

UOT 547-305 + 547-31/-39

VİNİLOKSI- VƏ (2-VİNİLOKSI)ETOKSI ƏVƏZLİ TSİKLOPROPİL ASETALLARA MONO- VƏ DİTİOLLARIN SƏRBƏST RADİKAL BİRLƏŞMƏSİ

QARAYEVA ŞƏBNƏM HƏMİD qızı

Sumqayıt Dövlət Universiteti, doktorant

Shabnam-1983@mail.ru

Açar sözlər: viniloksitsiklopropil asetal, tiofenol, etanditiol, radikal birləşmə, addukt.

Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli hemdixlorciklopropanların müvafiq alkandiollarla NaOH iştirakında qarşılıqlı təsirindən müvafiq viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropil asetallar sintez edilmişdir. Tiofenolun və etanditiolun sintez edilmiş tsiklopropilasetallara sərbəst radikal birləşmə reaksiyası aparılmışdır.

Ədəbiyyatda bir sıra tsiklik monomerlər əsasında polimerlərin alınması istiqamətində işlər aparılmışdır. Belə ki, vinilsiklopropanlar əsasında alınan tsiklik asetalların polimerləşməsi sahəsində aparılan tədqiqatlar Endo və əməkdaşları tərəfindən yerinə yetirilmişdir [1]. Müxtəlif müəlliflər tərəfindən göstərilmişdir ki, vinilsiklopropan monomerlərinin polimerləşməsi vinil və tsiklopropan halqasının açılması hesabına gedir və nəticədə, tərkibində pentenamer qrupları saxlayan polimerlər alınır. Tsiklik asetal qrupları saxlayan vinilsiklopropanların polimerləşməsi zamanı asetal tsiklinin açılması isə onların ölçülərindən asılı olaraq baş verir.

Tsiklopropan halqasında tsiklik asetal qrupları saxlayan vinilsiklopropanların sintezi və onların tsiklin açılması ilə radikal polimerləşməsi sahəsində ədəbiyyatda məlumatlar vardır [2-4]. Bu sistemlərdə vinil qrupu ilə tsiklopropan həlqəsi bilavasitə qoşulmuş əlaqələr sisteminə daxildir.

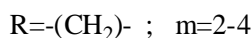
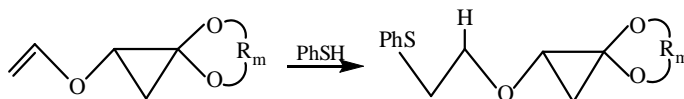
Təqdim olunan işdə tərəfimizdən sintez olunmuş (cədvəl 2) viniloksi və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropil asetallarla model reaksiya olaraq tiofenolun və etanditiolun sərbəst radikal birləşmə reaksiyası aparılmışdır. Sintez edilmiş monomerlərin molekullarında vinil və tsiklopropil qruplarının bir-birindən oksigen körpüsü ilə təcrid olunmuş formada yerləşməsi onların əsasında makromolekullarında tsiklopropan halqaları və tsiklik asetal qrupları saxlayan polimerlərin alınmasına imkan verir.

Təcrübi hissə. Sintez edilmiş mono- və bis-adduktların İQ-spektrləri “Spekord” M-80 cihazında KBr, NaCl və LiF prizmaları diapazonunda nazik təbəqələr şəklində çəkilmişdir. Nüvə-maqrnit rezonansı spektrləri “Tesla” firmasının BS-4878 (80 MHz) markalı spektrometrində (daxili standart heksametildisiloksan) çəkilmişdir. Protonların kimyəvi sürüşmələri δ şkalasında (m.h.) verilmişdir. Sintez edilmiş monomerlərin izomer tərkibi və onların təmizlik dərəcəsi qaz-maye xromatoqrafi (QMX) vasitəsilə müəyyən edilmişdir (LXM 8MD). Maye faza kimi Apiezon-L (15%) və karbovaks-20M (15%), daşıyıcı kimi xromaton və tselit-547, qaz-helium istifadə edilmişdir.

