

РЕАКЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПИХЛОРИДРИНА С ОКСИМАМИ ЦИКЛОПЕНТАНОНА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА

Р.Н.БУДАГОВА*, С.Б.ЗЕЙНАЛОВ*, Х.Ю.ИСМАИЛОВА**

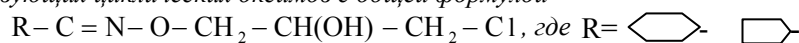
*Институт Химических проблем им. акад. М.Ф. Нагиева НАНА

**Институт Нефтехимических Процессов

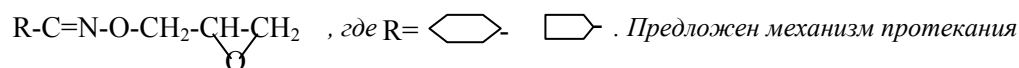
им. акад. Ю.Г.Мамедалиева НАНА

rahila – nazim @ yahoo.com

Изучена реакция взаимодействия оксимов циклогексанона и циклопентанона с эпихлоргидрином в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ с получением хлоргидриновых эфиров соответствующих циклических оксимов с общей формулой



Дегидрохлорированием хлоргидриновых эфиров оксимов щелочью синтезированы эпоксиэфиры соответствующих оксимов с общей формулой

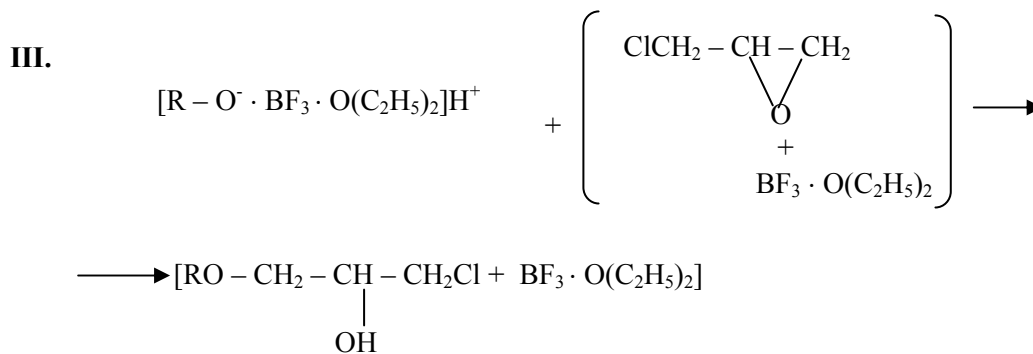




реакции. Определены физико-химические показатели синтезированных соединений: $d_4^{20} - 0,9675 \div 1,0889$; $n_D^{20} - 1,4510 \div 1,4700$; эпоксидные числа – $5,42 \div 6,08\%$.

В процессе окисления углеводородов-продуктов нефтепереработки выделяются оксими. Оксими – это класс органических соединений, являющихся функциональными производными альдегидов и кетонов, используемые в аналитической химии в качестве реагента, для выделения, идентификации и количественного определения карбонильных соединений, для получения лекарственных средств, аминокислот, а также в производстве капролактама /1,2/.

Циклические оксими получают оксидированием циклопентанона и циклогексанона с гидросиламином*, а также взаимодействием циклических кетонов с аммиаком и перекисью водорода /3/. Как показывает анализ литературного материала, реакция оксимов с эпихлоргидрином является неисследованной /4/.

Ранее /5-7/ нами были проведены исследования по синтезу эпоксиэфиров алициклического ряда взаимодействием спиртов, кислот, аминов и аминокислот с эпихлоргидрином с последующим переводом получаемых хлоргидринов в эпоксиэфиры. Как показали предварительные опыты с оксимами, атом водорода в них более подвижен и склонен к отрыву, чем в спиртах. Это, видимо, вызвано структурными особенностями оксимов. Вследствие наличия в структуре двойной связи и атома азота, происходит смещение электронной плотности от атома водорода гидроксильной группы, что ускоряет присоединение эпихлоргидрина. Однако, следует отметить, что при высоких температурах



где R - OH,  -C=N - OH,  C = N - OH

Синтезированные хлоргидрины и эпоксиэфиры оксимов были подвергнуты анализу, физико-химические показатели которых приведены в таблице 1.

