

## 4(4-HİDROKSİFENİL)- VƏ 4'-METİL-(4-HİDROKSİFENİL)TSİKLOHEKSANKARBON TURŞULARININ ALKİL EFİRLƏRİNİN MANNİX ƏSASLARININ SİNTEZİ

M.V. Nağıyeva

Azərbaycan MEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Məqalədə fenolun mürəkkəb tsiklik efirlərlə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyaları nəticəsində alınmış 4(4-hidroksifenil)- və 4'-metil-(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşularının metil (etil) efirlərinin formaldehid və anilinlə aminometilləşmə reaksiyaları nəticəsində yeni kimyəvi quruluşlu Mannix əsaslarının sintezindən bəhs olunur. Tədqiqatların aparılmasında məqsəd fenolun tərkibinə polyar efir qrupları daxil etməklə onların istifadə olunduqları obyektlərdə həllolma qabiliyyətinin artırılmasına nail olmaqdır. Alınmış birləşmələrin struktur quruluşları İQ və <sup>1</sup>H NMR-spektroskopik analizləri üsulları ilə təyin edilmişdir. Maddələrin element tərkibi və fiziki-kimyəvi xassələri müəyyən olunmuşdur. Alınmış alkilatın rektifikasiyası nəticəsində götürülən ilkin komponentlərə görə 58.4- 49.2% çıxımla məqsədlə məhsullar alınmışdır.

**Açar sözlər:** formaldehid, anilin, aminometilləşmə, Mannix əsasları.

### Giriş

Alkilfenollar və onların müxtəlif fraqmentli törəmələri kimya sahəsində ən geniş yayılmış və istifadə olunan sahələrindən biri hesab olunur [1-4]. Ədəbiyyat mənbələrində alkilfenolların [5-8] və onların aminometilləşmiş törəmələrinin [9-11] alınmasına aid kifayət qədər məlumatlara rast gəlmək olur.

Bütün bunlara baxmayaraq mövcud alkilfenol əsaslı kimyəvi əlavələr istifadə olunduqları obyektlərdə yaxşı həll olurlar, bu da onların əsas fiziki-mexaniki xassələrinə mənfi təsir göstərir.

Təqdim olunan məqalədə fenolun mürəkkəb tsiklik efirlərlə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyaları nəticəsində alınmış 4(4-hidroksifenil)- və 4'-metil-(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşularının metil (etil) efirlərinin formaldehid və anilinlə aminometilləşmə reaksiyaları nəticəsində yeni kimyəvi quruluşlu Mannix əsaslarının sintezindən bəhs olunur.

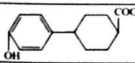
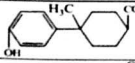
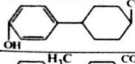
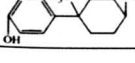
**İşin məqsədi.** Tədqiqatların aparılmasında məqsəd fenolun tərkibinə polyar efir qrupları daxil etməklə onların istifadə olunduqları obyektlərdə həllolma qabiliyyətinin artırılmasına nail olmaqdır.

### Təcrübi hissə

Aminometilləşmiş 4(4-hidroksifenil)- və 4'-metil-4(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşularının metil (etil) efirlərini almaq üçün istifadə olunan ilkin xammalların fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilir.

Cədvəl 1

İlkin xammalların fiziki-kimyəvi xassələri

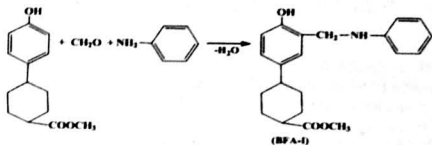
Struktur formulu	T <sub>qey.</sub> 5 mm c.st., °C			Mol. kütlə	Hesablanıb, %	
					Təpəhb, %	
					C	H
	166-168	1.4920	1.0040	234	71.7 71.3	7.6 7.4
	175-177	1.4990	1.0338	248	72.5 72.0	8.0 8.2
	173-176	1.4976	1.0365	248	72.5 71.8	8.0 7.7
	183-187	1.5030	1.0426	262	73.3 72.8	8.4 8.1

Alınmış birləşmələrin İQ-spektri «Perkin-Elmer» firmasının istehsal etdiyi «Spektrum BX» və «BRUKER» firmasının istehsalı olan «ALPHA İQ Furye» (AFR) spektrometrlərində çəkilmişdir. Sintez olunmuş maddələrin NMR-spektri «BRUKER» firmasının istehsalı olan 300mHz tezlikli NMR spektrometridə (AFR) çəkilmişdir. Maddələrin element tərkibi "Leco Eupore B.V." (VOUERSWEG 118-6161 AG GELEEN- NEDERLAND; Postbus 1174-6160 BO GELLEN) markalı aparatda müəyyən edilmişdir.

