

1-PROPİLTİOOKTAN-2-OLUN AMİN TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ

İ.A.Cəfərov, E.H.Məmmədbəyli, Z.M.Nağıyev, X.İ.Həsənov

Azərbaycan Pedaqoji Universiteti

1-Propiltiooktan-2-ol, formaldehid və ikili aminlərin kondensasiyası reaksiyaları əsasında birincinin yeni amin törəmələri sintez edilmişdir. Tədqiqat işləri 45-55°C temperaturda, 3-4 saat ərzində, reagentlərin bərabər molyar nisbətində aparılmışdır. Birləşmələrin tərkib və quruluşları İQ, NMR ¹H spektroskopiyaya üsulları ilə təsdiq edilmişdir.

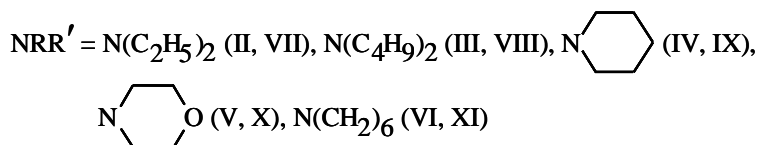
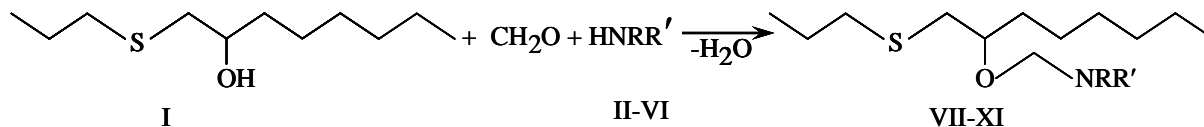
Məlum olduğu kimi tərkibində azot və kükürd saxlayan birləşmələr dərman maddələri, kənd təsərrüfatında işlədilən preparatlar almaq üçün sintonlar kimi geniş istifadə olunur [1, 2]. Bu maddələr bitki və heyvan orqanizmlərində gedən metabolik proseslərin təbii məhsulları kimi də alınır [3]. Bundan əlavə onlar sürtgü yağlarına antioksidləşdirici, korroziya və mikrobəleyhinə aşqar kimi istifadə olunur [4, 5]. Bu maddələrin yeni nümayəndələrinin sintezi nəzəri və praktiki cəhətdən olduqca aktualdır.

Təqdim olunan işdə, göstərilən sahədə aparılan əvvəlki işlərimizin davamı olaraq [6-8],

propiltiooktanın metilenoksiamin törəmələrinin sintezi və xassələrinin öyrənilməsi şərh olunur.

Əvvəlcə 1-propantiolla 1-bromoktan-2-olun qarşılıqlı təsiri əsasında, ilkin maddə olan 1-propiltiooktanol (I) sintez edilmişdir. Reaksiya 3-4 saat müddətində 50-60°C temperaturda aparılmışdır (çıxım 74%). Sonra 1-propiltiooktan-2-ol (I), formaldehid və ikili aminlər (II-VI) arasında aparılan kondensasiya reaksiyası ilə 1-propiltiooktan-2-olun metilenoksiamininin törəmələri (VII-XI) sintez edilmişdir.

Sxem 1



1-Propiltiooktanın metilenoksiamin törəmələrinin (VII-XI) sintezi 45-55°C temperaturda, 3-4 saat müddətində, ilkin komponentlərin bərabər molyar nisbətində aparılmışdır. Sintez olunan maddələr (I, VII-XI)

şəffaf, spesifik iyə malik mayelərdir, suda həll olmur, üzvi həlledicilərdə (efir, aseton, benzol) yaxşı həll olur. Maddələrin fiziki-kimyəvi sabitləri və çıxımları cədvəl 1-də verilmişdir.

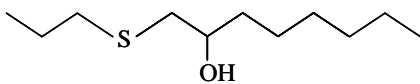
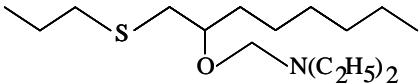
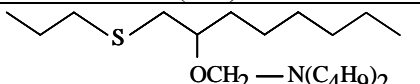
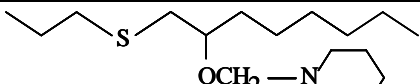
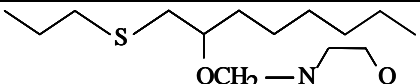

Cədvəl 1. Birləşmələrin (I, VII-XI) fiziki-kimyəvi sabitləri

Maddələr	T _{qay.} , °C (P mm c. st.)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Çıxım, %	MR _D	
					Tapılmışdır	Hesablanmışdır
I	137-138(5)	1.4714	0.9128	74	62.68	62.61
VII	134-136(1)	1.4636	0.8924	76	89.46	89.86
VIII	160-161(1)	1.4628	0.8803	78	108.10	108.45
IX	161-162(2)	1.4782	0.9234	76	92.47	92.45
X	161-163(2)	1.4780	0.9624	77	89.27	89.57
XI	159-160(1)	1.4816	0.9280	78	96.87	97.10

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi ən az çıxım maddə (I)-in sintezi zamanı müşahidə olunur (74%). Digər maddələrin çıxımı 76-78% arasında

tərəddüd edir. Cədvəl 2-də sintez olunmuş maddələrin quruluş formulları, element tərkibləri, İQ spektrlərinin göstəriciləri verilmişdir.

