

УДК 547.538.141:547.539

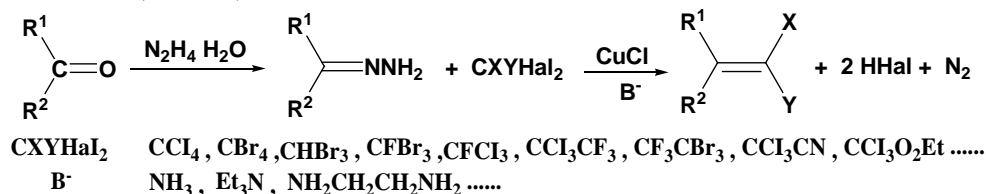
2,3,5,6-TETRAFLÜORTEREFTAL ALDEHİDİNİN KATALİTİK OLEFİNLƏŞMƏ REAKSİYALARI

N.Q.ŞIXƏLİYEV
namiqst@gmail.com
 Bakı Dövlət Universiteti

Tetraflüortereftal aldehidinin bis-hidrazonu sintez edilmiş və onun katalitik olefinləşmə reaksiyaları aparılmışdır. İlk dəfə sintez edilmiş heminal dihallogenəvəzli olefinlərdə əsasən də 1,4-bis(2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzol və eləcə də 1,4-bis(2-flüor-2-bromvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolda yeni fiziki-kimyəvi xassələrin meydana gəlməsi geniş miqyasda bu tip digər prespektiv polifunksional bis-alkenlərin sintezinə, onlarda yeni xassələrinin öyrənilməsinə, üzvi sintezdə, polimer kimyasında tətbiqinə yol açır.

Açar sözlər: katalitik olefinləşmə reaksiyaları, tetraflüortereftal aldehidi, hidrozon, alken, RSA

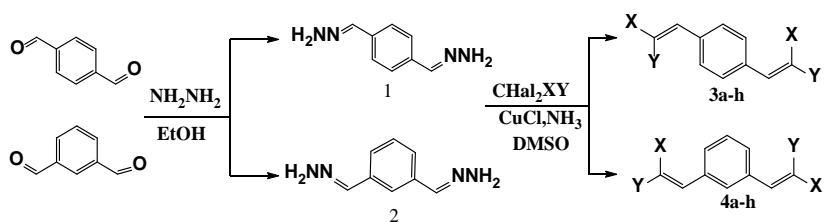
Katalitik olefinləşmə reaksiyası karbonilli birləşmələrdə C=O qrupunun C=C ikiqat rabitəsinə çevrilməsinə əsaslanır. Əvvəlcə karbonilli birləşmələrin N-əvəzlənməmiş hidrazonu sintez edilir və sonuncunun əsasi mühitdə katalitik miqdarda CuCl iştirakında polihalogenalkanlarla qarşılıqlı təsirindən isə uyğun heminal dihallogenəvəzli alkenlər sintez olunur [1-11]. Reaksiya ümumi xarakter daşıyır. Belə ki, reaksiyaya alifatik, aromatik, həmçinin heterotsiklik aldehid və ketonlar daxil olurlar. Müxtəlif polihalogenalkanlardan istifadə edərək dihalogenəvəzli alkenlərlə yanaşı funksional əvəzli alkenlərin sintezinə nail olunur (sxem 1).



Sxem 1.

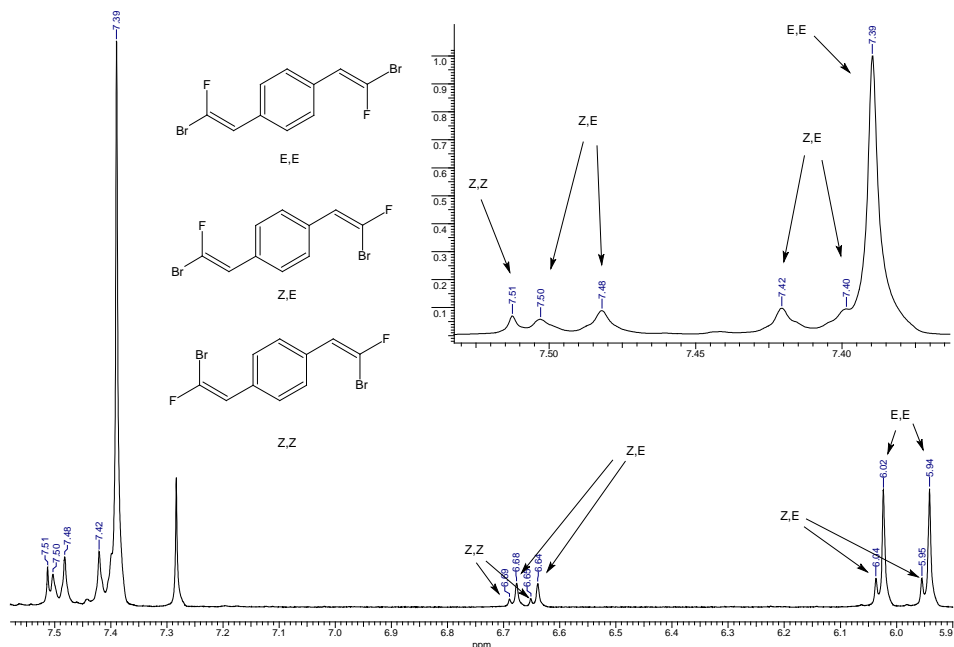
Bu tədqiqatları davam etdirərək ilk dəfə olaraq dikarbonilli birləşmələrdən tereftal və metaftal aldehidlərinin katalitik olefinləşmə

reaksiyaları aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, tereftal və metaftal aldehidlərindən katalitik olefinləşmə reaksiyasının köməyiylə uyğun divinilbenzolların heminal dihalogen və funksional əvəzli törəmələri çox asanlıqla sintez olunurlar. Tereftal və metaftal aldehidləri əsasında tərkibində flüor saxlayan və funksional əvəzli alkenlərin alınması üçün effektiv və stereoselektiv üsul işlənib hazırlanmışdır [12-15] (sxem 2).



Sxem 2.

