

UOT 665.614

1-OKSO-2,2-DİMETİL-1,2-DİHİDRONAFTALİN VƏ 1-OKSO-4,4-DİMETİL-1,4-DİHİDRONAFTALİNİN METANOLLA QARŞILIQLI TƏSİRİ**Ə.Ə.Ağayev, M.K.Nəzərova, E.Ə.Rzaquliyev***Sumqayıt Dövlət Universiteti**AZ 5004, Sumqayıt şəh. 43-cü məhəllə; e- mail: irapon. sdu@ mail.ru*

Tədqiqat işi Ni,H-katalizatorun iştirakı ilə naftol-1-in metanolla qarşılıqlı təsiri reaksiyasında əsas və yan çevrilmələrin müəyyən edilməsinə həsr olunub. Göstərilib ki, 1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalin və 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalin bu reaksiyanın aralıq məhsullarıdır. Birinci oksobirləşmənin metanolla reaksiyası nəticəsində əsasən 1,2-dimetilnaftalin əmələ gəlir. 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin metanolla qarşılıqlı təsirindən aşağı temperaturda (320°C) əsas məhsul kimi 1,1,3-trimetil-1,2-dihidronaftalin alınır, yüksək temperaturda isə ($320-420^{\circ}\text{C}$) naftalinin metil homoloqları (əsasən 1,2,3,4-tetrametilnaftalin və 1,2,3,4,6-pentametilnaftalin, onların birgə qatılığı 93.1- 95.8 % təşkil edir) əmələ gəlir.

Açar sözlər: 1-naftol; metanol; 2-metil-1-naftol; 1,2-dihidronaftalin; 1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalinin; 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin; Ni,H-mordenit.

Ni,H-mordenit iştirakı ilə 1-naftol və metanol əsasında 2-metil-1-naftolun alınma üsulu tədqiq edilmiş və praktiki əhəmiyyət əks edən nəticələr əldə edilmişdir [1-3]. Bu reaksiyanın qanunauyğunluqlarının tədqiqi, alınan katalizatların tərkibinin araşdırılması və reaksiya göstəricilərinin təhlili prosesin mürəkkəb olduğunu və bir sıra çevrilmələrin baş verdiyini göstərir. Ona görə də proses zamanı baş verən əsas və yan çevrilmələrin müəyyən edilməsi, o cümlədən, ardıcıl və paralel reaksiyaların aşkar olunması kinetik tədqiqatların aparılmasında vacib məsələlərdən biri kimi ortaya çıxmışdır.

1-naftolun metanolla qarşılıqlı təsiri reaksiyasında alınan məhsullar içərisində 1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalinə, 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinə rast gəlinir. Güman edilir ki, bu birləşmələr 1-metoksinaftalin ilə birlikdə naftalinin metilhomoloqlarının alınmasında aralıq maddə rolunu oynayır [4-5]. Bunu müəyyən etmək üçün Ni,H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə

naftalinin metil homoloqlarının alınmasında aralıq maddə kimi güman etdiyimiz bu birləşmələrin metanolla qarşılıqlı təsiri axın növlü reaktorda tədqiq edilmişdir. Təcrübə və analizlərin aparılma qaydası [1] -də verilmişdir.

1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalinin, 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin və 1-metoksinaftalinin metanolla qarşılıqlı təsiri reaksiyası $320-420^{\circ}\text{C}$ temperaturda tədqiq edilmiş və ilkin qarışıqda metanolun parsial təzyiqinin artıqlaması ($10 \div 20$) ilə götürülmüşdür. Ni,H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə 1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalinin metanolla qarşılıqlı təsirinin nəticələri 1 sayılı cədvəldə verilmişdir. Burada reaksiyanın əsas məhsulu naftalinin metilhomoloqlarının qarışıqıdır. Onun katalizatdakı kütlə payı 12.7-50.0 % təşkil edir. Bu qarışıqın kimyəvi tərkibini təhlil etdikdə aydın olur ki, əsas izomer 1,2-dimetilnaftalindir.