Viniloksi- və (2-viniloksi) etoksi əvəzli tsiklopropil asetallar viniloksi- və (2-viniloksi)etoksiəvəzli hemdixlorciklopropanların ümumi formulu $(\text{CH}_2)_m \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ olan alkandiollarla NaOH iştirakında qarşılıqlı təsirindən [5] ədəbiyyatında verilən metodikaya müvafiq sintez edilmişdir.

Tiofenolun viniloksi- və (2-viniloksi) etoksi əvəzli tsiklopropil asetallara radikal birləşməsi

*Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropil asetallara mono-
və ditiolların sərbəst radikal birləşməsi*



Birləşmə reaksiyası qapalı ampulda, inert atmosferdə, AİBN (0,5 kütlə.%) iştirakında ilkin maddələrin efir:tiofenol = 1:1.1 nisbətində 1,5 saat müddətində 60-70°C-də aparılmışdır. Reaksiya müddəti başa çatdıqdan sonra tiofenolun artığı sonda yuyulur, qurudulur və efiqlə ekstraksiya olunur. Efir və monomerin artığı (əgər qalıbsa) qovulur. Sintez edilmiş adduktların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Etanditiolun viniloksi- və (2-viniloksi) etoksi əvəzli tsiklopropil asetallara radikal birləşməsi.

Ampula inert qaz (azot) mühitində 0.01 mol etanditiol, 0,5 kütlə.% miqdarında azoizobutironitril (AİBN) və 0,02 mol viniloksiasetal monomerləri yerləşdirilir. Ampulanın agzını bağladıqdan sonra o, termostatda 70°C-də 1,0-1,5 saat qızdırılır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra ampul soyudulur, reaksiya məhsulları 3-4 dəfə 10% soda məhlulu ilə yuyulur. Reaksiya məhsulları efiqlə ekstraksiya edilir, Na₂SO₄ üzərində qurudulur və efir buxarlandıqdan sonra vakuumda qovulur. Alınan adduktların çıxımları miqdarı yüksək olur.

Sintez edilmiş bis-adduktların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

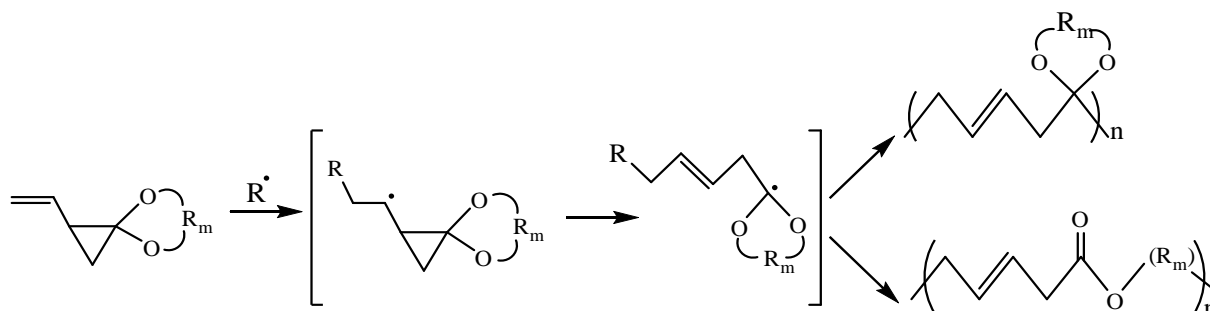
Cədvəl 1.

Mono- və bis-adduktların bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri.

