

Министерство высшего и среднего специального образования БССР
ВИТЕБСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ЛЁГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
(ВТИЛП)

УДК 547.51:543.42:543.54:
661.183.123:628.34:
668.395:685.31

№ гос. регистрации 76033399

УТВЕРЖДАЮ

Инв.№:

0286.0 070166



проректор по научной работе,
к.т.н., доцент

В.Е. Горбачик В.Е. Горбачик

ОТЧЁТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ АМАЛЬГАМНЫМ МЕТОДОМ И ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ
ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ЛЁГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(Заключительный)

ГБ-33

ЧАСТЬ I

Зав. научно-исследовательским
сектором

И.Е. Правдивый

Зав. кафедрой химии ВТИЛП
и руководитель работы,
к.х.н., доцент

Г.Н. Солтовец

Витебск 1985

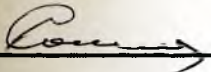
Библиотека ВГТУ



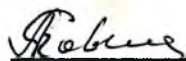
Список исполнителей

Исполнители:

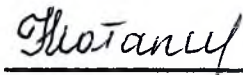
Руководитель группы

26 декабря 1985г. Г.Н. Солтовец
(введение, общие вопросы, реферат,
разд. I; I.1 - I.10; 2.3.1; 2.3.2)

к.х.н., доцент

26 декабря 1985г. А.В. Ковалёва
(разд. I.1.-I.9; 2.3.1)

к.т.н., доцент

26 декабря 1985г. К.Ф. Потапова
(разд. 2; 2.1.-2.3)

к.х.н., доцент

26 декабря 1985г. А.П. Платонов
(разд. 4; 4.1.-4.7)

ст. преподаватель

26 декабря 1985г. И.А. Шаметько
(разд. 3; 3.1.-3.3)

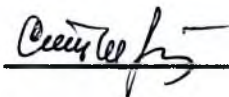
ст. преподаватель

26 декабря 1985г. О.Г. Савицкая
(разд. 2.3.3)

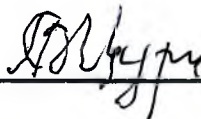
асс.

26 декабря 1985г. Г.Г. Лучникова
(разд. I.3; I.4; I.8)

асс.

26 декабря 1985г. Т.Н. Ситкевич
(разд. 3; 3.1-3.3)

асс.

26 декабря 1985г. П.В. Цуранова
(разд. 2.3.1)

РЕФЕРАТ

Синтез органических соединений амальгамным методом и изучение возможности использования синтезированных веществ в лёгкой промышленности.

195 с., ил. 37, табл. - 51, лит. источники 105

Перечень ключевых слов: синтез, амальгамы щелочных металлов, фульвены, фурфурол, УФ-спектрофотометрия, ГЖ-хроматография, полярная графия, адсорбция, кинетика, клей для обувной промышленности, модификация, качественные показатели, красители, тафтинговые ковры.

Цель работы заключается в разработке методов синтеза с помощью амальгам щелочных металлов некоторых циклических органических соединений фуранового и циклопентадиенового ряда, получение которых другими методами невозможно или представляет большие трудности в связи с многоступенчатостью синтезов, а также в изыскании путей использования циклических органических соединений в лёгкой промышленности.

На амальгамах щелочных металлов осуществлены реакции восстановления, восстановительной димеризации и перекрёстной содимеризации 6,6-дизамещённых алкил- и циклоалкилфульвенов, и карбонилсодержащих соединений фуранового ряда. Выполнены кинетические исследования процесса восстановления 6,6-дизамещённых фульвенов. Снятием электрокапиллярных кривых на ртути изучены адсорбционные характеристики исходных соединений и продуктов их восстановления. Проведены полярнографические исследования некоторых 6,6-дизамещённых фульвенов. Подобраны условия ГЖ-хроматографирования и выделения в чистом виде исходных фульвенов и продуктов их восстановления и гидродимеризации. Разработана методика УФ-спектрофотометрического качественного и количественного анализа продуктов синтезов. Предложен вероятный механизм амальгамного восстановления фульвенов.

Осуществлена модификация найритовых и полиуретановых клеев, применяемых в обувной промышленности, активными добавками соединений циклопентадиенового и фуранового ряда. Разработаны новые рецептуры клеев с улучшенными свойствами и технологические режимы их применения в производстве.