Cədvəl 2. Birləşmələrin (I, VII-XI) quruluş formulları, element tərkibləri və İQ-spektrlərinin göstəriciləri

Maddələrin quruluş formulu və adları	Tapılmışdır, %				Formul	İQ spektr, v, sm ⁻¹
	Hesablanmışdır, %					
	C	H	N	S		
 1-Propiltiooktan-2-ol (I)	64.53	11.75	-	15.61	C ₁₁ H ₂₄ SO	3630 (OH), 2910 (CH ₃), 2860 (SN ₂), 740 (S-S)
	64.64	11.84	-	15.69		
 1-Propiltio-2-(N,N-dietilaminometilenoksi)oktan (VII)	66.22	12.09	4.81	10.97	C ₁₆ H ₃₅ NS O	2940 (CH ₃), 2870 (CH ₂), 1215 (S-N), 730 (S-S)
	66.38	12.18	4.87	11.07		
 1-Propiltio-2-(N,N-dibutilaminometilenoksi)oktan (VIII)	69.36	12.45	3.98	9.20	C ₂₀ H ₄₃ NS O	2930 (CH ₃), 2875 (CH ₂) 1225 (S-N), 730 (S-S)
	69.50	12.54	4.05	9.28		
 1-Propiltio-2-(N-piperidinometilenoksi)oktan (IX)	69.39	12.45	3.98	9.20	C ₂₀ H ₄₃ NS O	2940 (CH ₃), 2880 (CH ₂), 1220 (S-N), 720 (S-S)
	69.50	12.54	4.05	9.28		
 1-Propiltio-2-(N-morfolinometilenoksi)oktan (X)	63.20	10.87	4.53	10.48	C ₁₆ H ₃₃ NS O ₂	2910 (CH ₃), 2840 (CH ₂) 1220 (SN), 730 (S-S)
	63.32	10.96	4.61	10.56		
 1-Propiltio-2-(N-eksametileniminometilenoksi)oktan (XI)	67.58	11.61	4.58	10.54	C ₁₇ H ₃₅ NS O	2920 (CH ₃), 2850 (CH ₂) ₂ 1050 (S-N), 730 (S-S)
	67.72	11.70	4.64	10.63		

Xammal kimi götürülən maddələrin və sintez olunmuş birləşmələrin təmizliyi QMX analiz üsulu ilə müəyyən edilmişdir. Birləşmələrin (I, VII-XI) tərkib və quruluşları, element analizi, NMR ¹H spektroskopiyaya və mass-spektroskopiyaya üsulları ilə tədqiq və təsdiq edilmişdir. Maddə (I)-in İQ spektrində 1630 sm⁻¹ sahəsində OH qrupuna məxsus enli zolaq müşahidə olunmuşdur. Qalan maddələrdə OH qrupu olmadığından onların İQ spektrində bu udulma zolağı müşahidə olunmur, (VII-XI)

birləşmələrin İQ spektrində karbon-azot (C-N) rabitəsinə məxsus olan udulma zolağı 1230-1050 sm⁻¹ sahəsində müşahidə olunur. Bunlarla yanaşı həmin maddələrin spektrində CH₃ və CH₂ qrupların C-H rabitələrinə məxsus udulma zolaqları uyğun olaraq 2940-2910 sm⁻¹ sahədə müşahidə olunur.

Birləşmələrin (I, VII-XI) NMR ¹H spektrləri onlar üçün xarakterikdir və quruluşlarını təsdiq edir. Bu spektrlərdə CH₃ qruplarına məxsus protonlar 0.9-1.0 m.h.

sahəsində multiplət şəklində siqnallar verir. İlk maddə olan ikili spirtin (I) hidrosil qrupunun protonu 2.2 m.h. sahəsində sinqlet şəklində siqnal verir.

Maddə (I)-in mass-spektrində (elektron həmləsi ilə ionlaşma), m/z 204 (20%) olan molekulyar ion və onun parçalanma fraqmentləri 187 (100%) [M-OH]⁺, 125 (30%) [M-C₆H₁₃]⁺ müşahidə olunur. Maddə (VII-XI)-in mass-spektrində uyğun olaraq molekulyar ionlara və onların parçalanma fraqmentlərinə aid olan siqnallar müşahidə olunmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez olunmuş maddələrin İQ spektrləri UR-20 markalı spektrometrdə 4000-400 sm⁻¹ udulma zolağında, NMR ¹H spektrlər Bruker WP-400 (400 MHs) markalı spektrometrdə, CDCl₃ məhlulunda çəkilmiş, daxili standart kimi TMS-dən istifadə olunmuşdur. Mass-spektrlər VG-7070E markalı (ionlaşma gərginliyi 70 eV) mass-spektrometrdə alınmışdır. Maddələrin təmizliyinin tədqiqi 5%-li polietilenqlikolsuksinat hopdurlmuş «Dinoxrom-P» ilə doldurulmuş 300x3 sm ölçülü kalonkada aparılmışdır. Qazdaşıyıcı-heliumun sürəti 40 sm³/dəq., kalonkanın temperaturu 150°C, xromatoqraf LXM-8 MD, detektor – katarometr.

