



efirlərindən D. Kramın xromatoqrafik kolonkasında rasemik qarışığı enantiomerlərə ayırmaq üçün adsorbent kimi istifadə olunmasına əsaslanmışdır. Kraun efirin makrotsiklik həlqəsinə metil qrupu daxil etməklə onun iki enantiomer kraun efirlərdən ibarət olması təmin edilmişdir [16]. Bu məqsədlə etilen oksidə propilen qazı buraxmaqla və xloroformda həll edilmiş bromu əlavə etməklə 1,5-dibrom-2-metil-3-oksapentan alınır. Bu efirlə mononatrium pirokatexinatı reaksiyaya daxil etməklə 1,5-di(2-hidroksi-1-fenoksi)-2-metil-3-oksapentan alınır [17]. Oliqofiri kraun-efirə çevirmək üçün qələvi ilə neytrallaşdırdıqdan sonra 1,3 – dixlorpropanol-2 ilə reaksiyaya daxil edilir. Alınan kraun-efir 6-metil-15-hidroksi-2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13-pentaoksatsikloheksadekan iki rasemik izomerin qarışığıdır. Rasemik qarışığı antipodlarına ayırmaq məqsədi ilə kraun-efirin ammonium duzları ilə kompleks əmələ gətirməsi xassəsindən istifadə edərək, esterləşmə reaksiyası vasitəsilə L(S)-alaninə\* tikilir. Ammonium alaninin sulu məhlulu qabaqcadan HCl ilə doydurularaq xlorid duzuna çevrilir. Alınmış lariat-efirdə yan zəncirdə ammonium qrupu olduğu üçün o, makrotsiklik həlqə ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, "sahib-qonaq" prinsipi üzrə molekul daxili kompleks əmələ gətirir [18]. Hidrogen rabitəsinin yaranmasında S-xiral makrotsiklik birləşmənin oksigenləri kraun-efirdə S-alanin fraqmentində olan ammonium kationunun xiral quruluşuna uyğundur. Elə bu səbəbdən o, kraun həlqəsinə hidrogen rabitəsi ilə bağlanaraq kompleks əmələ gətirir. S,S- izomerdən fərqli olaraq, R,S- izomer molekul daxili kompleks əmələ gətirmir. Bunun əsl səbəbi S-alanin fraqmentinin xiral quruluşunun, R- xiral kraun efirinin makrotsiklik həlqəsi tərəfindən tanınmamasıdır. S-alaninin xiral quruluşu xiral R-makrotsiklik efirin quruluşundan fərqləndiyi üçün o, molekul daxili kompleks əmələ gətirmir. Beləliklə, S,S- izomer özü-özünü neytrallaşdırdığı üçün xiral adsorbenti olan xromatoqrafik kolonkadan keçdikdə xemosorbsiya olunmur və kolonkadan sürətlə çıxır. R,S- izomer

molekul daxili kompleks əmələ gətirməməsi səbəbi ilə xromatoqrafiya prosesi müddətində demək olar ki, kolonkada qalır, sərbəst olan aktiv hidrogenlər kolonkadan keçərkən adsorbent tərəfindən tutulur. Xromatoqrafik proses nəticəsində ərimə temperaturu 107° C olan S,S- izomer kolonkadan çıxır, R,S- izomer isə, kolonkada yığılaraq qalır.

R,S-izomeri xromatoqrafik kolonkadan çıxarmaq üçün kolonkadan elyuent (2% - li HCl məhlulu) keçirilir. R,S- izomer həll olaraq xlorid turşusu məhluluna keçir. İzomerinin xlorid turşusunda məhlulu su vakuumu nasosunun köməyi ilə buxarlandırılır. Bu zaman həm hidrogen xlorid, həm də su kənar edilir. Qalıq R,S- izomeridir ki, onun ərimə temperaturu 145° C-dir.

Alınmış fərdi R,S- və S,S- diastereomerlərini müvafiq xiral makrotsiklik enantiomerlərə çevirmək üçün əsasi mühitdə hidroliz olunur. Alınan S-enantiomerin ərimə temperaturu 68° C, fırlanma bucağı isə,  $[\alpha]^{20}_D = -67,6$ , R-enantiomerin də ərimə temperaturu 68° C – dir, fırlanma bucağı isə,  $[\alpha]^{20}_D = +37$ .

