

ОДНОРЕАКТОРНАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ С ИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНУ И СИНТЕЗ АМИНОМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНТИОЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ

Нармин Айдын кызы Пашабейли, Омар Абдурагим оглы Садыгов

*Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г.Мамедалиева
Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики,
Баку, Азербайджан*

ISOMERIZATION OF CYCLOHEXANOL TO METHYLCYCLOPENTENES AND SYNTHESIS OF AMINOMETHYLCYCLOPENTANETHIOLS AND INVESTIGATION OF THEIR BACTERICIDAL PROPERTIES

Narmin Aydin Pashabayli, Omar Abdurahim Sadygov

Y.H.Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education, Baku, Azerbaijan:

narminpasabayli@gmail.com, omar.sadiqov@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0006-9722-2794>

<https://orcid.org/0000-0002-1774-2997>

Abstract. This work presents the results of studying the single-reactor dehydration and isomerization of cyclohexanol over modified zirconium nitrate-activated (γ) alumina oxide into methylcyclopentene isomers. It is shown that the dehydration of cyclohexanol over modified alumina oxide begins at 220°C. With increasing temperature, the degree of dehydration reaches a maximum (98-100%) at 350°C. It is established that at 400-460°C skeletal isomerization of cyclohexene occurs, resulting in the formation of methylcyclopentene isomers. It was found that raising the temperature above 470°C is not advisable, as it leads to a decrease in the degree of isomerization due to the occurrence of side reactions such as decomposition, dehydrogenation, and compaction, resulting in the formation of saturated, aromatic hydrocarbons, and coke, which negatively affect the catalyst activity. At the next stage, N-substituted amino alcohols were synthesized by oxidative hydroxyhalogenation of methylcyclopentenes in situ in a conjugate olefin+NHX(X=Cl, Br)+H₂O₂ reaction system. By reacting the obtained amino alcohols with pentan-1-thiol in the presence of anhydrous zinc chloride in petroleum ether (or dry toluene), amino thioalkyl derivatives of methylcyclopentanes were obtained, exhibiting good activity as antimicrobial additives in motor oil M-10 and emulsion lubricating-cooling fluid Azerol-5

Keywords: antimicrobial properties, methylcyclopentenes, piperidine, morpholine.

© 2024 Azerbaijan Technical University. All rights reserved.

Введение

Функционализация C₅-C₁₂ алициклических непредельных углеводородов, представляет собой, одно из важнейших направлений современного нефтехимического синтеза [1,2]. Эти углеводороды является исходным сырьем для получение полезных в народном хозяйстве продуктов, таких как эпоксиды, диолы, аминспирты [3], двухосновные карбоновые кислоты. Азот, кислород, и сера содержащие представители алициклических углеводородов обладают уникальными свойствами и применяются в качестве эффективных синтонов для конструирования сложных природных и биологически активных веществ [4,5], [6, с. 93-96], в том числе в производстве фармакологических препаратов [9].

Различные производные алициклических аминспиртов и аминотиолов применяются в качестве антимикробных полифункциональных присадок к смазочным и смазочно-охлаждающим жидкостям [7, с.48-53], [8, с.110-112], уличающих их противоизносные, противокоррозионные, антиокислительные свойства [9, 10]. Литературные данные показывают, что для получения изомеров метилциклопентена в основном используются реакция изомеризация циклогексена над окисью алюминия и окислительное дегидрирование алкилциклопентанов в присутствии алюмомедного катализатора [11, 12].

Однако, известные методы их синтеза трансформацией оксиранового кольца эпоксидов циклоолефинов характеризуются низкой выходом целевых продуктов и большими расходом вспомогательных исходных реагентов.

В связи с ограниченными ресурсами метилциклопентенов и вышеуказанные полифункциональные соединения в настоящее время в промышленном масштабе не производятся.

