

UOT 547.314 + 547.322

α -XLORMETİLPROPARGİL EFİRİNİN ALLİLBENZOLA BİRLƏŞMƏSİ VƏ ALINAN MƏHSULUN XASSƏLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

G.M.Talıbov, E.Ə.Axundov, R.Ə.İsmayılova, N.Ə.Cəfərova

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
Bakı ş. Azadlıq pr.20., e-mail: renaismailova-10@mail.ru

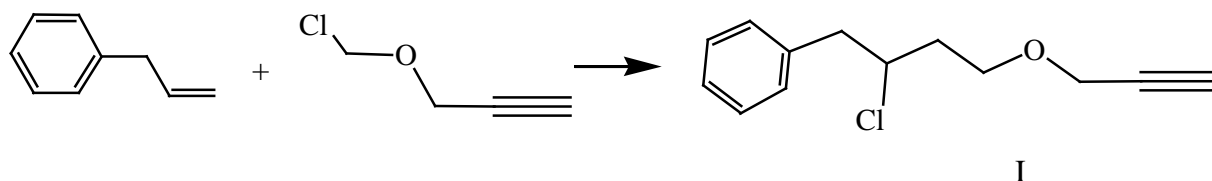
Xlormetilpropargil efirinin sink xlorid katalizatorunun iştirakı ilə mülayim şəraitdə allilbenzola birləşməsi nəticəsində yüksək çıxımla (80%) 7-xlor-8-fenil-4-oksa-1-oktin sintez edilmişdir. Bu maddənin kimyəvi çevrilmələri: hidratlaşması, aminmetilləşmə, xlormetilləşmə, hidrosililləşmə reaksiyaları aparılmış və alınan məhsulların fiziki - kimyəvi göstəriciləri öyrənilmişdir.

Açar sözlər: propargil efiri, allilbenzol, γ -halogenefirlər, aminometilləşmə, Farmer adduktu, hidrosililləşmə, Reppe reaksiyası və s.

Tərkibində üçqat rabitəsi olan halogen efirlər həm üzvi sintezdə [1-3], həm də praktik əhəmiyyətli [4-7] birləşmələrin alınmasında geniş istifadə edilir.

Propargil spirtinin γ -halogenefirlərinin alınmasının ən səmərəli üsulu xlormetil-

propargil efirinin ikiqat rabitəyə birləşməsidir. Belə ki, bizim tədqiqatlar göstərir ki, xlormetilpropargil efirinin sink xlorid katalizatorunun iştirakı ilə allilbenzola birləşməsi nəticəsində aşağıdakı reaksiya məhsulu alınır:



Alınan maddənin (7-Xlor-8-fenil-4-oksa-1-oktin) NMR ^1H spektrində CHCl qrupuna məxsus multiplət siqnalların 4.12 m.h. müşahidə edilməsi reaksiyanın regiosektiv olaraq propargiloksimetil karbokationunun ikiqat rabitədə daha çox hidrogenləşmiş karbon atomuna birləşməsi ilə nəticələndiyini göstərir. Bundan başqa alınan birləşmənin İQ spektrinə $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ qrupuna məxsus siqnalların uyğun olaraq 2100 və 3300 sm^{-1} sahədə çıxması reaksiyanın göstərilən istiqamətdə getməsini birmənalı təsdiqləyir.

Birləşmənin (I) tərkibində $\equiv\text{C}-\text{H}$ rabitənin olması onun üzvi sintezində önəmli rolunu göstərir.

