	69,5	3,17	65,1	2,89	11,5	0,31	10,8	0,48
8	74,1	3,15	66,2	2,91	9,26	0,39	8,27	0,36
Температура, $10^{\circ}\text{C}$								
4	39,8	2,05	28,5	1,44	9,95	0,51	7,12	0,36
6	58,5	2,74	43,5	2,16	9,75	0,36	7,25	0,35
8	71,5	3,22	47,9	2,32	8,94	0,40	5,98	0,29
Температура, $20^{\circ}\text{C}$								
4	22,3	1,36	16,1	0,82	5,58	0,34	4,02	0,20
6	37,6	1,86	24,8	1,27	6,26	0,31	3,10	0,21
8	60,1	2,86	27,2	1,36	7,51	0,35	3,40	0,17

Значение энергии активации синтеза (I) меньше, чем (II). Это показывает, что образование последнего из фенилацетиlena и метилэтилкетона

протекает труднее, чем (I) из соответствующих исходных соединений. Эти данные согласуются с экспериментальными.

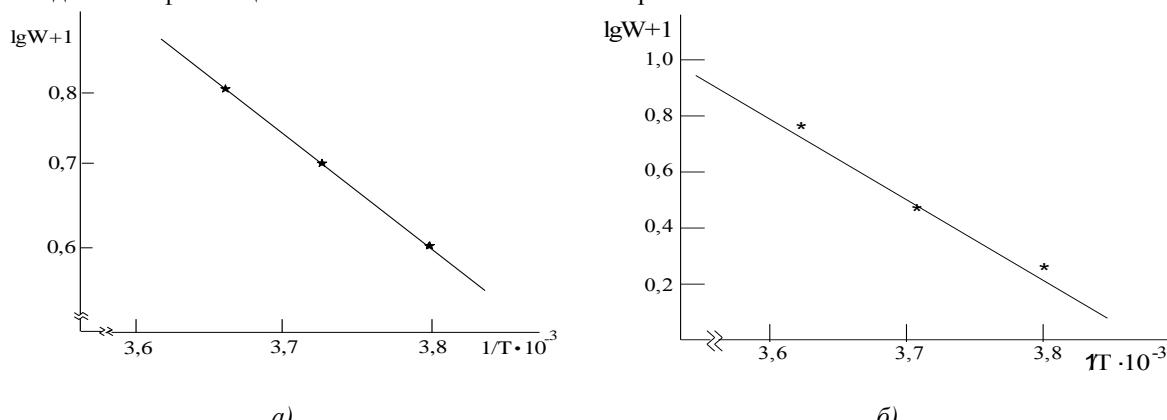


Рис 2. Зависимость  $\lg W$  от  $1/T$   
а) для синтеза (I), б) для синтеза (II)

Для изыскания возможных областей применения, синтезированных соединений изучена их микробиологическая активность против биокоррозии трубопроводов нефтяной промышленности в лабораторных условиях совместно с сотрудниками института микробиологии АН РУз.

Полученные фенилацетиленовые спирты и их виниловые эфиры обладают микробиологической активностью. Среди исследованных соединений фенилфенилацетиленилкарбинола, диметилфенилацетиленилкарбинола и метилэтилфенилацетиленилкарбинола обладают активными бактерицидными свойствами в отношении бактерий *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas turcosa*, *Ps aeroginoza*, *Arthrobacter chroococcum*, *Micrococcus album*, *Micrococcus sulfurous*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfovibrio* sp; *Acinetobacter* sp; *Rhodococcus erythropolis*, *Rhodococcus luteus*, *Rhodococcus terrae*, *Basillus* sp. выделенных из проб нефтепромысловых трубопроводов.

Применение препаратов в концентрациях 0,01 мг на 1 л электривной питательной среды, засеянной суспензий одного вида бактерий, показало, что они обладают фунгицидным действием биокоррозии

нефтепромысловых трубопроводов. Препараты могут служить основой для создания нового поколения ингибиторов микробных коррозий металлических конструкций, применяемых в нефтяной промышленности.

Известно, что химические свойства, а также реакционноспособность молекул во многом зависят от их электронной структуры и энергетических характеристик.

Предсказание конкретной координации донорных центров гетероциклических соединений является весьма трудной и актуальной задачей органической химии. С бурным развитием методов квантово-химических расчетов молекул появилась возможность планирования экспериментальных исследований и проведения направленного синтеза органических и др. соединений [10].

Исходя из этого были исследованы вышеуказанные параметры использованных исходных ААС.

В качестве примера приведены результаты изучения геометрии и электронного строения молекул диметилфенилацетиленилкарбинола полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ (Рис. 3–6).