Исходя из этого поиск и разработка эффективных решений получения метилциклопентенов и их полифункциональных производных, содержащих amino-, гидроксильные, алкилтио- группы является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена результатам исследования реакции однократной дегидратации и изомеризации циклогексанола в одну стадию над модифицированным цирконием γ - Al_2O_3 в метилциклопентены и получению аминок спиртов и аминок алкилтиолов с моноциклическими фрагментами через стадии окислительного гидроксильного (бром)ирования метилциклопентенов.

Экспериментальная часть

Исходным сырьем служил продажный циклогексанол, пиперидин, морфолин, H_2O_2 , HCl , HBr фирмы "Alfa Aesar" (A.Johanson, Malthey Co), показатели которого, в том числе температура кипения, совпадала с литературными. Катализатором служил γ - Al_2O_3 модифицированный соединениями циркония $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$. Дегидратация и изомеризация проводилась на лабораторной установке проточной системы под стационарным слоем катализатора в стеклянной реакторе. Температура реакции выдерживалась и измерялась автоматически регулируемым потенциометром. Для каждого опыта отбиралась свежая порция катализатора-модифицированного γ -оксида алюминия. Опыты проводили с объемной скоростью подачи исходного спирта $0,5 \text{ ч}^{-1}$. Из продуктов дегидратации и изомеризации выделялась фракция, выкипающая $60-85^\circ\text{C}$, которое подвергалось анализу методом газожидкостной хроматографии.

Эффективное разделение продуктов реакции достигнуто на хроматографе Цвет-100 с детектором по теплопроводности, газ-носитель, гелий, колонка $1000 \times 2 \text{ мм}$ неподвижной фазой апиезон-L, нанесенной на Chromaton-AW-HMDS (15 масс. %).

Индивидуальные изомеры выделены из продуктов дегидратации и изомеризации четкой ректификацией колонки высотой $1,2 \text{ м}$, 15 теоретической тарелки из него было выделено 65% 1- CH_3 -ЦПЕ ($T_{\text{кип.}} 75^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,4333$, $d_4^{20} 0,7869$) и 35% смесь 3- и 4- CH_3 -ЦПЕ ($T_{\text{кип.}} 65^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,4222$, $d_4^{20} 0,7624$). По данным ГМХ анализа чистота 1- CH_3 -ЦПЕ составляет 99,5%, 3- CH_3 -ЦПЕ содержит незначительность (0,4%) количества 4- CH_3 -ЦПЕ.

Гидроксильное (бром)ирование изомерных метилциклопентенов и получение аминок спиртов на их основе проводили по известной методике [13, 15].

Методика получения аминок алкилтиоциклопентанов.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, помещали $0,05$ пентан-1-тиола 50 мл петролейного эфира (или сухого толуола) и $1,0-1,2 \text{ г}$ безводного ZnCl_2 . К смеси, при перемешивании и температуре $45-50^\circ\text{C}$ добавляли ($0,025$ моль) 2-морфолинил- или 2-пиперидинил-1(3)-метилциклопентан-1-ола в растворе пропан-2-ола. Реакционную массу перемешивали $1,5-2 \text{ ч}$ при $60-70^\circ\text{C}$. Продукт реакции выделяли в виде вязкой массы. Которая, после отделения от растворителя высушивалась и анализировалась.

Антимикробные свойства соединений исследовались в составе смазочного масла М-10 и эмульсионный СОЖ Азерол-5 в количествах $0,25-1,0\%$. В качестве тест-культуры были использованы грибные (*Aspergillus niger*, *Candida tropicalis*, *Cladosporium resinal*, *Penicillium chrosegenum*) бактериальные культуры).

Строение синтезированных всех соединений подтверждено ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопическими и определением элементного состава. ИК спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре Alpha в диапазоне $400-4000 \text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr [14]. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали на спектрометре Bruker Biospin AG при рабочей частоте $300,18 \text{ МГц}$ в CDCl_3 . Элементный анализ проводили на анализаторе Tru Space Micro Leco Corporation USA.

