

FAZALARARASI KATALİZ ŞƏRAİTİNDƏ UNDESİN-1-İN SİNTEZİ

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- dihalogenundekannın dehidrohalogenləşmə reaksiyası öyrənilmiş, undesin - 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.

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

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

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

Təklif olunan üsulda 1,2- dihalogenundekannın dehidrohalogenləşmə reaksiyasının fazalararası kataliz şəraitində kraun-efirlərin qələvi metallarının kationları ilə əmələ gətirdikləri metalkompleks katalizatorlarının iştirakı ilə aparılması ədəbiyyatda məlum olan ənənəvi üsuldən 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-dihalogenundekan, undesin-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 miqdarının 10 dəfədən artıq götürülməsi əlavə məhsulların (izomerlərin və qətranların) alınması ilə nəticələnir. Bütün bunlar asetilen və dien karbohidrogenlərini almaq üçün məlum üsulların istehsal üçün yarırsız olduğunu göstərir.

Göstərilən nöqsanları aradan qaldırmaq üçün bu birləşmələr son illər fəzalararası 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- dihalogenundekanın 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.

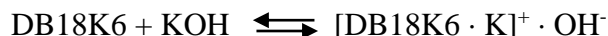
Təcrübi hissə

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

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

Müxtəlif kompleksmələgətiricilərin və həlledicilərin, həmçinin kraun-efirlərin və KOH miqdarının 1,2- dihalogenundekanın dehidrohalogenləşməsi reaksiyasına 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- dihalogenundekanla qarşılıqlı təsirdə olub onu undesin-1-ə qədər dehidrohalogenləşdirir.



X=Cl,Br

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

Cədvəl 1. Qələvinin qatılığının undesin-1-in çıxımına təsiri

(130°C, DBN -10 mmol, DB18K6 -4 mmol, ksilol -15 ml)

KOH mmol	Zaman (dəq.)	Undesin-1%	Undadien -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 undesin-1-in undadien -1,2-yə izomerləşməsinə səbəb olur.

Cədvəl 2. DB18K6-nın qatılığının undesin-1 -in çıxımına təsiri

(130°C, DBN -10 mmol, KOH -40 mmol, ksilol -15 ml)

DB18K6 mmol	Zaman (dəq.)	Undesin-1 %	Undadien -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 undesin-1-in çıxımı artır. Bu, onu göstərir ki, həqiqətən dehidrohalogenləşmə prosesi üzvi fazada gedir və qələvinin üzvi fazaya ötürülməsi bu prosədə 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- dihalogenundekanın dehidrohalogenləşmə reaksiyası öyrənilmiş, undesin-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.

Nəticələr

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, с.211.
2. Гусейнова Т.М., Abdullayeva G.N. Разработка нового экологически чистого способа получения диеновых соединений в условиях межфазного катализа. // Universum: технические науки, - 2022, Вып.6 (99), часть 4, с.58-61. DOI: 10.32743/Uni Tech.2022.99.6-4,
3. Guseynova T.M. A new ecological and rasional method in azobenzole synthesis. III-İnternational 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. İnternational conference modern Problems of Theoretical & amp; Experimantal 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, Paris, France, June 29-30, 2023, p.461.
6. Общий практикум по органической химии / Пер. с нем. под рук. А.Н.Коста / М.Мир,

1965, с. 223.

7. E.V.Dehmlow, M.Lissel. Darstellung von Alkinen aus Alkylhalogeniden mit testem kalium-tert-butulat and kronenether. // Liebigs annalen der chemie, - 1980, №1, p. 1-13.

СИНТЕЗ УНДЕСИНА-1 В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Гусейнова Тахира Миряхья¹, Ахмедов Амин Джабир²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Азербайджан, Баку

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

РЕЗЮМЕ

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

В нашей работе изучены закономерности реакции дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенундекана с целью определения оптимальных условий процесса, выяснения причины образования побочного продукта и увеличения выхода продукта. Изучено влияние различных комплексообразователей, щелочей, растворителей, а также концентрации ДВ18К6 и КОН на выход продукта.

Установлено, что увеличение концентрации КОН с 25 ммоль до 50 ммоль увеличивает выход ундецина 1, однако увеличение концентрации на более поздней стадии приводит к изомеризации ундецина 1 в унадиен-1,2.

Кроме того, по мере увеличения концентрации ДВ18К6 увеличивается выход ундецина-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-дигалогенундекана в условиях межфазного катализа с присутствием металлокомплексных катализаторов, образованных краун-эфиром с катионами щелочных металлов, отличается от известного в литературе традиционного метода рядом преимуществ.

В реакции используются дешевые и безвредные растворители. Реакцию проводят при низкой температуре (100-130°C). В качестве основания используется КОН, а наиболее стабильными катализаторами являются краун-эфиры (ДВ18К6). Катализатор можно регенерировать. В результате всего этого выход продукта высокий (96-98%).

Ключевые слова: краун-эфир, межфазный катализ, 1,2-дигалогенундекан, ундецин-1.

SYNTHESIS OF UNDESINA-1 IN CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

Guseynova Tahira Miryakhya¹, Akhmedov Amin Jabir²

^{1,2} Azerbaijan State University of Oil and Industry, Azerbaijan, Baku

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

ABSTRACT

The dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalogenundecane was studied in the presence of metal complex catalysts formed by crown ethers with cations of alkali metals under the conditions of interphase catalysis, and a new, efficient and simple method for the synthesis of undecine-1 was presented. The use of crown ethers in this method enables the process to be carried out at a very low temperature and under mild conditions. This, in turn, prevents the purchase of various waste and toxic products.

In our study, the regularities of the dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalogenundecane were studied in order to determine the optimal conditions of the process, to investigate the cause of the by-product formation and to increase the yield of the product. The effect of various complexing agents, alkalis, solvents, as well as the concentration of DB18K6 and KOH on the yield of the product was studied.

It was determined that increasing the concentration of KOH from 25 mmol to 50 mmol increases the yield of undecine 1, but increasing the concentration at a later stage leads to the isomerization of undecine 1 to unadiene-1,2.

Also, as the concentration of DB18K6 increases, the output of undecine-1 increases. This indicates that indeed the dehydrohalogenation process takes place in the organic phase, and the transfer of alkali to the organic phase is a key factor in this process.

In the proposed method, conducting the dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalogenundecane under the conditions of interphase catalysis with the presence of metal complex catalysts formed by crown ethers with cations of alkali metals differs from the traditional method known in the literature by several advantages.

Cheap, harmless solvents are used in the reaction. The reaction is carried out at low temperature (100-130°C). KOH is used as the base, and crown ethers (DB18K6) are the most stable catalysts. It is possible to regenerate the catalyst. As a result of all this, the yield of the product is high (96-98%).

Keywords: crown ether, interphase catalysis, 1,2-dihalogenundecane, undecine-1.