

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ

Əlyazması hüququnda

XATİRƏ NƏRİMAN QIZI ALIYEVA

**BENZTİAZOL VƏ BENZOKSAZOLƏVƏZLİ
TİİRANLARIN SİNTEZİ, ÇEVİRİLMƏLƏRİ VƏ
ÇEVİRİLMƏ MƏHSULLARININ TƏDQIQI**

İxtisas: 2306.01- Üzvi kimya

**Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın**

A V T O R E F E R A T I

BAKİ – 2016

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin “Üzvi kimya” və Azərbaycan Pedaqoji Universitetinin “Üzvi kimya və kimya texnologiyası” kafedralarında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: Akademik A.M.Məhərrəmov
professor M.Ə. Allahverdiyev

Rəsmi opponətlər: k.e.d., prof. A.M. Mustafayev
k.e.d., prof. S.Ə. Məmmədov

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Texniki Universitetinin
“Kimya” kafedrası

Müdafə « 10 » 11 2016-cı il saat ⁰⁰-da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdindəki D 02.011 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az1148, Bakı, Z. Xəlilov küçəsi, 23

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferatla əlaqədar rəylərinizi aşağıdakı ünvana göndərməyinizi xahiş edirik: AZ 1148, Bakı, Z. Xəlilov küçəsi, 23, BDU.
Avtoreferat « » 2016-cı ildə göndərilmişdir.

**D 02.011 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.e.d.**

I.Q. Məmmədov.

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Məlumdur ki, azot və kukurd heteroatomları saxlayan müxtəlif üzvi birləşmələr çox güclü bioloji və optiki aktivliyə malik olub alkaloidlər, vitaminlər, fermentlər və nuklein turşusunun tərkib hissəsini təşkil edir. Bu bioloji aktiv maddələr içərisində benzotiazolun və benzoksazolun törəmələri xüsusi yer tutur. Digər tərəfdən bu birləşmələr güclü bakteriosid, antioksidant xassələrinə malikdirlər. Bu tip birləşmələr arasında yüksək bioloji aktivliyə, geniş xassələr spektrinə (polimetin boyalar, polimer materiallar üçün stabilizatorlar, antioksidləşdiricilər, fotomateriallar üçün optiki sensibilizatorlar və s.) malik maddələr aşkar edilmişdir. Onlardan bəziləri, məsələn, alkaloid lyusiferin[2-(benzotiazolil-2)- Δ^2 -tiazolin-4-karbon turşusu] və bioluminisent[2-(5-hidroksibenztiazolil-2)tiazolil-4-karbon turşusu] təbii obyektlərdən ayrılmışdır. Benzotiazolların törəmələri arasında iltihaba qarşı, analgetik və antidepresant, antibakterial, antimikrob, funqisid və antihipertenziv əhəmiyyətli birləşmələr vardır. Bu kimi dəyərli xüsusiyyətlərə malik olmaları benzotiazol törəmələrinin tibbdə, bir sıra sənaye sahələrində, eləcə də yağ və yanacaqlara aşqar kimi tətbiqi üçün geniş imkanlar yaradır.

Beləliklə, tibbdə sağlamlığın qorunması, həmçinin, müxtəlif təyinatlı texniki vasitələrin sürtünmə qovşağı hissələrinin etibarlılığının yüksəldilməsi istiqamətlərindən biri kimi yeni tiiran növlərinin səmərəli yolla alınması əhəmiyyət daşıyır. Dissertasiya işi bu problemin həllinə həsr olunduğu üçün onun mövzusu aktualdır.

Bütün bunları nəzərə alaraq, 1-benzotiazolil-3-xlor-2-propanol və onun əsasında benzoksazol və benzotiazolun funksional əvəz olunmuş törəmələrinin sintezi və onların xassələrinin tədqiqi məsələləri aktual hesab edilir.

Tədqiqat obyektii. 2-Merkaptobenzotiazolun və onun törəmələrinin sintezi, benzotiazol və benzoksazoləvzəli tiiranlar.

İşin məqsədi. 1,2-Epitio-3-xlorpropanı səmərəli üsulla alaraq onun əsasında 2-merkaptobenzotiazol və natrium hidrokسيد iştirakında müvafiq tiiranlar, onların törəmələrinin yeni nümayəndələrini sintez etmək, bu birləşmələrin yeyilmə, siyirmə və antifriksion xassələrini tədqiq etmək.

-benztiazol əvəzedicilər saxlayan azolların xassələri və sintezinin ədəbiyyat icmalı, benztiazolun praktiki tətbiqinin araşdırılması, işin məqsədinin müəyyən edilməsi;

- alınmış nəticələrin müzakirə edilməsi, ilkin və son məhsulların sintezi, təcrübələrin aparılma istiqamətinin müəyyən edilməsi;

- benztiazolilazolların fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları, ilkin və son məhsulların sintez üsullarının işlənməsi, təcrübələrin aparılması;

- tiiranların antifriksion xassələrinin və aşqaralama xüsusiyyətlərinin tədqiq edilməsi;

-tiiranlarla aşqarlanmış bəzi sürtgü yağlarının antifriksion keyfiyyətlərinin tədqiqi, təcrübələrin nəticələrinin analizi, real sürtünmə qovşaqlarında sınaqdan keçirilməsi, nəticə və tövsiyələrin işlənməsi.

Tədqiqat üsulları və alınan nəticələrin etibarlılığı. Üzvi kimyanın, sürtünmə, yağlama və yeyilmə nəzəriyyələrinin əsaslarından istifadə etməklə analitik araşdırmalar aparılmışdır.

Təcrübələrin aparılmasında müasir avadanlıq və ölçü vasitələrindən istifadə olunmuşdur.

Elmi yenilik. İlk dəfə olaraq üzvi sintezdə geniş istifadə ediləbiləcək 1,2-epitio-3-xlorpropanın səmərəli alınma üsulu təklif edilmiş, onun əsasında merkaptobenztiazolun reaksiyası öyrənilmiş və reaksiyanın tiotsiklin açılması ilə deyil, xlor atomunun əvəz olunması istiqamətində getdiyi müəyyən edilmişdir. Alınmış benztiazolun tiiran törəməsindəki tiiran həlqəsinin aminlərlə açılması reaksiyası nəticəsində funksional tərkibli yeni merkaptobenztiazolun sintez edilmişdir. 1,2-xlorhidrinlərin əsasında yeni mürəkkəb efir və onların duzları alınmışdır. Benztiazoliləvəzli tiiranların birli və ikili aminlərlə nukleofil birləşmə reaksiyasından müvafiq yeni 1,2-aminpropan tiollar sintez və xarakterizə edilmişdir. Tiokarbamidlərin 1,4-benzoxinon ilə birləşmə reaksiyasından 2-amino-6-hidroksibenztiazolun alınmışdır.