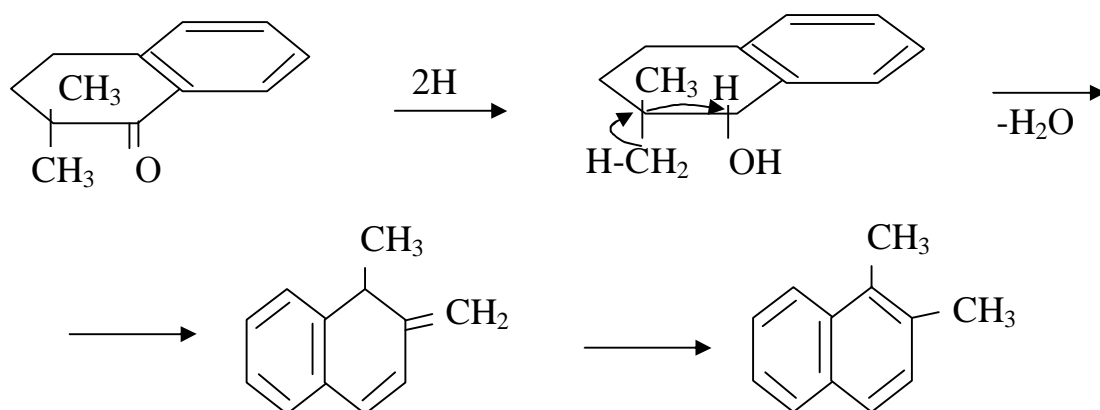
Cədvəl 1. Ni,H- mordenit katalizatoru iştirakı ilə 1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalinin metanolla qarşılıqlı təsirinin nəticələri. Reaksiyanın şəraiti: $\nu=1.0 \text{ st}^{-1}$, $\nu = 1:10 \text{ mol/mol}$

Göstəricilər	Temperatur, $^{\circ}\text{C}$				
	320	340	360	380	420
1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalinin konversiyası, %	50.5	67.5	85.5	94.8	100

Naftalinin metil homoloqlarının kimyəvi tərkibi, kütlə % ilə					
2-metilnaftalin	-	0.9	2.2	3.5	5.2
1,2-dimetilnaftalin	99.4	97.3	93.7	90.8	84.7
1,2,3-trimetilnaftalin	0.6	1.1	3.0	4.0	7.5
1,2,4-trimetilnaftalin	-	0.7	1.1	1.7	2.6

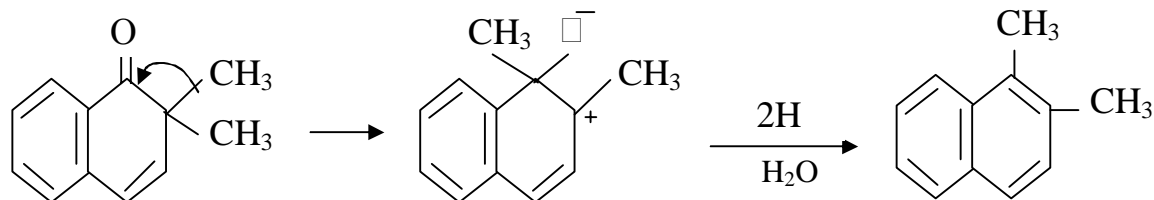
Aşağı temperaturda (320-340⁰C) onun qarışıqdakı kütlə payı 97.3-99.4%, yuxarı temperaturda isə (380-420⁰C) 84.7-90.8 % təşkil edir. Temperaturun artması ilə 1,2-dimetilnaftalinin qarışıqdakı qatılığı azalır və

naftalinin digər metilhomoloqlarının, o cümlədən, 1,2,3- və 1,2,4-trimetilnaftalinlərin qatılıqları artmağa başlayır. Temperaturun artması ilə oksobirləşmənin konversiyası da artaraq 420⁰C-də 100 % olur.



1,2-dimetilnaftalinin alınmasında təklif olunan digər yol da maraqlıdır. Bu mexanizm Marbel və Maqun tərəfindən [6]

sulfat turşusu - sirkə anhidridi iştirakı ilə dienon-fenol üçün irəli sürülmüş yenidən qruplaşma ilə analoji sayıla bilər.



Trimetilnaftalinin alınmasına gəldikdə 1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalin molekulunun iki metanol molekulu ilə eyni vaxtda qarşılıqlı təsirdə olması və sonradan suyun ayrılması ilə baş verən mərhələlərin gerçəkləşməsi güman edilir.

