

TSİKLOHEKSAN VƏ TSİKLOHEKSEN ƏSASLI KRAUN – EFİRLƏRİNİN SİNTEZİ, QURULUŞU, XASSƏLƏRİ VƏ KOMPLEKS ƏMƏLƏ GƏTİRMƏ QABİLİYYƏTLƏRİ

F.İ.Şəkiliyev

«Dənizneftqazlayihə» DETLİ

Yeni tsikloheksan və tsikloheksen əsaslı kraun-efirlərinin sintezi, quruluşu, xassələri və kompleks-əmələgətirmə qabiliyyətləri tədqiq edilərək, əvvəlki məlum birləşmələrlə müqayisəli şəkildə təhlili aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş 5,8-diaza-2, 3, 10, 11-dibenzo-14-(2-sis-karboкси -1, 2, 3, 6-tetrahidrobenzoiloksi)-1,12- dioksatsiklopentadeka-4,8-dien və 14,14 (1, 2, 3, 6-tetrahidroftaloiloksi) bis-(5,8- diaza-2,3-10,11- dibenzo-1,12-dioksa-15-kraun-4) efirlərindən istifadə etməklə ferrosenin reaksiya qarışığından ayrılması üçün ekstragent kimi və ondan oktanqaldırıcı qatqı kompozisiyalarının hazırlanmasında istifadə edilməsi imkanları tədqiq edilmişdir.

Monotsiklik kraun-efirlər məlum olan vaxtdan (1967) bu günə qədər minlərlə birləşmə alınmış və tədqiq edilmişdir. Lakin elmi ədəbiyyatda makrotsiklik birləşmələr haqqında geniş məlumatlar və onların analitik xülasələri elə də çox deyildir. Odur ki, bu birləşmələrə yenidən baxmaq və son zamanlar sintez olunmuş, tərkibində müxtəlif funksional qruplar olan kraun-efirlərlə müqayisəli şəkildə təhlil etmək həm elmi, həm də praktiki cəhətdən çox vacib maraqlı və əhəmiyyətli tədqiqat obyektləridir.

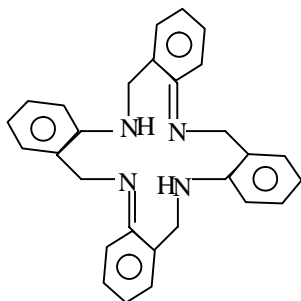
Məlum olduğu kimi makrotsiklik liqandlar (kraun-efirlər) son zamanlar kompleks əmələ gətirmə və fazakeçirici katalitik qabiliyyət göstərdiklərinə görə tədqiqatçıların diqqətini daha çox cəlb etməkdədirlər.

Yüksək spesifik xassələri ilə müəyyən ionları özlərinin həlqəvari molekullarının daxili səthinə birləşdirmək xüsusiyyətlərinin olması səbəbindən bu birləşmələr çox qısa zamanda üzvi kimyaya və yeni texnoloji proseslərin işlənilməsinə də güclü təsir etmişdir.

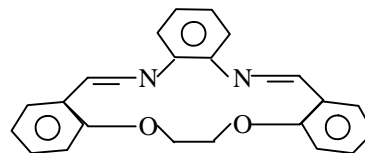
Kraun-efirlərin sürətli inkişafı ilə yanaşı bu birləşmələrin yeni parktiki tətbiq sahələri də meydana çıxmışdır. Məsələn, onların heyvan-darlıqda yemlərə əlavə kimi istifadə edilməsi ion mübadiləsini tənzimləməklə yemin heyvanlar

tərəfindən mənimsənilməsini yaxşılaşdırır. Bu birləşmələrin bəzi ionforları dərman preparatları kimi xassələr göstərilir. Bildiyimiz kimi təbii ionforların alınması baha başa gəlir və istehsalı bir sıra texnoloji çətinliklərlə əlaqədardır. Odur ki, kraun-birləşmələri molekullarının quruluşuna, və həmçinin müxtəlif ionlara münasibətdə yüksək seçicilik və kompleks əmələ gətirmək qabiliyyətinə, ucuz və alınmasının asan olmasına görə təbii ionforlar kimi qəbul etmək olar [1].

Makrotsiklik poliefirler tipli kraun-efirlər bir sıra metal kationlarını böyük selektivliklə solvatlaşdırmaq qabiliyyətinə də malikdirlər. Kraun-efirlərin bu xassələrini nəzərə alaraq kimyaçılar bu unikal qabiliyyətli birləşmələrdən ekstraksiya kimyasında istifadə etməyə meyl göstərmişlər. Bu məqsədlə Moskva Dövlət Universitetinin alimləri və ekstraksiya məktəbinin banilərindən hesab olunan prof.Y.A.Zolotov əməkdaşları ilə birlikdə hələ 70-ci illərdə kraun-efirlərin müəyyən metal ionlarına qarşı selektivliyini tapmaq məqsədilə I-V tip makrotsiklik birləşmələrin ekstraksiyasını öyrənmişlər [2]. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, I və II reagentlər:



I

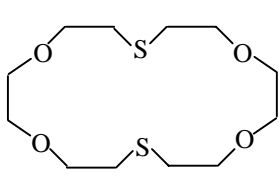


II

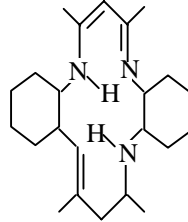
(1)

misi yüksək selektivliklə ekstraksiya edir. Metallik nikelde misi təyin etmək üçün isə atom-absorbsiya metodu işlənmişdir. Göstərilir ki, III

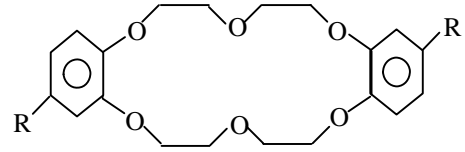
tip reagent xalkofil elementlərə qarşı yüksək selektivliyə qabildir və misin başqa elementlərdən ayrılmasının şəraiti tapılmışdır.