2-Merkaptobenztiazol və merkaptobenzoksazolun 1,2-epoksi-3-xlorpropan arasındakı reaksiya turş mühitdə epoksi həlqəsinin

açılması ilə, 1,3-dixlorpropanolla isə ancaq bir xlor atomunun açılması ilə getdiyi müəyyən edilmişdir. Həm 1,2-epoksi-xlorpropanla, həm də 1,3-dixlorpropanla eyni maddələr alındığı sübut edilmişdir. Alınmış maddələrin qələvi təsiri ilə epoksi törəməyə, sonra isə tio-karbamid ilə tiirana çevrilməsi reaksiyaları öyrənilmişdir.

Sintez edilmiş tiiranların quruluşu ilə yeyilmə, siyirmə və antifriksion xassələri arasında əlaqələr əldə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, 2% tiiranla aşqarlanmış MC-20 və H-20A sürtgü yağlarından istifadə sürtünən səthlərin yeyilməyədavamlılığını baza yağlarına nisbətən 1,5 dəfədən çox yüksəldilməsini təmin edir.

İşin təcrübi əhəmiyyəti. Aparılmış elmi tədqiqat işində benziazol və benzoksazolun ədəbiyyatda məlum olmayan törəmələrinin sintezi üçün müxtəlif üsullar təklif edilmişdir ki, bu metodlar üzvi sintezdə geniş istifadə oluna bilər. 1,2-Epitio-3-xlorpropanın effektiv sintez üsulu ilə çıxımı artırılmış, onun əsasında alınan 1,2-xlorhidrinlərdən müvafiq oksiranlar, oksiranlardan isə yeni tiiran və törəmələri alınmışdır. Sintez edilmiş benziazolil-benzoksazoliləvəzli tiiranların sürtgü yağının yeyilmə, siyirmə, antifriksion xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşdırdığı və onların quruluşu ilə funksional xassələri arasında əlaqə olduğu müəyyən edilmiş, aşqarlanmış belə yağlar sürtünmə qovşaqlarında istifadə üçün tövsiyyə olunmuşdur.

İşin aprobasiyası:

H. Əliyevin xatirəsinə həsr olunmuş "Azərbaycan gəncləri Azərbaycanın gələcəyidir" konfransı(Bakı, 2007-cı il); 11-th IUPAC International Symposium on Makromolecule-Metal complexes (Pesa, İtaly, 2007-ci il); XIX Ulusal Kimya Konqresi (Türkiyə, 2005); "Gənc kimyaçı" II Respublika Elmi Konfransı (Bakı,2006-cı il); Akademik M. F. Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransında (Bakı, 2010-cu il); A.Verdzadənin 95 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransı (Bakı, 2009-cu il); Aspirantların və gənc tədqiqatçıların XVI Respublika elmi konfransı (AMİU. 2012); "Metallurgiya və materialşünaslığın problemləri" I-Beynəlxalq konfr. (Bakı, AzTU. 29-30 Aprel 2013);

Dərc olunma. Dissertasiya işinin mövzusu üzrə 18 elmi əsər, o cümlədn lisenziyalı jurnallarda 11 məqalə, 6 tezis çap edilmiş və 1 Azərbaycan patenti alınmışdır.

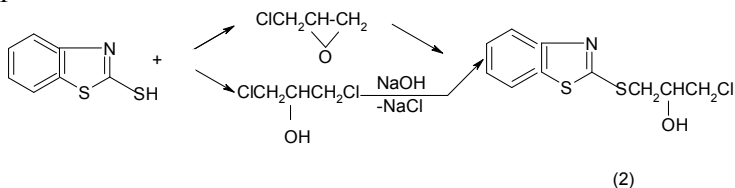
Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi giriş, dörd fəsil, nəticə, tövsiyələr, 122 adda ədəbiyyat siyahısı, əlavələr, 20 şəkil və 7 cədvəldən ibarət olub, 133 səhifə (əlavələrsiz) kompüter səhifəsini əhatə edir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Benzoksazoliltio- və benziazoliltioəvəzli oksiranların sintezi 2-Merkaptobenziazol və 1,2-epoksi-3-xlorpropan ilə reaksiyası və məhsulların çevrilmələri

Göstərilənləri nəzərə alaraq 2-merkaptobenziazolun və 2-merkaptobenzoksazolun 1,2-epoksi-3-xlorpropan arasındakı reaksiyası tədqiq edilmişdir:

Sxem 1

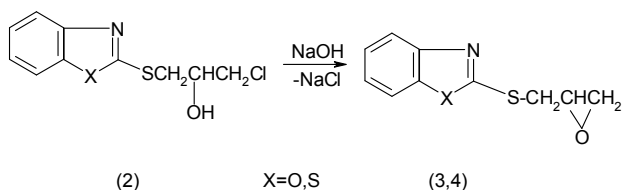


Ədəbiyyatlardan məlumdur ki, 1,2-epoksi-3-xlorpropanın nukleofil reagentlərlə (spirtlər, tiollar) qarşılıqlı reaksiyası turşu katalizatorların iştirakı ilə 1,2-epoksi-3-xlorpropan molekulunda olan oksiran halqasının əvəz olunmamış tərəfindən açılır. Digər tərəfdən məlumdur ki, oksiran halqasının nukleofil reagentlə qırılması reaksiyası, ehtimal ki, bimolekulyar nukleofil əvəzetmə (S_N2) reaksiyasına aiddir. Təbii ki, bu reaksiyanın getməsinə bimolekulyar əvəzetmə reaksiyasında olan faktorlar idarə edəcəkdir. Həqiqətən də, reagentin yüksək nukleofilliyə görə 1,2-epoksi-3-xlorpropan molekulunda oksiran halqasının qırılması karbon atomunda baş verir ki, orada əvəzedici olmur. Bu ehtimal onunla izah edilir ki, xlor atomunun mənfi induksiya effektinə görə elektron buludunun yerdəyişməsi 1,2-epoksi-3-xlorpropan molekulunda aşağıdakı kimi yerini dəyişir:

1,2-Epitiyo-3-benztiazoliltiopropanın sintezi və aminlərlə qarşılıqlı təsiri

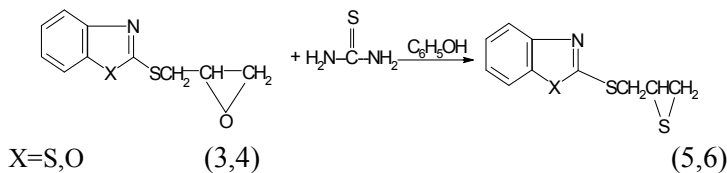
Sintez edilmiş benztiazoliltio- və benzoksazoliltioəvzəli 1,2-xlorhidrinləri etanol-efir (1:4) sistemində 20%-li natrium-hidroksidin məhlulu ilə işlədikdə (3,4) alınmışdır.