Tereftal və metaftal aldehidlərinin hidrozonlarının katalitik olefinləşməsinin stereokimyəvi xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, aril fraqmentinin və daha sterik həcmə malik əvəzədicinin hər iki ikiqat rabitədə bir-birinə nəzərən trans vəziyyətdə yerləşən dienlərin əmələ gəlməsi üstünlük təşkil edir. Misal olaraq 1,4-bis(2-brom-2-flüorvinil)benzolun sintezində E,E-izomerin üstünlük təşkil etdiyini göstərmək olar. Spektrdən görüldüyü kimi E,E-izomerin intensivliyi Z,Z və Z,E-izomerlərin intensivliyindən xeyli böyükdür.



Şək. 1. 1,4-bis(2-brom-2-flüorvinil)benzolun ^1H spektri.

Cədvəl 1

Katalitik olefinləşmə reaksiyasından divinilbenzol törəmələrinin sintezi

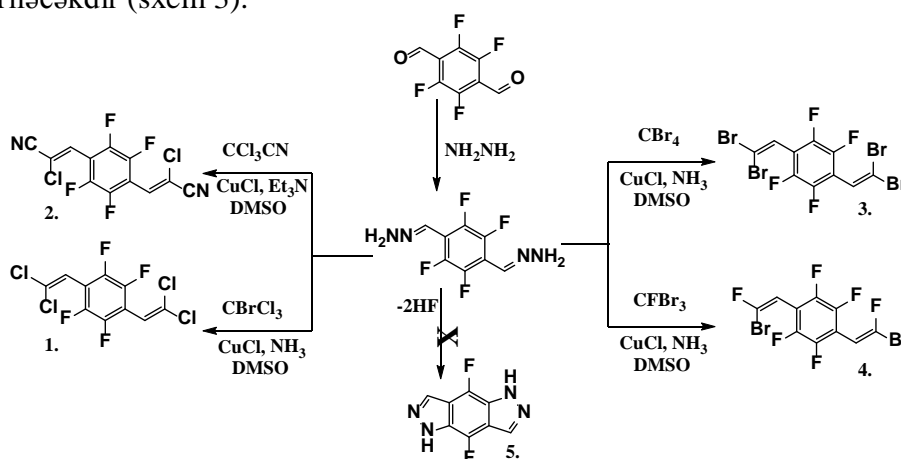
Dihidrazon	Polihallogen-alkan	Məhsul	X	Y	Çıxım %	İzomerlərin nisbəti
1	CBrCl ₃	3a	Cl	Cl	76	-
1	CBr ₄	3b	Br	Br	55	-
1	CCl ₃ CO ₂ Et	3c	Cl	CO ₂ Et	25	72:28(Z,Z:Z,E)
1	CCl ₃ CN	3d	Cl	CN	39	67:33(Z,Z:Z,E)
1	CFBr ₃	3e	F	Br	52	66:29:5(E,E:Z,E:Z,Z)
1	CF ₃ CBr ₃	3f	Br	CF ₃	17	78:22 (Z,Z:Z,E)
1	CF ₃ CCl ₃	3g	Cl	CF ₃	24	67:33 (Z,Z:Z,E)
1	CF ₃ CFBr ₂	3h	F	CF ₃	69	86:14 (Z,Z:Z,E)
2	CBrCl ₃	4a	Cl	Cl	73	-
2	CBr ₄	4b	Br	Br	81	-
2	CCl ₃ CO ₂ Et	4c	Cl	CO ₂ Et	23	79:21(Z,Z:Z,E)
2	CCl ₃ CN	4d	Cl	CN	40	73:27(Z,Z:Z,E)
2	CFBr ₃	4e	F	Br	34	58:37:5(E,E:Z,E:Z,Z)
2	CF ₃ CBr ₃	4f	Br	CF ₃	48	83:17 (Z,Z:Z,E)
2	CF ₃ CCl ₃	4g	Cl	CF ₃	50	65:35 (Z,Z:Z,E)
2	CF ₃ CFBr ₂	4h	F	CF ₃	33	84:16 (Z,Z:Z,E)

Beləliklə, sintez edilmiş birləşmələrin NMR spektrlərinin araşdırılmasından aydın olmuşdur ki, katalitik olefinləşmə reaksiyası stereoselektiv gedir və cədvəldən də görüldüyü kimi ikiqat rabitədə aril qrupu ilə daha həcmli qrup bir-birinə nəzərən trans vəziyyətdə yerləşirlər.

Divinilbenzol və dietinilbenzoldan elektrik keçirici, flüorosensiya və digər əhəmiyyətli fiziki-kimyəvi xassələrə malik oliqo, polimer materiallarının sintezi üçün monomer kimi geniş istifadə olunur. Məsələn, di (2,2-dihalogenvinil) benzollardan dietinilbenzolların sintezində və həmçinin üzvi fotokeçirici materialların alınmasında başlanğıc komponent kimi istifadə olunur [4-9]. Bundan əlavə sintez edilmiş heminal dihalogenəvəzli para və meta divinilbenzollardan ilk dəfə olaraq üzvi sintezdə müxtəlif sinif birləşmələrin, məsələn, bisheterotiskillərin [22-26], bisamidlərin [27] asanlıqla sintez olunduğunu nəzərə olaraq, bu tədqiqatları davam etdirərək tetraflüortereftal aldehidinin də katalitik olefinləşmə reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Belə ki, flüoroplastlar kimya, neft-kimya, metallurgiya, farmakologiya, qida, kağız istehsalı, toxuculuq və digər sahələrdə komponentlərin hazırlanması üçün universal texniki material hesab olunur. Bununla yanaşı sopolimerlərin alınmasında da flüorolefinlərdən geniş istifadə edilir.