Qeyd olunan xromatoqrafik ayırma prosesində adsorbent olaraq immobilizə olunmuş kraun efirdən istifadə olunmuşdur. Ümumiyyətlə, bu tip birləşmələr optiki izomerlərlərin ayrılmasında uğurlu adsorbent hesab olunur. Belə adsorbentləri almaq üçün, optiki aktiv kraun-efir molekuluna asan polimerləşə bilən monomer molekul tikilir [24]. Bu məqsədlə hidrosil əvəzli kraun efirə dioksanda epixlorhidrinlə təsir edilir. Alınan 6-qlisidiloksi-2,3,9,10-dibenzo-1,4,8,11,14-pentaoksa-tsikloheksadekanın efirdə məhlulu üzərinə təzə hazırlanmış BF<sub>3</sub> əlavə olunaraq, o müvafiq oliqomerə çevrilir. Adsorbenti hazırlamaq üçün oliqomer kraun efir, silikagel və dimetilformamid kolbada qarışdırmaqla qaynadılır. Dimetilformamid vakuumu altında kənar edilir. Alınan adsorbent soyudulur və diametri 10 mm olan xromatoqrafik kolonkaya doldurulur. Qeyd olunan immobilizə olunmuş kraun efirin alınması metodikasını ADNA-nın nəzdindəki

sensorlar və kimyəvi reagentlər laboratoriyasında işlənmişdir.

Qeyd olunan immobilizə olunmuş kraun-efirdən xromatoqrafik kolonkada adsorbent kimi istifadə etməklə, tərəfimizdən 2-butanolun optiki izomerləri qarışığının antipodlara ayrılması sahəsində orijinal üsul işlənib hazırlanmışdır [19]. Təklif olunan bu metod 2-butanolun optiki izomerlərinin qarışığının L-alaninlə müvafiq diastereomer mürəkkəb efirlərin alınmasına əsaslanır. Alınmış L,l – və L,d– diastereomerlərin rasemik qarışığı adsorbent olaraq immobilizə olunmuş kraun efir doldurulmuş xromatoqrafik kolonkadan keçirilir. Elyuent kimi metilen xloriddən istifadə olunur. Bu zaman izomerlər immobilizə olunmuş kraun efirlə “qonaq–sahib” prinsipi üzrə dipol–dipol qarşılıqlı təsir nəticəsində kompleks əmələ gətirirlər [18]. Alınan komplekslərin davamlılıqları müxtəlif olduğundan diastereomerlər immobilizə olunmuş kraun-efirin boşluqlarında müxtəlif qüvvə ilə tutulub saxlanılır. Buna görə də, xromatoqrafik kolonkadan müxtəlif vaxtlarda çıxırlar. Kolonkadan birinci olaraq, L,l – diastereomer, daha sonra L,d–diastereomer çıxır. L,l-diastereomer və L,d–diastereomer xlorid turşusu mühitində hidrolizə uğrayaraq müvafiq l- 2-butanol ( $[\alpha]_{\text{maks}} = -73^\circ$ ) və d-2- butanola ( $[\alpha]_{\text{maks}} = +59^\circ$ ) çevrilirlər.

İmmobilizə olunmuş kraun efirdən istifadə etməklə propilen oksidinin də enantiomerlərə ayrılmasına nail olunmuşdur. Məlumdur ki, propilen oksidinin əsasında kimyəvi davamlılıqları ilə fərqlənən stereotənzimlənmiş xüsusi polimerlər alınır. Eyni zamanda propilen oksidinin optiki izomerləri biosensorların yaradılmasında böyük perspektivə malik olan optiki aktiv makrotsiklik birləşmələrin sintezində başlanğıc monomerlər kimi istifadə olunurlar. Bu baxımdan propilen oksidinin antipodlara ayrılması aktual elmi problem olaraq qalmaqdadır [20].

Problemin aktuallığını nəzərə alaraq tərəfimizdən propilen oksidinin rasemik qarışığının S(L)-alaninlə çevrilmələrinin

yeni sxemi işlənib hazırlanmışdır [21]. Diastereomerlərin qarışığı propilen oksidinin L-alaninlə dioksanda məhlulunda reaksiyası nəticəsində alınır. Baş verən çevrilmə oksiran həlqəsinin əvəz olunmayan tərəfindən Krausski qaydasına əsasən spesifik açılmasına əsaslanır. Oksiran həlqəsinin bu cür selektiv açılması nəticəsində R,S- və S,S-diastereomerlər qarışığı əmələ gəlir. Bu diastereomerləri ayırmaq üçün kolonkaya xromatoqrafik üsuldən istifadə olunur. Adsorbent kimi 6-qlisidiloksi-dibenzo-16-kraun-5-in tetrameri götürülür. Tetramer pemzanın səthində oturdularaq xromatoqrafik kolonkaya doldurulur. Dixlormetan bu proses üçün optimal elyuent sayılır. Xromatoqrafik kolonkadan ilk olaraq S,S-diastereomer, sonra R,S-diastereomer çıxır. Birinci fraksiyadan  $161-162^\circ\text{C}$  – də, ikinci fraksiyadan  $170-171^\circ\text{C}$  – də əriyən kristallar ayrılır. Alınan fərdi R,S- və S,S-diastereomerlərdən uyğun enantiomerləri almaq üçün diastereomerlər kalium hidroksidin dimetilsulfoksiddə məhlulunda hidroliz olunur. Qaynar məhluldan qaz halında çıxan propilen oksidi soyudularaq maye halına gətirilir. Birinci fraksiyadan (R,S diastereomer) alınmış propilen oksidinin S-enantiomeridir, onun firlanma bucağı  $20^\circ\text{C}$  – temperaturda 7 % - li dioksan məhlulunda  $-8,3^\circ$  - dir. R,S-diastereomerin çevrilmə reaksiyasından propilen oksidinin R–enantiomeri alınır ki, onun da firlanma bucağı  $20^\circ\text{C}$  temperaturda 7 %-li dioksan məhlulunda  $+5,6^\circ$  - dir.