Sxem 3



Sonrakı mərhələdə benztiazoliltio və benzoksazoliltioəvzəli oksiranları etil spirti mühitində tiokarbamidlə tioepoksidləşdirdikdə uyğun tiiranlar (5,6) əmələ gəlmişdir:

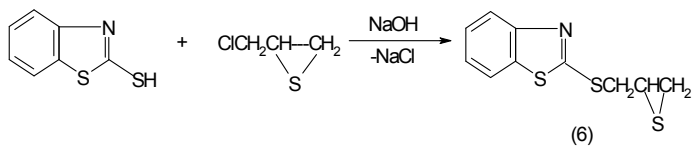
Sxem 4



Oksiranların tiiranlara çevrilməsi aşağıdakı ehtimal olunan mərhələlərdə gedir. Əvvəlcə oksiran halqası nukleofil karbamidin həmləsi ilə açılır və beşüzvlü oksatiolan əmələ gəlir. Sonra isə 2-merkaptokoksi anionuna çevrilir. Son mərhələdə 2-merkaptokoksi anionu Smayls yenidən qruplaşmasına məruz qalır və oksianionun eliminləşməsi ilə müvafiq tiiranı əmələ gətirir:

Alınmış benztiazoliltio və benzoksazoliltioəvzəli tiiranların quruluşunu təsdiq etmək üçün qarşılıqlı sintez aparılmışdır. Bunun üçün 2-merkaptobenztiazolun 1,2-epoksi-3-xlorpropan ilə reaksiyası natrium-hidroksidin sulu məhlulunda aparılmışdır:

Sxem 5

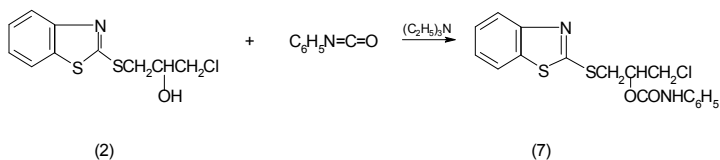


Sintez edilmiş birləşmələrin çıxımı və bəzi fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəl 1-də verilmişdir.

1-Benziazoliltio-3-xlor-2-propanolun birləşmə reaksiyaları

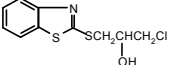
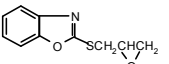
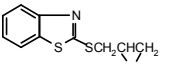
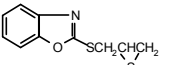
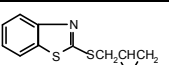
1-Benziazoliltio-3-xlor-2-propanolun fenilizosianat və feniltoizosianatın arasındakı reaksiyalardan məlum olmuşdur ki, feniltoizosianat daha çox aktivlik göstərir və müvafiq uretan (7) birləşməsini əmələ gətirir:

Sxem 7



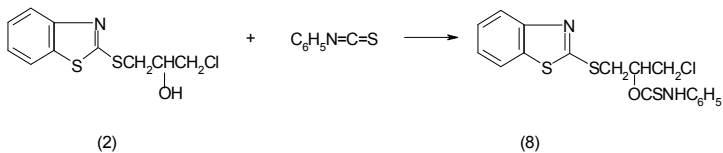
Cədvəl 1.

Sintez edilmiş birləşmələrin (2-6) element analizi və fiziki-kimyəvi sabitləri

Sıra s.	Birləşmənin formulu	Tapılmışdır, %				Brutto Formul	Hesablanmışdır, %			
		C	H	N	S		C	H	N	S
2		46,31	3,75	5,47	24,37	$C_{10}H_{10}ONS_2Cl$	46,25	3,88	5,39	26,60
3		57,87	4,47	6,57	15,83	$C_{10}H_{10}O_2NS$	57,75	4,38	6,76	15,47
4		53,66	3,82	6,70	28,41	$C_{10}H_{10}ONS_2$	53,8	4,06	6,28	28,69
5		53,99	4,18	6,42	28,55	$C_{10}H_{10}ONS_2$	53,78	4,06	6,27	28,72
6		50,26	4,47	5,59	40,12	$C_{10}H_{10}NS_3$	50,11	3,79	5,84	40,26

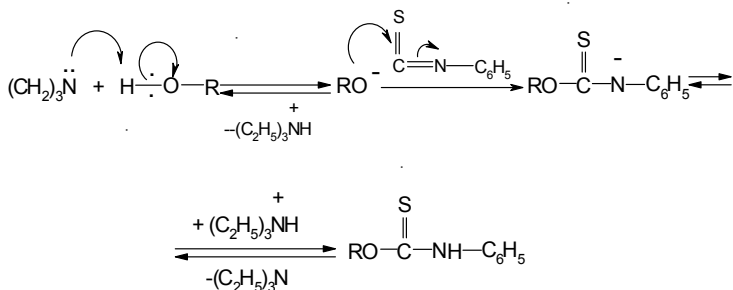
Fenilzotiosionat ilə birləşmə reaksiyası yalnız trietilaminin iştirakı ilə gedir və tiouretan maddəsinə çevrilir:

Sxem 8



Reaksiyanın mexanizmini aşağıdakı kimi ehtimal etmək olar:

Sxem 9



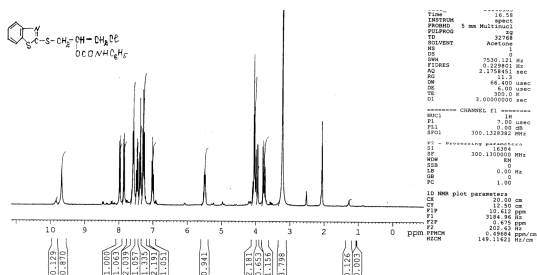
Çox ehtimal ki, reaksiya mühitində trietilamin iştirak etdikdə hidroksil qrupunun nukleofilliyini artırır. Başqa sözlə, trietilamin molekulundan fenilzotiosianat molekuluna proton daşır.

Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu İQ və NMR spektroskopiyası ilə təsdiq edilmişdir.

Sintez olunmuş benzotiazoliltio-2-benzamintiokarboniloksi-3-xlorpropanın (8) İQ spektrlərində geniş sahəni əhatə edən intensiv zolaq $3425(\text{NH}) \text{ sm}^{-1}$ aydınlaşır. Bununla yanaşı $1714(\text{C}=\text{O})$, 1610 , $1485(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$, $782(\text{C}-\text{Cl})$, $770(1-4, 1-5 \text{ Aril})$ və $675(\text{C}-\text{S}) \text{ sm}^{-1}$ zolaqları müşahidə edilir.

Fenilzotiosianat birləşməsinin (8) ^1H NMR spektrində metilen qrupunda yerləşən iki protonların siqnailləri $3,69(\text{CH}_2\text{S})$, $3,84(\text{CH}_2\text{Cl})$ m.h. dublet, bir proton $5,42(\text{CH})$ m.h. multiplət və $9,4(\text{NH})$ m.h. sinqlət və aromatik doqquz protonun siqnalı $6,9-8,0(9\text{ArH})$ m.h.-də multiplət şəklində aydınlaşır (Şəkil 3).

^{13}C NMR spektrində (Şəkil 5) karbon atomlarının pikləri aşağıdakı qeyd edilmiş sahələrdə müşahidə edilir: $40,2(\text{CH}_2)$; $43,5(\text{CH}_2\text{S})$; $56,4(\text{CH}_2\text{Cl})$; $62,3(\text{CH})$; $122,3$, $125,4$, $129,1$, $13,2(\text{ArCH})$, $138,4$, $146,7$, $149,5$ və $157,2$.

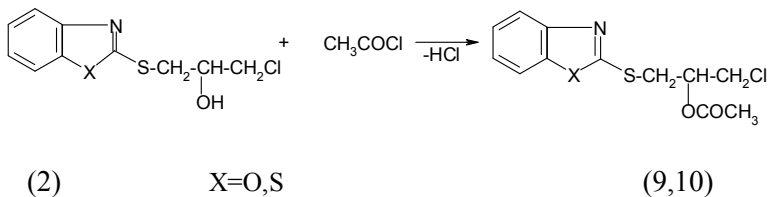


Şək. 3. Benzthiazoliltilio-2-benzaminin tiokarboniloksi-3-xlorpropanın (8) ^1H NMR spektri

1-Benzthiazoliltilio-3-xlor-2-propanolun əsasında mürəkkəb efir sintezi

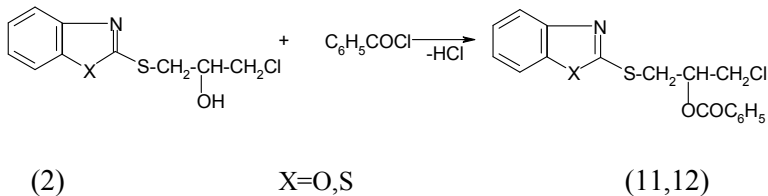
1-Benzthiazoliltilio-3-xlor-2-propanolu (2) asetil-xlorid ilə asil-ləşdirdikdə müvafiq mürəkkəb efir alınır:

Sxem 10

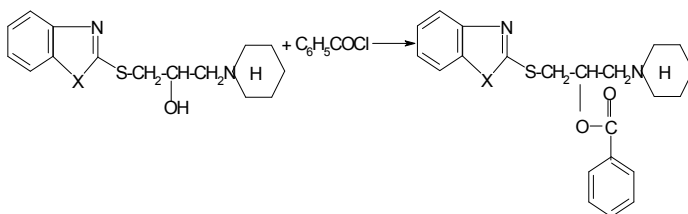


1-Benzthiazoliltilio-2-benzoiloksixlorpropanın sintezi aşağıdakı sxem üzrə gedir:

Sxem 11



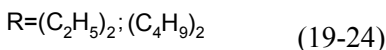
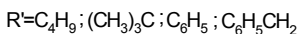
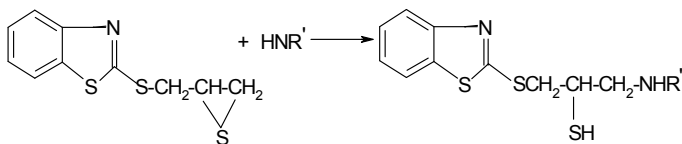
Sxem 14



1,2-Epitio-3-benzthiazoliltiopropanın müxtəlif aminlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

Reaksiyalar ümumi şəkildə aşağıdakı kimi verilmişdir:

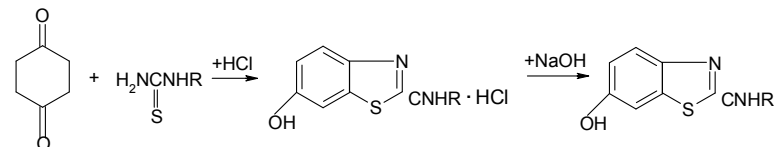
Sxem 15



6-Hidroksi-2-fenilaminbenzolun bəzi törəmələrinin sintezi

Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, 6-hidroksi-2-fenilamino benzthiazolun bəzi törəmələrinin reaksiyası çox ehtimal ki, aşağıdakı sxem üzrə gedir:

Sxem 16



(25-34)

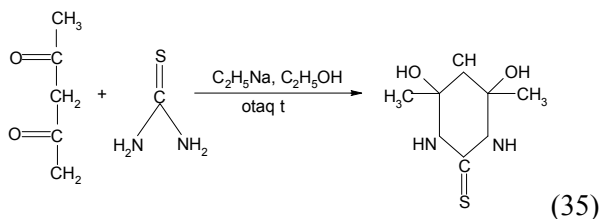
Pirimidinin heterotsiklik törəməsinin sintezi (Dihidroksi-4,6-dimetil-1,3-diazinan-2-tion(35))

Aparılan tədqiqatların nəticələrindən məlum olur ki, pirimidin törəmələrinin bioloji aktivliyi onların sintezi üçün böyük maraq doğurur.

