

UOT: 547.514.72:10.2478

İON MAYE MÜHİTİNDƏ BROMTƏRKİBLİ BİTSİKLOHEPTEN QURULUŞLU DİKARBON TURŞULARININ ANHİDRİDLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ ÇEVRİLMƏLƏRİ

S.S.Kərimova¹, A.M.Mustafayev¹, N.Q.Şixəliyev², A.M.Məhərrəmov²

¹AMEA PolimerMaterialları İnstitutu

AZ 5004 Sumqayıt, S.Yurğun küç., 124; e-mail: seidekerimova26@gmail.com

²Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az

Redaksiyaya daxil olub 19.01.2018.

Məqələdə imidazolium əsaslı bəzi ion mayələrin iştirakında heksabrom- və 5,5-dimetoksitetrabromsiklopenta-1,3-dienlərin malein anhidridi ilə Dils-Alder reaksiyasının öyrənilməsi, sintez olunan 1,4,5,6,7,7-heksabrom və 1,4,5,6-tetrabrom-7,7-dimetoksibitsiklo-[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarbon turşusunun anhidridinin endo-dibrom və -dimetoksitetilen körpüsünü parçalamaqla 1,4,5,6-tetrabrom-1,4-tsikloheksadien-2,3-dikarbon turşusunun anhidridinin alınması və bəzi çevrilmələrinin nəticələri əks olunmuşdur.

Açar sözlər: ion mayələr, heksabromsiklopentadien, 5,5-dimetoksitetra-bromsiklopentadien, malein anhidridi, 1,2,3,4-tetrabrom-1,3-tsiklopentadien-5,6-dikarbon turşusunun anhidridi.

GİRİŞ

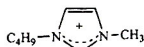
Tərkibində çoxlu bromatları olan bitsiklo[2.2.1]-heptenquruluşlu dikarbon turşularının anhidridləri bioloji aktiv birləşmələrin, odadavamlı poliefir qatranlarının, polimerlər üçün antipirenlərin, plastifikatorların, modifikatorların alınmasında istifadə olunan çox əhəmiyyətli və perspektivli maddələrdir [1-4]. Polibromtərkibli bitsiklo[2.2.1]-hepten quruluşlu anhidridlər əvvəllər heksabrom və 5,5-dimetoksitetrabromsiklopenta-1,3-dienlərlə malein anhidridinin (MA) dien sintezi reaksiyası əsasında üzvi həlledicidə qızdırmaqla alınmışdır [5,6].

Son zamanlar kimyavi proseslərdə təkrar istifadə oluna bilən, ekoloji cəhətdən təhlükəsiz, yanmayan, zəhərsiz, asan sintez olunan ion mayələrdən (İM) istifadə olunur [7-9]. İM

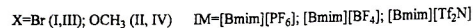
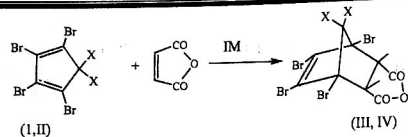
reagentlərlə və reaksiya məhsulu ilə yan məhsul əmələ gətirmir. İM Dils-Alder reaksiyalarında həlledici və katalizator kimi istifadə olunması ədəbiyyatdan məlumdur [7-9]. Göstərimişdir ki, İM iştirakında reaksiya məhsulunun çıxımı və selektivliyi yüksək olur [10,11]. Bromtərkibli tsiklopentadienlərin Dils-Alder reaksiyasının İM iştirakında tədqiqinə aid ədəbiyyatda məlumat yoxdur. Odur ki, təqdim olunan məqalə heksabromsiklopenta-1,3-dienin (HBTPD) (I) və 5,5-dimetoksitetrabromsiklopenta-1,3-dienin (DMTBTDP) (II) malein anhidridi ilə dien kondensasiyası reaksiyasının 1-butil-3-metilimidazolium [Bmim] əsaslı İM iştirakında tədqiq olunmasına həsr olunmuşdur.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Seçilmiş imidazolium əsaslı İM anion kimi heksaflüorofosfat [BF₄]⁻ və bis(triflüormetil-sulfonil)imid [Tf₂N]⁺ götürülmüşdür.



Kation kimi imidazolium halqasının seçilməsi onun oksidləşdirici və reduksiyaedici mühitə qarşı davamlı olmasına, asan sintez edilməsinə və aşağı özlülüyə malik olmasına əsaslanmışdır.



HBTPD və DMTBTPD-lə MA dien konda kationu [Bmim]⁺ sabit saxlamaqla kondensasiyası reaksiyası həlledici kimi anionu dəyişməklə müqayisəli şəkildə otaq temperaturunda və qızdırmaqla öyrənilmişdir (Cədvəl 1,2).

