

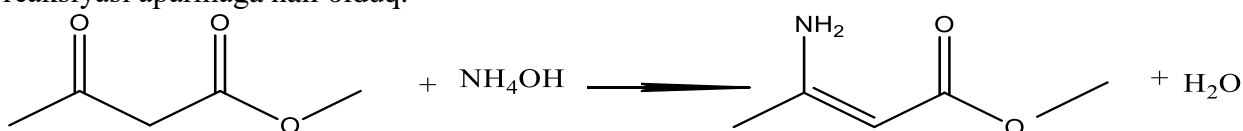
AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASININ PREZİDENTİ YANINDA
ELMİN İNKİŞAFI FONDUNUN DƏSTƏYİ İLƏ EIF-Mob-2-2013-4(10)-13/11/4 NÖMRƏLİ
QRANT ÜZRƏ YERİNƏ YETİRİLMİŞ “HANS REAKSİYASI ƏSASINDA OPTİKİ AKTİV
HETEROTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ OPTİKİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI”
ADLI LAYİHƏNİN YERİNƏ YETİRİLMƏSİNƏ DAİR

HESABAT

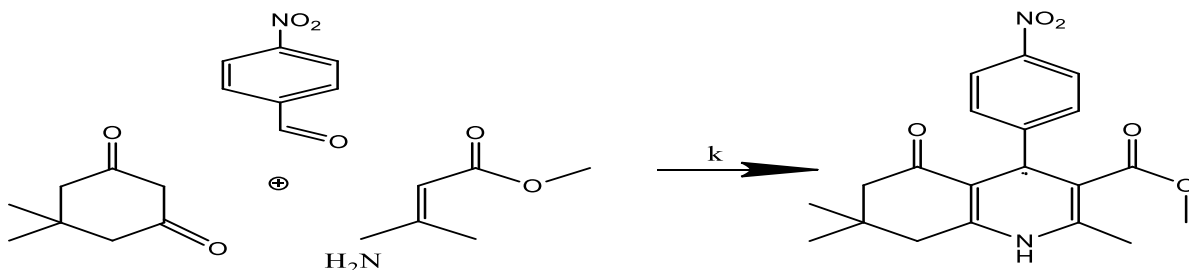
Son ilər optiki aktiv maddələrin tibdə uğurla tətbiq edilməsi asimmetrik sintezə marağı daha da artırır.

Kimyəvi üsull ilə optiki təmiz birləşmələrin sintezi zamanı xiral reaktiv və katalizatorndan, yaxud xiral qoşqulardan istifadə edilir. Lahiyənin icrası zamanı Asimmetrik Hans reaksiyası məhz müxtəlif xiral katalizatorların iştirakı ilə həyata keçirildi.

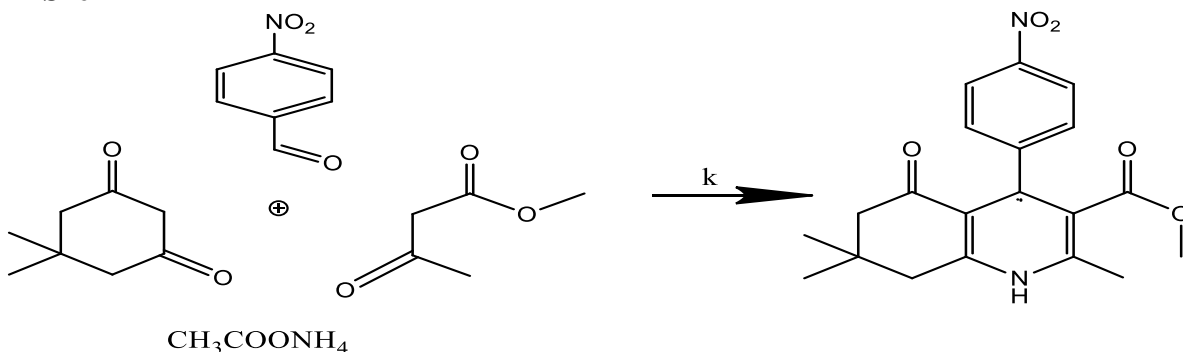
Asimmetrik Hans reaksiyası dördkomponentli olduğuna görə reaksiya zamanı əsas məhsul ilə yanaşı əlavə məhsulların alınma ehtimalı çox olur. Bu da öz növbəsində reaksiyanın “idarə edilməsini” çətinləşdirir. Digər tərəfdən xiral katalizatorlar məhz bu reaksiyaların aralıq məhsulu olan enamının amin qrupunu bir tərəfdən kordinasiya etməsi səbəbindən seçici təsir göstərir. Məhz enamının hazır formada reaksiya mühitinə verilməsi katalizatorun daha tez işləməsinə zəmin yaradır. Bütün bunları nəzərə alaraq əvvəlcə reaksiyanın aralıq məhsulu olan enamini sintez edib (sxem-1), sonra bu enamın əsasında üçkomponentli asimmetrik Hans reaksiyası aparmağa nail olduq.