Onların törəmələri insan orqanizminin funksiyalarında böyük rol oynayır. Pirimidinin quruluş fraqmenti bir sıra əsas birləşmələrin (nuklein turşuları, vit.B₁), dərman maddələrinin (barbituratlar), kimyəvi terapiya preparatlarının (fluorasil) tərkibinə daxil olur. Pirimidinlərin alınmasında 1,3-dikarbonil birləşmələrinin (etilasetoasetat, asetilaseton) karbamid, tiokarbamid, qvanidin və s. ilə reaksiyalarından geniş istifadə olunur.

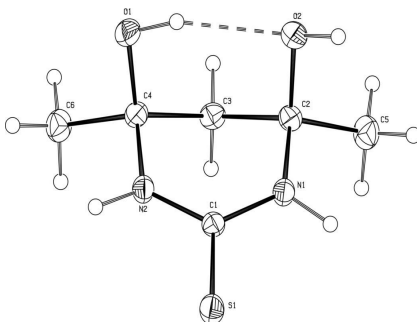
Sintez etdiyimiz (35) birləşməsi C₆H₁₂N₂O₂S heterotsiklik kürsü konfiqurasiyasına malikdir. Molekulyar konformasiya molekul daxili O-H...O qarşılıqlı təsiri vasitəsilə səthə paralel yerləşdirilmiş ikili fraqmentin yaranması ilə əmələ gəlir. Bütün H atomları hesablanmış mövqələrdə yerləşir: [C-H=0,96-0,97A°-də, Uiso(H)=1,2-1,5; Ueq(C), Uiso(H)=1,5; Ueq(O) və N-H=0,92 A°, Uiso(H)=1,2; Ueq(N)] və nəzərdə tutulan modelə daxil olur.

Sxem 16

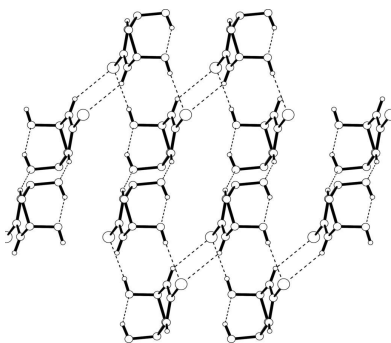


Susuz etanol mühitində otaq temperaturunda metallik natriumun iştirakında asetilasetonun tiokarbamid ilə bir saat müddətində qarşılıqlı təsirindən 42 %-lə 4,6-dihidroksi-4,6-dimetil-1,3-diazinan-2-tion birləşməsi alınmışdır. Reaksiyanın gedişinə nəzarət nazik təbəqəli xromatoqrafiya metodu ilə yerinə yetirilmişdir. Sintez edilən birləşmənin quruluşu ¹H, ¹³C NMR spektrlərinin köməyi ilə təsdiq edilmişdir. Spektrlər Bruker 300 cihazında Avance sistemində daxili standart kimi götürülən tetrametil silan götürülməklə DMSO-d₆

həllədicisində həll edilərək çəkilməmişdir. Birləşmənin monokristalını Bruker ApexII difraktometrində tədqiq edilmişdir və ölçüləri $0,30 \times 0,20 \times 0,20$ mm. təşkil edir. Cihazdan alınan məlumatları SHELXTL proqramının köməyi ilə işlənmişdir. Gözləndiyi kimi müəyyən edilmişdir ki, kristalda diazinantion halqası kürsü konformasiyaya malikdir və bu vəziyyət $O-H \dots O$ rabitəsini köməyi ilə sabitləşir:



Kristal quruluşda olan digər hidrogen qarşılıqlı təsirinə köməyi ilə $O-H \dots S$, $N-H \dots S$ və $N-H \dots O$ molekullar bir-biri ilə əlaqədə olaraq ab müstəvisi boyunca uzanmış iki ölçülü şəbəkə əmələ gətirir;



Quruluşda olan bütün hidrogen rabitələrinin geometriyası aşağıdakı cədvəldə (cədvəl 2.) verilmişdir (A°):

Cədvəl 2.

Dihidroksi-4,6-dimetil-1.3-diazinan-2-tion(35) monokristalında hidrogen rabitələrinin geometriyası.

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O1-H1O \cdots O2	0.88	1.98	2.727 (2)	143
O2-H2O \cdots Si ⁱ	0.88	2.37	3.249 (1)	173
N1-H1N \cdots Si ⁱⁱ	0.92	2.60	3.414 (1)	149
N2-H2N \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0.92	2.18	3.074 (2)	164

Symmetry codes: (i) $-x, -y + 2, -z + 1$; (ii) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; (iii) $-x, -y + 2, -z + 2$.

Cədvəldən göründüyü kimi, quruluşu kürsü konformasiyanı sabitləşdirən molekul daxili hidrogen rabitəsinin uzunluğu 1,98(A°) təşkil etdiyi halda, digər hidrogen rabitəsinin uzunluğu 2,18-2,60 (A°) arasında dəyişir.

Tiiranların antifriksion xassələrinin tədqiqi

Sənaye, kənd təsərrüfatı, məişətdə müxtəlif konstruksiyalı və vəzifəli çoxsaylı maşın və mexanizmlərdən istifadə olunur. Onların işçi hissələrinin işçi səthləri nisbi sürüşməyə məruz qalır və yeyilir-lər. Yeyilmə nəticəsində hissələr tədricən öz ilkin ölçü və formalarını dəyişirlər. Yeyilmə müəyyən həddə çatdıqdan sonra isə hissələr öz vəzifələrini yerinə yetirə bilmirlər və maşın öz təyinatını yerinə yetirə bilmir. Bu məsələnin həllində sürtgü yağ-larının aşqarlanması xüsusi əhəmiyyət və səmərə təşkil edir. Sürtgü yağlarının antifriksion xassələri yüksək olan tiiranlarla aşqarlanması sürtünən qovşaqların yeyilmə davamlılığının yüksəldilməsində yeni bir istiqamət ola bilər.

Sürtgü yağlarının iş qabiliyyətinə bir antifriksion aşqar kimi tiiranların təsirini yoxlamaq üçün tiiranların antifriksion xassələri və onlarla 2-7 % həddində aşqarlanmış transmissiya (MC-20: ГОСТ 23652-79) və industrial-sənaye (И-20А ; ГОСТ 20799-88) yağları-nın sürtünən qovşaqların (Polad 40XH-tunc БрОЦС 4-4-17) ye-yilmə davamlılığına təsiri tədqiq edilərək, baza yağlarının göstəricilə-ri ilə müqayisə olunmuşdur.

