

QLİDSİDOKSİMLƏRİN HİDROLİZİNİN TƏDQIQI

Ə.Ə.Eyyubov, Ə.Ç.Mehraliyev, M.A.Manafov, K.Ə.Bəkirova, X.N.Şirinova

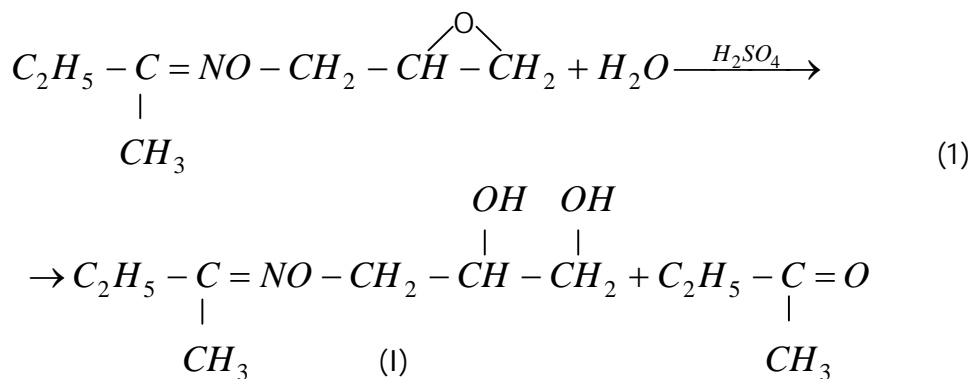
Sumqayıt Dövlət Universiteti

Müəyyən edilmişdir ki, oksimlərin qlidsid efirlərinin hidrolizi mühitin pH-dan asılıdır. Göstərilmişdir ki, turş mühitdə hidroliz həm qısa C=N-əlaqəsi üzrə, həm də oksid halqasının qırılması istiqamətində, qələvi mühitdə isə yalnız epoksid halqasının qırılması üzrə gedir.

Ədəbiyyatdan [1,2] məlumdur ki, mineral turşuların suda məhlulunun iştirakı ilə oksimləri (və ya onların törəmələrini) hidroliz etdikdə karbonil birləşmələri və hidroksilamin (və ya onun törəmələri) əmələ gəlir. Turşu hidrolizi zamanı oksimlərin qlidsid efirlərindəki oksim qrupunun >C=N- və epoksid halqasının nisbi reaksiyaya girmə qabiliyyətini öyrənmək məq-

sədilə sulfat turşusunun 5%-li məhlulunun iştirakı ilə onların hidrolizi aparılmışdır (60-90°C).

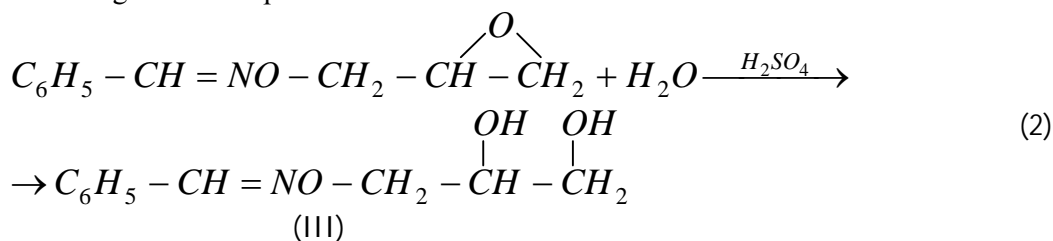
Məhz 3-metiletiketoksimo -1,2- epoksi-propanın hidrolizi zamanı qətranvari maddə ilə yanaşı reaksiya mühitindən metiletiketok (28%) və 3-metiletiketok simopropandiol-1,2 (12%) alınır. Beləliklə, yuxarıda göstərilən birləşmənin turş mühitdə hidrolizi həm epoksid halqası, həm də oksim qrupu üzrə gedir:



3- sikloheksanonoksimo -1,2- epoksi-propanın hidrolizi analoji olaraq gedir və nəticədə müvafiq diol (II) və sikloheksanon alınır.