Cədvəl 1.1-butil-3-metilimidazolium əsaslı İM iştirakında heksabromtsiklopentadienlə malein anhidridinin Dils-Alder reaksiyası

Həlledici	Vaxt, saat	T, °C	Çıxım, %
xlorbenzol	70	120	-
	60	20	24
[Bmim] ⁺ [PF ₆ ⁻]	15	60	65
	5	90	74
[Bmim] ⁺ [BF ₄ ⁻]	60	20	38
	15	60	75
[Bmim] ⁺ [Tf ₂ N ⁻]	5	90	89
	60	20	32
[Bmim] ⁺ [Tf ₂ N ⁻]	15	60	80
	5	90	84

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Tədqiqatlar göstərdi ki, reaksiyanı xlorbenzol və toluol iştirakında otaq temperaturunda 70 saat qarışdıraraq aparıldıqda belə adduktlar (III, IV) alınır. Reaksiyanı İM iştirakında otaq temperaturunda aparıldıqda isə adduktların (III, IV) çıxımı ümumilikdə yüksək olur (Cədvəl 1,2).

Çıxımın bəzən aşağı olması çox güman ki, adduktların İM zəif ekstraksiya olmasının nəticəsidir. Müəyyən edilmişdir ki, HBTPD-lə

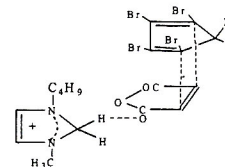
MA ilə dien kondensasiyasında adduktun (III) çıxımı [Bmim]⁺[BF₄⁻] iştirakında 90°C-də 5 saat müddətində 89% təşkil edir. DMTBTPD-lə MA dien kondensasiyası reaksiyasını İM iştirakında aparıldıqda adduktun (IV) çıxımı [Bmim]⁺[Tf₂N⁻] iştirakında 3 saat müddətində 50°C-də 92% təşkil edir. Göstərilmişdir ki, reaksiyanın vaxtını 3 saatdan çox artırılmasının çıxıma təsiri az olur.

Cədvəl 2.1-butil-3-metilimidazolium əsaslı İM iştirakında 5,5-dimetoksitetrabromtsiklopenta-1,3-dienlə malein anhidridinin Dils-Alder reaksiyası

	Vaxt, saat	T, °C	Çıxım, %
toluol	70	120	-
[Bmim] ⁺ [PF ₆ ⁻]	40	20	70
	5	30	75
	3	50	84
	40	20	75
	5	30	80

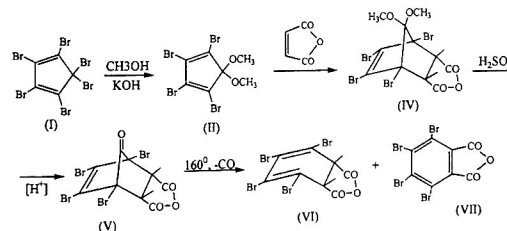
[Bmim] ⁺ [BF ₄ ⁻]	3	50	85
[Bmim] ⁺ [Tf ₂ N ⁻]	40	20	80
	5	30	85
	3	50	92

Tədqiqatlar göstərdi ki, İM HBTPD və DMTBTPD-in MA ilə qarşılıqlı reaksiyasından alınan adduktların çıxımına mühüm təsir göstərir. Güman etmək olar ki, MA karbonil qrupunda olan oksigen atomu ilə İM kationu arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

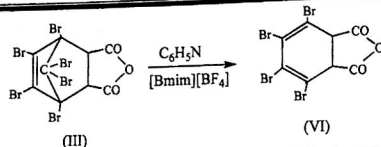


Əvvəlki tədqiqatlarda [5,6,12-13] heksabromtsiklopentadiena (I) qələvi mühitdə metil spirti ilə təsir etməklə əvvəlcə 5,5-dimetoksitetrabrom tsiklopentadien (II) sintez edilmiş, onun malein anhidridi ilə adduktunun (IV) endo-dimetoksitetral körpüsünün qatı H₂SO₄ -də hidrolizindən endo-karbonil

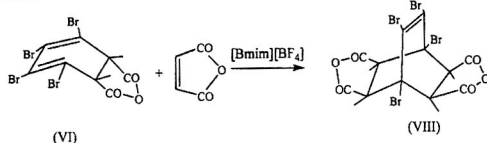
körpüsü olan birləşmə (V) alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, addukt (V) nitrobenzolda qaynadanda karbonilsizləşib-oksidləşərək 1,2,3,4-tetrabrom-1,3-tsikloheksadien-5,6-dikarbon turşusunun anhidridinin (VI) və tetrabromftal turşusunun anhidridinin (VII) qarışığını əmələ gətirir.