III



IV



(2)

V

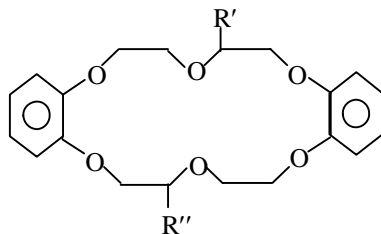
IV reagenti tədqiqatçılar misin keçid elementlərindən ayrılması üçün məsləhət görmüşlər. V reagent (dibenzo – 18 – kraun – 6) isə qələvi metalların qələvi-torpaq metallardan ayrılması üçün istifadə oluna bilər.

İş [3] kraun-efirlərin perspektivliyini nəzərə alaraq bu birləşmələrdən metalların ayrılması və çıxarılmasında ekstragent kimi istifadə etmək məqsədilə sintez olunmasına, xassələrinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Bu məqsədlə Novosibirsk üzvi kimya institutunda bir sıra kraun-efirlərinin (15-kraun-5, 18-kraun-6, divenzo-18-kraun-6, ditsikloheksil-18-kraun-6) iri laboratoriya miqyasında və pilot qurğularında istehsalı təşkil edilmişdir.

Başqa bir işdə [4] mono- və dialkildibenzo-18-kraun-6 kraun efirlərinin ekstraksiya xassələrinin öyrənilməsindən bəhs edilir. Qeyd

olunur ki, öyrənilən makrotsiklik liqandların ekstraksiya xassələri pikrat metodu ilə müəyyən edilmişdir [5].

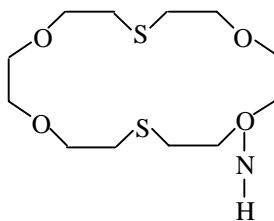
Göstərilir ki, monometil – dibenzo – 18 – kraun – 6 kaliumu, dibenzo – 18 – kraun – 6 – dan və II, III liqandlardan daha yaxşı ekstraksiya edir. Bu zaman monoalkildibenzo – 18 – kraun – 6 – dan dialkildibenzo – 18 – kraun – 6 efirinə keçdikdə, ayrılma dərəcəsi demək olar ki, iki dəfə azalır. Bu fakt onunla izah edilir ki, makrotsiklik liqandın konformasiyası dəyişərkən kalium ionu ilə kompleks əmələ gətirən zaman o öz növbəsində əmələ qələn kompleksin sabitliyini də azaldır. IV və V-tip kraun-efirlər isə təkcə qələvi-torpaq yox, onlar həmçinin keçid elementlərini də çox yaxşı ekstraksiya edirlər:



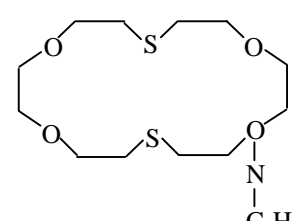
I $R' = H, R'' = CH_3$

II $R' = R'' = CH_3$

III $R' = R'' = C_2H_5$



IV



V

(3)

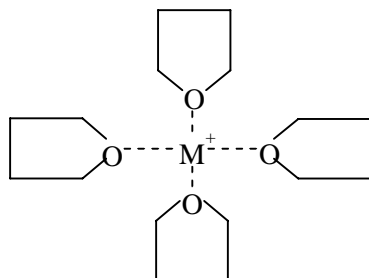
Qeyd edək ki, bəzi makrotsiklik poliefirlər hələ kraun-efirdər kəşf olunana qədər məlum idi, lakin onların kationları rabitələndirməklə qələvi metalların ionları ilə davamlı komplekslər əmələ gətirmələri qeyd olunmamışdı. Bu birləşmələrin güclü kompleks əmələ gətirmək qabiliyyətinin və kompleks əmələ gəlmənin spesifik xüsusiyyətlərini tədqiq edilməsi isə artıq Pederсенin xidmətidir [1].

Çoxdan məlumdur ki, dietil efiri natrium üzvi birləşmələrinin sintezi zamanı Qrinyar reaksiyası üçün əla həlledicidir. Tsiklik quruluşlu efirlər olan THF (tetrahidrofuran) və 1,4-dioksan həmçinin müxtəlif ion reaksiyaları üçün yaxşı həlledicilər hesab olunurlar. Bundan baş-

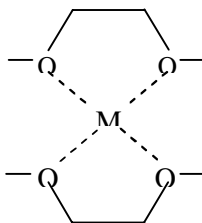
qa 50-ci illərdə «qlim» adlanan xətti quruluşlu poliefirlər (məsələn, monoqlim 1,2-dimetooksietan və hələ 1925-ci ildə sintez olunmuş diqlim (-dietilenqlikolun dimetil efiri) bu reaksiyalar üçün THF-dan daha uyğun həlledicilərdir. Həmin vaxtdan bir çox kimyaçılar həm məhlullar nəzəriyyəsi, həm də reaksiya nəzəriyyəsi nöqtəyi-nəzərindən belə polyar efir zəncirli aprotion həlledicilərin təsir mexanizmi ilə maraqlanmış və həllolmaya, ionlaşmaya və həlledicilərin reaksiya sürətinə aid müxtəlif səbəbləri aydınlaşdırmışlar.