Aparılan tədqiqat təcrübələrinin nəticələrinin bəziləri cədvəl 2 və şəkl. 7-də verilir.

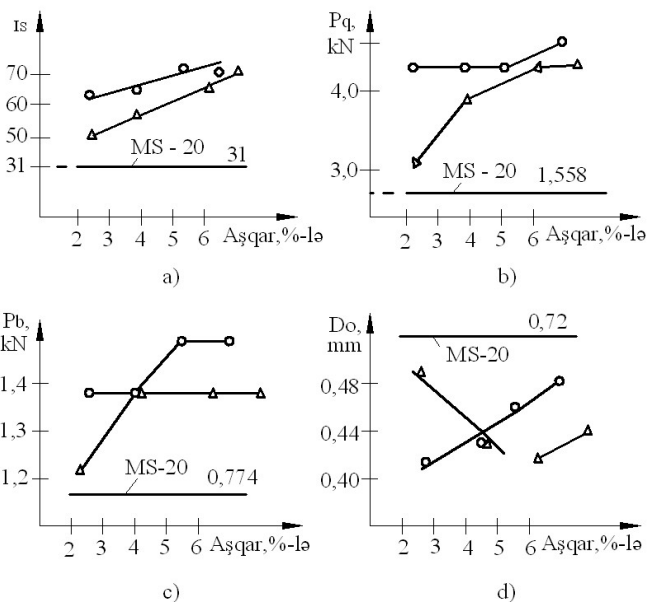
Cədvəl 3.

Tiiranlarla aşqarlanmış və baza II-20A industrial yağların ilə aparılan təcrübələrin şəraitləri və nəticələri

Sı- ra- sa- yı	Qa- tı- lıq %	Tiiranın növü							
		2-[(Tiiran-2-ilmetil) sulfanil]-1,3-benzoksazol				2-[(Tiiran-2-ilmetil) sulfanil]-1,3-benziazol			
		Yağın antifriksion xarakteristikası							
		\dot{I}_s	$P_b,$ N	$P_q,$ N	$D_y,$ mm	\dot{I}_s	$P_b,$ N	$P_q,$ N	$D_y,$ mm
1	2,0	66	1405	4527	0,48	57	1387	3847	0,48
2	3,0	68	1425	5001	0,48	59	1392	3857	0,47
3	4,0	68	1465	5001	0,42	70	1402	3929	0,43
4	5,0	73	1506	5005	0,43	72	1403	4142	0,43
5	7,0	75	1556	5025	0,41	73	1415	4411	0,42
Baza ya- ğı II-20A		32	782	1561	0,72	32	782	1561	0,72

Təcrübələr göstərmişdir ki, sintez edilmiş tiiranlar (benzoksazol və benziazol) sürtgü yağlarının yeyilmə, siyirmə və antifriksion xassələrini yaxşılaşdırır. 2-7 % tiiranlarla aşqarlanmış MC-20 transmissiya və II-20A sənaye sürtgü yağlarının triboloji xarakteristikaları (sıyırılma indeksi- \dot{I}_s ; böhran yükü- P_b ; qaynaq yükü- P_q və dördkürəli maşında üst kürənin yeyilmə ləkəsinin diametri D_y) baza yağlarına nisbətən əhəmiyyətli dərəcədə yüksəldir (cədvəl 3 və şəkil 4).

Müəyyən edilmişdir ki, 2% tiiranlarla aşqarlanmış MS-20 və II-20A yağlarından istifadə sürtünən tunc numunənin yeyilmədəvamlılığının baza yağlarına nisbətən 1,5 dəfədən çox yüksəlməsini təmin edir. Tiiranlarla aşqarlanmış sürtgü yağları yüksək antifriksion göstəricilərə malik olurlar.



Şək. 4. 2-7 % tiiranla aşqarlanmış MC-20 transmissiya yağının antifriksion xarakteristikaları:

O-benzoksazol; Δ -benziazol

2 % benzoksazolla aşqarlanmış “Industrial И20А” sürtgü yağı “MET-AK” MMC-nin avadanlıq-dəzğah parkında baza sürtgü yağı ilə müqayisəli şəkildə sınaqdan keçirilmişdir

Aşqarlanmış “Industrial И20А” yağı şəraitində işləyən sürtünən səthlərin yeyilməsi baza yağına nisbətən 1,72 dəfə az olmuşdur.

2% tiiranla aşqarlanmış MS-20 və И-20А yağları sürtünmə qovşaqlarında istifadə üçün tövsiyə olunurlar.

Əsas nəticə və tövsiyələr

1. 2-Merkaptobenzotiazolun və onun törəmələrinin məqsədyönlü sintezi həyata keçirilmişdir. 2-Merkaptobenzotiazol və 2-merkaptobenzotiazolun 1,2-epoksi-3-xlorpropan ilə reaksiyasından benzotiazoliltio və benzoksazoliltioəvəzli 1,2-xlorhidrinlər alınmışdır. Sintez olunmuş 1,2-xlorhidrinlərin quruluşu, həmçinin 2-merkaptobenzotiazol ilə 1,3-dixlor-2-propanolun qələvi iştirakındakı reaksiyası ilə təsdiq edilmişdir.

2. Benzotiazoliltio- və benzoksazoliltioəvəzli 1,2-xlorhidrinlərin qələvi məhlulu ilə dehidrohalogenləşmiş və uyğun oksiranlara çevrilmişdir. Benzotiazoliltio və benzoksazoliltioəvəzli oksiranların etil spirti mühitində tiokarbamidlə tiopoksidləşdirilmiş və müvafiq tiiranların sintezinə nail olmuşdur.

3. 2-Merkaptobenzotiazol və 2-merkaptobenzoksazolun 1,2-epitio-3-xlorpropan ilə natrium-hidroksidin suda məhlulu mühitində tədqiq edilmişdir. Müəyyənləşdirilmişdir ki, tədqiq olunan nukleofil reagentlər Pirsona görə “ mülayim” əsas olduğuna görə tiiran-tietan qruplaşması baş vermir və nəticədə tiiranlar alınır.

