

ФЕРРОСЕН ВЯ СИМАНТРЕНИН АСЕТОНЛА ФАЗАЛАРАСЫ КАТАЛИЗ МЦЩИТИНДЯ ОКСИАЛКИЛЛЯШДИРИЛМЯСИ РЕАКСИЯЛАРЫНЫН МЦГАИСЯЛИ ТЯЦЛИЛИ

Р.Я.Вялийев

AMEA-нын Кимйа Проблемляри Институту

Ферросен вя симантренин петролей ефири – су фаза ямяляэтириъи мцщитдя вя H₂SO₄-ДЕАНаф каталитик системиндя истифадя етмякля оксиалкилляшдирилмяси реаксияларынын мцгаисяли тяцлили апарылмышдыр. Щяр ики реаксия просесинин бязи кинетик ганунауъунлуглары юйряниляркян мцййян едилмишдир ки, металкомплекс галыынын тябиятиндя асылы олмайараг асетонун субстратлара бирляшмяляринин 70-87% гядяриндя щяр ики реаксия биринъи тяртибли кинетик ганунлара табе олмагла щяйата кечирилр.

Мялум олдуьу кими, яксяр металосенил карбинолларын (LMC₅H₄C(R₁R₂(OH)) синтези мцвафиг литиум вя йа магнизиум LMC₅H₄Li(MgX) тюрямяляри иля мцхтялиф тябиятли кетон вя алдещидлярин гаршылыглы тясир реаксияларына яасланьр [1]. Бу реаксиялар яасында ферросенил вя симантренил карбинол металкомплексляринин дя синтези щяйата кечирилмишдир [2].

Ферросен вя симантренин Азярбайъан Республикасынын кимйа вя нефт-кимйа сяна- йеси мящсуллары яасында алынма цсулларынын ишляниб щазырланмасы диэяр тюрямяляринин дя синтезиня вя даща эениш тядгигиня йени имканлар ачыр [3, 4].

Ферросенил вя симантренил карбинол металкомплексляри яасында бу бирляшмяляр- дя ОЩ-функционал групларынын щесабына йени, даща мцряккяб гурулуш вя хассяли тюрямялярини алмаг мцмкндр. Икинъиси, карбинол типли тюрямялярдя истифадя етмякля Йанаъаг-Енерэетика Комплексляриндя йцк- сяк ефектли вя еколожи тямиз октангалдыръы гатгы композицияларын щазырланмасында эениш истифадя олунур [5].

Истяр ферросенин, истяря дя симан- тренин асетонла оксиалкилляшдирилмясинин щяйата

кечирилмяси цццн фаза ямяляэтириъи петролей ефири-су кими бир-бириндя гарышмайан компонентлярдя, каталлизатор кими 90–94%-ли H₂SO₄-дя, дашыйыгы кими диетиламмониум-нафтенат (ДЕАНаф) дюрдлц аммониум дузундан истифадя едилмишдир.

Ферросенин оксиалкилляшмяси просеси- нин даща оптимал щяраитдя щяйата кечирил- мяси цццн фаза ямяляэтириъилярин петролей ефири (цзви фаза): су (гейри-цзви фаза) нисбятляри мцвафиг олагаг 10:1 эютцрцл- мцщдр. Реаксия 20-50⁰Ъ температур интервалында 2-3 саат мцддятиндя апарыл- мышдыр. Каталлизаторун H₂SO₄ оксиалкилляш- дириъи реэентя нисбяти 2:1, каталлизаторун гейри-цзви фазадан цзви фазайа дашынмасыны тямин етмяк цццн эютцрцлмщш дашыйыгынын (ДЕАНаф) каталлизатора нисбяти ися мцвафиг олагаг 1:1 эютцрцлмщщдр.

Реаксиянын бязи кинетик ганунау- уйъунлугларынын мцййян едилмясийля ялагядар апарылан тядгигатлар нятиъясиндя беля гянаятя эялинмишдир ки, тяклиф олунан реаксия мцщитиндя яас реаксия мящсу- лунун йцксяк чыхымла алынмасы просес заманы алынмыш ферросенил карбокатионунун

C₅H₅FeC₅H₄⁺CR₁R₂ дямир атомунун стабилляшдириъи тясири щесабына реаллашдырылыр.