Hazırda hesab edirlər ki, THF-in və qlimlərin təsiri, mənfi yüklənmiş oksigen atomuna aid iki sərbəst elektron cütü olan efir

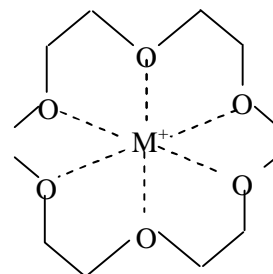
fragmenti ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində kationun stabiləşməsi ilə əlaqədardır. Odur ki, kraun-efirlərə THF-in və qlimlərin sonrakı davamı kimi baxıla bilər. Faktiki olaraq kraun-efirlərin tədqiqi və inkişafı, xətti poliefirlərin xassələrinə yeni maraq artıran bir stimül olmuşdur.



THF



dimetoksietan



diqlim

(4)

Amma bu qeyritsiklik poliefirlərlə kompleks əmələ gətirən zaman, donör-O atomları ilə koordinasiya olunan kation aparsındakı nisbi məsafə (liqand molekullarının bir-biri ilə əlaqəsi olmaması və bununla bağlı yüksək dərəcədə sərbəst olmaları səbəbindən) sabit olmur. Bunun əksinə olaraq, tsiklik kraun-efirlərinin əmələ gətirdiyi komplekslərdə donör-O atomları kationdan bərabər məsafədə və müəyyən qaydada yerləşdikləri üçün entropiya cəhətdən çox davamlı birləşmələrdirlər. Bundan başqa, kraun-efirlər yüksək kation-selektivliyə malikdirlər və əmələ gətirdikləri komplekslər üzvi həlledicilərdə həll olurlar. Bütün bu keyfiyyətlərinə görə kraun-efirlər xətti poliefirlərlə müqayisədə üstünlüyə malikdirlər.

Mövcud olduğu andan kraun-birləşmələr analitik kimyada qələvi və qələvi-torpaq metalların təyininə tətbiq olunmuşdur [6]. Makrotsiklin metalların təyini üçün selektivliyi tsiklin ölçüsü, tipi, sayı və donör atomların poliefir həlqəsindəki vəziyyəti ilə tənzimlənir.

Kompleks əmələ gətirmə və ekstraksiya proseslərində həm də donör atomların təbiəti əhəmiyyətli rol oynayır. Poliefir həlqəsində qaba oksigen saxlayan kraun-efirlər ilk növbədə qələvi və qələvi-torpaq metalların sərt ionları ilə rəbitə əmələ gətirirlər. Əksinə, poliefir həlqəsində kükürd (S) olan makrotsiklik birləşmələr Ag^+ , Pd^+ , Hg^+ , Cd^{2+} , Pt^{2+} və başqa ionlarla rəbitə əmələ gətirirlər. Azakraun-efirlər isə «cod» və «yumşaq» ionlar arasında aralıq yer tutan metalların (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} və b.) kationları ilə davamlı komplekslər əmələ gətirirlər. Belə kraun-birləşmələr üçün həm fotometrik, ekstraksiyon-fotometrik, həm də elektrokimyəvi analiz metodları işlənmişdir.

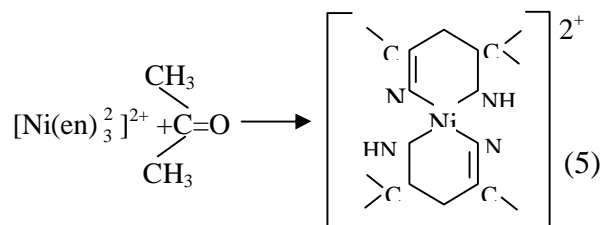
Kraun-efirlərlə oxşar, uzun zəncirli qlimlərin və polietilenqlikolk kimi qeyritsiklik poliefirləri üzvi sintezdə tətbiqinə, qeyri-üzvi duzları həll etməsinə və kompleks əmələ gətirmək qabiliyyətlərinə görə yenidən onları qiymətləndirmişlər:

Amma bu birləşmələrin bir neçə çatışmayan cəhəti vardır:

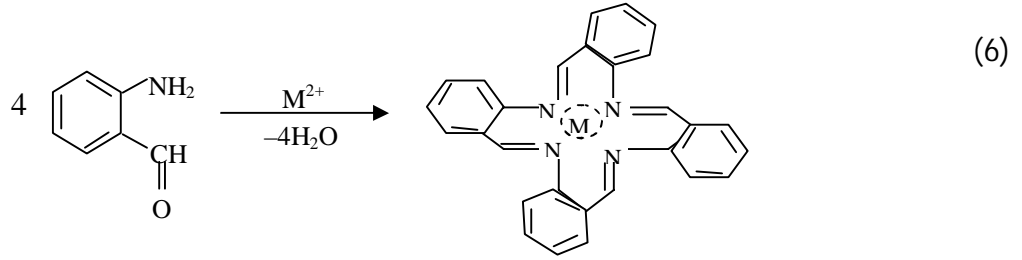
- sadə makroheterotsiklik birləşmələr kimyəvi analizlər zamanı əsas analitik göstəricilərinə görə öz analoqlarından (xətti quruluşlu birləşmələr) üstün olmasına baxmayaraq aşağı selektivliyə malik olduqları üçün istənilən nəticəni vermirlər;
- bir ion başqa ionların təyininə mane olur;
- kraun-efirər çətin regenerasiya olunurlar.

