

QƏLƏVİ METALLARIN KOMPLEKSLƏRİNİN İŞTİRAKI İLƏ NONİN-1 SİNTEZİNDƏ SƏMƏRƏLİ VƏ SADƏ ÜSÜL

Hüseynova Tahirə Miryəhya¹, Əhmədov Amin Cabir²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Azərbaycan, Bakı

¹ tm.huseynova@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-9744-3822>

XÜLASƏ

Fazalararası kataliz şəraitində kraun-efirlərin qələvi metallarının kationları ilə əmələ gətirdikləri metalkompleks katalizatorlarının iştirakı ilə 1,2- dihalogenonanın dehidrohalogenləşmə reaksiyası öyrənilmiş, nonin-1-in sintezi üçün yeni, səmərəli və sadə üsul təqdim olunmuşdur. Bu üsulda kraun-efirlərdən istifadə olunması prosesin çox aşağı temperaturda və yumşaq şəraitdə aparılmasına imkan yaradır. Bu işə öz növbəsində müxtəlif tullantıların və zəhərli məhsulların alınmasının qarşısını alır.

Apadığımız tədqiqatda prosesin optimal şəraitini müəyyənləşdirmək, əlavə məhsulun əmələ gəlməsinin səbəbini araşdırmaq və məhsulun çıxımını artırmaq məqsədi ilə 1,2- dihalogenonanın dehidrohalogenləşmə reaksiyasının qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Məhsulun çıxımına müxtəlif kompleksəmələgətiricilərin, qələvilərin, həlledicilərin, həmçinin DB18K6 və KOH-in qatılığının təsiri öyrənilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, KOH-in qatılığının 25 mmoldan 50 mmola qədər artırılması nonin-1-in çıxımını artırır, lakin sonrakı mərhələdə qatılığın artması nonin-1-in nonadien-1,2-yə izomerləşməsinə səbəb olur.

Həmçinin DB18K6-nın qatılığı artdıqca nonin-1-in çıxımı artır. Bu, onu göstərir ki, həqiqətən dehidrohalogenləşmə prosesi üzvi fazada gedir və qələvinin üzvi fazaya ötürülməsi bu prosədə əsas faktordur.

Təklif olunan üsulda 1,2-dihalogenonanın dehidrohalogenləşmə reaksiyasının fazalararası kataliz şəraitində kraun-efirlərin qələvi metallarının kationları ilə əmələ gətirdikləri metalkompleks katalizatorlarının iştirakı ilə aparılması ədəbiyyatda məlum olan ənənəvi üsuldan bir sıra üstünlükləri ilə fərqlənir.

Reaksiyada ucuz, zərərsiz həlledicilərdən istifadə edilir. Reaksiya aşağı temperaturda (100 – 130°C) aparılır. Əsas kimi KOH-dan, ən davamlı katalizatorlardan - kraun-efirlərdən (DB18K6) istifadə olunur. Katalizatoru yenidən bərpa etmək mümkündür. Bütün bunların nəticəsində məhsulun çıxımı yüksək (96-98%) olur.

Açar sözlər: kraun efir, fazalararası kataliz, 1,2- dihalogenonan, nonin-1.

Giriş

Kraun-efirlərin kəşfi ilə bütün dünyada kimya sahəsində böyük nailiyyətlər əldə olmuş və müxtəlif sahələr üzrə yeni texnoloji proseslər yaradılmışdır. Çox az müddət ərzində kraun-efirlərin qələvi metallarının kationları ilə əmələ gətirdikləri metalkompleks katalizatorların vasitəsi ilə əvvəllər həyata keçirilməsi mümkün olmayan məsələlər həll edilmişdir

Son illər aparılan elmi-tədqiqat işlərinin nəticəsi göstərir ki,asetilen və dien

karbohidrogenlərini almaq üçün ən əlverişli və səmərəli katalizator kraun-efirlərdir.

Bu birləşmələri məlum üsullarla aldıqda: reaksiyanın yüksək temperaturda aparılması (250°C), bahalı və zərərli həlledicilərdən (dimetilformaid, dimetilsulfoksid, trietilenqlükol, metil spirti,asetonitril və s.), əsas kimi (natrium amid,kalium amid, qələvi metalların hidridlərindən və s.) istifadə edilməsi, əsasların miqdarınının 10 dəfədən artıq götürülməsi əlavə məhsulların (izomerlərin və qətranların) alınması ilə nəticələnir.Bütün bunlar asetilen və dien karbohidrogenlərini almaq üçün məlum üsulların istehsal üçün yararsız olduğunu göstərir.

