

UOT 547.1.13 □

## DİETİLAMMONİUMNAFTENAT İŞTİRAKINDA METALÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN ELEKTROFİL REAKSİYALARI

**S.R.HACIYEVA, E.M.QƏDİROVA**

*Bakı Dövlət Universiteti*

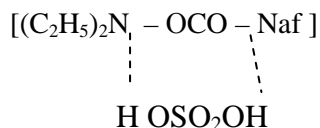
*elmina2010@mail.ru*

*Məlum olmuşdur ki, dietilammoniumnaftenat iştirakında metalüzvi birləşmələrin protonlu turşularla elektrofil reaksiyalara girməsi baş verir və bu zaman alınan reaksiya məhsulunun çıxımı da artır. Bu hal dietilammoniumnaftenat və sulfat turşusu mühitində gedən reaksiyalar zamanı baş verir. Baxılan məqalədə DEAN:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mühitində reaksiyaların elektrofil əvəzlənməsi və onların mexanizmi açıqlanır.*

**Açar sözlər:** DEAN, naften turşuları, sulfat turşusu, tsiklopentanon, tsikloheksanon

Dietilammoniumnaftenat (DEAN) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NHCOOR (R-naften qalığı) dietilaminin (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH naften turşusu ilə qarşılıqlı təsirdən alınır. Bu birləşmənin əsas xüsusiyyəti protonlu Lyuis turşuları ilə reaksiyaya girərək əvvəl aralıq kompleks əmələ gətirməsi, sonra isə ion mübadilə reaksiyalarına daxil olmasıdır. DEAN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilə qarşılıqlı təsirdə olmazdan əvvəl ehtimal olunur ki, aşağıdakı aralıq kompleks, sonra isə dietilammoniumsulfat [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>] dördlü duzu alınır.

Maraqlıdır ki, bu dördlü duz dimetilsulfat və ya formamid həlledicisi olan mühitində naften turşusu ilə işlədikdən sonra dietilammoniumnaftenat birləşməsi (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NHOCONaf alınır. Beləliklə, DEAN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> turşusu iştirakında dietilammoniumsulfat duzuna çevrilir [1].



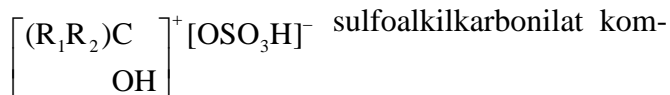
Dietilammoniumnaftenatla reaksiyalar əsasən fazalararası şəraitdə baş verir. Belə ki, bu metodla reaksiyaya girəcək hər hansı reagentlərdən biri su mühitindən üzvi fazaya keçməklə və bir-birində qarışmayan fazalararası mənələri dəf etməklə, metalüzvi birləşmələrin hidrofobluğunu nəzərə almaqla

onların üzvi həlledicilərdə həll olmasını təmin etmək və reaksiya məhsulunun çıxımını köklü surətdə artırmaq olar. Bu zaman dördlü ammonium duzlarının iştirakında gedən reaksiyalar zamanı reagent su mühitindən üzvi fazaya keçməklə çıxımın artmasına səbəb olur, çünki metalüzvi birləşmələrin üzvi fazada reaksiyaya daxil olması su fazada reaksiyaya daxil olmasından daha sürətlə gedir [2].

DEAN iştirakında gedən reaksiyalar mütləq turşu iştirakında (turşu həm protonlaşdırıcı agent kimi, həm də katalizator rolunda olur) aparılır. Bu zaman güclü turşunun seçilməsi əsas amillərdən biri olur. Belə reaksiyaların sulfat, fosfat turşuları iştirakında baş verməsi ədəbiyyatdan bizə məlumdur [3]. Lakin sulfat turşusu iştirakında reaksiyanın baş verməsi daha sürətlə gedir. Çünki fosfat turşusunun sulfat turşusuna nisbətən dissosiasiyası zəif gedir. Prosesdə turşu qeyd edildiyi kimi, həm də katalizator (2:1 nisbətində götürülməklə) rolunda iştirak edir.

