

UOT 547.12 + 547.495.9

QUANİDİNİN NORBORNANIN  $\gamma$ -XLOREFİRLƏRİ İLƏ KONDENSASIYASI

M.M.Hacıyev, R.A.Hüseynova, Ş.İ.Nəzərov, Ş.R.Məmmədli

Bakı Dövlət Universiteti

AZ-1148 Bakı, Z.Xəlilov 23; e-mail: [info@bsu.az](mailto:info@bsu.az)

*Norbornanın  $\gamma$ -xlorefirləri qvanidin ilə kondensləşdirilmiş və nəticədə ədəbiyyatda məlum olmayan yeni qvanidin törəmələri sintez edilmişdir. Alınan yeni maddələrin quruluşları İQ- və NMR- spektral analizləri vasitəsi ilə müəyyən edilmişdir.*

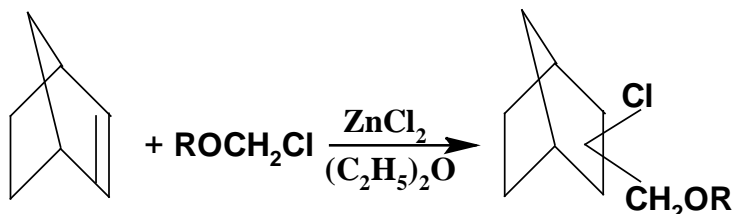
*Açar sözlər: qvanidin, norbornan, xlorefir, kondensasiya.*

Ədəbiyyatdan məlum olduğu kimi, tərkibində azot saxlayan üzvü maddələr sənayedə həm metalların korroziyasına qarşı inhibitor və həm də yağlara və yanacaqlara əlavələr kimi işlənir [1,2].

Bu baxımdan sintez etdiyimiz qvanidin törəmələrində sənayedə metalların korroziyasına qarşı inhibitor maddələri kimi tətbiq oluna bilər. Bu amili nəzərə

alaraq norbornanın  $\gamma$ -xlorefirlərinin qvanidin ilə reaksiyası aparılmışdır [3]. İlk öncə norbornanın müxtəlif  $\gamma$ -xlorefirləri alınmış və sonra kondensləşmə reaksiyası aparılmışdır.

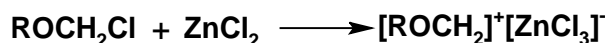
Norbornanın  $\gamma$ -xlorefirləri aşağıdakı reaksiya sxemi üzrə məlum üsul ilə alınır [4]:



burada R = CH<sub>3</sub>-(I); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-(II); C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-(III); C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-(IV).

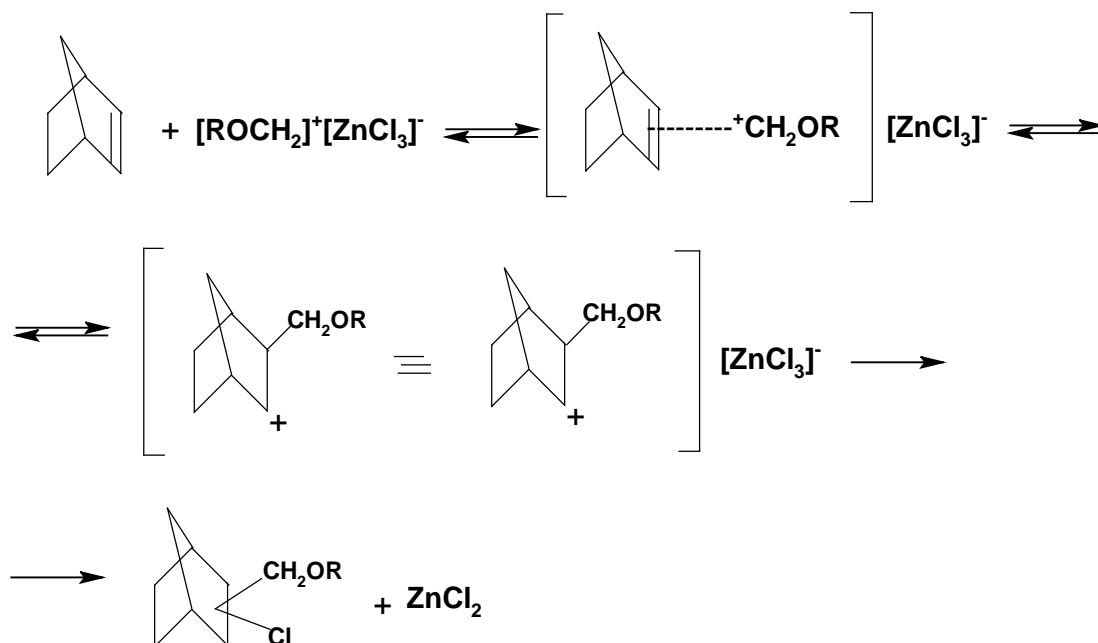
Bu reaksiya elektrofil birləşmə reaksiyaları sinfinə aid olub, onun getmə mexanizmini aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:

Birinci mərhələdə  $\alpha$ -xlorefir ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru ilə ansolvoturşu tipli kompleks əmələ gətirir:



Alınan karbkation substrat-norboren ilə qarşılıqlı təsirdə yeni bir

kompleks birləşmə verir və reaksiya son məhsulun alınması ilə nəticələnir:



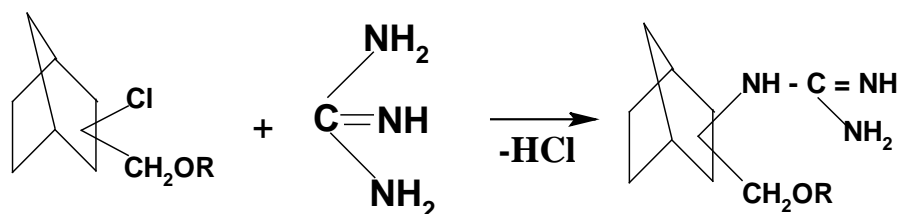
Reaksiya mexanizmindən görünür ki, reaksiya aralıq intermediatların alınması ilə gedir və nəticədə stereoisomer olan alkoksimetilxlor-norbornanlar alınır.

Sintez olunmuş maddələrin (I-IV) struktur quruluşu İQ- və NMR- spektral analizləri vasitəsi ilə təsdiq olunmuşdur. İQ spektrdə sadə efir (1020, 1100  $\text{sm}^{-1}$ ) fraqmentlərinə xas olan udulma zolaqları, C-Cl rabitəsinə uyğun gələn 680, 720  $\text{sm}^{-1}$  tezlikli zolaqlar aşkar edilmişdir. İQ spektrdən aydın görünür ki, sintez olunan norbornanın  $\gamma$ -xlorefirlərində ilkin

məhsulda olan ikiqat rabitə itmişdir, bu da reaksiyanın getməsinə dəlalət edir.

Sintez olunan maddənin (I) NMR-spektrində  $-\text{CH}_2\text{O}$  qrupun siqnailləri 3,1 – 3,2 m.h. sahəsində aşkar olunur, bundan başqa norbornan həlqəsinin protonlarına uyğun gələn piklər 1,02 – 2,5 m.h. sahəsində müəyyən olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, həm İQ, həm də NMR spektrlərinin verdiyi nəticələr əsas verir ki, sintez edilmiş maddələrin quruluşları düzgündür.

Sonrakı mərhələdə norbornanın  $\gamma$ -xlorefirləri quanidin ilə kondensləşdirilir:



burada R =  $\text{CH}_3$ -(V);  $\text{C}_2\text{H}_5$ -(VI);  $\text{C}_4\text{H}_9$ -(VII);  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ -(VIII).

Sintez edilmiş maddələr sarımtıl rəngli qatı mayedirlər. Alınmış maddələrin fiziki-kimyəvi xarakteristikaları müəyyən edilmiş, quruluşları İQ

və NMR-spektrlərin köməyi ilə sübuta yetirilmişdir [5,6]. Sintez edilmiş maddənin (V) İQ spektrində sadə efir (C-O-C) rabitəsinə uyğun gələn 1100  $\text{sm}^{-1}$

zolaqdan əlavə  $\text{>C=NH}$ ,  $\text{=NH}$  qruplarını xarakterizə edən 3300-3500, 1620-1660  $\text{sm}^{-1}$  zolaqların aşkar olunması alınan maddələrin quruluşlarını sübuta yetirir.

3(2)-Quanidil-2(3)-metoksimetilnorbordanın (V) NMR spektri çəkilmiş və onun spektrində ( $^1\text{H}$ )  $\text{=NH}$  qrupuna uyğun gələn 7,2 m.h. signal və  $\text{-CH}_2\text{-}$  qrupunun protonlarını xarakterizə edən 1,05-1,15 m.h. signalın olması aşkar olunmuşdur

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

İQ-spektrlər UR-20 adlı cihazda 400 - 4000  $\text{sm}^{-1}$  sahədə, NMR-spektrləri isə "Bruker" markalı cihazda 300 MHz ( $^1\text{H}$ )

işci tezlikdə çəkilmişdir. Daxili standart kimi TMS-dan istifadə edilmişdir.

