

УДК 547.35-547.372

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИАНСОДЕРЖАЩИХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ НАДКИСЛОТАМИ

Г.К.Байрамов, М.М.Мустафаев, А.Г.Алиева, Б.Г.Мамедова

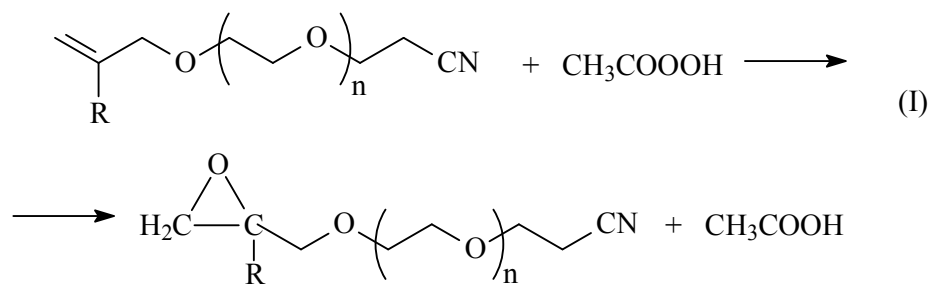
Сумгаитский государственный университет, Азербайджан
AZ 5008 Сумгаит, 43-й кв.; e-mail: qorxmaz bayramov@mail.ru,
Musamustafayev.1962@mail.ru, akademik@inbox.ru

Изучена реакция окисления цианосодержащих непредельных соединений 70%-ной надуксусной кислотой. Установлено, что наличие электроотрицательных групп или атомов, связанных с углерод-углеродной кратной связью в молекуле исследуемых непредельных нитрилов, значительно замедляет реакцию окисления их в присутствии вышеуказанного окислителя, а в некоторых случаях она вовсе не протекает. Однако, замена электроотрицательных групп или атомов на электроположительные группы способствует протеканию изучаемой реакции в сторону образования цианосодержащих α -окисей.

Ключевые слова: α -окиси, β -цианэтиловый эфир аллилового спирта, β -цианэтиловый эфир метиллилового спирта, надуксусная кислота, 2-цианбифенил[2.2.1]гепт-5-ен, супераннулярный эффект, β -цианэтиловый эфир диметилвинилацетиленилкарбинола, бензол, диэтиловый эфир, хлороформ.

Продолжая исследования в области синтеза эпоксидных соединений, содержащих в молекуле высокополярную и реакционноспособную нитрильную группу [1,2], нами подробно изучена реакция окисления цианосодержащих непредельных соединений органическими надкислотами. Наряду с этим, представлялось также интересным изучить влияние строения и природы заместителей, связанных с углеродным атомом кратной связи в молекуле β -цианэтиловых эфиров непредельных спиртов на реакцию окисления их в присутствии 70%-ной надуксусной кислоты.

Установлено, что наличие электроотрицательных групп или атомов, связанных с углерод-углеродной кратной связью в молекуле исследуемых непредельных нитрилов, значительно замедляют реакцию окисления их в присутствии вышеуказанного окислителя, а в некоторых случаях она вовсе не протекает. Однако, замена электроотрицательных групп или атомов на электроположительные группы способствует протеканию изучаемой реакции в сторону образования цианосодержащих α -окисей по схеме:



R=H, CH₃; n=0,1.

R=H, n=0 (I), R=CH₃, n=0 (II), R=H, n=1 (III).

В ИК-спектре полученных выше циансодержащих α -окисей присутствует четко выраженная полоса поглощения в области 2256 см^{-1} , характерная валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ группы и дублет при $1085\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, который может быть отнесен к асимметричным валентным колебаниям $\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$. Присутствие оксиранового кольца в синтезированных соединениях подтверждается характеристическими полосами поглощения 910 и 1251 см^{-1} [3,4]. Все эти данные однозначно доказывают вышеприведенную структуру.

