

UOT 547.35

HİDRİDSİLANLARIN 2-SİAN-BİSİKLO-(2,2,1)-HEPTEN-5 İLƏ QARŞILIQLI TƏSİRİ

¹AĞAYEV ƏKBƏR ƏLİ oğlu²AŞUROV DURSUN ƏHMƏD oğlu³TARVERDİYEV ŞƏMSƏDDİN ƏBİL oğlu⁴NƏSİROVA İRADƏ MƏMMƏD qızı

Sumqayıt Dövlət Universiteti, 1,2- professor, 3- dosent, 4-baş müəllim

nesirova264@gmail.com

Açar sözlər: hidridsilanlar, bisiklohepten, nitril, avtoklav, atmosfer təzyiqi, Qrinyar reaktivi, Speyer katalizatoru

Silisiyum əsasında alınmış polimer maddələr sənayenin müxtəlif sahələrində yağlar, hidravlik mayelər, örtüklər və s. kimi geniş tətbiq edilir. Onların ən əhəmiyyətli xassələrindən biri istiyə və soyuğa davamlı olmasıdır. Onlardan hazırlanmış materiallar fasiləsiz olaraq uzun müddət yüksək temperaturda işləyə bilər. O cümlədən yağlar hətta -90°C -də belə özlülüklerini dəyişmir, öz elastikliyi -80°C ilə $+300^{\circ}\text{C}$ arasında itirmir. Silisiyumun yan zəncirlərində müxtəlif funksional qruplar, o cümlədən nitril qrupu olduqda yeni keyfiyyətlər: termostabillik, soyuğa davamlılıq, plastiklik, elastiklik və həlledicilərdə həll olma qabiliyyəti daha da artır [1-3].

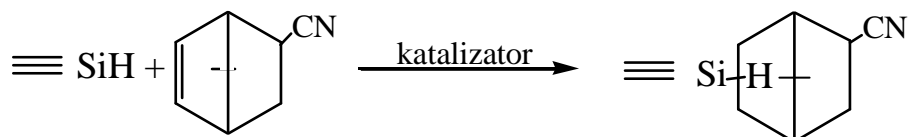
Silisiyumun sianalkil törəmələrində olan nitril qrupunun kimyəvi çevrilmələri nəticəsində yeni növlü karbofunktional silisiyum – üzvi monomerlərin, polimerlərin alınması üçün geniş imkanlar açılır.

Bu cür keyfiyyətlərinə görə nitril tərkibli silisiyum üzvi monomerlərin sintezi sahəsi sürətli inkişafa və geniş tədqiqat işlərinə səbəb olmuşdur.

Təqdim olunan məqalədə siklopentadien və akrilonitrildən dien sintezi üsulu ilə alınmış 2-sian-bisiklo-(2,2,1)-hepten-5-in hidrosililləşmə reaksiyası öyrənilmişdir. Bu məqsədlə aşağıdakı hidridsilanlardan istifadə edilmişdir: HSiCl_3 , HSiRCl_2 , HSiR_2Cl , HSiR_3 , HSi(OR)_3 , HSiR(OR)_2 , $\text{HSiR(CH}_2)_4$, burada $\text{R} = \text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R} = \text{CH}_3$.

Göstərilən hidridsilanlardan HSiCl_3 , $\text{HSiCH}_3\text{Cl}_2$, $\text{HSi(OC}_2\text{H}_5)_3$ və başqaları sənaye miqyasında istehsal olunur. Qalanlarını isə müvafiq xlorasilanlardan birmərhələli sintez vasitəsilə asanlıqla almaq mümkündür.