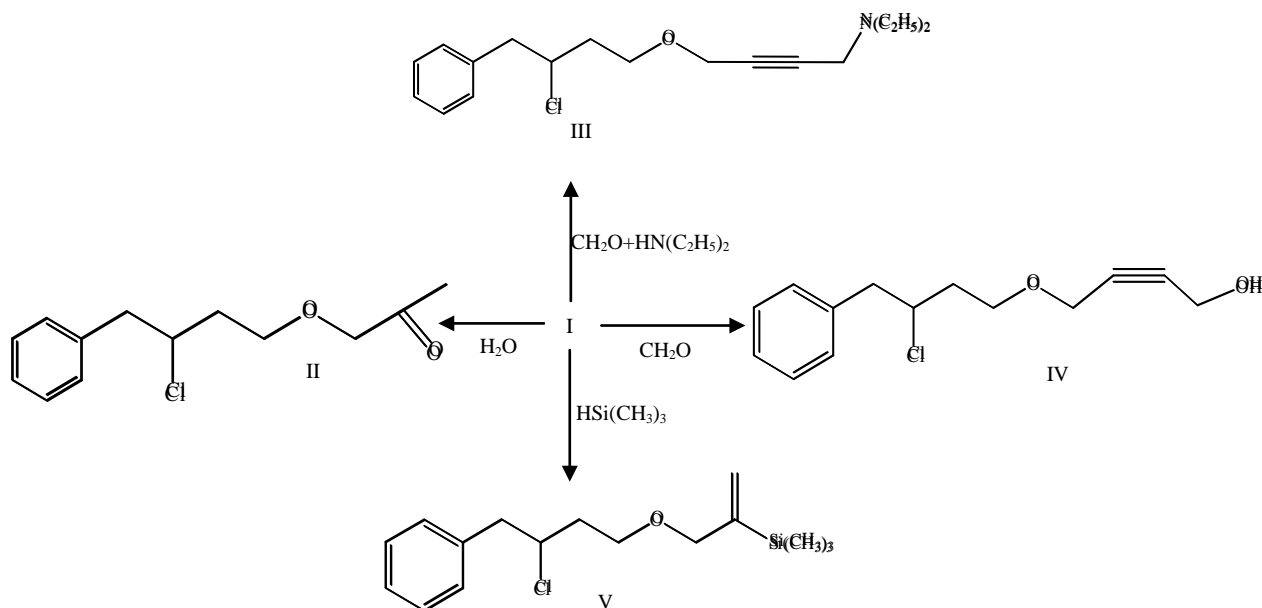
Sintez edilmiş γ -xlorefrinin (I) $\equiv\text{C}-\text{H}$ mərkəzi əsasında bir sıra çevirmə reaksiyaları aparılmışdır. Onun (I) Kuçerov reaksiyası əsasında hidratlaşması nəticəsində halogen saxlayan ketoefir (II) alınır.

Həmin maddənin (I) – Mannix reaksiyası əsasında paraform və dietilaminin iştirakı ilə aminmetilləşməsi nəticəsində halogenaminoefir (III) sintez edilmişdir. Göstərilən şəraitdə halogenin amin qrupu ilə əvəz olunması məhsulu müşahidə edilməmişdir.

Reppe üsulu üzrə (I) maddəyə su mühitində formaldehid və mis asetilenid iştirakı ilə təsir etməklə (IV) maddə sintez edilmişdir.

Maraqlı reaksiyalardan biri də bu maddənin Spayer katalizatorunun iştirakı ilə hidrosililləşməsi nəticəsində trialkilsilan tərkibli doymamış Farmer adduktun (V) alınmasıdır.

Alınan birləşmənin İQ-spektrində 1635 sm^{-1} sahədə udulma zolağının müşahidə edilməsi reaksiyanın üçqat rabitə üzrə regiosektiv getdiyini göstərir.



TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez olunmuş maddələrin təmizliyi qaz-maye xromatoqrafiyası ilə LXM-7A cihazında aparılmışdır.

Quruluşları İQ spektrlər SPEKORD-75 tipli mikrotəbəqədə, NMR ^1H – spektrləri isə Bruker SF-300 (300.134 MHz) cihazında çəkilmişdir. Daxili standart kimi heksametildisiloksan (HMDS) həlledici kimi asetondan istifadə edilmişdir.

7-Xlor-8-fenil-4-oksa-1-oktin (I).

