

MATERIALSÜNASLIQ

UOT 547.425:547.464:547.569

DOI:10.34826/NAA.2020.21.4.6

2[3(4)-METİLTİKLOHEKSEN-3-İL-İZOPROPİL]-4-XLORFENOLLARIN
MORFOLİNLƏ AMİNOMETİLLƏŞMƏ REAKSİYALARI

S.T. Şahmuradov

AMEA Neft-kimyə Prosesləri İnstitutu

Məqalədə izoprenin tsiklodimerləri ilə *p*-xlorfenolun alkiləşmə reaksiyalarından alınmış 2[3(4)-metiltikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenolların formaldehid və morfolinlə aminometilləşməsi nəticəsində onların Mannix əsaslarının alınmasından və fiziki-kimyəvi xassələrinin təyin edilməsindən bəhs edilir. Müəyyən edilmişdir ki, 2-tsikloalkil-4-xlorfenolların morfolinlə aminometilləşmə reaksiyaları nəticəsində 72.3-76.1% çıxımla (götürülən tsikloalkilxlorfenola görə) 2-morfolinometil-4-xlor-6-[3(4)-metiltikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenollar alınır.

Açar sözlər: *p*-Xlorfenol, 3(4)-metilizopropiltikloheksen-3-il, alkiləşmə, 2-metiltikloheksen-3-il-izopropil-4-xlorfenol, formaldehid, morfolin, aminometilləşmə, morfolinotsikloalkilxlorfenol.

Aminometilləşmiş alkilfenollar sənayenin, kənd təsərrüfatının müxtəlif sahələrində, tibbdə, neft məhsullarının aromatsızlaşdırılmasında, olefinlərin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi proseslərində katalitik prekursorlara liqand kimi geniş istifadə olunurlar.

Mirzəyev V.H. və b. [1] fenolun kationit katalizatorunun iştirakında pirolizin C₄-fraksiyasının dimetləşmə məhsulları ilə alkiləşmə reaksiyalarını tədqiq etmişlər. Alkiləşmə reaksiyaları nəticəsində fenolun C₈-C₁₂-fraksiyası ilə əsasən *p*-alkilfenolların alındığı müəyyən edilmişdir.

Nağıyeva M.V. və b. [2] tərəfindən fenolun tsikloheksenkarbon turşusunun etil efiri ilə KY-23 katalizatoru iştirakında tsikloalkiləşmə reaksiyası aparılmış və müxtəlif parametrlərin məqsədli məhsulun çıxımına və seçiciliyinə təsiri araşdırılmışdır.

Ədəbiyyat mənbələrində [3-5] fenolun okten-1 ilə seolit tərkibli katalizatorların iştirakında alkiləşmə və alınmış məhsulların asilləşmə reaksiyalarının tədqiqindən bəhs olunur.

Alınmış alkilfenolların aminometilləşmiş törəmələri geniş istifadə sahələrinə malik olduqları müəyyən edilmişdir. Buna səbəb tərkibində həm alkil, hidrosil qrupları, həm də azot fraqmentinin olmasıdır ki, bu da belə tərkibli kimyəvi birləşmələrin polifunksional xassələrinin olmasını təmin edir. Bu birləşmələrdə benzol həlqəsinin molekulunda alkil qrupunu tsikloalkil qrupu ilə əvəzləməklə, benzol həlqəsinə xlor atomu əlavə etməklə, maddənin səmərəli xassələrini artırmaq olar. Məlumdur ki, molekulunda tsikloalkil qrupu saxlayan bu cür kimyəvi birləşmələr tətbiq olunduqları obyektlərdə yaxşı həll olurlar və onlar yüksək temperatura qarşı daha davamlıdırlar.