Показано, что природа заместителей, связанных с углеродным атомом кратной углерод-углеродной связи молекулы непредельного нитрила, существенно влияет на выход продуктов окисления. Так, реакция между β -цианэтиловым эфиром аллилового спирта (где $p=0$, а $R=\text{H}$) и надуксусной кислотой приводит к образованию желаемой циансодержащей α -окиси с выходом 69.9% , в то время как выход продукта окисления с β -цианэтиловым эфиром металлилового спирта (где $p=0$, а $R=\text{CH}_3$) составляет уже 87% от теоретического.

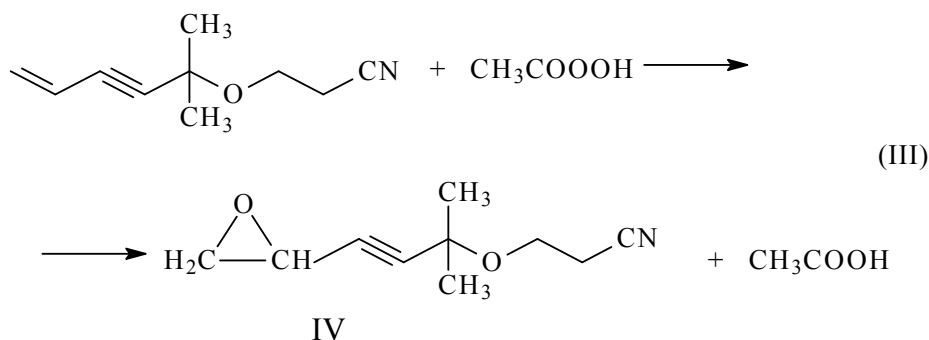
Более высокая реакционная способность β -цианэтилового эфира металлилового спирта по сравнению с β -цианэтиловым эфиром аллилового спирта становится объяснимой, если учесть, что реакция окисления непредельных углеводородов органическими надкислотами является бимолекулярной, а олефиновые углеводороды относятся к классу нуклеофильных веществ. Следовательно,

наличие в молекуле β -цианэтилового эфира металлилового спирта электронодонорной метильной группы способствует усилению нуклеофильных свойств указанного непредельного нитрила, в результате чего создаются благоприятные условия для быстрой атаки его электрофильной надуксусной кислотой. Напротив, при замене электронодонорной группы на электроноакцепторную группу или атом происходит ослабление нуклеофильных свойств олефина, а стало быть, и уменьшение скорости окисления.

Действительно, как показали наши исследования, в выбранных нами условиях β -цианэтиловый эфир бромаллилового спирта в отличие от β -цианэтилового эфира аллил- и металлилового спирта вовсе не вступает в реакцию с надуксусной кислотой, даже при увеличении концентрации окислителя.

Исследуемая реакция осуществлялась при температуре $18\text{--}20^\circ\text{C}$ в среде различных растворителей, таких как бензол, диэтиловый эфир, хлороформ и т. д. При этом установлено, что наилучшие выходы циансодержащих α -окисей достигаются при использовании хлороформа в качестве растворителя.

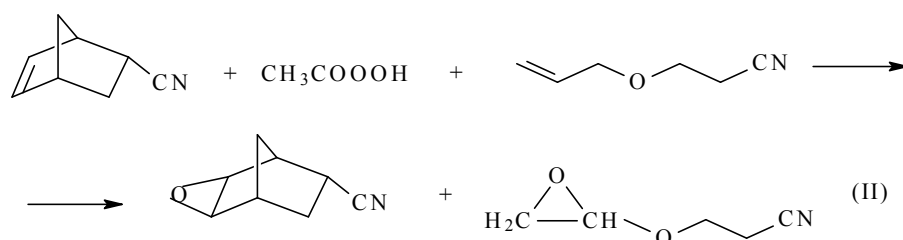
Показано, что при взаимодействии β -цианэтилового эфира диметилвинилацетиленилкарбинола с 70% -ной надуксусной кислотой в реакцию вступает исключительно винильная группа и приводит к образованию циансодержащих α -окисей ацетиленового ряда:



Строение полученного по реакции (III) цианосодержащего α -окисла ацетиленового ряда подтверждено ИК-спектром, где найдена частота в области 2255 см^{-1} , присущая валентным колебаниям нитрильной группы, а полосы поглощения 970 и 1275 см^{-1} сдвинуты под влиянием тройной углерод-углеродной связи в область более высоких частот от их обычного значения (910 и 1250 см^{-1}). Сказанное однозначно подтверждает наличие оксиранового кольца в молекуле синтезированного по реакции (III) непредельного цианосодержащего соединения. Кроме того, при гидрохлорировании этого соединения частоты 970 и 1275 см^{-1} исчезают и появляется широкая полоса поглощения 3434 см^{-1} ассоциированного гидроксила. Следует отметить, что отсутствие полосы поглощения в области $2260\text{-}2190 \text{ см}^{-1}$, характерной валентным колебаниям дизамещенного ацетилена, не может однозначно указывать на отсутствие

тройной углерод-углеродной связи в молекуле исследуемого соединения. Это явление, по-видимому, связано с образованием в молекуле псевдоцентра симметрии, валентные колебания которой, как известно, неактивны в инфракрасных спектрах [2]. Однако в спектрах КРС этого соединения обнаружена полоса 2215 см^{-1} , характерная для дизамещенной ацетиленовой связи.

Далее с целью установления относительной реакционной способности непредельных нитрилов алифатического и бициклического рядов проведена конкурирующая реакция окисления β -цианэтилового эфира аллилового спирта и 2-цианбицикло[2.2.1]гепт-5-ена с 70%-ной надуксусной кислотой в среде хлороформа при температуре 20°C . При этом из реакционной смеси были выделены и охарактеризованы как продукты окисления β -цианэтилового эфира аллилового спирта, так и 2-цианбицикло[2.2.1]гепт-5-ена с выходами 21.1 и 62.5% соответственно:

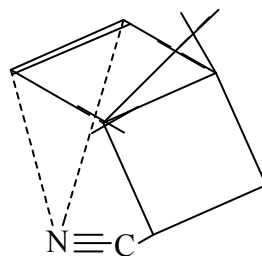


V

Следовательно, непредельные нитрилы бициклического ряда более реакционноспособны в реакциях окисления с органическими надкислотами, нежели соответствующие нитрилы алифатического ряда.

Высокая реакционная способность 2-цианбицикло[2.2.1]гепт-5-ена по сравнению с β -цианэтиловым эфиром аллилового спирта в изучаемой реакции объясняется наличием в молекуле бициклического нитрила эндо-структуры, а также супераннулярного эффекта, причем нитрильная группа, как известно, находится со стороны противоположной эндометиленовому

мостику [5,6]. Такое стерическое сближение весьма полярной нитрильной группы к кратной связи бициклогептена создает вполне благоприятные условия для пространственного взаимодействия электронного облака двойной углерод-углеродной связи с внешней электронной оболочкой атома азота. В результате такого внутримолекулярного обмена происходит поляризация двойной углерод-углеродной связи молекулы 2-цианбицикло[2.2.1]гепт-5-ена, что и обеспечивает его высокую реакционную способность в исследуемой реакции по сравнению с β -цианэтиловым эфиром аллилового спирта.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чистота синтезированных соединений контролировалась с помощью газожидкостного хроматографирования (ГЖХ) на приборе «Хром-3», а в некоторых случаях и тонкослойной хроматографией (ТСХ) на стеклянных пластинках размером 130x80 мм. В качестве сорбента применяли силикагель марки КСК или Al_2O_3 II-ой степени активности.