Необходимо отметить, что синтезированные хлор(бром)гидроксигалогениды и аминоспирты циклопентаного ряда согласно ГЖХ и ЯМР [16, с.356-358] спектральным данным являются смесью изомеров, разделить которых физическими методами практически невозможен.

1-[(2(1)-Метил-2-(пентилтио)циклопентил] пиперидин (11), получали из 9.2г (50 ммоль) 7 и 7а 5,1г (50.1 ммоль) пентантиола. Выход: 11.2г (82.5%), Т.пл. 103-105°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3323 (C-N), 2960 (CH₃), 2890, 2863 (CH₂), 1525, 1210 (N-C), 780-650 (C-S). Спектр ЯМР, ¹H, δ , м.д.: (CHD₃); 0.9 с (3H, CH₃ пентилтио), 1.44 с (3H, CH₃ циклопентил), 1.45-1.74 м (18H, 9 CH₂), 2.48 т [4H, N<(CH₂-)₂], 2.63 т (2H, -SCH₂-CH₂-), 2.79 т (1H, HC-S-CH₂-). Спектр, ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 76.1 (C¹), 46.2 (C²), 35.7 (C³), 27.5(C⁵), 22.7 (CH³), 20.1 (C⁴), циклопентил, 30.8 (C²C³), 28.5 (S-C¹), 22 (C⁴), 14.1 (CH₃) пентилтио, 58.1 (C²-N-C⁶), 26.2 (C³,C⁵), 24.5 (C⁴) пиперидин; 71.8 (C¹), 50.5 (C²), 40.2 (C⁵), 27.6 (C³), 20.4 (CH₃), 20.1 (C⁴), 36.7 (C¹S), 30.7(C²-C³), 22(C⁴), 14.1 (CH₃) пентилтио, 48.6 (C²-N-C⁶), 26.5(C³C⁵), пиперидин для изомера (11,11а). Найдено, %: С.71.88; Н, 11.21; N, 5.0; S, 11.36. C₁₆H₃₁NOS. Вычислено, %: С, 72.3; Н, 11.52; N, 5.20; S, 11.52.

4-[2(1)-метил-2-(пентилтио)циклопентил]морфолин (12) получали из 9.25г (50ммоль) 8 и 8а 5.1г(50,1ммоль) пентантиола. Выход 10.65г (78.6%), Т.пл. 120-122°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3325 (C-N), 2960 (CH₃), 2890, 2860 (CH₂), 780-765 (C-S). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: (CHD₃), 0.92 с (3H, CH₃ пентилтио) 1.39 с (3H, CH₃), циклопентил, 1.46-1.75 м (12H, 6CH₂), 2.92 т (1H, HC-N<) циклопентил, 2.62 т (2H, -SCH₂-CH₂-) пентилтио, 2.69 т (4H, CH₂-N-CH₂), 3.61 т (4H,-CH₂OCH₂-) морфолин. Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 76.1 (C¹), 46.1(C²), 35.7(C³), 27.5(C⁴), 22.7(CH₃), 20.1(C⁴) циклопентил, 30.8 (C²C³), 28.5 (S-C¹), 14.1(CH₃), 67.3 (C²-O-C⁶), 51 (C³-N-C⁵) для изомера (12,12а). Найдено, %: С, 66.12; Н, 10.46; N, 5.10; S, 11.38. C₁₅H₂₉NOS. Вычислено, %: С, 66.42; Н, 10.70; N, 5.19; S, 11.43.

1-[3(2)-метил-2(5)-(пентилтио)циклопентил]пиперидин (13) получали из 9.2 г (50 ммоль) 9 и 9а 5.1г (50 ммоль) пентантиола. Выход: 10.83 г (79.5%), Т.кип. 200°C (1.6 мм. Нг ст).