Экспериментальная часть:

ИК - спектры сняты на спектрометре UR-20 в микрослое суспензии с вазелиновым маслом. ЯМР – спектры сняты на приборе «Tesla BS – 487 С» с внутренним стандартом гексаметилендиметилсилаксаном (ГМДС), с рабочей частотой 80 МГц в растворе CCl₄ конц. растворов образцов 10-15% газо-жидкостной хроматографией (ГЖХ) проводили анализ на хроматографе ЛХМ-80, с катарометром, длина колонки 2000 мм диаметр 3 мм, где в качестве неподвижной фазы использовался полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА) в количестве 15%, нанесенный на инзенский кирпич. Температуры колонки, детектора и испарителя, соответственно, равны 200⁰, 210⁰, 230⁰С. Газоносителем служил гелий, скорость которого равна 1,8 л/ч.

1. Получение хлоргидрина оксима циклопентанона

В реактор загружали 50г (0,5моль) оксима, растворенного в серном эфире, 0,01% эфирата трехфтористого бора по отношению к эпихлоргидрину и по каплям в течение 1 ч прибавляли 46,25 г (0,5 моль) эпихлоргидрина. Реакцию проводили при температуре 30-35⁰ С в течение 1-2 ч. После отгонки растворителя вакуумной перегонкой выделяют хлоргидриновый эфир оксима циклопентанона с выходом 92,4 г (96%) с температурой кипения 118-120⁰С / 3 мм рт.ст., $d_4^{20} - 1,0586; n_D^{20} - 1,4680$.

2. Получение хлоргидрина оксима циклогексанона

В реактор загружали 56,5 г (0,5 моль) оксима циклогексанона, растворенного в серном эфире, вводили 0,01% BF₃ · O · (C₂H₅)₂ и на водяной бане при непрерывном перемещении в течение 1 ч приливали по каплям 46,25 г (0,5 моль) эпихлоргидрина. Реакцию проводили при температуре 30-35⁰С в течение 1-2 ч. После отгонки эфира вакуумной перегонкой выделяют синтезированный хлоргидрина оксима циклогексанона с выходом 90,7 г (89,3%) с темпера-

турой кипения 134-136 C/ 4 мм. рт. ст. $d_4^{20} - 1,0889; n_D^{20} - 1,4700$. Выходы и физико-химические показатели синтезированных хлоргидринов соответствующих оксимов приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Физико-химические показатели
синтезированных хлоргидринов и эпоксиэфиров**

Названия соединений	Выход % масс.	$T_{кип}^{0C/мм}$ рт.ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Эпоксидное число, %
Хлоргидрин оксима цикlopентанона	96	118-120/3	1,4680	1,0586	-
Хлоргидрин оксима циклогексанона	89	134-136/4	1,4700	1,0889	-
Эпоксиэфир оксима цикlopентанона	80	97-99/2	1,4510	0,9675	5,42
Эпоксиэфир оксима циклогексанона	77	111-113/4	1,4525	0,9893	6,08

3. Получение эпоксиэфира оксима цикlopентанона

К смеси 28 г (0,5 моль) порошкообразного КОН в среде 150 мл серного эфира при перемешивании в течение 30 мин, прибавляли по каплям 220 г (1,2 моль) хлоргидринового эфира оксима цикlopентанона. Реакцию проводили в течение 5-6 ч при температуре 33-35⁰ С. После промывки от щелочи водой, отделения органического слоя, сушки над CaCl₂, атмосферной перегонкой перегонялся серный эфир, а затем вакуумной перегонкой извлекался эпоксиэфир оксима цикlopентанона. Выход целевого продукта составляет 176,5 г (80,1%) с температурой кипения 97-99⁰ C/2 мм. рт. ст.; $d_4^{20} - 0,9675; n_D^{20} - 1,4510$; эпоксидное число – 5,42%.

4. Получение эпоксиэфира оксима циклогексанона

К смеси 28 г (0,5 моль) порошкообразного КОН в среде 200 мл серного эфира при перемешивании в течение 30 мин прибавляли по каплям 246,6 г (1,2 моль) хлоргидринового эфира оксима циклогексанона. Реакцию проводили в течение 5-6 ч при температуре 33-35⁰ С. После промывки от щелочи водой, отделения органического слоя, сушки над CaCl₂, атмосферной перегонкой перегонялся серный эфир, а затем вакуумной перегонкой извлекался эпоксиэфир оксима циклогексанона. Выход целевого продукта составляет 162,3 г (77,1%) с температурой кипения 111-113⁰ C/4 мм.рт.ст.; $d_4^{20} - 0,9893; n_D^{20} - 1,4525$ эпоксидное число – 6,08%.

