

UOT: 547.512+547.311+547.592

TİOFENOLUN FUNKSIONALƏVƏZLİ 2-(α -XLORVİNİL)TSİKLOPROPANLARA RADİKAL BİRLƏŞMƏSİ

İ.Ə.İsmayılov¹, Ş.H.Alıyeva², Q.Ə.Ramazanov², A.M.Quliyev¹

¹AMEA Polimer Materialları İnstitutu

AZ 5004 Sumqayıt, S.Vurğun küç., 124; e-mail: ipoma@science.az

²Sumqayıt Dövlət Universiteti

AZ 5008, Sumqayıt, 43-cü məhəllə; e-mail: irapon.sdu@mail.ru

Məqalədə radikal inisiator (DAK) iştirakında tiofenolun etoksikarbonil-, karboksi- və hidrosimetiləvəzli xlorvinilsiklopropanlara birləşmə reaksiyalarından bəhs edilir. Müəyyən edilmişdir ki, birləşmə reaksiyalarında funksional əvəzli xlorvinilsiklopropanlar yalnız ikiqat rabitənin və yaxud ikiqat rabitənin və tsiklopropan həlqəsinin eyni zamanda açılması ilə iştirak edir və reaksiya nəticəsində 60-70% miqdarında xətti doymamış atsiklik və 30-40% miqdarında "tsikloxətti" quruluşlu adduktlar alınır.

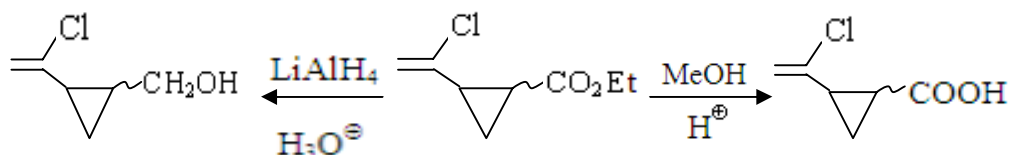
Açar sözlər: tiofenol, xlorvinilsiklopropan, radikal birləşmə.

Tərkibində müxtəlif atom və funksional qruplar saxlayan birləşmələrin sintezi sahəsində əldə edilən elmi-tədqiqat işlərinin nəticələri bu istiqamətdə aparılan tədqiqatların aktual olduğunu göstərir [1-4]. Bu baxımdan vinilsiklopropan sırası birləşmələrə müxtəlif funksional qrupların və digər əvəzedicilərin daxil edilməsi və onların əsasında yeni çox funksiyalı birləşmələrin alınması və xassələrinin tədqiqi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Qeyd edilənləri nəzərə alaraq tədqiqat işinin məqsədi əvvəllər tərəfimizdən sintez edilmiş etoksikarbonil, karboksi- və hidrosimetil əvəzli xlorvinilsiklopropanlara tiofenolun sərbəst radikal mexanizmi üzrə birləşməsi reaksiyasının öyrənilməsindən və alınan addukt-

ların, quruluş və xassələrinin tədqiqindən ibarətdir. Belə ki, qeyd olunanlara müvafiq olaraq ikiqat rabitənin yanında xlor atomu və müxtəlif funksional qrupları olan vinilsiklopropanlar tədqiqat obyektinə kimi seçilmişdir. Bu məqsədlə əvvəlcə diazosirkə turşusunun etil efirinin katalitik parçalanmasından əmələ gələn etoksikarbonilkarbenin xlorprenlə qarşılıqlı təsir reaksiyasından alınan struktur və həndəsi izomerlər ayrılmış və ayrılıqda xarakterizə edilmişdir.

Sonradan xlorvinilsiklopropan karbon turşusunun etil efirlərinin qələvi mühitində hidrolizindən müvafiq karbon turşuları və LiAlH₄ ilə reduksiyasından isə hidrosimetil törəmələri sintez edilmişdir.



Reaksiya məhsulları ədəbiyyatda göstəriləndiyi kimi həm quruluş, həm də həndəsi izomer qarışıqından ibarətdir [5].

