

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА**

**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
имени академика Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА**

---

*На правах рукописи*

**НИДЖАТ РАСИМ оглы БАБАЕВ**

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БИЦИКЛИЧЕСКИХ  
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОКСИДЫ И  
ДВУХАТОМНЫЕ СПИРТЫ И ПОЛУЧЕНИЕ  
АМИНОСПИРТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**Специальность: 2314.01-Нефтехимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по химии**

**БАКУ-2016**

**Работа выполнена в Институте нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана**

**Научные руководители:**  
член корр. НАН Азербайджана, доктор химических наук,  
проф. Х.М.Алимарданов  
доктор химических наук, проф.Э.Т.Сулейманова

**Официальные оппоненты:**  
Доктор химических наук, проф. Л.И.Алиева  
Доктор химических наук, проф. И.Г.Мамедов

**Ведущая организация: Кафедра нефтехимии и химической технологии Сумгаитского Государственного Университета**

**Защита состоится 30 сентября 2016 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании Диссертационного совета D 01.03 в Институте нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана по адресу: AZ 1025, г.Баку, пр.Ходжалы, 30**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана**

**Автореферат разослан «    » июня 2016 года.**

**Научный секретарь  
Диссертационного совета,  
доктор наук по химии,**



**проф. М.Д.Ибрагимова**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одним из приоритетных направлений современного нефтехимического и органического синтезов является разработка эффективных способов получения полифункциональных соединений, в частности, их циклических представителей. Значительный интерес в этом аспекте представляют такие соединения как эпоксиды, гликоли, аминспирты и их многочисленные производные. Структурные особенности подобных соединений обуславливают их большие практические возможности в качестве: фармакологических препаратов, биологически активных соединений, а также различных присадок к топливам и смазочным маслам.

Основные исследования, проведенные до сих пор в этом направлении относятся к функционализации алкеновых и алкенилпроизводных ароматических углеводородов. Однако, достаточно малоизученными остаются производные алициклических, и особенно, мостиковых и конденсированных непредельных углеводородов. Очевидно, причиной этого является отсутствие эффективных методов их получения. Следует отметить, что имеющиеся в литературе материалы по окислению конденсированных или мостиковых циклоолефинов крайне не систематичны и носят эпизодический характер.

В последние годы для введения кислородной функции в состав предельных и непредельных углеводородов предпочтение отдается процессам окисления их с участием полиоксометаллатных катализаторов и пероксида водорода. Последний, являясь дешевым, имеющим значительные промышленные ресурсы, а также безопасным для окружающей среды окислителем, позволяет получить эпоксисоединения, либо соответствующие вицинальные диолы, не содержащие различные примеси.

Однако применение полиоксометаллатных комплексов сопряжено с определенными трудностями.

Учитывая вышеизложенное, представлялось перспективным разработка легкодоступного процесса получения гликолей и аминспиртов, содержащих бициклические фрагменты различной природы и проведение систематических исследований по выявлению взаимосвязи между структурой и функциональной активностью этих соединений (в качестве присадок к смазочным маслам).

**Целью настоящей работы** являлось изучение реакций эпоксидирования и одностадийного дигидроксирования непредельных углеводородов с бициклическими фрагментами с участием пероксида водорода в присутствии нанесенных оксопероксогетерополисоединений вольфрама и кобальта, образующихся «in situ» и получение на их основе аминспиртов мостиковой структуры.

В задачу диссертационной работы входило следующее:

- Исследование реакции эпоксирирования и окислительного дигидроксирирования норборнена, его  $C_1$ - $C_4$  алкил, винил-, циклогексенил- и фенилпроизводных, а также тетрагидроиндена с участием водного раствора пероксида водорода или аддукта присоединения пероксида водорода и карбамида в присутствии вольфрам- и кобальтосодержащего комплекса, нанесенного на высокодиспергированный углеродный материал;
- Исследование реакций получения вицинальных аминоспиртов с бициклогептановыми фрагментами и выявление зависимости выходов их от структурных особенностей исходных аминов;
- Установление основных факторов, влияющих на селективность протекания реакций эпоксирирования, окислительного дигидроксирирования и однореакторного гидроксаминирования норборнена и 5-винилнорборнена;
- Исследование функциональной активности синтезированных соединений в составе смазочного масла и СОЖ и выявление их практически полезных свойств;
- Синтез аминоспиртов циклоалифатического ряда взаимодействием алифатических гликолей  $C_2$ - $C_4$  с циклическими или гетероциклическими аминами и сопоставление их биоцидных свойств с аналогичными свойствами бициклических аминоспиртов, выявление зависимости между их биоцидными свойствами и структурой.

#### **Научная новизна.**

- Разработан эффективный однореакторный способ получения вицинальных диолов и аминоспиртов с бициклогептановыми фрагментами и установлена корреляционная зависимость между выходами аминоспиртов и структурой аминов алифатического, ароматического и гетероциклического рядов.
- Проведены комплексные исследования на основании которых впервые установлено, что жидкофазное окисление норборнена и его винилпроизводного в псевдогомогенной системе без использования катализаторов межфазного переноса при определенных условиях может протекать в двух направлениях: при использовании 30%-ного водного раствора пероксида водорода происходит селективное окислительное дигидроксирирование субстрата в вицинальный диол, а в случае уксуснокислого раствора аддукта  $H_2O_2$  и карбамида - образование соответствующего эпоксида.
- Синтезированы ряд новых представителей вицинальных аминоспиртов с напряженным бициклогептановым фрагментом и установлена возможность использования их в качестве антимикробных присадок к маслам с высокой функциональной активностью.

### **Практическая ценность.**

- Предложен одnoreакторный способ получения вицинальных диолов и аминоспиртов с бициклогептановым фрагментом с участием псевдогомогенных каталитических систем, приготовленных нанесением вольфрамсодержащего гетерополиоксосоединения и бромида кобальта (II) на высокодисперсный углеводородный материал.
- Установлена бактерицидная и фунгицидная активность синтезированных вицинальных аминоспиртов с бициклогептановым фрагментом и некоторые из них предложены в качестве присадок к маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям (СОЖ).
- Установлена некоторая корреляционная зависимость между биоцидными свойствами синтезированных аминоспиртов и их структурой.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Республиканской научно-практической конференции, посвященной 100-летию акад. С.Д.Мехтиева, 2014; научно-практических конференциях «Актуальные проблемы современной биологии и химии», посвященных 92- и 93-летию Общенационального лидера Гейдара Алиева, 2015, 2016; Республиканской научной конференции «Смазочные материалы, горючие, специальные жидкости, присадки и реагенты» посвященной 50-летию создания Института химии присадок имени акад. А.Кулиева.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 15 научных трудов, в том числе 11 статей и 3 тезиса. Имеется одно положительное решение для получения Азербайджанского патента.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка используемой литературы, включающей 193 наименований. Содержание работы изложено на 166 страницах компьютерного текста, содержащего 29 таблицы, 20 рисунков и 4 схемы.

