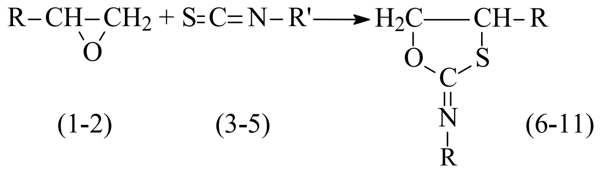
KİMYA

İZOTİOSİANATLARIN OKSİRANLARA TSİKLOBİRLƏŞMƏSİ

A.M.MƏHƏRRƏMOV, Z.İ.ƏHMƏDOVA, G.QURBANOVA, İ.Ə.RZAYEVA, M.Ə.ALLAHVERDİYEV

Oksiranlarla ariləvəzli izosianatların tsiklobirləşmə reaksiyalarından 2-(arilimino)-5-(fenoksimetil)-1,3-oksatialanlar sintez edilmişdir.

Oksiranlar üçüzvlü heterotsikllər içərisində ən reaksiyaqabil birləşmələr olub müxtəlif nukleofil və elektrofil reagentlərin qarşılıqlı təsirindən oksiran halqasının açılması ilə funksionaləvəzi birləşmələrin alınmasında ən münasib sintonlardır [1-2]. Oksiranlar həmçinin üçüzvlü halqanın genişlənməsi ilə gedən tsiklobirləşmə reaksiyalara da daxil olurlar [3]. Yeri gəlmişkən, onu qeyd etmək lazımdır ki, bu sahədə aparılan işlər azlıq təşkil edir. Bu deyilənləri nəzərə alaraq müxtəlif oksiranlar ilə fenil-, benzil- və sinnamiləvəzli izotiosianların reaksiyaları tədqiq edilmişdir:

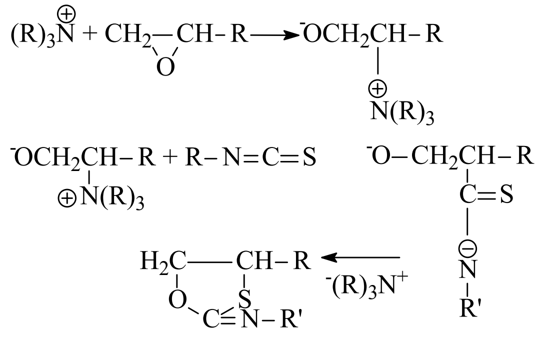


(1-2) (3-5) (6-11)

R=CH_3, CH_5OCH_2

R'=C_6H_5, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH{=}CHCH_2$

Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, oksiranların izotiosianatlara reaksiyası yalnız tetrametilammonium-yodidin iştirakı ilə 100^0C 10 saat müddətində gedir. Katalizator iştirak etmədikdə ilkin maddələrdə heç bir dəyişiklik baş vermir. Ehtimal etmək olar ki, tetrametilammonium-yodidin iştirakı ilə əvvəlcə biopolyar ion birləşməsi əmələ gəlir. Sonradan biopolyar anionun hesabına tsiklobirləşmə baş verir:



İlkin məhsul kimi istifadə olunan propilen oksidi və ya 1,2-epoksipropan (1) Sumqayıt şəhərində istehsal edilən zavodda alınmışdır. 1,2-Epoksi-3-fenoksipropan (2) əvvəlcədən işlənib hazırlanmış üsulla [4] 1,2-epoksi-3-xlorpropanın fenol ilə reaksiyasının natrium qələvisinin iştirakında alınmışdır. İkinci komponent kimi istifadə olunanariləvəzli tiosianatlar isə ədəbiyyatda məlum olan üsullardan [5] istifadə edilərək sintez edilmişdir.

Sintez edilmiş 1,3-oksatialanlar (6-11) ağ kristallar şəklində sintez edilmiş və etil spirtində yenidən kristallaşdırılmışdır. Onların çıxımı, element tərkibi və fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəl 1-də verilmişdir.

1,3-Oksatialanlar (6-11) İQ və 'H NMR spektroskopiya üsulu ilə təsdiq edilmiş, təmizlikləri isə nazik təbəqəli xromatoqrafiya və element analizi üsulu ilə yoxlanmışdır.