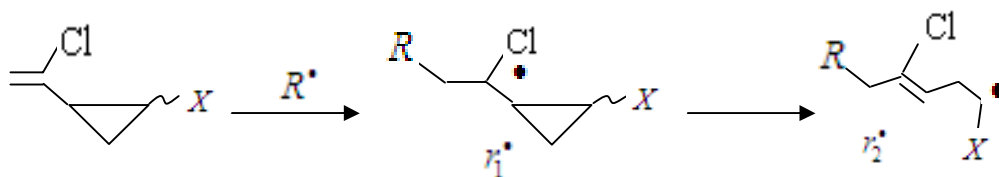
Əvvəlki illərdə dərc edilmiş işlərdə xlor atomu tsiklopropan həlqəsində olduğu halda

tiofenolla birləşmə reaksiyaları barədə məlumat verilmişdir [3]. Təqdim olunan məqalədə isə xlor atomu tsiklopropan həlqəsində deyil, ikiqat rabitədə olduğu halda həmin birləşmələrə, o cümlədən hidrosimetil- və karboksivəzli

vinilsiklopropanlara tiofenolun sərbəst radikal birləşmə reaksiyasına necə daxil olması barədə aparılmış tədqiqat işlərinin nəticələrindən bəhs edilir. Təqdim olunan işdə həmçinin tiofenolla birləşmə reaksiyasından alınan adduktların stereo- və regiosektivliyi barədə də tədqiqat aparılmışdır.

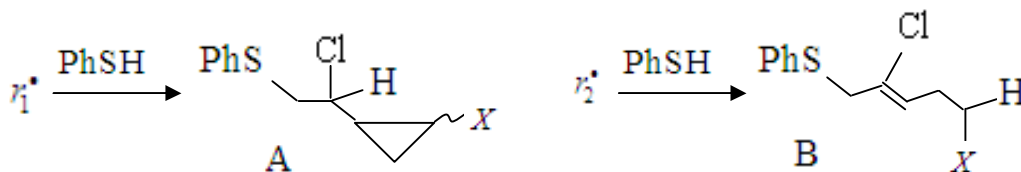
Birləşmə reaksiyasında tiofenolun götürülməsi onunla bağlıdır ki, tiofenol zəncirin ötürülməsində aktiv addenddir, digər tərəfdən isə xlorvinilsiklopropana tiofenolun birləşməsilə alınmış monoadduktların quruluşları spektral analizlə köməyiylə asan müəyyənləşdirilir. Tərkibində xlor atomu olan etoksikarbonil-, karboksi- və hidrosimetiləvəzli vinilsiklopropanlar 99.5 % təmizliklə alınmış, quruluşları isə İQ və PMR spektrlərin vasitəsi ilə müəyyənləşdirilmişdir. Spektral analizin

nəticələri göstərir ki, tiofenolun xlorvinilsiklopropanlara birləşməsi reaksiyasında iki müxtəlif quruluşlu addukt alınır və bu adduktların xətti və "tsikloxətti" quruluşu malik olduğu müəyyən edilmişdir. Bu onu göstərir ki, reaksiya regiosektiv getmir. Reaksiya zamanı qarışıq adduktların əmələ gəlməsi onu göstərir ki, aralıq mərhələdə əmələ gələn ilkin radikallar müxtəlif stabilləşmə dərəcəsinə malikdirlər. Birinci mərhələdə əmələ gəlmiş tsiklopropilkarbinil radikalı (r_1) üçlü radikal kimi kifayət qədər stabilliyə malikdir. Onun tsiklin açılması ilə izomerləşməsindən alınan allilkarbinil radikalı (r_2) isə bilavasitə funksional əvəzləyicinin (y) polyarlığı hesabına stabilləşir.



İlkin radikal (r_1) tiofenolla reaksiyaya girərək, tsiklopropan tərkibli addukt (A) əmələ gətirir. İkinci radikal (r_2) isə tiofenoldan

proton qopararaq, xətti quruluşlu atsiklik addukt (B) (2 izomer qarışığı şəklində) əmələ gətirir.