Ni,H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin metanolla qarşılıqlı təsirinə gəldikdə isə onun nəticələri 2 sayılı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 2. Ni,H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin metanolla qarşılıqlı təsirinə gəldikdə isə onun nəticələri. Reaksiya şəraiti: $\nu = -1.0 \text{ st}^{-1}$, $\nu = 1: 6 \text{ mol/mol}$

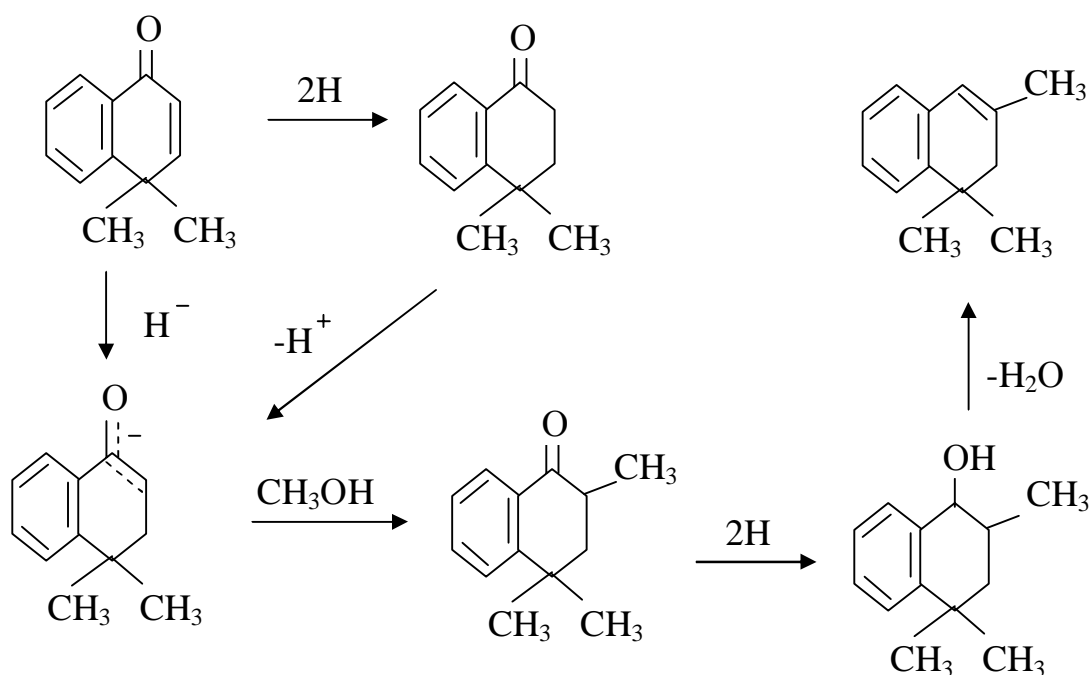
Göstəricilər	Temperatur, ⁰ C				
	320	340	360	380	420
1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin konversiyası, %	60.2	73.4	88.5	97.0	100

Alınmışdır, 1,1,3-trimetil-1,2-dihidro-naftalin, kütlə % ilə	36.0	28.0	12.6	8.0	3.0
Naftalinin metilhomoloqları	5.6	14.5	36.8	43.0	45.4
Naftalinin metilhomoloqları qarışıqının kimyəvi tərkibi, kütlə % ilə					
1,2-dimetilnaftalin	-	-	1.0	1.5	0.5
1,2,3-trimetilnaftalin	100	4.2	4.2	4.1	4.6
1,2,4- trimetilnaftalin	-	-	-	1.0	1.2
1,2,3,4- tetrametilnaftalin	-	63.2	62.6	62.1	61.7
1,2,3,4,6- pentametilnaftalin	-	32.6	32.2	31.3	33.0

Bu nəticələrin təhlilindən aydın olur ki, 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin metanolla qarşılıqlı təsirindən əsasən iki cür birləşmələrin alınması müəyyən edilmişdir. 1,1,3-trimetil-1,2-dihidronaftalin və naftalinin metilhomoloqları. Aşağı temperaturda (320°C) 1,1,3-trimetil-1,2-dihidronaftalin əsas məhsul sayılır. Temperaturun artması onun katalizata qatılığına mənfi təsir edir. Belə ki, 420°C temperaturda onun qatılığı 320°C temperatur ilə müqayisədə 12 dəfə azalaraq 3.0 % təşkil edir. 1,1,3- trimetil-1,2-dihidronaftalinin alınması çox güman ki, təklif olunan [7] aşağıdakı sxem üzrə baş verir.