Выполнены исследования по разработке новых рецептур печатных красок для тафтинговых ковров с использованием активных красителей.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Перечень условных обозначений и терминов	7
Введение	8
I. Изучение закономерностей восстановительных превращений на амальгамах щелочных металлов 6,6- дизамещённых фульвенов	12
I.1. Литературный обзор	12
I.1.1. Особенности амальгамного метода восстановления	12
I.1.2. Восстановление фульвенов различными методами	16
I.2. Синтез 6,6 - дизамещённых фульвенов и их восстановление амальгамами щелочных металлов	19
I.3. УФ - спектрофотометрическое исследование фульвенов и продуктов их восстановления	27
I.4. Газожидкостная хроматография фульвенов и продуктов их восстановления	35
I.5. Изучение адсорбции на ртути фульвенов и продуктов их восстановления	41
I.6. Полярографическое изучение фульвенов	48
I.7. Механизм восстановления фульвенов амальгамами щелочных металлов	54
I.8. Влияние природы щелочного металла амальгамы на восстановление фульвенов	57
I.9. Кинетические исследования процесса восстановления 6,6 - дизамещённых фульвенов амальгамами щелочных металлов	60
I.10. Изучение реакции содимеризации 6,6 - диметилфульвена с фурфуролом и ацетоном	65
2. Использование синтезированных веществ в лёгкой промышленности	75
2.1. Литературный обзор	75
2.2. Постановка задачи исследования	85
2.3. Экспериментальная часть	85

2.3.1. Модифицирование полихлорпреновых и полиуретановых клеев, применяемых в обувной промышленности	85
2.3.2. Разработка оптимальных режимов сушки клеевой пленки найритового клея, совмещенной с основной сушкой обуви	92
2.3.3. Исследование процесса галогенирования поверхности низа обуви с целью улучшения свойств клеевого метода крепления	97
3. Исследование механизма технологии печати полиамидных тафтинговых ковров активными красителями	I31
3.1. Литературный обзор	I31
3.1.1. Активные красители триазинового ряда	I32
3.1.2. Активные красители винилсульфонового ряда	I34
3.1.3. Теоретические основы процессов печатания активными красителями	I35
3.1.4. Влияние природы загустителя	I36
3.1.5. Особенности печати тафтинговых ковров	I36
3.2. Методическая часть	I37
3.2.1. Свойства активных красителей	I37
3.2.2. Свойство полиамидного волокна	I37
3.2.3. Методика приготовления загустителей печатных красок	I38
3.2.4. Методика приготовления печатных красок	I38
3.2.5. Совместимость активных красителей в смесях ..	I39
3.3. Экспериментальная часть	I40
3.3.1. Технология печати тафтинговых ковров активными красителями из однокомпонентных и многокомпонентных составов	I40
3.3.2. Технология обработки напечатанных образцов после печати	I42
3.3.3. Колорирование печатных красок смесями активных красителей, сходных и различных по химическому строению	I42
3.3.4. Исследование составов смешанных печатных	

	стр.
красок для получения различных тонов.....	I45
3.3.5. Составление упрощённых триад активных красителей	I47
3.3.6. Купюрование смешанных печатных красок	I48
3.3.7. Испытание устойчивости окрасок активных красителей к физико-химическим воздействиям	I49
4. Исследование процесса печати активными красителями дихлортриазинового ряда ...	I50
4.1. Методы определения качества красителями ..	I51
4.2. Виды полимеров и полимерообразующих веществ, применяемых в красильно-отделочном производстве, и предъявляемые к ним требования	I52
4.3. Очистка промышленных вод красильно-отделочного производства	I53
4.4. Определение концентрации красителя	I54
4.5. Применение водорастворимого полиэлектrolита для очистки промышленных вод красильно-отделочного производства	I57
4.6. Набухание ионитов в растворах полиэлектrolитов	I59
4.7. Выводы по разделу	I62
Заключение	I64
Список используемых источников	I70
Приложение I. Отчёт о патентных исследованиях	I77
Приложение 2. Перечень публикаций по теме	I86
Приложение 3. Методы синтеза фульвенов	I88
Приложение 4. Методы восстановления фульвенов	I91

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие химической и нефтеперерабатывающей промышленности, предусмотренное решениями XXVI съезда КПСС, вызывает необходимость изыскания новых методов получения целевых продуктов. В то же время непрерывный рост производства требует расширения сырьевой базы. В этом отношении огромное значение имеет рациональное использование сырья и комплексная его переработка. Большим дополнительным резервом является использование отходов и побочных продуктов производства.

