

UOT 547.022.12

DİLS – ALDER REAKSİYASINDA SİS- VƏ TRANS-KONFİQRASIYALARIN İZAHİ VƏ TETRAEDRİK MOLEKUL MODELƏRLƏ VİZUALLAŞMASI

A.A.NAĞIYEVA*, **V.M.HƏSƏNOVA****,
F.Ə.MUSTAFAEVA**, **M.S.SALAHOV****
*Bakı Dövlət Universiteti**, *Polimer Materiallar İnstitutu***
adela.nagiyeva@mail.ru

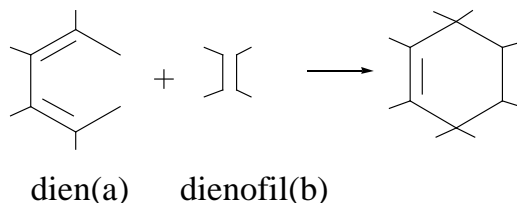
Fundamental fəzavi quruluşa ən çox tabe olan Dils-Alder reaksiyasıdır ki, bu reaksiya dien və dienofillər arasında qapalı quruluşlu birləşmə reaksiyası olub, başlangıç molekulların ilkin konfigurasiyalarını saxlamaqla başa çatır. Buna əsaslanaraq işdə biz butadienlə sis-buten-2 nin Dils-Alder reaksiyası nəticəsində alınan sis-4,5 dimetil tsikloheksenin, trans-buten-2 ilə isə transsikloheksenin yaranmasını daha əyani şəkildə göstərilməsinə nail olmaq məqsədilə tetraedrik modellərlə vizuallaşdırmışıq.

Açar sözlər: sis- və trans- konfigurasiyalar, sət rəbitəli birləşmə, hərəkə rəbitəli birləşmə, aralıq komplekslər, tetraedrik modellərlə vizuallaşma.

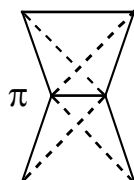
Fəzavi kimya elmində coxsaylı sözünü şəkilçilərdən istifadə olunmasının Azərbaycan dilində semantik izahı 2006-cı ildə kitab halında verilmişdir [1]. Bunlar icərisində dərslıklərdə geniş istifadə olunan və molekulların konfigurasiyalarını ifadə edən sis- və trans- fəzavi sözünü şəkilçilərin molekul modellərlə şərhə fəzavi kimya kursunun əyani şəkildə dərk olunması üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Məlumdur ki, sis- və trans- konfigurasiyalarının realizə olunması ilk növbədə molekulun sət, gövdəli quruluşunda əvəzedicilərin fəzadə eyni və əks istiqamətli düzülüşünü göstərir. Bu tipə mənsub olan sis- və trans- konfigurasiyalı molekullar eyni tərkibli olmaqla, fərqli fiziki və kimyəvi xassələr daşıyırlar. Bu xassələrin fərqlənməsi bəzən, hətta molekulların adlarında sərbəst kimyəvi ifadələrlə əks olunurlar: məsələn, malein və fumar turşuları fərqli fiziki-kimyəvi xassələrə görə belə sərbəst adları almışlar. Fəza səciyyəli bu tip xassələr bir çox molekulların hibrid orbitallarında da öz ifadəsini tapır və fəzavi kimya sahəsində tetraedrik modellərdə molekulun xassələrini birmənalı izah edir [2, 3]. Qeyd etmək lazımdır ki, kimyəvi reaksiyalar icərisində fundamental fəzavi quruluşa ən çox tabe olan Dils-Alder reaksiyasıdır [4]. Bu reaksiya

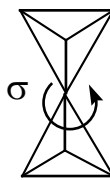
dien(a) və dienofillər(b) arasında qapalı quruluşlu birləşmə reaksiyası olub başlanğıc molekulların əsasən ilkin konfigurasiyalarını saxlamaqla başa çatır.



Alifatik sıra dien və dienofillərin Dils-Alder reaksiyasının tetraedrik modellərlə vizuallaşması *sis-* və *trans-* adduktların fəzavi quruluşlarının mənimsənilməsi üçün daha münasibdir, çünki ikiqat rabitə (π) tetraedrin tillərlə sərt birləşməsini, birqat rabitələr (σ) isə tetraedrlərin təpələrlə fırlanma hərəkətli birləşməsini əyani şəkildə göstərir:

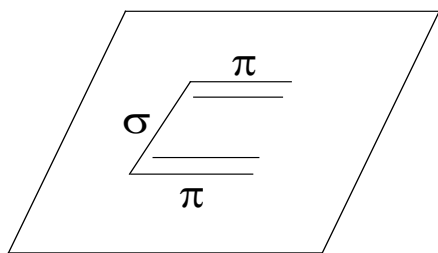


sərt rabitəli birləşmə



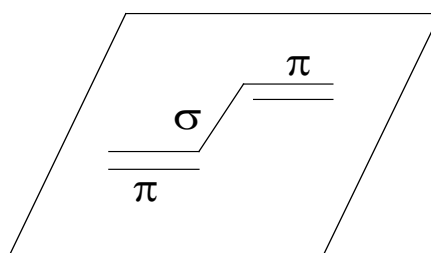
hərəkətli rabitəli birləşmə

Qeyd etmək lazımdır ki, bu tip hərəkətli σ rabitə ətrafında fırlanma nəticəsində molekullar müxtəlif konformasiyalar halında mövcud ola bilirlər [5]. Belə ki, butadien-1,3 molekulunda olan sərt birləşmiş iki π rabitəli karbon fraqmentləri bir-biri ilə təpələrlə birləşmiş iki tetraedrlərin yaratdığı σ rabitələr ətrafında fırlanaraq müstəvi şəkilli daha dayanıqlı *sisoid-planar* və *transoid-planar* konformasiyalarda mövcud ola bilirlər ki, bunlardan yalnız *sisoid* konformasiya Dils-Alder reaksiyasına daxil olur.

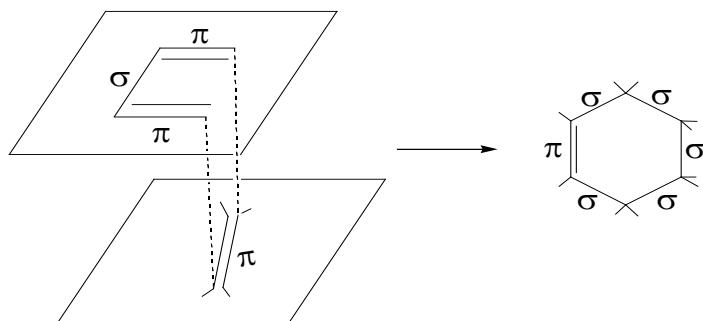


sisoid konformasiya

≡

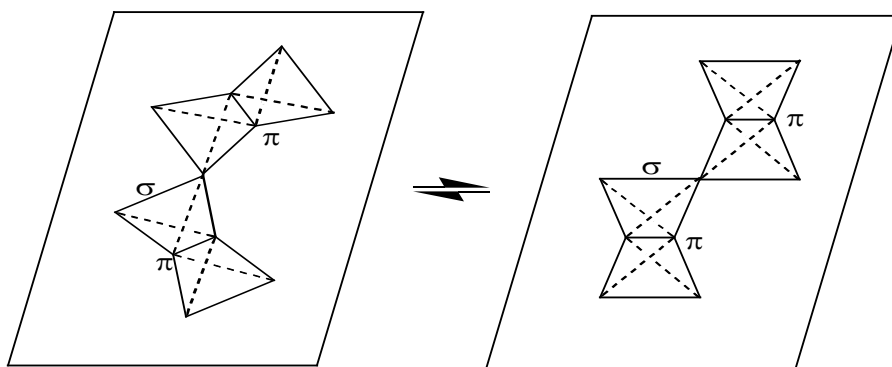


transoid konformasiya



Dils-Alder reaksiyasında planar dien və dienofil addendləri aralıq orientasiyada

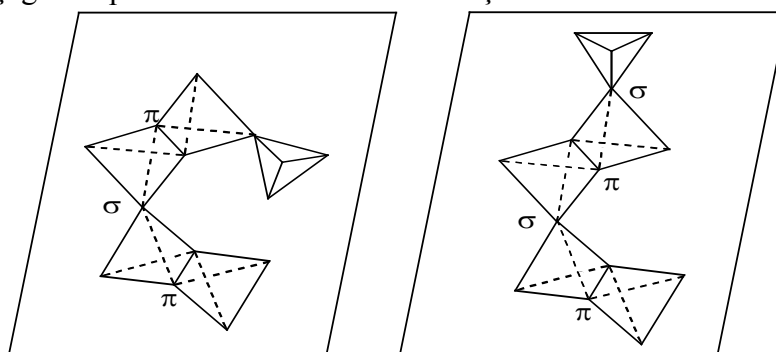
Bizim verdiyimiz tetraedrik modellərlə bu planar konformasiyaların daha dayanıqlı olduğu asanlıqla müşahidə olunur.



