

Сравнение ИК- спектров метилфенилкетона с полученным продуктом показывает, что характерная полоса карбонильной группы ароматического кетона $>C=O$ в области 1680 см^{-1} исчезает, появляются полосы в области $1024, 1067, 1108, 1192, 1225, 1243\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям -C-O-C группы, $1430\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ метильная группа и полосы $1600, 1580, 1450, 765$ и 690 см^{-1} монозамещенное бензольное кольцо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abbasov M.F. Synthesis Cyclic Acetals On The Basis Of Cyclopentanone And Its C3-C7 Alkyl Derivatives / M.F.Abbasov, N.S. Abbaszadeh, S.M. Abbasova, F.A. Guseinova, A.M. Yusifli, H.M. Alimardanov // Processes of petrochemistry and oil refininc, -Baku:-2018. v. 19, №4, -p. 397-404.

2. Аббасов М.Ф., Алимарданов Х.М., Аббасзаде Н.С., Гусейнова Ф.А., Аббасова С.М. Оксиметил-1,3 диоксаланы и их ацилпроизводные в качестве ароматизирующих соединений // Реактив-2016. XXX Межд. научн.-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннаж. химии, посв. памяти акад. Д.Л. Рахманкулова», -Уфа; - 14-16 ноября, -2016,-с. 5-6.

3. Аббасов М.Ф., Шафиева Р.Н. Синтез ацетала конденсацией метилфенилкетона с этиленгликолем в присутствии гетерогенных катализаторов. Республиканская научная конференция, посвященная 90-летию академика Надира Мир-Ибрагим оглы Сейидова, 19-20 мая 2022 г. Баку-2022.

УДК 547

**Садыгов О.А., Алимарданов Х.М., Пашабейли Н.А.,
Исмаилова Ш.И., Велиева Т.А.**
(Институт Нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева)

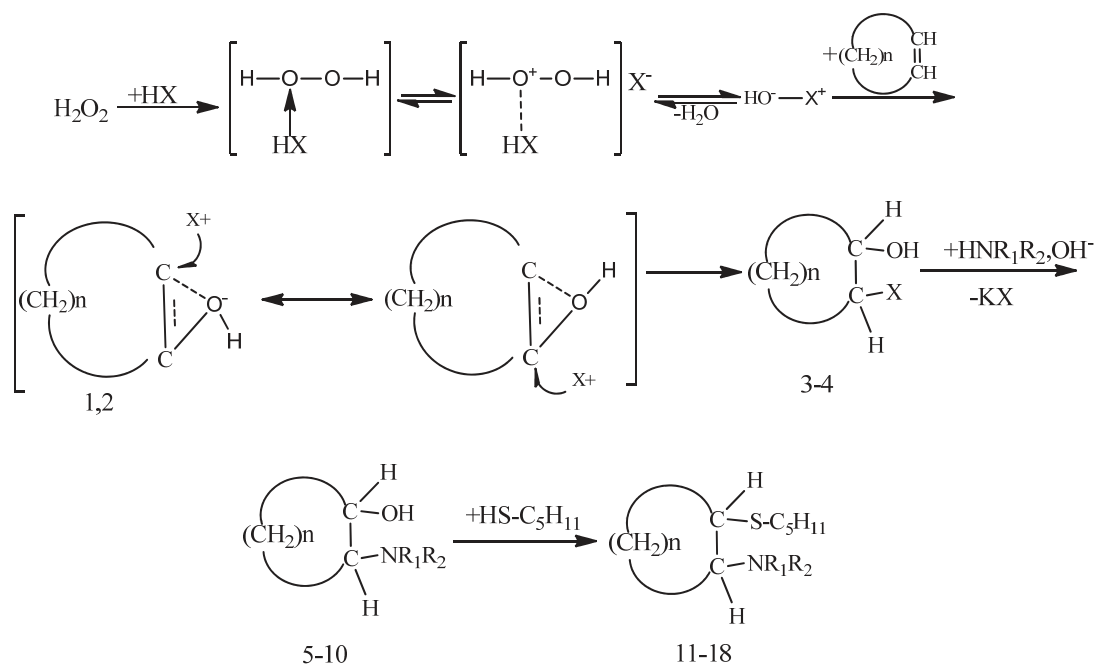
СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ $C_7\text{--}C_{12}$ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ СТАДИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

Среди многочисленных органических соединений полифункциональные $C_7\text{--}C_{12}$ алициклические углеводороды представляют значительный интерес, что связано широким применением их в различных отраслях народного хозяйства. В частности, N-, O-, S- содержащие функциональные производные алициклического ряда обладают уникальными свойствами и являются исходными аналогами сложных природных биологически активных соединений и синтетических фармакологических препаратов,

проявляющих седативные, спазмолитические, анальгетические и местноанестезирующие свойства [1,2]. Эти соединения также успешно используются для получения синтетических душистых веществ [3]. N-замещенные производные ди- и трициклических аминспиртов и аминотиолов применяются в качестве присадок в составе смазочных масел и смазочно-охлаждающих жидкостей, улучшающих их эксплуатационные характеристики [4].

Исходя из этого поиск и разработка эффективных решений синтеза полифункциональных производных ди- и трициклических углеводородов, содержащих одновременно amino-, гидроксигруппы и алкилтиогруппы, является актуальной задачей.