Во введении обоснованы актуальность, цель и задачи, научная новизна и практическая ценность диссертационной работы.

В первой главе приведен литературный обзор, в котором проанализировано современное состояние проблемы получения эпоксидов, гликолей и аминоспиртов бициклического ряда и их применения.

Вторая глава посвящена разработке методик проведения исследований и анализу продуктов реакции, описанию экспериментальных установок, методов определения физико-химических свойств сырья и полученных соединений.

Третья глава содержит результаты проведенных исследований по эпоксидированию и дигидроксилированию бициклических углеводородов, таких как, бициклогептан, его различных алкил-, циклоалкил- и алкенилпроизводных, тетрагидроинден, изучению физико-химических

свойств синтезированных соединений. В отдельном разделе рассмотрено влияние различных факторов на выходы соответствующих эпоксидов и гликолей.

В четвертой главе представлены результаты исследований по синтезу бициклических и циклоалифатических аминок спиртов различной структуры. Отдельный раздел посвящен изучению бактерицидных свойств полученных аминок спиртов в составе моторного масла и СОЖ. На основе проведенных испытаний некоторые из синтезированных соединений рекомендованы в качестве антимикробных и противоизносных присадок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Эпоксидирование норборнена и 5-винил-норборнена с участием аддукта карбамида и пероксида водорода в присутствии соединений вольфрама, нанесенных на углеродный материал

Оксираны и гликоли бициклических углеводородов являются эффективными мономерами для производства химически-, водо- и атмосфероустойчивых полимерных материалов, характеризующиеся ударопрочностью и термостабильностью, хорошими диэлектрическими показателями, отличной адгезией к поверхности различных материалов.

В этом аспекте особый интерес представляет синтез оксирановых соединений норборненового ряда, в том числе, 2,3-эпоксинорборнан и его винилпроизводные. Для окислительной функционализации непредельных соединений различного состава, применение раствора  $H_2O_2$  является перспективным методом.

Таблица 1

Эпоксидирование бицикло [2.2.1] гепт-2-ена (БЦГ) с участием ПВК в присутствии растворимых соединений переходных металлов и уксусной кислоты ( $T=70^{\circ}C$ ,  $\tau=6$  часов, мольное соотн. БЦГ:  $CH_3COOH$ :  $H_2O_2$  [ $CO(NH_2)_2$ ]=1:0.1:2,  $C_{me}=5 \cdot 10^{-2}$  г. ион/л).

Исходный катализатор	Конверсия БЦГ, %	Состав продуктов реакции, % мас					Выход эпоксида %
		Эпоксид БЦГ	диол	Гликоль моно ацетат	кетон	Не идент соед.	
$MoCl_5$	82,0	70,0	13,6	5,4	-	11,0	65,7
$(NH_4)MoO_4$	76,4	68,4	4,6	6,5	3,0	17,5	59,9
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	81,5	72,5	6,3	6,3	2,5	12,4	67,7
$MoO_3$	67,4	57,0	9,0	9,8	9,0	15,2	44,1
$WCl_6$	87,4	79,0	10,7	7,2	-	3,1	79,1
$(NH_4)_2WO_4$	85,3	75,3	12,6	8,3	1,2	2,6	73,3
$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot nH_2O$	89,0	80,6	8,9	6,5	-	4,0	82,2
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	81,5	72,5	16,7	7,2	1,0	2,6	67,7
$Na_2H_5[P(W_3O_{10})_4]$	90,4	82,7	5,6	7,7	-	4,0	85,6
$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + CoBr_2$	92,0	84,0	4,5	7,0	-	4,5	88,5
$NaVO_3$	62,4	51,0	10,5	14,3	6,5	17,7	36,5
$VOBr_3$	71,6	55,5	10,7	10,4	5,0	18,4	45,5
$VOCl_3$	64,0	49,7	12,3	12,6	5,4	20,0	36,4

С целью повышения селективности процесса и выхода целевого продукта часто применяются катализаторы межфазного переноса, например, высшие алкиламмоний галогениды. Учитывая это нами в качестве окислителя был использован продукт присоединения карбамида и пероксида водорода, содержащего 30-35% активного кислорода.

Предварительные опыты по выбору эффективного катализатора на примере модельной реакции окисления бицикло [2.2.1] гепт-2-ена (норборнена) подтвердили высокую селективность реакции по эпоксиду с участием соединений вольфрама.

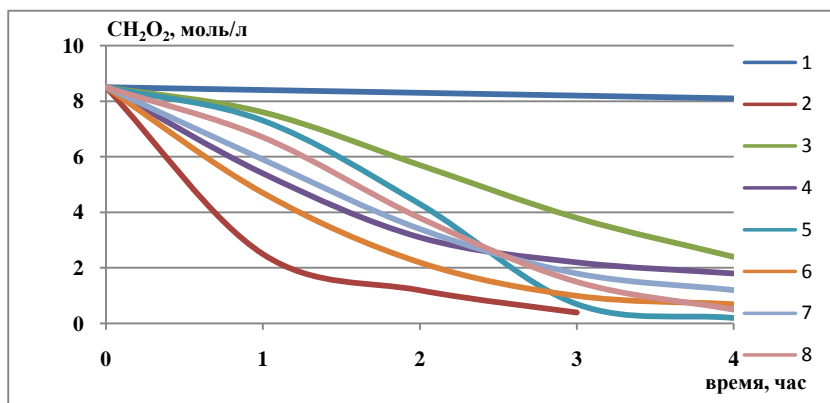


Рисунок 1. Динамика разложения пероксида водорода в присутствии различных катализаторов. Температура 70<sup>0</sup>С, С<sub>кат</sub>=5·10<sup>-2</sup> г ион/л. катализатор: 1-без катализатора; 2- вольфрамат натрия; 3-оксид молибдена (VI); 4-хлорид вольфрама (VI); 5- хлорид молибдена (V); 6-(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·2H<sub>2</sub>O; 7- Na<sub>2</sub>H<sub>5</sub>[P(W<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>]; 8-(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>+CoBr<sub>2</sub>

Используемые молибден- и вольфрамсодержащие гомогенные катализаторы, хотя и проявляют высокую активность и селективность по эпоксидированию норборнена, отделение их от продуктов окисления и повторное использование остается пока нерешенной проблемой. Одним из возможных путей решения этого вопроса считается гетерогенизация гомогенных катализаторов.