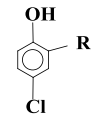
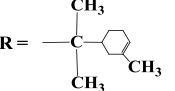
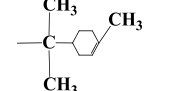
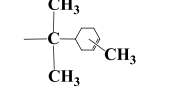
İşin məqsədi. Mannix əsaslarının alınması sahəsində aparılan elmi tədqiqatların dairəsinin genişləndirilməsi, alınan aminometilləşmiş kimyəvi birləşmələrin çeşidinin artırılması və onların yeni istifadə sahələrinin müəyyən edilməsi məqsədilə tərəfimizdən sintez olunmuş 2-tsikloalkil-4-xlorfenolların [6] formaldehid və morfolinlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları tədqiq edilərək yeni quruluşa malik 2-morfolinometil-4-xlor-6-metiltikloalkilfenollar sintez olunmuş və fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

Təcrübi hissə

İlkin xammal kimi istifadə olunan 2[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenolların fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilir.

Cədvəl 1

2[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenolların fiziki-kimyəvi xassələri

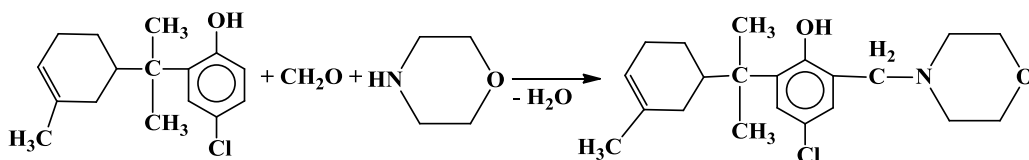
	Qayn. temp. 10mm c.st.	n_D^{20}	ρ_4^{40}	Mol. kütlə	Element tərkibi,%			
					Hesablanıb		Tapılıb	
					C	H	C	H
	216-220	1.51 80	1.0295	265	72.6	7.9	71.8	8.5
	221-225	1.52 08	1.0279	265	72.6	7.9	72.3	7.7
	219-223	1.51 73	1.0254	265	72.6	7.9	72.2	7.5

Alınmış birləşmələrin İQ-spektri «Perkin-Elmer» firmasının istehsal etdiyi «Spektrum BX» və «BRUKER» firmasının istehsalı olan «ALPHA İQ Furye» (AFR) spektrometrlərində çəkilmişdir.

Alınmış birləşmələrin NMR-spektri «BRUKER» firmasının istehsalı olan 300mHz tezlikli NMR spektrometrlərində (AFR) çəkilmişdir.

2-Morfolinometil-4-xlor-6(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-fenolun sintezi

p-Xlorfenolun (PXF) 1-metil-3-izopropiltsikloheksen-3-il ilə (diprenlə) DP katalitik alkiləşmə reaksiyasından alınmış 2(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-4-xlorfenolun formaldehid və morfolinlə qarşılıqlı təsir reaksiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir.



Kolbaya 7.6 q morfolin, 50 ml benzol və 10.0 q formaldehid məhlulu əlavə olunub qızdırılır. Reaksiya qarışığının temperaturu 40°C-yə çatdıqda onun üzərinə hissə-hissə 26.5 q 2(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-4-xlorfenol əlavə olunur. Sonra reaksiyanın temperaturu 80°C-yə qədər qaldırılır və bu temperaturda qarışma 2.5 saat davam etdirilir. Sonra qarışiq yuxarıda göstərilən metodika ilə yuyulub təmizlənilir və rektifikasiya olunur. Nəticədə 32.2 q məqsədli məhsul alınır ki, bu da götürülən tsikloalkilxlorfenola görə çıxımın 76.1% olduğunu göstərir.

