

UOT 547.593.213+547.581.2

TRİTSİKLO[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]DES-3-EN-8-İL BENZOAT EFİRİNİN SİNTEZİ

M.K.Məmmədov, İ.R.Səfərova, C.H.İsmaylova, V.S.Yusifli

AMEA-nın akad.Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu  
Az 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30; e-mail: markazmamedov@mail.ru

*Təqdim olunan işdə tritsiklo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]-deka-3,8-dienə benzoy turşusunun termiki üsulla birləşdirilməsindən tritsiklo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]-des-3-en-8-ilbenzoat efiri sintez edilmişdir. Reaksiyanın optimal şəraiti tapılmış, həmin şəraitdə 76.8% çıxımla benzoat efiri alınmışdır. Benzoat efirinin xassələri ətraflı öyrənilmiş, quruluşu, xassələri alternativ efirləşmə yolu ilə təsdiq edilmiş və müasir İQ, NMR <sup>1</sup>H; <sup>13</sup>C analiz üsulları ilə təyin olunmuşdur.*

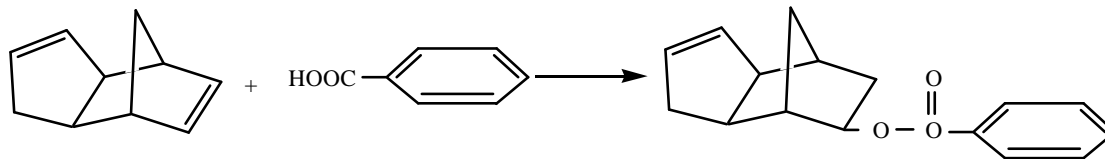
*Açar sözlər: ditsiklopentadien, benzoy turşusu, tritsiklo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]-des-3-en-8-ilbenzoat efiri.*

Etilen və propilenin istehsalı zamanı yan məhsul olaraq tsiklopentadien də əmələ gəlir [1]. Həmin yan məhsul əsasında bir sıra tədqiqatlar aparılmış və onun dimeri əsasında sənaye əhəmiyyətli ətirli maddə sintez edərək onu istehsalatda tətbiq etmişik [2]. Ətirli maddə „Ditsilat”adı altında Xarkov şəhərində parfumeriya-kosmetika fabrikində tətbiq edilərək onun əsasında bir sıra „Komfort”, „Roza”, „Safari” adlı ətirilər istehsal olunmuşdur [3].

Bizim tərəfimizdən bitsikloheptenə benzoy turşusunun termiki yolla birləşdirilməsi nəticəsində bitsiklo[2.2.1]heptil-2-benzoat efiri sintez edilmiş və onun fiziki və kimyəvi xassələri təyin edilmiş, ADTU-nin „Mikrobiologiya və

İmmunologiya” kafedrasında antimikrob xassələri öyrənilərək təsdiq olunmuşdur [4]. TTDD-ə alifatik turşuların birləşdirilməsi nəticəsində tritsiklik efirlərin alınması reaksiyası məlumdur [5]. Bu zaman müxtəlif qeyri-üzvi turşulardan katalizator kimi istifadə edilmişdir və alınan tritsiklik efirlərdən plastifikator kimi istifadə edilməsi göstərilmişdir [6,7].

Son illərdə tsiklopentadienin dimeri ditsiklopentadien və yaxud trisiklo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]deka-3.8-dien (TTDD) əsasında dərman pereparatlarının alınması istiqamətində tədqiqat işlərimizi genişləndirmişik, yəni həmin maddəyə benzoy turşusunun birləşdirilməsi nəticəsində tritsiklikbenzoat efiri sintez etmişik:



Müəyyənləşdirilmişdir ki, benzoy turşusu termiki yolla TTDD-ə birləşərək tritsiklo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]-des-3-en-8-ilbenzoat (TTDB) efiri əmələ gətirir. TTDD-ə benzoy turşusunun (BT) birləşdirilməsində isə, biz turşunun özünün katalizator rolu oynadığını sübut edərək sistemdə əlavə katalizatordan istifadə etməmişik.

BT-un TTDD-ə termiki yolla birləşdirilməsi reaksiyasında TTDB efirinin alınması reaksiyasının optimal şəraitini tapmaq üçün biz temperaturun, reaksiyaya

daxil olan TTDD-in və BT-un mol nisbətlərinin və vaxtın təsirini öyrənmişik.

