

КОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРЕФИРОВ С АЦЕТОКСИМОМ

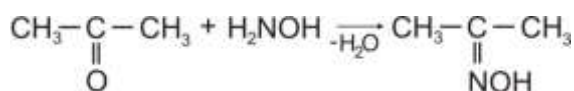
М.М.Гаджиев¹, Г.Р.Микаилова¹, М.Р.Мирзоева¹, И.К.Аллахвердиев²

¹Бакинский государственный университет,

²Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

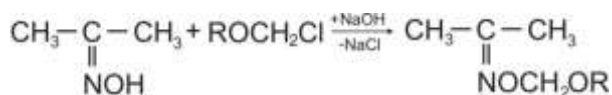
Синтезированы новые, неописанные в литературе азотсодержащие соединения на основе хлорэфиров и ацетоксима. Изучены их физико-химические характеристики, ИК- и ПМР-спектры. Эти соединения могут применяться в качестве присадок к маслам и топливам.

Из литературы известно [1], что этих соображений, нами были соединения, содержащие в своем составе третичный атом азота, применяют в качестве присадок к моторным маслам и топливам. Такие соединения обладают эффективными антиокислительными и антикоррозионными свойствами. Исходя из этих соображений, нами были синтезированы новые, неописанные в литературе соединения на основе ацетоксима и α - и γ -хлорэфиров. Ацетоксим синтезирован по следующей схеме реакции:



(A)

Полученный ацетоксим в дальнейшем был конденсирован с различными α - хлорэфирами:



(A)

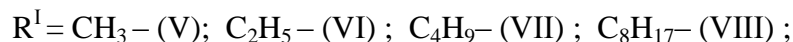
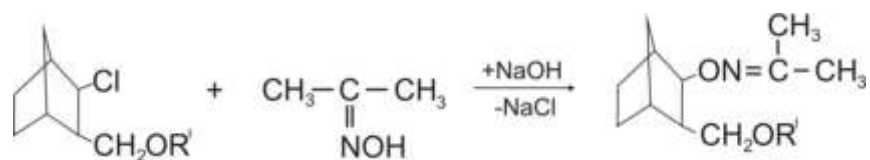
R = C₂H₅- (I); C₄H₉- (II); C₆H₁₁- (III); C₈H₁₇- (IV).

Далее нами была проведена конденсация (A) с γ -хлорэфирами норборнана. γ -хлорэфиры норборнана были получены взаимодействием различных α -хлорэфиров с норборненом в присутствии катализатора ZnCl₂ по известной методике [2]



R^I = CH₃- ; C₂H₅- ; C₄H₉- ; C₈H₁₇-

Затем γ -хлорэфиры норборнана были конденсированы с ацетоксимом по следующей схеме:



Структуры синтезированных соединений были исследованы ИК- и ПМР-спектроскопией. В ИК-спектре соединения (I) были обнаружены полосы, характерные валентным колебаниям С–О–С с частотой 1100 – 1120 см⁻¹ и полосы с частотой 1670–1690 см⁻¹ для группы С=N, валентные колебания =N–О группы проявлены в области 1490–1500 см⁻¹ [4].

В ПМР спектре соединения (I) наблюдаются резонансные сигналы,

соответствующие протонам СН₃-групп. Сигналы протонов метильных групп находятся в сильном поле. Сигналы протонов –ОСН₂ группы проявляются в области 3.1 – 3.2 м.д. ИК- и ПМР-спектры сняты для всех синтезированных соединений, которые подтверждают структуры полученных продуктов.

Для установления структуры соединений (V–VIII) также были исследованы ИК- и ПМР-спектры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры сняты в спектрометре UR–20 в области 400–4000 см⁻¹, спектры ПМР измерены на спектрометре Tesla–BS–487 (рабочая частота 80 МГц) для 10%-ных растворов ССl₄ в ГМДС в качестве внутреннего стандарта.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений приводятся в таблице 1. Исходный ацетоксим был синтезирован в лабораторных условиях из готовых реактивов.

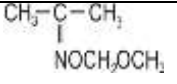
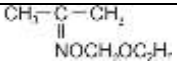
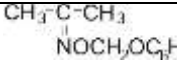
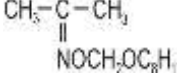
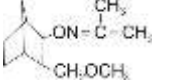
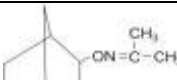
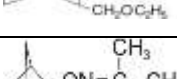
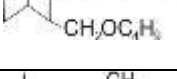
Алкилоксиметилацетоксимы (I–IV) были синтезированы по следующей методике: в трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и мешалкой, помещают 0.2 моль

ацетоксима и 5,7 г NaOH в 50 мл бензола, затем при комнатной температуре на эту смесь по каплям добавляют 0.2 моль α-хлорметилалкиловых эфиров и перемешивают в течение 1 часа. После окончания подачи α-хлорметилалкиловых эфиров реакционную массу нагревают на водяной бане с перемешиванием еще в течение 3-х часов. Затем реакционную массу промывают водой, верхний слой отделяют и сушат над СаСl₂. После отгонки растворителя–бензола остаток подвергается вакуумной перегонке. По аналогичной методике синтезируются соединения (V–VIII). Их физико-химические характеристики также приводятся в таблице 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия. 1985. С. 312
2. Поконова Ю.А. Химия и технология галогенэфиров. М.: Химия. 1982. С. 262
3. Шукюрова А.Ф., Гаджиев М.М., Мирзоева М.Р. // Химические проблемы. 2008. №4. С. 719–722.
4. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Химия. 1971. С. 264.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений.

№	Формулы соединений	Выход, %	T _{кип} °C (Р мм. рт. ст.)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Элементный анализ, %					
						C		H		N	
						выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.
1.		57	58-62 (8)	0.9959	1.4439	51.28	50.79	9.40	8.61	11.96	11.47
2.		53	54-56 (2)	0.9553	1.4293	54.96	54.29	9.92	9.15	10.68	10.61
3.		60	78-80 (3)	0.9797	1.4618	64.86	65.20	10.27	10.09	7.56	7.30
4.		64	98-100 (5)	0.8881	1.4319	66.97	67.09	11.62	11.02	6.51	6.38
5.		26	110-112 (3)	0.9879	1.4418	68.57	68.49	9.52	9.41	6.66	6.49
6.		32	122-124 (3)	0.9885	1.4452	69.64	69.55	9.82	9.78	6.25	5.97
7.		41	141-143 (3)	0.9962	1.4481	71.42	71.15	10.31	10.02	5.55	5.23
8.		48	165-167 (3)	0.9997	1.4572	74.02	73.91	11.03	10.85	4.54	4.21

XLOREFİRLƏRİN ASETOKSİMLƏ KONDENSASIYASI

M.M.Hacıyev, G.R.Mikayılova, M.R.Mirzəyeva, İ.Q.Allahverdiyev

Müxtəlif α-xlopefirlərin asetoksimlə kondensasiya reaksiyası tədqiq edilmişdir. Tədqiqat nəticəsində ədəbiyyatda məlum olmayan azot tərkibli yeni maddələr sintez edilmişdir. Sintez edilmiş maddələrin quruluşları İQ və NMR spektrləri vasitəsilə sübuta yetirilmişdir.

CONDENSATION OF CHLORINE OF ETHERS WITH ACETOXIME

M.M.Hajiyev, G.R.Mikailova, M.R.Mirzayeva, I.Q.Allakhverdiyev

The article provides e data on the reaction of condensation of various α-chlorine of ethers and norbornane's chlorine of ethers. As a result, new nitrogen-containing connections have been synthesized by means of IR and NMR spectrum.