Analitik kimyada təyin olunan üzvi və qeyri-üzvi ionların selektivliyi və dönər olması böyük maraq kəsb edir. Bununla əlaqədar olaraq kraun-birləşmələri təbii fermentlərin heç olmazsa bir xassəsinə bənzər makroheterotsikllər yaratmaq tendensiyası meydana çıxmışdır. Bunun üçün tədqiqatçılar mövcud birləşmələrə funksional qruplar daxil etməklə müxtəlif quruluşlu çoxlu sayda makrotsiklik birləşmələr sintez etmişlər [7, 8].

Məsələn, 60-cı illərin əvvəllərində artıq tris-(etilen-diamin) nikel ionu ilə aseton arasında makrotsiklik strukturlu məhsulun tsiklləşməsinin reaksiyası məlum olmuşdu [9]:



Sonra tsiklləşmə reaksiyasından yeni seriya makrotsiklik birləşmələrin sintezi üçün geniş istifadə etmişlər. Belə ki, metal ionlarının iştirakı ilə o-aminbenzoaldehydi kondensləşdir-məklə etraazamakrotsikllə almışlar:



Az sonra, 70-ci illərin əvvəllərində Amerika alimi Deril Buşun yeni makrotsiklik komplekslərin sintezinə həsr olunmuş xülasəsi dərc olunmuşdu və qeyd olunurdu ki, sintez zamanı müəllif bir çox makrotsiklin təbii obyektlərlə əlaqəsinə ciddi diqqət yetirərək, elmə makrotsiklik birləşmələrin templat (metal ionları ilə tənzimlənən) sintezi haqqında təsəvvür gətirmişdir.

Bununla əlaqədar olaraq bir qrup alim [10], makrotsiklik halqadakı yarımqrupları verilmiş (lazim olan) konfigurasiyalı və komformasional yarımfunksional qruplarla əvəzlənmiş fraqmentlər olan birləşmələr sintez etmişlər. Tədqiqatçılar dikarbonturşularının 4-tsikloheksan və tsikloheksan-sis-1,2 anhidridlərini diazakraun efirlərinin hidooksillə əvəzlənmiş törəmələri ilə kondensasiya etməklə tərkibində yarımfunksional tsikloheksan fraqmentləri olan yeni diazakraun – birləşmələr yaratmışlar:

5,8-diaza-2,3,10,11-dibenzo-14-(2-sis-karboksi-1, 2, 3, 6-tetrahidrobenzoiloksi)-1, 12 dioksatsiklopentadeka – 4, 8 dien;
14,14-(1, 2, 3, 6-tetrahidroftaloiloksi) bis-(5,8-diaza-2,3,10,11-dibenzo-1,12 dioksa-15-kraun-4).

Kimyəvi, spektrofotometrik və fiziki-kimyəvi metodlarla sintez olunan birləşmələrin tərkibi və quruluşları öyrənilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, praktiki olaraq bütün makrotsikl tipləri kationlarla davamlı komplekslər əmələ gətirirlər və yüksək selektivliklə onları birləşdirmək qabiliyyətinə malikdirlər. Bu xassələrin olması üçün isə makrotsiklik birləşmələrdə aşağıdakı parametrlər olmalıdır:

- makrotsiklin sahəsinin və kationun nisbi ölçüləri;
- kationun tipi və yükü;
- donor atomların tipi (N, O, S yaxud b);
- makrotsikldə əvəzədicilərin tipi və s.

Aparılan eksperimentlər göstərmişdir ki, makrotsiklik birləşmələr ion radiusları halqanın sahəsinin radiusuna daha uyğun kationlarla davamlı birləşmələr əmələ gətirirlər. Müəllif qeyd edir ki, [11] əgər halqanın və yaxud ionun

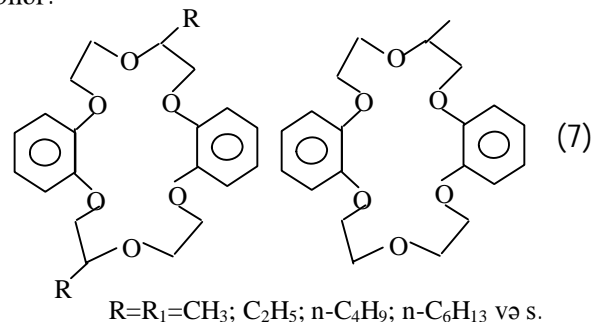
ölçüləri uyğun gəlməzsə kation makrotsiklik səthlərin arasında itir (gizlənir).

Kationun ölçüsü kiçik olduqda, istənilən makrotsiklin sıxılaraq yığılmaq imkanı olmadığı üçün kation makrotsiklə yaxınlaşa bilmir və əmələ gələn kompleks davamsız olur. Buna görə də həlqənin elastikliyi həlledici faktor hesab olunur.

Bir qayda olaraq O, N, S atomları təbəqənin səthində bərabər ölçüdə yerləşməyə çalışırlar ki, nəticədə kompleksin koordinasiya ədədi və həndəsi vəziyyəti dəyişilir. Məsələn, təkcə kalium ionunun koordinasiya ədədi 6, 8, 9 və 10 olur.