Qeyd etmək lazımdır ki, r_1 və r_2 radikallarından alınan müvafiq adduktların PMR spektrlərində 0.5-1.5 m.h. sahəsində tsiklopropanın protonlarına məxsus olan kimyəvi sürüşmələr, S=5.5-5.7 m.h-də isə ikiqat rabitənin protonlarına xas olan kimyəvi sürüşmələr müşahidə olunur. Qeyd olunanlardan başqa, digər protonlara məxsus olan siqnallar da mövcuddur: məsələn, SCH₂ qruplarına aid

siqnallar S=3.3-3.5 m.h.-də yerləşir. Müvafiq qrup protonlara məxsus siqnalların integral intensivlikləri, onların kimyəvi sürüşməsinin xarakterinə və spin-spin qarşılıqlı təsirinin qiymətləri alınmış adduktların müəyyənləşdirilmiş quruluşlarını təsdiq edir. Adduktların PMR spektrlərinin analizindən alınan nəticələr cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl. Tiofenol adduktlarının PMR–spektrlərinin nəticələri

İlkin xlorvinilsiklopropan	Adduktlar	Protonu olan qrupların siqnallarının yerdəyişməsi (δ, m.h.)								
		SCH ₂	CH=C	OCH ₂	CH-CH CH ₂	C-CH ₃	CH ₂	OH	CH ₂ O	COOH
		3.45 (s)	5.5 (m)	4 (kv)	–	1.1	2.4	–	–	–
		3.45 (c)	5.5 (m)	4 (kv)	0.8- 1.6 (m)	1.1 (t)	2.4 (d)	–	–	–
		3.55 (m)	5.7 (t)	–	–	–	2.2 (m)	–	–	11.3 (m)
		3.55 (m)	5.7 (t)	–	1.0- 1.5 (m)	–	2.2 (m)	–	–	11.3 (m)
		3.3 (m)	5.4 (t)	–	–	–	2.25 (m)	3.40	3.20 (d)	–
		3.3 (m)	5.4 (t)	–	0.5- 1.4 (m)	–	2.25 (m)	3.4	3.2 (d)	–

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, vinilsiklopropan törəmələrinə tiofenolun birləşməsi zamanı reaksiya 1,5 vəziyyətdə, daha doğrusu eyni vaxtda ikiqat rabitənin qırılması və tsiklopropan həlqəsinin açılması hesabına gedir. Aparılmış reaksiya nəticəsində (tiofenol: xlorvinilsiklopropan 1, 2:1; reaksiya müddəti 3 saat) son məhsul yüksək çıxımla (92-95% arasında) alınır.

Reaksiya qarışığında olan adduktların hər birini fərdi olaraq ayırmaq cəhdi mümkün olmamışdır. Ona görə də, onların quruluşları cəm halında müəyyən edilmişdir. Spektral analizlərin nəticələri reaksiya zamanı hər iki struktur elementinin alındığını sübut edir. Onlar tsiklopropan həlqəsinin və ikiqat rabitənin proton-

larının inteqral intensivliklərinin müqayisəsi ilə təyin edilir. Alınmış birləşmələrin spektral analizlərinin nəticələrindən görünür ki, xlor atomu radikal mərkəzdə olanda birinci halda əmələ gəlmiş tsiklopropilkarbinil radikalı xlor atomu olmadığı halda müqayisədə kifayət qədər yüksək stabilliyə malik olur.

Qarışıq adduktların əmələ gəlməsilə tsiklopropanın digər homoloqlarından fərqlənməsi, ilkin monomerin tərkibində əvəzedicilərin başqa təbiətdə olmasıdır. Bu baxımdan prosesdə r_1 və r_2 tipli radikallar stabilliklərinə görə az fərqlənirlər. Həmin radikalların hər biri tiofenoldan proton qoparmaqla stabilləşirlər. Bu zaman nisbi olaraq xətti quruluşlu addukt daha çox miqdarda əmələ gəlir. Bu isə r_1 tipli radikalın r_2

tipli radikala keçməsinin termodinamiki cəhətdən əlverişliliyi ilə əlaqədardır. Ona görə ki, tsiklopropan həlqəsinin açılması ekzotermiki

prosesdir və reaksiya zamanı 108.9 kC/mol enerjinin ayrılması müşahidə olunur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

I. 2-(α -xlorvinil)tsiklopropan karbon turşusunun etil efiri.

Mexaniki qarışdırıcı, soyuducu, damcı qıfı ilə təchiz edilmiş bir litrlik üç boğazlı kolbaya 0.5 qr suzlaşdırılmış CuSO_4 , 5 qr-mol yeni qovulmuş xloropren, 100 ml heksan və 0.2 qr hidroxinon əlavə edilir.

