

UOT 547.245

## DIEN SIRASI SİLİSIUM-ÜZVİ MONOMERLƏRİN ALINMASI

Ə.Ə.Ağayev, Ş.Ə.Tarverdiyev, M.Alagözöglü

Sumqayıt Dövlət Universiteti

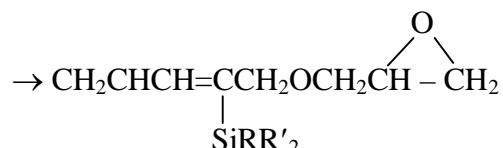
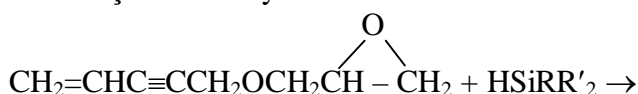
AZ 5008 Azərbaycan, Sumqayıt, Ş.Bədəlbəyli küç. 43

Üçüzviəvəzləyicili hidrosilanların platinohidrogenxlorid turşusunun katalizatorluğu iştirakında vinilasetilenilkarbinolun qlisidil efirinə birləşdirilməsi reaksiyaları tədqiq olunur. Müəyyən edilmişdir ki, hidrosilanlar  $CH_2=CH-$  və oksiran qruplarına toxunmadan  $-C\equiv C-$  əlaqəsinə birləşir və müvafiq silisium-üzvi dien sistemli epoksibirləşmələr əmələ gətirirlər.

**Açar sözlər:** hidrosilan, vinilasetilen qrupu, dien sırası epoksid, aminospirt, izomer, platinohidrogenxlorid turşusu, monomer.

Məlumdur ki, üçüzviəvəzləyicili hidrosilanlar istər etilen və istərsə də asetilen sırası karbofunktional birləşmələrin doymamış əlaqəsinə birləşir və müvafiq karbofunktional silisium-üzvi törəmələr əmələ gətirirlər [1]. Göstərilən əlaqələrin və oksiran həlqəsinin hidrosilanlara nisbi aktivliklərini müəyyən etmək məqsədilə vinilasetilenilkarbinolun qlisidil efirinin platinohidrogenxlorid turşusu iştirakında üçüzviəvəzləyicili hidrosilanlarla

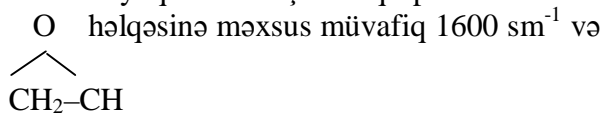
qarşılıqlı təsiri reaksiyaları tədqiq olunur. Araşdırmalar əsasında müəyyən edildi ki, silisium atomundakı üzvi əvəzləyicilərin quruluşu və təbiətindən asılı olmayaraq ekvimolekulyar nisbətdə istifadə olunan bütün hidrosilanlar  $C=C$  əlaqəsinə və  $\alpha$ -oksid həlqəsinə toxunmadan əsasən  $C\equiv C$  əlaqəsinə birləşərək dien sırası silisium-üçüzvi epoksibirləşmələr əmələ gətirirlər:



R=CH<sub>3</sub>, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (I), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (III), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (IV), OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (V), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VI);

R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=CH<sub>3</sub> (VII); R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (VIII); R=R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (IX), OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (X).

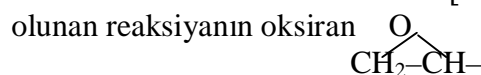
Fərdiliyi NTX üsulu ilə təyin edilmiş II maddəsinin İQ-spektrində [2, 3]  $CH_2=CH-C-CH-$  konyuqə olunmuş dien qrupuna və



həlqəsinə məxsus müvafiq  $1600 \text{ sm}^{-1}$  və  $3055 \text{ sm}^{-1}$  udulma zolaqlarının olması və  $C\equiv C$  rabitəsinə əks etdirən  $2190-2260 \text{ sm}^{-1}$  valent rəqsinin olmaması hidrosilliləşmənin göstərilən reaksiya sxemi üzrə getməsinə sübut edir. Eyni zamanda II maddəsinin PMR-spektrində 0.30-1.80 m.b.h. yüksək tezlikli sahəsində Si-CH<sub>3</sub> qrupunun multiplət siqnalı və spektrin zəif tezlikli 5.73-6.57 m.b.h.

sahələrində siqnallar dien sisteminin protonlarını əks etdirir.