2-Morfolinometil-4-xlor-6(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun İQ spektrində aşağıdakı udulma zolaqları müşahidə olunur: naften halqasının C-H rabitəsi 974, 1070, 1115 və 1350 sm^{-1} , benzol halqalarının C=C rabitələri 1500 sm^{-1} zolaqlarında müşahidə olunur; CH_2 və CH_3 qruplarındakı C-H rabitəsinin deformasiya və valent sürüşmələri 3855-2925 sm^{-1} , hidroksil qrupunun O-H rabitəsinə uyğun deformasiya və valent rəqsləri 3557-3120 sm^{-1} , benzol halqasının orto-əvəzölunmələrə 810, 880 sm^{-1} , C-Cl rabitəsinə 655, 705 sm^{-1} , -NH- qrupuna isə 1260 sm^{-1} , izopropil radikalının metil qrupları 1345 sm^{-1} zolaqlarında rast gəlinir.

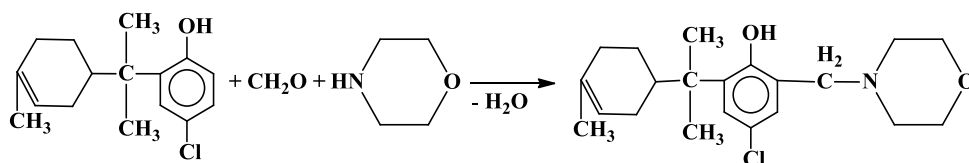
Sintez olunmuş 2-morfolinometil-4-xlor-6(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun ^1H

NMR spektrində aşağıdakı funksional qrupların protonları: CH₃- sinqlet 1.0 ppm; tsikloheksenə birləşmiş CH₃ sinqlet 1.25 ppm; tsikldəki -CH₂- yayılmış siqnal -1.7-1.8 ppm; OH-qrupunun protonu-6.5 ppm sahəsində sinqlet şəklində; H₁, H₂, H₃ protonları multiplət – 6.8-7.3 ppm sahəsində müşahidə olunmuşdur.

Beləliklə, 2-morfolinometil-4-xlor-6(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun İQ və ¹H NMR spektrlərinin inteqral əyriləri onun kimyəvi strukturunun dəqiqliyini təsdiq edir.

2-Morfolinometil-4-xlor-6(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun sintezi

Eyni ilə 1-metil-4-izopropiltsikloheksen-3-il ilə (dipenten) əsasında alınmış 2(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-4-xlorfenolun formaldehid və morfolinlə aminometilləşmə reaksiyası aparılmışdır:

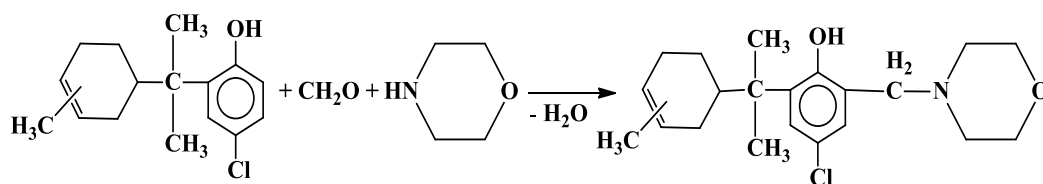


Aminometilləşmə reaksiyası üçün götürülən ilkin xammalların miqdarı, təcrübənin aparılma şəraiti yuxarıda göstərilən təcrübənin göstəricilərinə uyğundur.

Reaksiya məhsulları rektifikasiya olunduqdan sonra 30.1 q 2-morfolinometil-4-xlor-6(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol alınır ki, bu da çıxımın 72.3% olduğunu göstərir.

Dipenten əsasında sintez olunmuş Mannix əsasının İQ və ¹H NMR spektrləri dipren əsasında sintez olunmuş aminin spektrlərinin nəticələri ilə üst-üstə düşür.

2-Morfolinometil-4-xlor-6[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]fenolun sintezi



Nəticədə 27.4 q 2-morfolinometil-4-xlor-6[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenol alınır ki, bu da ilkin xammala görə çıxımın 75.6% olduğunu göstərir.