Poliefir halqasına müxtəlif alkil qruplarının daxil edilməsi onun səthinin konformasiyasına güclü təsir edir. Əgər makrotsiklik halqada yerləşən hidrosil qrupları (OH-) səthin genişlənməsinə səbəb olursa, alkil qrupları bir qayda olaraq səthin konformasiyon dəyişilmə hesabına yığılmasına səbəb olur. Qeyd etmək lazımdır ki, poliefir halqası ilə bir başa əlaqədə olan əvəzədicilərin qrupları, poliheterotsiklin konformasiyasına daha güclü təsir göstərirlər [12-15].

Alimlər göstərirlər ki, [14] poliefir tsiklində yerləşən alkil əvəzədicinin həcmi böyüməsi də onun kompleks əmələ gətirmə və selektivliyinə qüvvətli təsir edir. Məsələn, C₁-dən C₆-ya keçdikdə kalium ionunun ekstraksiya dərəcəsi kəskin şəkildə aşağı düşür, litiumun ekstraksiyasının selektivliyi poliefir nüvəsinin alkilləşməsi ilə məqsədyönlü şəkildə tənzimlənə bilər.

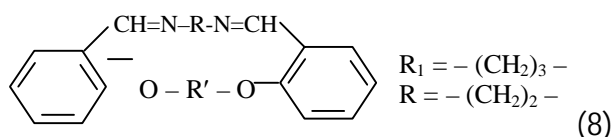


R=R₁=CH₃; C₂H₅; n-C₄H₉; n-C₆H₁₃ və s.

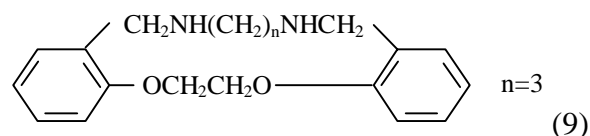
Ekstraksiya kimyası makrotsiklik birləşmələrin istifadə olunduğu mühüm sahələrdən birisidir. Gələcəkdə elementlər qarışığının qatılaşdırılması və ayrılması üçün yüksək seçiciliyə malik ekstragentlərin yaradılmasına böyük ehtiyac vardır. Bu baxımdan makrotsiklik birləşmələr xüsusilə perspektivlidir. Bir çox metalların kraun-efirlərlə kompleksləri özləri kimi suda həll olmur, lakin üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olurlar. Lakin aparılan tədqiqatlar göstərir ki, keçid elementləri və sonrakı elementlərin çoxu kraun-efirlərlə pis ekstraksiya olunurlar. Ona görə də, kraun-birləşmələrlə digər elementlərin ekstraksiya olunması üçün 80-ci illərin əvvəllərində makrotsikldə azot olan kraun-efirlərin istifadəsinə başlandı [16]. Alınan nəticələrə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, diazabirləşmələrin ekstraksiya qabiliyyəti həm azot atomunun təbiətindən, həm də birləşmələrin –sis, yaxud trans-formada olmasından çox asılıdır.

Nəzərdən keçirilən makrotsiklik birləşmələrin ekstraksiya etmək qabiliyyətlərini qiymətləndirərkən makrotsikllərin metallarla qarşılıqlı təsirinin selektivliyini müəyyən edən amillərə yenidən nəzər salmaq çox məqsədəuyğundur.

Məsələn, qəbul olunmuş, ionun radiusunun ölçüsünün makrotsiklin səthinin ölçüsünə uyğun gəlməsi prinsipi özünü həmişə doğrultmur, xüsusilə də bu hal oksaazamakrotsikllə reaksiyalar zamanı özünü daha qabarıq göstərir. Komplekslərin əmələ gəlməsi ehtimalı makrotsiklin konformasiyasının makrotsiklin metallarla qarşılıqlı təsiri zamanı baş verən mümkün dəyişikliyi ilə müəyyən edilir. Makrotsikllər o halda koordinasiya olunmaq qabiliyyətinə malik olurlar ki, heteroatomlar mərkəzi atomların ətrafında az-çox yerlərini dəyişdirə bilsinlər. Ona görə də, makrotsiklik ekstragentlərin qarşılıqlı təsiri zamanı selektivliyə təsir edən mühüm xassəsi molekulun sərtliyi olmalıdır. Onda belə düşünmək olar ki, eyni donör atomlarına və eyniölçülü molekulyar səthə malik olan halda, ən yüksək selektivlik sərt quruluşlu reagentlərdə əmələ gəlməlidir. Deyilənləri yoxlamaq üçün aşağıdakı iki birləşmənin xassələri öyrənilmişdir [17].

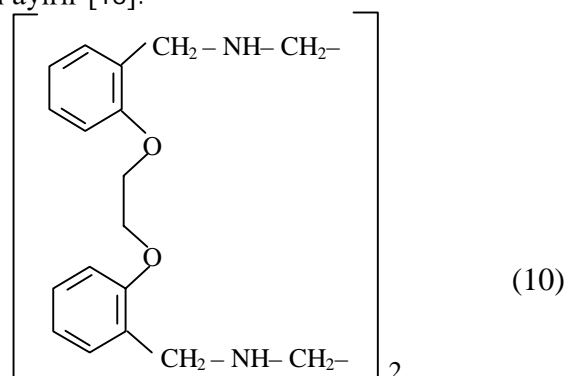


və onun azometin qruplarının reduksiya olunmuş analoqunun

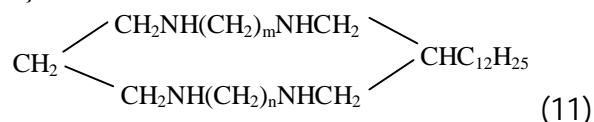


Məlum olmuşdur ki, həqiqətən də molekulunun sərtliyi az olan birləşmənin (9) selektivliyi az olmuşdur. Belə ki, ekstraksiyası öyrənilən çoxlu sayda reagentlərdən (8) reagenti yalnız gümüşü ekstraksiya edirdisə, (9) reagenti gümüşdən əlavə mis, civəni və palladiumu da yaxşı ekstraksiya edir.