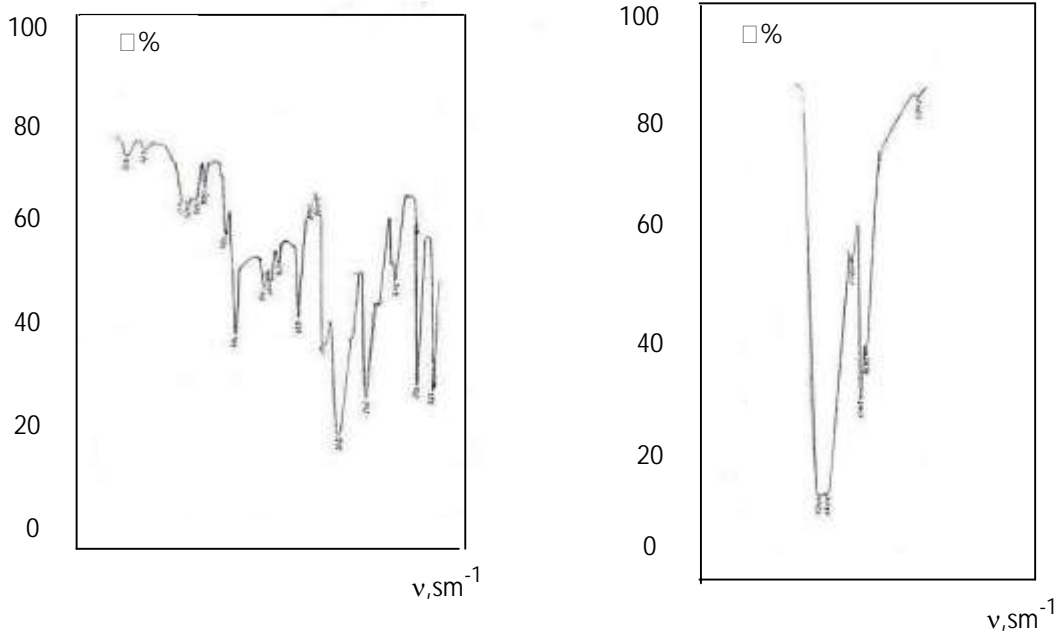
Tədqiqatlar göstərmişdir ki, 3-benzaldoksimo -1,2- epoksi-propanın turş mühitdə hidrolizi yuxarıda göstərilən qlidsidoksimlərdən

fərqli olaraq yalnız epoksid halqasının qırılması istiqamətində gedir; bu halda qısa >C=N- əlaqəsi heç bir dəyişikliyə uğramır və nəticədə müvafiq diol [3-4] alınır:



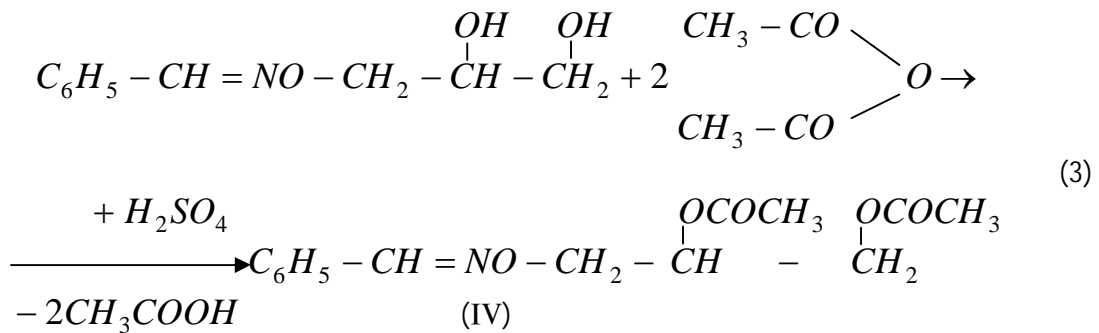
Alınmış diollarda hidroksil qrupunun varlığı kimyəvi və spektral üsullarla sübut olunmuşdur. (2) sxemi üzrə alınmış (III) birləşməsinin IQ- spektrində hidroksil qrupuna

məxsus 3423 sm^{-1} tezliyi və qısa C=N- qrupuna məxsus 1650 sm^{-1} tezliyi tapılmışdır (şəkil 1).



