YOT 547.391:5624

DİOKSOLANTƏRKİBLİ FENİL(MET)AKRİLATLARIN SİNTEZİ

O.B.Abdıyev[1], M.H.Vəliyev[1], E.H.Məmmədbəyli[2]

[1] *Azərbaycan Milli EA Polimer Materialları İnstitutu*

[2] *Azərbaycan Milli EA Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-kimya Prosesləri İnstitutu*

eldar_mamedbeyli@mail.ru

Redaksiyaya daxil olmuşdur 31.10.2011

Məqalə 4- və ya 2-[2-(1,3-Dioksolanil)fenil(met)akrilatların etilenqlikolun 4- və ya 2-formilfenil-(met)akrikatlarla qarşılıqlı təsirlərindən sintez edilməsinə həsr olunmuşdur. Katalizator olaraq ortofosfat turşusu tətbiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, ortofosfat turşusu dioksolantərkibli fenil(met)akrilatların sintezi üçün ən yaxşı katalizatordur.

***Açar sözlər**: 4(2)-[2-(1,3-dioksolanil)fenil(met)akrilat, sintez, katalizator – ortofosfat turşusu.*

Dioksolanlar həlledici, plastifikator, herbisid və s. kimi tətbiq edilir [1]. Son zamanlar belə birləşmələrin sintezi sahəsində tədqiqat işləri genişlənir [2, 3]. Xüsusilə onların doymamış tərkibli nümayəndələrinin sintezi daha ətraflı öyrənilir [4–6]. Lakin əsasında linzalar, bir sıra fiziki-mexaniki xassələri, işığa qarşı stabilliyi yüksək olan, işığa həssas xassəli və s. polimerlər alınması mümkün olan dioksolan tərkibli aril(met)akrilatların sintezi və quruluşlarının tədqiqi haqqında ədəbiyyat mənbələrində heç bir məlumat yoxdur. Təqdim olunan məqalə həmin növ (met)akrilatların sintezi üzrə apardığımız işlərə həsr olunmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

H^1 NMR spektrlər BS-48 B ″Tesla″ markalı spektrometrdə çəkilmişdir. Həlledici kimi CCl_4 , daxili standart olaraq QMDS tətbiq edilmişdir. IQ spektrlər UR-20 markalı spektrofotometrdə həyata keçirilmişdir. Reaksiyada tətbiq edilən bütün maddələr təmizləndikdən sonra istifadə edilmişdir. Sintez olunmuş maddələrin təmizliyi nazik təbəqədə xromatoqrafiya ilə təyin edilmişdir. Daşıyıcı olaraq Silufol-54, Al_2O_3 götürülmüşdür. Elyuent olaraq aseton, dioksan, benzol, etilasetat və onların həcmcə müxtəlif nisbətlərdə qarışıqları (aseton:dioksan, dioksan:benzol və benzol:etilasetat 1:1, 1:2, 2:1, 3:1 və s.) götürülmüşdür. Bütün hallarda yalnız bir pik aşkar edilmişdir.

4-[2-(1,3-dioksolanil)]fenilmetakrilat (I). 11.8 q (0.062 mol) 4-formilfenilmetakrilat (4-FFMA), 4.21 q (0.068 mol) etilenqlikol (EQ), 0.3 ml (0.0044 mol) 85%-li ortofosfat turşusu, 0.03 q hidroxinon və 150 ml benzoldan ibarət qarışıq Din–Stark aparatı, soyuducu, qarışdırıcı ilə təmin edilmiş kolbaya yerləşdirilir və qaynatmaqla qarışdırılır. Reaksiya suayırılma dayananadək aparılır. Sonra qarışıq otaq temperaturunadək soyudulur və su ilə neytral mühit alınanadək yuyulur. Su təbəqələri birləşdirilir, benzolla 3 dəfə ekstraksiya edilir. Həmin əməliyyatlardan ayrılan benzol ekstraktları birləşdirilərək neytral mühitədək yuyulduqdan sonra əsas benzol ekstraktına qatılır. Alınan məhlul quru kalsium xloridlə qurudulur. Süzülür, süzüntüdən benzol qovulduqdan sonra qalıq aşağı təzyiqdə rektifikasiya edilməklə əldə edilir. O aşağı təzyiqdə yenidən qovmaqla bir daha təmizlənir. Çıxım – 7 q (47.52%), T_{qay} – 139–140/0.133 kPa, d_4^{20} – 1.1824, n_D^{20} – 1.53.39, MR_D – 61.57, hesablanmış – 60.91. Tapılmış, %: C 66.51, H 6.27. $C_{14}H_{16}O_4$. Hesablanmış, %: C 66.88, H 6.04.