Sintez olunmuş R-iminoəvəzli 1,3- oksatialanların (6-11) İQ spektrində C=N əlaqəsinin valent rəqslərini xarakterizə edən zolaq 1640 sm^{-1} sahəsində aşkar olunur. O qədər də xarakter olmayan C-S əlaqəsi 630 sm^{-1} sahəsində, C-O əlaqəsinin assimmetrik valent rəqsləri isə 1130 sm^{-1} sahəsində müşahidə edilir. Aromatik nüvədə yerləşən C=C əlaqəsinin valent rəqsləri 1500 və 1460 sm^{-1} sahəsində, sinnamil qrupundakı C=C qrupunun valent rəqslərinin zolağı 1730 sm^{-1} sahəsində aydınlaşır.

(6-8) birləşmələrinin NMR 'H spektrində ən qüvvətli sahədə metil qrupundakı yerləşən üç protonun siqnalı dublet şəklində 1,25-1,30 m.h. SAhəsində müşahidə olunur. Benzil radikallarındakı metilen qrupunun siqnalı sinqlet şəklində 3,39 m.h. sahəsində, aromatik halqada olan beş protonun siqnalı isə 7,10 m.h. sahəsində aşkar olunur. Fenoksi radikaldakı (9-11) olan qeyri-ekvivalent protonların siqnalı 6,4 və 6,7 m.h. sahələrində multiplet halında aydınlaşır. CH_2O fraqmentindəki iki protonun siqnalı isə 2,32 m.h. sahəsində dublet şəklində müşahidə olunur.

Sintez edilmiş bəzi birləşmələrin (7,8) antioksidləşdirici xassəsi model reaksiyalarda məlum metodikaya uyğun öyrənilmişdir [6]. Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, sintez edilmiş birləşmələr kumolun inisiatorla oksidləşməsini ləngidir. Tədqiq edilən birləşmələrin antioksidləşdirici xassəsini xarakterizə edən kinetik parametrlər cədvəl 2-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi, inhibitorlaşmanın stexiometriya əmsalının (f) qiyməti 1,8-2,5 arasında dəyişir. Alınmış kinetik parametrləri analiz etdikdə

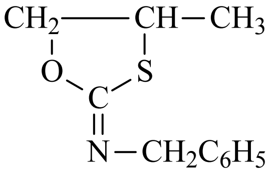
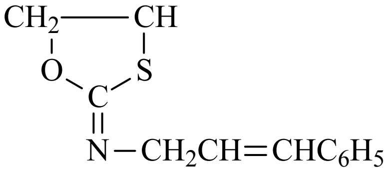
Cədvəl 1

Sintez edilmiş birləşmələrin çıxımı, element analizi və fiziki-kimyəvi sabitləri

Birləşmələrin №-si	Çıxım, %-lə	Ərimə temperaturu, °C	Tapılmışdır, %				Brutto formulu	Hesablanmışdır, %				*Rf*
			C	H	N	S		C	H	N	S	
6	42	129-130	59,42	6,31	7,93	7,48	$C_9H_{11}NOS$	59,64	6,12	7,73	7,69	0,42
7	51	110-112	61,75	6,57	7,02	16,59	$C_{10}H_{13}NOS$	61,50	6,71	7,17	16,42	0,57
8	53	119-120	64,87	6,92	6,53	14,14	$C_{12}H_{15}NOS$	65,12	6,83	6,33	14,49	0,49
9	66	75-76	65,82	5,19	5,36	11,93	$C_{15}H_{15}NO_2S$	65,91	5,53	5,12	11,73	0,67
10	61	96-97	66,97	5,75	4,68	10,97	$C_{16}H_{17}NO_2S$	66,87	5,96	4,87	11,16	0,48
11	58	142-143	68,66	5,88	4,74	10,05	$C_{18}H_{19}NO_2S$	68,98	6,11	4,47	10,23	0,36

Cədvəl 2

Sintez edilmiş birləşmələrin (6-7) antioksidləşdirici xassələrini xarakterizə edən kinetik parametrlər

Birləşmələrin №-si	Formula	$T=110^0C$			$T=60^0C$		
		$[InH]\cdot10^{-4}$	K, *l*/mol·s	ν	$K_7\cdot10^{-4}$ *l*/mol·s	*f*	$[InH]\cdot10^{-2}$
6		$5\cdot10^{-4}$	12	30000	2,13	2,5	$5\cdot10^{-5}$
7		$5\cdot10^{-4}$	10	25000	2,72	1,8	$5\cdot10^{-5}$