Göstərilən nöqsanları aradan qaldırmaq üçün bu birləşmələr son illər fazalararası kataliz şəraitində alınır.Lakin bu şəraitdə katalizator kimi dördlü aminlərdən istifadə olunur ki,bunlar da davamsız katalizatorlardır və bunların aktivliyini yenidən bərpa etmək mümkün olmur. Odur ki, apadığımız tədqiqatda kraun-efirlərin qələvi metalların kationları ilə əmələ gətirdikləri komplekslərdən istifadə edərək, bu birləşmələrin alınması üçün yeni, səmərəli və sadə üsul təklif olunmuşdur [1-5].

Ədəbiyyatda məlum olan üsulla 1,2-dihalogennonanın dehidrohalogenləşmə reaksiyası yüksək temperaturda (200-250°C) trietilenqlükolda [6] və dördlü aminlərin [7] iştirakı ilə aparılmışdır. Bu üsullarda reaksiyanın yüksək temperaturda aparılması bahalı həlledicidən və katalizator kimi aktivliyinin bərpası mümkün olmayan davamsız dördlü aminlərdən istifadə olunması məhsulun çıxımını (40-50%) aşağı edir.

Hazırkı təqdim olunan işdə fazalararası kataliz şəraitində qələvi metalkompleks katalizatorlarının iştirakı ilə 1,2-dihalogennonanın dehidrohalogenləşməsi reaksiyası tədqiq edilmiş və böyük sənaye əhəmiyyəti kəsb edən asetilen karbohidrogeni – nonin-1-in sintezi üçün yeni səmərəli, ekoloji təmiz üsul işlənib hazırlanmışdır.

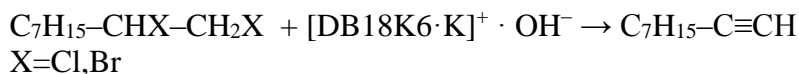
1,2-dihalogennonanın dehidrohalogenləşməsi reaksiyası bərk, toz halında olan KOH, maye halda olan doymuş 1,2-dihalogennonandan və həlledicidən ibarət olan ikifazlı heterogen sistemdə aparılmışdır. Reaksiyada fazalararası katalizator kimi üç sinif kompleks əmələgətiricilərdən: kraun-efirlərdən- dibenzo-18-kraun-6 (DB18K6), 18-kraun-6 (18K6), pentametil-15-kraun-5 (PM15K5), tetrametil-12-kraun-4 (TM12K4), onların açıq zəncirli analogları olan qilimlərdən – diqlim, triqlim, tetraqlimdən və dördlü ammonium duzlarından – trietilbenzil-ammonium xloriddən istifadə olunmuşdur. Bundan əlavə reaksiyada KOH və müxtəlif həlledicilərdən istifadə olunmuşdur.

Müxtəlif kompleksəmələgətiricilərin və həlledicilərin, həmçinin kraun-efirlərin və KOH miqdarının 1,2- dihalogennonanın dehidrohalogenləşməsi reaksiyasna təsiri öyrənilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, prosesin gedişinə təsir edən, əsas faktor kraun-efirdir. Belə ki, kraun-efir fazalar arasında daşıyıcı rolunu oynayır. Kraun-efir KOH ilə kompleks əmələ gətirir və həmin kompleksi üzvi fazaya keçirir və onun orada həll olmasını təmin edir.



Üzvi fazada kompleks dissosiasiya edir və yüksək aktivliyə malik olan OH⁻ ionu alınır. Həmin ion 1,2-dihalogennonanla qarşılıqlı təsirdə olub onu nonin-1-ə qədər dehidrohalogenləşdirir.



Apadığımız tədqiqatda əlavə məhsulun əmələ gəlməsinin səbəbini araşdırmaq və məhsulun çıxımını artırmaq məqsədilə 1,2-dihalogenonanın dehidrohalogenləşmə reaksiyasının qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Məhsulun çıxımına müxtəlif kompleksəmələgətiricilərin, qələvilərin, həlledicilərin, həmçinin DB18K6 və KOH-ın qatılığının təsiri öyrənilmişdir.

Cədvəl 1. Qələvinin qatılığının nonin-1-in çıxımına təsiri (130°C, DBN -10 mmol, DB18K6 -4 mmol, ksilol -15 ml)

KOH mmol	Zaman (dəq.)	Nonin-1 %	Nonadien-1,2 %
25	5	2,7	-
40	5	8,9	-
50	5	15,6	-
80	5	22,4	0,2
120	5	39,5	0,9
161	5	44,6	2,6
170	5	55,3	3,2

* Cədvəldəki qiymətlər qaz-maye xromatoqrafiya göstəricilərinə əsasən hesablanmışdır.