Şəkil 1. 3-benzaldoksimopropandiol -1,2-nin İQ - spektri

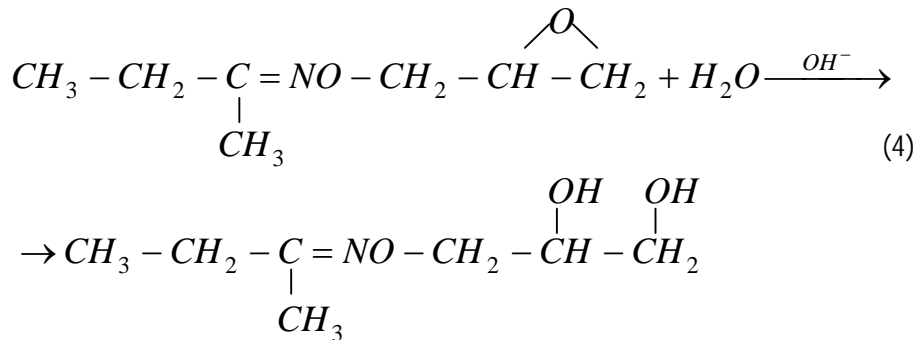
(III) birləşməsinin sirkə anhidridi ilə qarşılıqlı təsirdən müvafiq diasetat alınmışdır:



Yuxarıda göstərilən qlidsidoksimlərin qələvi mühitdəki hidrolizində maraqlı nəticələr alınmışdır.

Məlum olmuşdur ki, məsələn, 3 - metilketoksimo -1,2- epoksiopropanın qələvi hid-

rolizi zamanı turş mühitdə aparılan hidrolizdən fərqli olaraq yalnız epoksid həlqəsinin qırılması ilə gedir və müvafiq diol alınır:



Həm (1), həm də (4) sxemi üzrə alınmış diolların fiziki sabitləri eynilik təşkil edir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

3-metiletiketoksimo -1,2- epoksiopropanın turş (A üsulu) və əsası (B üsulu) mühitdə hidrolizi 3-metiletik etoksimopropandiol-1,2 (I)

A ÜSULU. Mexaniki qarışdırıcı, termometr, damcı qıfı və əks soyuducu ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbada 14,32 (0,1 q/mol), 3- metiletiketoksimo -1,2-epoksiopropan, 70 ml distillə suyu yerləşdirilir. Reaksiya tutumuna qarışdırmaqla damla-damla 2 ml qatı sulfat turşusu verilir. Reaksiya qarışığı 1,5 saat ərzində 60-90°C-də qarışdırılır. Reaksiya məhsulu 2 dəfə efirlə ekstraksiya edilir, su ilə yuyulur. Efir qovulduqdan sonra adi və vakuumda distillə ilə 2 məhsul; 2,3q metiletiketeton (T_{qay} -79,5°C; d_4^{20} - 0,8064; n_4^{20} -1,3790; çıxım-31,9%) və 2q metiletiketoksimo-propandiol -1,2 alınır.

T_{qay} - 117 °C (1 mm); d_4^{20} - 1,0370; n_D^{20} - 1,4660
 MR_D - 42,96; $\hat{u}\hat{a}\hat{n}\hat{a}\hat{a}$ - 42,47; $\hat{u}\hat{o}\hat{u}\hat{i}$ - 12,4%

B ÜSULU. Əvvəlki təcrübədəki üçboğazlı kolbada 14,32q (0,1 q/mol), 3- metiletiketoksimo -1,2- epoksiopropan və 61 ml 4,9%-li NaOH məhlulu yerləşdirilir. Kolbadakı kütlə 1,5 saat ərzində 100°C-də qarışdırılır. Reaksiya məhsulu 2 dəfə efirlə ekstraksiya edilərək çıxarılır. Efir qovulduqdan sonra vakuumda distillə etməklə yalnız 3- metiletiketoksimopropandiol -1,2 alınmışdır; sonuncunun fiziki sabitləri aşağıdakı kimidir: T_{qay} -134°C (7 mm); d_4^{20} -1,0374; n_4^{20} -1,4665; çıxım-31,2% (nəzəri)

3 - sikloheksanonoksimo -1,2- epoksiopropanın turş mühitdə hidrolizi 3 - sikloheksanonoksimopropandiol - 1,2 (II)

Termometr, damcı qıfı, mexaniki qarışdırıcı və əks soyuducu ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbada 16,92 q (0,1 q/mol) 3- sikloheksanonoksimo -1,2-epoksiopropan, 70 ml distillə suyu yerləşdirib qarışdırmaqla üzərinə damla-damla 2 ml qatı sulfat turşusu əlavə olunur. Kolbadakı kütlə 1,5 saat ərzində 60-90°C-də qarışdırılır. Reaksiya məhsulu 2 dəfə etil efiri ilə ekstraksiya edilir, su ilə yuyulur. Efir qovulduqdan sonra vakuumda distillə ilə 2 məhsul: 35% çıxımla sikloheksanon (T_{qay} -155°C; d_4^{20} -0,9467; n_4^{20} -1,4508) və aşağıdakı fiziki sabitlərə malik olan 3- sikloheksanonoksimo-propandiol -1,2 alınır;