Sxem-1



Sxem-2

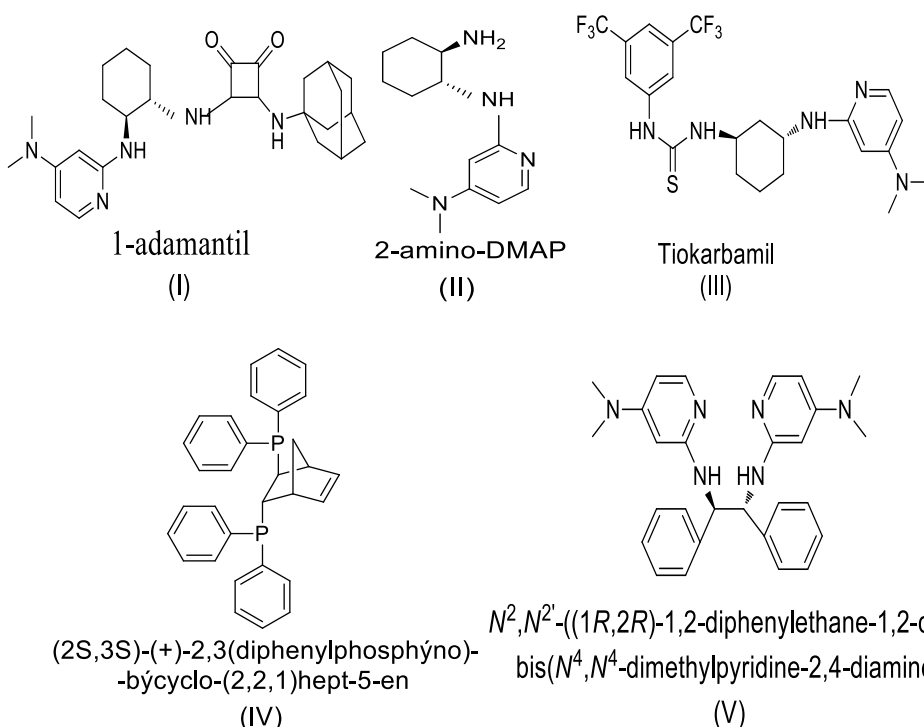


Sxem-3

İstifadə etdiyimiz katalizatorlar Mixayl, Maykl və Henri sistemləri üçün dizayn edildiyindən iki komponentli sistemlərdə həm optiki təmizlikfaktoruna, həm də reaksiyanın kinetikasına uyğun çalışır. Bu katalizatorların Hans sistemində necə işləyəcəyindən xəbərsiz olduğumuz üçün bizə reaksiyanın katalizatorsuz gedib getməyəcəyi və ya hansı müddətdə baş

verəcəyini bilmək vacib idi. Məhz bu bilgiler əsasında sonradan istifadə etdiyimiz katalizatorların optiki seçicilik ilə yanaşı reaksiyanın kinetikasına necə təsir etdiyi haqqında fikir formalaşdırma bildik. Müəyyən edildi ki, bu katalizatorların Hans reaksiyası üçün sterokimyəvi faktorları zəif, dinamik faktorları isə kifayət qədər yüksəkdir.

Reaksiya zamanı (sxem-2) istifadə edilən xiral üzvi katalizatorlar aşağıdakılardır.



Komponentlərin sayının, katalizatorların və temperaturun reaksiyanın optiki çıxımına və sürətinə təsiri aşağıdakı cədvəldə göstərilib.