Alkil efrirlərinin Mannix əsaslarının alınması reaksiyalarının sadəliyi, asan, katalizator istifadə etmədən getməsi bu reaksiyaların əsas üstün tərəflərindən biri kimi dəyərləndirilir.

4(4-Hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efrinin anilinlə reaksiyaları

Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



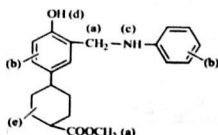
Aminometilləşmə reaksiyası üçün götürülmüş formalinin və anilinlin miqdarını reaksiya qarışığında artırır azaltmaqla 2-mono- və 2,6-di-əvəz olunmuş kimyəvi birləşmələrin alınmasına nail olmaq olar. Bizim tədqiqatlarımızda əsas məqsəd 2-mono-əvəzli tsikloalkifenollərin alınması olduğundan tədqiqatlarımızı bu istiqamətdə aparmışıq.

4(4-Hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efrinin formalin və anilinlə mono-əvəzlənmiş birləşməsini almaq üçün üçböğəzli kolyba 23.4 q metil efrini, 3.0 q formaldehid, 23.4 q benzol doldurulur və qızdırılır. 40°C-də qarışığın üzərinə damla-damla 9.2 q anilin əlavə edilir. Anilin əlavə olunub qurtardıqdan sonra temperatur 80°C-yə qaldırılır. Bu temperaturda reaksiya qarışığı 2 saat müddətində qarışdırılır. Sonra qarışığın temperaturu 100°C-dək qaldırılır, həlledici kimi götürülmüş benzoldan və reaksiya nəticəsində alınmış sudan azad olunur. Reaksiya qalığı rektifikasiya kolbasına keçirilir və qovulur; məqsədli məhsul aşağı təzyiqdə (5 mm c. st.) ayrılır və fiziki-kimyəvi xassələri, kimyəvi quruluşları təyin olunur.

Rektifikasiya nəticəsində 18.1 q məqsədli məhsul alınır ki, bu da götürülən ilkin komponentlərə görə çıxımın 53.4% olduğunu göstərir.

Maddənin empirik formulu: C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N

Sintez olunmuş 4(2-hidroksibenzilfenilamin)-tsikloheksankarbon turşusunun metil efrinin <sup>1</sup>H NMR spektral analizinin nəticələri:



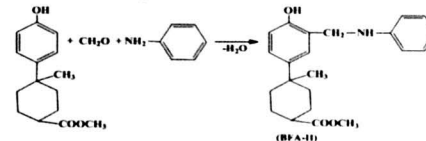
Maddənin İQ spektral analizinin nəticələri: OH – 3300 sm<sup>-1</sup>; benzol həlqəsinin C=C rabitəsi – 1620 sm<sup>-1</sup>; –NH – 1530 sm<sup>-1</sup>; –CH<sub>2</sub> –tsikloheksan – 1460-1480 sm<sup>-1</sup>; üç əvəz olunmuş benzol həlqəsi – 800-830 sm<sup>-1</sup>.

4(2-hidroksibenzilfenilamin)-tsikloheksankarbon turşusunun metil efrinin fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 2-də verilir.

Sintez olunmuş 4(2-hidroksibenzilfenilamin)-tsikloheksan- və 4-metiltsikloheksankarbon turşularının metil və etil efrirlərinin fiziki-kimyəvi xassələri

	T <sub>qay</sub> , 5 mm c.st., °C	η <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ρ <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Mol. kütlə	Hesablanıb, % Tapılıb, %		
					C	H	N
X = -H; R = -CH <sub>3</sub> C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> N	176-179	1.5147	0.9138	339	74.3 73.6	7.4 6.8	4.1 3.5
X = -CH <sub>3</sub> ; R = -CH <sub>3</sub> ; C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> N	183-185	1.5375	0.9406	353	74.8 74.5	7.6 7.1	4.0 3.2
X = -H; R = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> N	187-190	1.5406	0.9455	353	74.8 74.3	7.6 7.0	4.0 3.4
X = -CH <sub>3</sub> ; R = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; C <sub>24</sub> H <sub>31</sub> O <sub>3</sub> N	194-197	1.5427	0.9510	367	75.2 74.4	7.9 7.3	3.8 3.2

4(4-Hidroksifenil)-4-metiltsikloheksankarbon turşusunun metil efrinin anilinlə reaksiyaları  
Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

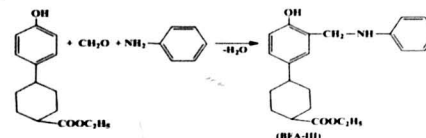


BFA-II-nin alınması üsulu BFA-I-in alınması üsulu ilə eynidir, yalnız efrin və benzolun miqdarı 24.8 q götürülür. Rektifikasiya nəticəsində 17.4 q məqsədli məhsul alınır ki, bu da götürülən efrinə görə çıxımın 49.2% təşkil etdiyini göstərir.