Enantiomerlər çütünün xromatoqrafik ayrılması istiqamətində aparılan tədqiqat işində ilk dəfə olaraq xromatoqrafik kolonkada adsorbent olaraq tərəfimizdən sintez olunan xiral kraun efir tətbiq olunub. Belə ki, efedrin, fenamin kimi mühüm dərman preparatlarının alınmasında əvəzedilməz xammal olan fizioloji aktiv aminlərin daha səmərəli üsulla optiki izomerlərə ayrılması böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Tərəfimizdən qeyd olunan adsorbenti tətbiq etməklə kolonkaya xromatoqrafiya üsulu ilə fenaminin optiki izomerlərə ayrılması həyata keçirilmişdir [22]. Bu məqsədlə fenaminin optiki antipodlar qarışığına optiki aktiv S-

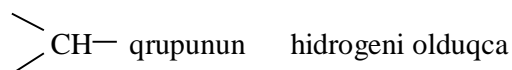
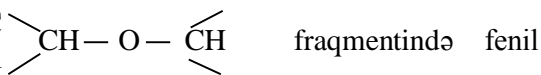
alaninlə təsir edilir. S-alanin əvvəlcə xlorid turşusu ilə işlənərək xlorid duzuna çevrilir. Alınan diastereomerlər rasematını üzvi həlledicilərdə pis həll olduğundan kristallaşdırma yolu ilə fərdi izomerlərə ayırmaq mümkün deyil. Sulu məhlullarda hidroliz olunduqlarından ayrılma mümkün olmur. Bütün bunları nəzərə alaraq, bu tip diastereomer qarışıqlarını ayrı-ayrı izomerlərə çevirmək üçün tərəfimizdən kolonkəli xromatoqrafiya üsulu təklif edilmişdir. Bu məqsədlə adsorbent olaraq MCK markalı silikagelin səthində oturdulmuş optiki aktiv kraun efirin S-enantiomeri götürülmüşdür. Diastereomerlər rasematının su-spirit (3:1) məhlulu xromatoqrafik kolonkədə olan adsorbent təbəqəsi üzərindən keçirilir. Diastereomerləri (R,S- və S,S-) kolonkədən sıxışdırıb çıxarmaq üçün elyüent kimi su və spirit qarışığından (1:10) istifadə olunur. Kolonkədən birinci R,S-diastereomer çıxır. Bu izomer parçalanmır və ərimir. Yüksək temperaturda bu izomer sublimə edir. Kolonkədən S,S-diastereomer ikinci olaraq çıxır. Diastereomerlərin R,S- və S,S- qarışığı 210° C temperaturda əriyir. Xromatoqrafiya prosesində təmiz ayrılmış R,S-diastereomerin ərimə temperaturu 236° C –dir. Diastereomer S,S- isə 251° C-də əriyir. Alınmış fərdi diastereomerlər əsasi mühitdə hidroliz edilir. R,S-diastereomerin hidrolizindən qaynama temperaturu 201-202° C olan 1-fenil-2-aminopropanın R-enantiomeri, S,S- diastereomerin hidrolizindən isə qaynama temperaturu 200-202° C olan 1-fenil-2-aminopropanın S-enantiomeri ( $[\alpha]_{\text{mak}} = -22^\circ$  -dir) alınır.