İlk öncə məlum metodla bis-hidrazon sintez edilmiş və onun katalitik olefinləşmə reaksiyaları aparılmışdır. Xüsusi olaraq qeyd etməliyik ki, alınmış hidrazonda molekul daxili tsikilləşmə reaksiyasının getməsi ehtimal oluna bilər. Lakin NMR spektirlərinin analizi tsikilləşmənin getmədiyini göstərir. Belə ki, ¹H və ¹³C NMR spektrlərində tsikilləşməsi gözlənilən 2,4 əvəzlənmiş diflüor saxlayan 5 birləşməsinə uyğun müvafiq siqnallar olmayıb, 1,4-əvəzlənmiş tetraflüor saxlayan bis-hidrazonu xarakterizə edən siqnalların olması müşahidə edilmişdir. NMR spektrlərinin şərhə təcrübi hissədə verilmişdir. Tsikilləşmənin

getməməsi əsasən benzolda C – F rabitəsinin enerjisinin yüksək olması (544 kC/mol) ilə əlaqədardır. Lakin belə hesab etmək olar ki, alınmış hidrazonun daha sərt şəraitdə və uyğun həlledici seçilməklə yüksək temperaturda (avtoklav) və ya alkoqolyat iştirakında qaynatmaqla molekul daxili tsiklləşmə reaksiyasını aparmaq və uyğun heterotsiklik birləşməni (5) sintez etmək olar. Heterotsiklin alınması xassələrinin öyrənilməsi istiqamətdə tədqiqatlar davam etdiriləcəkdir (sxem 3).

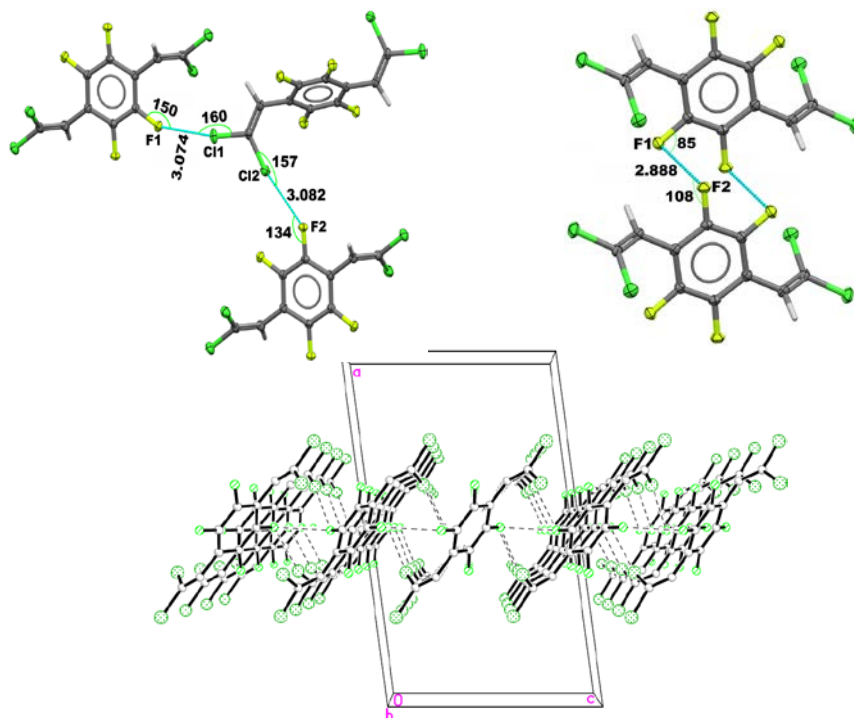


Sxem 3.

Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşunu müəyyən etmək üçün NMR-lə yanaşı əsasən GS-MS kütlə spektrometrindən istifadə edilmişdir. Bu iş birləşmələrin tərkibində yalnız bir növ vinil protonlarının olması ilə əlaqədar olmuşdur. Çox ehtimal ki, benzol nüvəsində 4 ədəd F atomunun olması sintez edilmiş 1-4 birləşmələrdə yeni fiziki və kimyəvi xassələrin əmələgəlməsinə gətirib çıxaracaqdır. Həqiqətən də tereftal və izotereftal aldehidləri əsasında sintez edilmiş 1,4 və 1,3-bis(2,2-dixlorvinil)benzollardan fərqli olaraq tetraflüortereftal aldehidindən alınmış 1,4-bis(2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolun monokristalını əldə etmək mümkün olmuşdur. 1,4-bis(2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolun quruluşu Rentgen Struktur Analiz (RSA) metodu ilə bir daha təsdiq olunmuş və molekullar arası hallogen-hallogen əlaqələrinin olması müşahidə olunmuşdur. Monokristalın yaranmasının əsas səbəbi kimi benzol nüvəsində dörd flüor atomunun olması nəticəsində molekullar arası F--F və F--Cl əlaqələrinin yaranmasını göstərmək olar (səkil 1; 2).

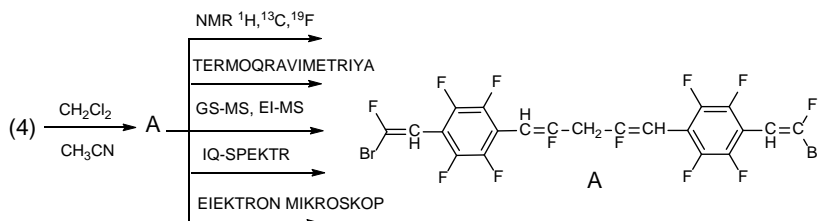


Səkil 1. 1,4-bis(2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolun molekulyar quruluşu.