Həmçinin reduksiya olunmuş, lakin səthinin ölçüləri güclü şəkildə fərqlənən göstərilən tiptən olan reagentin ekstraksiya xassələri öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, bu makrotsiklik birləşmə (10) yoxlanılan Ag, Co (II), Pd, Hg, Cu, Zn, Fe (III) məhlullarından böyük selektivliklə yalnız Ag, Cu, Hg, Co və Zn elementini ayırır [18].



Struktur quruluşuna görə bir-birinə çox yaxın olan aşağıdakı ekstragentlər Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Pb və Ag elementləri üçün yoxlanılmışdır:



$m=n=2$ (12); $m+n=3$ (13); $m=n=4$ (14).

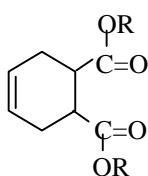
Müəlliflər qeyd edirlər ki, ekstragent kimi bu birləşmələr çox da effektiv deyildir və seçiciliyi aşağıdır [19].

Biz əvvəldə qeyd etmişdik ki, [10] bir qrup alim makrotsikllərin tərkibində yarım-funksional tsikloheksan fraqmentləri olan yeni diazakraun birləşmələr sintez etmişlər.

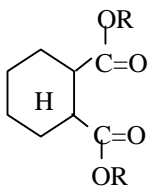
Bu birləşmələrin ekstraksiya üsulu ilə elementlərin təyini və ayrılması üçün öyrənilməsi istiqamətində prof. A.L.Şabanov və əməkdaşları da çoxsaylı tədqiqatlar aparmışlar [20-22]. Göstərilir ki, kraun-efirlərin analitik kimyada tətbiqi bütün fiziki və fiziki-kimyəvi analiz metodlarının imkanlarının genişlənməsinə yeni təkan vermişdir. Bu birləşmələrin tətbiqi hər şeydən əvvəl göstərilən metodların seçiciliyini və selektivliyini qüvvətli şəkildə yaxşılaşdırır. Kraun-efirləri ilə təyin olunan elementlərin qatılaşdırılması səbəbindən bütün fiziki və fiziki-kimyəvi analiz metodlarının həssaslığını iki-üç vahid artırmaq mümkün olmuşdur. Son vaxtlar kraun-efirləri əsasında yeni təyin metodları inkişaf edir.

Məsələn, masspektrometriyanın köməyi ilə Ag, Au, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Pb və qələvi metalların triaza 18-kraun-6 efirinin iki fenil qrupunun modifikasiya olunmuş analoqu ilə kompleks əmələ gətmələri öyrənilmişdir [23].

Bu birləşmələr tez bir zamanda tədqiqatçıların diqqətini cəlb edir və onlar [10] funksional qruplu yeni diazakraun efirlərinin praktiki istifadə imkanlarının öyrənilməsi üçün aparılan işlərini davam etdirirlər. Əvvəl aparılan işlərin davamı kimi [24-25] sintez olunmuş 5,8-diaza-2,3,10,11-dibenzo-14-(2-sis-karboksi-1, 2, 3, 6-tetrahidrobenzoiloksi)-1, 12- dioksatsik-



I



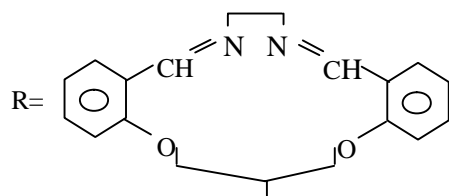
II

Aparılan tədqiqat işləri göstərmişdir ki, istifadə olunan birləşmələr istər polyar, istərsə də qeyri-polyar təbiətli üzvi ekstragentlərə nisbətən 5-10 dəfədən çox seçicilik və effektivlik imkanına malikdirlər [28]. Belə ki, spektrofotometrik analiz metodunun nəticələrinə görə yeni tip efirlərin ekstraksiyasından alınan ekstraktın tərkibi əsasən 98,8-99,5% ferrosəndən, 0,1 – 0,3% FeCl₂-dən, 0,1 – 0,3% dietilamindən və 0,2 – 0,6% reaksiyaya girməmiş mono və disiklopentadiendən ibarətdir. Maraqlıdır ki, ekstrakt özündə heç bir polimer qatranı saxlamamışdır. Digər tərəfdən istər I istərsə də II tip kraun efirləri, çəki nisbətləri müvafiq olaraq 1:1 olduqları halda belə (ferrosənli qarışıq: kraun - efiri) çox yüksək effektivlik göstərilir. Məsələn,

lopentadeka-4,8-dien və 14,14(-1, 2, 3, 6-tetrahidroftaloiloksi)-bis-(5,8-diaza-2, 3, 10, 11-dibenzo-1,12-dioksa-15-kraun-4) efirlərindən istifadə etməklə ilk növbədə ferrosənin alınması zamanı [26] onun reaksiya qarışığından ekstraksiyası üçün ekstragent kimi, ikincisi ferrosən və onun törəmələri olan ekstraktların oktan qaldırıcı datqı kompozisiyalarının hazırlanmasında istifadəsi öyrənilmişdir.