Cədvəl-1

Təcrübələr	Reaksiyanın tipi		İstifadə olunan katalizatorlar	Reaksiyanın başa çatma müddəti	Temperatur	Katalizatorun miqdarı (mmol%)	Həllədi	Seçicilik (ee %)	Praktiki çıxım (%)
	Üç komponentli Hans	Dördkomponentli Hans							
1		+	I	1	o.t	5	dixlormetan	4	72
2	+		I	1	o.t	5	dixlormetan	4	91
3	+		I	6	-40	5	dixlormetan	10	77
4	+		I	12	-70	5	asetonitril	12	62
5	+		II	1.5	o.t	5	dixlormetan	4	87
6	+		III	1.5	o.t	5	dixlormetan	8	85
7	+		IV	3	o.t	5	dixlormetan	8	81
8	+		IV	12	0	5	dixlormetan	16	80
9	+		IV	24	-40	5	dixlormetan	10	67
10	+		V	24	o.t	5	dixlormetan	8	84
11	+		V	2	-40	5	dixlormetan	10	71

Göründüyü kimi reaksiyanın üç və ya dördkomponentli variantda aparılması optiki çıxıma təsir etməsə də praktiki çıxıma əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. I katalizatorundan istifadə zamanı temperaturun -40 dərəcəyə endirilməsi optiki çıxımı 6 faiz artırsa da -70 dərəcədə kəskin dəyişiklik müşahidə edilmədi (təcrübə 2,3,4). IV katalizatorundan istifadə zamanı isə temperaturun sıfır dərəcəyə endirilməsi optiki

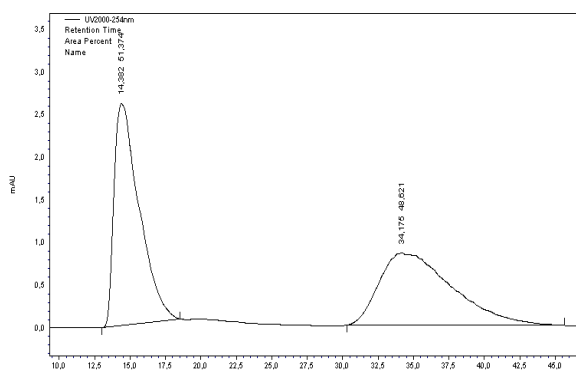
təmizlik dərəcəsi iki dəfə artırdığı halda -40 dərəcədə əksinə azalma müşahidə edildi.

Məhsulun optiki təmizlik dərəcəsi HPLC analiz üsulu ilə öyrənilmişdir. (Xiralkolon AS-H). Analiz zamanı istifadə edilən həlledici sistem, həlledicinin axma sürəti, enantiomerlərin ayrılma vaxtları təcrübələrə uyğun olaraq cədvəl-2 də göstərilib.

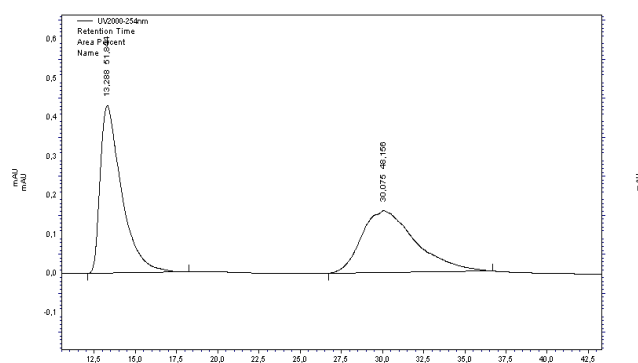
Cədvəl-2

Təcrübə	Həlledicinin axma sürəti	Dalğa uzunluğu(nm)	Həlledici Heksan:izopropanol	T(1) (dəq)	T(2) (dəq)	er	ee
Rasemik	1	254	80:20	14.382	34.175	50:50	----
1	1	254	80:20	13.288	30.075	52:48	4
2	1	254	80:20	14.387	32.188	52:48	4
3	1	254	80:20	14.412	35.815	55:45	10
4	1	254	80:20	14.563	36.267	56:44	12
5	1	254	80:20	14.503	32.655	52:48	4
6	1	254	80:20	14.367	32.255	54:46	8
7	1	254	80:20	14.562	32.415	54:46	8
8	1	254	80:20	15.110	36.482	58:42	16
9	1	254	80:20	14.855	37.570	55:45	10
10	1	254	80:20	14.700	36.205	54:46	8
11	1	254	80:20	14.638	32.403	55:45	10