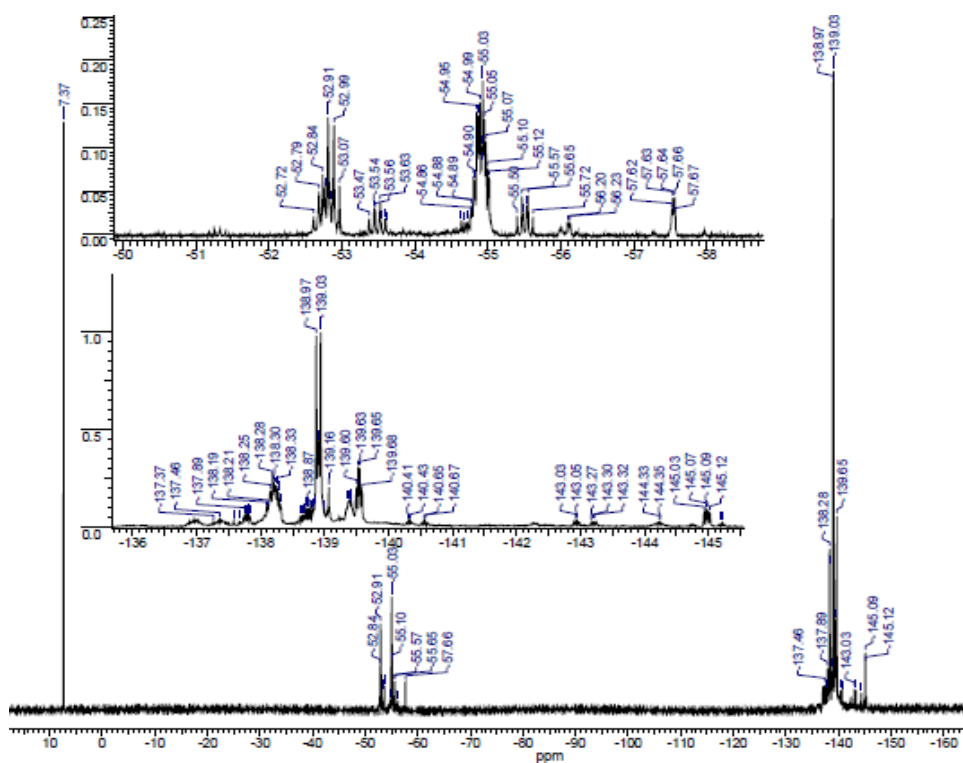
Sə. 2. 1,4-bis(2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolda molekullar arası F—F və F—Cl əlaqələri qırıq-qırıq xətlərlə göstərilmişdir.

Digər bir polihalogenalkanla CFBr_3 aparılan reaksiyada isə daha maraqlı nəticə alınmışdır. Belə ki, sintez edilmiş 1,4-bis(2-fülör-2-bromvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolun (4) monokristalını almaq məqsədilə onu (1) birləşməsində olduğu kimi əvvəlcə CH_2Cl_2 həll edib üzərinə CH_3CN əlavə etdikdə ani olaraq köpüklənmə ilə müşahidə olunan reaksiyanın gətirdiyi müşahidə olundu. Məhlul tam buxarlandıqdan sonra kolbanın dibindəki bərk plastik kütləni spirtlə yuduqda o, yumşalıb olduqca yapışqan kütləyə çevrildi və nazik ip səkilinə düşənə kimi dartılıb uzanma qabiliyyəti göstərdi. Rotorda qovmaq üçün istifadə edilmiş kolbanı da spirtlə yaxaladıqda kolbanın divarlarında ağ rəngdə nazik lent şəkilində reaksiya məhsulu qoparaq ayrılmışdır. Alınan (A) birləşmənin quruluşunu dəqiqləşdirmək üçün termoqravimetriya (STA-449 F₃ Yupiter), İQ, NMR, F¹⁹, kütlə spektroskopiyası və Skanedici elektron mikroskopundan istifadə edilmişdir. Aparılmış bütün analizləri ümumiləşdirərək A birləşməsinin aşağıdakı quruluşa malik olduğu sübut olunmuşdur (sxem 4).



Sxem 4.

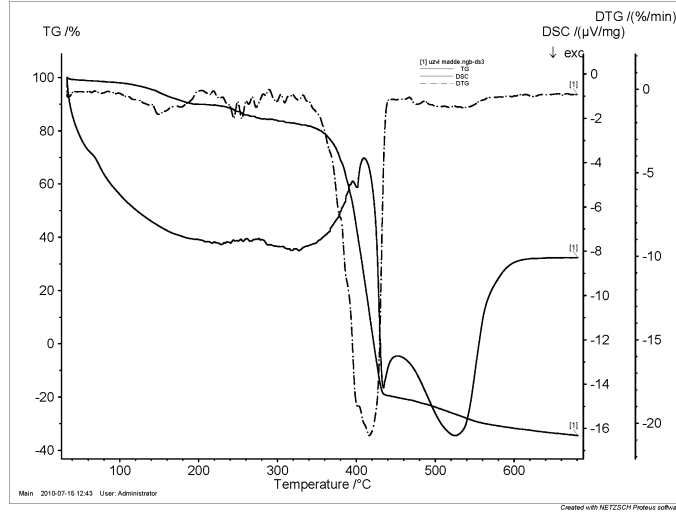
1) Əldə olunmuş A birləşməsinin quruluşunun araşdırılması məqsədilə ^1H , ^{13}C , ^{19}F spektrləri ilə yanaşı, NMR spektroskopiyasının ən müasir imkanlarından da (DEPT 90, DEPT 135 və s.) istifadə edilmişdir. NMR spektroskopiyasının nəticələri göstərilən reaksiya zamanı fərdi birləşmənin əmələ gəlmədiyini, proses zamanı hansısa reaksiyanın getdiyini deməyə əsas verir. Belə ki, ^1H , ^{13}C spektrlərdən alınan nəticələr molekulda çoxlu sayda alifatik, metilen (CH_2) qruplarının, eləcə də ^{19}F spektri isə (A) molekulunda müxtəlif vəziyyətli çoxlu sayda flüor atomlarının olmasını göstərir (NMR spektrlərindən alınan nəticələr təcrübi hissədə verilmişdir). İlkin maddədə alifatik qrupların olmadığını nəzərə alsaq həlledici kimi götürülən metilen xlorid hansısa şəkildə prosedə iştirak edir. Çox ehtimal ki, prosedə asetonitril radikal təşəbbüsçüsü rolunu oynamışdır.



Səh. 4. 1,4-bis(2-flüor-2-bromvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolun ^{19}F spektri.