Reaksiya mühiti əvvəlcə azotla üfürülür, sonra isə 58-68°C-dək su hamamında qızdırılır.

Mexaniki qarışdırıcını işə salmaqla 4-saat ərzində reaksiya kolbasına damcı-damcı 92.0 qr (0.8 q-mol) etildilazoasetat əlavə edilir. Reaksiyanın getməsi azotun çıxması ilə müşahidə edilir. Etildiazosetatı əlavə edib qurtardıqdan sonra reaksiya qarışığı həmin temperaturda 1 saat əlavə olaraq qarışdırılır, sonra reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulur. Heksan və dienin qalığı atmosfer təzyiqində qovulur. Çıxım 48% təşkil edir.

II. 2-(α -xlorvinil)tsiklopropan karbon turşusu.

Tutumu 200 ml olan əks soyuducu ilə təchiz edilmiş bir boğazlı kolbaya 7.0 qr (0.125q/mol) KOH, 100 ml susuzlaşdırılmış etil spirti və 17.4 qr (0.1qr-mol) xlorviniltsiklopropan karbon turşusunun etil efiri yerləşdirilərək 6 saat ərzində 80°C-də spirtin qaynama temperaturunda qızdırılır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra 10% HCl məhlulu ilə turşulaşdırılır. Reaksiya qarışığına ekstraksiya üçün 200 ml dietil efiri əlavə edilir və su hissə ayrılır. Qarışıq soyudularaq yenidən efir vasitəsilə ekstraksiya edilir. Efir hissə birləşdirilərək Na_2SO_4 -lə qurudulur və efir qovulur, qalıq hissə isə vakuumda qovulur. Çıxım 75-85% təşkil edir.

III. 2-(n-xlorvinil)-1-hidroksimetil tsiklopropan.

Mexaniki qarışdırıcı soyuducu və damcı qıfı ilə təchiz edilmiş, həcmi 500 ml olan üçboğazlı kolbaya 4.2 qr (0.11 q-mol) LiAlH_4 və 200 ml quru dietil efiri yerləşdirilir. Sonra qarışdırıcını işə salmaqla 17.45 qr (0.1 mol) xlorviniltsiklopropan karbon turşusunun etil efirini 100 ml quru etil efirində həll edərək 2-2.25 saat ərzində kolbaya verilir. Reaksiya temperaturu 25-30°C arasında saxlanılır. Efir tam əlavə etdikdən sonra, qarışdırma əlavə olaraq 30 dəqiqə davam etdirilir. Sonra kolbaya damcı-damcı distillə suyu və onun ardınca isə 5% HCl turşusu əlavə edilir. Efir təbəqəsi ayrılır, su hissəsi efirlə ekstraksiya edilir (2 dəfə 20ml). Efir hissələr birləşdirilərək Na_2SO_4 ilə qurudulur. Efir adi şəraitdə qovulur, sonra qalıq hissə vakuumda qovulur. Çıxım 72-75% təşkil edir.

IV. Tiofenolun etoksikarbonil-, karboksi- və hidoksimetiləvəzli 2-(α -xlorvinil) tsiklopropanlara birləşməsi.

Bir boğazlı ampulaya 0.02q-mol müvafiq 2-(α -xlorvinil) tsiklopropan yerləşdirdikdən sonra onun üzərinə 0.04 q-mol tiofenol və 0.5% (ümumi kütlə%) miqdarında DAK əlavə edilir. Ampula -20°C-dək soyudulur və azot mühitində lehimlənilir. 70°C-də 3 saat müddətində qızdırılır.

Reaksiya başa çatdıqdan sonra tiofenolun artığı əvvəlcə soda məhlulu ilə, sonra isə su ilə yuyulur. Üzvi hissənin ayrılması üçün dietil efiri ilə ekstraksiya edilir, sonra üzvi hissə birləşdirib Na_2SO_4 üzərində qurudularaq vakuumda qovulur. Reaksiya nəticəsində alınmış tiofenol adduktlarının çıxımı 95-97% təşkil edir.