#### 3(2)- xlor- 2(3)- metoksimetilnorbordan (I)

Termometr, damcı qığı, qarışdırıcı və əkssoyuducu ilə təchiz edilmiş üçboğazlı kolbaya 0.5 q  $\text{ZnCl}_2$  katalizatoru, 25 ml dietil efiri və 9.4 q (0.1 mol) norbornen yerləşdirilir və kolba  $+5^\circ\text{C}$  qədər soyudulur. Sonra qarışdırıcı işə salınır, kolbadakı qarışıqın üzərinə damcı-damcı 8.1 q (0.1 mol)  $\alpha$ -xlordimetilefiri əlavə olunur.  $\alpha$ -Xlor- dimetilefiri əlavə olunduqdan sonra kolba  $30^\circ\text{C}$  qədər

qızdırılır və 3-4 saat müddətində qarışdırılır. Sonra reaksiya kütləsi su ilə parçalanır, ayırıcı qıfa keçirilir, neytral reaksiyaya qədər yuyulur, üzvi hissə  $\text{CaCl}_2$  üzərində qurudulur. Sonra həlledici kimi istifadə olunmuş dietilefiri qovulur, qalıq vakuumba destillə olunur. Alınan maddənin (I) fiziki-kimyəvi xarakteristikası cədvəldə verilir.

#### 3(2)- xlor- 2(3)- etoksimetilnorbordan (II)

#### 3(2)- xlor- 2(3)- butoksimetilnorbordan (III)

#### 3(2)- xlor- 2(3)- oktoksimetilnorbordan (IV)

maddələri də yuxarıda göstərilən üsul ilə sintez edilmişdir. Bu maddələrin fiziki-kimyəvi xarakteristikaları cədvəldə verilir.

#### 3(2)- quanidil- 2(3)- metoksimetilnorbordan (V)

Əkssoyuducu, termometr, qarışdırıcı və damcı qığı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya 5.9 q (0.1 mol) quanidin, 8.2 q (0.1 mol) natrium asetat, 30 ml toluol yerləşdirilir və kolba  $70^\circ\text{C}$ -ə qədər qızdırılır, sonra damcı qığından kolbaya damcı-damcı norbornanın  $\gamma$ -xlorefiri (I) verilir. Axırının verilməsi qurtardıqdan sonra kolba  $80\text{-}85^\circ\text{C}$ -ə qədər qızdırmaqla 5-6 saat müddətində qarışdırılır. Sonra

kolba otaq temperaturuna qədər soyudulur və su ilə kolbadakı reaksiya kütləsi parçalanır. Sonra ayırıcı qıfda üzvi hissə ayrılır, neytral reaksiyaya qədər yuyulur və  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzərində qurudulur. Həlledici kimi götürülmüş toluol qovulur və qalıq vakuumba destillə olunur. Alınmış maddənin fiziki-kimyəvi xarakteristikası cədvəldə verilir.

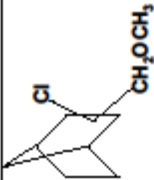
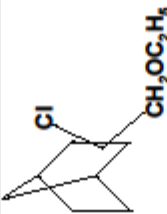
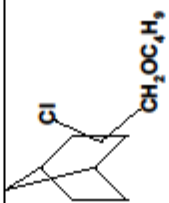
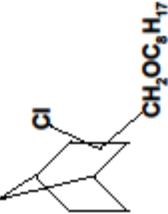
#### 3(2)- quanidil- 2(3)- etoksimetilnorbordan (VI)

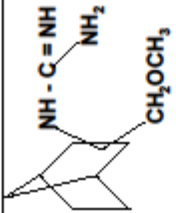
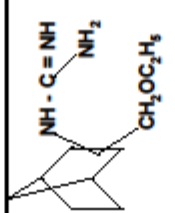
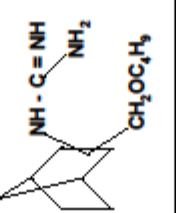
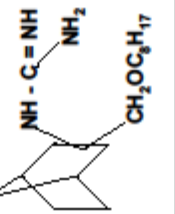
#### 3(2)- quanidil- 2(3)- butoksimetilnorbordan (VII)

#### 3(2)- quanidil- 2(3)- oktoksimetilnorbordan (VIII)

maddələri analoji üsul ilə sintez olunmuşdur. Onların göstəriciləri cədvəldə verilmişdir.