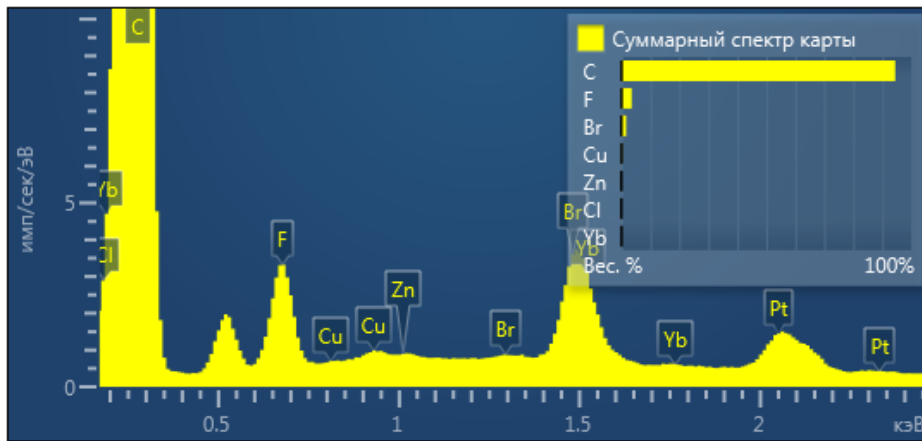
2) Nümunənin termiki analizi arqon mühitində aparılmışdır (səkil 5). Şəkildən görüldüyü kimi nümunənin termiki parçalanması 3 əsas mərhələdə baş verir. Birinci mərhələ 250 C temperaturda (kütlə itkisi ~ 9%), ikinci mərhələ 250÷380 C temperatur intervalını (kütlə itkisi - 12%), üçüncü mərhələ isə 380C temperaturdan sonranı əhatə edir. Hər üç mərhələdə ekzoeffektin olması bütün temperatur intervalında mərhələ ilə destruksiyanın baş verdiyini göstərir. Prosesin əvvəlində (~130 C temperatura qədər) kütlənin cüzi

dəyişməsi (~ 2.5 %) nümunənin ərimə temperaturunun bu intervalda olduğunu göstərir. Lakin DSC əyrisində ekzoefektin olması bu intervalda da destruksiyanın üstünlük təşkil etdiyini sübut edir (şəkil 5).



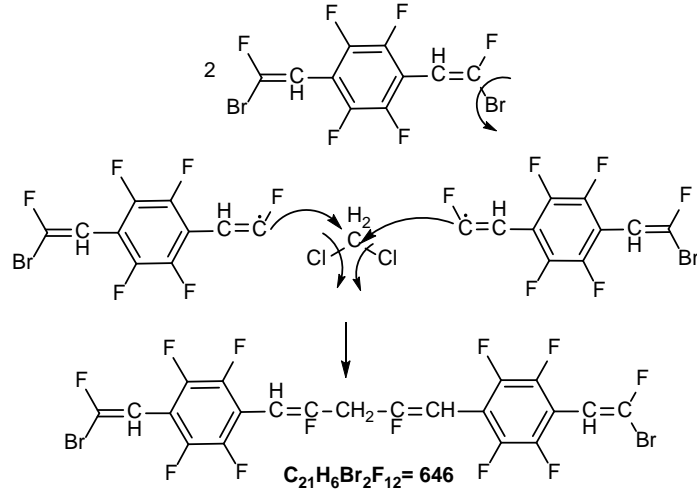
Şəkil 5. (4) birləşməsinin termiki destruksiyası.

3) A birləşməsindən hazırlanmış nazik təbəqəli lentin Skanedici Elektron mikroskopundan (JEOLJSM-7600F) alınmış məlumatlarına əsasən birləşmənin tərkibində (morfologiyasında) heteroatomlardan yalnız F və Br atomlarının olması müəyyənənmişdir. Bu isə A birləşməsində N atomunun olmamasını, yəni Ritter reaksiyasının getməməsini və Br atomlarının qalmasını sübut edir.

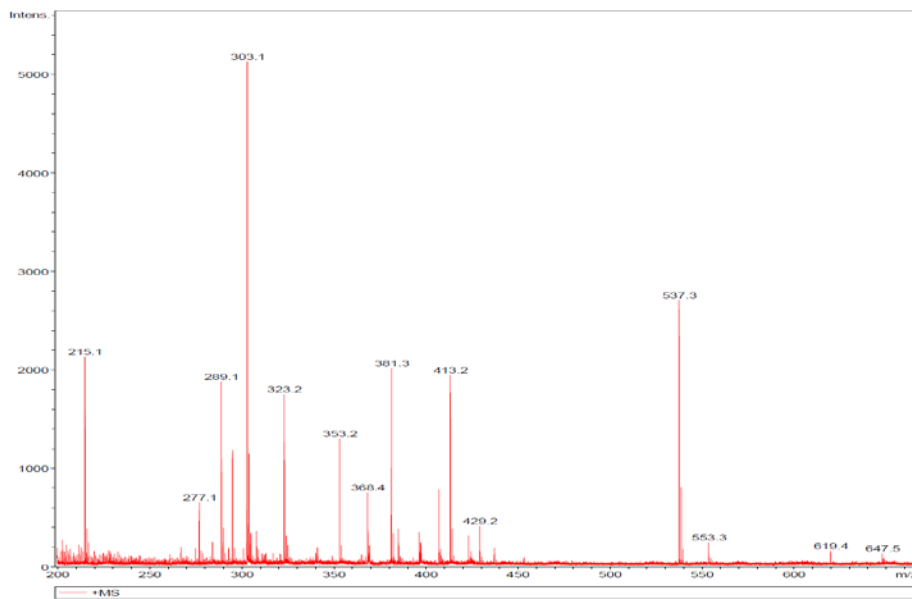


Şəkil 6. A molekuluğunun Skanedici Elektron mikroskopunda çəkilmiş spektri.

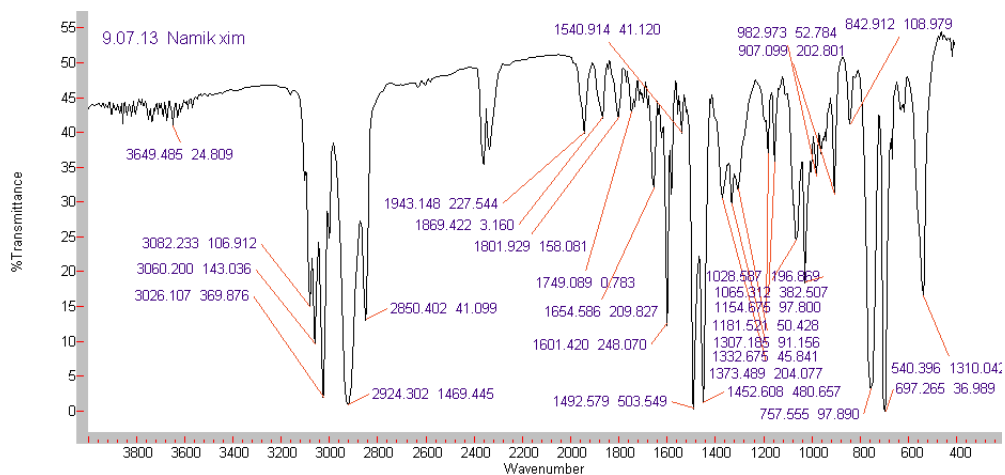
4) A birləşməsinin kütlə spektrindən görüldüyü kimi Molekulyar ion $[M^+]$ $m/z = 647.5$ bərabərdir. Bu işə aşağıdakı sxemlə izah oluna bilər.