(I)-nin qarşılıqlı sintezlə alınması. 38 q (0.2 mol) 4-FFMA və 0.3 q hidroxinon üzərinə qarışdırmaqla 5^0C-də tədricən 2.6 q (0.01 mol) qalay 4-xlorid əlavə edilir. Alınan kompleksə hərdənbir çalxalamaqla 9 q (0.20 mol) oksiran kiçik porsiyalarla verilir. Temperatur 40–50^0C-dən yuxarı olmamaq şərtilə qarışıq 80 dəq hərdənbir çalxalanır. Sonra 20^0C-dək soyudulur və oraya reaksiya məhsulunun həcmi qədər benzol əlavə edilir. 10%-li (15 ml) qələvi ilə, sonra su ilə yuyulub Na_2SO_4-lə qurudulur, süzülür. Alınan məhluldan benzol qovulur, qalıq vakuumda qovulur. Təmiz almaq üçün alınan I daha 2 dəfə distillə edilir. Çıxım – 4.9 q (10.6%).

2-[2-(1,3-dioksolanil)]fenilmetakrilat (II). Reaksiya üçün 10 q (0.059 mol) 2-formilfenilmetakrilat (2-FFMA), 4.02 q (0.065 mol) EQ, 0.3 ml (0.0044 mol) 85%-li ortofosfat turşusu götürülmüşdür. Qalan əməliyyatlar və təmizləmə I-nin alınmasındakına oxşar olaraq aparılmışdır. Çıxım – 5.35 q, (44.1%), T_{qay} – 130–131/0.067 kPa, d_4^{20} – 1.2136, n_D^{20} – 1.5350, MR_D – 60.48, hesablanmış – 60.91. Tapılmış, %: C 67.15 H 6.20. $C_{13}H_{14}O_4$. Hesablanmış, %: C 66.68, H 6.04.

(II)-nin qarşılıqlı sintezlə alınması. Maddə I-nin qarşılıqlı sintezi üsuluna oxşar olaraq həyata keçirilmişdir. Həmin yolla 2.6 q SnCl iştirakı ilə 38 q (0.2 mol) 2-FFMA və 9 q (0.2 mol) oksirandan 3.84 q (8.2%) II alınmışdır.

4-[2-(1,3-Dioksolanil)]fenilakrilat (III). Reaksiya maddə I-nin alınmasına oxşar olaraq aparılmışdır. 0.3 ml (0.0044 mol) H_3PO_4 iştirakilə aparılan prosesdə 10.7 q (0.06 mol) 4-formilfenilakrilat (4-FFA), 4.3 q (0.068 mol) EQ-dan 4.9 q (37.09%) III alınmışdır. T_{qay} – 120–121/0.067 kPa, d_4^{20} – 1.2037, n_D^{20} – 1.5320. MR_D – 56.53, hesablanmış – 56.29. Tapılmış, %: C 65.8, H 5.61, $C_{12}H_{12}O_4$. Hesablanmış, %: C 65.45, H 5.49.

(III)-nün qarşılıqlı sintezlə alınması. I-nin qarşılıqlı sintezlə alınması üsulu ilə 35.2 q (0.2 mol) 4-FFA, 9 q (0.2 mol) oksirandan 5.6 q (12.7 %) III sintez edilmişdir.

2-[2-(1,3-dioksolanil)]fenilakrilat (IV). I-nin alınmasına oxşar olaraq 10.7 q (0.06 mol) 2-FFA, 4.3 q (0.068 mol) EQ-dən 2.84 q (26.87%) maddə IV alınmışdır. T_{qay} – 122–123/0.067 kPa, d_4^{20} – 1.2079, n_D^{20} – 1.5324, MR_D – 56.53, hesablanmış – 56.29. Tapılmış, %: C 65.61, H 5.74. $C_{12}H_{12}O_4$. Hesablanmış, %: C 65.45. H 5.61.