Alınan nəticələrdən görüldüyü kimi (cədvəl 1) reaksiyanın optimal temperaturu 120°C-dir. Çünki, temperatur 90°C-dən 120°C-ə kimi yüksəldikcə TTDB-in çıxımı 30.6 %-dən 55.6 %-ə kimi yüksəlir, temperaturun sonrakı artımı maddənin çıxımına bir o qədər də təsir etmədiyindən reaksiyanın optimal temperaturu 120°C götürülmüşdür. Bu temperaturda TTDB-in çıxımı 55.6 % təşkil etmişdir.

Cədvəl 1. TTDB efirinin çıxımına temperaturun təsiri.

Reaksiyanın şəraiti		İlkin maddələrin miqdarı, q		TTDB-in çıxımı, %
Temperatur °C	Vaxt, saat	TTDD	BT	
90	4	132.0	61.0	30.6
100	4	132.0	61.0	41.0
110	4	132.0	61.0	46.5
120	4	132.0	61.0	55.6
130	4	132.0	61.0	54.0
140	4	132.0	61.0	50.4

Sonrakı tədqiqatlarda reaksiyaya daxil olan ilkin birləşmələr TTDD-in BT-a olan mol nisbətləri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. TTDB efirinin çıxımına TTDD-in BT-a mol nisbətlərinin təsiri.

İlkin birləşmələrin miqdarı, q		TTDD:BT, mol nisbətlər	Reaksiya şəraiti		TTDB-in çıxımı %
TTDD	BT		T°, C	Vaxt,saat	
132.0	30.5	1:0.25	120	4	37.8
132.0	61.0	1:0.5	120	4	55.6
132.0	91.5	1:0.75	120	4	69.8
132.0	122.0	1:1	120	4	64.9
132.0	152.5	1:1.25	120	4	62.3
132.0	183.0	1:1.5	120	4	59.8

Nəticələrdən görünür ki, ilkin maddələrin TTDD və BT-un mol nisbətlərinin optimal nisbəti 1:0.75-ə uyğun olanda əsas maddənin çıxımı 69.8% təşkil edir, BT-in sonrakı mol nisbətində artımı isə çıxıma mənfi təsir etdiyindən ilkin nisbətlər yuxarıda qeyd olunan miqdarda götürülmüşdür. BT-un mol nisbətində çoxluğu əlavə məhsulun, yəni TTDD-in əsasında qatran maddəsinin artmasına müsbət təsir göstərdiyindən biz optimal miqdarları 1:0.75 mol nisbətində götürərək vaxtın reaksiyanın çıxımına təsirini öyrənmişik və nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir.

Aparılan tədqiqatların nəticələri (cədvəl 3.) göstərdi ki,benzoat efirinin çıxımı reaksiyanın müddətindən də asılıdır.

Belə ki, reaksiyanın müddətini 3 saatdan 5 saata kimi artırıqda məqsədli maddə tritsiklik benzoat efirinin çıxımı 76.8 %-ə çatır, sonrakı vaxt artımı isə reaksiyada əksinə efirin çıxımını azaldaraq onu 70.9 %-ə endirir.

Beləliklə biz TTDD-in BT-u ilə qarşılıqlı təsirdən TTDB efirinin sintezi reaksiyasının optimal şəraitini tapdıq:

TTDD-in BT-a mol nisbəti 1:0.75, temperatur 120°C, müddət isə 5 saatdır. Bu tapılmış şəraitdə TTDB-in çıxımı ilkin maddə BT-a görə 76.8 % təşkil edir.

Sintez edilmiş TTDB-in fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmiş və onlar belədir: qaynama temperaturu 176-178°C /3 mm ç. süt;  $d_4^{20}$  1.1132;  $n_D^{20}$  1.5524.

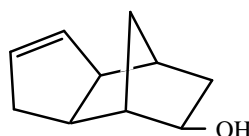
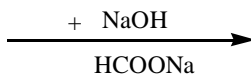
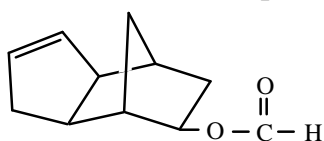
Cədvəl 3. Reaksiya müddətinin TTDB efirinin çıxımına təsiri.