Sxem 5. A molekulunun əmələgəlmə sxemi.

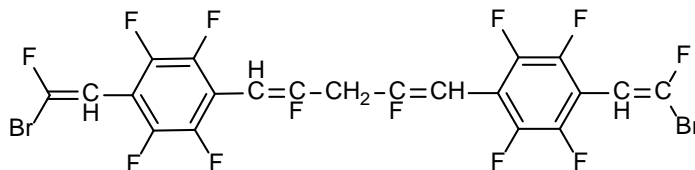


Şək. 5. A molekulunun kütlə spektri.



Şək. 6. A maddəsinin İQ spektri.

Aparılmış bütün fiziki tədqiqatlardan (nüvə maqnit rezonansı, kütlə, kütlə-derivatoqraf spektroskopiyası, İQ və elektron mikroskopiyası metodları) alınan nəticələrə əsaslanaraq A maddəsinə aşağıdakı quruluşu vermək olar.



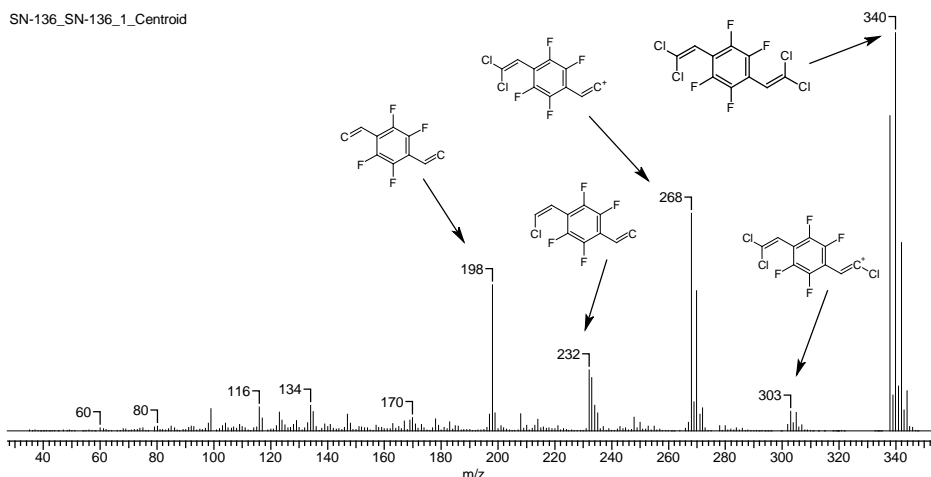
Beləliklə, tetraflüortereftal aldehidinin katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında ilk dəfə sintez edilmiş heminal dihallogenəvəzli olefinlərdə əsasən də 1,4-bis(2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzol və eləcə də 1,4-bis(2-flüor-2-bromvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolda yeni fiziki-kimyəvi xassələrin meydana gəlməsi geniş miqyasda bu tip digər perspektiv polifunksional bis-alkenlərin sintezinə, onlarda yeni xassələrinin öyrənilməsinə, üzvi sintezdə, polimer kimyasında tətbiqinə yol açır.

Təcrübi hissə

NMR ^1H və ^{13}C spektrləri Bruker Advance 400 (iş tezliyi uyğun olaraq 400.1 Mhs və 100.6 Mhs) spektrometrində CDCl_3 və DMSO-d_6 da qeydə alınmışdır. Daxili standart kimi SiMe_4 istifadə edilmişdir. Kütlə spektrləri GS-MS spektrometrində qeyd olunmuşdur. NTX Silufol lövhəsində UB-254 aparılmış, əmələ gəlmiş ləkələrin aydın görünməsi üçün isə turşulaşdırılmış KMnO_4 məhlulundan və UB lampa şüalarından istifadə edilmişdir. Kolonka xromatoqrafiyası Merk firmasının (63-200) silikogelində aparılmışdır. Bis-hidrazon əvvəlcədən müəyyən edilmiş metodla sintez edilmişdir və NMR ^1H və ^{13}C spektrləri ədəbiyyat göstəriciləri ilə uyğunluq təşkil edir.

Reaksiyaların aparılmasının ümumi metodikası. 50 ml kolbaya ardıcıl olaraq 10 ml DMSO, 1ml NH₃, 0,01 q CuCl və 5 mmol uyğun polihallogenalkan əlavə etdikdən sonra kolbanı buzlu su hamamına yerləşdirib üzərinə 0,234 q (1 mmol) 2,3,4,6-tetraflüortereftal aldehydinin hidrozonu 30 dəqiqəyə hissə-hissə əlavə etməklə reaksiya qarışığı otaq temperaturunda 1 sutka ərzində qarışdırılır. Sonra reaksiya qarışığı 300 ml suya əlavə edilir, dixlormetanla (3x50 ml) ekstraksiya olunub natrium sulfat üzərində qurudulur. Vakuumda rotor buxarlandırıcı ilə dixlormetan qovulur. Qalıq elüent olaraq seçilmiş dixlormetan: heksanın 1:1 nisbətində silikogel üzərində kalonkali xromotoqrafiya üsulu ilə təmizlənir. Silikogeldən keçirilərək qalıqdan təmizlənmiş və NTX ilə ayırd edilmiş əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılmış, çıxım hesablanmışdır.