Əvvəlcə 250 ml-lik üçboğazlı kolbaya 3 q (0.022 mol) quru ZnCl_2 , 41.3 q (0.35 mol) allilbenzol və 50 ml heksan qarışığı tökülür və 40°C -yə qədər qızdırılır. 1 saat müddətində α -xlormetilpropargil efiri əlavə edilir. Reaksiya $80-90^\circ\text{C}$ temperaturda dörd saat aparılır. Alınan məhsul su ilə iki dəfə yuyulur, quru CaCl_2 ilə qurudulur və qalıq vakuuma qovulur. Çıxım: 65 q (80%). $T_{\text{qay.}} = 114-115^\circ\text{C}$ (10 mm), d_4^{20} 1.055, n_D^{20} 1.4850. İQ spektr, ν (sm^{-1}): 700, 770, 985, 1480, 1600, 3030, 3065, 3080 (C_6H_5), 2100 və 3300 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1100 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). NMR ^1H spektr, δ , m, h: 2.5 t ($\equiv\text{CH}$, 1H, $J=2,0$ Hs), 4.08 d ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$, 2H, $J=2,0$ Hs.). Tapılmış, % C 70.07; H 6.72; Cl 15.9. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{OCl}$. Hesablanmış, % C 70.11; H 6.79; Cl 15.93.

7-Xlor-8-fenil-4-oksa-2-oktanon (II).

5 q H_2SO_4 , 1 q HgSO_4 və 30 ml su qarışığı $90-95^\circ\text{C}$ temperaturda qızdırılır və 23 q (I) maddə qarışdırmaqla damla-damla əlavə edilir.

Reaksiya qarışığı 5 saat müddətində eyni temperaturda saxlanılır. Qarışıq etilasetatla ekstraksiya edilir, soyuq su ilə yuyulur. Üzvi təbəqə ayrılır və Na_2SO_4 üzərində qurudulur. Etilasetat adi təzyiqdə qovulur, vaakumda distillə olunur. Çıxım 16 q (75 %). $T_{\text{qay.}} = 120-122^\circ\text{C}$ (15 mm), d_4^{20} 1.0910, n_D^{20} 1.4360. İQ spektr, ν (sm^{-1}): 710, 768, 980, 1478, 1605, 3030, 3055, 3078 (C_6H_5), 3090 ($=\text{C}-\text{H}$ -benzol), 1730 ($>\text{C}=\text{O}$), 1050 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 650 ($\text{C}-\text{Cl}$). NMR ^1H spektr, δ , m, h: 2.21 s ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$, 3H), 3.45-3.75 ($(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, 6 H), 4.12 m (CHCl , 1H), 5.67 s ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$, 2H), 7.20 m (C_6H_5 , 5H). Tapılmış, % C 64.61; H 7.15; Cl 14.23. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$. Hesablanmış, % C 64.86; H 7.12; Cl 14.73.

8-Xlor-9-fenil-5-oksa-1-N,N-dietilamin-2-nonin (III). 23 q (0.1 mol) maddəyə (I), 50 ml dioksan, 7.3 q (0.1 mol) dietilamin, 3 q (0.1 mol) paraform əlavə edilərək, qarışıq $50-60^\circ\text{C}$ -də paraform həll olana qədər qızdırılır. Reaksiya qarışığı soyudulur, dioksan qovulmaqla ayrılır. Reaksiya qarışığı 3 % - li ammoniyak məhlulu ilə yuyulur, efirdə ekstraksiya edilir, quru CaCl_2 ilə qurudulur. Efir adi təzyiqdə kənar edilir, qalıq vaakumda distillə olunur. Çıxım: 16 q (75 %). $T_{\text{qay.}} = 137-138^\circ\text{C}$ (5 mm), d_4^{20} 1.0527, n_D^{20} 1.5320. İQ spektr, ν (sm^{-1}): 700, 775, 985, 1470, 1605, 3030, 3060, 3085

(C₆H₅), 2230 (-C≡C-C), 1660 (C₆H₅), NMR ¹H spektr, δ, m, h: 0.96 t ((-CH₃)₂, 6H), 2.12 (CH₂, 2H), 3.55-3.65 m ((CH₂)₂, 4H) 2.42 t (CH₂, 4H), 3.33 d (≡C-CH₂-, 2H), 7.15 (C₆H₅, 5H) 4.12 m (CHCl, 1H) 4.00 d (O-CH₂-C≡, 2H). Tapılmış, % C 70.13; H 8.55; N 4.56; Cl 11.5. C₁₈H₂₆NOCl. Hesablanmış, % C 70.22; H 8.51; N 4.55, Cl 11.52.