ИК-спектры тонкого слоя вещества снимались на приборе «Spectord-75» или на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области 600-2400 cm^{-1} (призма NaCl) и 2400-3600 cm^{-1} (призма LiF).

Исходные вещества – β -цианэтиловые эфиры непредельных спиртов были получены путем цианэтилирования соответствующих непредельных спиртов по известной методике [7]: β -цианэтиловый эфир аллилового спирта. Т. кип. 84-85 °С (15 мм рт.ст), n_D^{20} 1.4330, d_4^{20} 0.9353. Выход-70%.

β -цианэтиловый эфир метиллового спирта. Т. кип. 95-96 °С (15 мм рт.ст), n_D^{20} 1.4370, d_4^{20} 0.9231. Выход-71.9%.

1-Аллилокси-2-(β -цианэтилокси)этан. Т. кип. 105 °С (0.5 мм рт.ст), n_D^{20} 1.4449, d_4^{20} 0.9878. Выход-72.5%.

β -цианэтиловый эфир бромаллилового спирта. Т. кип. 98-99 °С (1.0 мм рт.ст), n_D^{20} 1.4852, d_4^{20} 1.4237. Выход-41.8%.

β -цианэтиловый эфир диметилвинил-ацетиленкарбинола. Т. кип. 87 °С (1 мм рт.ст), n_D^{20} 1.4660, d_4^{20} 0.9354. Выход-62.5%.

2-цианбицикло[2.2.1]гепт-5-ен был получен путем конденсации свежеперегнанного циклопентадиена с акрилонитрилом при температуре 40 °С. Т. кип. 78 °С (12 мм рт.ст), n_D^{20} 1.4864, d_4^{20} 1.0076. Выход-82.3%.

Синтез цианосодержащих α -окисей

β -цианэтиловый эфир глицидола (I). В реакционную колбу, снабженную эффективно действующей мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 25 г (0.225 моля) β -цианэтилового эфира аллилового спирта и 180 мл хлороформа. При температуре 18 °С и перемешивании постепенно приливают 24.5 г (0.225 моля) 70%-ной надуксусной кислоты так, чтобы температура реакционной смеси не была бы выше 20 °С.

После приливания расчетного количества окислителя, смесь перемешивают при указанной температуре до окончания реакции, которое контролируют методом йодометрического титрования. После окончания реакции содержимое колбы нейтрализуют 40%-ным водным раствором КОН, отделяют органический слой от водного, последний дважды экстрагируют хлороформом. Органический слой и экстракты объединяют вместе и сушат над

прокаленным $MgSO_4$. После отгонки растворителя из остатка выделено 20 г цианосодержащего эпоксиэфира I, который после двукратной ректификации имел т. кип. 103-104 °C (1.0 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4408, d_4^{20} 1.0839. Выход 69.9%. Найдено: С 56.69, 56.47; Н 7.17, 6.85; N 10.86, 10.98%; MR_D 30.98. $C_6H_9NO_2$. Вычислено: С 56.66; Н 7.07; N 11.02%; MR_D 30.81. Чистота полученного продукта по данным хроматографического анализа составляла 99.8%. Аналогичным способом получены нижеследующие цианосодержащие α -оксиды:

β -цианэтиловый эфир метилглицидола (II). Т. кип. 90-91 °C (0.5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4390, d_4^{20} 1.0400. Выход 87%. Найдено: С 59.87, 60.04; Н 7.93, 8.04; N 10.11, 10.23%; MR_D 35.67. $C_7H_{11}NO_2$.

Вычислено: С 59.60; Н 7.80; N 9.92%; MR_D 35.43.

1-Глицидилокси-2-(β -цианэтил - окси)этан (III). Т. кип. 135 °C (0.5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4498, d_4^{20} 1.0945. Выход 65%. Найдено: С 56.23, 56.31; Н 7.78, 7.82; N 8.01, 7.96%; MR_D 42.03. $C_8H_{13}NO_2$. Вычислено: С 56.10; Н 7.60; N 8.18%; MR_D 41.63.