Etoksikarbonil-, karboksi və hidoksimetil əvəzli xlorviniltsiklopropan birləşmələri əsasında sintez edilmiş tiofenol adduktları, tiofenol 99.5% təmizliklə alınmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Яновская А.А., Домбровский В.А., Хусид А.Х. Циклопропаны с функциональными группами. М.: Наука, 1980, 221 с. (*Janovskaja A.A., Dombrovskij V.A., Husid A.H. Ciklopropanu s funkcional'nymi gruppami. M.: Nauka, 1980, 221 s.*)
2. Нефедов О.М., Иоффе А.И., Менгинов Л.Г. Химия карбенов. М.: Химия, 1990, с. 177-192. (*Nefedov O.M., Ioffe A.I., Menchinov L.G. Himija karbenov. M.: Himija, 1990, s. 177-192.*)
3. İsmayılov İ.Ə, Ramazanov Q.Ə., Quliyev A.M. Tiofenolun sərbəst radikal mexanizmi ilə funksional əvəzli xlorvinilsiklopropolara birləşməsi. //SDU-nun Elmi Xəbərləri, 2013, № 2, s. 33. (*İsmayılov İ.A, Ramazanov G.A., Guliyev A.M. Tiofenolun serbest radikal mexanizmi ilə funksional evezli hlorvinilsiklopropolara birleshmesi. //SDU-nun Elmi Xeberleri, 2013, № 2, s. 33.*)
4. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов, М.: Мир, 1977, с. 111-138. (*Nonhibel D., Uolton Dzh. Himija svobodnyh radikalov, M.: Mir, 1977, s. 111-138.*)
5. Гулиев А.М., А.Н.Лемешев, Гасанов Р.Г., Нефедов О.М. Исследование радикального присоединения меркаптанов и полигалогенметанов к функциональнозамещенным алкенилциклопропанам методом ЭПР в технике спиновой ловушки. //Изв. АН СССР, сер. Химическая, 1985, № 6, с. 1341. (*Guliev A.M., A.N.Lemeshev, Gasanov R.G., Nefedov O.M. Issledovanie radikalnogo prisoedinenija merkaptanov i poligalogenmetanov k funkcionalno zameshennym alkenilciklopropanam metodom EPR v tehnikе spinovoj lovushki. //Izv. AN SSSR, ser. himicheskaja, 1985, № 6, s. 1341.*)

РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТИОФЕНОЛА К ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫМ 2-(α -ХЛОРВИНИЛ)ЦИКЛОПРОПАНАМ

И.Е.Исмаилов, Ш.Г.Алыева, Г.А.Рамазанов, А.М.Гулиев

*Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004, Сумгаит, ул.С.Вургун,124; e-mail: ipoma@science.az*

Осуществлено присоединения тιοфенола к функциональнозамещенным 2-(α -хлорвинил)циклопропанам в присутствии радикального инициатора (ДАК). Показано, что присоединение функциональнозамещенного хлорвинилциклопропана к тιοфенолу протекает одновременно в двух направлениях: наряду с винильной группой происходит также раскрытие циклопропанового кольца. В результате образуются как линейные ациклические (60-70%), так и «циклолинейные» структуры (30-40%).

Ключевые слова: тιοфенол, хлорвинилциклопропан, радикальное присоединение.

RADICAL JOINING OF THIOPHENOL TO FUNCTIONAL SUBSTITUTED 2 - (α -VINYL CHLORIDE) CYCLOPROPANES

I.E.Ismayilov, Sh.H. Aliyeva, Q.E.Ramazanov, A.M.Guliyev

*Institute of Polymer Materials
S.Vurgun Str., 124, Sumgait AZ5004, Azerbaijan Republic; e-mail: ipoma@science.az*

Joining of thiophenol to functionally substituted 2 - (α -chloro - vinyl) cyclopropane has been carried out in the presence of radical initiator (AIBN). It showed that the joining of functionally substituted cyclopropane vinyl chloride to thiophenol proceeds simultaneously in two directions: along with the vinyl group, there occurs the disclosure of cyclopropane circle. As a result of joining process, both linear acyclic (60-70%) and "cyclo-linear" structures (30-40%) are formed.

Keywords: thiophenol, chlor-vinyl cyclopropane, radical joining

Redaksiyaya daxil olub 28.09.2014.