Cədvəldən görüldüyü kimi, KOH-ın qatılığının 25 mmoldan 50 mmola qədər artırılması nonin-1-in çıxımını artırır, lakin sonrakı mərhələdə qatılığın artması nonin-1-in nonadien -1,2-yə izomerləşməsinə səbəb olur.

Cədvəl 2. DB18K6-nın qatılığının nonin-1-in çıxımına təsiri (130°C, DBN -10 mmol, KOH -40 mmol, ksilol -15 ml)

DB18K6 mmol	Zaman (dəq.)	Nonin-1 %	Nonadien-1,2 %
0,05	5	3,1	-
0,1	5	4,9	-
0,2	5	8,6	-
0,3	5	29,5	-
0,4	5	47,2	0,8
0,5	5	51,9	2,1
0,6	5**	77,2	2,6
0,8	5**	79,4	5,7
1	5**	82,2	9,6

* Cədvəldəki qiymətlər qaz-maye xromatoqrafiya göstəricilərinə əsasən hesablanmışdır.

** Qətranlaşma gedir.

Cədvəldən görüldüyü kimi, DB18K6-nın qatılığı artdıqca nonin-1-in çıxımı artır. Bu, onu göstərir ki, həqiqətən dehidrohalogenləşmə prosesi üzvi fazada gedir və qələvinin üzvi fazaya ötürülməsi bu prosesdə əsas faktordur.

Peaksiyanın gedişinə həmçinin müxtəlif kompleksəmələgətiricilərin təsiri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, bu reaksiyada istifadə olunmuş üç sinif kompleksəmələgətiricilərdən ən səmərəlisi kraun-efirlərdir, sonra isə qlimlərdir.

Tədqiq olunan sistem üçün istifadə olunmuş kompleksəmələgətiricilərin aktivliyi aşağıdakı sıra üzrə azalır:

Kraun-efirlərin aktivliyi isə öz növbəsində onların KMnO_4 ilə kompleks əmələgətirmə qabiliyyətindən və davamlılığından asılıdır. Bu isə bir sıra fakatorlardan asılıdır:

Kraun-efir həlqəsinin ölçüsü ilə kationun ölçüsündən - bu ölçülər bir-birinə nə qədər yaxın olarsa, kompleks o qədər davamlı olar. Donor atomlarının sayından - kompleksin davamlılığı donor atomlarının sayı artıqca artır. Donor atomlarının yerləşməsindən – bir müstəvi üzərində nə qədər çox donor atomu olarsa, kompleks o qədər davamlı olar. Donor atomlarının simmetriyasından və əsaslığından. Həmcinin kationun yükündən və solvatasiyasından.

Beləliklə, fazalararası kataliz şəraitində kraun-efirin iştirakı ilə 1,2-dihalogenonanın dehidrohalogenləşmə reaksiyası öyrənilmiş, nonin-1-in sintezi üçün yeni, səmərəli və sadə üsul təqdim olunmuşdur.

Bu üsulda kraun-efirlərdən istifadə olunması prosesin çox aşağı temperaturda və yumşaq şəraitdə aparılmasına imkan yaradır. Bu isə öz növbəsində müxtəlif tullantıların və zəhərli məhsulların alınmasının qarşısını alır.

Təklif olunan üsul ədəbiyyatda məlum olan ənənəvi üsuldan bir sıra üstünlükləri ilə fərqlənir.

Belə ki, reaksiyada ucuz, zərərsiz həlledicilərdən aromatik və alkilaromatik (ksilol, toluol), sadə efirlərdən (dioksan) istifadə edilir, reaksiya aşağı temperaturda ($100-130^\circ\text{C}$) aparılır. Əsas kimi NaOH və KOH -dan, ən davamlı katalizatorlardan - kraun-efirlərdən istifadə olunur. Katalizatoru yenidən bərpa etmək mümkündür. Bütün bunların nəticəsində məhsulun çıxımı yüksək (96-98%) olur.

Ədəbiyyat

1. Гусейнова Т.М. Исследованные закономерности дегидрогалогенирования п-бис-1,2-дигалогенэтил-бензола в условиях межфазного катализа. XI Всероссийская научно-техническая конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» Москва. 2016 стр.211.
2. Гусейнова Т.М., Abdullayeva G.N. // Разработка нового экологически чистого способа получения диеновых соединений в условиях межфазного катализа. «Universum: технические науки», DOI: 10.32743/Uni Tech.2022.99.6-4, июнь 2022, Вып.6(99), часть 4, стр.58-61
3. Guseynova T.M. A new ecological and rasonal method in azobenzole synthesis. III-International anatolian congress on multidisciplinary scientific research. Kayseri, Türkiye. december 28, 2022
4. Guseynova T.M. The oxydation- reaction of N-heptanol in two-phase heterogeneonens system. International conference modern Problems of Theoretical & amp; Experimentantl Chemistry, BDU, 29-30 september, 2022, p.54
5. Guseynova T.M. A new ecological and effective method for the the synthesis of 2,3-dimethylbutadiene. UMTEB INTERNATIONAL SCIENTIFIC RESEARCH CONGRESS- XIII held on June 29-30, 2023 p.461 / Paris, France
6. Общий практикум по органической химии / Пер. с нем. под рук. А.Н.Коста / М.Мир, с. 223, 1965.
7. E.V.Dehmlow, M.Lissel. Darstellung von Alkinen aus Alkylhalogeniden nut testem kalium-tert-butulat and kronenether. Liebigs annalen der chemic. №1. p. 1-13. 1980.