8-Xlor-9-fenil-5-oksa-2-nonin-1-ol

(IV). 23 q maddə (I), 3 q paraform, 0.1 q monomis-asetilenid, 30 ml dioksan qarışığını 2 saat ərzində 30-35° C temperaturda qarışdırmaqla paraform tam həll olunana qədər qızdırılır. Dioksan adi şəraitdə reaksiya qarışığında distillə etməklə qovulur. Qalıq 3 % -li ammoniyak məhlulu ilə işlənir və efirdə ekstraksiya edilərək, quru Na₂SO₄ üzərində qurudulur. Çıxım; 15 q (72 %). T_{qay.} = 125-126° C (3 mm), d₄²⁰ 1.0649, n_D²⁰ 1.4950. İQ spektr, ν (sm⁻¹): 3590 (-OH), 710, 770, 980, 1480, 1605, 3035, 3065, 3085 (C₆H₅), 2100 və 3300 (-C≡C-), 1100 (C-O-C), 650 (C-Cl), NMR ¹H spektr, δ, m, h: 3.15 m ((CH₂)₂, 4H), 3.45-3.86 m ((CH₃)₃, 6H), 3.95 s (OH, 1H),

4.11 m (CHCl, 1H), 7.18 m (C₆H₅, 5H). Tapılmış, % C 66.41; H 6.78; Cl 14.08. C₁₄H₁₇O₂Cl. Hesablanmış, % C 66.53; H 6.78; Cl 14.03.

7-Xlor-8-fenil-4-oksa-2-trimetilsilil-

1-okten (V). 23 q (0.1 mol) maddəyə (I), H₂PtCl₆ · 6H₂O-un 0.2 ml 0.1 N izopropil spirtində məhlulu və 8 q (0.1 mol) tioetilsilan əlavə olunur. Katalizator əlavə olunanda reaksiya mühitinin temperaturu 30-35° C yüksəlir. Reaksiya məhsulu qarışdırmaqla 80-85° C 3-5 saat qızdırılır. Reaksiya məhsulundan izopropil spirti distillə etməklə kənar edilir və qalıq vakuumda distillə olunur. Çıxım: 22 q (73 %). T_{qay.} = 131-132° C (5 mm), d₄²⁰ 1.000, n_D²⁰ 1.5230. İQ spektr, ν (sm⁻¹): 700, 760, 985, 1485, 1605, 3030, 3065, 3080 (C₆H₅), 1605 (>C=C<), 1550 (C₆H₅), 1260 (C₂H₅-Si), 1100 (C-O-C). NMR ¹H spektr, δ, m, h: 0.95-2.01 ((CH₃)₃, 9H), 3.45-3.95 m (CH₂)₄, 8H), 4.11 m (CHCl, 1H), 7.18 m (C₆H₅, 5H), 5.62 s (=CH, 2H) 3.33 (-CH₂O), 1.49 (-CH₂)₂-). Tapılmış, % C 64.7; H 8.61; Cl 11.59; Si 9.61. C₁₆H₂₅OClSi. Hesablanmış, % C 64.72; H 8.49; Cl 11.94; Si 9.46.

NƏTİCƏ

1. Xlormetilpropargil efirinin allilbenzola birləşməsi regiosektiv gedir.
2. İlkin maddənin reaksiyagirmə mərkəzi C≡C-H hesabına tərkibində O, N, Si atomları saxlayan birləşmələr sintez etmək mümkün olmuşdur.