Maddənin empirik formulu: C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N.

4(2-hidroksibenzilfenilamin)-4-metiltsikloheksankarbon turşusunun metil efrinin fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 2-də verilir.

4(2-Hidroksibenzilfenilamin)-4-metiltsikloheksankarbon turşusunun metil efrinin <sup>1</sup>H NMR spektrinə nəticələri:

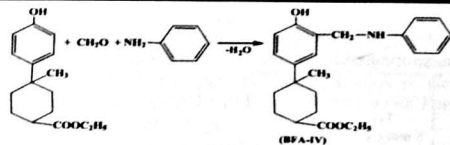


Maddənin İQ-spektroskopik analizinin nəticələri: OH – 3300 sm<sup>-1</sup>; benzol həlqəsinin C=C rabitəsi – 1620 sm<sup>-1</sup>; –NH –aromatika – 1530 sm<sup>-1</sup>; –CH<sub>2</sub> –tsikloheksan – 1480-1460 sm<sup>-1</sup>; 800-830 sm<sup>-1</sup> – üç əvəz olunmuş benzol həlqəsi.

Beləliklə, 4(2-hidroksibenzilfenilamin)-4-metiltsikloheksankarbon turşusunun metil efrinin anilinlə qarşılıqlı təsirdən alınmış benzilfenilaminin NMR- və İQ-spektrlərinin inteqral ayrılması onun kimyəvi quruluşunun tam sübuta yetirildiyini göstərir.

4(4-Hidroksifenil)-tsikloheksankarbon turşusunun etil efrinin anilinlə reaksiyaları

Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

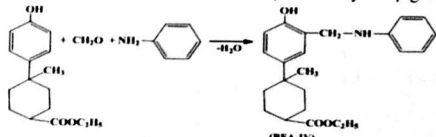


BFA-III kimyəvi məhsulunun alınması üsulu yuxarıda verilir, yalnız efinin və benzolun miqdarı 24.8 q götürülmüşdür.

Reaksiya məhsullarının rektifikasiya nəticəsində 20.0 q 4(2-hidroksibenzilfenilamin)-tsikloheksankarbon turşusunun etil efiri alınır ki, bu da götürülən efiyə görə çıxımın 56.6% olduğunu göstərir. 4(2-Hidroksibenzilfenilamin)-4-metilsikloheksankarbon turşusunun etil efinin İQ və <sup>1</sup>H NMR spektrlərinin inteqral ayrılırları bundan əvvəlki BFA-I maddəsinin inteqral ayrılırları ilə üst-üstə düşür.

4(4-Hidroksifenil)-4-metilsikloheksankarbon turşusunun etil efinin anilinlə qarşılıqlı təsir reaksiyası

Etil efinin formaldehid və anilinlə aminometilləşmə reaksiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



BFA-IV-ün sintezi yuxarıda göstərilən metodika ilə həyata keçirilmişdir, yalnız etil efinin və benzolun miqdarları 26.2 q götürülmüşdür.

Aminometilləşmə reaksiyası məhsullarının rektifikasiyası nəticəsində 21.4 q 4(2-hidroksibenzilfenilamin)-4-metilsikloheksankarbon turşusunun etil efiri alınır ki, bu da götürülən efiyə görə çıxımın 58.4% olduğunu göstərir.

BFA-IV maddəsinin İQ və <sup>1</sup>H NMR spektrləri BFA-II maddəsinin spektrlərinə uyğun gəlir.