Ədəbi mənbələrə əsasən [4-9] tədqiq



həlqəsinə getməsinə göstərmək olardı. Adətən oksiran həlqəsi İQ-spektrdə 830, 920, 1250, 3065  $\text{sm}^{-1}$  tezlikli rəqslər ilə xarakterizə olunur. Lakin  $1250 \text{ sm}^{-1}$  udulması birmənalı şəkildə  $\alpha$ -oksid həlqəsinə aid edilə bilmir, çünki, Si-C<sub>alk</sub> rabitəsinin absorpsiyon zirvəsi də göstərilən sahədə əks olunur. Bunu nəzərə alaraq II maddəsinin dietilamin ilə reaksiyası aparılmışdır. Alınan aminoefirin (XI) spektrində  $3055 \text{ sm}^{-1}$  zolağı itir, əvəzində

assosiasiya olunmuş hidrosilə məxsus  $3460 \text{ sm}^{-1}$  udulma zolağı müşahidə olunur.

Beləliklə, vinilasetilenilkarbinolun qlisidil efininin  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  iştirakında üçüzviəvəzləyicili hidrosilanlarla qarşılıqlı təsiri reaksiyaları  $\alpha$ -oksid həlqəsi və vinil

qrupuna toxunmadan hidrosilanın yalnız  $\text{C}\equiv\text{C}$  əlaqəsinə birləşməsi ilə nəticələnir və polimerləşməyə qabil konyuqə olunmuş dien sistemli silisium-üzvi epoksibirləşmələr əmələ gəlir.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Xammal vinilasetilenilkarbinolun qlisidil efiri müvafiq spirtin kalium-hidroksid iştirakında epixlorhidrin ilə qarşılıqlı təsirindən alınır və aşağıdakı göstəricilərə malikdir:  $T_{\text{qay}} 62 \text{ } ^\circ\text{C}/10 \text{ mm}$ ,  $n_D^{20} 147.62$ ,  $d_4^{20} 0.9741$ .

İQ-spektrlər UR-20 spektrofotometrində  $700\text{-}2400$  (prizma NaCl) və  $2400\text{-}3600 \text{ sm}^{-1}$  (prizma LiF), PMR spektri isə "Tesla B 487 C" spektrometrində  $80 \text{ Mhs}$  işçi tezliyində çəkilmişdir. Daxili standart kimi xloroform işlədilmişdir.

#### 1-Qlisidiloksi-2-metildietilsililpenta dien-2.3 (II)

Mexaniki qarışdırıcı, əkssoyuducu və damcı qıfı ilə təchiz olunmuş reaksiya kolbasına  $27.6 \text{ q}$  ( $0.2 \text{ q/mol}$ ) təzə qovulmuş vinilasetilenilkarbinolun qlisidil efiri,  $0.01 \text{ q}$  hidroxinon,  $80 \text{ ml}$  quru benzol və  $0.02 \text{ ml}$  platinohidrogenxlorid turşusunun izopropil spirtində  $0.1 \text{ N}$  məhlulu yerləşdirilir. Qarışıq  $75 \text{ } ^\circ\text{C}$  temperatura qızdırılır və intensiv qarışdırmaqla üzərinə çox zəif sürətlə  $20.4 \text{ q}$  ( $0.2 \text{ q/mol}$ ) metildietilsilan damcıdadılır. Hidrosilan verilib qurtardıqdan sonra, ertəsi gün kütlədən atmosfer təzyiqində həlledici aşağı temperaturda qaynayan komponentlər ayrılır və qalıq aşağı salınmış təzyiq altında qovularaq  $30.2 \text{ q}$  silisium-üzvi epoksidien (II) ayrılır.  $T_{\text{qay}} 57/0.5 \text{ mm}$ ,  $n_D^{20} 1.4796$ ,  $d_4^{20} 0.9462$ .  $\text{MR}_{\text{tap}} 72.60$ , hesab.  $72.18$ . Çıxım  $63 \%$ . Tapılmışdır, %: C  $65.25$ ,  $65.41$ , H  $9.91$ ,  $10.15$ , Si  $11.51$ ,  $11.79$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{SiO}_2$ . Hesablanmışdır, : C  $64.95$ , H  $10.06$ , Si  $11.68$ .