4.1-Benzotiazoliltio-2-xlor-2-propanolun fenilizosionat və feniltiosionatla birləşməsindən uretan və tiouretan birləşməsi alınmışdır. Həmçinin benzotiazoliltioəvəzli 1,2-xlorhidrinlərinin asetil xlorid və piperidin ilə reaksiyası öyrənilmişdir. Benzotiazoliltioəvəzli tiiranların birli və ikili aminlərlə nukleofil birləşmə reaksiyasından 1,2-aminpropaniol sintez edilmişdir.

5. Müxtəlif əvəzli tiokarbamidlərin 1,4-benzoxinon ilə birləşmə reaksiyasından 2-amino-6-hidroksibenzotiazollar və onların törəmələri sintez edilmişdir. 1,2-Epitio-3-xlorpropanın yeni sintez üsulu işlənib hazırlanmışdır.

6. Sintez edilmiş tiiranlar sürtgü yağlarının yeyilmə, siyirmə və antifriksion xassələrini yaxşılaşdırır. 2-7 % tiiranlarla aşqarlanmış MC-20 transmissiya və H-20A sənaye sürtgü yağlarının triboloji xarakteristikaları baza yağlarına nisbətən əhəmiyyətli dərəcədə yüksəkdir: sıyırılma indeksi $I_s=64\div75$; böhran yükü $P_b=1382\div1558 N$; qaynaq yükü $P_q=4381\div5025 N$ və dördkürəli maşında üst kürənin yeyilmə ləkəsinin diametri $D_y=0,41\div0,48 mm$ qiymətlərini alır (Baza

yağlarında uyğun olaraq: $\dot{I}_s=31$ və 32 ; $P_b=774$ və 782 N; $P_q=1558$ və 1561 N; $D_y=0,73$ və $0,72$ mm olmuşdur).

7. Tiiranlarla aşqarlanmış sürtgü yağları şəraitində işləyən sürtünmə cütlərinin yeyilmə davamlılığı da əhəmiyyətli dərəcədə yüksək olur. 2 % tiiranlarla aşqarlanmış MC-20 və И-20А sürtgü yağları şəraitində polad 40XH-tunc БрОЦС 4-4-17 sürtünmə cütünün tunc nümunənin yeyilməsinin ən böyük qiymətləri ($U=2,0\pm 2,18$ mm) ağır rejimlərdə sürtünmə şəraitində ($V=3,77$ m/san; $P=5,0$ MPa), ən kiçik qiymətləri isə ($U=0,81\pm 0,83$ mm) yüngül rejimlərdə ($V=0,20$ m/san; $P=1,0$ MPa) sürtünmə şəraitinə təsadüf edir. Tunc nümunənin yeyilmə davamlılığının baza yağlarına nisbətən 1,5 dəfədən çox yüksəlməsi təmin edilir.

Dissertasiya işinin əsas məzmunu aşağıdakı işlərdə dərc olunmuşdur:

1. Maharramov A.M., Allahverdiyev M.A., Hüseynova A.R., Bünyad-zadə İ.A., Rəsulova (Alyeva) X.N. Tsiklik tiokarbamidlerin sintezi ve onların antioksidləştirici yöntemleri/ XIX, Ulusal Kimya Kongresi, Türkiye, ОКР-30, 2005.

2. Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А., Гусейнова А.Р., Рзаева И.А, Буниат-заде И.А., Расулова Х.Н. Синтез и свойства циклических тиокарбамидов // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı, 2005, № 10, s. 231.

3. Мəһəրрəмов А.М., Бүныад-задə İ.А., Рəсулова Х.Н., Қоца-йева С.Ş., İсмәйлова Т.İ., Allahverdiyev M.A. 1-Benziazoliltio-3-xlor-2-propanolon bəzi çevrilmələri // Kimya Problemləri Jurnalı, 2005, № 4, s. 139-142.

4. Мəһəրрəмов А.М., Рəсулова Х.Н., Һəsəнов V.С., İсмәйлова Т.İ., Ағайева А.Н., Allahverdiyev M.A. 1-S-Benziazoliltio-2,3-epitiopropanın bəzi çevrilmələri / II Respublika Elmi Konfransı "Gənc Kimyaçı", 2006, s. 107-108.

5. Мəһəրрəмов А.М., Рəсулова Х.Н., İсмәйлова Т.А., Allahverdiyev M.A. 2-Merkaptobenziazolon bəzi çevrilmələri / H. Əliyevin xatirəsinə həsr olunmuş "Azərbaycan gəncləri Azərbaycanın gələcəyidir" konfr., Bakı. 2007, s. 197.

6. Maharramov A.M., Allahverdiyev M.A., Guliyev D.A., Bünyad-zade İ.A., Rasulova X.N. Synthesis and properties of thiiranes / 11-th IUPAC International Symposium on Makromolekule-Metal complex, Pisa-İtaly, 2007, P- 2.

7. Məhərrəmov A.M., Rəsulova X.N., Vəliyeva G.X., İbrahimoğlu L.Ə., Həsənov V.S., Allahverdiyev M. A. Bəzi benzotiazolil törəmələrinin sintezi və onların antimikrob xassələri / Akademik M.F. Nağıyevin anadan olmasının 100 illiyinə həsr edilmiş elmi konfrans. Bakı, 2008, s. 242.

8. Rəsulova X.N., Allahverdiyev M. A., Rzayeva İ.A., Həsənov V.S 2-Amino-6- hidroksibenzotiazolun sintezi və bəzi çevrilmələri / A. Verdizadənin 95 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın tezisləri, Gəncə, 2009, s. 78.

9. Rəsulova X.N., Əliyev S.Q., Həsənov V.S., Mirbağirova H.M., Allahverdiyev M.A. Benzotiazolun bəzi törəmələrinin sintezi // Azərbaycan Kimya Jurnal, 2010, №3, s. 194-196.

10. Allahverdiyev M.A., Rəsulova X.N., Abbasova.Y.A., Babai R.M. Sulfur içeren heterocyclic birləşmələrin yağlayıcı xüsusiyyətlərinin incələnməsi // Karadeniz Fen Bilimleri dergisi, Türkiyə, 2010, Volume 1, s. 98-104.

11. Aliyeva X.N., Maharramov A.M., Allahverdiyev M.A., Gurbanov A.V., İvan Brito. 4,6-Dihydroxy-4,6-dimethyl-1,3-diazinane-2-thione // Acta Crystallographica Section E, 2011, E 67, o. 2293.

12. Алыева Х.Н. Повышение трибологических характеристик смазочных масел присадками тиранов / Прогресивні технології системи машинобудування. Міжнародний збірник наукових праць. Донецький національний університет, Випуск 1,2 (43), Донецьк, 2012, с.18-23.