4-[(3(2)-метил-2(5)-(пентилтио)циклопентил)морфолин] (14) получали из 9.25 г (50 ммоль) 10 и 10 а и 5.1г (50 ммоль) пентантиола. Выход 11 г (79.3%), Т.пл. 111-113°C (из пропан-2-ола).

Результаты и их обсуждение

Реакция одnoreакторной дегидратации циклогексанола в циклогексен и изомеризации последнего протекают совокупности через следующих маршрутов.

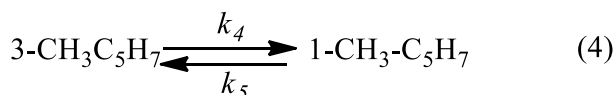
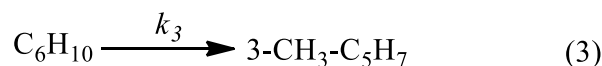
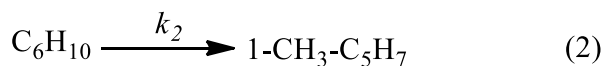
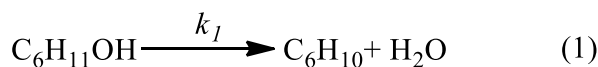


Схема 1

Эти маршруты параллельно-последовательных превращений углеводородов, присутствующих в реакционной системе, могут протекать на разных активных центрах модифицированного катализатора.

Результаты наших исследований показывают, что, циклогексанол хорошо дегидратируются над окисью алюминия модифицированными соединениями циркония. При 200-220°C

начинается дегидратация циклогексанола (38-46%). С повышением температуры степень дегидратации циклогексанола увеличиваются и достигают максимума (98-100%). При 330-360°C уже начинаются изомеризация циклогексена. Установлено что в условиях повышенных температуры до 460°C, по данным ГЖХ анализа циклогексен подвергается реакции изомеризации сужением шестичленного цикла и образованием изомеров метилциклопентена. Так, например, продуктах дегидратации циклогексанола, (фр.62-88°C) полученных при температурах 330-460°C содержание циклогексена над модифицированной γ -Al₂O₃ колеблется 100-52.5% и с увеличением температуры содержание его уменьшаются до 52,5% табл.1.

Таблица 1

Зависимость состава продуктов дегидратации и изомеризации циклогексанола от температуры (катализатор γ -Al₂O₃, модифицированный соединениями циркония, об. скорость 0.5ч⁻¹).

Катализатор	Темп. реакции	Степень дегидратации, масс. %	Состав продуктов дегидратации фракции 62-88°C, масс.%			
			4-СН ₃ -циклопентен-1	3-СН ₃ -циклопентен-1	1-СН ₃ -циклопентен-1	циклогексен
γ -Al ₂ O ₃	180	28.0	-	-	-	100
	220	40.0	-	-	-	100
	250	79.4	-	0.5	11.0	88.5
	330	99.3	0.2	0.8	3.0	96.0
	360	100	0.3	3.6	5.6	90.6
	400	100	0.4	4.2	14.4	71.0
	460	100	1.2	7.5	38.7	52.5

Из данных табл.1 видно, что 460°C в указанной фракции доля изомерных метилциклопентенов достигает 46.4%. Найдено, что основным продуктом реакции изомеризации циклогексена является 1-СН₃-циклопентен-1, количество которого составляет 83.5% изомеризата.

Для определения истинной степени и селективности изомеризации циклогексена в условиях дегидратации циклогексанола, проведена изомеризация индивидуальной циклогексена над модифицированной γ -Al₂O₃ соединениям циркония. Результаты по влиянию температуры на степень и селективность реакции каталитической изомеризации циклогексена, изомеров метилциклопентена и состав полученных изомеризатов по ГЖХ анализа приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что изомеризации индивидуальной циклогексена на изомеры метилциклопентена практически начинается с 250°C.

Таблица 2

Температурный зависимость изомеризации циклогексена над модифицированной γ -Al₂O₃ соединениями циркония (об. скорость 0.5ч⁻¹).