#### Nəticə

4(4-Hidroksifenil)- və 4'-metil-(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşularının metil (etil) eflirlərinin formaldehid və anilinlə aminometilləşmə reaksiyaları nəticəsində yeni kimyəvi quruluşlu Mannix əsasları alınmışdır. Sintez olunmuş maddələrin struktur quruluşları İQ və <sup>1</sup>H NMR-spektroskopik üsullarla, element tərkibi və fiziki-kimyəvi xassələri müəyyən edilmişdir. Məqsəddi məhsulda götürülən ilkin komponentlərə görə 58.4- 49.2% çıxımın alınmışdır.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Miguel Angel Gonzalez and Daniel E. Resasco. Reakion Rathüays in the Liguid Phase alkylation of biomass-derived phenolic compounds //American Institute of Chemical engineers, 2015, vol.61, pp.598-609.
2. Kobut A. Mechanisms of alkylation / Electronic collected materials of X Junior Researchers'Conference, Novopolotsk, 10-11 may, 2018, p.135.
3. Sad M.E., Padro C.L. Study of the phenol methylation mechanism on zeolites HBEA, HZSM5 and HMC22 // Journal of Molecular Catalysis A, 2010, vol. 327, pp.63-72.
4. Mirzayev V.H., Majidov E.A., Manafov M.R. Some Peculiarities of interaction Reaction of Phenol with the Dimerization products of C<sub>4</sub> fraction of gasoil pyrolysis // Global Journal of Chemistry, 2017, vol.3, №1, pp.136-142.
5. Matsubara K., Terata C., Sekine H. et. al. Copper(II)-catalyzed highly enantioselective addition of enamides to imines: the use of enamides as nucleophiles in asymmetric catalysis // Polymer Chemistry, 2015, v.71, p.1-7.

6. Jintao Li, Lan-Lan Lou, Yajing Yang, He Hao, Shuangxi Liu. Alkylation of phenol with tert-butyl alcohol over dealuminated HMC-68 zeolites // Microporous and Mesoporous Materials, 2015, №207, pp.27-32.
7. Naghiyeva M.V., Abasov V.M., Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z. Synthesis of ethyl esters 4-(4-hydroxyphenyl) and 4-methyl-(4- hydroxyphenyl)cyclohexanecarbonic acid and their phosphitized derivatives // Processes of petrochemistry and oil refining, 2018, vol.19, No 4, pp.13-20.
8. Aghamaliyev Z.Z., Naghiyeva M.V., Rasulov Ch.K. Synthesis of 2-hydroxy-3-(methylcyclohexenyl-isopropyl)-5-Methylbenzylaminoethylonyl imidazolines – the thermostabilizers to polypropylene // Materials Science Forum, 2018, vol. 935, pp.155-159.
9. Sebastian Ecksteina, Peter H. Hintermeiera, Mariefel V. Olarte, Yue Liua, Eszter Baratha, Johannes A. Lercher Elementary steps and reaction pathways in the aqueous phase alkylation of phenol with ethanol // Journal of Catalysis. – 2017. – v.352. – pp.329-336.
10. Maikon A. Freire, Douglas T.S.L. Mendes, Lisiane S. Freitas, Rolf Beerthuis, Simonise F. Amaranted, Andre L.D. Ramos/ Acid- catalyzed liquid-phase alkylation of phenol with branched and linear olefin isomers // Catalysis Today. – 2017. – v. 289. – pp. 192-203.
11. Gokul Chandra K.M., Sharma M. Alkylation of phenol with MTBE and other tert-butyl esters: cation exchange resins as catalysts // Catalysis Letters. – 1993. – v.19, №4. – pp. 309-3017.
12. Nikita Yu. Krymkin, Vladimir A. Shakun, Tatyana N. Nesterova, Pavel V. Naumkin, Maxim V. Shuraev. Theory and practice of alkyl phenol synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016. – v.55(37). – pp. 9829-9839.