13. Məhərrəmov A.M., Allahverdiyev M.A., Hüseynova A.R Əliyeva K.İ. 1,2-Epitio-3-xlorpropanın alınma üsulu. Azərbaycan patentı İ 2012 0084, 13.09.2012.

14. Aliyeva X.N. Bəzi sürtgü yağlarının tiiranlarla aşqarlanmasının sürtünmə dərəcələrinin yeyilmə davamlılığına təsiri / Aspirantların və gənc tədqiqatçıların XVII Respublika elmi-texniki konfransının materialları, AMİU, № 1, 2013, s. 27-29.

15. Aliyeva X.N. Tiiranlar yüksək təsirli antifriksion aşqarlardır / Elmi əsərlər, “Yüksək texnologiyalar və ali təhsil ” ETK-ın materialları, Azərbaycan Texniki Universiteti, Bakı, 2011, s. 133-137.

16. Məhərrəmov A. M., Allahverdiyev M.A., Aliyeva X.N. Tiiranların II 20-A industrial yağının triboloji xassələrinin tədqiqi / Azərbaycan Texniki Universiteti, Elmi Əsərlər, “Metallurgiya və materialşünaslığın problemləri” I-Beynəlxalq konfr. materialları, Bakı, 2013, s. 158-161.

17. Məhərrəmov A.M., Aliyeva X.N., Allahverdiyev M.A., Nəcəfova R.A. Benztiazoliltio 1,2-Aminpropantiolların sintezi / Bakı Dövlət Universiteti, Ümummilli lider H. Əliyevin anadan olmasının 90 illiyinə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VII Respublika Elmi konfr. materialları, Bakı, 2013, s. 45-46.

18. Məhərrəmov A.M., Allahverdiyev M.A., Aliyeva X.N. Benztiazoliltio və benzoksazoliltio əvəzli tiiranların sintezi // Bakı Universitetinin Xəbərləri, Bakı, 2015, №1, s. 20-25.

Хатира Нариман кызы Алыева
Синтез, превращения и исследование продуктов
превращения бензтиазол и бензоксазолзамещенных тиранов
РЕЗЮМЕ

Диссертация посвящена получению рациональным методом 1,2-эпитио-3-хлорпропана, синтезированных из него 2-меркаптобензотиазола и новых представителей в присутствии гидроксида натрия тираны и их производных, а также исследованию противоизносных, противозадирных и антифрикционных свойств полученных соединений.

Реакцией взаимодействия 2-меркаптобензотиазола 1,2-эпокси-3-хлорпропаном синтезированы бензтиазолилтио- и бензоксазолилтиозамещенные 1,2-хлоргидрины, на их основе получены новые представители сложных эфиров и их солей. Установлено, что в этом положении не происходит группировки тиран-тиэтан и в результате получают тираны.

Дегидрогалогенированием бензтиазолилтио- и бензоксазолилтиозамещенных 1,2-хлоргидрина синтезированы новые представители 1,2-аминопропантиолов. Реакцией присоединения тиокарбамидов с 1,4-бензохиноном синтезированы 2-амино-6-гидрокси бензтиазолы и их производные. Разработан эффективный метод получения 1,2-эпитио-3-хлорпропана, увеличен выход и на его основе получены соответствующие оксираны 1,2-хлоргидринов и их производных.

Реакцией присоединения 1-бензтиазолилтио-3-хлор-2-пропанола с фенилизоцианатом и фенилтиоцианатом получены уретановые и тиоуретановые соединения. Реакцией нуклеофильного присоединения бензтиазолилтиозамещенных тиранов с первичными и вторичными аминами синтезированы 1,2-аминпропантиолы.

Выявлена связь между строением и противоизносными, противозадирными и антифрикционными свойствами синтезированных тиранов. Обнаружено, что введение 2%- ного тирана в смазочное масло МС-20 и И 20-А улучшает противоизносные свойства трущихся поверхностей, по сравнению с базовым маслом, почти в 1,5 раза.

Khatira Nariman Aliyeva

The synthesis, reactions and investigation of reaction products of benzothiazole and benzoxazole substituted thiiranes.

SUMMARY

The presented thesis devoted to the efficient production of 1,2-epithio-3-chloropropane, which further has been used in the synthesis of mercaptobenzothiazole, in presence of sodium hydroxyde in the synthesis of thiiranes and their various new derivatives, latter has been investigated for antiwear, antiseize and antifricition properties.

From the reactions of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole with 1,2-epoxy-3-chloropropane has been obtained the mercaptobenzothiazolythio- and mercaptobenzoxazolythio substituted 1,2-chlorohydrins, which also has been used in the synthesis of various ethers and their salts. It has been established that in this case the thiirane-thiethane rearrangements do not occur and consequently formation of thiiranes took place.

The mercaptobenzothiazolythio- and mercaptobenzoxazolythio substituted 1,2-chlorohydrins has been dehydrohalogenated by sodium hydroxyde solution and new 1,2-aminopropanthioles has been obtained.

By the addition reaction of various substituted thiocarbamides with 1,4-benzoquinone has been synthesized 2-amino-6-hydroxybenzothiazoles and their derivatives. Has been developed the effective and new synthesis method of 1,2-epithio-3-chloropropane, has been increased the yield, and from the 1,2-chlorohydrins which has been obtained on the base of this compound, has been synthesized corresponding oxiranes, which latter gave origin to the new thiiranes and their derivatives.

It has been obtained the urethane and thiourethane compounds by addition of 1-benzthiazolythio-2-chloro-2-propanole with phenyl isocyanate and phenyl thioisocyanate. By nucleophylic addition reactions of benzthiazolythio substituted thiiranes with primary and secondary amines has been synthesized 1,2-aminopropanethioles.

It has been detected the correlation between the structure of synthesized thiiranes with their antiwear, antiseize and antifricition properties. It has been established that MS-20 and I-20 lubricants doped with 2% thiirane, demonstrated more than 1.5 time increasing of antiwear properties on the friction surfaces in comparison with base oils.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ
РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Хатира Нариман кызы Алыева

**СИНТЕЗ, ПРЕВРАЩЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕНЗТИАЗОЛ И
БЕНЗОКСАЗОЛЗАМЕЩЕННЫХ ТИИРАНОВ**

Специальность: 2306.01 – Органическая химия

А в т о р е ф е р а т

Диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Б А К У – 2016