Məlumdur ki, hidroksiləvəzli kraun birləşmələri digər molekulun hidroksil qrupu ilə hidrogen rabitəsi verdiyi üçün, aid olduqları makrotsiklik həlqəni genişləndirirlər. Bunun nəticəsində sol tərəfdə olan həlqə sağ tərəfdə olan makrotsiklik həlqədən geniş olduğu nəzərə çarpır. Genişlənmə bu krauna imkan verir ki, o, kalium ionlarını yüksək seçiciliklə ekstraksiya etsin [23]. Həlqənin hidrogen rabitəsi əmələ gətirməsi natrium ionlarının ekstraksiyası üçün maneçilik törədir, çünki kraun-efirin

boşluğunun ölçüləri natrium ionunun radiusundan böyük olur. Bununla bağlı olaraq, makrotsiklik həlqə boşluğunun ölçüsünün tənzimlənməsini mümkün edən və kolonkəli xromatoqrafiyada yüksək selektivliyə və seçiciliyə malik kraun-efirlərin sintezi problemi ortaya qoyuldu. Bu baxımdan makrotsiklik həlqəyə onun yaranan konformasiyalarına sabitləşdirici təsir göstərən qrupların daxil edilməsi böyük analitik problem doğurdu.

Konformasiyaların fırlanaraq bir-birinə keçməsinin qarşısını almaq üçün makrotsiklik həlqəyə həcmcə böyük əvəzedicinin - fluorenil qrupunun daxil edilməsi zərurəti meydana çıxır. Bu məqsədlə hidroksiləvəzli kraun-efirlərdən müvafiq fluorenəvəzli kraun-efirlər alınmışdır [31-24]. Belə ki, hidroksiləvəzli kraun efirlərə (6-hidroksi-dibenzo-16-kraun-5 və 6-hidroksi-dibenzo-19-kraun-6 ) natrium etilatla təsir edilir [24]. Alınmış alkoqolyatlara toluol məhlulunda qaynatmaqla və qarışdırmaqla porsiyalarla 9-brom-fluorenin toluolda məhlulu əlavə edilir. Reaksiya nəticəsində fluoren əvəzli kraun birləşmələr (6-fluorenoksi-2,3,9,10-dibenzo-1,4,8,11,14,17-heksatsiklononadekan və 6-fluorenoksi-2,3,9,10-dibenzo-1,4,8,11,14,17-heksatsiklononadekan) alınır. Xromatoqrafik kolonkədə fluorenoksi-kraun efirdən adsorbent kimi istifadə etməklə propilen oksidini enantiomerlərə ayırmaq olur.

Fluorenoksi kraun-efirdə olan



fəaldır. Bu hidrogen oksiran həlqəsi ilə güclü hidrogen rabitəsi əmələ gətirərək oksigeni oksonium kationuna çevirir. Oksonium müsbət yükə malik olduğu üçün, o, kraun-efir həlqəsi ilə molekul-daxili “qonaq-sahib” tipli supramolekulyar klatrat əmələ gətirəcəkdir. Propilen oksidinin R- və S- izomerləri kraun-efir həlqəsi və fluorenin aktiv hidrogeni ilə müxtəlif qüvvələrlə tutulduğu üçün

onlar xromatoqrafik kolonkadan müxtəlif vaxtlarda çıxacaqlar. Beləliklə, propilen oksidinin enantiomerləri tərəfimizdən təklif olunan yolla asanlıqla ayrılır.

Geniş tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, doymamış kraun-efirlərin konfigurasiyası xarici fiziki təsirlərin altında tənzimlənmə bilər [25]. Bu xassədən istifadə edərək tərəfimizdən ion-selektiv elektrodların hazırlanmasında istifadə olunan konfigurasiyası tənzim oluna bilən kraun efirlər sintez olunmuşdur. Belə ki, salisil aldehidini etilendiaminlə kondensləşdirməkdə yüksək çıxımla salen alınmış, sonra da bu birləşmə natriumborhidridlə reduksiya olunaraq tetrahidrosalenə çevrilmişdir [26]. Bu maddə trans-1,4-dibrombuten-2 ilə qapadıldıqda makrotsiklik həlqəsinə trans konfigurasiyaya malik doymamış diazakraun birləşmə (2,3,10,11 – dibenzo – 1,12 – dioksa – 5,8 – diaza – tsiklonodekan -14) əmələ gəlir. Alınan maddənin ən maraqlı xassələrindən biri də onu ultra-bənövşəyi şüalarla

işlədikdə sis-isomer formaya keçməsidir. Alınan birləşmədə olan  $CH = N$  iqiqat rabitələrini doymuş hala gətirmək üçün diaza kraun efir tərəfimizdən natrium tetraboratla işlənməmişdir [27]. Alınan makrotsiklik birləşməsinin quruluşunu təsdiq etmək üçün onu saləndən qarşılıqlı sintez yolu ilə də almışıq. Saləndən alınan kraun-efirin ərimə temperaturu və İQ-spektri kraun-efirinin  $NaBH_4$  -lə doymuş hala gətirilmiş birləşmənin qeyd olunan fiziki konstantları ilə eynidir. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulla alınan kristal nümunələrini qarışdırıb əritdikdə depresiya müşahidə olunmur. Alınan kraun-efir Co (II), Ni (II), Fe (II) və Ag ionlarını ekstraksiya edir. Doymamış kraun-birləşmələri katalitik hidrogenləşmə yolu ilə doymuş kraun-efirlərə keçdikdə Ag ionunu ekstraksiya etmirlər.