Temperaturun 320°C -dən 420°C -yə

qaldırılması katalizata naftalinin metilhomoloqları qarışıqının qatılığını 5.6 %-dən 45.4 %-ə artırır və bu birləşmələr reaksiyanın əsas məhsullarına çevrilirlər. Bu qarışıqda əsas homoloqlar 1,2,3,4-tetrametilnaftalin və 1,2,3,4,6-pentametilnaftalinlərdir. Onların birgə qatılığı 93.1- 95.8 % olur və tetrametilnaftalinin miqdarı burada $\sim 65.0\%$ - 66.7% təşkil edir. Naftalinin digər metilhomoloqlarına, o cümlədən, 1,2-dimetilnaftalinə və 1,2,4-trimetilnaftalinə az rast gəlinir. 1,2,3-trimetilnaftalinə gəldikdə o, 320°C -də qarışıqda yeganə homoloq olsa da, temperaturun artması ilə qatılığının azalması (4.1-4.6 %) müşahidə olunur.



1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalindən və metanoldan tetra- və pentanaftalinlərin alınması mürəkkəb mexanizm üzrə baş verir və çox güman ki, Şabtai Klem və Teylorun [5] təklif etdikləri sxemə əsaslanır.

Göründüyü kimi 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin yenidən qruplaşması nəticəsində alınan tsiklik keton quruluşlu birləşmələr metanolla qarşılıqlı təsirdə olaraq kompleksləri əmələ gətirir ki, onlar okso qrupun reduksiyası və molekulda yenidən qruplaşması nəticəsində tetra- və pentametilnaftalinlərə çevrilirlər.

Ni,H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə 1-oksobirləşmələrin xüsusən də, 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin metanolla qarşılıqlı təsiri reaksiyasının nəticələrinin həmçinin 1-naftolun metanolla qarşılıqlı reaksiyasının qanunauyğunluqlarının araşdırılması istiqamətində apardığımız tədqiqatlar [3] bir sıra maraqlı faktları da aşkar etmişdir.

Alınan nəticələrin [3] təhlili göstərir ki, bizim halda oksobirləşmələr cüzi miqdarda alınır və onlar içərisində üstünlüyü 1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalin təşkil edir. Hətta bu birləşmənin katalizatdakı qatılığı 0.4-1.0 % olur ki, temperaturun 320 °C-dən 360 °C-ə qaldırılması onun qatılığını 1.0 %-dən 0.4 %-ə qədər azaldır. Daha yuxarı temperaturalarda (> 360 °C) bu birləşməyə rast gəlinmir. 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinə gəldikdə onun izləri ancaq 320 °C temperaturda müşahidə olunur. Digər tərəfdən seçilmiş şəraitdə (300-340 °C temperaturda) tetra- və pentanaftalinlərə, ümumiyyətlə, rast gəlinmir. Naftalinin bu metilhomoloqları > 380 °C temperaturda alınır. Fərqli cəhətlərdən biri də ondan ibarətdir ki, Ni,H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin metanolla qarşılıqlı təsirindən alınan 1,1,3-trimeti-1,2-dihidronaftalin və 3,4-dimetil-1-naftol həmin katalizator iştirakı ilə 1-naftolun metanolla qarşılıqlı təsirindən, ümumiyyətlə, alınmırlar. Sonuncu reaksiya nəticəsində az miqdarda alınan 4-metil-1-naftol ona uyğun gələn okso birləşmənin sintezi üçün kifayət etmir.

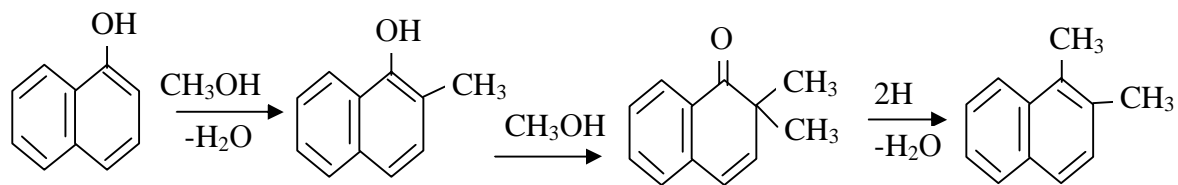
Bütün bunlar isə son nəticədə 1-okso-

4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin çevrilmələrinin Ni,H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə baş vermə ehtimalını heçə endirir.