Anhidridin (VI) tərkibində fəal funksional qruplar saxladığından və birləşmə, polikondensləşmə reaksiyalarında, yanmayan polimerlərin alınmasında monomer kimi istifadə oluna bildiyindən sintez üsulunu təkmilləşdirmək, adduktun (VI) çıxımını artırmaq məqsədilə 1,2,3,4,7,7-heksabrombitsiklo[2.2.1]-hept-2-en-5,6-dikarbon turşusunun anhidridinə (III) [Bmim]⁺[BF₄⁻] ion maye iştirakında piridinlə otaq temperaturunda (20°C) təsir etməklə 86% çıxımla anhidridin (VI) sintez edilmişdir.



Göstərilmişdir ki, anhidridin (VI) 180-185°C-də 8 saat müddətində malein anhidridi ilə Dils-Alder reaksiyasına girərək 69%-çixımla 1,4,7,8-tetrabromtsiklo[2.2.2]-okt-7-en-2,3,5,6-tetrakarbon turşusunun anhidridini (VIII) əmələ gətirir.



Təcrübə əsasında müəyyən etdik ki, əgər 1,2,3,4-tetrabrom-7-on-bitsiklo[2.2.1]-hept-2-en-5,6-dikarbon turşusunun anhidridindən (V) karbon oksidin qopmasını malein anhidridin arğında aparılırsa yüksək çıxımla dianhidrid (VIII) alınır.

Sintez olunan birləşmələrin quruluş formulu İQ, PMR və UB spektroskopiyaya tsulları ilə tərkibi və təmizliyi element analizi və nazik təbəqə xromatoqrafiyası ilə təsdiq olunmuşdur. Sintez olunan birləşmələrin İQ

Biz anhidridinlə (VI) malein anhidridinin dien kondensasiyası reaksiyasını [Bmim][BF₄] iştirakında 90°C-də 5 saat müddətində maqnitli qarışdırıcıda qarışdırmaqla apardıq və 85% çıxımla dianhidridi (VIII) sintez etdik.

spektrində 1565-1885sm⁻¹-də ikiqat (νBrC=CBr) rabitəyə uyğun gələn udulma zolağı vardır. 1765-1850sm⁻¹-dəki udulma zolaqları anhidrid fraqmentinin varlığını göstərir [14]. Sintez olunmuş birləşmələrin PMR spektrində müşahidə olunan signal δ 0.85m.h. (CH-CH) fraqmentinin olmasını təsdiqləyir [15]. Birləşmənin (VI) UB spektrində müşahidə olunan 285nm udulma zolağı dien sintezinin olmasını təsdiqləyir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez olunmuş maddələrin İQ spektrləri "UR-20" markalı spektrometrdə 4000-400 sm⁻¹ zolağında NaCl, KBr, LiF prizmalarında alınmışdır. Nümunələr vazelın yağında suspenziya və məhlullarda (CCl₄, CHCl₃ və s.) hazırlanmışdır. PMR spektrlər "Bruker WM-250"(250 m.h) WM-400 (400m.h.), Varian T-60 (60 m.h), Tesla-BS-467C (60m.h) və Tesla BS-487B (80m.h) markalı spektrometrdə DMFA-d7, CD₃COCD₃ məhlulunda çəkilmiş, daxili standart kimi TMS-dən istifadə edilmişdir. UB spektrlər spekord UV aparatında, qatılığı 3.0 · 10⁻⁴ mol/l metanol məhlulunda çəkilmişdir.

Sintez olunmuş maddələrin kolon xromatoqrafiyasında ayrılması üçün

silikageldən istifadə edilmişdir. Molekul çəki krioskopik üsulla təyin olunmuşdur.

1,2,3,4,7,7-heksabrombitsiklo[2.2.1]-hept-2-en-5,6-dikarbon turşusunun anhidridinin (III) [Bmim][BF₄] iştirakında sintezi.

0.01 mol heksabromtsiklopentadieni, 0.01 mol malein anhidridini, 2ml [Bmim][BF₄] 90°C-də 5 saat müddətində azot qazı mühitində maqnit qarışdırıcıda qarışdırılır. Sonra isti petrolein efiri ilə yuyulur və etilasetat-heksan qarışığında (1:3) kristallaşdırılır. 5.7 q (89%), ərhimə temperaturu 250-251°C olan maddə alınır. Alınan maddənin fiziki-kimyəvi göstəriciləri ədəbiyyatda [5] olan göstəricilərə uyğun gəlir.