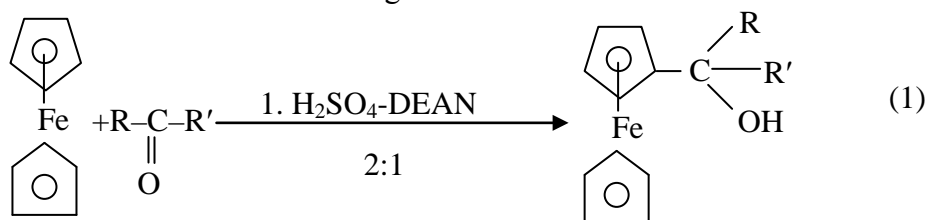
Prosesdə su-üzvi faza nisbətinin, temperatur rejiminin düzgün seçilməsi reaksiyanın gedişinə birbaşa təsir edir: məs.: tərəfimizdən ditsiklopentilferum ilə aseton, tsiklopentanon, və tsikloheksanonun ayrı-ayrılıqda DEAN və sulfat turşusu iştirakında reaksiyaları aparılmışdır. Bu zaman bərk faza ditsiklopentadienilferum, maye faza H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> turşusu və keton, DEAN isə daşıyıcıdan ibarət olmuşdur. Prosesdə 90-92%-li sulfat turşusundan istifadə edilmişdir. Az qatılıqlı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilə protonlaşma adətən zəif gedir, belə ki, metalüzvi birləşmələrin protonlaşması asan getmir. 94-96% sulfat turşusu ilə reaksiyada isə metalüzvi birləşmənin parçalanması baş verdiyindən daha çox qatılıqda turşunun götürülməsi arzuolunmazdır [4].

Daşıyıcı (DEAN) olmadıqda 90-92% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilə ketonun ilkin mərhələdə qarşılıqlı təsirindən aralıq



pleksi alınır və onun asanlıqla hidrolizə uğraması nəticəsində məqsədli məhsulun çıxımı aşağı düşür.

Təcrübələr əsasında öyrənilmişdir ki, yuxarıdakı prosesin gedişində H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:DEAN nisbəti 2:1 nisbətində götürülməlidir.



R=R'=CH<sub>3</sub>.

Məlum olmuşdur ki, alınan reaksiya məhsulunun çıxımına temperatur birbaşa təsir göstərir. Belə ki, reaksiya ekzotermik olduğundan kənardan müdaxilə-soyutma prosesi həyata keçirilir. Aşağıdakı cədvəldə DEAN:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:2) iştirakında alınmış komplekslərin çıxım faizinin temperaturdan asılılığı

göstərilmişdir və  $10^0-20^0$  C temperaturda reaksiya məhsulunun çıxımının aşağı olması və bu temperaturdan yuxarı temperaturlarda məhsulların çıxımına nisbətən daha yüksək olması müəyyən edilmişdir [4].

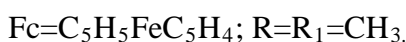
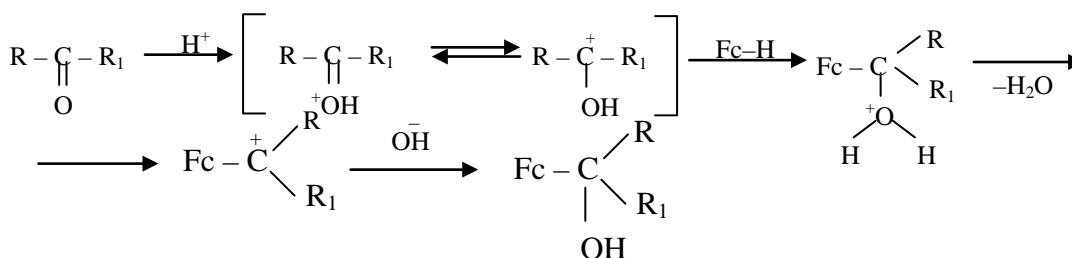
Cədvəl 1

**DEAN: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:2) nisbətində alınan komplekslərin 10<sup>0</sup> -20<sup>0</sup> C temperaturda çıxım faizi**

Metalüzvi birləşmələr	Temperatur (10 <sup>0</sup> -20 <sup>0</sup> C)	Rəngi
1. C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> FeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	74-76%çixımla	narıncı-sarı
2. C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> FeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH	28-30%çixımla	açıq-sarı
3. C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> FeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	30-32%çixımla	sarı

Qeyd etdiyimiz kimi, DEAN:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:2) iştirakında (1)reaksiyası ekzotermik olduğundan yüksək temperaturlarda proses əksinə gedir və alınan məhsulun çıxımı aşağı düşür. 0°C temperaturda isə reaksiya getmir. Reaksiyanın getməsi üçün bir az reaksiya qarışığını qızdırmaq tələb olunur, sonra isə soyudulma aparılmalıdır ki, alınan reaksiya məhsulu (metalüzvi kompleks) parçalanmasın. Optimal temperatur 10<sup>0</sup>-20<sup>0</sup> C hesab edilir.