Температура реакции, °С	Степень изомеризации, масс. %.	Селективность Реакции, масс. %.	Состав катализата, масс. %		
			циклогексен	1-СН ₃ -циклопентен-1	3-СН ₃ -циклопентен-1
220	-	100	100	-	-
250	10,5	99.0	88.5	10.5	1.0
310	84,6	98.8	15.6	63.4	21.0
360	84,8	98.6	9.7	64.3	26.0
410	82,6	93.8	7.5	64.6	27.8
460	72,0	71.0	7.3	62.7	30.0

Дальнейшее увеличение температуры в интервале 310-360°C способствует увеличению степени изомеризации, достигая своего максимума при 360°C 84.8%. По ГЖХ данным составе полученного катализата доля 1-метилциклопент-1-ена составляет 64.3 масс. % доля 3-метилциклопент-1-ена 26.0 масс.% и образования 4-метилциклопентена имеет следовый характер. Кроме того из данных табл. 2. следует, что начиная с 410°C в составе изомеризата происходит изменение соотношения изомеров.

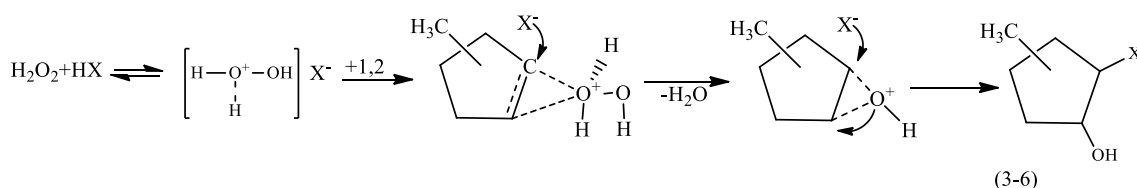
Так как циклогексен имеет склонность к скелетной изомеризации основным продуктом реакции изомеризации циклогексена является 1-метилциклопент-1-ен. В температурном диапазоне 400-460°C в составе изомеризата наблюдается увеличение доли 3-метилциклопент-1-ена, что свидетельствует о взаимном переходе изомера 1-СН₃- на 3-метилциклопентена и наоборот. Такое изменение состав продукты изомеризации циклогексена в указанном температурном интервале возможно связано с приближением системы к равновесному состоянию. Однако при увеличении температуры выше 470°C степень изомеризации и селективность реакции резко падает, что свидетельствуют о развитии побочных реакций как дегидрогенизации, разложения, уплотнения приводящих к образованию насыщенных и ароматических углеводов.

Далее полученные изомерные метилциклопентены нами использованы как исходный реагент для получения полифункциональных O-, N-, S- содержащих соединений с циклопентановым фрагментом.

Ранее нами был осуществлен синтез N-замещенных аминокбицикло[2.2.1]гептанов, через стадии эпоксицирования и дигидроксилирования соответствующих циклоолефинов с последующим аминоллизом образующей смеси [13]. Однако при эпоксицировании и окислительном дигидроксилировании C₁₀-C₁₃ непредельных мостиковых углеводородов [14] алкилциклопентенов с участием пероксида водорода модифицированных форм гетеромолибденовых соединений наряду с эпокси- и дигидроксипроизводными образуется также значительное количество продукта оксиолигомеризации.

Более высокая селективность по аминоспиртам метилциклопентановым структурами достигается через промежуточные стадии окислительного гидроксигалогенирования соответствующих циклоолефинов.