Настоящая работа является одним из разделов важнейшей республиканской комплексной программы АН БССР в области естественных наук: "Исследование химических превращений циклических органических соединений и синтез на их основе ценных продуктов" (Оргсинтез-2).

Цель настоящей работы заключается: в разработке методов синтеза с использованием амальгам щелочных металлов ценных циклических органических соединений на основе циклопентадиена, дихлопентадиена, фурфурола и их производных; в получении веществ, обладающих свойствами мономеров, отвердителей эпоксидных и полиэфирных смол, антиокислителей и стабилизаторов масел и топлив, обладающих физиологической активностью; в изыскании путей использования синтезированных соединений.

В качестве исходного материала для получения производных циклопентадиена могут быть использованы 6,6-дизамещённые фульвены. В свою очередь фульвены получают конденсацией альдегидов и кетонов алифатического и ароматического ряда с циклопентадиеном, который в качестве побочного продукта получается в больших количествах в лесотехнической, нефтехимической и коксохимической промышленности /1/. Одним из источников получения циклопентадиена является пиролиз нефтяного сырья, где из 1 млн. тонн газообразных углеводородов получается в качестве побочного продукта 3-4 тыс. тонн циклопентадиена, а из 1 млн. тонн низкооктановых бензинов до 9-10 тыс. тонн этого соединения /2/.

Известно, что производные циклопентадиена находят применение в качестве пластификаторов, отвердителей /3/, инсектицидов /4/, добавок к топливам и высокотемпературным маслам /5/. Полимеры на основе циклопентадиена обладают фотопроводимостью /6/ и в присутствии доноров протонов проводят электрический ток /7/.

Производные циклопентадиена могут быть использованы в производстве терморезистивных пластмасс для отверждения содержащих ненасыщенные связи полимеров полидиеновым присоединением. Такие пластмассы не имеют внутренних напряжений, обладают высокими диэлектрическими свойствами и физико-механическими показателями /8/.

Выбор в качестве объекта исследований в настоящей работе соединений фуранового ряда объясняется тем, что химия фурановых и гидрофурановых соединений является интенсивно развивающейся областью органической химии. Это вызвано своеобразием свойств фурановых соединений, их высокой разносторонней химической и физиологической активностью. В связи с существенным сокращением мировых запасов нефти и газа особую значимость приобретает использование в химической промышленности другого доступного сырья, в частности растительных отходов сельского хозяйства, пищевой, деревообрабатывающей промышленности, а также отходов других производств. На переработке пентозансодержащих растительных отходов основано производство фурфурола, из которого получают большинство фурановых и гидрофурановых соединений. Производство фурфурола постоянно расширяется, а за последнее десятилетие возросло почти в пять раз. В последующие годы предусмотрен дальнейший рост выпуска фурфурола и его производных. Это обуславливает целесообразность развития исследований в области теории и практики использования новых процессов в химии фурановых соединений и их производных. На основе фурфурола в последние годы в нашей стране получено большое число соединений, используемых при производстве новых видов полимерных материалов, растворителей, в лакокрасочной промышленности, в строительстве, медицине и сельском хозяйстве.

В настоящей работе для синтеза органических соединений были использованы амальгамы щелочных металлов. Производство хлора электролизом поваренной соли в ваннах с ртутными катодами приводит к образованию больших количеств амальгамы натрия в качестве промежуточного продукта. Основная часть её используется для производства каустической соды /9/. Потребность в производстве хлора растёт быстрее, чем спрос на щёлочь, поэтому возникает необходимость использования амальгам для получения более ценных, чем щёлочь веществ. Использование амальгам для синтеза органических соединений способствует решению проблемы "щелочного балласта", с другой стороны, защите окружающей среды, т.к. водород, образующийся при разложении амальгам водными растворами и содержащий пары ртути, не вы-

брасывается в атмосферу, а поглощается восстанавливаемыми соединениями.