Alınmış kraun birləşmələrdən kimyəvi-sensörə və reagentlər laboratoriyasında ion-selektiv elektrod hazırlanmasında istifadə olunmuşdur.

## EKSPERİMENTAL HİSSƏ

**2,3,11,12-dibenzo-6-metil-15-hidroksi-1,4,7,10,13-pentaoksatsiklo-heksadekanın sintezi:** 30.4 q (0.1 mol) 1,5-di(2-hidroksifenoksi)-2-metil-3-oksapentan susuz etil spirtində həll edilir, məhlul 6.8 q (0.1 mol) natrium etilatla neytrallaşdırılır. Alınmış məhlula qarışdırılaraq qaynama temperaturunda porsiyalarla 13 q (0.1 mol) 1,3-dixlorpropanol-2 əlavə olunur. Reaksiya başa çatdıqdan sonra etil spirti qovularaq ayrılır, qalıq qaynar *n*-oktanla çoxdəfəli ekstraksiya olunur. *N*-oktan vakuumda qovularaq ayrılır. Reaksiya məhsulu kimi 18.7 q kraun-efir alınır. Alınmış maddə *n*-oktan və spirt qarışığından (4:1) kristallaşdırılır. Ərimə temperaturu 68° C -dir. Quruluşu NMR və İQ spektroskopik üsullarla təyin edilmişdir. Element analizinin nəticələri aşağıdakı kimidir:  
Tapılıb, % : C 66.4 ; H 6.71 ;  $C_{20}H_{24}O_6$ .  
Hesablanıb, % : C 66.6 ; H 6.66.

İQ – spektrdə 3346  $cm^{-1}$  udma zolağı vardır ki, bu da hidroksil qrupu üçün səciyyəvidir.

**Kolonkəli xromatoqrafiya üsulu ilə (2-butanolun L-alanin efiri) diastereomerlər qarışığının fərdi izomerlərə ayrılması.** 12.q diastereomerlər qarışığı müəyyən olunmuş qayda ilə xromatoqlaşdırılır (elyuent - metilen xlorid). Kolonkadan fərdi iki maye fraksiyaları yığılır. Alınmış fraksiyalardan həlledici qovulur, sonra qalıq vakuumda distillə edilir. Qaynama temperaturları müvafiq olaraq 79 - 81° C (10 mm civə sütunu) və 96 - 97° C (10 mm civə sütunu) olan diastereomer L,l- və L,d- diastereomer alınır. Bu diastereomerlərin çıxımı müvafiq olaraq 4.5 q və 3.7 q –dır. L,l- diastereomerin element analizinin nəticələri:

Tapılıb, % ; C 57.65 ; H 10.48 ; N 9.65.  $C_7H_{15}NO_2$ .

Hesablanıb, % ; C 57.37 ; H 10.48 ; N 9.38.

L,d- diastereomerinin element analizinin nəticələri aşağıdakılardan ibarətdir :

Tapılıb, % : C 57.05 ; H 10.6 ; N 9.21.  $C_7H_{15}NO_2$ .

Hesablanıb, % : C 57.37 ; H 10.48 ; N 9.38.

Alınmış diastereomerlərdə murəkəb efir (ester) fraqmentinin olması İQ spektroskopik metodla təsdiq edilmişdir. Hər iki diastereomer səciyyəvi  $1721\text{ cm}^{-1}$  zolaqla xarakterizə olunurlar.

**Diastereomerlərin (propilen oksidi-L-alanin efiri) xromatoqrafik kolonkada fərdi izomerlərə ayrılması.** Xromatoqrafik kolonkaya 17 q və diastereomerlərinin qarışığı dixlormetanda həll edilərək tökülür. Kolonkadan fərdi diastereomerlər dixlormetan məhlulu şəklində çıxır. Dixlormetan qovulur, qalıq kristallik maddələrin nümunələrdə ərimə temperaturları  $158-163^\circ\text{C}$  və  $169-173^\circ\text{C}$ -dir. Alınmış kristallik maddələr dixlormetan və dioksan həlledicilərindən yenidən kristallaşdırılır. Fraksiyadan  $161-162^\circ\text{C}$  - də əriyən kristallar alınır. İkinci fraksiyadan ( $169 - 173^\circ\text{C}$ )  $170 - 171^\circ\text{C}$  - də əriyən kristallar ayrılır.