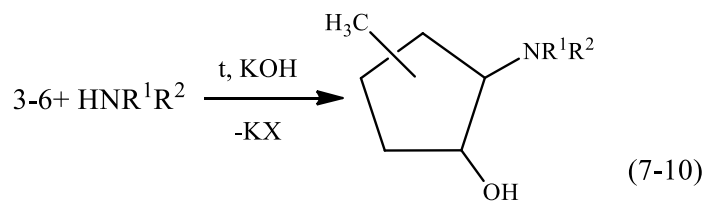
Аналогично [10, 13] изомеры метилциклопентена (1 и 2) в мягких условиях (30-50°C, τ=6-8 ч.) легко вступают в реакцию присоединения с электрофильными метастабильными комплексами (НОХ), образующимися *in situ* из смеси H₂O₂+HX (X=Cl, Br, 8-10% водных растворов)+циклоолефин по схеме:



Где: X=Cl, 3, 5, Br, 4, 6, 1-СН₃-(3, 5, 3-СН₃-(4, 6,).

Схема 2

При взаимодействии 2-галогено-1(3)-метилциклопентан-1-олов (3-6) с пиперидином и морфолином в присутствии спиртового раствора (СН₃СН(ОН)СН₃) щелочи (KOH) были синтезированы соответствующие N-замещенные аминоспирты по схеме:



Где: $\text{R}^1\text{R}^2 = (-\text{CH}_2-)_5$ (7, 9); $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{O}$ (8, 10)

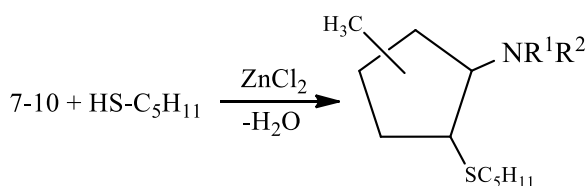
Схема 3

Выход и направление превращение галогенгидринов в 2-морфолин- или 2-пиперидин-1 (3)-метилциклопентан -1-олов (7-10) существенно зависят от изменения температуры, pH среды и полярности используемых растворителей. Найдено, что повышение температуры в интервале 20-60°C способствует увеличению выхода пиперидинил-, морфолинил-, 1(3)-метилцикло пентанолов с сокращением времени реакции от 12 до 3,5 ч.

Изменение значения pH и полярности среды влияет не только на выход целевых продуктов реакции но и на саму возможность ее протекания. Так, например, безводные реагенты вообще очень плохо вступает в реакцию, а наличие воды или спиртов [$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$] сильно ее ускоряет. В случае же увеличения pH среды от 8.2 до 10.2 эта реакция аминолиза эффективно протекает при температуре 40-60°C. Необходимо отметить, что при значении pH среды выше 10.5 наблюдается изменение направления реакции. Наряду с образованием соответствующих аминспиртов, параллельно повышается также скорость дегидрогалогенирования исходных гидроксигалогенидов (3-6) в соответствующие оксираны.

Также необходимо отметить, что в каждом конкретном случае выход аминспирта в случае использования бромметилциклопентанолов на 5-8% больше, чем хлорсодержащих аналогов. По всей вероятности это, возможно, связано, с тем, что замещение атома брома в молекуле гидроксидбромидов происходит намного легче, чем хлорсодержащих аналогов.

Далее на основе полученных аминспиртов взаимодействием их с пентан-1-тиолом в растворе петролейного эфира (или сухого толуола) в присутствии безводного ZnCl_2 получены N, S-содержащие производные метилциклопентанов по схеме:



Где: $\text{R}_1\text{R}_2 = (-\text{CH}_2-)_5$ (11,13); $\text{R}_1=\text{R}_2 = (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_2\text{O}$ (12,14)

Схема 4

Синтезированные аминотиосоединения (11-14) были протестированы в качестве анти-микробных присадок к моторному маслу М-10 и эмульсионной смазочно-охлаждающей жидкости «Азерол-5».

Полученные результаты тестирования показывают, что некоторые представители этого класса соединений в количестве 0.25-1.0% проявляют защитные антимикробные свойства (табл.3). Из данных табл.3 видно, что синтезированные соединения проявили большую активность в составе смазочно-охлаждающей жидкостей, чем в составе смазочных масел, что, возможно, связано с более высокой их растворимостью [7, с.50-52, 8, с.120-124].