**Sintez edilmiş maddələrin fiziki-kimyəvi xarakteristikaları**

№	Maddələrin formula	Çi-xim, %	T <sub>qay</sub> (P, m.m. c.silt.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	element analizi, %							
						tapılmış			hesablanmış				
						C	H	Cl	N	C	H	Cl	N
I		32	94-96 (4)	1.4825	1.0677	61.7	8.6	20.3	-	61.8	8.5	20.4	-
II		37	99-102 (3)	1.4845	1.0659	63.6	9.01	18.8	-	63.5	8.9	18.6	-
III		40	93-95 (3)	1.4687	1.0078	66.5	9.6	16.3	-	66.3	9.5	16.2	-
IV		44	120-122 (4)	1.4658	0.9658	70.3	10.5	13.1	-	70.4	10.6	13.0	-

V		22	142-145 (3)	1.0122	1.4731	61.0	10.2	-	23.1	61.3	10.4	-	23.2
VI		20	153-155 (3)	1.0143	1.4765	67.6	10.5	-	21.2	67.5	10.7	-	21.5
VII		25	169-173 (3)	1.0172	1.4792	69.7	10.9	-	18.5	69.9	11.2	-	18.8
VIII		30	190-193 (3)	1.1015	1.4874	73.0	11.7	-	15.2	73.1	11.8	-	15.0

## ƏDƏBİYYAT

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л., Изд-во «Химия», 1985. 312 с.  
*Kuliev A.M. Himiya i tehnologiya prisadok k maslam i toplivam. L., Izd-vo «Himija», 1985. 312 s.*
2. Гаджиев М.М., Байрамов М.Р., Гасимова Ш.З. Ингибиторы коррозии металлов на основе алкоксиметилциклогексанов. // *Защита металлов. 1997, №6, с. 678-682. Gadzhiev M.M., Bajramov M.R., Gasymova Sh.Z. Inhibitory korrozii metallov na osnove alkoksimetilciklogeksanov. // Zashhita metallov. 1997, №6, s. 678-682.*
3. Ларионова И.А., Голоунин А.В., Соколенко В.А. Алкилирование гуанидина. // *Журнал орган химии. 2006, т. 42, вып. 5, с. 781-782.*
4. Гаджиев М.М., Шукюрова А.Ф., Тагирли Г.М. Изучение ингибирующих свойств тиурониевых производных норборнана. // *Азерб. хим. журнал. 2010, №4, с. 126-128. Gadzhiev M.M., Shukjurova A.F., Tagirli G.M. Izuchenie ingibirujushhih svojstv tiuronievyh proizvodnyh norbornana. // Azerb. him. zhurnal. 2010, №4, s. 126-128.*
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд-во «Мир», 1965, с. 83-86.  
*Nakanisi K. Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenij. Izd-vo «Mir», 1965, s. 83-86.*
6. Органикум. Изд-во «Мир», 1979, с.442.

КОНДЕНСАЦИЯ  $\gamma$ -ХЛОРЕФИРОВ НОРБОРНАНА С ГУАНИДИНОМ

М.М.Гаджиев, Р.А.Гусейнова, Ш.И.Назаров, Ш.М.Мамедли

Бакинский государственный университет  
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: [info@bsu.az](mailto:info@bsu.az)

Реакцией конденсации  $\gamma$ -хлорэфиров норборнана с гуанидином синтезированы новые, ранее не описанные в литературе производные гуанидина, строение которых изучено с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: гуанидин, норборнан,  $\gamma$ -хлорэфир, конденсация.

CONDENSATION OF  $\gamma$ -CHLORINE ETHERS OF NORBORNAN WITH GUANIDIN

M.M.Hajiyev, R.A.Huseynov, SH.I.Nazarov, SH.M.Mamedli

Baku State University  
Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, e-mail: [info@bsu.az](mailto:info@bsu.az)

Through the use of reaction of  $\gamma$  chlorine-ethers with guanidine there have been synthesized new, earlier undescribed derivatives of guanidine. Their structure has been explored with the help of IR and YMR-spectroscopy.

Keywords: guanidine, norbornan,  $\gamma$ -chlorine ether, condensation.

Redaksiyaya daxil olub 26.06.2015.