

UOT 547.35; 547.372

HİDRİDSİLANLARIN METALLİL SPİRTİNİN β -SİANETİL EFİRİ İLƏ QARŞILIQLI TƏSİRİ REAKSİYASININ TƏDQIQI

¹AŞUROV DURSUN ƏHMƏD oğlu²AĞAYEV ƏKBƏR ƏLİ oğlu³BAYRAMOV QORXMAZ KƏRİM oğlu⁴NƏSİROVA İRADƏ MƏMMƏD qızıSumqayıt Dövlət Universiteti, 1,2- professor, 3- dosent, 4-baş müəllim
qorkmaz40@gmail.com

Açar sözlər: silisium hidridləri, metallil spirti, Speyer katalizatoru, heksaxlorplatinat turşusu, disproporsialaşma, akrilonitril, Farmer qaydası

Silisium-üzvi polimerlərin molekulları silisium və oksigen atomlarının növbələşməsindən əmələ gəlir. Silisiumun yan zəncirlərində karbon və başqa atomlardan təşkil olunmuş müxtəlif funksional qruplar yerləşdiyindən onlar polimerə, yeni keyfiyyətlər: termotəbətlik, soyuqadavamlılıq, plastiklik, elastiklik və həlledicilərə həllolma qabiliyyəti verir. Həmin qruplardan biri nitril (CN) qrupudur. [1-3]

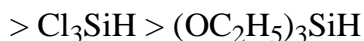
Ona görə də hazırda silisiumun fərdi sianalkil birləşmələri ən əlverişli kar-bofunksional monomerlərdən sayılır. Bu səbəbdən nitril tərkibli silisium-üzvi mono-merlərin sintezi sahəsi sürətli inkişafa və geniş tədqiqat işlərinə səbəb olmuşdur. [4]

Təqdim olunan işdə nitril qrupu alkil radikalında olan silisium-üzvi nitrillərin sintezi və xassələrindən bəhs edilir.

Silisium-üzvi nitrilləri sintez etməkdən ötrü silisium hidridsilanların metallil spirtinin β -sianetil efirinə birləşdirilməsi reaksiyası həyata keçirilmişdir. Metallil spirtinin β -sianetil efirini almaq üçün metallil spirti ilə akrilonitrildən istifadə edilərək sianetilləşmə reaksiyası aparılmışdır.

Silisium hidridlərin metallil spirtinin β -sianetil efirinə birləşdirilməsi reaksiyası soyuducu, mexaniki qarışdırıcı, termometrə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbada atmosfer təzyiqində izopropil spirtinin 0,1 n məhlulunun iştirakı ilə aparılmışdır. Reaksiya zamanı hər qram mol olefinə 0,2-0,3 qr hesabı ilə katalizator əlavə edilir.

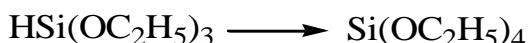
Ümumiyyətlə, silisium hidridlərinin yuxarıda göstərilən olefinə görə aktivliyini aşağıdakı ardıcılıqla göstərmək olar:



Müəyyən edildiyinə görə yuxarı temperaturda (130-160°C) metil dixlorsilan ilə alınan adduktun çıxımı 35-40%, 70-80°C-də isə 45-50% olur. Reaksiyanı 55-65°C-də apardıqda onun çıxımı 75%-dən yuxarı olur.

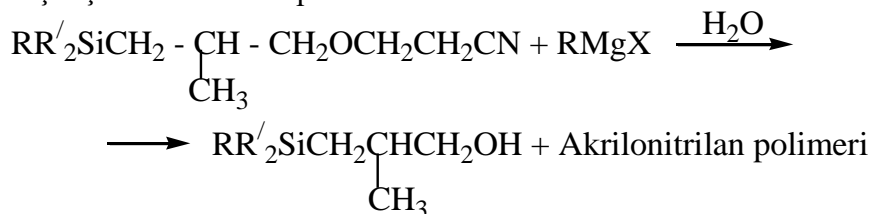
Analoji şəraitdə tətbiq edilməklə ekvimolyar nisbətdə götürülmüş trixlorosilan və monoxloridlə aparılan reaksiya zamanı birinci halda az çıxımla olmuş, ikinci halda isə reaksiya tamamilə getməmişdir. Həmçinin alkilsilanlar da birləşmə reaksiyasına çətin girir və ya birləşmir. Adətən, tetrametilen silan burada da ekzotermiki olub öz aktivliyini nümayiş etdirir.

