

UOT 547.1.13'

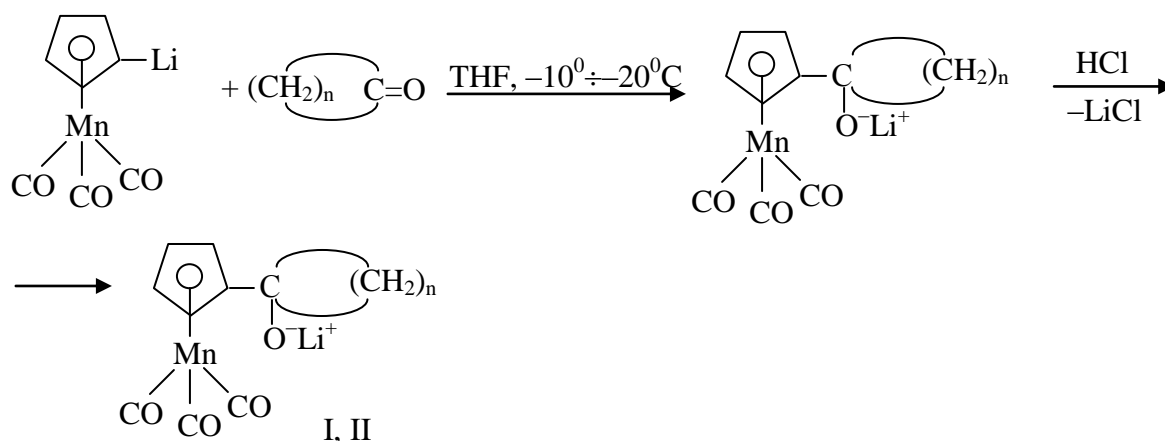
YENİ SİMANTRENİLTSIKLOPENTİL- VƏ TSİKLOHEKSİL KARBİNOL METALKOMPLEKSLƏRİNİN SİNTEZİ, QURULUŞ VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

E.V.İmanov

AMEA-nın M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu
e-mail:elmarimanov@yahoo.com*Məqalədə, simantrenin tsiklopentadienilmanqantrikarbonilin tsikloheksil və tsiklopentil karbinol törəmələrinin sintez metodları və quruluş xüsusiyyətləri barədə məlumat verilir.**Açar sözlər: simantreniltsiklopentilkarbinol və simantreniltsikloheksilkarbinol kompleksləri*

Keçid metallarının metalosen əsaslı karbinol tip birləşmələrinin sintezi və tədqiqi istiqamətində aparılan tədqiqatların davamı kimi [1, 2] bu məqalədə simantrenil – qarışıq liqandlı metalkompleksinin bəzi tsiklik ketonlar əsasında yeni karbinol törəmələrinin sintezi və alınmış birləşmələrin müasir fiziki-kimyəvi metodların köməyi ilə quruluş xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir.

Tədqiqat nəticəsində alınan eksperimental faktlar onu göstərir ki, ferrosəndən fərqli olaraq [3] simantrenillitium-(OC)₃MnC₅H₄Li, istər tsiklopentanon, istərsə də tsikloheksanonla çox çətinliklə (I) birləşmə reaksiyalarına daxil olaraq simantrenə görə 8–10% çıxımla müvafiq simantreniltsiklopentilkarbinol (I) və simantreniltsikloheksilkarbinol (II) komplekslərini əmələ gətirir.



Harada: n=4 (I); n=5 (II).

Maraqlıdır ki, ferrosəndən fərqli olaraq (1) reaksiya mühitində simantren ferrosənə nisbətən yüksək turşuluq ədədinə malik olduğu üçün (pK=15-16 [3]), molekulun dekarbonilləşməsi nəticəsində parçalanması baş verir ki, bu da sonda I və II birləşmələrin çıxımına mənfi təsir göstərir.

Digər tərəfdən, (1) reaksiyalarının, preparativlik nöqtəyi-nəzərinə onların gələcəkdə o qədər də perspektivli olmadığını nəzərə alaraq [simantrenillitium [(OC)₃MnC₅H₃Li] aralıq kompleks birləşməsinin [5] şəraitinə uyğun alınması və onun otaq temperaturunda bir neçə sutka saxlanması belə, qeyri-mümkün olduğundan] I