Analoji üsul ilə 1-qlisidiloksi-2-metiltetrametilensililpentadien-2.3 (I), 1-qlisidiloksi-2-metildipropilsililpentadien-2.3 (III), 1-qlisidiloksi-2-metildibutilsililpentadien-2.3 (IV), 1-qlisidiloksi-2-metildietoksi-sililpentadien-2.3 (V), 1-qlisidiloksi-2-metil-

difenilsililpentadien-2.3 (VI), 1-qlisidiloksi-2-dimetilfenilsililpentadien-2.3 (VII), 1-qlisidiloksi-2-metiletil-fenilsililpentadien-2.3 (VIII), 1-qlisidiloksi-2-trietilsililpentadien-2.3 (IX), 1-qlisidiloksi-2-trietoksisililpentadien-2.3 (X) sintez olunur və bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə təqdim olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, I reaksiyası şəraitində hidrosilanın xammal epoksida nisbəti  $2:1$  götürüldükdə hidrosilan  $\text{C}\equiv\text{C}$  əlaqəsindən sonra ardıcıl olaraq  $\text{CH}_2=\text{CH}$  rabitəsinə birləşərək tərkibində iki silisium atomu saxlayan etilen sırası  $\alpha$ -oksid əmələ gətirir: 1-qlisidiloksi-2.5-di(metiltetrametilensilil)penten-2 (XII);  $T_{\text{qay}} 112 \text{ } ^\circ\text{C}/0.5 \text{ mm}$ ,  $n_D^{20} 1.4715$ ,  $d_4^{20} 0.9666$ .  $\text{MR}_{\text{tap}} 97.96$ ,  $\text{MR}_{\text{hesab}} 97.66$ . Çıxım  $71 \%$ .

Tapılmışdır, %: C  $63.97$ ,  $63.76$ ; H  $10.31$ ,  $10.43$ ; Si  $16.69$ ,  $16.78$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Si}_2\text{O}_2$ . Hesablanmışdır, %: C  $63.84$ , H  $10.12$ , Si  $16.99$ .

#### 1-(3'-dimetilamino-2'-oksipropoksi)-2-metil-dietilsililpentadien-2.3 (XI)

Əkssoyuducu, mexaniki qarışdırıcı və termometr ilə təchiz olunmuş reaksiya kolbasına  $24 \text{ q}$  ( $0.1 \text{ q/mol}$ ) təzəqovulmuş 1-qlisidiloksi-2-metildietilsililpentadien-2.3 (II)  $10.2 \text{ q}$  ( $0.15 \text{ q/mol}$ ) dietilamin və 2-3 damcı su yerləşdirilir. Kütlə otaq temperaturunda  $20$  saat qarışdırılır. Artıq miqdar dietilamin qovulduqdan sonra qalıqdan vakuum altında silisium-üzvi dien sistemli aminospirt (XI) ayrılır.  $T_{\text{qay}} 107\text{-}107.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} 1.4839$ ,  $d_4^{20} 0.9452$ ,  $\text{MR}_{\text{tap}} 94.98$ ,  $\text{MR}_{\text{hesab}} 94.88$ , Çəxım  $75 \%$ .

Tapılmışdır. %: C  $65.45$ . H  $11.38$ , Si  $9.16$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{SiO}_2\text{N}$ . Hesablanmışdır, %: C  $65.12$ , H  $11.25$ , Si  $8.96$ .