Литературные материалы показывают, что одним из эффективных путей создания гетерогенных катализаторов является введение в состав макро- и мезопористых материалов ионов переходных металлов или их комплексов. Учитывая, что углеродные материалы характеризуются высокой адсорбционной емкостью, нами в качестве носителя были использованы углеродный материал марки АГ-3 или углерод, полученный взаимодействием четыреххлористого углерода и металлического алюминия.

В отличие от цеолитных катализаторов, углеродные материалы характеризуются наличием микропор (с диаметром  $d \leq 2$  нм) и мезопор ( $2 < d \leq 50$  нм).

Эпоксидирование бицикло [2.2.1] гептена и его винилпроизводного в присутствии модифицированных форм углеродных материалов показывает, что эти катализаторы проявляют довольно высокую активность в реакции.

В сложном процессе окисления бицикло [2.2.1] гепт-2ена и его винилпроизводного, роль катализатора сводится к взаимодействию его с пероксидом водорода и образованию пероксоанионов различного состава. Взаимодействие последних с субстратом можно рассматривать как перенос активного кислорода от окислителя к циклоолефину. Образующиеся пероксоанионы выполняют роль интермедиатов.

## 2. Окислительное дигидроксилирование норборнена и 5-винилнорборнена водным раствором $H_2O_2$ и соединениями вольфрама нанесенными на углеродный материал.

При использовании в качестве окислителя водного раствора  $H_2O_2$ , с целью предотвращения непродуктивного разложения его, были использованы низкомолекулярные карбоновые кислоты, так как при окислении норборнена применяемые кислоты являются носителями двух функций. Во-первых, они создают кислую среду, а во-вторых, участвуют в образовании активных пероксокомплексов на поверхности углеродного носителя.

Таблица 2  
Зависимость выхода и состава продуктов окисления бицикло [2.2.1] гепт-2-ена 35%-ным водным раствором  $H_2O_2$  от природы карбоновых кислот [ $T=70^{\circ}C$ ,  $\tau=6$  часов, катализатор  $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}+CoBr_2]$  на угле, мольное соотношение БЦГ: $H_2O_2$ : кислота = 1:2:0,1)

Кислоты	Конверсия БЦГ, %	Состав оксидага, % мас					Выход диола, %
		Эпоксид БЦГ	диол	Гликоль моно карбаксилат	кетон	Не идент соед.	
Без кислоты	46,4	12,4	54,6	-	12,3	20,7	24,9
Муравьиная	95,5	27,0	61,8	6,3	-	4,9	64,0
Уксусная	91,2	27,0	58,0	8,5	1,4	5,1	59,7
Пропионовая	67,6	18,5	63,0	5,0	3,6	9,9	45,2
Щавелевая	85,4	20,3	65,5	8,0	-	6,2	62,0
Янтарная	78,7	18,6	62,3	-	2,4	16,7	48,3

Возможно, данные кислоты участвуют в образовании более стабильных интермедиатов, которые являются эффективными переносчиками активного кислорода к субстрату. Так, в отсутствие кислоты, непродуктивное разложение  $H_2O_2$  достигает 50%. При введении в реакционную смесь уксусной кислоты перенос активного кислорода к субстрату и степень окисления последнего достигает 82% и индукционный переход практически отсутствует. Основным продуктом в начальной стадии окисления,



продолжающейся 2 часа, является эпоксид, далее превращающейся в соответствующий вицинальный гликоль и его моноацетат.

### 3. Влияние различных факторов на реакцию окисления бицикло [2.2.1] гептена и его винилпроизводного

Проведены исследования по изучению влияния различных факторов (температуры, продолжительности опыта, природы карбоновой кислоты и растворителя, мольного соотношения реагирующих компонентов, а также концентраций катализатора и окислителя) на конверсию субстрата и селективность реакции.

Увеличение концентрации кислот в реакционной среде приводит к повышению в конечной смеси содержания продукта раскрытия кислого оксиранового фрагмента эпоксида – монокарбоксивицикло [2.2.1] гептанола. Исследования проводились с участием 0,2-0,3 моль циклоолефина. (Рис.1)

#### 3.1. Зависимость конверсии бицикло [2,2,1] гепт-2-ена и выхода продуктов окисления от соотношения реагента и окислителя, влияние концентрации пероксида водорода.

При соотношении БЦГ (ВБЦГ) :  $H_2O_2 = 1:1,5-2$ , в случае использования аддукта присоединения  $H_2O_2$  и мочевины основным продуктом реакции является соответствующий эпоксид, а в случае водного раствора  $H_2O_2$  – гликоль. Наиболее высокая селективность по эпоксинорборану (93,4%) достигается при мольном соотношении БЦГ : пероксид карбамида 1:1,5. Дальнейшее увеличение количества окислителя практически не влияет на селективность реакции по эпоксиду.

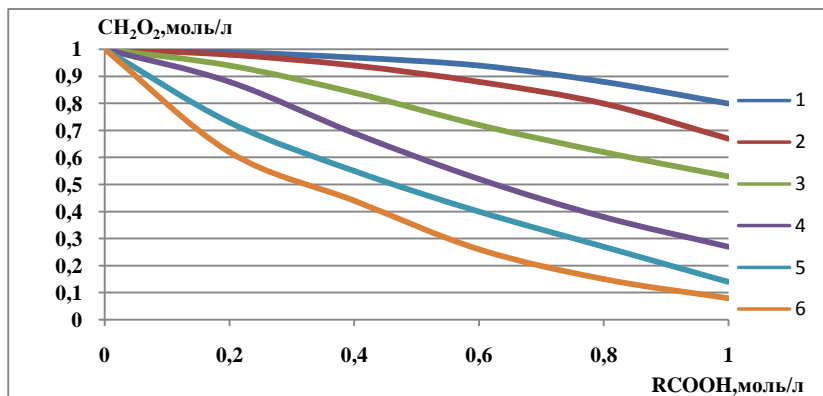


Рис 2. Изменение концентрации пероксида водорода при окислении бицикло [2.2.1] гепт-2-ена в зависимости от количества карбоновой кислоты. ( $T=70^{\circ}C$ ,  $\tau=6$  часов, катализатор  $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}+CoBr_2]$ , мольное соотношение БЦГ:  $H_2O_2 = 1:2$ ). Кислоты: 1 – пропионовая; 2- янтарная; 3 - уксусная; 4 – щавелевая; 5 -муравьиная; 6 – уксусная кислоты без катализатора