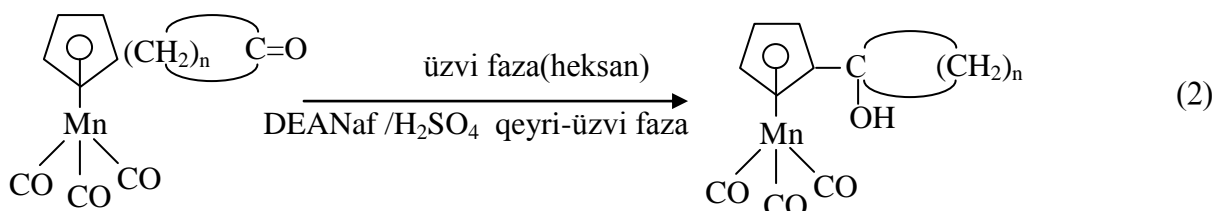
və II birləşmələrin sintezi üçün daha səmərəli üsulların işlənilib hazırlanmasını zəruri etmişdir.

Odur ki, (1) stexiometrik reaksiyaların katalitik reaksiyalar şəraiti ilə əvəzlənərək I və II metalkarbinol komplekslərinin alınmasına cəhd göstərilmişdir.

Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, I və II simantrenilkarbinol metalkomplekslərinin sintezi üçün biri-birində qarışmayan (üzvi və qeyri-üzvi faza) fazalararası kataliz şəraitində simantren və substrat kimi götürülən tsiklik ketonların H₂SO₄ katalizatoru və onun bir fazadan digər fazaya daşınması üçün dietilammoniumnaftenat (DEANaf) kimi katalizator daşıyıcısından istifadə etməklə həyata keçirilə bilər.

Tədqiq olunan reaksiyalara təsir edən əsas faktorlar öyrənilərkən müəyyən edilmişdir ki, simantrenin götürülən hər iki tsiklik ketonlarla reaksiyalarının daha optimal şəraitdə həyata keçirilməsi üçün faza əmələgətiricilərinin, onların nisbətlərinin və katalizatorun daşıyıcıya olan nisbətinin düzgün seçilməsinin əhəmiyyəti vardır. Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq tədqiq olunan reaksiyalar üçün yaradılmış üzvi faza heksan, qeyri-üzvi faza su götürülməklə onların

həcm nisbətlərinin müvafiq olaraq 20:1; katalizator və tsiklik ketonun çəki nisbətinin müvafiq olaraq 1:1; daşıyıcı DEANaf və katalizatorun (H_2SO_4) çəki nisbətinin isə 1:1 götürülməsi (2) reaksiyasının daha mülayim $-10 \div -20^\circ C$ temperatur şəraitində simantrenin C–H turşusu kimi hər iki tsiklik ketonların C=O qruplarına birləşməsinə həyata keçirmək mümkün olmuşdur.



(2) fazalararası kataliz şəraiti nəticəsində bir mərhələli sintez şəraiti yaradılmaqla 88–92% çıxımla heç bir aralıq reaksiya məhsulu alınmadan I və II birləşmələri əldə etmək mümkün olmuşdur.

Alınmış hər iki simantrenilkarbinol metalkompleksləri simantrenə və müvafiq ferrosenilkarbinollara nisbətən yağvari, tünd palıdı rəngə çalan, zəif landış iyli birləşmələrdir. I $-d^{20}=1,267$ q/sm³; II $-d^{20}=1,283$ q/sm³ xüsusi çəkiyə malikdir. Onların hər ikisinin 1050C-dən yuxarı temperaturda qızdırılması ağ tüstünün çıxması ilə müşahidə olunur və sonda onlar qonur rəngli çox pis iyli qətranlara çevrilirlər.

Alınmış metalkomplekslər suda praktiki olaraq həll olurlar. Elə bu səbəbdən də onların uzun müddət saxlanması su altında məqsədə uyğun sayılır. Üzvi həlledicilərdə və benzində çox yaxşı həll olmalarına baxmayaraq onların bir neçə dəqiqə işıq altında saxlanması kompleksin dekarbonilləşərək parçalanmasına gətirib çıxarır. Odur ki, istər I, istərsə də II maddələrdən istifadə edən zaman əməliyyatların qaranlıq şəraitdə aparılması məsləhətdir.

I və II maddələrin quruluşlarının tərkib və xassələrinin öyrənilməsinə gəlinə ilk öncə onu qeyd etmək lazımdır ki, hər iki üzvi karbinol radikalının tsiklopentadienil (TPD) həlqəsinə yeridilməsi NMR1H-spektrində müvafiq ferrosen törəmələrində olduğu kimi simantrenilkarbinollardakı α və β protonlarının TPD simantrendəki TPD $\delta_{C_5H_5}=5.14$ m.h. protonlarına nisbətən üzvi radikalın təbiətindən asılı olmayaraq spektrin daha güclü hissəsində $\delta_{C_5H_4(\alpha,\beta)}=4.68$ və 4.92 m.h. (I), $\delta_{C_5H_4(\alpha,\beta)}=4.62$ və 4.89 m.h. (II) sinqlet şəkilli iki sürüşmə siqnalı verir.