Окись β -цианэтилового эфира диметилвинилацетиленилкарбинола (IV). Т. кип. 118-119 °C (0.5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4682, d_4^{20} 1.0339. Выход 71.5%. Найдено: С 66.61, 6.83; Н 7.38, 7.42; N 8.91, 7.98%; MR_D 48.21. $C_{10}H_{13}NO_2$. Вычислено: С 67.02; Н 7.31; N 7.82%; MR_D 47.28.

Взаимодействие 2-цианбицикло[2.2.1]гепт-5-ена и β -цианэтилового эфира аллилового спирта с надуксусной кислотой

В круглодонную колбу с обратным холодильником, термометром и капельной воронкой помещают 12.7 г (0.107 моля) свежеперегнанного 2-цианбицикло [2.2.1]-гепт-5-ена и 12.5 г (0.107 моля) β -цианэтилового эфира аллилового спирта в растворе 150 мл сухого хлороформа. Затем к содержимому колбы при интенсивном перемешивании медленно добавляют 11.6 г (0.107 моля) 70%-ной надуксусной кислоты при температуре 20 °C. После добавления указанного количества надкислоты смесь перемешивают еще 6 часов при комнатной

температуре. После нейтрализации реакционной массы 5%-ном раствором соды и отгонки растворителя из остатка вакуумной перегонкой выделяют следующие фракции:

I фракция - β -цианэтиловый эфир глицидола (I) в количестве 1.8 г. Т. кип. 103.5 °C (1.0 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4412, d_4^{20} 1.0831. Выход 21.1%.

II фракция - окись 2-цианбицикло[2.2.1]гепт-5-ена (V) в количестве 9.0 г. Т. кип. 75 °C (1.0 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4412, d_4^{20} 1.0831. Выход 65.5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Султанов Р.А., Байрамов Г.К. Садых-заде С.И. Синтез цианосодержащих эпоксидных соединений. //ЖОрХ, 1968, т.4, с.789-791.
2. Вағрамов Қ.К., Тарвердийев Ғ.Ә., Мәммədova Р.І., Мурadov М.М. Ерокси-нитрилләрin синтезинin бəzi қанунauyғunлуqları. //SDU-nun Elmi хəбərləri. Тəбиət və texnika

- elmləri bölməsi, Sumqayıt, 2008, с. 8, № 2, səh. 35-37.

3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963, 590 с.

4. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971, 264 с.

5. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Химия, 1962, 963 с. Копылова Л.И., Воронков М.Г. Перспективы гидросилилирования. Рига: Зинатне, 1992, 383 с.
6. Малиновский М.С. Окиси олефинов и их производные. М.: Госхимиздат, 1961, 553с.
7. Пухнарович В.Б., Лукеевиц Э.Я.,

REFERENCES

1. Sultanov R.A., Bajramov G.K. Sadyh-zade S.I. Synthesis of cyanogens-containing epoxy compounds. *Zhurnal organicheskoy himii - Russian Journal of Organic Chemistry*. 1968, vol.4, pp.789-791.
2. Bayramov G.K., Tarverdiyev Sh.A., Mammadova R.I., Muradov M.M. Some regularities of epoxy-nitrile synthesis. *SDU-nun Elmi xəbərləri - Sumgayit State University research works*. 2008, vol. 8, no. 2, pp. 35-37. (In Azerbaijan).
3. Bellami L. *Infrakrasnye spektry slozhnyh molekul* [Infra-red spectra of complex molecules]. Moscow: inostrannaja literatura Publ. 1963, 590 p.
4. Kazicyna L.A., Kupletskaja N.B. *Primenenie UF-, IK- i JaMR-spektroskopii v organicheskoy himii* [Use of ultraviolet-, infra-red- and nuclear magnetic resonance-spectroscopy in organic chemistry]. Moscow: Vysshaja shkola Publ. 1971, 264 p.
5. Paken A.M. *Jepoksidnye soedinenija i jepoksidnye smoly* [Epoxy compounds and epoxy resins] Leningrad.: Himiya Publ., 1962, 963 p. (In Russian).
6. Malinovskij M.S. *Okisi olefinov i ih proizvodnye* [Olefin oxides and their derivatives]. Moscow: Goshimizdat Publ., 1961, 553p.
7. Puhnavich V.B., Lukeevic Je.Ja., Kopylova L.I., Voronkov M.G. *Perspektivy gidrosililirovaniya* [Prospects hydrosyling]. Riga: Zinatne Publ., 1992, 383 p (In Latvia).