Конверсия БЦГ (или ВБЦГ) и выход продуктов окисления зависит не только от мольного соотношения реагирующих компонентов, но и важное значение имеет концентрация исходного окислителя. При использовании низкоконцентрированных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  (до 23-26%) превращение норборнена и его винилпроизводного происходит со значительным индукционным периодом и выход продуктов окисления не превышает 12-15% за 6-8 ч продолжительности опыта. Высокая конверсия субстрата и выхода продуктов окисления обеспечивается в случае применения 30-35%-ных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При этом если окисление 5-винилнорборнена при мольном соотношении ВБЦГ :  $\text{H}_2\text{O}_2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 1 : 1,5-2$  практически происходит по кратной связи норборненового фрагмента, то при увеличении этого соотношения от 1 : 2 до 1 : 4 боковая винильная группа также подвергается эпоксицированию и доля диэпоксида в оксидате медленно увеличивается.

Выявлено, что с увеличением концентрации пероксида водорода от 15 до 35% период индукции снижается от 60 до 10 минут. Наиболее высокий эффект получен с участием смеси 35%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$  и уксусного ангидрида (или уксусной кислоты).

Таким образом, для окисления норборнена и его винилпроизводного в соответствующий эпоксид или гликоль с участием каталитической системы  $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + \text{CoBr}_2]/\text{МУМ}$  рекомендуется использование либо уксуснокислого раствора комплекса  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  с содержанием активного кислорода 30-35%, либо 30-35%-ного водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При этих концентрациях пероксида водорода и содержании активного кислорода в пероксиде карбамида выходы гликоля и эпоксида достигают 65,0-74,1 и 77,8-86,0%, соответственно.

### **3.2. Влияние температуры и продолжительности реакции на выход продуктов эпоксицирования и окислительного дигидроксилирования бицикло [2.2.1] гент-2-ена**

Одним из важных параметров, влияющих на реакцию эпоксицирования и окислительного дигидроксилирования БЦГ и его винилпроизводного является температурный режим проведения отдельных опытов. Учитывая это, с целью достижения высокой селективности реакции и выхода эпоксида в качестве оптимального режима выбраны: температура 60-70 °С, продолжительность 120-180 мин и мольное соотношение 1 : 1,5-2. При этих условиях выход эпоксинорборнена и его винилпроизводного составляет 72,2-75,2%, а селективность реакции 84,9-89,1% (Таблица 2).

### **3.3 Влияние природы растворителей на выход эпоксинорборнена и норборнандиола. Изучение возможности ингибирования процесса окисления продуктами реакции**

Наряду с вышеуказанными факторами на селективность реакции эпоксицирования и окислительного дигидроксилирования БЦГ и ВБЦГ существенное влияние оказывает природа применяемого растворителя, что

обусловлено участием их на стадиях сольватации катализатора и комплексообразования с отдельными компонентами реакционной смеси.

Таблица 3

Влияние температуры и продолжительности реакции на эпексидирование БЦГ с участием ПВК [мольное соотн. БЦГ : [O]<sub>акт</sub> : АсОН = 1 : 1,5 : 0,2, катализатор [(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>+CoBr<sub>2</sub>]/МУМ – 2 гр/л, содержание W<sup>6+</sup>-15 % от массы катализатора.

Темп реак °С	Продолж, час	Конв [O] <sub>акт</sub> %	Конв БЦГ %						Выход эпексиды %
				эпексид	диол	Гликоль моно-ацетат	Оксикетон	Неидент соед.	
30	6	39,0	11,0	92,6	1,2	3,6	-	2,6	10,2
40	6	48,2	21,4	84,2	2,5	5,8	2,0	5,5	18,0
50	6	95,6	80,5	83,0	3,6	7,0	3,7	2,7	66,8
60	6	100	92,2	79,4	4,0	8,6	3,7	4,3	73,2
60	7	100	95,4	63,7	4,2	9,2	4,1	18,8	60,8
70	5	92,4	89,5	84,0	3,7	4,8	3,5	4,0	75,2
70	4	91,6	87,0	89,2	1,8	4,0	-	5,0	77,6
70	3	86,4	86,0	89,4	2,0	4,4	-	4,2	76,9
70	2	82,8	79,6	90,8	2,0	3,8	-	3,4	72,3
70	1,5	78,0	78,0	92,5	1,6	3,6	-	2,3	72,1

По мере увеличения полярности растворителя выход эпексиды снижается и, наоборот, в оксидате повышается содержание изомеров бицикло [2.2.1] гептандиола. Наиболее высокий выход их получается при использовании метанола или этанола.

С целью определения влияния продуктов окисления БЦГ на скорость его превращения были поставлены специальные опыты, с добавлением эпексинорборнана и норборнандиола при соотношении БЦГ : эпексид (диол) 1 : 0,1-0,3. Установлено, что в диапазоне температуры 60-70 °С эти соединения практически не влияют на активность каталитического комплекса и выход продуктов реакции.

### 3.4 Зависимость выхода оксиданов и гликолей от структуры бициклических непредельных углеводов.

В настоящем разделе приведены результаты исследований по эпексидированию и жидкофазному окислительному дигидроксилированию C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил-, циклогексенил-, фенилпроизводных бицикло[2.2.1] гепт-2-ена (норборнена) и тетрагидроиндена в присутствии микроструктурированного углеродного материала, модифицированного комплексом состава [(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>+CoBr<sub>2</sub>].

С целью обеспечения высокой селективности по продуктам эпексидирования, оптимальными условиями реакции выбраны следующие: температура – 70-90 °С, продолжительность опыта 90-180 мин, мольное соотношение АБЦГ : АсОН : ПВК = 1:0,2 : 1,5-1,8. Выход 3-оксо-6-алкилтрицикло [3.2.1.0<sup>2,4</sup>] октанов составляют 62,0—71,9%.