1,2,3,4-tetrabrom-7,7-dimetoksibitsiklo[2.2.1]-hept-2-en-5,6-dikarbon turşusunun anhidridinin (IV) [Bmim][Tf₂N] iştirakında sintezi.

0.01 mol 5,5-dimetoksi-1,2,3,4-tetrabromtsiklopentadieni, 0.01 mol malein anhidridini 50°C-də 3 saat müddətində azot qazı mühitində maqnit qarışdırıcıda qarışdırılır. Sonra isti CCl₄-lə yuyulur və qalıq etilasetat-heksan qarışığında (1:3) kristallaşdırılır. 5 q (92%) maddə alınır. Alınan maddənin fiziki-kimyəvi göstəriciləri ədəbiyyatda [6] göstərilənlərə uyğun gəlir.

1,2,3,4-tetrabrom-1,3-tsiklopentadien-5,6-dikarbon turşusunun anhidridi (VI).

Yuxarıda göstərilən üsulla 0.01 mol anhidrid (III) 2 ml [Bmim][BF₄], 10 ml DMFA

və 4 ml piridinə 4 q (86%) 204-206°C-də əriyən maddə (VI) alındı.

Tapıldı%: C-20.4; Br-68.5 C₈H₂Br₄O₃
Hesablandı%: C-20.6; Br-68.67

1,2,3,4-tetrabrombitsiklo[2.2.2]-okt-2-en-1,2,3,5,6-tetrakarbon turşusunun dianhidridi (VIII).

Analoji olaraq 0.01 mol anhidridin (VI), 0.01 mol malein anhidridindən və 3 ml piridinə və 1 ml [Bmim][BF₄]-dən 4.8q (85%), 318°C-də parçalanmaqla əriyən maddə (VII) alındı.

Tapıldı %: C-25.3; H-0.4; Br-56.6;
C₁₂H₄Br₄O₆

Hesablandı %: C-25.53; H-0.71; Br-56.74

NƏTİCƏLƏR

1. 1-Butil-3-metilimidazolium əsaslı bəzi ion mayelərin iştirakında heksabrom- və 5,5-dimetoksitetrabromtsiklopenta-1,3-dienlərin malein anhidridi ilə Dils-Alder reaksiyası öyrənilmişdir.

2. Heksabromtsiklopentadienmalein anhidridi ilə dien kondensasiyasından alınan anhidridə ion maye iştirakında piridinlə otaq temperaturunda təsir etməklə müvafiq anhidridin sintez edilmişdir.

3. Aparılan tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, reaksiya ion maye iştirakında otaq temperaturunda apardıqda adduktların çıxımı ümumilikdə yüksək olur.

REFERENCES

- Song C.E., Shin W.H., Roh E.Y., Lee S., Choi J.H. *Chem Comm.*2001, vol. 24, p. 1122
- Novikov S.N., Oksent'evich L.A., Kuznecov A.A., Ivanova G.S. Mustafaev A.M., Pravednikov A.M. Peculiarities of halogen-containing combustion inhibitor effect in polyethylene. *Vysokomolekulyarnye soedineniya - Polymer Science.* 1986, (A)-28, no. 11, pp.2362-2367. (In Russian)
- Oksent'evich L.A., Aleksandrova L.N., Kuznecov A.A., Mustafaev A.M., Danilina L.I., Kopylov V.V., Novikov S.N. Provodnikov A.I. Thermal properties of halogen-containing organic fire retardant for polymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya - Polymer Science.* 1984, (A)-24-no. 4, pp.829-836. (In Russian).
- Mustafaev S.G., Mustafaev A.M., Gusejnov I.A. Fire resistant polybromine-containing unsaturated polyethers. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining.* 2009, vol. 10, 1(37), pp. 39-43.
- Mustafaev A.M., Adigezalov N.R., Gusejnov M.M. Research into reaction of diene condensation of hexabromocyclopentadiene with maleine anhydride. *Doklady AN Azerbaijan - Proceedings of the Azerbaijan National Academy of Sciences.* 1979, vol. 35, no. 9, pp.61-66.
- Mustafaev A.M., Adigezalov N.R., Gusejnov M.M. Synthesis and research into acid properties of polybromine-containing bicyclic dicarbonic acids. *Doklady AN*