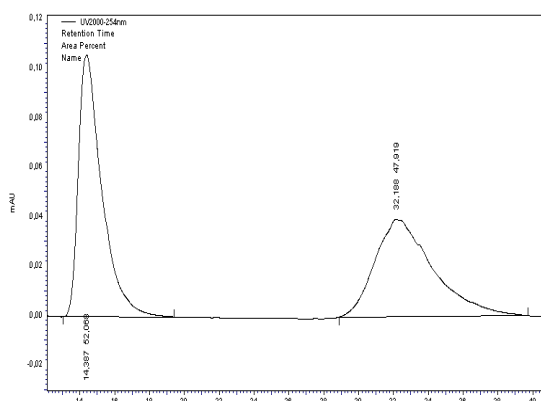
Hər bir təcrübəyə uyğun xromotoqramlaraşağıdakılardır.



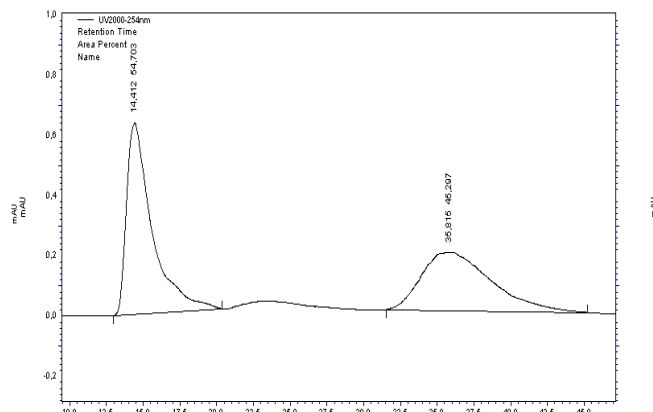
Təcrübə-rasemik



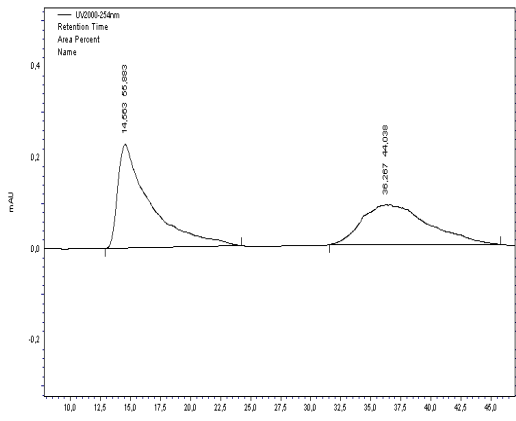
Təcrübə-1



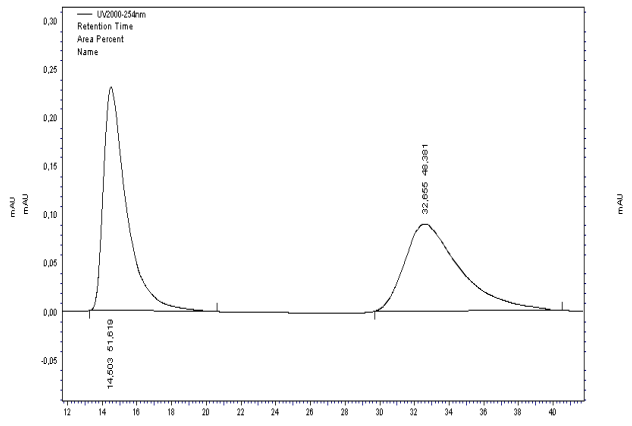
Təcrübə-2



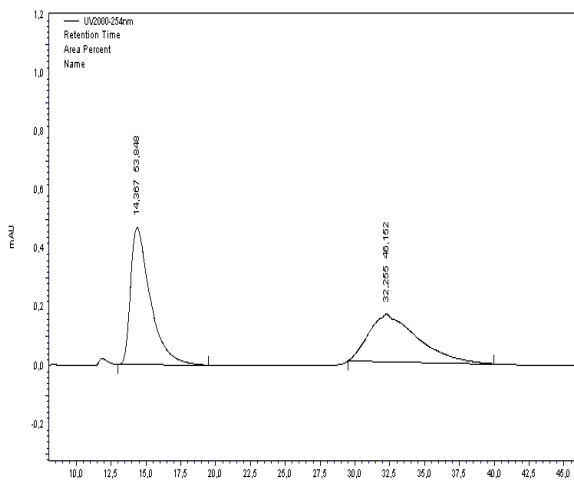
Təcrübə-3



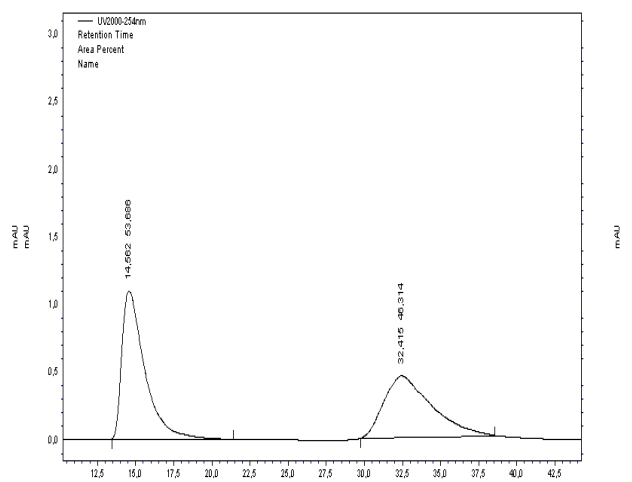
Təcrübə-4



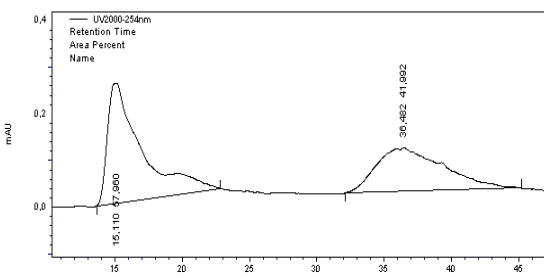
Təcrübə-5



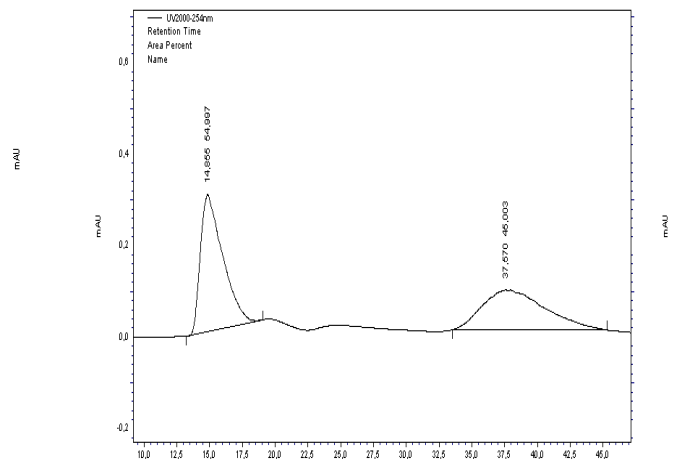
Təcrübə-6



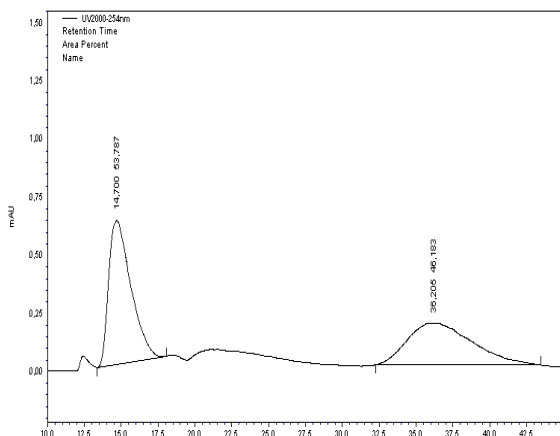
Təcrübə-7



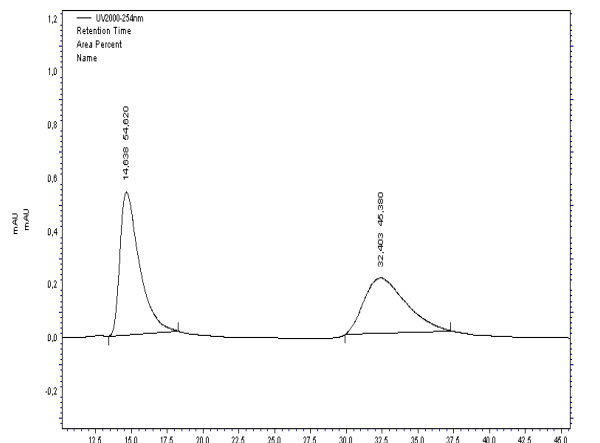
Təcrübə-8



Təcrübə-9



Təcrübə-10

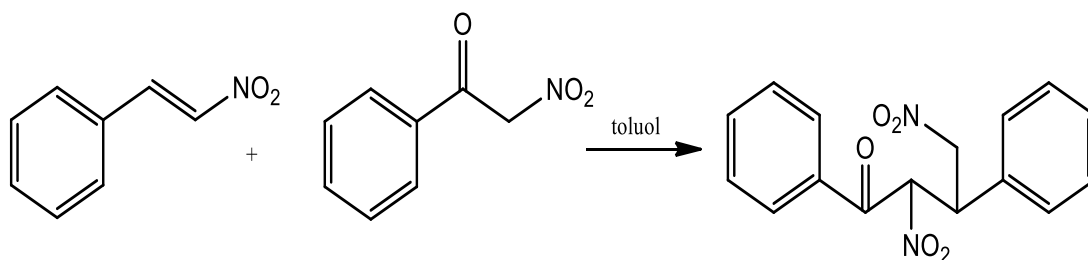


Təcrübə-11

Həmçinin Asimmetrik Mixayl reaksiyası əsasında yeni xiral-üzvi katalizatorların iştirakı ilə optiki aktiv 2,4-dinitro-1,3-difenilbutan-1-on sintez edilmişdir. Sintez edilən birləşmənin enantiotəmizlik dərəcəsi HPLC analiz üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Reaksiyanın enantioseçiciliyinə təsir edən amillər araşdırılmışdır.