ЭФФЕКТИВНЫЙ И ПРОСТОЙ МЕТОД СИНТЕЗА НОНИН-1 С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гусейнова Тахира Миряхья¹, Ахмедов Амин Джабир²

^{1,2}Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан
tm.huseynova@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-9744-3822>

РЕЗЮМЕ

Изучена реакция дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенона в присутствии металлокомплексных катализаторов, образованных краун-эфиром с катионами щелочных металлов, в условиях межфазного катализа и представлено новый, эффективный и простой метод синтеза нонина-1. Использование в этом методе краун-эфиров позволяет проводить процесс при очень низкой температуре и в мягких условиях. Это, в свою очередь, предотвращает получение различных отходов и токсичных продуктов.

В нашем исследовании были изучены закономерности реакции дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенона с целью определения оптимальных условий процесса, выяснения причины образования побочного продукта и увеличения выхода продукта. Изучено влияние различных комплексообразователей, щелочей, растворителей, а также концентрации DB18K6 и КОН на выход продукта. Установлено, что увеличение концентрации КОН с 25 ммоль до 50 ммоль увеличивает выход нонина-1, но на следующем этапе увеличение концентрации вызывает изомеризацию нонина-1 в нонадиен-1,2. Кроме того, по мере увеличения концентрации DB18K6 увеличивается выход нонина-1. Это указывает на то, что действительно процесс дегидрогалогенирования происходит в органической фазе, и переход щелочи в органическую фазу является ключевым фактором в этом процессе.

В предлагаемом способе проведение реакции дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенона в условиях межфазного катализа с участием металлокомплексных катализаторов, образованных краун-эфиром с катионами щелочных металлов имеет преимущества в отличии от традиционного метода. В реакции используются недорогие, безвредные растворители. Реакцию проводят при низкой температуре (100-130°C). В качестве основания используется КОН, а наиболее стабильными катализаторами являются краун-эфиры (DB18K6). Катализатор можно регенерировать. В результате всего этого выход продукта высокий (96-98%).

Ключевые слова: краун-эфир, межфазный катализ, 1,2-дигалогенан, нонин-1.

AN EFFECTIVE AND SIMPLE METHOD FOR THE SYNTHESIS OF NONIN-1 WITH THE PARTICIPATION OF ALKALI METALS COMPLEXES

Huseynova Tahira Miryahya¹, Ahmadov Amin Jabir²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan
tm.huseynova@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-9744-3822>

ABSTRACT

The dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalogenone in the presence of metal complex catalysts formed by crown ethers with alkali metal cations was studied under phase transfer catalysis conditions and a new, effective and simple method for the synthesis of nonine-1 was presented. The use of crown ethers in this method allows the process to be carried out at very low temperatures and under mild conditions. This, in turn, prevents the production of various waste and toxic products.

In our study, the patterns of the dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalononone were studied in order to determine the optimal process conditions, determine the reason for the formation of the byproduct and increase the yield of the product. The influence of various complexing agents, alkalis, solvents, as well as the concentration of DB18K6 and KOH on the product yield was studied. It was found that increasing the concentration of KOH from 25 mmol to 50 mmol increases the yield of nonine-1, but at the next stage, the increase in concentration causes the isomerization of nonine-1 into nonadiene-1,2. In addition, as the concentration of DB18K6 increases, the yield of nonin-1 increases. This indicates that the dehydrohalogenation process actually occurs in the organic phase, and the transfer of alkali into the organic phase is a key factor in this process.

In the proposed method, carrying out the dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalogenonane under phase-transfer catalysis with the participation of metal complex catalysts formed by crown ethers with alkali metal cations has advantages over the traditional method. The reaction uses inexpensive, harmless solvents. The reaction is carried out at low temperature (100-130°C). KOH is used as a base, and the most stable catalysts are crown ethers (DB18K6). The catalyst can be regenerated. As a result of all this, the product yield is high (96-98%).

Key words: crown ether, phase transfer catalysis, 1,2-dihalogenane, nonine-1.