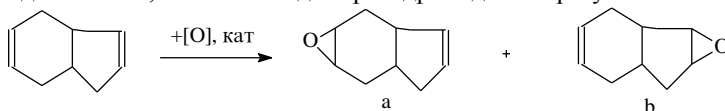
### 3.5. Эпоксидирование и окислительное дигидроксилирование 5-циклогексенил- и 5-фенилбицикло [2.2.1]гепт-2-ена

Для изучения влияния природы заместителей на реакцию эпоксидирования и окислительного дигидроксилирования норборнена было исследовано также окисление 5-(циклогексен-3-ил)-(ЦБЦГ) и 5-фенилбицикло[2.2.1] гепт-2-ена (ФБЦГ). Найдено, что основными направления их превращения как и в случае окисления незамещенного БЦГ является эпоксидирование и окислительное дигидроксилирование субстратов. Однако, как продукты эпоксидирования, так и окислительного дигидроксилирования этих соединений в отличие от БЦГ дает трудноразделяемую смесь изомеров. Замена C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильных групп на циклогексинильный и, особенно, фенильный радикалы приводит к снижению выхода целевых продуктов, хотя конверсия пероксида водорода остается на том же уровне. Вероятно, образование промежуточных комплексов с участием ЦБЦГ и ФБЦГ в отличие от незамещенного норборнена и его C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилзамещенных стерически более затруднено. Следует отметить, что эпоксидирование и окислительное дигидроксилирование этих углеводов протекает по норборненовому фрагменту. Однако, при более жестких условиях (температуре 60-70 °С и продолжительности 5-7 часов) окисление протекает как по норборненовому, так и циклогексеновому фрагментам.

### 3.6. Эпоксидирование и полигидроксилирование бицикло[4.3.0]<sup>1,6</sup>нона-3,8-диена (тетрагидроиндена) - представителя конденсированных диеновых углеводов.

С целью выявления корреляционной зависимости между структурой бициклических непредельных углеводов и способностью их к окислению нами далее были рассмотрены реакции эпоксидирования и окислительного гидроксилирования бицикло [4.3.0]<sup>1,6</sup>нона-3,8-диена (тетрагидроиндена) в ранее найденных для других углеводов условиях. Полученные данные свидетельствуют, что при более мягких условиях (температура 50-60 °С, продолжительность 3-3,5 час) основными продуктами реакции являются моноэпоксид в случае использования ПВК в качестве окислителя и гликоль – в случае водного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. По данным ЯМР<sup>1</sup>H-спектров исходного тетрагидроиндена и полученного эпоксида следует, что интенсивность сигналов протонов кратной связи пятичленного цикла [ $\delta=5,32-5,36$  м.д.] в отличие от сигналов, характеризующий (-CH=CH-) фрагмента шестичленного цикла [ $\delta=5,63-5,93$  м.д.] существенно уменьшается, а сигналы протонов эпоксидных групп характеризуются неэквивалентностью [ $\delta=3,20$  и  $3,16$  м.д.].

Следовательно, моноэпоксид тетрагидроиндена образуется по схеме:



Соотношение этих изомеров установлено методом ГЖХ и вычислением площадей сигналов протонов эпоксидного цикла ЯМР<sup>1</sup>H-спектре. Согласно полученным данным это соотношение меняется в пределах а :b = 32-45 : 55-68.

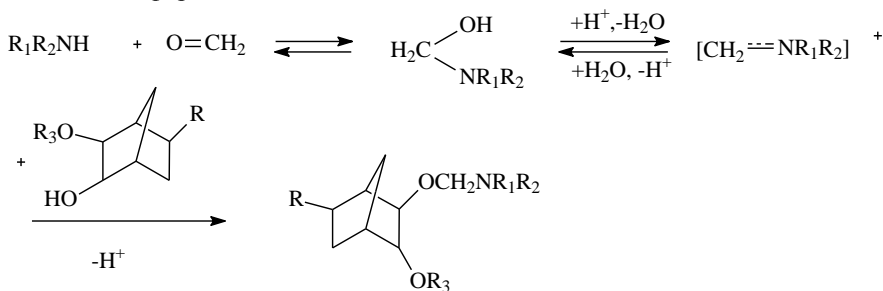
#### 4. Синтез производных бициклических и алифатических аминоспиртов и исследование их функциональных свойств.

С целью нахождения квалифицированных применений полученных эпоксидов и гликолей бициклических углеводов и определения возможных путей практического использования нами также были синтезированы моно-н.бутиловые эфиры их, а также C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алифатических гликолей.

##### 4.1. Получение аминоспиртов на основе гликолей норборненового ряда и их моноаллиловых эфиров.

Синтезированные моноаллиловые эфиры далее были использованы в реакции конденсации с различными аминами. структура синтезированных соединений доказана с помощью ЯМР<sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-спектроскопии.

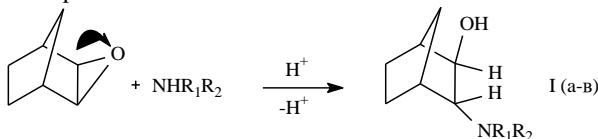
Для сопоставления функциональных, в частности, биоцидных свойств синтезированных моноаллиловых эфиров бициклических аминоспиртов, нами также получены аналогичные O, N- производные C<sub>2</sub>C<sub>4</sub> алифатических гликолей. Основным фактором, влияющим на направление превращения исходных соединений является температура реакций. В интервале температуры 60-70 °С в течении 4-5 часов преимущественно происходит конденсация гликоля с образованием соответствующего аминоспирта. При более жестких условиях (т-ра 100-110 °С, продолжительность 5-6 часов) реакция протекает в направлении аминотетирования гликолей и их аллиловых эфиров:



где: R=R<sub>3</sub>=H, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (а); R=H, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>3</sub>=-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (б); R=R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=H; R<sub>2</sub>=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> (в); R= R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, R<sub>3</sub>= -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (г); R= R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=H, R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (д); R= R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, R<sub>3</sub>= -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (е).

## 4.2. Получение аминоспиртов аминоллизом эпоксинорборнана алифатическими аминами.

В отличие от гликолей эпоксиды бициклических непредельных углеводородов практически не вступают в реакцию аминометилирования по реакции Манниха. В условиях данной реакции основным направлением является аминоллиз оксиранов путем раскрытия эпоксидного цикла первичными и вторичными аминами по схеме:



где:  $R_1=R_2=C_2H_5$  (1а);  $R_1=H$ ;  $R_2=H$ ,  $C_2H_5$  (1 б);  $R_1=H$ ,  $R_2=i - C_4H_9$  (1в);

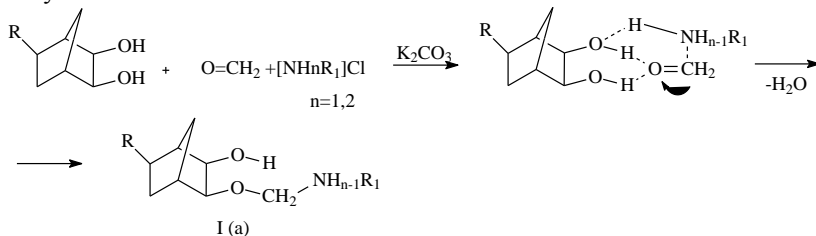
При этом важное значение имеет природа растворителя и соотношение реагентов.