**Diastereomer L,I** (və ya S, S) ərimə temperaturu  $161-171^\circ\text{C}$ , birinci olaraq xromatoqrafik kolonkadan çıxır. Element analizinin nəticələri :

Tapılıb, % : C 54.67; H 9.87; N 10.75.  $C_6H_{13}O_2N$ .

Hesablanıb, % : C 54.96; H 9.92; N 10.69.

**Diastereomer R,I** (və ya R,S) ərimə temperaturu  $171-172^\circ\text{C}$ , ikinci olaraq xromatoqrafik kolonkadan çıxır. Element analizinin nəticələri :

Tapılıb, % : C 54.66; H 9.83; N 10.73.  $C_6H_{13}O_2N$ .

Hesablanıb, % : C 54.96; H 9.92; N 10.69.

**Fenil-2-aminopropanın enantiomerlərinin diastereomerlərə çevrilməsi.** 12.5 q (0.1 mol) L - alaninin ammonium duzu, 13.5 q (0.1 mol) 1-fenil-2-aminopropan və

100 ml etil spirti qarışdırılır və əks soyuducu ilə təchiz olunmuş kolbada qaynadılır. Sonra spirt vakuüm altında kənar edilir, diastereomerlərinin qarışığı alınır. Bu qarışığın sublimə olunma temperaturu  $270^\circ\text{C}$ , çıxım 98 % - dir. Sublimə olunmuş diastereomerlər qarışığının element analizinin nəticələri aşağıdakı kimidir:

Tapılıb, % : C 55.32 ; H 8.03 ; N 10.81 ; Cl 13.59.  $C_{12}H_{21}N_2O_2Cl$ .

Hesablanıb, % : C 55.28 ; H 8.06; N 10.75 ; Cl 13.63.

**Diastereomerlərin prorilen oksidin müvafiq enantiomerlərinə çevrilməsi.** 6 q (0.05 mol) diastereomerə kalium hidroksidin dimetilsulfoksiddə məhlulu əlavə olunur. Reaksiya qarışığı qarışdırılaraq qızdırılır. Propilen oksidi soyudularaq maye halına gətirilir. (Propilen oksidin qaynama temperaturu  $32.5^\circ\text{C}$  -dir). Çıxım 2.4 q. Propilen oksidin fırlanma bucağı 7% - li dioksan məhlulunda  $20^\circ\text{C}$  temperaturda  $8.3^\circ$ -dir. Bu da onu göstərir ki, alınan propilen oksidi sol (S) enantiomerdir.

Eyni qayda ilə ikinci fraksiya da hidroliz olunur. 2.4 q çıxımla R - enantiomeri alınır ki, onun da fırlanma bucağı 7 %-li dioksan məhlulunda  $20^\circ\text{C}$  temperaturda  $+5.6^\circ$  - dir.

**2,3,10,11-dibenzo-1,12-dioksa-5,8-diaza-tsiklonodekan-14-ün sintezi.** Tərkibində 0.05 mol bis - fenol (2.45 a) olan 150 ml butanol-1 məhluluna 0.1 mol kalium hidroksid əlavə edilir. Neytrallaşma nəticəsində ayrılan su azeotrop distillə üsulu ilə məhluldan çıxarılır, məhlul qarışdırılaraq qaynadılır, üzərinə porsiyalarla 1.5 saat müddətində 1,4-dibrombuten-2 əlavə olunur. 1,4-trans-buten-2-nin bütün miqdarı əlavə edildikdən sonra reaksiya qarışığı daha 10 saat qaynadılır. Reaksiyanın sonu nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə təyin edilir. Həlledici vakuüm su nasosu vasitəsilə kənar edilir, qalıq çoxdəfəli ekstraksiya olunur, diazakraun efir ayrılır. Sonuncu maddə xloroform -

oktandan kristallaşdırılır, ərimə temperaturu 93° C olan ağ rəngli kristallar əmələ gəlir. Alınan maddənin fiziki,

kimyəvi xassələri ədəbiyyatda göstərilənlərlə eynidir.