sisoid konformasiya

transoid konformasiya

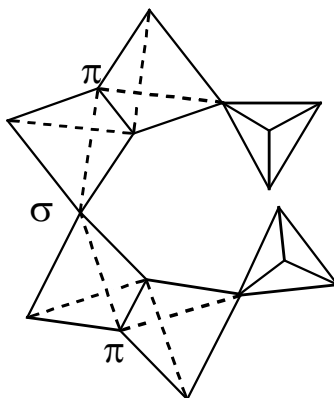
Alifatik dienlər sırasında metil əvəzli sisoid konformasiyalı planar piperilen fraqmentləri sis- və trans- quruluşların bu tetraedrik modellərlə vizuallaşmasını aşağıdakı planar formalarda təsvir etmişik:



sis-piperilen

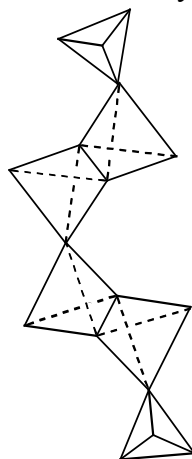
trans-piperilen

Bunlardan trans- piperilen dien sintezinə daxil ola bildiyi halda sis-piperilen tetraedrik metil qrupunun fəzavi maneəsi nəticəsində dienlə-dienofil arasında aralıq kompleks yarada bilmədiyindən addukta çevrilə bilmir. Eləcə də sis-sis-1,4-dimetil butadien-1,3 hər iki metil



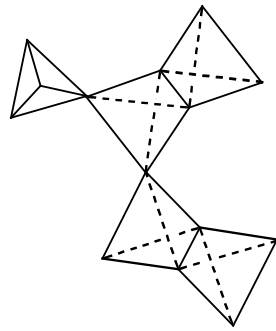
sis sis -1,4 dimetilbutadien-1,3

qruplarının fəzavi maneəsi nəticəsində Dils-Alder adduktları yaratmır, halbuki trans-trans 1,4-dimetil butadien bu reaksiyada aktiv iştirak edir.

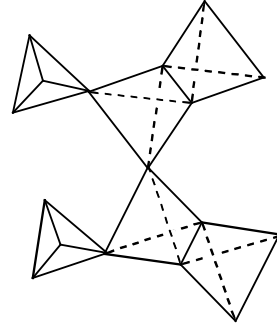


trans trans-1,4 dimetilbutadien-1,3

Bunlardan fərqli olaraq izopren və 2,3 dimetil butadien molekulları müxtəlif dienofillərlə asanlıqla adduktlar yaradırlar, çünki aralıq kompleksin əmələ gəlməsində metil qruplarının fəza maneələri yoxdur. Bu faktların tetraedrik modellərlə əyani vizuallaşmasını biz aşağıdakı qrafiki təsvirlərdə vermişik.

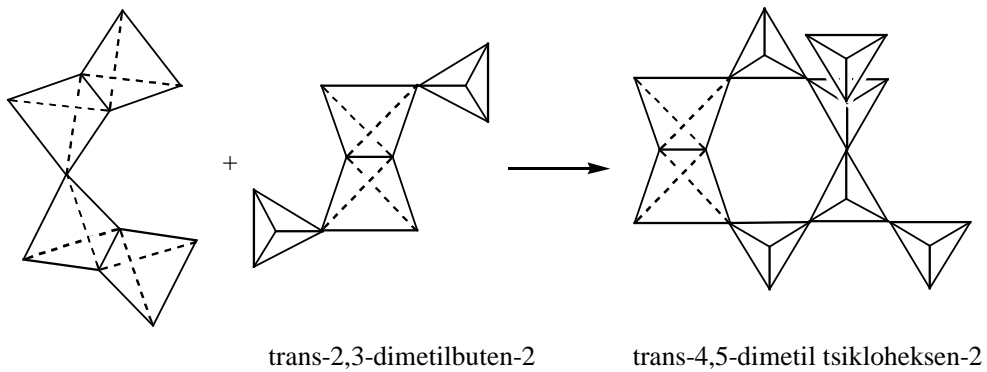
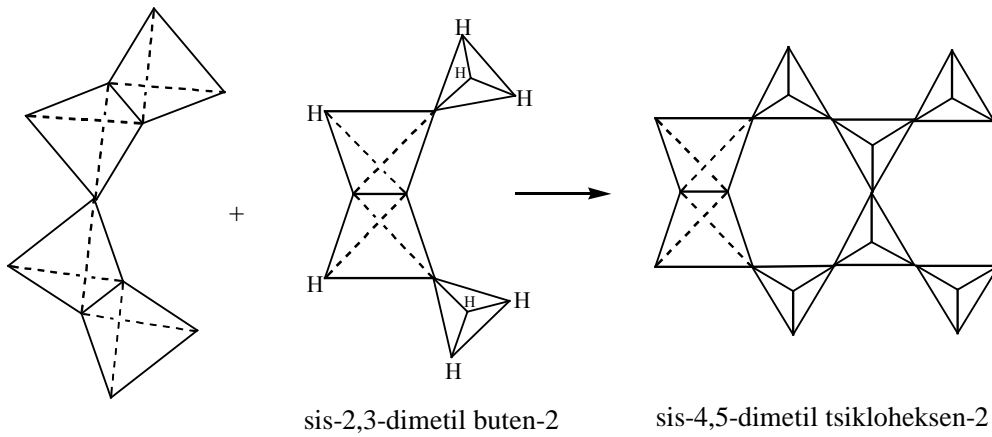