Таким образом, в отличие от бициклических гликолей бициклические оксираны легко вступают в реакцию аминолиза с образованием соответствующих аминоспиртов. При этом важное значение имеет природа растворителя и соотношение реагентов. Наиболее высокие выходы аминоспиртов получены при использовании сильно полярных растворителей – водно-спиртовых расворов исходных соединений.

## 4.3. Аминометилирование норборнан- и 5-винилнорборнан-2,3-диолов моноциклическими аминами.

Нами изучены реакции конденсации эпоксинорборнана и 5-винилэпоксинорборнана, а также соответствующих гликолей, с алициклическими, гетероциклическими и ароматическими аминами, в качестве которых были использованы пиперидин, морфолин, анилин и циклогексиламин.

Исследования проводились при ранее описанных условиях в растворе толуола по схеме:



где:  
 $R=H$ ,  $n=1$ ,  $R_1=(CH_2)_5$  (I а);  $R=H$ ,  $n=1$ ,  $R_1=-(CH_2)_2O$  (I б);  $R=H$ ,  $n=2$ ,  $R_1=C_6H_5$  (I в);  $R=H$ ,  $n=2$ ,  $R_1=C_6H_{13}$  (I г);  $R=-CH=CH_2-$ ,  $n=1$ ,  $R_1=(CH_2)_5$  (I д);  $R=-CH=CH_2-$ ,  $n=1$ ,  $R_1=-(CH_2)_2O$  (I е);  $R=-CH=CH_2-$ ,  $n=2$ ,  $R_1=-(C_6H_5)O$  (I ж).

Из полученных данных следует, что замена алифатических аминов на циклические существенно влияет на выход соответствующих аминоспиртов (Таблица 4).

Реакционная способность аминов в реакции аминометилирования 2,3-дигидроксибицикло [2.2.1] гептана меняется в следующем ряду:

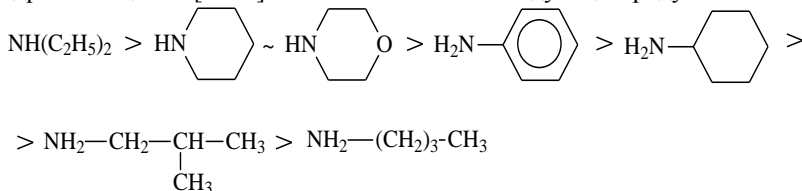


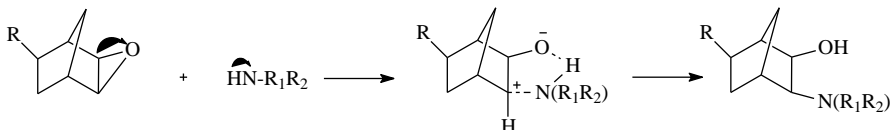
Таблица 4.

Выходы и физико-химические показатели циклических аминоспиртов.

Полученное соединение	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C	Найд/выч, %			Брутто формула
3-(пиперидинометокси) бицикло [2.2.1] гептан-2-ол(Иа)	80,2	113-116	69,17/ 69,33	10,34/ 10,22	6,11/ 6,22	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>
3-(морфолинометокси) бицикло [2.2.1] гептан-2-ол(Иб)	79,0	128-131	63,25/ 63,44	9,37/ 9,25	6,09/ 6,17	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>
3-(фениламинметокси) бицикло [2.2.1] гептан-2-ол(Ив)	65,4	155-158	71,97/ 72,10	8,02/ 8,15	5,91/ 6,02	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>
3-(циклогексиламинометокси)бицикло [2.2.1] гептан-2-ол(Иг)	62,3	137-139	70,05/ 70,29	10,54/ 10,46	5,67/ 5,85	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>
3-(пиперидинометокси)- 5 - винилбицикло [2.2.1] гептан-2-ол(Ид)	58,6	164-167	71,49/ 71,71	10,08/ 9,96	5,47/ 5,58	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>
3-(морфолинометокси) - 5 - винилбицикло [2.2.1] гептан-2-ол(Ие)	55,0	168-172	66,58/ 66,4	8,96/ 9,09	5,42/ 5,53	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>
3-(фениламинметокси) - 5 - винилбицикло [2.2.1] гептан-2-ол(Иж)	49,7	разл.	73,89/ 74,13	8,0/ 8,11	5,27/ 5,41	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>

#### 4.4. Аминолиз эпоксинорборнана и его 5-винилпроизводного моноциклическими аминами.

В отличие от норборнандиола и его производных эпоксинорборнан и его 5-винилпроизводный с аминами вступает только в реакцию аминолиза по известной схеме:



где: R=H, R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(IIa); R=H, R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IIб); R=H, R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (IIв); R=-CH=CH<sub>2</sub>; R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(IIг); R=-CH=CH<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IIд); R=-CH=CH<sub>2</sub>; R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (IIе);

Согласно ГЖХ анализу и хромато-масс-спектрам синтезированных соединений раскрытие оксиранового фрагмента протекает региоселективно, преимущественно, с образованием транс (экзо, эндо)-изомеров.

## 5. Получение О- и N- производных алифатических аминоспиртов

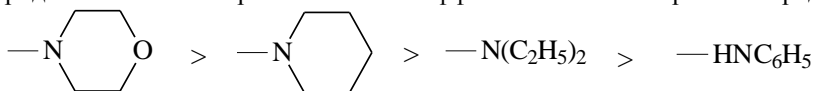
Известно, что некоторые производные аминоспиртов, содержащие в составе молекулы алициклические и гетероциклические фрагменты могут быть использованы в составе смазочных материалов, в частности, масел и СОЖ, улучшающих их эксплуатационные свойства.

С целью получения полифункциональных присадок в состав исходных соединений – моноаллиловых эфиров гликолей были введены функциональные группы различной природы и состава: аминотимильная, бензильная, циклогексильная. Изучена взаимосвязь между их функциональными свойствами и структурой.

Нами проведен направленный синтез некоторых аминопроизводных моноаллиловых и бутиловых эфиров алифатических диолов.

Синтезированные нами бициклические мостиковые и конденсированные аминоспирты были исследованы в качестве антимикробных присадок к моторному маслу М-8 и эмульсионной СОЖ Азерол-5 в концентрациях 1,0; 0,5 и 0,25%. Эффективность антимикробного действия оценивалась по величине диаметра зоны угнетения роста микроорганизмов вокруг лунки с присадкой и без нее: чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие.