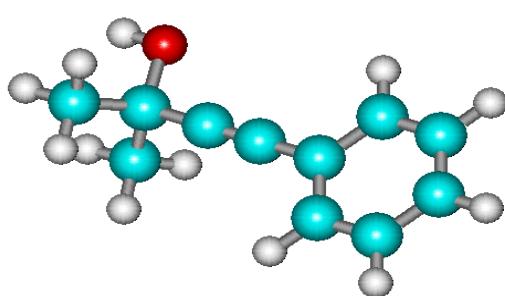


Рис. 3. 3D структура диметилфенилацетиленилкарбинол

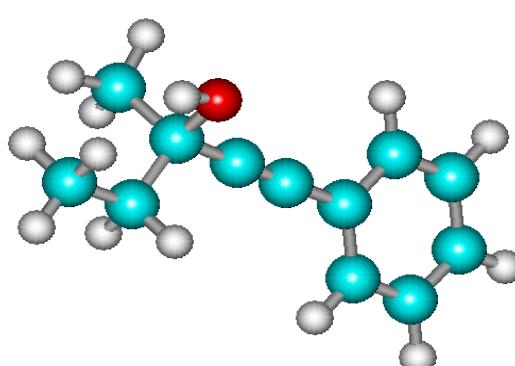


Рис. 4. 3D структура метилэтилфенилацетиленилкарбинола

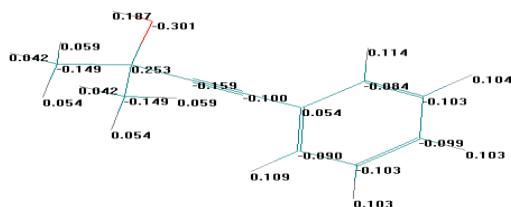


Рис. 5. Распределение зарядов на атомах молекулы диметилфенилацетиленилкарбинола

Проведены квантово-химические расчеты выбранных диметилфенил-ацетиленилкарбинола. При этом определены значения общей энергии (-41055,7 ккал/моль), энергии образования (-2549,6 ккал/моль), теплоты образования (14,96 ккал/моль), энергии электронов (-216463,0 ккал/моль), энергии ядер (175407,4 ккал/моль), дипольного момента (1,573 D) и заряда атома кислорода в изученных соединениях.

Эти данные могут быть использованы для характеристики молекул, а также определения их реакционной способности.

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.

**Заключение.** Систематически исследован синтез AAC по методам Фаворского. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения исходных реагентов, количества и природы растворителей и катализаторов. Определены оптимальные условия реакций.

На основе результатов проведенных экспериментов оптимальные условия синтеза AAC с высоким выходом при проведении процесса KOH в растворе ТГФ, при температуре 0 °C, в дополнении реакции 8 часов. Наблюдается максимум выхода AAC, что составляет I=81,4%; II=72,1%; III=65,3%; IV=57,6%; V=85,3% и VI=70,4%.

На основе изучении природы, свойств и строений исходных веществ при синтезе AAC доказана относительная эффективность, увеличиваются по следующему ряду: МТБФАК < МИПФАК < ПФАК < МЭФАК < ДМФАК < ФФАК.

Исследована микробиологическая синтезированных соединений и выявлено, что фенилфенилацетиленилкарбинола, диметилфенилацетиленилкарбинола и метилэтилфенилацетиленилкарбинола являются активными ингибиторами биокоррозии металлов и они рекомендованы для широкого исследования в промышленных условиях.

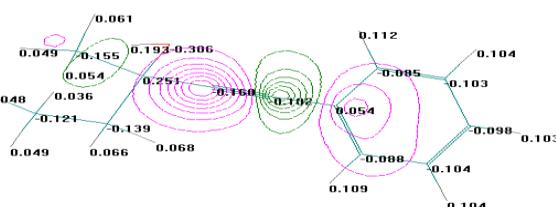


Рис. 6. Распределение электронной плотности в молекуле метилэтилфенилацетиленилкарбинола

Наработаны опытные партии диметилфенилацетиленилкарбинола и фенилфенилацетиленилкарбинола опытной установке ОАО «Навоизот».

Разработан технологический регламент производства фенилфенил-ацетиленилкарбинол и диметилфенилацетиленилкарбинола.

### Литература

1. Темкин О.Н. Химия ацетилена “Ацетиленовое дерево” в органической химии XXI века. // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т.7. №6. С. 32-41.
2. Темкин О.Н. Химия ацетилена. // Соросовский образовательный журнал. 1998. №6. С. 32-41.
3. Трофимов Б.А., Гусарова Н.К. Ацетилен: Новые возможности классических реакций // Успехи химии, 2007, №6, С. 551-586.
4. Щелкунов С.А., Сиволобова А.О., Матаева С.О., Мингбаев Д.Б., Мулдахмедов З.М. Взаимодействия реактивов Гриньяра с 2-метил-4-хлорбут-3-ин-2-олом в средах, заменяющих диэтиловый эфир. // Журнал органической химии. 2001. Т.37. Вып.1. С. 17-20.
5. Белов Б.И., Козлов В.В. Условия диазотирования и свойства диазосоединений. // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 2. С. 121-153.
6. Мавланий М.Э., Нурманов С.Э., Зиядullaev О.Э. Синтез 1фенил-3,4-диметилпентин-1-ола-3 и его винилового эфира// Узбекский журнал нефти и газа. 2013. №2. С. 73-78.
7. Ziyadullaev O.E. Synthesis and technological of aromatic acetylenic alcohols, their vinyl ethers on the base of phenylacetylene: des. cand. chem. sc. Tashkent. 2011. pp. 213.
8. Diederich E.F., Stang P.J., Tykwinski R.R. Acetylene Chemistry. Chemistry, Biology, and Material Science. Weinheim. 2005, no. 5, pp. 156-162.
9. B.A. Trofimov. In The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Wiley-Interscience, New York. 1992. No. 2, pp. 131-139.
10. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров: – М.: Наука: Наука/Интерпериодика, 2002. 696 с.
11. Примухамедов И.М. Органическая химия. - Ташкент. Медицина. 1990. 561 с.
12. Искандаров С.А., Садиков Б.Д. Основа теории органической химии. -Ташкент. Мехнат. 1987. 436 с.