\* *Qeyd: Mövcud ədəbiyyatlarda alaninin optiki izomerlərinin adlandırılmasının DL- (Rozanov) modelindən istifadə olunduğundan, məqalədə optiki izomerlərin adlandırılmasının DL- və müasir SR- (Kann-İngold-Preloq) [17] modelindən istifadə olunmuşdur.*

#### ƏDƏBİYYAT

1. Шабанов А.Л., Бегер Й., Султанзаде С.С., Тонг Кань Шон. Основные достижения химии функционально замещенных краун-соединений. Баку, 1989 с. 3-48. (Shabanov A.L., Beger J., Sultanzade S.S., Tong Kan Shon. Osnovnye dostizheniya himii funktsionalno zameshennykh kraun-soedineniy. Baku, 1989 s. 3-48.)
2. Pedersen C.J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Sals. // J. Amer. Chem. Soc., 89, 7017 (1967).
3. Cram D.J., Cram J.M., Container Molecules and Their Guests. // Science, 183, 803 (1974).
4. Cram D.J., Helgeson R.C., Sousa L.R. etc. Chiral Recognition in Complexation of Guests by Designed Host Molecules. // Pure Appl. Chem., 43, 327 (1975).
5. Cram D. J. Container Molecules and Their Guests, Part II (ed. Weissberger A., Technique of Chemistry, vol X), John Wiley & Sons, 1976, p. 815.
6. Tinko J. M., Moore S.S., Walba D. M., Cram D.J. The Design of Molecular Nats, Guests and Their Complexes. // J. Amer. Chem Soc., 99, 4207 (1977).
7. Moore S.S., Tarnowski T. L., Newcomb M., Cram D.J. Host – Guest Complexation. 5. Convergent Functional Groups in Macrocylic Polyethers. // J. Amer. Chem. Soc., 99, 6398 (1977).
8. Newcomb M., Moore S.S., Cram D. J. Host – Guest Complexation. Convergent Functional Groups in Makrocyclic Polyethers. // J. Amer. Chem. Soc., 99, 6405 (1977).
9. R.C., Tarnowski T. L., Tinko J.M., Cram D.J. Chiral Recognition in Molecular Complexing. // J. Amer. Chem. Soc. 99, 6411 J. Amer. Chem. Soc., 99, 6392 (1977).
10. Girondeau J.M., Lehn J.M., Sauvage J.P., Asymmetryc Synthesis of Chiral Macrocylic Ligands. // Angew. Chem. Int. Ed., 14, 764 (1975).
11. Laider D.A., Stoddart J.F. Chiral Crowns Incorporating Pyridyl Units and Teriary. // Chem. Commun., 1976, 979.
12. Blazius E., Janzen K.P., Klautke G.Z. Preparation and Application of Polymers with Cyclic Polyether Anchor Groups. // Anal. Chem. 227, 374 (1975).
13. Peacock S. C., Domeler L. A., Gaeta F. C. A. et. al. Host – guest Complexation 13. High chiral recognition of amino esters by dilocular hats containing extended steric barriers // J. Amer. Chem. Soc. 1978 Vol. 100 P. 8190.
14. Vögtle F. Supramolecular chemistry. Chichester. J. Wiley & Sons, 1991.
15. Дж. Марч. Органическая химия. М.: «Мир». 1987. с. 129-197.
16. Гусейнова П.Ф., Шабанов А.Л., Гасанова У.А. и др. Хроматографический способ выделения энантиомера хиральной структуры из рацемической смеси. // Азерб. Хим. Журнал. 2003, № 2. (Gusejnova P.F., Shabanov A.L., Gasanova U.A. i dr. Hromatograficheskij sposob vydeleniya jenantiomera hiralnoj struktury iz racemicheskoy smesi. // Azerb. Him. Zhurnal. 2003, № 2).
17. Тонг Кань Шон. Синтез и свойства функционально-замещенных дибензокраун-эфиров. Дисс... канд. хим. наук, Баку, 1990. (Tong Kan' Shon. Sintez i svojstva funktsional'no-zameshennykh dibenzokraun-jefirov. Diss... kand. him. nauk, Baku, 1990.)
18. Крам Д. Химия комплексов “Гость – хозяин”. М.: Мир, 1983.
19. Абдуллаева Э.А., Гусейнова П.Ф., Гасанова У.А. Применение иммобилизо-