izopren



2,3-dimetil butadien-1,3

Sis- və trans- konfigurasiyalı dienofillər götürüldükdə də ilkin konfigurasiyaları saxlamaqla adduktlar alınır. Belə ki, butadienlə sis-buten-2 Dils-Alder reaksiyası nəticəsində yalnız sis- 4,5 dimetil tsikloheksen yaradır. Bunların verdiyimiz tetraedrik modellərlə ifadəsi alınan birləşmələrin fəza quruluşunu daha aydın göstərir.



ƏDƏBİYYAT

1. Salahov M.S., Əfəndiyev A.A., Məhərrəmov A.M., Salahova R.S. İzahlı fəzavi kimya terminləri. Bakı: Elm, 2006, 164 s.
2. Salahov M.S., Bağmanov B.T., Yusifova N.İ., Bağmanlı L.B. Fəza səciyyəli kimyəvi terminlər və onların izahı. 16. Dinamiki molekul modellər // "Kimya məktəbdə" jurnalı, 2006, 1(13), s.64-71.
3. Salahov M.S., Abbasov V.M., Bağmanov B.T., Məmmədova H.Ş., Yusifova N.İ., Bağmanlı L.B. C_n – karbohidrogenləri, onların quruluşu, qrafiki təsvirləri və nomenklaturası. 5. C_3 – C_4 tərkibli karbohidrogenlərdə izomerlik // "Kimya məktəbdə" jurnalı, 2006, 3(15), s.3-18.
4. Онищенко А.С. Диеновый синтез. М.: Академия Наук СССР, 1963, 566 с.
5. Салахов М.С., Пашаев Ф.Г., Гасанов А.Г., Багманов Б.Т. Квантовохимические расчеты электронной структуры молекулы гексахлорбутадиена // Azərbaycan kimya jurnalı №4, 2007, s.53-57.

ОПИСАНИЕ И ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ МОДЕЛЯМИ ЦИС- И ТРАНС- КОНФИГУРАЦИЙ В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

А.А.НАГИЕВА, В.М.ГАСАНОВА, Ф.А.МУСТАФАЕВА, М.С.САЛАХОВ

РЕЗЮМЕ

Реакция Дильса-Альдера является фундаментальной реакцией с точки зрения структурного строения, так как конечный продукт реакции сохраняет структуру исходных диенов и диенофилов. Исходя из этого, в данной работе мы провели более доступную визуализацию с помощью тетраэдрических моделей цис- 4,5-диметилциклогексена, полученного по реакции Дильса-Альдера из цис- бутена-2 и бутадиена и, соответственно, транс-4,5-диметилциклогексена из транс-бутен-2.

Ключевые слова: цис- и транс- конфигурации, соединение с жесткой связью, соединение с подвижной связью, промежуточный комплекс, визуализация тетраэдрическими моделями

DESCRIPTION AND VISUALIZATION OF CIS- AND TRANS-CONFIGURATIONS AT DILS- ALDER REACTION WITH TETRAHEDRAL MODELS

A.A.NAGIYEVA, V.M.HASANOVA, F.A.MUSTAFAYEVA, M.S.SALAHOV

SUMMARY

Diels-Alder reaction is one of the most fundamental spatial structures which is a reaction of closed structured compounds between diene and dienophiles and as the final product of the reaction keeps the structure of the initial molecules. Based on this, in this work, in order to achieve a more visual way to show tetrahedral models we visualize the structures of cis-4,5-dimethyl cyclohexene from the Diels-Alder reaction of butadiene and cis-buten-2 and the creation of trans- cyclohexene on the base of trans-buten-2.

Key words: cis- and trans- configurations, strong communication compound, intermediate complexes, visualization with tetrahedral models

Redaksiyaya daxil olub: 20.11.2014-cü il

Çapa imzalandı: 25.06.2015-ci il