Reaksiyanın şəraiti		İlkin maddələrin miqdarı, q		TTDB-in çıxımı, %
vaxt, saat	temperatur, °C	TTDD	BT	
3.0	120	132.0	91.5	51.9
3.5	120	132.0	91.5	60.0
4.0	120	132.0	91.5	69.8
4.5	120	132.0	91.5	71.4
5.0	120	132.0	91.5	76.8
5.5	120	132.0	91.5	70.9

Optimal şəraitdə aparılmış reaksiyanın material balansı aşağıdakı kimidir: reaksiyaya götürülmüşdür TTDD - 132.0 q, B T- 91.5 q.

Qarışıq 120 °C, 5 saat müddətində ağız hermetik bağlı paslanmayan polad ampulada qızdırıldıqdan sonra alınmışdır:

TTDD – 40.8 q  
TTDB – 146.3 q  
qatran – 30.0 q  
itki – 6.4 q  
cəmi – 223.5 q



Sintez olunmuş TTDO-un fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunmuş, o aşağıda göstərilmişdir:

qaynama tem. 112-113°C / 5mm c. süt.;  $d_4^{20}$  1.0824;  $n_D^{20}$  1.5240.

TTDO-un hidroliz üsulu ilə çıxımı 96.7% olmuşdur.

Alınan (TTDO)-in katalizator KU 2-8 in iştirakı ilə benzoy turşusunun efirləşməsi reaksiyasını tədqiq edərək müvafiq birləşmə tritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]des-3-en-8-ilbenzoat efiri sintez edilmişdir [9].

TTDO-un BT-u ilə efirləşmə reaksiyası isə Din-Stark qurğusunda aparılmışdır. Katalizator olaraq 1.5-naftalin disulfatdan istifadə edilib. Sistemdə onun miqdarı BT-na görə 5.0% olmuşdur. Reaksiyada benzol həlledici olaraq götürülmüşdür. Nəzəri olaraq reaksiyadan

Təcrübələrin nəticələri göstərmişdir ki, reaksiyada əlavə məhsul kimi yalnız qatran əmələ gəlir.

Tritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]des-3-en-8-ilbenzoat efirini biz alternativ yolla tritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]des-3-en-8-olun (TTDO) BT ilə efirləşməsindən almaq üçün tritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]des-3-en-8-il formiat efirini 20 %-li NaOH məhlulu ilə 80°C temperaturda hidroliz etmişik [8]:

su ayrılıb qurtardıqdan sonra o dayandırılmış, katalizator sistemdən süzülərək ayrılıb, alınan maddə vakuum altında qovularaq ayrılmışdır.

TTDO-la BT-efirləşmə reaksiyasının material balansı belədir:

götürülmüşdür : q

TTDO 150

BT 122

Kat. NDST 6.1

Alınmışdır:

katalizator 6

benzol 145 ml,

su 18-ml,

TTDB 247.6

qatran 2.4

itgi 2

Efirləşmə reaksiyası zamanı TTDB – in çıxımı 97.5 % təşkil edir. Alınan birləşmə

özlü mayedir, onun fiziki-kimyəvi konstantları belədir.

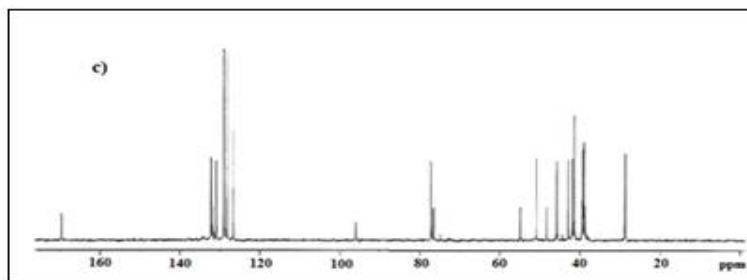
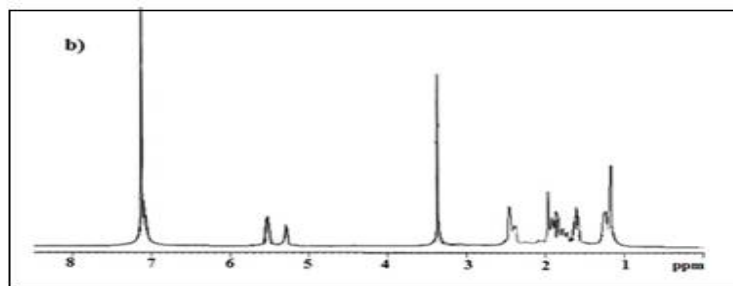
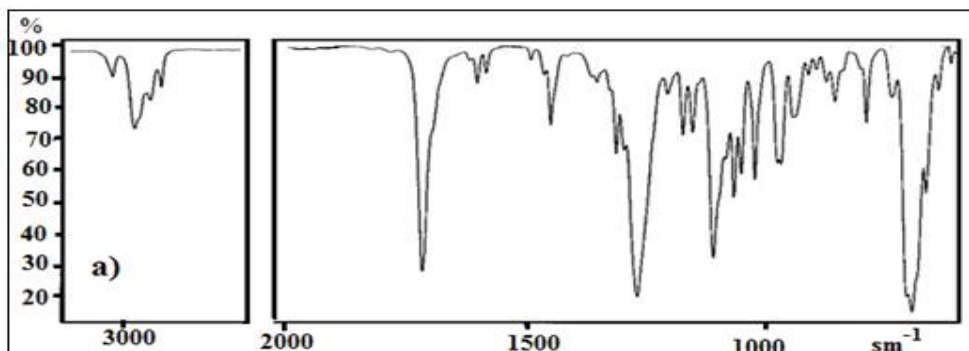
qay. temperaturu 176-179 °C/3 mm c.süt.  
 $n_D^{20}$  1.1136,  $n_D^{20}$  1.5529.