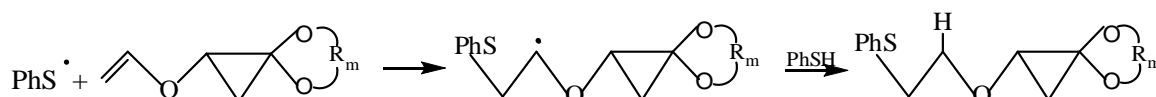
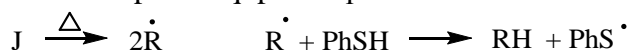
Birləşmə	Empirik formul (molekul kütlə)	Tapılmışdır (Hesablanmışdır)		
		S	H	C
Mono-adduktlar				
3	C ₁₃ H ₁₆ O ₃ S (252)	12.69	6.34	61.90
4	C ₁₄ H ₁₈ O ₃ S (266)	12.03	6.76	63.16
5	C ₁₅ H ₂₀ O ₃ S (280)	11.42	7.14	64.29
6	C ₁₅ H ₂₀ O ₄ S (296)	10.81	6.75	60.81
7	C ₁₆ H ₂₂ O ₄ S (310)	10.32	7.09	61.94
8	C ₁₇ H ₂₄ O ₄ S (324)	9.87	7.40	62.96
9	C ₁₃ H ₁₈ O ₃ S (254)	12.59	7.08	61.42
10	C ₁₅ H ₂₂ O ₄ S (298)	10.73	7.38	60.40
Bis-adduktlar				
3	C ₁₆ H ₂₆ O ₆ S ₂ (378)	16.93	6.87	50.79
4	C ₁₈ H ₃₀ O ₆ S ₂ (406)	15.76	7.38	53.20
5	C ₂₀ H ₃₄ O ₆ S ₂ (434)	14.74	7.83	55.30
6	C ₂₀ H ₃₄ O ₈ S ₂ (466)	13.73	7.29	51.50
7	C ₂₂ H ₃₈ O ₈ S ₂ (494)	12.95	7.69	53.45
8	C ₂₄ H ₄₂ O ₈ S ₂ (522)	12.26	8.04	55.18
9	C ₁₆ H ₂₆ O ₆ S ₂ (414)	15.50	7.24	46.38
10	C ₂₀ H ₃₈ O ₈ S ₂ (470)	13.61	8.09	51.06

Təcrübi nəticələrin müzakirəsi. Tərəfimizdən sintez edilmiş viniloksi- və (2-viniloksi) etoksi əvəzli tsiklopropil asetalların polimerləşmə prosesini (reaksiyanın mexanizmini və alınan polimerlərin quruluşlarını) xarakterizə etmək məqsədilə model reaksiya kimi tiofenolun həmin monomerlərə radikal inisiatorun iştirakında sərbəst radikal birləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir.

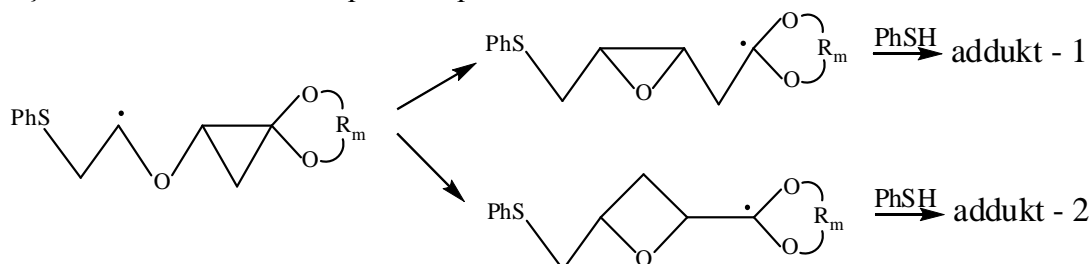
Göstərilmişdir ki, tiofenolun sintez edilmiş monomerlərlə birləşmə reaksiyası tiil radikalının vinil qrupuna birləşməsi ilə başlanır və alınan aralıq addukt-radikalın tiofenoldan proton qoparması ilə başa çatır.



Tərəfimizdən sintez edilmiş viniloksitsiklopropilasetalların radikal tipli inisiyator olan AİBN iştirakında (0,5 kütlə % miqdarında 1,5 saat müddətində) ilkin komponentlərin – monomer : tiofenol = 1: 1,1 nisbətində reaksiyası 70°C-də azot mühitində aparılmışdır. İniyatorun termiki parçalanmasından əmələ gələn radikalın tiofenolla qarşılıqlı reaksiyasından yaranmış tiil radikalları monomerlərin ikiqat rəbitəsinə birləşərək aralıq radikal əmələ gətirir. Sonuncu isə tiofenol molekulundan proton qopararaq monoadduktun əmələ gəlməsinə səbəb olur.