Таблица 3

Антимикробные свойства некоторых синтезированных
O-, N-, S- производных метилциклопентенов

Соединения	Концентрация	Диаметр зоны угнетения микроорганизмов			
		Масло М-10			
		Смесь бактерий (МПА)	Смесь грибов (СА)	Смесь бактерий (МПА)	Смесь грибов (СА)
11 и 13	1	2.6-2.8	1.6-1.8	1.7-2.1	1.7-1.9
	0,5	3.3-2.5	+ +	1.5-1.9	1.5-1.8
	0,25	1.8-2.1	+ +	1.3-1.3	1.2-1.2
12 и 14	1	2.5-2.6	1.5-1.5	1.6-1.4	1.6-1.8
	0,5	2.3-2.4	1.3-1.9	1.2-1.2	1.4-1.6
	0,25	2.1-2.1	+ +	+ +	1.2-1.2
Пентахлорфенолят натрия	1	1.1-1.3	1.4-1.4		
	0,5	0.8-1.2	0.8-1.2		
М-10 (без присадки)		+ +	+ +		
СОЖ Азерол-5				+ +	+ +

Примечание: +- полное отсутствие зоны угнетения роста микроорганизмов.

Выводы

1. Найдено, что модифицированный γ -Al₂O₃ соединениями циркония позволяют проводить однореакторную дегидратацию циклогексанола в циклогексен и изомеризацию циклогексена в изомеры метилциклопентана в температурном интервале 220-460°C с объемной скоростью подачи исходного циклического спирта 0.5 ч⁻¹.

2. Установлено, что индуцированное окислительное гидроксигалогенирование изомерных метилциклопентенов с участием хлор/бромистоводородной кислоты и пероксида водорода позволяет синтезировать аминокциклопентанолы и их алкилтио содержащие производные, которые представляют интерес в качестве антимикробных присадок в составе смазочно-охлаждающих материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Джемилов У.М. Соединения и комплексы марганца в катализе органических реакций. Журнал Прикладной Химии, 2012, Том 48, №1, с.319-356.
2. Marton A., Parvulesen L., Draghici C., Varga R.A., Gheorghin M.D. Reaction of Meores katne (tert-butylcyanoketene) with 1,3-cyclopentadiene and 1,3-cyclohexadiene. Is periselectivity controlled by the dynamic of trajectories at the bifurcation point? Tetrahedron, 2009, Vol.65, №36, pp. 7504-7509.
3. Sadygov O.A., Alimardanov Kh.M., Ismailova Sh.I. et. al. One-pot synthesis of electrophiles formed in situ in the system H₂O₂+HBr (HCl). Russian Journal of General Chemistry, 2018, Vol.88. №4, pp.650-657.
4. Bergmeier S.C. The Synthesis of Vicinal Amino Alcohols. Tetrahedron, 2000, Vol. 56. №17. p.2561.
5. Пальчиков В.А. Журнал органической химии. 2013, №49, стр. 807 Pal'chikov V.A. Russian Journal of Organic Chemistry. 2013, № 49, с. 787.
6. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Москва, «Новая волна», 2002, 540 с.
7. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливом. Ленинград, «Химия», 1985, 312 с.
8. Садыгов К.И. Смазочно-охлаждающие На следующем этапе синтезированы N-замещенные аминокциклопентанолы путем окислительной гидроксигалогенирования метилциклопентенов в режиме in situ в сопряженной системе олефин+HX(X=Cl, Br)+H₂O₂ реакции. Взаимодействии полученных аминокциклопентанолов с пентан-1-тиолом в присутствии безводного хлорида цинка в петролейном эфире (или сухого толуола) получены аминокциклопентанолы, метилциклопентанолы, метилциклопентанолы жидкости для механической обработки металлов. Баку, «Giso Industry» 2007, 252 с.
9. Садыгов О.А., Алимарданов Х.М., Исмайлова Ш.И., Бабаев Н.Р. Синтез циклододекан и декагидро -1,4-эта-нофталлин гидроксиаминов. ЖОрХ. 2020, Т.56, №6, с.893-899.