T_{qay} - 155 °C (4 mm); d_4^{20} - 1,0899; n_D^{20} - 1,5042
 MR_D - 50,88; $\hat{u}\hat{a}\hat{n}\hat{a}\hat{a}$ - 49,73; $\hat{u}\hat{o}\hat{u}\hat{i}$ - 15%

3-benzaldoksimo -1,2- epoksiopropanın turş mühitdə hidrolizi 3-benzaldoksimopropandiol -1,2 (III)

Mexaniki qarışdırıcı, termometr, damcı qıfı və əks soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbada 17,72 q (0,1 q/mol) 3-benzaldoksimo -1,2- epoksiopropan və 70 ml distillə olunmuş su yerləşdirilir. Reaksiya kütləsinə qarışdırmaqla damla-damla 2 ml qatı sulfat turşusu verilir. Reaksiya qarışığı 1,5 - 2 saat müddətində 100°C-yə qədər qızdırmaqla qarışdırılır. Sonra məhsul soda ilə neytrallaşdırılır, 3 dəfə etil efiri ilə ekstraksiya olunur. Həlləyici qovulduqdan sonra vakuumda distillə ilə 10 q 3-benzaldoksimopropandiol -1,2 ayrılır; sonuncu aşağıdakı sabitlərə malikdir:

T_{qay} - 185-186 °C (3mm); d_4^{20} - 1,1769; n_D^{20} - 1,5685
 MR_D - 54,50; $\hat{u}\hat{a}\hat{n}\hat{a}\hat{a}$ - 52,89; $\hat{u}\hat{o}\hat{u}\hat{i}$ - 51%

3-benzaldoksimo -1,2- diasetoksiopropan (IV)

(III) maddəsinin alındığı kolbada 13 q (0,066 q/mol) 3-benzaldoksimo-propandiol -1,2 yerləşdirib üzərinə qarışdırmaqla damla-damla 21,64 q (0,21 q/mol) sirkə anhidridi və 1 ml qatı sulfat turşusu verilir. Reaksiya ekzotermik gədir.

Reaksiya kütləsinin temperaturunu 85°C-yə qədər qaldırıb 1,5-2 saat müddətində qarışdırma aparılır. Reaksiya məhsulu su ilə yuyulur və efirlə ekstraksiya edilir. Efir ekstraktı su ilə yuyulur, $MgSO_4$ üzərində qurudulur. Efir qovulduqdan sonra vakuumda qovma ilə 15,9 q aşağıdakı sabitlərə malik (IV) maddəsi alınır:

T_{qay} - 185 °C (0,5mm); d_4^{20} - 1,1487; n_D^{20} - 1,5175
 MR_D - 73,62; $\hat{u}\hat{a}\hat{n}\hat{a}\hat{a}$ - 72,00; $\hat{u}\hat{o}\hat{u}\hat{i}$ - 86,4%

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. Изд. «Инлит». 1952. Ч.2. С.174.
2. Неницеску К.Д. Эпоксидные компаунды и их применение. Сидпромгиз. 1963.
3. Джафаров В.А. Синтез и исследование реакции функциональных оксимопроизводных спиртов эпитиогоалогенгидринами. III Международная научная конференция «Тонкий органический синтез и катализ». Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия. 14-16 декабрь 2005. Баку.

4. Eyyubov Ə.Ə. Aromatik sıra qlidsidoksimlərin sintezi. // «Kimya və neft kimyası». 2006.№3-4.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА ГЛИЦИДОКСИМОВ

А.А.Эйюбов, А.Ч.Мехралиев, М.А.Манафов, К.А.Бакирова, Х.Н.Ширинова

Установлено, что гидролиз глицидных эфиров оксимов зависит от pH среды. Показано, что в кислой среде гидролиз протекает как по >C=N- связи, так и с раскрытием окисного кольца, а в щелочной среде только по эпоксидному кольцу.

RESEACH INTO GLIDOXIMS' HYDROLYSIS

A.A.Eyubov, A.Ch.Mekhraliyev, M.A.Manafov, K.A.Bakirova, X.N.Shirinova

It has been established, that hydrolysis of oxims' glisid ethers is dependent on pH medium. Shown that in acid medium hydrolysis proceeds by >C=N- tie and through oxide ring while in alkali medium only through epoxid ring.