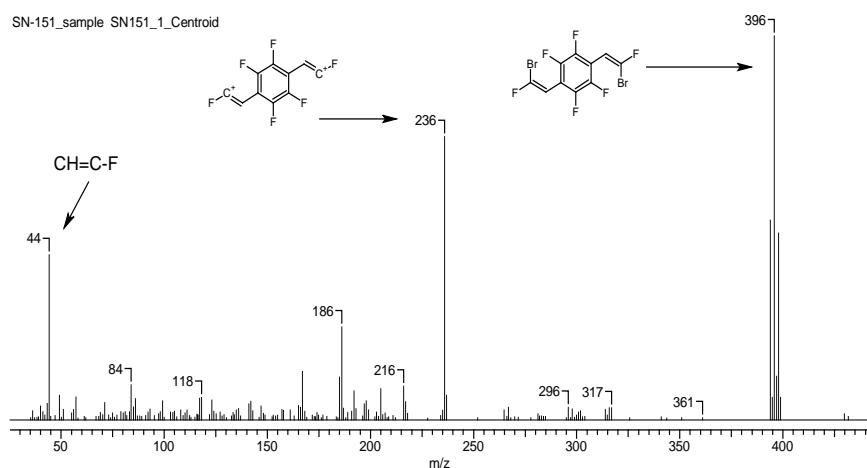
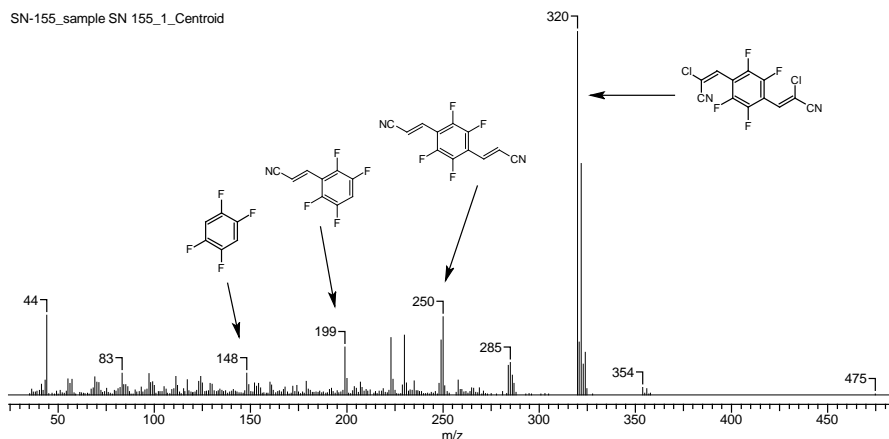
1,4-bis(2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzol (1). Ağ rəngli kristal, çıxım 77%. GI-MS: m/z: 340[M], 303[M-Cl], 268[M-2Cl], 232[M-3Cl], 198[M-4Cl]



1,4-bis(2,2-dixlor-2-sianovinil) -2,3,5,6-tetraflüorbenzol (2). Rəngsiz bərk maddə, çıxım 38%. GI-MS: m/z 320 [M]⁺, [M-2Cl]⁺, 250,

1,4-bis(2,2-dibromvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzol (3). Ağ rəngli bərk maddə, çıxım 75%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.24 (s, 2H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 99.67, 115.23 (m), 123.62, 143.09 (d,m, J d 251.2 hs). GI-MS: m/z 517.6 [M]⁺, [M-2Br]⁺, 357.8 [M-2Br]⁺, [M-4Br]⁺, 198.0

1,4-bis(2-flüor-2-bromvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzol (4). Ağ rəngli bərk maddə, çıxım 75%. ¹H NMR (DMSO d₆; δ, m.h.): 0.9-1.8 (m,CH₂), 1.8-2.2(m, CH), 6.2-7.2(m, 2CH=); ¹³C NMR (DMSO d₆; δ, m.h.): 40.3(C, CH), 40.3-46.7(C, CH₂), 126.1-146.1(C, CH=). GI-MS: m/z 396 [M]⁺, [M-2Br]⁺, 236



ӘДӘБИҮАТ

1. Музалевский В.М., Баленкова Е. С. Шастин А. В., Магеррамов А.М, Шихалиев Н.Г., Ненайденко В. Г. // Изв. АН. Сер. хим., 2011, №11, с. 2298-2301.
2. Музалевский В.М., Баленкова Е. С. Шастин А. В., Магеррамов А.М, Шихалиев Н.Г., Ненайденко В.Г., Гурбанова Н.В. Синтез производных пара-дивинилбензола реакцией каталитического олефинирования // Вест. Моск. Ун-та. сер-2.химия. 2011, т.52, №6, с. 456-46017.
3. Шастин А.В., Коротченко В.Н., Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. Новая связь синтез 2,2-дихлорстиролов.// Изв. АН. Сер. хим. 1999, №11, с. 2210-2211.
4. Speziale A. J., Ratts K. W. Reactions of Phosphorus Compounds. III. Synthesis of Phosphinedihalomethylenes via Dihalocarbenes. A Novel Synthesis of 1,1-Dihaloolefins // J. Amer. Chem. Soc. 1962, v. 84, p. 854-858.
5. Ratovelomanana V., Rollin Y., Gebehenne C., Gosmini C., Perichon J. DBU/DMSO promoted dehydrobromination of 1,1-dibromoolefins. A general synthesis of 1-bromoaromatic alkynes under mild conditions // Tetrahedron Lett. 1994, v. 35, p. 4777-4780.
6. Li P., Alper H. Poly(ethylene glycol) promoted reactions of vinylic dibromides. Dehydrohalogenation and palladium(0)-catalyzed formal oxidative homologation // J. Org. Chem. 1986, v. 51, p. 4354-4356.