(IV)-nün qarşılıqlı sintezlə alınması. I-nin qarşılıqlı sintezlə alınması üsulu ilə 35.2 q (0.2 mol) 2-FFA, 9 q (0.2 mol) oksirandan 4.97 q (11.3%) IV sintez edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN TƏHLİLİ

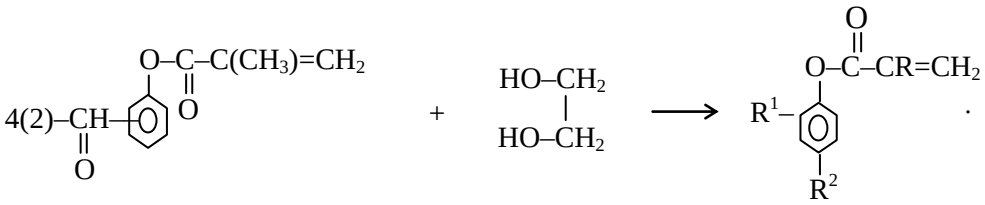
2- və ya 4-formilfenil(met)akrilatların [FF(M)A] tərkibində iki yüksək reaksiya qabiliyyətli karbonil qrupu vardır. Həmçinin məlumdur ki, dioksolan almaq üçün əsasən turş katalizator tətbiq edilir. Belə reaksiya mühitində FF(M)A-dan iki cür karbkation–formil qrupu hesabına

$$CH_2=C(CH_3)C(O)–O–C_6H_4–\overset{+}{C}H–OH\ , \qquad (1)$$

karboksil qrupu hesabına isə

$$CH_2=C(CH_3)\overset{+}{C}(OH)–O–C_6H_4–CHO \qquad (2)$$

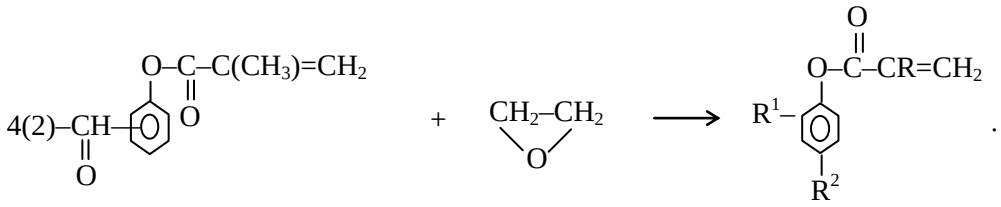
karbkationu alına biləcəyi gözlənilir. Tətbiq edilən nukleofil reagentin (etilenqlikolun) onların hansı ilə qarşılıqlı təsirdə ola biləcəyindən asılı olaraq prosesdə pereeterifikasiya (2 halında) və ya asetalizasiya (1 halında) gedə bilər. Bunların hansının baş tutmasının mümkün olmasını nəzəri müəyyən etmək üçün hər iki kationun karbon mərkəzinə təsir edən elektron faktorlarını qısaca olaraq araşdırmaq lazımdır; araşdırma göstərir ki, (1) karbkationunun +C mərkəzi benzol qrupu ilə qonşudur. Öz müsbət induksiya (+İ) və müsbət mezomer (+M) effektləri hesabına həmin qrup (1)-in +C mərkəzinin müsbətliyini azaldır. (2) karbkationunun +C mərkəzi isə +İ və +M effektlərinə malik olan $CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}–$ və ya (CH_2=CH–), yaxud $–\ddot{O}–C_6H_4$-qrupları ilə birbaşa əlaqəlidir. Kationdakı elektron qarşılıqlı təsir nəticəsində $–\ddot{O}–C_6H_4$-ğn oksigenindəki sərbəst elektron cütünün bir hissəsi benzol halqasına doğru, o biri hissəsi isə (2)-nin +C mərkəzinə doğru yerini dəyişərək onun müsbətliyini xeyli aşağı salır. Digər tərəfdən həmin cür qarşılıqlı təsir nəticəsində (2)-dəki +C-nin $CH_2=C(CH_3)$ – qonşusu da onun müsbətliyini öz +İ və +M effektliliyi hesabına azaldır (başqa sözlə, həmin karbkationun karbon mərkəzinin yükü həmin qruplar arasında paylanılır). Bu azalmanın qiyməti (1)-in +C-nin müsbətliyini benzol qrupu tərəfindən azaltması qiymətinə nisbətən xeyli çoxdur, çünki (2)-nin müsbət mərkəzinin yükünü azaldan hər iki qrupun +İ və +M effektlərinin elektron təsirləri qiymətləri məcmusu (1)-in +C mərkəzinin müsbətliyini azaldan benzol qrupunun +İ və +M effektlərinin təsiredici qiymətlərindən yüksəkdir. Odur ki, (1)-dəki +C-nin müsbətliyi (2)-dəki +C-nin müsbətliyindən xeyli çoxdur. Bu səbəbdən də nəzəri olaraq reaksiya zamanı nukleofil reagent ($HOCH_2CH_2OH$) (2)-nin deyil, (1)-in +C mərkəzinə birləşməlidir və dioksolan alınmalıdır. Bu sahədə olan ədəbiyyat mənbələrinin [7, 8] araşdırılması və təhlili göstərir ki, FF(M)A-ların EQ-un təsirilə dioksolan tərkibli fenil(met)akrilatlara çevrilmələri zamanı əlavə proseslərin (ələlxüsus pereeterifikasiya) getməməsini təmin edə biləcək turş katalizatorlar içərisində ən yararlısı ortofosfat turşusudur. Həmin katalizatordan istifadə etməklə aşağıdakı reaksiya üzrə 4- və ya 2-[2-(1,3-dioksolanil)]fenil(met)akrilatlar sintez edilmişdir:



Burada $R=CH_3$, $R^1=H$, $R^2=HC(O–CH_2)(O–CH_2)$ (I); $R=CH_3$, $R^1=HC(O–CH_2)(O–CH_2)$, $R^2=H$ (II);

$R=H$, $R^1=H$, $R^2=HC(O–CH_2)(O–CH_2)$ (III); $R=H$, $R^1=HC(O–CH_2)(O–CH_2)$, $R^2=H$ (IV).

Reaksiya çıxımının maksimum olmasını təmin edən optimal şəraitdə (aldehidin diolla mol nisbətinin 1:1.1, katalizatorun aldehidlə mol nisbətinin 1:14 və temperaturun 80^0C olduğu şəraitdə) aparılmışdır. Alınan dioksolanların quruluşları qarşılıqlı sintezlərlə də sübut olunmuşdur. Bunun üçün (I–IV) həmçinin 4- və ya 2-formilfenil(met)akrilatların oksiranla qarşılıqlı təsirindən [9] üsulu ilə alınmışdır:



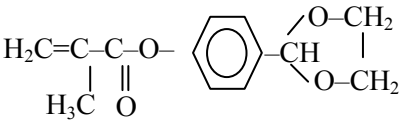
Burada $R=CH_3$, $R^1=H$, $R^2=HC(O–CH_2)(O–CH_2)$ (I); $R=CH_3$, $R^1=HC(O–CH_2)(O–CH_2)$, $R^2=H$ (II);

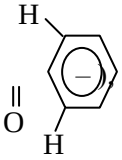
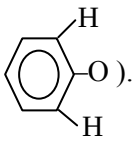
$R=H$, $R^1=H$, $R^2=HC(O–CH_2)(O–CH_2)$ (III); $R=H$, $R^1=HC(O–CH_2)(O–CH_2)$, $R^2=H$ (IV).

Reaksiya galay 4-xloridin iştirakilə 40–50^0C-də benzolda aparılmışdır.