Hal-hazırda ferrosənin reaksiya qarışığından ayrılması bir qayda olaraq, əsasən müxtəlif üzvi reagentlərdən istifadə etməklə aparılır [27] və bu zaman prosədə alınmış üzvi mənşəli bir sıra aralıq məhsullar qətranlarda toplanaraq məqsədli məhsulu çirkləndirir və əlavə çətinliklər yaradır. Ona görə də, ferrosəni aralıq məhsullardan təmizləmək üçün ekstragentin ekstraktından ayrılması mərhələsi tətbiq edilir. Bu zaman ferrosənin sublimasiya olunmaq qabiliyyəti hesabına onun 20–30%-ə qədəri yenidən ekstragentin tərkibinə keçərək böyük itkiyə səbəb olur.

Odur ki, bu çatışmazlıqları aradan qaldırmaq məqsədi ilə ilk dəfə olaraq ferrosəni reaksiya qarışığından ayırmaq üçün ekstragent kimi, tərkibində yarımfunksional qruplar olan tsikloheksen və tsikloheksan fraqmentli I və II tip diazakraun – efirlərindən istifadə edilmişdir:



(15)

1 kq reagent (diazakraun - efirləri I, II) reaksiya qarışığından 0,4 – 0,5 kq ferrosəni ekstraksiya edə bilər.

Qeyd edək ki, həm I həm də II birləşmə ferrosənin reaksiya qarışığından ayrılmasında çox yaxın ekstraksiya effektivlikləri göstərilir. Lakin onların ekstraksiya prosesinin temperaturdan asılılıqları öyrənilərkən I efirin II-dən bəzi fərqli cəhətləri aşkar edilmişdir. Belə ki, 40-50°C temperaturda I tip birləşmə ilə qarışıqdan çıxarılan ferrosənin miqdarı II tip birləşmədən istifadə etməklə çıxarılan ferrosənin miqdarından 20-25% az olmuşdur. Bunun səbəbi isə çox ehtimal ki, reagentin tərkibində olan tsikloheksen halqasında ikiqat rabitənin olmasıdır.

I və II tip kraun - efirlərinin oktanqaldırıcı qatqı kompozisiyalarının hazırlanmasında istifadəsi imkanlarının araşdırılması istiqamətində aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, I tip birləşmə ilə alınan qatqı kompozisiyasından 1 l düzdüstüllə benzininə 0,03% əlavə etdikdə onun oktan ədədi 18 vahid, stabil qaz benzinin oktan ədədi isə 12 vahid artır. Həmin benzinlərə II tip birləşmə ilə alınan qatqı kompozisiyasından əlavə etdikdə isə elə ciddi bir dəyişiklik baş vermir.

Bununla belə, bu qatqı kompozisiyaları mövcud qatqı kompozisiyalarına [27] (məsələn «Kriskat») nisbətən təqribən 12 vahid artıq oktanqaldırıcılıq effekti göstərir ki, bu da onları gələcəkdə istehsalını və tətbiqini təşkil etməkdə daha maraqlı edir [28].

Təxminən son iyirmi beş ildə nəşr olunan materialların analizi göstərir ki, makrotiklik birləşmələrin quruluşu, xassələri və kompleks əmələ gətirmək qabiliyyətləri və tətbiqi ilə bağlı yeni istiqamət bütün dünyada, alimlərin marağına səbəb olmuşdur. Kraun- efirlərə artan bu maraq əsasən onların metal duzlarının sulu məhlullarında və üzvi mühitdə özlərini aparması ilə izah olunur.

Müəyyən olunmuşdur ki, «qonaq» - «ev sahibi» tipli davamlı komplekslər o halda əmələ gəlir ki, metal ionunun radiusu kraun-efirin daxili səthinin ölçüsünə uyğun gəlsin. Kompleks əmələ gətirmələrinin seçiciliyi sayəsində kraun-efirlər elm və texnikanın müxtəlif sahələrində istifadə edilir.

Beləliklə, kraun-efirlərdən, o cümlədən tərkibində müxtəlif funksional qruplar olan diazakraun efirlərindən istifadə etməklə ekstraksiya kimyası sahəsində gələcəkdə çox əhəmiyyətli tətbiqi və nəzəri problemləri həll etmək mümkündür.

Ekstraksiya kimyasının vəzifəsi hiss olunacaq dərəcədə koordinasiya kimyasının vəzifəsidir, xüsusilə də, söhbət neytral birləşmələrini koordinasiya-solvatlaşmış birləşmələrin və metalların xelatlarının ekstraksiyası haqqında gedirsə. Həqiqətən də ekstraksiya kimyasının inkişafı hansısa mərhələdə koordinasiya kimyasının inkişafıdır.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. Пер. с англ. М.: Мир. 1986. 363 с.
2. Золотов Ю.А., Попов В.И., Бодня В.А. и др. Макроциклические экстрагенты.: // В сб.:

- Всесоюз. конферен. по химии экстракции, Кемерово. Тезисы докладов. 1981.С.21
3. Хемельницкий А.Г., Егоров Е.М., Кобрин В.С., Козлова Л.П. и др. Перспективные экстрагенты – краун-эфир. Получения и характеристика опытных партий. Там же. С.23.
 4. Шабанов А.Л., Бабаев Г.А., Эфендиев А.Г., Елчиев А.Б., Туаршева Э.О. Экстракция щелочных и щелочно-земельных металлов макроциклическими лигандами, Там же. С.93.
 5. С. J. Pederson. // J. Amer. Chem. soc 89. 7017-7036 1967.
 6. Золотов Ю.А. // Журнал ВХО им. Д.М. Менделеева. 1985. Т.30. №5. С.584.
 7. Шабанов А.Л., Зеленчук Ю.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Синтез краун-эфиров, содержащих функциональные группы и область их применения. М.: НИИТЭХим. 1989. 102 с.
 8. Шабанов А.Л., Бегер Н., Султанзаде С.С., Шон Т.К. // В сб.: Новые успехи в области синтеза и применения краун-эфиров. Баку, Издательство Аз.ИНХ. 1989. С.3.
 9. Давыдова С.Л. Удивительные макроциклы. Л.: Химия. 1989. 72 с.
 10. Шабанов А.Л., Е.Ш. Мамедов, У.Н. Мамедов. // ЖОХ. 2000. Т.36. В.4. С.613.
 11. Шон Т.К. Дисс. ...канд. Баку. АЗИНХ. 1990.
 12. Алиев В.С., Гамидов А.Ф., Шабанов А.Л. и др. В сб.: Республиканский семинар – совещание по металлкомплексному катализу. Тезисы докладов. Баку, ИНХП АН Азерб. ССР. 1990. С.43.
 13. Шабанов А.Л., Бабаев Г.А., Елчиев А.Б., Мамедова Ю.Г. // Журн. аналит. химия. 1984. Т.39. В.9. С.1621.
 14. Бабаев Г.А. Дисс. ...канд. Баку. ИНФХ АН Азерб.ССР. 1986.
 15. Норов Ш.К., Гуламова М.Т., Тошмухаммедова А.К. В сб.: Всесоюзная конференция «Химические сенсоры – 89». Тезисы докладов. Л.: Наука. 1989. С.58.
 16. Яцимирский К.В., Лампека Я.Д. Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова Думка, 1985.112 с.
 17. Золотов Ю.А.и др. // В сб.: Седьмая Всесоюз. конф. по химии экстракции. Тезисы докладов М.: Наука. 1984. С.166.
 18. Е.И. Моросанова и др. // Докл. АН СССР 277. 1984. С.1151.

19. H.Handel, F.R.Muller, R.Guqliemetti. // Helv Chem. Akta. V.66. P.514.1983.
20. Бабаев Г.А. Дисс. ... канд.наук. Баку. 1986. ИНФХ АН Азерб. ССР. С.100.
21. Ибадова С.Я. Дисс. ...канд.наук. Баку. 1999. ИНФХ АН Азерб. Респ. С.129.
22. Мамедова Ю.Г. // Дисс. ...канд.наук. Баку. 2001. БГУ. С.107.
23. Manege L.C., Takanayagi T., Ishima M., Iwachido T., Motonuris S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1999. T.72. №6. С.1301.
24. Исмиев И.И., Керимов Т.М., Мамедов Е.Ш. // Ученые записки. Аз. ГНА Баку. №3. 1992. С.56.
25. Patent № 0126.2005. Azərb. Resp.
26. Перевалова Э.Г., Решеткова М.Д., Грандберг К.П. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука 1983. 554 с.
27. TŞ AzE – 0353698 – 04, 2000 «Kriskat» oktanqaldırıcı qatqı kompozisiyaları
28. Y.Ş.Məmmədov, Ç.İ.Məmmədov, F.İ. Şəkiliev, G.Z.Süleymanov, Y.N.Litvişkov // Kimya problemləri jurnalı. 2005. №3. S.165.

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ
ЦИКЛОГЕКСАН- И ЦИКЛОГЕКСЕН СОДЕРЖАЩИХ КРАУН-ЭФИРОВ**

Ф.И.Шекилиев

При исследовании синтеза, структуры, свойств и способности комплексообразования циклогексан и циклогексен содержащих краун-эфиров проведен сравнительный анализ с предыдущими аналогичными соединениями. Установлено, что 5,8-диаза-2,3,10,11-дibenzo-14-(2-цис-карбоксо-1,2,3,6-тетрагидробензоилокси)-1,12-диоксациклопентадека-4,8-диен и 14,14-(1,2,3,6-тетрагидрофталоилокси)-бис-(5,8-диаза-2,3, 10, 11-дibenzo-1,12-диокса-15-краун-4) краун-эферы являются прекрасными экстрагентами для извлечения ферроцена из реакционной смеси и могут быть использованы для приготовления октаноповышающих композиций.

**SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES AND COMPLEX FORMING ABILITY OF CYCLOHEXAN AND
CYCLOHEKENE CONTAINING CROWN-ESTERS**

F.I.Shekiliev

When examining synthesis, structure, properties and complex forming ability of cyclohexan and cyclohexene containing crown-esters, there has been carried out comparative analysis with pollaning analogous compounds. It has been established that 5,8 diazo-2,3,10,11- dibenzo -14-(2-cyc-carboxy-1,2,3,6- tetrahydrobenzoyloxy)-1,12-dioxa-cyclopentadeca-4,8-dien and 14,14-(1,2,3,6-tetrahydrophthaloyloxy)-bis-(5,8-diaza-2,3,10,11-dibenzo-1,12-dioxa-15-crown-4) crown esters are good extragents for extracting of ferrocene from reaction mixture and can be used for preparing octane-raising compositions.