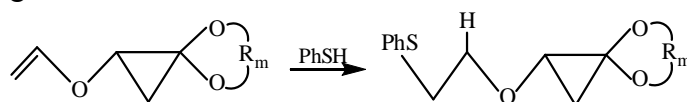


Belə təsəvvür etmək olardı ki, aralıq mərhələdə əmələ gələn radikal tsiklo-propan halqasının açılması hesabına digər bir radikala çevrilsin. Belə olan halda sonda əmələ gələn addukt öz quruluşu etibarilə tamamilə fərqli olacaqdır.



Reaksiya məhsullarının hərtərəfli analizi onu göstərdi ki, tsiklin açılması hesabına əmələ gələcək qeyd olunan adduktlar müşahidə olunmur. Ona görə də birləşmə reaksiyasının əsas istiqaməti tiofenolun 1,2-vəziyyətində birləşməsindən ibarətdir. Bu nəticəni alınan adduktların tərkib və quruluşlarının İQ və NMR-spektroskopiyaya və element analizindən alınan göstəricilərdən görmək olar.

QMX-analizlərin nəticələri göstərir ki, alınan adduktların hamısı fərdi maddələrdir və element analizinin nəticələrinə əsasən tərkib etibarilə tiofenolun monomerlərə birləşməsindən alınan monoadduktlara uyğun gəlir.



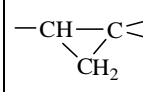
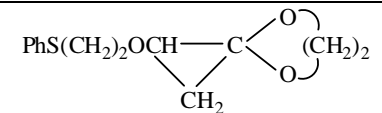
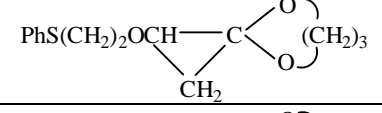
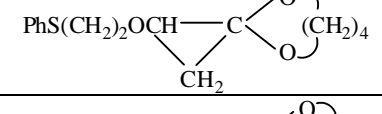
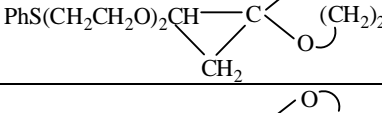
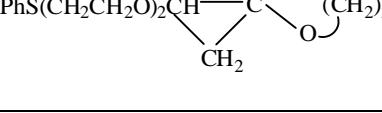
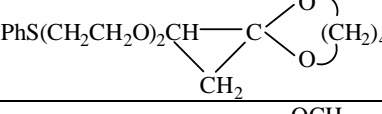
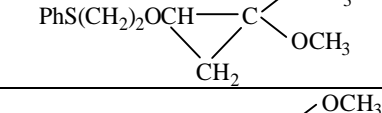
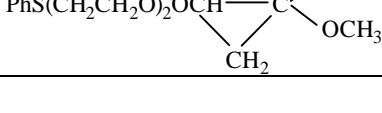
Aparduğumuz tədqiqatların nəticələri göstərir ki, tsiklopropan həlqəsində olan asetallardakı *m*-in qiymətindən (metilen qrupların sayından) asılı olmayaraq alınan adduktların çıxımları 87-93% təşkil edir.

İQ-spektrdən görünür ki, 1020-1040 sm^{-1} , udma zolağının varlığı tsiklopropan qrupunun olmasına dələlət edir və tiofenolun birləşməsi yalnız vinil qrupunun iştirakı ilə başa çatır.

Alınan adduktların NMR-spektrlərinin analizi isə göstərir ki, spektrdə $\delta=5,0-6,0$ m.h.-də ikiqat rəbitənin yanındakı protonlara xas olan siqnalların olmaması, onun əvəzinə $\delta=3,3-3,4$ m.h.-də SCH_2 qrupuna aid siqnalların olması reaksiyanın vinil qrupu hesabına getməsinə göstərir.

Cədvəl 2.

Tiofenol ilə viniloksitsiklopropilasetallardan alınan adduktların NMR spektrlərinə görə quruluşları.