Sintez edilmiş TTDB efirinin quruluşu İQ-şüalanma, həmçinin NMR H<sup>1</sup> və <sup>13</sup>C spektral üsullarla təsdiq edilmişdir (Şəkil).

İQ spektrdə aşağıdakı udulma zolaqları müşahidə edilmişdir:

696, 642, 767, 738 sm<sup>-1</sup> monoəvəzolunmuş benzol həlqəsi, 1602 sm<sup>-1</sup> benzol həlqəsinin C=C rəbitəsi; 696 sm<sup>-1</sup>

CH<sub>2</sub> qrupunun riyazi rəqsi; 1025,1224,1268 sm<sup>-1</sup> mürəkkəb efirin C-O-C rəbitəsinin valent rəqsi; 1491 sm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> qrupunun C-H rəbitəsinin deformasiya rəqsi; 2873, 2959 sm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> qrupunun C-H rəbitəsinin valent rəqsi; 1584 sm<sup>-1</sup> benzol həlqəsi; 1602 sm<sup>-1</sup> benzol həlqəsində C=C rəbitə; 1727 sm<sup>-1</sup> mürəkkəb efirin C=O qrupu; 3062 sm<sup>-1</sup> benzol nüvəsində -C=C- qrupunun CH-  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$  qrupunun C-O əlaqəsi.



Tritsiklo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]des-3-en-8-ilbenzoat efirinin İQ-(a), NMR <sup>1</sup>H (b) və <sup>13</sup>C (c) spektrləri

Sintez olunmuş tritsiklikbenzoat efirinin təmizlik dərəcəsi xromatoqrafik üsulla təyin edilmişdir. Bu məqsədlə qaz-maye xromatoqrafik qurğudan istifadə edilmişdir. Sorbent olaraq 10% kütləyə

malik polietilenqlikolsuksinat tətbiq olunmuşdur. Analiz nəticəsində sintez olunan TTDB efirinin təmizlik dərəcəsi 98.0-99.0% olmuşdur.

Təcrübələr polad ampulada, effirləşmə reaksiyası isə Din-Stark qurğusunda aparılmışdır.

Birləşmənin quruluşu isə İQ və NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  üsullarla təsdiq edilmişdir. İQ spektr Almaniyanın „Bruker” firmasının ALPHA „Furye” spektrometrində çəkilmişdir. NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  spektllər „Bruker” AV-300 qurğusunda 300 MHz intervalında çəkilmişdir.

İstifadə olunan ilkin maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri belədir:

TTDD –  $T_{\text{qay}}$  164-168°C,  $d_4^{20}$  0.979,  $n_D^{20}$  1.511

BT –  $T_{\text{qay}}$  249°C,  $T_{\text{ar}}$  122.5°C,  $d_4^{15}$  1.266,  $n_D^{15}$  1.5397

TTDO –  $T_{\text{qay}}$  112-113°C / 5mm c. süt.,  $d_4^{20}$  1.0824,  $n_D^{20}$  1.5240

Göstərilən maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri ədəbiyyatdakı məlum xassələrə uyğun gəlir [10,11].