Eynilə alkoksilsilanlar da pis birləşir. Burada birləşmə məhsulunun az olmasına səbəb trietoksilsilanın disproporsialaşma reaksiyasına məruz qalmasıdır. Odur ki, birləşmə reaksiyası ilə yanaşı, burada aşağıdakı kimi disproporsialaşma reaksiyası da baş verir:

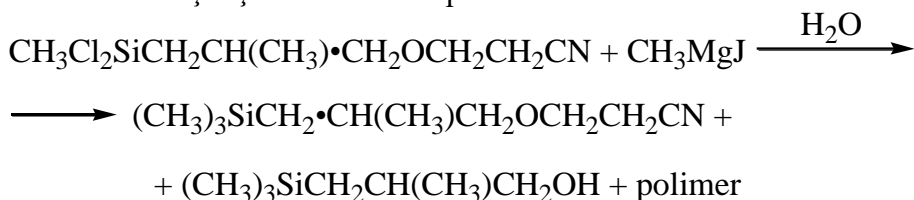


Burada əsaslanmaq olar ki, trietoksisilanın disproporsialaşmasında nitril tərkibli olefin özü katalitik rol oynamışdır.

Bundan başqa, alınmış adduktlar üzərində bir sıra çevrilmə reaksiyaları aparılmışdır. Ancaq burada nitril qrupunun Qrinyar reaksiyi ilə təsiri zamanı ketona çevrilmək əvəzinə, onun desianetilləmiş məhsulu olan spirt alınır.



Metildixlorsilan birləşdirilmiş adduktu CH_3MgJ ilə alkülləşdirərkən, alkülləşmiş məhluldan başqa, onun desianetilləmiş məhlulu olan spirt də alınır:



Spektr vasitəsilə yoxlama zamanı müəyyən edilmişdir ki, alınmış spirtlərdə OH^- qrupu silisium atomuna nəzərən γ -vəziyyətindədir. Bunu nəzərə alaraq, əsaslanmaq olar ki, metil-dixlor silan və alkilsilanlar həmin olefinə Farmer qaydası üzrə və ya Markovnikov qaydasının əksinə birləşirlər. Analoji qaydada metil-dixlor silan, trixlor silan və alkoksisilanlar da ikiqat rabirədə olan metilen qrupuna, daha doğrusu, Farmer qaydası üzrə birləşmir. Bütün bunlar qarşılıqlı sintez üsuluna əsaslanaraq sübuta yetirilmişdir.

Təcrübi hissə

1. γ - (β -sianetiloksi)-birli butil-metil-dixlorsilanın sintezi

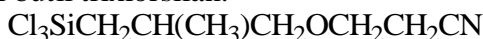


Əks soyuducu, termometr və damcı qıfı ilə təchiz edilmiş kolbada 29,5 q (0,2357 mol) metallil spirtinin β -sianetil efiri yerləşdirilir, üzərinə üç damla H_2PtCl_6 katalizatorunun izopropil spirtindəki 0,1n məhlulu və 25,6 ml metil dixlorsilan əlavə edilib, 65-70°C-də 5 saat qarışdırılır. Sonra qovulma yolu ilə 32,3 q birləşmə məhsulu (76,5%) alınmışdır.

Qaynama temperaturu 125-126° / 1 mm; n_D^{20} - 1,4600; d_D^{20} - 1,1119.

MR_D təcrübi 59,19; MR_D nəzəri 58,97.

2. γ - (β -sianetiloksi)-birli butil trixlor silan:



Reaksiya kolbasında 9,2 q (0,07 mol) olefin yerləşdirib, üzərinə üç damla platin katalizatoru və 10 q trixlor silan əlavə edir və qarışıq 65-70°C-də 5 saat qızdırılır.

Qovma əməliyyatı nəticəsində 4,3 q birləşmə məhlulu alınmışdır.

Qaynama temperaturu 120-121° / 0,5 mm; ; n_D^{20} - 1,4622; d_D^{20} - 1,2254.

MR_D nəzəri 58,60; MR_D təcrübi 58,50.

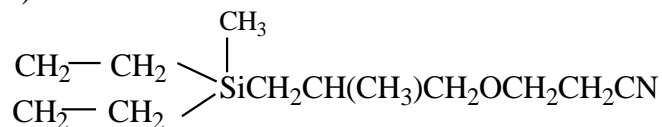
3. γ - (β -sianetiloksi)-birli butil-metil dietil silan.



Reaksiya kolbasında 8,7 q (0,069 mol) olefin yerləşdirib, üzərinə katalizator və 7,2 q hidrid silan əlavə edilmişdir. 12 saat qaynatdıqdan sonra qarışıqın temperaturu 142°C olmuşdur. Vakuumba qovma nəticəsində 109-111°C / 0,5 mm-də 5,4 q birləşmə məhsulu alınmışdır. Təkrar qovma zamanı addukt 111,5°C / 0,5 mm-də qovulmuşdur.

n_D^{20} - 1,4498; d_D^{20} - 0,8890; MR_D nəzəri 68,73; MR_D təcrübi 68,71; Çıxım 34% təşkil edir.