görürük ki, inhibitorun peroksid radikalları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının sürət sabiti (K_7) 2,12-2,72 bərabərdir. Tədqiq edilən birləşmələrin kumolhidroperoksidə olan münasibəti də öyrənilmişdir. Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, 1,3-oksatialanlar (7,8) kumolhidroperoksidi katalitik parçalayır. Kumolperoksidin parçalanmasının kinetik parametrlərini analiz etdikdə görürük ki, birləşmələrin quruluşundan asılı olaraq katalitik faktor (ν) və onun sürət sabiti (K) dəyişir. Ən yüksək katalitik faktora $\nu = 3000$ N-benziləvəzli 1,3-oksatialan (7) malikdir. Onun katalitik parçalanmasını sürət sabiti də (K=12) sinnamiləvəzli 1,3-oksatialana (8) nisbətən yüksəkdir. Yuxarıda deyilənlərdən belə nəticəyə gəlmək olur ki, sintez edilmiş birləşmələri kombinə təsirinə malik olan inhibitorlar sinfinə aid etmək olar. Çünki onlar həm də peroksid radikallarının əmələ gəlməsini ləngidir, həm də kumolhidroperoksidi katalitik molekulyar məhsullara parçalayır.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez edilmiş birləşmələrin İQ spektri «Specord 76-IQ» cihazında vazelin yağında hazırlanmış məlhəm şəklində KBr, NaCl və LiF prizmalarından istifadə edilərək 600-3700 sm^{-1} sahəsində, NMR spekri isə Brucer-300 cihazında 300 MH tezliyində çəkilmişdir. Elüent kimi izopropil spirti-heksan (1:5) sistemindən istifadə edilmişdir.

2-(Sinnamilimino)-5-fenoksimetil-1,3-oksatialan (11) 1,75 q (0,01 mol) sinnamilizotiosianat, 1,4 q (0,01 mol) 1,2-epoksi-3-fenoksipropan və 2,01 q (0,01 mol) tetrametilammonium-yodid 20 ml toluolda həll edilir. Reaksiya qarışığı sürətlə qarışdırılır və onun temperaturu 100^0C qədər qaldırılır. Həmin temperaturda 10 saat müddətində qızdırma davam etdirilir. Sonra reaksiya qarışığı soyudulur. Su ilə yuyulduqdan sonra,reaksiya qarışığı $NaSO_4$ üzərində qurudulur. Toluol qovulduqdan sonra alınmış kristallar etil spirti ilə yenidən kristallaşdırılır. 1,8 q 2-(sinnamilimino)-5-fenoksimetil-1,3-oksatialan (11) alındı. Çıxım 58 % təşkil edir. Ərimə temperaturu $142-143^0C$.

Tapılmışdır, %: C 68,66; C 5,88; N 4,74; C 10,05;

$C_{18}H_{19}NO_2S$

Hesablanmışdır, %: C 68,98; C 6,11; N 4,47; S 10,23;

R*f*=0,36. Elüent heksan-izopropil spirti (5:1)

Analoji üsulla digər 1,3- oksatialanlar (6-10) sintez edilmişdir. Onların element analizi, çıxımı və fiziki kimyəvi sabitləri cədvəl 1-də verilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Rao A.S., Paknikar S.K., Kirtane J.G. Tetrahedron, 1983, v. 39, № 14, p. 2323-2367.
2. Gorzynsky Smith J. Synthesis, 1984, № 8, p. 629-656.

3. Грибов Л.Н., Синеоков А.П., Этлис В.С. Успехи химии, 1966, т 35, № 9, с. 1574-1587.
4. Аллахвердиев М.А., Алиев А.Б., Керимов В.И., Курбанов К.Б. Известия ВУЗ-ов. Химия и химическая технология, 1993, т 36, № 1, с. 26-30.
5. Общая органическая химия. Пер. с англ., т 5, М., 1983, с. 473-479.
6. Аллахвердиев М.А., Баваи Р.М., Фарзалиев В.М., Алиев Ш.Р., Рзаева И.А. Нефтехимия, 2001, т 41, № 2, с. 153-157.

ЦИКЛИЗАЦИИ ИЗОТИОЦИАНАТОВ С ОКСИРАНАМИ

А.М.МАГЕРРАМОВ, З.И.АХМЕДОВА, Г.КУРБАНОВА, И.А.РЗАЕВА, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ

АННОТАЦИЯ

Синтезированы 2-(арилимино)-5-метил(феноксиметил)-1,3-оксатиаланов при циклоприсоединении изотиоцианатов с оксиранами.

CYCLIZATION OF ISOTHIOCYANATE WITH OXYRANES

A.M.MAGERRAMOV, Z.I.AKHMEDOVA, G.GURBANOVA, I.A.RZAYEVA, M.A.ALLAKHVERDIYEV

ABSTRACT

It has been synthesized 2-(arylamino)-5-methyl-(fenoxymethyl)-1,3-oxathiolanes by cycloadditions of isothiocyanates with oxyranes.