Из проведенных исследований следует, что продукты аминотимирования диолов и аминотимирования эпоксидов с бициклическими фрагментами обладают достаточно высокой фунгицидной активностью. В составе СОЖ исследуемые соединения проявляют большую биоцидную активность по сравнению со смазочным маслом, что, возможно, связано с лучшей их растворимостью в водно-масляной СОЖ. Наблюдается определенная корреляция эффективности их антимикробного действия с природой заместителя при атоме азота. Эффективность их возрастает в ряду:





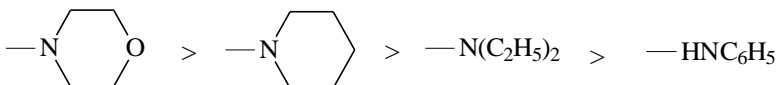
Наличие в продуктах аминотетирования метокси группы при атоме азота также ведет к некоторому повышению антимикробной эффективности исследуемых соединений.

Также были исследованы антимикробные свойства некоторых синтезированных аминотетильных производных моноаллиловых и бутиловых эфиров алифатических диолов (этан-, пропан-, бутандиолов) в составе смазочного масла М-8 и эмульсионной СОЖ Азерол-5 в концентрации 1; 0,5 и 0,25%.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан эффективный однореакторный метод получения вицинальных гликолей и эпоксидов из бицикло [2.2.1] гепт-2-ена, его С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>-алкил-, винил-, циклогексенил- и фенил- производных, а также бицикло [4.3.0]<sup>1.6</sup> наона-3,8-диена, путем жидкофазного окисления их с участием водного раствора пероксида водорода или аддукта присоединения его с карбамидом с участием каталитической системы (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>+CoBr<sub>2</sub>, нанесенной на углеродный материал. Установлено, что окислительное дигидроксилирование вышеуказанных субстратов протекает как через стадии образования оксирановых фрагментов, так и непосредственно из промежуточного пероксвольфраматного интермедиата.
2. Методом однофакторного планирования эксперимента исследовано влияние различных факторов и изменения параметров на реакцию эпоксидирования и окислительного дигидроксилирования бицикло [2.2.1] гепт-2-ена и его 5-винилпроизводного. Установлен оптимальный режим выхода целевых продуктов: температура 60-70<sup>0</sup>С, продолжительность 6-7 часов, мольное соотношение БЦГ : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] : CH<sub>3</sub>COOH = 1:2-3:0,1-0,2; количество катализатора 2 г/л, количество активного кислорода в окислителе 30-35%. Выход изомеров бицикло [2.2.1] гептандиола: в случае использования 35%-ного водного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> достигает 69,1-72,3%, а эпоксиноборборнана, с участием аддукта присоединения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 72,3-83,6 %.
3. Установлено, что окислительное дигидроксилирование бицикло [2.2.1] гепт-2-ена и его алкил-, циклогексенил-, фенил- и винилпроизводных водным раствором пероксида водорода в присутствии «in situ» образующихся пероксвольфраматных комплексов сопровождается миграцией гидроксильных групп, в результате которого по данным хромато-масс-спектроскопического анализа образуется трудноразделяемая смесь изомеров. Состав и структура синтезированных гликолей и эпоксидов идентифицированы с применением ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и хромато-масс спектроскопических методов.

4. На основе оксидатов норборнена и 5-винилнорборнена, без их предварительного разделения, а также моноаллиловых эфиров синтезированных бициклических гликолей и аминов различного состава и структуры (диэтиламин, диэтанолламин, морфолин, пиперидин, анилин) получен ряд новых аминоспиртов с бициклическими фрагментами и установлено, что добавление этих соединений в количестве 0,25-1% масс в состав моторного масла М-8, способствует повышению его фунгицидной и бактерицидной активности.
5. Установлено, что бактерицидная и фунгицидная активность синтезированных аминоспиртов бициклогептана и его винилпроизводного в зависимости от природы N-содержащего фрагмента меняются в следующем ряду:



Замена исходного вицинального гликоля на его моноаллиловый эфир усиливает бактерицидную и фунгицидную активности, но не вносит изменений в данном ряду.

6. Для получения сопоставительных данных синтезирован ряд моноаллиловых эфиров алифатических  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  аминоспиртов и установлена корреляция между структурой и составом производных бициклических и алифатических аминоспиртов и их фунгицидной и бактерицидной активностями в составе моторных масел и СОЖ.

Некоторые из синтезированных производных бициклических и алифатических аминоспиртов рекомендованы в качестве бактерицидных и фунгицидных присадок к смазочным материалам, обеспечивающих их эффективную и продолжительную (более 3 месяцев) защиту от микробиологического поражения

### Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Х.М.Алимарданов, О.А. Садыгов, Э.Т.Сулейманова, Н.Р.Бабаев. Каталитическое дигидроксилирование алициклических непредельных углеводородов, современное состояние и перспективы. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2004, №3 с.16-49
2. Х.М.Алимарданов, О.А.Садыгов, М.Я.Абдуллаева, Н.Р.Бабаев. Синтез и эпоксидирование трициклических непредельных углеводородов на основе циклопентадиена, циклогексадиена и их производных. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2006, №2 с.17-29
3. Х.М.Алимарданов, О.А.Садыгов, Т.А.Гаджиев, М.Я.Абдуллаева, Р.Б.Асирова, Н.Р.Бабаев. Одностадийное гидроксилирование и