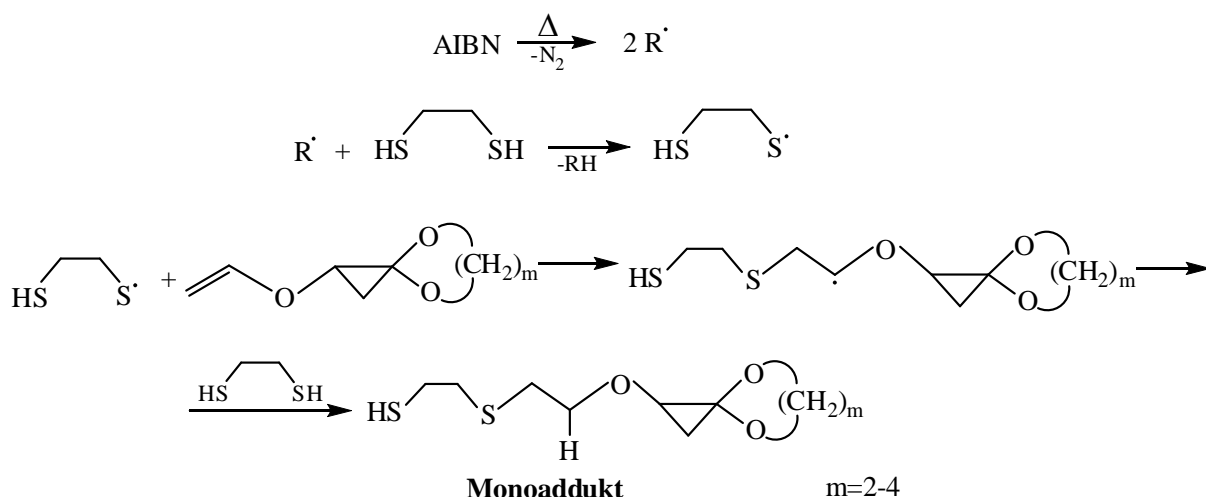
İlkin mono-mer	Monoadduktun struktur formulu	Proton saxlayan qruplarda protonların kimyəvi sürüşmələri (δ, m.h.)					
		C ₆ H ₅ S-	-SCH ₂ -	-OCH ₂ -	-OCH ₃ -		-O(CH ₂) _n -
3		7.20-7.36 (m)	2.94 (t)	3.71(t)	–	2.21(t); 0.46; 0.73 (m)	3.95-4.05 (m)
4		7.21-7.33 (m)	2.96 (t)	3.71(t)	–	2.22(t); 0.48; 0.71 (m)	3.98-4.08(m); 1.88(m)
5		7.21-7.37 (m)	2.97 (t)	3.71(t)	–	2.21(t); 0.48; 0.71 (m)	3.60-3.70(m); 1.53-1.57(m)
6		7.18-7.34 (m)	3.24 (t)	3.71(t); 3.52(s)	–	2.20(t); 0.48; 0.73 (m)	3.93-4.04(m)
7		7.17-7.33 (m)	3.25 (t)	3.71(t); 3.55(s)	–	2.18(t); 0.48; 0.73 (m)	3.99-4.10(m); 1.87(m)
8		7.19-7.40 (m)	3.25 (t)	3.71(t); 3.56(s)	–	2.16(t); 0.48; 0.73 (m)	3.63-3.71(m); 1.54-1.58(m)
9		7.21-7.35 (m)	3.20 (t)	3.81(t)	3.33 (s)	2.21(t); 0.48; 0.73 (m)	–
10		7.22-7.38 (m)	3.21 (t)	3.80(t); 3.46(s)	3.31 (s)	2.21(t); 0.48; 0.73 (m)	–

Kimyəvi sürüşmənin spin-spin qarşılıqlı təsirinin və xarakterik siqnalların inteqral intensivliklərinin qiymətlərinə görə reaksiyanın yalnız vinil qrupu hesabına getməsi və monoadduktların alınması müəyyənləşdirilmişdir.

Beləliklə, təcrübələrin nəticələri göstərir ki, reaksiya çox rahat həlledicisiz mühitdə reaksiya qarışığını qızdırmaqla gedir və nəticədə, tsiklopropan tərkibli monoadduktlar alınır.