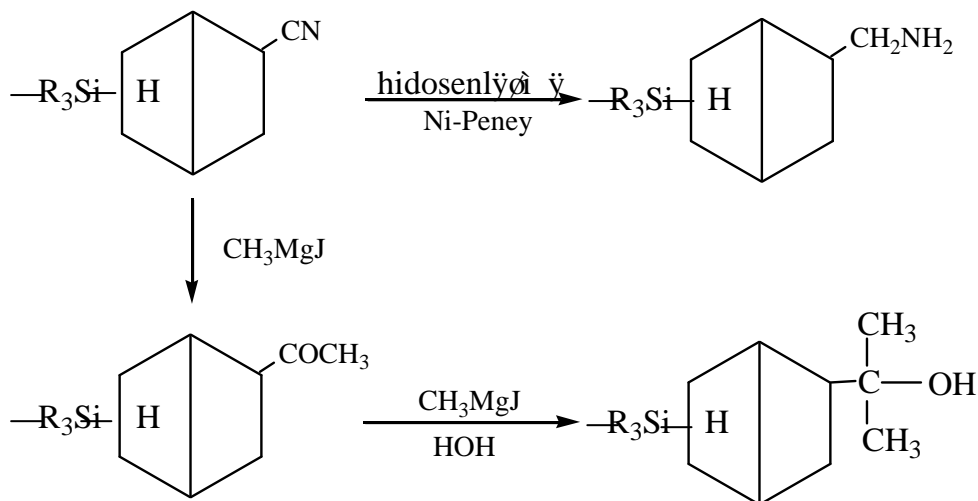
Hidridsilanların 2-sian-bisiklo (2,2,1)-hepten-5 ilə qarşılıqlı reaksiyanı sxematik olaraq aşağıdakı şəkildə təsvir etmək mümkündür:



Lakin burada $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiH}$, Cl_3SiH , $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ həmin olefinə istifadə olunan katalizatorlar (H_2PtCl_6 , Pt/c (20% Pt)) iştirakında adi atmosfer təzyiqi altında birləşməmişlər. Odur ki, həmin reaksiyalar yüksək temperaturda və təzyiq altında antoklavda aparıldıqda birləşmə məhsullarını almaq mümkün olmuşdur. Ancaq reaksiyaları həmin şəraitdə apardıqda qətranaoxşar məhsulların alınması baş verir. Ona görə də avtoklavda temperatur 200°C -dən yüksək olduqda adduktun çıxımı əhəmiyyətli dərəcədə azalır. Eyni zamanda qeyd etmək lazımdır ki, həmin şəraitdə $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiH}$ birləşmə məhsulu vermir. Bu zaman əsasən sıxlaşma məhsulu alınır. Reaksiyanın həmin istiqamətdə getməsinə nitril qrupunun da iştirak etməsi ilə əlaqələndirmək mümkündür.

Müşahidə edilmişdir ki, bisiklik nitrillə birləşmə reaksiyası, elektromənfə əvəzediciləri olan silisium hidridlərinə nisbətən alkil silanlarla daha asan gedir. O cümlədən $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$ bisiklə adi atmosfer təzyiqində katalizator iştirakında birləşdirmək mümkün olmuşdur. Eyni zamanda, maraqlıdır ki, metil-tetrametil-silanla birləşmə reaksiyası hətta ekzotermiki olmuşdur. Həmin silanın aktivliyini onun özünün aktivliyi ilə əlaqələndirmək mümkündür.

Alınan birləşmələrdə nitril qrupunun varlığını ona xas olan reaksiyalarla sübut etmək mümkün olmuşdur. Doğrudan da? nitril tərkibli addukt hidrogenləşdirdikdə müvafiq amin birləşməsi alınır. Qrinyar reaktivini ilə təsir etdikdə isə uyğun olaraq keton, daha sonra isə üçlü spirt alınmışdır.



Təcrübi hissə

1. 5(6)–trixlorsilil–2–sian–bisiklo (2,2,1)–heptanın alınması.

150 ml-lik fırlanan avtoklavda 23 q (0,2 mol) bisiklik nitril, 5 damla Speyer katalizatoru və 41 q (0,3 mol) trixlorosilan yerləşdirilir. Temperatur $200\div 240^\circ\text{C}$ -də 6 saat müddətində qızdırılmışdır. Sonrakı gün reaksiya qarışığından alınmışdır. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SiCl}_3$. Çıxım nitrillə görə 25% təşkil etmişdir.