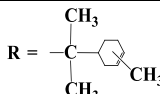
2-Morfolinometil-4-xlor-6 [3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenolun İQ və ¹H NMR-spektrləri yuxarıda göstərilən maddənin spektrləri ilə üst-üstə düşür.

Sintez olunmuş 2-morfolinometil-4-xlor-6-[3(4)-metiltsikloheksenil-3-il-izopropil]-4-xlorfenolların fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 2-də verilir.

Cədvəl 2

2-Morfolinometil-4-xlor-6-[3(4)-metiltsikloheksenil-3-il-izopropil]-4-xlorfenolların fiziki-kimyəvi xassələri

	Empirik formulu	Qayn. temp. 10 mm c.st.	n_D^{20}	ρ_4^{40}	Molkütlə	Hesablanıb,% Tapılıb,%		
						C	H	N
	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ NCl	227-231	1.5447	1.0564	363	69.4 69.0	8.3 7.8	3.9 3.7
	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ NCl	230-235	1.5503	1.0736	363	69.4 69.0	8.3 7.9	3.9 3.5

	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ NCl	226-235	1.5480	1.0682	363	$\frac{69.4}{68.8}$	$\frac{8.3}{7.7}$	$\frac{3.9}{3.3}$
---	--	---------	--------	--------	-----	---------------------	-------------------	-------------------

Nəticə

2(Metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-4-xlorfenolların formaldehid və morfolinlə aminometilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, 2-tsikloalkil-4-xlorfenolların morfolinlə aminometilləşmə reaksiyaları nəticəsində 72.3-76.1 % (götürülən tsikloalkilxlorfenola görə) çıxımla 2-morfolinometil-4-xlor-6-[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenollar alınır.

ƏDƏBİYYAT

1. MirzaYEv V.H., Majidov E.A., Rasulov Ch.K.. Some Peculiarities of interaction Reaction of Phenol with the Dimerization products of C₄ fraction of gasoil pyrolysis // Global Journal of Chemistry, 2017, vol.3, №1, pp.136-142.
2. NaghiYeva M.V., Abasov V.M., Rasulov Ch.K., AghamaliYEv Z.Z. Synthesis of ethyl esters 4(4-hydroxyphenyl) and 4-methyl-(4- hydroxyphenyl)cyclohexanecarboxylic acid and their phosphitized derivatives // Processes of petrochemistry and oil refining, 2018, vol.19, No 4, pp.13-20.
3. Покровская С.В., Корбут Е.Я. Инновационные идеи модернизации процесса алкилирования фенола с целью повышения качества алкилата // Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология. 2018, № 11, С. 101-107.
4. Dana Vitvarova, Lenka Lupinkova, Martin Kubu. Acylation of phenols and acylation 2-methoxynaphthalene over SSZ-33 zeolites // Microporous and Mesoporous Materials, 2015, vol.210, P.133-141.
5. Z. Mehraban et.al. Synthesis and Characterization of Mesoporous Aluminum Silicate as a Remarkable Solid Acid Catalyst for Alkylation of Phenol with 1-Octene // Chinese journal of catalysis, 2007, vol. 28(4), P.357-363.
6. Шахмурадов С.Т., Агамалиев З.З., Расулов Ч.К. Взаимодействие *para*-хлорфенола с циклодимерами изопрена в присутствии фосфорсодержащего цеолита // Нефтепереработка и нефтехимия, 2017, № 6, с. 21-24.