Model reaksiyaların nəticələri göstərir ki, sintez edilmiş monomerlərin radikal inisiyatorların iştirakında polimerləşməsi yalnız vinil qrupunun hesabına baş verməlidir.

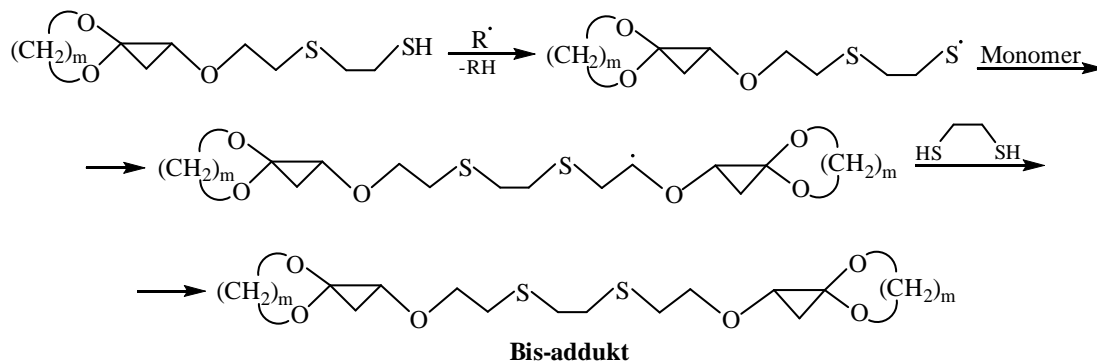
Etanditiolun funksionaləvəzli viniltsiklopropanlara birləşmə reaksiyası zamanı alınan nəticələr göstərdi ki, tsiklopropan halqasında olan funksional qrup əvəzləyici alınan məhsulların çıxımına və reaksiyanın gedişinə heç bir təsir göstərmir. Reaksiya böyük sürətlə və reaksiya məhsullarının miqdarı çıxımı ilə gedir [6].



Etanditiolun (EDT) viniloksitsiklopropil asetallarla birləşmə reaksiyası zamanı əldə edilən nəticələr göstərdi ki, reaksiya vinil qrupu ilə tsiklopropan halqasının eyni vaxtda açılması ilə getmir.

EDT-un funksional əvəzli tsiklopropilvinil efininə birləşməsi zamanı əmələ gələn adduktlar, ilkin addent və substratın nisbətindən asılı olaraq, mono- və bis- tərkibə malik olur. Viniloksitsiklopropil asetal:EDT = 1:1 və ya 2:1 olur. Bu nəticəyə biz ilkin reagentlərin müxtəlif nisbətlərində reaksiyanı aparmaqla alınan adduktların tərkibinin element analizi vasitəsilə nail olmuşuq.

Reaksiya nəticəsində alınan birləşmələrin quruluşu İQ və NMR spektrlərinin köməyi ilə öyrənilmişdir. Spektrlərin araşdırılmasından alınan nəticələr göstərdi ki, ilkin komponentlərin nisbətindən asılı olaraq, reaksiya ya mono- və yaxud da bis- adduktların alınması ilə başa çatır. Birləşmə reaksiyasında isə regiosektiv olaraq yalnız viniloksitsiklopropil asetalların vinil qrupu iştirak edir:



İQ-spektrdə adduktun tərkibinə daxil olan qrup və fraqmentlərə xas olan udma zolaqlarının olması təklif olunan quruluşu təsdiqləyir. Belə ki, 1020-1040 sm^{-1} udma zolağının olması tsiklopropan halqasının varlığını və reaksiyanın yalnız ikiqat rəbitədən selektiv olaraq getməsini, başqa sözlə, tsiklopropan halqasının toxunulmaz qalmasını sübut edir.