10. Бабаев Н.Р., Садыгов О.А., Алимарданов Х.М. Синтез и исследование бактерицидных свойств некоторых тиопроизводных аминотрициклодеканолов в моторных маслах. Башкирский химический журнал, раздел 1.4.12, Нефтехимия, 2023, Т.30, №4, с.88-94.
11. Мехтиев С.Д., Алимарданов Х.М., Дамиров М.М. Окислительное дегидрирование метилциклопентена в присутствии алюмомедного катализатора. ДАН Азерб. ССР, 1981, №6, с.51-55.
12. Мехтиев С.Д., Алимарданов Х.М., Дамиров М.М. Окислительное дегидрирование метил-, этил- и изопропилциклопентенана алюмомедном катализаторе. Сб. трудов ИНХП. Вопросы нефтехимии, Баку, «Элм», 1986, вып. 15, с.19-31.
13. Sadygov O.A., Alimardanov Kh.M., Abbasov M.F. Synthesis of halohydrines of 5-alkylbicyclo[2.2.1]heptane series using the systems inducing electrophilic reagents. Russian Journal of General Chemistry, 2009, V.79. №8, с. 1698-1703.
14. Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Гарибов Н.И. Эпоксидирование и дигидроксилирование C₁₀-C₁₃ непредельных мостиковых углеводородов с участием пероксида водорода и модифицированных фарм гетеромолибденовых соединений. Нефтехимия, 2017. Т.57, №3, с. 304-312.
15. İxtira a2018 0156. Azərbaycan Respublikası Dövlət reyestrində qeydiyyat olunub: 08.05.2021.
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва, «Мир», 1976, 541 с.

ОДНОРЕАКТОРНАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ С ИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНА И СИНТЕЗ АМИНОМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНТИОЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ

Н.А.Пашабейли, О.А.Садыгов

Резюме. В данной работе приведены результаты исследования однореакторной дегидратации и изомеризация циклогексанола над модифицированной цирконийнитратом активной (γ) форме окиси алюминия в изомеры метилциклопентена. Показано, что дегидратация циклогексанола над модифицированной окисью алюминия начинается при температуре 220°C. С повышением температуры до 350°C степень дегидратации циклогексанола достигает максимума (98-100%). Установлено, что при 400-460°C происходит скелетная изомеризация циклогексана с образованием изомеров метилциклопентена. Найдено, что повышение температуры выше 470°C нецелесообразно, так как при этом происходит снижение степени изомеризации, в следствии протекание побочных реакций, как разложения, дегидрогенизации, уплотнения приводящих к образованию насыщенных ароматических углеводородов и кокса. Это отрицательно влияет на активность катализатора. Далее проведен синтез азот-, -кислород и серосодержащих производных изомеров метилтсиклопентена через последовательные стадии превращения тциклоолефинов. Найдено что метилциклопентены в мягких условиях 30-50°C легко вступают в реакцию присоединения с электрофильным интермедиатом NOX в режиме in-situ в сопряженной системе HX ($x=Cl, Br$) + H₂O₂ + циклоолефин и превращаются в гидроксихлор (Br) производный. С замещением атома галогена пиперидином или морфолином получают соответствующие аминспирты.

Взаимодействием аминоспиртов с пентан-1-дионом в растворе петролейного эфира (толуола) в присутствии безводного ZnCl₂ синтезированы N, S-содержащие производные метилтсиклопентенов, проявляющих хорошую активность в качестве антимикробных присадок в составе моторного масла М-10 и эмульсионной смазочно-охлаждающей жидкости «Азерол-5».

Ключевые слова: антимикробные свойства, метилциклопентены, пиперидин, морфолин.

Accepted: 09.12.2024