1-Propiltiooktan-2-ol (III). 38 q (0,5 mol) propan-1-tiol və 50 q 40%-li NaOH məhlulu kolbaya yerləşdirilir. Qarışdırmaqla məhlulun üzərinə damcı qıfı vasitəsi ilə damızdırmaqla 30 dəq. müddətində, 50-60°C temperaturda 104.5 q (0.5 mol) 1-bromoktan-2-ol əlavə edilib qurtarduqdan sonra reaksiya qarışığı 3-4 saat müddətində, 50-60°C temperaturda qarışdırılır. Propan-1-tiolun reaksiyaya girməyən hissəsini tam neytrallaşdırmaq məqsədi ilə NaOH məhlulu əlavə olunur. Alınan qarışıqdan duz (NaBr) və su təbəqəsi ayrıcı qıf vasitəsi ilə ayrılır. Sonuncunun üzərinə benzol əlavə edilərək neytral reaksiyaya qədər distillə su ilə yuyulur və MgSO₄ üzərində qurudulur. Benzol adi şəraitdə məhluldan qovulur. Qalıq vakuumda qovulur. 75.6 q (74%) 1-propiltiooktan-2-ol (I) alınır. T_{qay.} 137-138°C (5 mm. c. st.), n_D²⁰ 1.4714, d₄²⁰ 0.9128, MR_D 62.6, hesablanmışdır 62.61.

Tapılmışdır, %: C 64.53, H 11.75, S 15.61 C₁₁H₂₄SO. Hesablanmışdır, %: C 64.64, H 11.84, S 15.69.

1-Propiltiooktanın metilenoksi törəmələrinin (VII-XI) sintezinin ümumi üsulu. 8.16 q (0.04 mol) maddə (I) 30 ml benzolda həll edilərək reaksiya kolbasına daxil edilir və üzərinə qarışdırmaqla 1.2 q (0.04 mol) formaldehidin 10 ml benzolda məhlulu əlavə edilir. Sonra qarışdırmaqla 20-22°C temperaturda damcı qıfı vasitəsi ilə 0.04 mol aminin (II-VI) 10 ml benzolda məhlulu əlavə edilir. Qarışdırma 20-22°C temperaturda 1 saat ərzində davam etdirilir. Sonra 4-5 saat ərzində 45-55°C temperaturda qarışdırılır. Qarışıq soyudulur. Benzol adi şəraitdə qovulur. Qalıq vakuumda qovulur. Alınmış maddələrin (VII-XI) fiziki-kimyəvi göstərijiləri və çıxımları cədvəl 1 və cədvəl 2-də verilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Almedia M.V., Jesur E.T., Felijio E.J.A et al. // C. Chem. Soc. 2000. V. 11. № 2. P. 207.
2. Ley S.V., Tomas A.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 5400.
3. Рогоза Л.Н., Салахутдинов Н.Ф., Толстикова Г.А. // Успехи химии. 2005. Т.74. №4. С. 411.
4. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия. 1972. 358 с.
5. Beletskaya İ.P., Jheprakov A.V. // Coord. Chem. Rev. 2002. 102. P. 1359.
6. Cəfərov İ.A., Məmmədbəyli E.H., Həsənov X.İ., Qəhrəmanov S.N. // ATU Elmi əsərləri. Fundamental Elmlər. 2008. C. VII. № 3. S. 166.
7. Cəfərov İ.A., Məmmədbəyli E.H., Həsənov V.S., İskəndərova K.O. // Kimya problemləri. 2008. № 2. S. 55.
8. Jəfərov İ.A., Məmmədbəyli E.H., Qəhrəmanova S.N., Həsənov V.S. / BDU-nun 90-illik yubileyinə həsr olunmuş konfransın materialları. Bakı. 2009. S. 156.

СИНТЕЗ МЕТИЛЕНОКСИАМИНОПРОИЗВОДНЫХ 1-ПРОПИЛТИООКТАНА

И.А.Джафаров, Э.Г.Мамедбейли, З.М.Нагиев, Х.И.Гасанов

Реакцией конденсации пропилтиооктан-2-ола, формальдегида и вторичных аминов синтезированы новые представители 2-метиленоксиаминопроизводных 1-пропилтиооктана. Строение полученных соединений подтверждено методами ИК, ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии.

SYNTHESIS OF METHYLNEOXIDEAMINE DERIVATES OF 1-PROPYLTIOOCTANE

I.A.Jafarov, E.H.Mamedbeyli, Z.M.Nagiyev, Kh.I.Hasanov

New representatives of 2-methylene-oxide-amino derivates of 1-propyltiohexane have been synthesized to comply with the reaction of condensation of 1-propyltiooctane-2-ol, oksimethylene and secondary amines. The structure of obtained compounds are confirmed by methods of IR, NMR ^1H spektroskopy and mass spektrometry.