RESEARCH INTO OXIDATION REACTION OF CYANOGEN-CONTAINING UNSATURATED COMPOUNDS WITH ORGANIC PERACETIC ACIDS

G.K.Bayramov, M.M.Mustafayev, A.Q.Aliyeva, B.Q.Mammadova

Sumgait State University

*43 quarter, AZ 5008 Sumgait, Azerbaijan; e-mail: qorxmaz bayramov@mail.ru,
Musamustafayev.1962@mail.ru, akademik@inbox.ru*

The oxidation reaction of cyanogens-containing unsaturated compounds of 70% peracetic acid has been examined. It found that availability of electronegative groups or atoms related to carbon bond in the molecule of unsaturated nitriles noticeably slows down the oxidation reaction in the presence of the said oxidizer. In some cases it does not occur at all. However, substitution of electronegative atom and groups into electropositive atom and groups leads the said reaction toward formation of cyanogens-containing α -oxides.

Keywords: *α -oxides, β - cyanogen ethyl ether of allyl alcohol, β - cyanogen ethyl ether of methallyl alcohol, peracetic acid, 2 – cyanogenbicyclo [2.2.1]hept -5-ene, super annular effect, β - cyanogen ethyl ether of dimethylvinylacetylene carbinol, benzene, diethyl ether, chloroform.*

***SİANTƏRKİBLİ DOYMAMIŞ BİRLƏŞMƏLƏRİN ÜZVİ
PEROKSİTURŞULARLA OKSİDLƏŞMƏ REAKSİYASININ TƏDQIQI***

Q.K.Bayramov, M.M.Mustafayev, A.Q.Əliyeva, B.H.Məmmədova

*AZ 5008 Sumqayıt, 43cü məhəllə, e-mail: qorxmaz bayramov@mail.ru,
Musamustafayev.1962@mail.ru, akademik@inbox.ru*

Doymamış nitrillərin 70%-li peroksisirkə turşusu ilə oksidləşmə reaksiyası ətraflı tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, doymamış nitril molekulunda ikiqat və üçqat əlaqəli karbon atomları ilə birləşmiş əvəzləyicilərin təbiəti tədqiq olunan reaksiyanın sürətinə nəzərəcarpacaq təsir göstərir. Belə ki, doymamış əlaqə ilə birləşmiş karbon atomlarında elektromənfi atomların və ya qrupların olması tədqiq olunan doymamış nitrillərin peroksisirkə turşusu ilə oksidləşmə reaksiyasının sürətini azaldır. Əksinə, doymamış əlaqə ilə birləşmiş karbon atomlarında elektromənfi atom və ya qrupların elektromüsbət atom və ya qruplarla əvəz olunması tədqiq olunan reaksiyanın sürətini artırır.

Açar sözlər: *α-oksidlər, allil spirtinin β-sianetil efiri, metallil spirtinin β-sianetil efiri, peroksisirkə turşusu, 2-sianbitsiklo[2.2.1]hept-5-en, superannulyar effekt, dimetilvinilasetilenilkarbinolun β-sianetil efiri, benzol, dietil efiri, xloroform.*

Поступила в редакцию 05.04.2016.