Su-üzvi fazasında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:DEAN iştirakında gedən reaksiyanın elektrofil əvəzlənməsinin ehtimal olunan sxemi aşağıda verilmişdir (sxem1) [5]:



**Sxem 1.** Metalüzvi birləşmənin ketonla turş mühitdə elektrofil əvəzlənməsinin ehtimal olunan mexanizmi

(1) reaksiyasına uyğun olaraq, həmin reaksiyalar tsiklik ketonlarla - tsiklopentanon və tsikloheksanon ilə aparılmış, bu zaman açıq quruluşlu ketona nisbətən çıxımları (28-30% və 30-32%) daha az olmuşdur. Bu isə tsiklik ketonların açıq quruluşlu ketonlara nisbətən daha çətin reaksiyaya daxil olması ilə əlaqələndirilir. Bunun səbəbi reaksiya zamanı tsiklik ketonların yaratdığı fəza çətinliyi ilə izah edilir.

Cədvəl 1-də verilmiş metalüzvi birləşmələrin CCl<sub>4</sub>-də İQ spektral tədqiqi də aparılmışdır. Alınmış birləşmələrin OH qruplarının rəqs tezliyi (1) üçün  $\sqrt{\nu_{\text{OH}}}$  3450-3460 sm<sup>-1</sup>, (2) üçün  $\sqrt{\nu_{\text{OH}}}$  3450-3510 sm<sup>-1</sup>, (3) üçün isə  $\sqrt{\nu_{\text{OH}}}$  3420-3480 sm<sup>-1</sup> sahəsində müşahidə edilmişdir .

## ƏDƏBİYYAT

1. Перевалова Э.Г., Решетова О.А., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. М: Наука, 1983, 498 с.
2. Qədirova E.M., Süleymanov G.Z., Litvişkov Y.N. Ferrosenilkarbinol törəmələrinin reaksiyaya girmə qabiliyyətinin tədqiqi //AMEA-nın müxbir üzvi İ.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr edilmiş elmi konfransın materialları, 2007, s.143.
3. Несмеянов А.Н., Вильчевская В.Д., Кочеткова Н.С. и др. Электрофильные замещение в кислых средах // Изв. АН СССР, Сер.хим. 1979, №4, с.911.
4. Qədirova E.M. // Dis. işi. Ferrosenil karbinol metalkomplekslərinin sintez metodlarının işlənməsi, alınmış yeni birləşmələrin fiziki-kimyəvi və quruluş xüsusiyyətlərinin tədqiqi. Bakı, 2008.
5. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1980, 27 с.

## ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИЕ ДИЭТИЛЬАММОНИЙНАФТЕНАТА

С.Р.ГАДЖИЕВА, Э.М.КАДЫРОВА

### РЕЗЮМЕ

Как стало известно, в присутствии диэтильаммонийнафтената металлоорганические соединения вступают в электрофильные реакции в кислой среде (серная кислота) и образуется с высоким выходом продукт реакции. В статье рассматривается механизм реакции электрофильного присоединения в среде ДЭАН:  $H_2SO_4$ .

**Ключевые слова:** ДЭАН, нафтеновые кислоты, серная кислота, циклопентанон, циклогексанон

## ELECTROPHILIC REACTIONS OF METAL ORGANIC COMPOUNDS IN DIETHYLAMMONIUMNAPHTHENATE PARTICIPATION

S.R.HAJIYEVA, E.M.GADIROVA

### SUMMARY

It was revealed that in the presence of diethylammoniumnaphthenate, metal organic compounds enter into electrophilic reactions with proton acids (sulfuric acid) and the product yield of the reaction increases. These reactions occur in the diethylammoniumnaphthenate and sulfuric acid environments. In The present article studies the mechanism of electrophilic reactions in the environment DEAN: and  $H_2SO_4$ .

**Key words:** DEAN, naphthenic acid, sulfuric acid, cyclopentanone, cyclohexanone

*Redaksiyaya daxil oldu: 07.10.2015-ci il*

*Çapa imzalandı: 05.02.2016-cı il*