Диэяр тяряфдял, реаксийанын еля илк анында бирляшмя реаксийасынын йцксяк сцрятля этмяси, мягядли реаксийа мящсулунун мигдарынын катализатда дурмадан артмасы сонрадан она эятириб чыхарыр ки, 2-2.5 саатдан сонра субстратын гатылыбынын системдя дурмадан азалмасы реаксийанын сцрятини азалтмагла онун эедишиня мянфи тясир эюстярир. Одур ки, бу мцддят ярзиндя ферросенин асетонла йалныз 87%-и бирляшмя реаксийасына дахил олур.

Ферросенин асетонла бирляшмя реаксийасы катализатда ферросенин гатылыбынын мцддядтян логарифмик асылылыбы иля тясдиглянмишдир. Гатылыбы $\Gamma = 1,86 \cdot 10^{-3}$ мол/л

ферросен $\Gamma = 3,2 \cdot 10^{-3}$ мол/л асетола 2.5 саат мцддядтиндя бирляшмякля $\Gamma = 1,28 \cdot 10^{-3}$ мол/л гатылыгы ферросенилдиметилкарбинол алыныр. Она эюря дя ферросенин асетола бирляшмя реаксийасы (1) тянлийиня уйьун эял мякля бир тяртибли

$$\ln C = kt + \ln C_0 \quad (1)$$

реаксийа ганунауйьунлуглары иля щяйата кечирилик вя 87% чыхымла ферросенил карбинол бирляшмяси алыныр. Реаксийанын (1) тянлийиня уйьун этмякля 21 ккал/мол активляшмя енержисиня малик олдуу мцяййян едилмишдир.

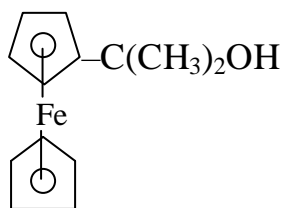
Ферросенин асетола бирляшмя реаксийасынын щяраитиндя истифадя етмякля симантренин дя асетола бирляшмя реаксийасы иля симантренилдиметилкарбинол бирляшмясинин алынмасына щящд эюстярилмишдир. Тядгиг олунан бу реаксийанын щярщини вермяздян яввял гейд етмяк лязымдыр ки, ферросенля симантренин истяр гурулуш, истярся дя хасся бахымындан бязи охшар щящятляри олса да, реаксийа эирмя габилыйтялярия эюря вя с. щящятлярийля бир-бириндял фярглянирляр.

Бея ки, щяр ики метал (Fe вя Mn) тсиклопентадиенил цзви лигандла π -рабитя иля, манган ися ялавя олага цч карбонил (ЪО) групплары иля донор-аксептор рабитяси иля гарышыг лигандлы металкомплекс ямяля эятирян бирляшмялярдир. Бу металкомплексляри

ясас фяргляндириял щящятлярдян бири вя башлыгасы симантренья Mn атому иля бирляшмиш терминал ЪО группларынын мцхтялиф тясирлярдян асанлыгла декарбонилляшмяйя мяруз галмасыдыр. Одур ки, симантренин йени тюрмяляринин синтези заманы онун бу хассясини нязря алмаг чох ваьибдир. Ферросенин асетонла H_2SO_4 катализатору

иштиракы иля ики фазалы реакция мщитиндя бирляшмя реакциясы, асетонун симантрены бирляшмяси заманы демяк олар ки, бир неча дягигя ярзиндя симантренин чох щиссясинин декарбонилляшмяси иля онун там парчалан- масына эятриб чыхарыр. Бу чатышмамазлыбын арадан галдырылмасы мягсядийля илк юнъя фаза ямяляэятириъи компонентлярин нисбятляринин – катализаторун асетона олан нисбятинин, катализаторун дашыйгыъа олан нисбятинин вя реакция температурунун дяйишдирилмяси щяйата кечирилдикдя сонра асетонун симантрены йцксяк селективликля бирляш- дирилмяси мцмкцн олмушдур.