Амальгамы щелочных металлов обладают высокой восстановительной способностью и могут быть использованы для получения многих органических и неорганических соединений /10/. Амальгамное восстановление, являясь разновидностью электрохимического метода, обладает значительными преимуществами перед чисто химическими методами восстановления. Этот метод позволяет осуществить процесс с высокой селективностью, обеспечивает высокий выход и чистоту конечных продуктов, легкость регулирования и возможность широкой автоматизации процесса. Процесс на амальгамах ведётся при постоянном потенциале, равном потенциалу разложения амальгамы и определяется природой щелочного металла; не требует подвода электроэнергии извне. На амальгамах возможно проведение реакций в неводных средах, что часто весьма затруднено для других электрохимических методов. С использованием амальгам могут быть осуществлены реакции восстановления, восстановительной димеризации и перекрёстной содимеризации (что часто не удаётся осуществить другими методами), реакции карбоксилирования, дегалогенирования, аминирования, катодного окисления.

Одновременно с вышеназванными в работе решалась задача по использованию синтезированных соединений.

Выполненные исследования имеют как теоретическое значение в области изучения строения и реакционной способности циклических органических соединений, так и прикладное, т.к. синтезируемые соединения являются мономерами, обладают физиологической активностью, могут быть использованы в качестве стабилизирующих добавок к маслам и топливам. Показана возможность использования соединений циклопентадиенового и фуранового ряда в качестве модифицирующих добавок, значительно улучшающих свойства клеев, применяемых в обувной промышленности. Данные исследования являются оригинальными. Новые рецептуры найритовых и полиуретановых клеев защищены авторскими свидетельствами, прошли производственные испытания на Витебской обувной фабрике "Красный Октябрь" и рекомендованы Минлегпромом БССР к широкому промышленному апробированию на обувных предприятиях отрасли.

Выполнены исследования по разработке новых рецептур печатных красок для ковровых изделий с использованием активных красителей отечественного производства.

Разработаны методики исследований: -определения концентрации активных красителей с помощью фото-

электроколориметра ФЭК-56М и спектрофотометра СФ-4А;
-исследования реологических свойств загусток печатных красок.

Изучена фиксация активных красителей винилсульфонового и триазинового ряда полиамидным волокном. Подобрана ковровая гамма расцветок путём аддитивного смешения цветов отечественных активных красителей сходных и различных по химическому строению. Разработаны временные технические условия по применению в фотомеханической ротационной печати активных красителей из многокомпонентных составов.

Результаты работы имеют практическое значение, так как реализация предлагаемого способа печати отечественными активными красителями позволяет снизить расход дефицитных импортных металлокомплексных красителей.

1. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА АМАЛЬГАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ 6,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ФУЛЬВЕНОВ

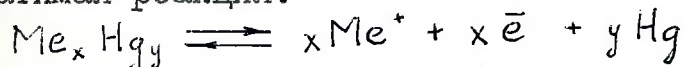
1.1. Литературный обзор

1.1.1. Особенности амальгамного метода восстановления и использование его для восстановления органических соединений

Амальгамы щелочных металлов представляют собой металлические системы, в которых одним из компонентов является ртуть, а другим — щелочной металл. Растворение щелочных металлов в ртути сопровождается выделением значительного количества тепла, что свидетельствует о взаимодействии между ними. При этом образуются соединения, состав которых большей частью не связан с валентностью элементов. Связь между щелочным металлом и ртутью в амальгаме носит металлический и частично ионный характер. В результате этого образуются сольваты, а не молекулярные соединения /11,12/.

Растворение щелочного металла в ртути существенным образом не изменяет его химические свойства. В связи с этим действие щелочного металла амальгамы аналогично действию свободного металла.

Благодаря лёгкости ионизации щелочного металла, в амальгаме протекает обратимая реакция:



которая служит источником электронов, необходимых для восстановительного процесса. На этом основано применение амальгам щелочных металлов в качестве восстановителей.

Мари впервые показал /10, с. 123/, что восстановление на амальгамах и электрохимическое восстановление на ртути приводит к образованию идентичных продуктов. На этом основании было высказано предположение об аналогии амальгамного и электрохимического восстановления. Бартон и Ингольд /13/ непосредственно связали процесс восстановления с переносом электронов щелочного металла амальгамы. Согласно их представлениям восстанавливаться могут только те молекулы, которые имеют электрофильный центр.

Особое значение в развитии взглядов на природу амальгамного восстановления имели работы Фрумкина /14/. Он предложил рассматривать реакцию разложения амальгамы как электрохимический процесс, скорость которого определяется скоростью разряда ионов водорода при потенциале разлагающейся амальгамы.