- ванных краун-соединений для хроматографического разделения оптических антиподов 2-бутанола. // Азерб. Хим. Журнал. 2003, № 3, с. 71-72. (Abdullaeva Je.A., Gusejnova P.F., Gasanova U.A. *Primenenie immobilizovannyh kraun-soedinenij dlja hromatograficheskogo razdelenija opticheskikh antipodov 2-butanola.* // *Azerb. Him. Zhurnal.* 2003, № 3, s. 71-72.)
20. Абдуллаева Э.А. Синтез краун замещенных производных акрил- и метакрильных кислот. // Азерб. Хим. Журнал. 2003, № 1, с.139-141. (Abdullaeva Je.A. *Sintez kraun zameshennyh proizvodnyh akril- i metakril'nyh kislot.* // *Azerb. Him. Zhurnal.* 2003, № 1, s.139-141.)
21. Гусейнова П.Ф., Гасанова М.М., Абдуллаева Э.А. Разработка хроматографического метода разделения оптических изомеров окиси пропилена. // Азерб. Хим. Журнал. 2007, № 1, с.140 – 142. (Gusejnova P.F., Gasanova M.M., Abdullaeva Je.A. *Razrabotka hromatograficheskogo metoda razdelenija opticheskikh izomerov okisi propilena.* // *Azerb. Him. Zhurnal.* 2007, № 1, s.140 – 142.)
22. Гасанова М.М., Гусейнова П.Ф., Гасанова У.А., Гахраманова З.О. Разделение физиологически активных аминов на оптические изомеры. // Азерб. Хим. Журнал. 2009, № 2, с. 88-91. Gasanova M.M., (Gasanova M.M., Gusejnova P.F., Gasanova U.A., Gahramanova Z.O. *Razdelenie fiziologicheski aktivnyh aminov na opticheskie izomery.* // *Azer. Him. Zhurnal.* 2009, № 2. s. 88-91.)
23. Шабанов А.Л. Синтезы и перспективы применения функционально замещенных краун-эфиров. // Журнал Всесоюз. Хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. Т.36. Направленный органический синтез. М., 1991. № 4. с.456-463. Shabanov A.L. *Sintezu i perspektivy primenenija funkcional'no zame-shennyh kraun-jefirov.* // *Zhurnal Vsesojuz. Him. ob-va im. D.I.Mende-leeva. T.36. Napravlennij organicheskij sintez.* М., 1991. № 4. s.456-463
24. Абдуллаева Э.А., Гусейнова П.Ф., Гасанова У.А. Синтез и аналитическое применение краун-соединений, содержащих флуоренилкси группу. // Азерб. Хим. Журнал. 2003, № 4, с. 184-186. Abdullaeva Je.A., Gusejnova P.F., Gasanova U.A. *Sintez i analiticheskoe primenenie kraun-soedinenij, sodержashhih fluoreniloksi gruppu.* // *Azerb. Him. Zhurnal.* 2003, № 4. s. 184-186.
25. Абдуллаева Э.А., Гасанова У.А., Гусейнова П.Ф. Синтез конфигурационно регулируемых краун-эфиров. // Баки Универ. Хəбərləri, Təbiət elmləri seriyası. 2003, № 3. s.45-50. (Abdullaeva Je.A., Gasanova U.A., Gusejnova P.F. *Sintez konfiguraci-onno reguliruemyyh kraun-jefirov.* // *Baki Univer. Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası.* 2003, № 3. s.45-50).
26. Туаршева З.О. Дисс... канд. хим. наук. Москва. Московская с/х академия им. К.А.Тимирязева, 1988.133 с.
27. Шабанов А.Л., Рамазанова Э.Э., Гусейнова П.Ф. и др. Стабилизация наночастиц никеля и кобальта краун-эфирами путем комплексообразования. // Химия координационных соединений. V Респ. Науч. Конф. Баку, 2012. с.10-12. (Shabanov A.L., Ramazanova E.E., Gusejnova P.F. i dr. *Stabilizacija nanochastic nikelja i kobalta kraun-efirami putem komplekso-obrazovaniya.* // *Himija koordinacionnyh soedinenij. V Resp. Nauch. Konf. Baku,* 2012. s.10-12).



**ПРИМЕНЕНИЕ КРАУН-ЭФИРОВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ  
РАЦЕМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ**

*А.Л.Шабанов, П.Ф.Гусейнова, У.А.Гасанова, З.О.Гахраманова, М.М.Гасанова*

*Азербайджанская государственная нефтяная академия  
AZ 1010, Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: ihm@adna.baku.az*

*Разработан способ хроматографического разделения оптических изомеров 2-фенил-изопропиламина, 2-бутанола и окиси пропилена с использованием в качестве адсорбента иммобилизованных краун-эфиров.*

**Ключевые слова:** *энантиомер, диастереомер, колоночная хроматография, оптический изомер, иммобилизованные краун-эфирь.*

**APPLICATION OF CROWN ESTERS IN CHROMATOGRAPHIC SEPARATION  
OF RASEMIC MIXTURES**

*AL.Shabanov, P.F.Huseynova, U.A.Hasanova, Z.O.Gahramanova, M.M.Hasanova*

*Azerbaijan State Oil Academy  
20 Azadlig Ave., Baku AZ 1010; e-mail: ihm@adna.baku.az*

*Method of chromatographic separation of optic isomers of 2-phenylisopropylamine, buthane-2-ol and propylene oxide with the use of immobilized crown-esters has been developed.*

**Keywords:** *enantiomer, diastereomer, chromatography, optic isomer, immobilized crown-esters.*

*Redaksiyaya daxil olub 05.01.2015.*