Одур ки, асетонун симантрены бирляшдирилмяси реакциясы цццн ян оптимал щяраитин ашаъыдакы кими эютцрлмяси йцксяк чыхымла мягсядли мящсул – симантренил-



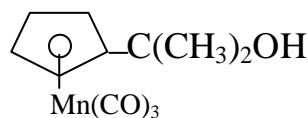
I

Ферросенилдиметилкарбинол (I) вя симантренилдиметилкарбинол (II) алынма реакциясынын Аррениус тьянлийиня

диметилкарбинолун алынмасыны тямин едир.

Симантренин асетона олан кцтля нисбяти 1:1.2, фаза ямяляэятириъи компонентлярин щяъми нисбятляри – цзви фаза: гейри-цзви фаза нисбяти (6:1); H₂SO₄-ун асетона олан кцтля нисбяти 1:0.5; H₂SO₄-ун дашыйгыъа (ДЕАНаф) олан кцтля нисбяти 1:0.5; реакция температурунун ися 10 ÷ 40⁰Ъ интервалында эютцрцлмяси даща мягсядя уйьундур.

Беяликля, ферросен вя симантренин петролей ефири-су фаза ямяляэятириъи мщитдян вя H₂SO₄-ДЕАНаф каталитик системиндя истифадя етмякля асетонла оксиалкилляшмя реакциялары тядгиг едилмиш вя онларын мцгаисяли тьящили апарылмышдыр. Щяр ики просесин бязи кинетик ганунауйьунлуглары юйряниларкян мцяййян едилмишдир ки, реакция бир тяртибли олмагла мягсядли мящсулун чыхымы 70-87% тьящил едир.



II

$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = 1.13 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{14.55}{RT}}$ уйьун оларак активляшмя енержисинин температурдан асылылыбы юйрянилмишдир.

ЯДЯБИЙАТ

1. Темиров С.А., Савичко А.В., Твердохлебов В.П., Целинский И.В. //Журн. орг.химии. 1988. Т. 24. № 11. С.226.
2. Колобова Н.Е., Велиева З.П., Анисимов Н.П. Сулейманов Г.З.// Изв.АН СССР. Сер.хим. 1979. № 4. С. 910.

3. Сидейманов Э.З., Литвишков Йу.Н., Гядирова Е.М., Ясъяров Г.Р. //Кимйа Проблемляри. 2005. № 2. С. 117.
4. Сидейманов Э.З., Литвишков Йу.Н., Гядирова Е.М., Ясъяров Г.Р. // Азърб.ким.журналы. 2006. № 1. С.37.
5. Сулейманов Г.З., Литвишков Ю.Н., Кадырова Э.М., Рустамов М.И. //Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 12. С.73.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИИ ОКСИАЛКИЛИРОВАНИЯ
ФЕРРОЦЕНА И ЦИМАНТРЕНА С АЦЕТОНОМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗОВОГО
КАТАЛИЗА**

Р.А.Велиев

Проведен сравнительный анализ получения ферроцинил (цимантренил) диметилкарбинольных металлокомплексов в условиях фазообразующего межфазового катализа (петролейный эфир–вода) с использованием H₂SO₄-DEANaf каталитических систем, реакцией оксиалкилирования ферроцена и цимантрена с ацетоном. Установлено, что для обоих процессов, независимо от металло-комплексного остатка, реакция присоединения с выходом целевого продукта в пределах 70-87% подчиняется кинетическим закономерностям реакции первого порядка.

**COMPARATIVE ANALYSIS OF OXYALKYLATION REACTION OF FERROCENE
AND SYMANTRENE WITH ACETONE AT INTER-PHASE CATALYSIS MEDIA**

R.A.Veliev

Comparative analysis of oxyalkylation reaction of ferrocene and symantrene has been carried out to obtain ferrocenyl (symantrenil) of demethylcarbinol metal-complexes in terms of phase-forming inter-phase catalysis (petroley rther-water) using H₂SO₄-DEANaf of catalytic systems, reaction of oxyalkylation of ferrocene and symantrene with acetone. It has been established that for the both processes, regardless of metal-complex residual, the reaction of addition with output of base product within 70-78% is subordinated to kinetic regularities of the reaction of first order.