## ƏDƏBİYYAT

1. Юрьев В.П., Салимгареева И.М. Реакция гидросилилирования олефинов. М.: Наука. 1982. 223 с. // *Yuryev V.P., Salimqareeva İ.M. Reaksiya qidrosililirovaniya olefinov. M.: Nauka. 1982. 223 s.*
2. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа. 1971. 264 с. // *Kazisina L.A., Kupletskaya N.B. Primenenie UF-, İK- i NMR-spektroskopii v orqanicheskoy khimii. M.: Vish. shkola. 1971. 264 s.*
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностран. Лит., 1963. 475 с. // *Bellami L. İnfrakrasme spektri slojnikh molekul. M.: İnostr. Lit., 1963. 475 s.*
4. Альбицкая В.М., Шаринова И.Е., Петров А.А. ЖОХ. 1964. Т.34. №4. с.117. // *Albiskaya V.M., Şarinova İ.E., Petrov A.A. JOX. 1964. T.34. №4. s.117.*
5. Брысковская А.В., Альбицкая В.М. ЖОХ. 1967. 37. №1. 553 с. // *Briskovskaya A.V., Albiskaya V.M. JOX. 1967. 37. №1. 553 s.*
6. Tarverdiyev Sh.A., Bayramov Q.K., İsmayılzadə A.E., Mustafayev M.M. Üchüzvisilanların 1-dimetilamin-4-qlisidiloksi-2-butina katalitik birleshme reaksiyalarının tədqiqi. // *SDU, Elmi xeberler jurnalı, Sumqayıt. 2009. N 1. s.9-13.*
7. Tarverdiyev Sh.A., Məmmədova V.H., Bayramov Q.K. Propargiloksipropion turshusunun allil efirinin katalitik hidrosililləşdirilməsi. // *SDU, Elmi xeberler jurnalı. Sumqayıt. 2012. N 2. s.65-67.*
8. Tarverdiyev Ş.A. Присоединение триорганосиланов к 1-пропаргилокси-2-глицидилокси-3-асетоксипропану в присутствии платинохлористоводородной кислоты. // *Азерб. Хим. Журн., 2000. N 2. С.35-38.* // *Tarverdiyev Ş.A. Prisoedinenie triorqanosilanov k 1-propargiloksi-2-qlisi-diloksi-3-asetoksipropanu v prisutstviı platinochloristovodorodnoy kislotı. // Azerb. Xim. Journ., 2000. N 2. S.35-38.*
9. Tarverdiyev Sh.A. Doymamış karbon turshularının və efirlərinin katalitik hidrosililləşdirilməsi. // *Azerb.kim.jurnalı. 1998. N 2. s. 33-37.*

**ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ ДИЕНОВОГО РЯДА****А.А.Агаев, Ш.А.Тарвердиев, М.Алагозоглу**

Исследована реакция каталитического присоединения триорганосиланов к глицидиловому эфиру винилацетиленилкарбинолу в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Установлено, что все исследованные триорганосиланы, независимо от заместителей атома кремния, легко присоединяются только по ацетиленовой связи к исследованному эпоксиду с сохранением окисного кольца, в результате чего образуются соответствующие эпоксисиланы диенового ряда. **Ключевые слова:** гидросиланы, винилацетиленовая группа, эпоксиды диенового ряда, изомер, платинохлористоводородная кислота, мономеры.

**OBTAINING OF SILICICORGANIC MONOMERS OF DIENES SERIES****A.A.Agayev, Sh.A.Tarverdiyev, M.Alagozolu**

Reaction of catalytic addition of triorganosilanes to glycidic ether of vinylacetylenecarbinol in the presence of platinumchloridehydrogenous acid has been studied. It found that all examined triorganocilans, irrespective of the nature of silicon atom substitutes, easily join the epoxide with preservation of oxide ring, following which there arise appropriate epoxycilanes of diene series.

**Keywords:** hydrosilanes, vinyl acetylene, diens, epoxyde, isomer, platinum chloridehydrogenous acid, monomers.

Redaksiyaya daxil olub 14.12.2013.