Birləşmə reaksiyası zamanı alınan adduktun NMR-spektrinin araşdırılması onu göstərdi ki, ilkin substratda ikiqat rəbitənin yanında olan protonlara xas olan kimyəvi sürüşmələr reaksiya zamanı alınan adduktların spektrində olmurlar ($\delta=5,0-6,0$ m.h.). Bu onu göstərdi ki, reaksiyada yalnız vinil qrupu iştirak edir. Bunlarla yanaşı, spektrdə $\delta=3,3-3,4$ m.h. sahədə olan siqnallar adduktun quruluşunda $-\text{SCH}_2-$ fraqmentinin olmasına dəlalət edir. Spektrdə olan qarşılıqlı spin-spin təsirində olmanın xarakteri kimyəvi sürüşmələrin qiymətləri və siqnalları inteqral intensivlikləri təklif olunan mono- və bis- adduktların quruluşu ilə uyğunlaşır.

Beləliklə, təcrübələrin nəticələri göstərir ki, reaksiya həlledicisiz mühitdə reaksiya qarışığını qızdırmaqla gedir və nəticədə tsiklopropan tərkibli monoadduktlar alınır.

ƏDƏBİYYAT

1. Wei-Fang Su. Ring-Opening Polymerization. Principles of Polymer Design and Synthesis. / Lecture Notes in Chemistry book series (LNC). 2013, v. 82, pp. 267-299
2. Okazaki T., Sanda F., Endo T. Radical ring-opening polyaddition of a bifunctional vinylcyclopropane bearing a spiroacetal moiety with dithiols. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1997, v. 35, pp. 2487-2492
3. Sanda F., Takata T., Endo T. Synthesis and radical polymerization of spiroorthocarbonates bearing exo-methylene groups. // Macromolecules. 1993, v. 26, N 4, pp. 737-743
4. Schulze T., Klemm E. New aspects by ring opening polymerization of a spiro ketenacetal. // Polym. Bull., 1993, v.31, N 4, pp. 409-414
5. Qarayeva Ş.H., Şahnəzərli R.Z., Ramazanov Q.Ə., Quliyev A.M. Viniloksitsik-lopropanın tsiklik asetallarının sintezi və polimerləşməsi // Kimya problemləri, № 3. Bakı, 2014, s. 240-246
6. Шахназарли Р.З., Ищенко Н.Я., Назаралиев Х.Г., Мамедов Б.А., Гулиев А.М. Бис-аддукты этандитиола с дихлорзамещенными винил-циклопропанами – замедлители подвулканизации резиновых смесей. // Пластмассы. 2011, № 3, с.31-33

РЕЗЮМЕ

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ МОНО- И ДИТИОЛОВ К ВИНИЛОКСИ- И (2-ВИНИЛОКСИ)- ЭТОКСИЗАМЕЩЕННЫМ ЦИКЛОПРОПИЛАЦЕТАЛЯМ

Гарыева Ш.Г.

Ключевые слова: винилоксициклопропилацеталь, тиофенол, этандитиол, радикальное присоединение, аддукт.

Проведено свободнорадикальное присоединение тиофенола и этандитиола к винилокси- и 2-винилоксиэтоксид циклопропилацетальям и показано, что реакция протекает по винильной группе с образованием как моно- (в случае тиофенола), так и бис-аддуктов (в случае этандитиола). Методами спектрального и химического анализов установлена структура синтезированных аддуктов. Таким образом, результаты экспериментов показывают, что реакция идет при нагревании реакционной смеси в нерастворимой среде и в результате получают моноаддукты, содержащие циклопропан.

SUMMARY

FREE RADICAL ADDITION OF MONO- AND DITHIOLS TO VINILOXY-AND (2-VINILOXY-) ETOXI SUBSTITUTED CYCLOPROPYLACETALS

Garayeva Sh.H.

Key words: vinyloxypropyl acetal, thiophenol, ethanedithiol, radical addition, adduct.

Free radical addition of thiophenol and ethanedithiol to vinyloxy-and 2-vinyloxyethoxy cyclopropyl acetals was carried out and it was shown that the reaction proceeds along the vinyl group to form both mono- (in the case of thiophenol) and bis-adducts (in the case of ethanedithiol). The structure of synthesized adducts was determined by spectral and chemical analysis. Thus, the experimental results show that the reaction proceeds by heating the reaction mixture in an insoluble medium and the result is monoadducts containing cyclopropane.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	15.07.2019
	Son variant	25.09.2019