Bu üsulla alınan dioksolanların şüasındırma əmsalları, xüsusi sıxlıqları qaynama temperaturları, spektrləri uyğun olaraq aldehidtərkibli (met)akrilatlar və etilenqlikollardan alınan dioksolanlarınkı ilə demək olar ki, üst-üstə düşür. Dioksolanların qurluşları İQ və H^1 NMR spektrlərlə təsdiq olunmuşdur. Buna (I)-nin quruluşunun həmin spektrlərlə təsdiq olunması şərhi ilə tanış olmaqla daha yaxşı əmin olmaq olar: 1740 sm^{-1} (O–C=O-dakı C=O qrupu), 1645 (C=C-nin valentlik rəqsləri), 1600 (benzoldakı C=C-nin valentlik rəqsləri), 1380 sm^{-1} (CH_3-ün valentlik rəqsləri). Bundan əlavə spektrdə 1140, 1030, 1205 sm^{-1} C–O–C-yə məxsus udma zolaqları var. Doğrudur bu zolaqlar molekulda dioksolan qrupunun olmasını dolayısı ilə təsdiq edir, maddədə həmin qrupun olmasına tam təminat vermir. Bunu ancaq

aldehid qrupundakı C–H-a məxsus xarakterik valentlik rəqslərinin (2750 və 2680 sm^{-1}) spektrdə aşkar edilməməsi ilə sübut etmək mümkündür. Doğrudan da həmin zolaqlar spektrdə müşahidə edilmir və deməli (1)-in tərkibində əvvəl aldehid qrupu olan yerdə həmin qrupun əvəzinə dioksolan halqası yerləşir. Bu haqda daha səhih məlumatı H^1NMR spektri verir:



H^1 NMR spektrindəki rezonans siqnalları belədir. δ, ($CDCl_3$, m.h.): 2.1 s (3 H, CH_3), 4 m (4H, OCH_2CH_2O), 5.7 s (1H, O–CH–O), 6.3 s (2 H, CH_2=), 7–7.3 m (2H, –C–), 7.4–7.6 m (2 H, ).

Spektrdə aldehid qrupuna məxsus kimyəvi yerdəyişmə (8–10 m.h.) yoxdur. Yuxarıda yazılanlar göstərir ki, reaksiya zamanı 4- və ya 2-FFMA-lardan uyğun dioksolan tərkibli aril(met)akrilatlar alınır.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Керимов А.Х. Дисс. … докт. хим. наук. Баку: БГУ, 2010. 320 с.
2. Заявка 10200405933. Опубл. РЖХим. 08.05–19 Н 65 П.
3. Zhang X., Tang L. // Appl. Chem. İnd. 2006. V. 35. No 7. P. 500.
4. Керимов А.Х. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 1. С.139.
5. Шевчук А.С., Горохова Т.Г., Подгорнова В.А. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 5. С. 853.
6. Шевчук А.С., Горохова Т.Г., Подгорнова В.А. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73 №5. С. 784.
7. Zabransky J., Houska M., Kalal J. // Macromol. Chem. 1985. V. 186. No 2. P. 215.
8. Etienne S., Guido D., Yvan B. // Macromol. Chem. 1978. V. 179. P. 837.
9. Marston T., Richard O. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. No 7. P. 3743.

СИНТЕЗ ДИОКСОЛАНСОДЕРЖАЩИХ АРИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ

О.Б.Абдыев, М.Г.Велиев, Э.Г.Мамедбейли

Приведены результаты исследований по синтезу 4- или 2-[2-(1,3-диоксоланил)]фенил(мет)акрилатов взаимодействием этиленгликоля с соответствующими 4- или 2-фенил(мет)акрилатами. В качестве катализатора применена ортофосфорная кислота.

***Ключевые слова**: 4(2)-[2-(1,3-диоксоланил)]фенил(мет)акрилат, синтез, катализатор – ортофосфорная кислота.*

SYNETHESIS OF DIOXOLANE CONTAINING ARIL(MET)ACRYLATES

O.B.Abdiyev, M.G.Veliev, E.G.Mammadbeyli

The results of investigetions of synthesis of 4- or 2-(1,3-dioxolanyl)phenyl(met)acrylates by interaction of ethyleneglycol with corresponding 4- or 2-phenyl(meth)acrylates are presented. Orthophosphoric acid was used as the catalyst.

Keywords*: 4(2)-[2-(1,3-dioxosolanil]phenyl(met)acrylates, synthesis, catalyst – orthophosphoric acid.*