В настоящем докладе приведены результаты исследований реакции оксигалогенирования 5-винилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена и смеси изомеров экзо- 3а, 4, 5, 6, 7, 7а 90% и экзо- 2, 3, 3а, 4, 7, 7а-гексагидро-1Н-4,7-метаноинденов 10%, полученного гидрированным трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диена. Реакция осуществляется в режиме “in situ” образования электрофильного интермедиата в системе содержащего циклоолефин+окислитель+HBr, с последующим замещением атома галогена на аминогруппы и гидроксильную группу на тиофрагмент по схеме:



где: X=Cl или Br; n=5, бицикло[2.2.1]гепт-2-ен (1), 3-бромбицикло[2.2.1]гептан-2-ол (5); n=8, смесь изомеров (3а, 4, 5, 6, 7, 7а)-90% и (2, 3, 3а, 4, 7, 7а)октагидро-1Н-4,7-метаноинденов-10% (2), смесь, 2-бром-(3а, 4, 5, 6, 7, 7а) и 6-бром-(2, 3, 3а, 4, 7, 7а)-октагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-ол (10); R₁=R₂, (-CH₂)₅ (11, 13, 15, 17); O(CH₂CH₂)₂ (12, 14, 16, 18).

Экспериментальная часть

В опытах использовали 5-винилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен, смесь изомеров экзо-(3а, 4, 5, 6, 7, 7а)-гексагидро-1Н-4,7-метаноинден (90%) экзо-(2,3,3а,4,7,7а)-гексагидро-1Н-4,7-метаноиндена (10%), пиперидин, морфолин, H_2O_2 , HBr пентан-1-тиол фирмы Alpha Aesar (A.Johnson Malthey Co.). Гидроксигбромирование $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ циклоолефинов и замещение атома брома проводили по ранее разработанной методике [5]. Строение полученных соединений подтверждено методами ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, а также определением их элементного состава. Элементный анализ проводили на анализаторе Truspace Micro Leco Corporation USA. ГМХ анализ выполняли на хроматографе цвет 100 с детектором по теплопроводности, колонка 2000х4 мм, 10% полиэтиленгликольсукцинат на носителе Chromosorb W, газ-носитель-гелий, температура колонки-150°C.

Результаты и их обсуждение

Процесс синтеза полифункциональных производных указанных циклоолефинов осуществляли последовательно в три стадии, с образованием гидроксигбромидов в качестве промежуточного соединения (3-4). Реакция гидроксигбромирования субстратов в “in situ” режиме протекает, через стадии генерирования электрофильного интермедиата

$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}^+-\text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]$ в водной среде и присоединение его к двойную связь субстрата в органической фазе, путем повышения скорости перемешивания реакционной массы. В результате облегчается переход активного оксигалогенидного интермедиата из водной в органическую фазу, и присоединению его к кратной связи субстрата. Следует отметить, что в отсутствие пероксида водорода гидроксигалогенирование алициклических циклоолефинов не протекает, т.к. HBr самостоятельно не может генерировать активный гидроксигалогенидный интермедиат с участием молекул H_2O .

В интервале температуры 30-60°C выход бромгидринов (3,4) увеличиваются и достигают 72,6-78,4%. Далее была изучена реакция замещения брома в соединениях (3,4) на пиперидинильный или морфолинильный радикал в условиях щелочного превращения их, аминоспирты (5-10). Выходы аминоспиртов достигает 76-82% соответственно.

На основе синтезированных аминоспиртов путем взаимодействия их с пентан-1-тиолом в растворе петролейного эфира (или толуола) в присутствии безводного ZnCl_2 получены N, S содержащие производные (11-18) с выходами 75,6-78,5%.

Синтезированные аминотиосоединения (11-18) были протестированы в качестве антимикробных присадок к моторному маслу М-10 и эмульсионной смазочно-охлаждающей жидкости Азероль-5.

Полученные результаты тестирования показывают, что некоторые представители этого класса соединений в количестве 0,25-1,0% проявляют высокую активность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2002, 608 с.
2. Палчиков В.А. Морфолины. Синтез и биологическая активность // ЖОрХ, 2013, Т.49, №6, с.807-831.
3. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т. Химия природных и синтетических душистых вещества. Баку, Элм, 2018, с.281-331.
4. Садыхов К.М. Смазочно-охлаждающие жидкости для механической обработки материалов. Баку, Элм, 2007, 256 с.
5. İsmaylova Ş.İ., Sadıqov O.A., Əlimərdanov H.M., Abbasov M.F., Qəribov N.İ., Paşabəyli N.A. Aminspirtlərin alınma üsulu. İxtira a2018 0156. Dövlət reyestrində qeyd olunub: 08.05.2021.

УДК 547.597: 542. 934:541.127

**Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И., Мусаева Э.С.,
Дадашова Н.Р., Гусейнова Ф.А., Мамедов А.А.**

(Институт Нефтехимических Процессов имени Ю.Г. Мамедалиева
МНО Азербайджанской Республики)

СОВМЕЩЕННЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОМЕРОВ ЭПОКСИДИЦИКЛОПЕНТАНА И ЦИКЛОГЕКСЕНОЛА С УЧАСТИЕМ «IN SITU» ОБРАЗУЮЩИХСЯ СО(III) ОКСОПЕРОКСОФОСФОРМОЛИБДАТНЫХ СИСТЕМ

Получение алициклических кислородсодержащих соединений остается важным направлением в современном нефтехимическом синтезе. Циклические кислородсодержащие соединения, благодаря своей структуре и наличия функциональных групп являются основной составляющей большинства лекарственных и парфюмерных препаратов. К тому же они являются ценными синтонами в тонком органическом синтезе, а также в полимерной и строительной отраслях промышленности, в качестве антиоксидантов и склеивающих наполнителей, соответственно[1].