I və II maddələrin İQ spektral metodla tədqiqinə gəlinə, məlum olmuşdur ki, onların CCl_4 məhlullarının İQ spektrləri ν_{CO} 1800–2100 sm⁻¹ tezliklərində Mn atomuna birləşmiş terminal CO qruplarının valent tezliklərinə uyğun udulma zolaqları, ν_{OH} 3390–3345 sm⁻¹ isə -OH qrupunun valent udulma tezlikləri yerləşir ki, I maddə üçün bu udulma zolağı ν_{OH} 3395 və 3412 sm⁻¹ iki zolaqla, II maddə üçün isə ν_{OH} 3398 sm⁻¹ geniş oturacaqlı bir zolaqla, ν_{OH} 3415–3345 sm⁻¹ intervalında isə bir neçə qrup udulma zolaqlarından ibarət olmuşdur. Bu da birləşmədə müxtəlif təbiətli bir neçə tip -OH qrupunun olmasını sübut edir.

Bununla da bir-birində qarışmayan fazalararası kataliz mühitindən istifadə etməklə, simantrenin tsikloheksanon və tsiklopentanon kimi tsiklik ketonlarla qarşılıqlı təsir reaksiyalarından simantreniltsikloheksilkarbinol və simantreniltsiklopentilkarbinol metalkompleksləri sintez edilərək tədqiq edilmişlər.

Hər iki simantrenilkarbinol kompleksləri üçün aparılmış quruluş tədqiqatları karbinol tərkibli üzvi radikalın zəif də olsa donorluq xassələrinə malik olmaları müəyyən edilmiş, ferrosenə görə isə -OH qruplarının Mn mərkəzi atomu ilə daha güclü koordinasiya rabitə ilə əlaqədə olması müəyyənləşdirilmişdir. Bunun səbəbini ferrosendən fərqli olaraq simantrenin qarışıq liqandlar əsasında formalaşaraq Mn atomuna birləşmiş CO qruplarının C_5H_5 liqandına nisbətən daha güclü akseptor xassəyə malik olması ilə izah etmək olar.

Beləliklə ilk dəfə sintez edilmiş və quruluşları ilə əlaqədar kifayət qədər məlumat alınmış hər iki birləşmənin reaksiyaya girmə qabiliyyətləri ilə də tədqiqat aparılmış-

dır. Məlum olmuşdur ki, istər I, istərsə də II karbinol metalkompleksləri bəzi əsaslarla reaksiyaya daxil olaraq karbinoliatlar, alifatik spirtlərlə reaksiyaya daxil olub müvafiq efirlər əmələ gətirirlər. Maraqlıdır ki, onların optiki

aktiv və xiral mərkəzli tsikloheksilaminmetil-izopropilkarbinolla heç bir reaksiyası müşahidə olunmamışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Патент России. №2061736. 1996.
2. Сулейманов Г.З., Мамедов Е.Ш., Рустамов М.И. и др. //Изв. ВУЗов РФ. Химия и химическая технология. 2007. т.50. №5. С. 82.
3. Иманов Е.В. // Химические проблемы. 2004. №2. С. 97.
4. Гинзбург А.Г. Химия π-циклопентадиенильных комплексов марганца. Итоги науки и техники. М.: ВНИИТИ. 1990. 160 с.
5. Колобова Н.Е., Валуева З.П., Анисимов Н.П., Сулейманов Г.З. //Изв. АН СССР. сер. хим.1979. №4. С. 910.

СИНТЕЗ НОВЫХ ЦИМАНТРЕНИЛЦИКЛОГЕКСИЛЬНЫХ И ЦИКЛОПЕНТИЛКАРБИНОЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ

Э.В.Иманов

В статье приводятся данные по разработке методов синтеза циклопентил- и циклогексил-карбинольных производных циклопентадиенилмарганецтрикарбонила цимантрена, а также характерные особенности структуры и свойств полученных соединений.

THE SYNTHESIS OF NEW CYMANTRENYLCYCLOHEXYL AND CYCLOPENTYLCARBYNOL METALCOMPLEXES, STUDY INTO THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES

E.V.Imanov

The article refers to some data on the elaboration of cyclopentyl and cyclohexylcarbynol derivatives synthesis methods of cymantrene cyclopentadienylmanganesetricarbonyl and typical properties of obtained compounds.