#### REFERENCES

1. Miguel Angel Gonzalez and Daniel E. Resasco. Reakion Rathüays in the Liguid Phase alkylation of biomass-derived phenolic compounds //American Institute of Chemical engineers, 2015, vol.61, pp.598-609.
2. Kobut A. Mechanisms of alkylation / Electronic collected materials of X Junior Researchers'Conference, Novopolotsk, 10-11 may, 2018, p.135.
3. Sad M.E., Padro C.L. Study of the phenol methylation mechanism on zeolites HBEA, HZSM5 and HMC22 // Journal of Molecular Catalysis A, 2010, vol. 327, pp.63-72.
4. Mirzayev V.H., Majidov E.A., Manafov M.R. Some Peculiarities of interaction Reaction of Phenol with the Dimerization products of C<sub>4</sub> fraction of gasoil pyrolysis // Global Journal of Chemistry, 2017, vol.3, №1, pp.136-142.
5. Matsubara K., Terata C., Sekine H. et. al. Copper(II)-catalyzed highly enantioselective addition of enamides to imines: the use of enamides as nucleophiles in asymmetric catalysis // Polymer Chemistry, 2015, v.71, p.1-7.
6. Jintao Li, Lan-Lan Lou, Yajing Yang, He Hao, Shuangxi Liu. Alkylation of phenol with tert-butyl alcohol over dealuminated HMC-68 zeolites // Microporous and Mesoporous Materials, 2015, №207, pp.27-32.
7. Naghiyeva M.V., Abasov V.M., Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z. Synthesis of ethyl esters 4-(4-hydroxyphenyl) and 4-methyl-(4- hydroxyphenyl)cyclohexanecarbonic acid and their phosphitized derivatives // Processes of petrochemistry and oil refining, 2018, vol.19, No 4, pp.13-20.
8. Aghamaliyev Z.Z., Naghiyeva M.V., Rasulov Ch.K. Synthesis of 2-hydroxy-3-(methylcyclohexenyl-isopropyl)-5-Methylbenzylaminoethylonyl imidazolines – the thermostabilizers to polypropylene // Materials Science Forum, 2018, vol. 935, pp.155-159.
9. Sebastian Ecksteina, Peter H. Hintermeiera, Mariefel V. Olarte, Yue Liua, Eszter Baratha, Johannes A. Lercher Elementary steps and reaction pathways in the aqueous phase alkylation of phenol with ethanol // Journal of Catalysis. – 2017. – v.352. – pp.329-336.
10. Maikon A. Freire, Douglas T.S.L. Mendes, Lisiane S. Freitas, Rolf Beerthuis, Simonise F. Amaranted, Andre L.D. Ramos/ Acid- catalyzed liquid-phase alkylation of phenol with branched and linear olefin isomers // Catalysis Today. – 2017. – v. 289. – pp. 192-203.
11. Gokul Chandra K.M., Sharma M. Alkylation of phenol with MTBE and other tert-butyl esters: cation exchange resins as catalysts // Catalysis Letters. – 1993. – v.19, №4. – pp. 309-3017.
12. Nikita Yu. Krymkin, Vladimir A. Shakun, Tatyana N. Nesterova, Pavel V. Naumkin, Maxim V. Shuraev. Theory and practice of alkyl phenol synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016. – v.55(37). – pp. 9829-9839.

**СИНТЕЗ ОСНОВАНИЙ МАННИХА АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ 4(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)- И 4'-МЕТИЛ-(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

*M.V. Nagiyeva*

*Приведен синтез оснований Манниха с новой химической структурой, в результате реакций аминометилирования, полученных в результате каталитического циклоалкилирования фенола сложными циклическими эфирами, 4(4-гидроксифенил)- и 4'-метил-(4-гидроксифенил)циклогексанкарбонových кислот формальдегидом и анилином. Цель исследований заключалась во введении полярных эфирных групп в структуру фенола, что способствует лучшему растворению их в используемых объектах. Структуры полученных соединений были определены методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопическими анализами. Был проведен элементный анализ, найдены физико-химические показатели синтезированных соединений. В результате ректификации алкилата целевые продукты были получены с 58,4-49,2%-ым выходом по взятым исходным компонентам.*

*Ключевые слова:* формальдегид, анилин, аминометилирование, основания Манниха.

**SYNTHESIS OF MANNICH'S BASES OF ALKYL ETHER 4 (4-HYDROXYPHENYL) - AND 4'-METHYL-(4-HYDROXYPHENYL) CYCLOHEXANECARBOXYLIC ACIDS**

*M.V. Nagiyeva*

*The purpose of the research was to introduce polar ether groups into the structure of phenol, which contributes to their better dissolution in the objects used. The article presents the synthesis of Mannich bases with a new chemical structure as a result of aminomethylation reactions resulting from the catalytic cycloalkylation of phenol by cyclic esters, 4 (4-hydroxyphenyl) - and 4'-methyl- (4-hydroxyphenyl) cyclohexanecarboxylic acids with formaldehyde and aniline. The structures of the compounds obtained were determined by IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. An elemental analysis was performed, and the physicochemical parameters of the synthesized compounds were found. As a result of the rectification, the target products were obtained in 58.4-49.2% yield for the initial components taken.*

*Keywords:* formaldehyde, aniline, aminomethylation, Mannich bases.

**Müəllif haqqında məlumat:**

Soyadı, adı, atasının adı	Nağıyeva Mehriban Vidadi qızı
İş yeri	AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Vəzifəsi	Mütəxəssis
Maraq sahəsi	Neft kimyası və neft emalı
E-mail	mehri.nagiyeva@mail.ru
Əlaqə telefonu	(+994) 55 547 41 81

**Rəyçi:** *k.f.d. L.N. Yüzbaşova*