Karbon-karbon əlaqəsi yaradan mühüm reaksiyalardan biri Mixayl reaksiyasıdır ki, bunun da bir sıra asimmetrik variantları mövcuddur. Bu reaksiya karbanionun α , β -doymamış karbonilli birləşmələrə nukleofil həmləsi ilə baş verir. Mixayl reaksiyasında nukleofil reagent kimi aktiv metilen qrupuna malik malon turşusunun efirləri, α -keto efirlər, α -siano efirlər, nitroalkenlər və s, elektrofil reagent kimi isə əsasən karbonilli birləşmələr, xüsusilə ketonlar geniş tədqiq olunmuşdur.

Son illər nitrokarbonilli birləşmələr alkaloidlər, aminturşular, antibiotiklər və digər dərman preparatlarının alınmasında geniş tətbiq olunur [3-5]. Enantio-zəngin γ -nitrokarbonilli birləşmələrin ən səmərəli sintez üsulu xiral üzvi katalizatorların iştirakı ilə enantioseçici Mixayl reaksiyası əsasında karbonilli birləşmələr ilə nitroalkenlərin qarşılıqlı təsiri. Amin və tiokarbamil qrupu saxlayan biofunksional xiral üzvi katalizatorlar bu tip reaksiyalar üçün ən effektiv enantioseçici ixtisara malikdir. Bu məqsədlə yeni xiral üzvi katalizatorların iştirakı ilə optiki aktiv 2,4-dinitro-1,3-difenilbutan-1-onun sintezindən bəhs edir. Göründüyü kimi sintez edilən birləşmə iki xiral atoma malik olduğundan dörd optiki izomerin (SS, SR, RS, RR) qarışığında ibarət olur.



Təcrübəkeçmə zamanı yuxarıda qeyd edilən tədqiqatlarla yanaşı optiki aktiv maddələrin optiki təmizlik dərəcəsinə təyin edən HPLC(High-performanceliquidchromatography-yüksək effektiv maye xromatoqrafiyası)-aparatusunun Dionex və Spektra modellərinin iş prinsipi və bu aparatlar ilə sərbəst işləmək qaydaları da öyrənilmişdir.

Təcrübə nəticəsində əldə edilən elmi və praktiki biliklər Bakı Dövlət Universitetinin üzvi kimya kafedrasında asimmetrik sintez sahəsinin inkişafı üçün tətbiq ediləcək.

Bakı Dövlət Universitetinin
Üzvi kimya kafedrasının doktorantı

Hüseynov Elnur