4. γ - (β -sianetiloksi)-birli butil-metil-tetrametilen silan



Analoji olaraq 6,7 q (0,053 mol) olefinlə ekvimolyar nisbətdə götürülmüş 4,8 q metil-tetrametilen silan arasında aparılan reaksiya ekzotermiki getmiş və reaksiya kolbasının temperaturu öz-özünə 170°C-dək qalxmışdır. Vakuumda təkrar qovulmadan sonra birləşmə məhsulu aşağıdakı göstəricilərə malik olmuşdur. Qaynama temperaturu 115-116,5⁰/ 0,5 mm; ; n_D^{20} - 1,4688; d_D^{20} - 0,940; MR_D nəzəri 66,84. MR_D təcrübi 66,74. Çıxım 80%.

5. γ - (β -Sianetiloksi)-birli butil- fenil-dimetilsilan:



Mexaniki qarışdırıcı kolbada 4,8 q (0,0386 mol) olefin yerləşdirilir. 4 q damla H₂O₇H₆ katalizatorunun iştirakında fenildimetil-silan 130°C-dək qızdırılmış olefin üzərinə damla-damla əlavə edilmiş və müntəzəm olaraq qızdırılma davam etdirilmişdir. 10 saatdan sonra temperatur 215°C olmuşdur.

Vakuumda 5,2 q alınan birləşmə məhlulu təkrar qovma nəticəsində aşağıdakı göstəricilərə malik olmuşdur: Çıxım 50,8%.

Qaynama temperaturu 147⁰/ 3 mm; ; n_D^{20} - 1,5032; d_D^{20} - 0,9829; MR_D nəzəri 79,53. MR_D təcrübi 78,68.

6. γ - (β -sianetiloksi)-birli butil- trietoksi silan:



Reaksiya kolbasında 23 q metallil spirtinin sian etil efiri yerləşdirib 70°C-dək qızdırdıqdan sonra platin katalizatoru və ekvimolyar nisbətdə trietoksisilan (30,2 q) əlavə edilərək 6,5 saat qızdırdıqdan sonra onun temperaturu 192°C olmuşdur. Vakuumda təkrar qovulmadan sonra 13,5 q məhsul alınmışdır. Qaynama temperaturu 128-131⁰/ 1 mm; ; n_D^{20} - 1,9250; d_D^{20} - 0,9842; MR_D nəzəri 75,20. MR_D təcrübi 75,88. Adduktun çıxımı 20,6% təşkil edir.

ƏVƏBİYYAT

1. Благонравова А.А, Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. М.: Химия, 1970, 248 с.
2. Юрьева В.П., Салимгареева И.М. Реакция гидросилилирования олефинов. М.: Наука, 1982, 233 с.
3. Казыцина Л.А., Куплемская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектро-скопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971, 263 с.
4. Bayramov Q.K. Epoksinitrillərin kimyəvi çevrilmələrinin tədqiqi // Akademik Toğrul Şaxtaxtinskiyin 90-illik yubileyinə həsr olunmuş Elmi konfransın materialları. Bakı, 1915.
5. Tarverdiyev Ş.Ə., Nəsirova İ.M. Dialkil (aril) silalların 1-fenil-4-qlisidiloksibutin-1-ə katalitik birləşməsi // SDU. Elmi xəbərlər. Təbiət və texniki elmlər bölməsi. C.18, № 3. Sumqayıt: SDU, 2018, s. 37-41

РЕЗЮМЕ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРИДСИЛАНОВ С β -ЦИАН
ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ МЕТАЛЛИЛОВОГО СПИРТА**

Ашуров Д.А., Агаев А.А., Байрамов Г.К., Насирова И.М.

Ключевые слова: гидриды кремния, метилловый спирт, катализатор Спейера, гексахлорплатиновая кислота, диспропорция, акрилонитрил, правило Фармера

Исследована реакция присоединения гидридсиланов к β -цианэтиловому эфиру метиллового спирта. Установлено, что гидридсиланы при более повышенных температурах в присутствии платинохлористоводородной кислоты присоединяются к указанному олефину по правилу Фармера.

При этом, гидридсиланы имеющие электроотрицательные функциональные группы, приводят к получению аддуктов со сравнительно низкими выходами (20-35%). Однако метил-тетраметилсилан к олефину присоединяется даже экзотермично и аддукт получается с выходом 80%.

SUMMARY

**THE STUDY OF INTERACTION OF HYDRIDSILANES WITH β -CYAN
ETHYL ETHER OF METHALLYL ALCOHOL**

Ashurov D.A., Aghayev A.A., Bayramov G.K., Nasirova I.M.

Key words: silica hydrides, methallyl alcohol, Speyer catalyst, hexachlorop-latinate acid, disproportionization, acrylonitrile, Farmer's rule

The reaction of addition of hydridsilanes to β -cyanoethyl ester of methallyl alcohol was explored. It was determined that hydridsilanes at higher temperatures in the presence of platinum hydrochloric acid join to specified olefin by Farmer's rule.

Furthermore, hydridsilanes with electronegative functional groups lead to the preparation of adducts in relatively low yields (20-35%). However, methyl tetramethylsilane joins the olefin even exothermically and adduct is obtained in 80% yield.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	11.03.2019
	Son variant	12.05.2019