Bizim üçün əlverişli sayılan temperatur hududunda (300-340 °C) müəyyən qədər 1,2-dimetilnaftalinin (katalizatdakı qatılığı 0.6-2.5 %) əmələ gəlməsi 1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalinin metanolla qarşılıqlı təsiri reaksiyasının verilmiş sxemlərin biri və ya hər ikisi ilə 1,2-dimetilnaftalinə çevrilməsini real edir. Bu zaman çevrilmənin bir qədər dərinləşməsi və qismən trimetilnaftalinlərin əmələ gəlməsi də istisna olunmur.

Ni,H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə 1-naftolun metanolla qarşılıqlı təsiri reaksiyasında baş verə biləcək digər çevrilmələrin varlığını müəyyən etmək üçün də tədqiqatlar aparılmışdır. Belə tədqiqatlara 1,2-dimetilnaftalin və 1,2,4-trimetilnaftalinin metanolla qarşılıqlı təsiri reaksiyasını misal göstərmək olar. Maraqlısı odur ki, 300-360 °C temperaturda və $v = 1: 6 \div 10$ nisbətində aparılmış təcrübələr zamanı praktiki olaraq heç bir çevrilmə baş verməmişdir. 1,2-dimetil- və 1,2,4-trimetilnaftalinlər 97-99 %-i çevrilməmiş qalmışdır. Bu birləşmələr nəinki metilləşməyə, hətta izomerləşmə və disproporsionlaşma reaksiyalarına da məruz qalmamışlar.

Çox güman ki, 1-oksobirləşmələrə, o cümlədən, 1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalinə çevrilmiş metilnaftol, sonradan okso birləşmənin desorbsiya olunmadan naftalinin müəyyən dərəcəli metilhomoloquna çevrilir. Başqa sözlə desək, desorbsiya olunaraq quruluşunu sabitləşdirən metilnaftalin yenidən adsorbsiya olunaraq metilləşməni dərinləşdirə bilmir. Çox güman ki, buna reaksiya şəraiti, mordenit katalizatorunun turşu-əsassı xassələri və reaksiyanın baş vermə mexanizmi müəyyən məhdudiyyətlər qoyur. 1-naftolun metanolla alkilləşmə reaksiyasından alınan əsas məhsul 2-metil-1-naftol sonrakı metilləşməyə məruz qalaraq dimetilnaftollar yox, 1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalinə əmələ gətirir. O da metanolla qarşılıqlı təsir nəticəsində əsasən 1,2-dimetilnaftalinə və sonradan trimetilnaftalinlərə keçir:



Ni,H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə 1-naftolun metanolla qarşılıqlı təsiri reaksiyasında alınan 1-oksobirləşmənin miqdarının qeyd olunması və onun sərfi müəyyən çətinliklər doğursa da, 2-metil-1-naftoldan 1,2-dimetilnaftalinin alınmasında bu mərhələ xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. 1-oksobirləşmənin naftalinin digər metilhomoloqlarının, o cümlədən, tri-, tetrametilnaftalinlərin

alınmasında da rolu böyükdür. Bunu nəzərə alaraq kinetik tədqiqatlarda bu amilə xüsusi fikir verilmiş və kinetik modelin tərtibində yuxarıdakı sxem əsas götürülmüşdür. Ümumiyyətlə, 1-naftolun metanolla alkiləşmə reaksiyasının müəyyən etdiyimiz qanunauyğunluqları kinetik tədqiqatların əsasını təşkil etmişdir.

NƏTİCƏ

1. 1-okso-4,4-dimetil-1,4-dihidronaftalinin metanolla qarşılıqlı təsirdən əsasən iki cür birləşmələr, o cümlədən, 1,1,3-trimetil-1,2-dihidronaftalin və naftalinin metilhomoloqları alınır.
2. 1-naftolun metanolla alkiləşmə reaksiya-

sından alınan əsas məhsul 2-metil-1-naftol sonrakı metilləşməyə məruz qalaraq dimetilnaftollar yox, 1-okso-2,2-dimetil-1,2-dihidronaftalinə əmələ gətirir. O da metanolla qarşılıqlı təsir nəticəsində əsasən 1,2-dimetilnaftalinə və sonradan trimetilnaftalinlərə keçir.