- Azerbaijana- Proceedings of the Azerbaijan National Academy of Sciences.* 1979, vol. 35, no. 2, pp. 40-45.
- Donerty S., Goodrich P., C.Luo, Rooney H.K., Seddon D.W., Styring P.. *Green Chem.* 2004, vol. 6, p. 63.
 - Janus E., Goe-Maciejewska, Eozynski J, Pernak M.I. Diels–Alder reaction in protic ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* 2006, vol. 47, no. 24 pp. 4079-4083.
 - Azizov A.G., Asadov Z.G., Ahmedova G.A. Ionic liquids and their use. Baku: Elm Publ., 2010, 577 p.(InAzerbaijan).
 - Kumar A., Pawar S.S.Ionic Liquids as Powerful Solvent Media for Improving Catalytic Performance of Silyl Borate Catalyst to Promote Diels–Alder Reactions. *J. Org.chem.*, 2007, vol. 72, pp. 8111-8114.
 - Nur Liyana Sakinah Johari, Nur Hasyareeda Hassan. A facile approach of Diels-Alder reaction in Imidazolium-based ionic liquids at room temperature. *Oriental Journal of Chemistry*, 2014, vol. 30, no. 3, pp.1191-1196.
 - Kovacs J., Marvel C.S. Synthesis of 1,4,5,6,7,7-hexachloro- and hexabromobicyclo-[2,2,1]-5-heptene-2-carboxylic acid vinyl esters and copolymerization with acrylonitrile. *Polym.Sci.* 1967, part A-1, vol. 5, pp.1279-1287.
 - Pews R.G.,Roberts C.W., Hand C.R.Hexahalocyclopentadienes—III: Synthesis and Diels-Alder reaction of 1,2,3,4-tetrabromo-5,5-dimethoxycyclopentadiene. *Tetrahedron*, 1970, vol. 26, no.7, pp.1711-1717.
 - Bellami A. New IR-spectra complex molecule data.Moscow:Mir Publ., 1971, 318 p.
 - Emeli D., Finej D., Satklif L. High resolution NMR spectroscopy.Moscow: Mir Publ, 1969, vol. 2, p.452.

SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF ANHYDRIDES OF BROMINE-CONTAINING BICYCLO HEPTEN DICARBOXYLIC ACID IN THE PRESENCE OF IONIC LIQUIDS

S.S.Karimova¹, A.M.Mustafayev¹, N.Q.Shikhaliyev², A.M.Maharramov²

¹Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan
S.Vurgun Str., 124, Sumgait AZ5004; e-mail: seidekerimova26@gmail.com

²Baku State University
Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic : e-mail: info@bsu.az

The paper examines the Diels-Alder reaction of hexabrom- and 5,5-dimethoxycyclopenta-1,3-dienes with maleic anhydrides in the presence of some ionic liquids. On the basis of synthesized anhydrides 1,4,5,6,7,7-hexabromo and 1,2,3,4-tetrabromo-1,3-cyclohexadien-5,6- dicarboxylic acids there have been examined anhydrides 1,4,5,6-tetrabromo-7,7-dimethoxibicyclo[2.2.1]-hept-5-en -2,3-dicarboxylic acids by means of hydrolysis of endodibromo- and dimetoxy methylene bridge and results of some transformations were shown.

Keywords: ionic liquids, hexabromocyclopentadiene, 5,5-dimethoxycyclopentadiene, maleic anhydride, anhydride of 1,2,3,4-tetrabromo-1,3cyclohexadien-5,6-dicarboxylic acid, anhydride of 1,2,3,4-tetrabrom 1,3-cyclopentadiene-5,6-dicarboxylic acid.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЕ АНГИДРИДОВ БРОМСОДЕРЖАЩИХ БИЦИКЛОГЕПТЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

S.S. Karimova¹, A.M. Mustafayev¹, N.G. Shikhaliyev², A.M. Maharramov²

¹Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана
AZ5004 Сумгайт, ул. С. Вургун, 124; e-mail: seidekerimova26@gmail.com

²Бакинский Государственный Университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az

Исследована реакция Дильса-Альдера гексабром- и 5,5-диметоксициклопента-1,3-диенов с малеиновым ангидридом в присутствии некоторых ионных жидкостей. На основе синтезированных ангидридов 1,4,5,6,7,7-гексабром- и 1,2,3,4-тетрабром-1,3-циклогексадиен-5,6-дикарбоновой кислот получены ангидриды 1,4,5,6-тетрабром-7,7-диметокси-бицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот путем гидролиза эндодибром- и -диметоксиметиленового моста и показаны результаты некоторых превращений.

Ключевые слова: ионные жидкости, гексабромциклопентадиен, 5,5-диметоксициклопентадиен, малеиновый ангидрид, ангидрид 1,2,3,4-тетрабром-1,3-циклогексадиен-5,6-дикарбоновой кислоты, ангидрид 1,2,3,4-тетрабром-1,3-циклопентадиен-5,6-дикарбоновой кислоты.