## ƏDƏBİYYAT

1. Беренц А.Д., Воль-Эпитейн А.Б., Мухина Т.Н., Аверх Г.Л. Переработка жидких продуктов. Москва. Химия. 1985. 212с.  
*Berenc A.D., Vol-Jepitejn A.B., Muhina T.N., Averd G.L. Pererabotka zhidkih produktov. Moskva. Himija. 1985. 212s.*
2. Мамедов М.К. Получение душистого вещества «Дицилата». // Нефтехимия, 1997, Т.37 №1 с. 76-80.  
*Mamedov M.K. Poluchenie dushistogo veshhestva «Dicilata». // Neftehimija, 1997, T.37 №1, s. 76-80.*
3. Мамедов М.К. Әtirli maddələr. Bakı. Elm. 2006. 303s.
4. Мəmmədov M.K., Səfərova İ.R., İsmaylova C.H. Bitsiklo[2.2.1]hept-2-enin və onun əsasında bitsiklo[2.2.1]heptil-2-benzoat efirinin sintezi. // Kimya Problemləri. 2014, № 3, s. 233-239.
5. Bruson H.A., Reiner T.W. Addition-Rearrangement with asids. // Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, №7, p. 1179.
6. Зейналов Б.К., Искендерова С.А., Брунова Е.Н. Синтез сложных эфиров дигидродициклопентадиена. // Азерб. нефт. хоз. 1968, №7, С. 38-40.
7. Зейналов Б.К. Эфиры алициклического ряда С.Б. Баку. Елм. 1996. 221с.  
*Zejnalov B.K. Iskenderova S.A., Brunova E.N. Sintez slozhnyh jefirov digidrodiciklopentadiena. // Azerb. nef. hoz. 1968, №7, S. 38-40.*
8. Мамедов М.К., Сулейманова Э.Т. // Способ получения сложных эфиров трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]децен-3-ола-8. А.с. №1823428. СССР. 12.10.92  
*Mamedov M.K., Sulejmanova Je.T. // Sposob poluchenija slozhnyh jefirov triciklo[5.2.1.02.6]decen-3-ola-8. A.s. №1823428. SSSR. 12.10.92.*
9. Мəmmədov M.K., Səfərova İ.R., İsmaylova C.H. Politsikloalkilbenzoatların sintezi. // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2014, № 2, s.104-108.
10. Fluka. Chemika-BioChemika 1993/94 474 p.
11. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некрач Е.Ф. Краткий справочник по химии, Наукова Думка. Киев. 1974. 421с.  
*Goronovskij I.T., Nazarenko Ju.P., Nekrach E.F. Kratkij spravochnik po himii, Naukova Dumka. Kiev.1974. 421s*

### СИНТЕЗ ТРИЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-ДЕЦ-3-ЕН-8-ИЛ БЕНЗОАТА

М.К.Мамедов, И.Р.Сафарова, Дж.Г.Исмаилова, В.С.Юсифли

Институт нефтехимических процессов им акад.Ю Мамедалиева  
Национальной АН Азербайджана

AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: markazmamedov@mail.ru

*Осуществлен синтез трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-дец-3-ен-8-ил бензоата присоединением бензойной кислоты к трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-дека-3-диену. Найдены оптимальные условия реакции, при которых выход эфира бензойной кислоты составляет 76.8%. Подробно изучены свойства бензоата, а его структура и свойства доказаны альтернативным методом этерификации и подтверждены ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C методами анализа.*

*Ключевые слова: дидиклопентадиен, бензойная кислота, трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-дец-3-ен-8-ил бензоат.*

#### *SYNTHESIS OF TRICYCLO[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]DES-3-EN-8-ILBENZOATE*

*M.K.Mamedov, İ.R.Safarova, Dj.H.İsmailova, V.S.Yusifli*

*Institute of Petrochemical Processes named after. Yu.Mamedaliyev  
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: markazmamedov@mail.ru*

*Synthesis of tricycle 8-il benzoate by means of benzoic acid\joining tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-3-diene has been carried out. Optimal reaction conditions have been found under which yield of benzoic acid ether made up 76.8%. Properties of benzoate have been thrashed out and its structure and properties have been identified by means of IR, NMR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C analysis methods. Keywords: dicyclopentadien, benzoic acid, tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-des-3-en-8-il benzoate).*

*Redaksiyaya daxil olub 03.06.2015.*