REFERENCES

1. MirzaYEv V.H., Majidov E.A., Rasulov Ch.K.. Some Peculiarities of interaction Reaction of Phenol with the Dimerization products of C₄ fraction of gasoil pyrolysis // Global Journal of Chemistry, 2017, vol.3, №1, pp.136-142.
2. NaghiYeva M.V., Abasov V.M., Rasulov Ch.K., AghamaliYEv Z.Z. Synthesis of ethyl esters 4(4-hydroxyphenyl) and 4-methyl-(4- hydroxyphenyl)cyclohexanecarboxylic acid and their phosphitized derivatives // Processes of petrochemistry and oil refining, 2018, vol.19, No 4, pp.13-20.
3. Pokrovskaya S.V., Korbut E.Ya. Innovatsionnyie idei modernizatsii protsesssa alkilirovaniya fenola s tselyu povyisheniya kachestva alkilata // Promyishlennost. Prikladnyie nauki. Khimicheskaya tehnologiya. 2018, № 11, S. 101-107.
4. Dana Vitvarova, Lenka Lupinkova, Martin Kubu. Acylation of phenols and acylation 2-methoxynaphthalene over SSZ-33 zeolites // Microporous and Mesoporous Materials, 2015, vol.210, P.133-141.
5. Z. Mehraban et.al. Synthesis and Characterization of Mesoporous Aluminum Silicate as a Remarkable Solid Acid Catalyst for Alkylation of Phenol with 1-Octene // Chinese journal of catalysis. 2007, vol. 28(4), P.357-363.

6. Shahmuradov S.T., Agamaliyev Z.Z., Rasulov Ch.K. Vzaimodeystvie para-hlorfenola s tsiklodimerami izoprena v prisutstvii fosforsoderzhashego tseolita // Neftepererabotka i neftekhimiya, 2017, № 6, s. 21-24.

**РЕАКЦИИ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ 2[3(4)- МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН –
3-ИЛ-ИЗОПРОПИЛ]-4-ХЛОРФЕНОЛОВ МОРФОЛИНОМ
С.Т. Шахмурадов**

В статье приведены результаты реакции получения оснований Манниха аминометилированием 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-хлорфенолов, полученных алкилированием пара-хлорфенола циклодимерами изопрена, формальдегидом и морфолином, также были определены физико-химические показатели синтезированных соединений. Было установлено, что в результате аминометилирования 2-циклоалкил-4-хлорфенолов морфолином, выход целевых 2-морфолин-ометил-4-хлор-6-[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-хлорфенолов составил 72.3-76.1% (по взятому циклоалкилхлорфенолу).

Ключевые слова: *p-хлорфенол, 3(4)-метилизопропилциклогексен-3-ил, алкилирование, 2-метилциклогексенизопропил-4-хлорфенол, формальдегид, морфолин, аминометилирование, морфолиноциклоалкилхлорфенол.*

**REACTIONS OF AMINOMETHYLATION 2 [3 (4) - METHYLCYCLOHEXEN-3-YL-
ISOPROPYL] -4-CHLOROPHENOLS BY MORPHOLINE
S.T. Shahmuradov**

The article presents the results of the reaction of obtaining Mannich bases by aminomethylation of 2[3(4)-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl]-4-chlorophenols, which were obtained by alkylation of para-chlorophenol with cyclodimers of isoprene, with formaldehyde and morpholine, and physico-chemical parameters of the synthesized bases were also determined. It was found that by aminomethylation of 2-cycloalkyl-4-chloro-phenols with morpholine, the yield of the desired 2-morpholinomethyl-4-chloro-6-[3(4)-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl]-4-chlorophenols amounted to 72.3-76.1% (taken cyclochlorophenol).

Keywords: *p-chlorophenol, 3(4)-methylisopropylcyclohexen-3-yl, alkylation, 2-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl-4-chlorophenol, formaldehyde, morpholineaminomethylation, morpholinocycloalkylchlorophenol.*

Müəllif haqqında məlumat

Soyadı, adı, atasının adı	Şahmuradov Samir Təyyar oğlu
İş yeri	AMEA Neft Kimya Prosesləri İnstitutu
Vəzifəsi	Böyük elmi işçi
Maraq sahəsi	Neft kimyası və neft emalı
E-mail	shahmuradov_samir@mail.ru
Əlaqə telefonu	(+994) 50 538 02 80

Rəyçi: *k.f.d., dos. S.X. Məmmədova*