Состав и структура синтезированных соединений установлены ИК - и ЯМР - спектроскопией, а чистота эпоксиэфиров ГЖХ анализом. В ИК – спектрах оксисоединений наблюдаются характерные полосы поглощения в области 1200 см⁻¹ и 850 см⁻¹, которые можно отнести к колебаниям эпоксидного кольца. Согласно существующим методикам и ГОСТ-ам, были определены эпоксидные числа синтезированных эпоксисоединений

Эпоксидные соединения применяются при получении пластмасс, в качестве сшивающих агентов, растворителей, разбавителей, пластификаторов, стабилизаторов, клеевых и лако-красочных материалов, фармацевтических препаратов, а также в качестве синтетических волокон в текстильной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

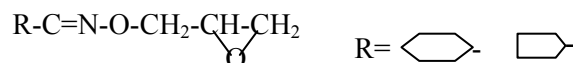
1. Овчинников В.Н., Ручинский В.Р. Производство капролактама. М.: Химия, 1977, 263с.
2. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия 1983, 790с.
3. Sumitomo O., Miyuki A., Masami F. Method for producing cyclohexanone oxime. Заявка № 2009104900, (Япония), 2004, с.8.
4. Зейналов С.Б., Кязимова Т.К., Шарифова С.К. Эпихлоргидрин. Баку: Элм. 2003, 188с.
5. Зейналов С.Б., Будагова Р.Н., Шарифова С.К. Синтез эпоксиэфиров нафтенового ряда. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2007, № 3(30), с.23-36.
6. Зейналов С.Б. Эфиры алициклического ряда. Баку: Элм, 1996, 222 с.
7. Зейналов С.Б., Будагова Р.Н., Исмаилова Х.Ю. Синтез и исследование эпоксиэфиров аминокислот алициклического ряда. // Elmi əsərlər – Fundamental elmlər, AzTU, 2009, № 2, с. 8 (30), s. 157 – 159.

TSİKLOHEKSANON VƏ TSİKLOPENTANON OKSİMLƏRİN EPİXLORHİDRİNLƏ QARŞILIQLI REAKSİYASI

R.N.BUDAQOVA, S.B. ZEYNALOV, X.Y.İSMAYILOVA

XÜLASƏ

$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizatorun iştirakı tsikloheksanon və tsiklopentanon oksimlərin epixlorhidrinlə qarşılıqlı təsir reaksiyası öyrənilmiş və ümumi formulalı $\text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$, C_5H_9) tsiklik oksimlərin xlorhidrinləri alınmışdır. Oksimlərin müvafiq xlorhidrinlərini qələvinin təsiri ilə dehidrohallogenləşdirərək ümumi formulu



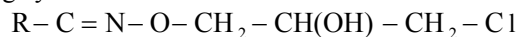
olan epoksiefirlər alınmışdır. Reaksiyanın mexanizmi təklif olunmuşdur. Sintez olunmuş birləşmələrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri müəyyən olunmuşdur: $d_4^{20} - 0,9675 \div 1,0889$; $n_D^{20} - 1,4510 \div 1,4700$; epoksid sayı - $5,42 \div 6,08\%$.



**INTERACTION REACTION OF EPYCHLOROHYDRINE WITH OXIMES
OF CYCLOPENTHANONE AND CYCLOHEXANONE**

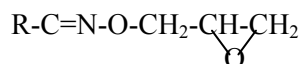
R.N.BUDAGOVA, S.B.ZEYNALOV, Kh.Y.ISMAYILOVA



SUMMARY

Interaction reaction of oximes of cyclohexanone and cyclopentanone with epychlorohydrine was investigated with the presence of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ by obtaining chlorohydrine ethers of corresponding cyclic oximes



where $\text{R} =$  -  - By dehydrochloring chlorohydrine ethers of oximes by alkali epoxy ethers of corresponding oximes



where $\text{R} =$  -  , were synthesized. The mechanism for the process was proposed. Physical - chemical indications of the synthesized compounds were determined as $d_4^{20} - 0,9675 \div 1,0889; n_D^{20} - 1,4510 \div 1,4700$.