Qaynama temperaturu $118\div 120^\circ/ 2$ mm; Elementar analiz: xlorun nəzəri miqdarı 42%; Təcrübi – 41,88% alınmışdır.

Reaksiyanı $160\div 180^\circ\text{C}$ -də apardıqda çıxım 40%-dək artmışdır.

2. 5(6) trimetilsilil–2sian–bisiklo (2,2,1)–heptanın alınması.

Reaksiya avtoklavda aparılmışdır. Reaksiya üçün 11,9 q (0,1 mol) bisiklik nitril, 5 damla katalizator və 20 q (0,12 mol) trietoksisilan götürülmüşdür. $160\div 170^\circ\text{C}$ -də 6 saat qızdırmadan sonra qarışıq fraksiyalaşdırılmışdır.

Adi qovulma zamanı $130\div 135^\circ/2$ mm, n_D^{20} – 1,4520 olan 7 q miqdarında arzu olunan maddə təkrar qovulmadan sonra aşağıdakı göstəricilərə malik olmuşdur:

Qaynama temperaturu $131\div 133^\circ/2$ mm; n_D^{20} – 1,4523; d_4^{20} – 1,0276; MR_D təcrübi = 74,43; MR_D nəzəri = 74,48; Çıxım nitrillə görə 25% olmuşdur.

İQ spektrdə –CN qrupu üçün xarakterik olan 2237 cm^{-1} uzunluğunda bir xətt tapılmışdır.

3. 5(6)–metiltetrametilsilil –2 sian–bisiklo– (2,2,1)–heptanın alınması.

Əks soyuducu, damcı qıfı və termometri olan 100 ml-lik kolbaya 11,9 q (0,1 mol) nitril tərkibli bisiklik nitril, 3 damla 0,1 n. H_2PtCl_6 izopropil spirindəki məhlulu yerləşdirilib, üzərinə 10,0 q (0,1 mol) metiltetrametilsilan əlavə edilir. Reaksiyanın temperaturu $90\div 92^\circ\text{C}$ olduqda reaksiya sürətlə getmiş və ekzotermiki olduğundan qarışığın temperaturu 185°C -yə qalxmışdır. Vakuumda $122\div 127^\circ(3$ mm), n_D^{20} – 1,5088 olan 18 q miqdarında alınmış maddə təkrar qovulmadan sonra aşağıdakı göstəricilərə malik olmuşdur: Qaynama temperaturu $118\div 119^\circ/ 2$ mm; n_D^{20} – 1,5091; d_4^{20} – 0,9999; MR_D təcrübi = 65,51; MR_D nəzəri = 65,44.

Alınan birləşmələrdə xlorun və nitril qruplarının olmasını təsdiq edən aşağıdakı xarakterik reaksiyalar aparılmışdır:

1. *Molekulda trixlorun olmasını təsdiq edən xarakterik reaksiya:*

100 ml efirdə qarışdırılmış 13,2 q trixlor tərkibli bisiklik nitrilin üzərinə 4,25 q (0,175 mol) Mg və CH₃Br-dan hazırlanmış Qrinyar reaktivi bir saat müddətində əlavə edilir. Reaksiya kolbası efirin qaynadığı temperaturda daha 2 saat qızdırılmışdır.

Sonrakı gün qarışıq su ilə parçaladıqdan sonra üzvi təbəqə CaCl₂ üzərində qurudulmuşdur. Həlləddici qovulduqdan sonra vakuumda 3,1 q metilləşdirilmiş maddə ayırılmışdır. Nəticədə, 5(6) trimetilsilil –2–sian bisiklo (2,2,1) –heptan alınır.

Qaynama temperaturu – 92÷93⁰ / 2 mm; n_D^{20} – 1,4781, d_4^{20} – 0,9396; MR_D nəzəri = 58,31; MR_D təcrübi = 58,26.

İKS aparatında həmin maddənin infra-qırmızı spektri alınmışdır. Burada CN qrupu üçün xarakterik olan 2238 cm⁻¹ uzunluğunda xətt alınmışdır.