ƏDƏBİYYAT

1. Агаев А.А., Назарова М.К. Каталитическое алкилирование 1-нафтола метанолом. // ЖПХ. 2003. 76. №4. С.579-581.
2. Агаев А.А., Назарова М.К., Мамедова Р.И. Алкилирование 1-нафтола метанолом в присутствии морденитного катализатора. / Тонкий органический синтез и катализ. Баку. 2002. С. 192-193.
3. Ağayev Ə.Ə., Nəzərova M.K. 1-naftolun metanolla alkiləşmə reaksiyasının qanunauyğunluqlarının tədqiqi. // Sumqayıt Dövlət Universitetinin Elmi xəbərləri. 2006. 6. №2. s. 46-48.
4. Fatina Gul, Takac Serpil, Oxdamor Tuncer. Nucleophile influence on the complex reaction network of 2-isopropyl-naphthalene hydroperoxide decomposition. // Chem.Eng. and Process 2005. 44. №11. p.1197-1206.
5. Shabtai J., Klemm L., Taylor D. Alkylation of 1-naphtol with methanol. // J.Org. Chem. 1968. 33. 14. p. 1489-1493.
6. Marvel E., Magoon E. // J. Amer. Chem. Soc, 1954. 76. p. 1132.
7. House H.O. Modern Synthetic Reactions. 2 end.ed. W.A.Benjamin. 1972.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ОКСО-2,2-ДИМЕТИЛ-1,2-ДИГИДРОНАФТАЛИНА И 1-ОКСО- 4,4-ДИМЕТИЛ-1,4-ДИГИДРОНАФТАЛИНА С МЕТАНОЛОМ

А.А.Агаев, М.К.Назарова, Э.А.Рзакулиев

Приведены результаты исследования реакции взаимодействия нафтола-1 с метанолом в присутствии катализатора Ni,H-морденит с целью установления основного и побочных превращений. Показано, что полученные в катализате 1-оксо-2,2-диметил-1,2-дигидронафталин и 1-оксо-4,4-диметил-1,4-дигидронафталин являются промежуточными продуктами данной реакции. При взаимодействии первого оксосоединения с метанолом образуется 1,2-диметилнафталин. В случае второго оксосоединения при температуре 320°C образуется 1,1,3-триметил-1,2-дигидронафталин, в то время как при высокой температуре (320 - 420 $^{\circ}\text{C}$) образуются метильные гомологи (главным образом тетра- и пента-) нафталина.

Ключевые слова: 1-нафтол; метанол; 2-метил-1-нафтол; 1,2-дигидронафталин; 1-оксо-2,2-диметил-1,2-дигидронафталин; 1-оксо-4,4-диметил-4-дигидронафталин, Ni,H-морденит.

INTERACTION OF 1-OXY-2,2- DIMETHYL -1,2-DIHYDRONAPHTHALENE AND 1-OXY-4,4- DIMETHYL-1,4-DIHYDRONAPHTHALENE WITH METHANOL

A.A.Aghayev, M.K.Nazarova, E.A.Rzakuliyev

Cited are the results of the research into the interaction of naphthole-1 with methanol in the presence of catalyst Ni,H-mordenite to identify basic and side transformations. It revealed that the catalyst obtained in the 1-oxy -2,2-dimethyl-1,2-dihydronaphthamine and 1-oxy-4,4-dimethyl-1,4-dihydronaphthamine are intermediate products of this reaction. During the interaction of the first oxy-compound with methanol there is formed 1,2-dimethyl naphthalene. In case of the second oxy-compound at temperature 320°C there is formed 1,1,3- trimethyl -1,2 - dihydronaphthalene, while at high temperatures (320-420 $^{\circ}\text{C}$) there are formed methyl homologues (primarily, tetra, penta-) naphthalene.

Keywords: 1-naphthole , methanol, 2- methyl naphthole-1, 1,2- dihydronaphthalene, 1- oxy -4,4-dimethyl-1,4-dihydronaphthalene, Ni,H-mordenite.

Redaksiyaya daxil olub 14.03.2013.