ƏDƏBİYYAT

1. Garayev S.F., Talybov G.M. *Synthesis and properties of propargyl β-halogenethers. Science Without Borders. Transaktion of the International. Academy of Science, Vol.2, p.509-516, Baku-Innsbruck 2005/2006.*
2. Нуриева У.Г., Талыбов Г.М., Караев С.Ф. *Синтез 2-метил-5,6-тетраметилен-1,4-диоксана. Azərbaycan Elmlər Akademiyasının müxbir üzvü H.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. 2007, Bakı, s.353-354*
3. Garayev S.F., Talybov G.M. *Stimulation of wheat growth by hydroxyacetylene compounds. "Təbii katalizmləri və müasir sivilizasiyanın global problemləri" Beynəlxalq simpozium/ (Natural cataclysms and global problems of the modern sivilization). Bakı, 2007, 24-27 September, s. 473-474*
4. С.Ф.Караев, Я.М.Билалов, Т.М.Найбова и др. *Полимерные защитные покрытия на основе фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных пропаргиловыми бромэфирами. // Физикохимия поверхности и*

- защита материалов. 2010, Т.46, № 4, с.393-397.
S.F.Karaev, Ja.M.Bilalov, T.M.Naibova, G.M.Talybov, U.G.Nurieva. Polimernye zashhitnye pokrytija na osnove fenoloformal'degidnyh oligomerov, modifitsirovannyh propargilovymi bromjefirami. // Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov. 2010, T.46, № 4, s.393-397.
5. *Talibov G.M. Propargil xlorefirler: alınması və xassələri. Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərin Xəbərləri. 2007, №5 (51), s.16-24.*
6. *Garayev S.F., Talybov G.M., Mehtiyeva V.Z., Mamedova P.Sh. Propargyl β -halogen ethers-new antimicrobe additives to lubricant oils and fuels. // 4th International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry. 2008, Algeria, Ghardaia, 24-26 march, P.153.*
7. *Garayev S.F., Talybov G.M. Inhibition of acid corrosion of metals by propargyl compounds. Science Without Borders. Transaktion of the International. Academy of Science, Baku- Innsbruck 2007/2008, v.3, p.492-503.*

ПРИСОЕДИНЕНИЕ α -ХЛОРМЕТИЛПРОПАРГИЛОВОГО ЭФИРА К АЛЛИЛБЕНЗОЛУ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННОГО СОЕДИНЕНИЯ

Г.М.Талыбов, Е.А.Ахундов, Р.А.Исмаилова, Н.А.Джафарова

*Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: renaismailova-10@mail.ru*

Синтезирован 7-хлор-8-фенил-4-окса-1-октин присоединением α -хлорметилпропаргилового эфира к аллилбензолу в присутствии хлористого цинка. Проведением реакций гидратации, аминометилирования, хлорметилирования и гидросилилирования 7-хлор-8-фенил-4-окса-1-октина изучены его химические превращения. Определены выход и физико-химические показатели полученных соединений.

Ключевые слова: *пропаргиловый эфир, аллилбензол, γ -хлорэфир, аминометилирование, реакция Реппе, гидросилилирование.*

ADDITION OF α -CHLORMETHYL-PROPARGYL ESTER TO ALLYL BENZENE AND RESEARCH INTO ITS PROPERTIES

G.M.Talybov, E.A.Akhundov, R.A.İsmailova, N.A.Jafarova

*Azerbaijan State Oil Academy
20 Azadlig Ave., Baku 1010; e-mail: renaismailova-10@mail.ru*

7-chlorine-8-phenyl-4-oxa-1-oktin has been synthesized through joining α -chlormethylpropargyl ester to allylbenzen in the presence of zinc chloride. All chemical transformations have been examined by means of hydratation reaction, aminomethylation, chlormetylation and hydrosilylation of 7-chlorine-8-phenyl-4-oxa-1-oktin. The yield and physical-chemical indices of obtained compounds have been identified.

Keywords: *propargyl ester, allylbenzene, γ -chlor ester, aminomethylation, Reppe reactions, hydrosilylation.*

Redaksiyaya daxil olub 16.03.2015.