2. *5(6) metil–tetrametilsilil–2–sian–bisiklo– (2,2,1) heptanın Qrinyar reaktivi ilə qarşılıqlı təsiri.*

Qarışdırıcı kolbada 10 q (0,07 mol) CH₃J və 2 q Mg hazırlanmış Qrinyar reaktivinin üzərinə 10,4 q (0,0474 mol) nitril tərkibli addukt əlavə edilib bir saat efirdə qaynadılır. Daha sonra qızdırılmaqla efir qovulur və reaksiya kolbası 70-80⁰C-də 1,5 saat su hamamında qızdırılır. Qovulmuş efir geri qaytarılıb su ilə parçalanmışdır. Ayırılmış efir təbəqəsi CaCl₂ üzərində qurudulduqdan sonra qovma əməliyyatı nəticəsində 9,2 q maddə alınmış, təkrar qovulmadan sonra aşağıdakı göstəricilərə malik olmuşdur: Qaynama temperaturu 106 ÷ 107⁰ / 2 mm; n_D^{20} – 1,5027; d_4^{20} – 0,9952; MR_D təcrübi = 69,89; MR_D nəzəri = 70,19; Çıxım: 82,48%.

ƏDƏBİYYAT

1. Благонророва А.А., Неполнящий 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- спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971, 263 с.
4. Tarverdiyev Ş.Ə., Nəsirova İ.M. Dialkil (aril) silalların 1-fenil-4-qlisidiloksibutin-1-ə katalitik birləşməsi // Elmi xəbərlər. Təbiət və texniki elmlər bölməsi. c. 18, № 3. Sumqayıt: SDU, 2018, s. 37-41

РЕЗЮМЕ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРИДСИЛАНОВ С 2-ЦИАН-БИЦИКЛО-(2,2,1)-ГЕПТЕНОМ -5

Агаев А.А., Ашуров Д.А., Тарвердиев Ш.А., Насирова И.М.

Ключевые слова: гидросиланы, бициклогептен, нитрил, автоклав, атмосферное давление, реактив Гриньяра, катализатор Спейера

Исследована реакция присоединения гидридсиланов с 2-циан-бицикло-(2,2,1)-гептеном-5 в присутствии каталитических систем. Установлено, что гидридсиланы, имеющие электроотрицательные функциональные группы 2-циан-бицикло-(2,2,1)-гептену-5 в присутствии катализатора Спейера присоединяются лишь в автоклаве при атмосферном давлении и высоких температур (180÷240⁰C) с незначительным выходом (около 25%). Однако, гидридсиланы имеющие электроположительные функциональные группы, легко присоединяются при обычном атмосферном давлении к 2-циано-бицикло-(2,2,1)-гептену-5 в присутствии платина хлористоводородной кислоты с достаточно высокими выходами.

SUMMARY

THE INTERACTION OF HYDROSILANES WITH 2-CYANO-BICYCLO- (2,2,1) -HEPTEN-5

Aghayev A.A., Ashurov D.A., TarverdiyevSh.A., Nasirova I.M.

Key words: *hydrosilanes, bicyclohepten, nitrile, autoclave, atmospheric pressure, Grignard reagents, Speyer catalyst*

The reaction of the addition of hydrosilanes with 2-cyano-bicyclo-(2.2.1)-hepten-5 in the presence of catalytic systems was researched. It was determined that hydride silanes with electronegative functional groups of the 2-cyan-bicyclo-(2.2.1)-hepten-5 in the presence of a Speyer catalyst are attached only in an autoclave at atmospheric pressure and high temperatures (180÷240⁰C) with a minor yield (about 25%). However, hydridsilanes having electropositive functional groups are easily affiliated at ordinary atmospheric pressure to 2-cyano-bicyclo-(2,2,1)-hepten-5 in the presence of platinum hydrochloric acid with sufficiently high yields.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	11.03.2019
	Son variant	08.07.2020