7. Topolski M. Electrophilic Reactions of Carbenoids. Synthesis of Fused Heterocyclic Systems via Intramolecular Nucleophilic Substitution of Carbenoids // *J. Org. Chem.* 1995, v. 60, p. 5588-5594.
8. Uenishi J., Kawahama R., Yonemitsu O., Tsuji J. Stereoselective Hydrogenolysis of 1,1-Dibromo-1-alkenes and Stereospecific Synthesis of Conjugated (Z)-Alkenyl Compounds // *J. Org. Chem.* 1998, v. 63, p. 8965-8975.
9. Shastin A.V., Korotchenko V.N., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. Trifluoromethylation of furan, thiophene, pyrrole, and p-benzoquinone with // *Tetrahedron*, 2000, 56, №35, p. 6557-6563.
10. Ненайденко В.Г., Шастин А.В., Коротченко В.Н., Баленкова Е.С. Новый метод синтеза б-бромстиролов // *Изв. АН. Сер. хим.*, 2001, №6, с. 1003-1006.
11. Коротченко В.Н., Шастин А.В., Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. Тетрагидропирроло [1,2-а] пиазина, 4,5,6,7-тетрагидротиено [2,3-с] пиридина, 4,5,6 хемоселективности образования алкенов// *ЖорХ.*, 2003, 39, №4, с. 562-567.
12. Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. Olefination of Aromatic Ketones: Synthesis of Mono- and Dihaloalkenes. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1, 2002, No7, p. 883-887.
13. Shastin A.V., Korotchenko V.N., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. // A Facile Synthesis of a, P-unsaturated Esters and Synthesis of [3, p-dibromostyrenes. *Synthesis*, 2001, No14, p. 2081-2084.
14. Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. 3.1.5 Синтез а-бромкоричных альдегидов 11 из этшгенацеталей 10. 3.1.6. nonane (homocubane) and some of its derivatives.// *Org. Biomol. Chem.*, 2003, 1, №11, p. 1906-1908.
15. Шастин А.В., Коротченко В.Н., Варсеев Г.Н., Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. Новый метод синтеза Р-иодстиролов. // *ЖорХ.* 2003, 39, №3, с. 433-436.
16. Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. A Novel Approach to Fluoro-Containing Alkenes». // *Tetrahedron*, 2001, 57, No35, p. 7519-7527.
17. Nenajdenko V.G., Shastin A.V., Korotchenko V.N., Varseev G.N., Balenkova E.S. A Novel Approach to 2-Chloro-2-Fluorostyrenes. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, №2, p. 302-308.
18. Nenajdenko V.G., Varseev G.N., Korotchenko V.N., Shastin A.V., Balenkova E.S. A Novel Direct Synthesis of 2,2-Difluorostyrenes from Aromatic Aldehyds. // *J. Fluorine Chem.*, 2003, 124, p. 115-118.
19. Ненайденко В.Г., Коротченко В.Н., Шастин А.В., Тюрин Д.А., Баленкова Е.С. На основе реакции Пикте-Шпенглера 1-трифторметиленаминов с .стереоселективности образования алкенов. // *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003, №8, с. 1740-1745.
20. Nenajdenko V.G., Varseev G.N., Korotchenko V.N., Shastin A.V., Balenkova E.S. Novel Efficient Synthesis of Fluorocontaining Alkanes, Alkenes and Acetylenes// *J. Fluor. Chem.*, 2004, 125, p. 1339-1345.
21. Nenajdenko V.G., Varseev G.N., Korotchenko V.N., Shastin A.V., Balenkova E.S. Catalytic Olefination Reaction of Aldehydes and Ketones with CBr₃CF₃. // *J. Fluor. Chem.*, 2005, p. 907-913.
22. Ненайденко В.Г., Шастин А.В., Голубинский И.В., Ленкова О.Н., Баленкова Е.С. Новый метод синтеза нитрилов α-хлоркоричных кислот// *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, №1, с. 218-222.
23. Музалевский В.М., Магеррамов А.М., Шихалиев Н.Г., Гейдарова С.Дж., Мамедова М.А, Баленкова Е.С., Шастин А.В., Ненайденко В.Г.// *Химия гетероциклических соединений.* 2013, №6, с. 973-979.
24. Ненайденко В.Г., Голубинский И.В., Ленкова О.Н., Шастин А.В., Баленкова Е.С. Новый метод синтеза 3-арил-1*H*-пиразол-5-аминов // *ЖорХ.*, 2004, №10, 1566-1568.
25. Рулев А.Ю. Геминально активированные галогенолефины в реакциях с N-нуклеофилами. // *Усп. Химии*, т. 67, с. 317-332.

26. Huang Y. R., Katzenellenbogen J. A. Synthesis of 1,3,5-Triaryl-4-alkylpyrazoles: Novel Ligands for the Estrogen Receptor // Org. Lett. 2000. V. 2. P. 2833-2836.

**РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЛЕФИНИРОВАНИЯ
2,3,5,6-ТЕТРАФТОРТЕРЕФТАЛЕВОГО АЛЬДЕГИДА**

Н.Г.ШИХАЛИЕВ

РЕЗЮМЕ

Нами было синтезировано и проведено реакции каталитического олефинирования бис-гидразон тетрафтортерефталевый альдегида. Впервые синтезированных геминальных дигалогензамещенных олефинах, в особенности в 1,4-бис (2,2-дихлорвинил)-2,3,5,6-тетрафторбензоле, а также в 1,4-бис(2-фтор-2-бромвинил)-2,3,5,6-тетрафторбензоле выявлено проявление новых физико-химических свойств, которые дали возможность синтезу аналогичных перспективных полуфункциональных бис-алкенов, а те, в свою очередь, играют большую роль в изучении свойств в органическом синтезе и в применении в полимерной химии.

Ключевые слова: реакции каталитического олефинирования, тетрафтортерефталевый альдегид, гидразон, алкен, РСА

**CATALYTIC OLEFINATION REACTIONS OF
2,3,5,6-TETRAFLUOROTEREFAL ALDEHYDE**

N.G.SHIKHALIYEV

SUMMARY

We have synthesized and carried out catalytic olefination reactions of bis- hydrazone tetrafluortereftal aldehyde. The first synthesized geminal dihalo substituted olefins, especially 1,4-bis(2,2-dichlorovinyl) -2,3,5,6 - tetraflorbenzole and 1,4 -bis (2- fluoro-2- bromovinyl) - 2,3,5,6 - tetrafluorbenzole revealed the new physical and chemical properties that have enabled the synthesis of similar polyfunctional bis-alkenes, which, in turn, play an important role in the study of properties in organic synthesis and in the application of polymer chemistry.

Key words: catalytic olefination reactions, tetrafluortereftal aldehyde, hydrazone, alkene, RSA

Redaksiyaya daxil oldu: 07.01.2014-cü il

Çapa imzalandı: 12.05.2014-cü il