- гидроксиполимеризация полициклических диеновых углеводородов в присутствии карбоксилатов молибдена. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2007, №5 с.66-74
4. Х.М.Алимарданов, О.А.Садыгов, Э.Т.Сулейманова, М.Я.Абдуллаева, Н.Р.Бабаев, Н.А.Джафарова. Индуктивное дигидроксилирование циклогексена и норборнера в диолы и получение аминоспиртов на их основе. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2008, №3 с.196-202
  5. Х.М.Алимарданов, О.А.Садыгов, Э.Т.Сулейманова, М.Я.Абдуллаева, Н.Р.Бабаев, Н.А.Джафарова. Получение и исследования антимикробных свойств аминотилированных производных  $C_6-C_7$  алициклических диолов. Журнал прикладной химии, 2009, т. 82, №7, с. 1159-1166
  6. В.М.Фарзалиев, Х.М.Алимарданов, Н.Р.Бабаев, С.К.Султанова. Синтез и исследование бактерицидной активности некоторых N-содержащих эфиров бутан-1,3-диола. НефтеГазХимия, 2014, №1, с.33-36.
  7. Н.Р.Бабаев, Х.М.Алимарданов, О.А.Садыгов, Д.М.Кулиева, Б.И.Абдуллаев. Производные бутан-1,3-диола в качестве присадок к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям. Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2014, №2, с.33-36
  8. Н.Р.Бабаев, Х.М.Алимарданов, Э.Т.Сулейманова, З.Г.Солтанова, С.К.Султанова. Производные аллилового моноэфира этиленгликоля в качестве полифункциональных присадок к маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям. Нефтепереработка и нефтехимия, 2014, №7, с.37-40.
  9. Н.Р.Бабаев, Х.М.Алимарданов, З.Г.Солтанова. Производные арилоксиуксусных кислот в качестве многофункциональных присадок к смазочным маслам. Тезисы докладов республиканской научно-практической конференции, посвященной 100-летию академика С.Д.Мехтиева, 2014, том 1, с.160-161
  10. П.Ш.Мамедова, Х.М.Алимарданов, Н.Р.Бабаев, Х.Ш.Алиева, Б.М.Аминова. Синтез и исследование функциональной активности некоторых производных ароматических альдегидов. Тезисы докладов республиканской научно-практической конференции, посвященной 100-летию академика С.Д.Мехтиева, 2014, т.2, с.69-75
  11. Н.Р.Бабаев. Азотсодержащие производные 1-моноаллилового эфира пропан 1,2-диола в качестве бактерицидных присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям. Műasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans, Gəncə, 2015, с.287-290
  12. Н.Р.Бабаев. Азотсодержащие эфиры пропан-1,2-диола в качестве многофункциональных присадок к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям. Akademik Ə.Quliyev adına Aşqarlar kimyası institutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş "Sürtkü materialları,

yanacaqqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda Respublika elmi konfransı, 2015, s.73

13. П.Ш.Мамедова, Н.Р.Бабаев, З.Г.Солтанова, Д.М.Кулиева, Б.М.Аминова, Б.И.Абдуллаев. Многофункциональная присадка к смазочно-охлаждающим жидкостям. Академик Ə.Quliyev adına Aşqarlar kimyası institutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda Respublika elmi konfransı, 2015, s.37
14. P.Ş.Məmmədova, H.Ş.Əliyeva, N.R.Babayev, Z.Q.Soltanova, D.M.Quliyeva, H.M.Əlimərdanov. 1-alliloksi-2-piperidinmetoksietan sürtkü yağlarına antimikrob aşqar kimi. A.2014. 0102. (07.10.2014)
15. Н.Р.Бабаев., Х.М.Алимарданов. Синтез и исследование антимикробной активности бициклических аминоспиртов. Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans, Gəncə, 2015, т.4, с.15-20

**BİTSTİKLİK DOYMAMIŞ KARBOHİDROGENLƏRİN OKSİDLƏRƏ VƏ  
İKİATOMLU SPİRTLƏRƏ KATALİTİK OKSİDLƏŞDİRİLMƏSİ VƏ  
ONLARIN ƏSASINDA AMİNSPİRTLƏRİN ALINMASI**

**Xülasə**

Dissertasiya işi  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + \text{CoBr}_2$  sistemindən “in situ” əmələ gələn peroksokompleksin iştirakında bitsiklo [2.2.1]hept-2-en, onun  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkil-, vinil-, tsikloheksenil və feniltörəmələrinin, habelə bitsiklo [4.3.0<sup>1,6</sup>]nona-3,8-dienin hidrogen-peroksid vasitəsi ilə bir mərhələdə dihidroksilləşdirilməsi və alınan oksidatın birli- və ikili aminlərlə qarşılıqlı təsirindən müvafiq aminspirtlərin alınmasına həsr edilmişdir.

Aparılmış tətqiqatlar nəticəsində bitsiklo [2.2.1]hept-2-enin və onun 5-vinil törəməsinin epoksidləşdirilməsi və oksidləşdirici dihidroksilləşdirilməsi reksiasının optimal şəraiti tapılmışdır: temperatur 60-70<sup>0</sup>C, təcrübə müddəti 6-7 saat,  $\text{BTH}:\text{H}_2\text{O}_2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:\text{CH}_3\text{COOH} = 1:2-3:0,1-0,2$ ; katalizatorun miqdarı 2 q/l. Hidrogen-peroksidin 35%-li sulu məhlulunda bitsiklo [2.2.1]heptandiol izomerlərinin çıxımı 69,1-72,3%,  $\text{H}_2\text{O}_2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  iştirakında epoksibitsiklo [2.2.1]heptanın çıxımı isə 72,3-83,6% təşkil edir.

Sintez olunmuş qlikollrın və epoksidlərin tərkibi və quruluşu İQ-, <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C NMR və xromato-kütlə spektroskopiya üsulları ilə müəyyən edilmişdir.

Norboren və 5-vinilnorborendən alınan oksidatın, həmçinin, sintez olunmuş bitsiklik qlikolların monoallil efirlərinin müxtəlif tərkibli və quruluşlu aminlərlə (dietilamin, dietanolamin, morfolin, piperidin, anilin) qarşılıqlı təsirindən bitsiklik fraqmentli aminspirtlər sintez olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, alınmış aminspirtlərdən M-8 motor yağında 0,25-1,0 kütlə % qatdıqda onun funqisid və bakterisid aktivliyi artır.

Müqayisəli nəticələr əldə etmək üçün alifatik  $\text{C}_2\text{-C}_4$  aminspirtlərin monoallil efirləri sintez olunmuş, bitsiklik və alifatik aminspirtlərin tərkibi və quruluşları ilə onların motor yağlarında funqisid və bakterisid xassələri arasında asılılıq müəyyən edilmişdir.

Sintez olunmuş bitsiklik və alifatik aminspirtlərin bəzi törəmələrinin motor yağlarında bakterisid və funqisid aşkarlar kimi işlədilməsi tövsiyə edilmişdir.

**NIJAT RASIM BABAYEV**

**CATALYTIC OXIDATION OF BICYCLIC UNSATURATED  
HYDROCARBONS INTO OXIDES AND DIATOMIC ALCOHOLS AND  
OBTAINING AMINO ALCOHOLS ON THEIR BASIS**

**SUMMARY**

Dissertation is dedicated to one-phase dihydroxylation of bicyclo [2.2.1]hept-2-en, its C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, vinyl, cyclohexenyl and phenyl derivatives, as well as bicyclo [4.3.0 1.6 ]non-3,8-diene by use of hydrogen peroxide at the presence of peroxo complex "in situ" generated from (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>+CoBr<sub>2</sub> system and receipt of the corresponding amino alcohols as a result of interaction of the obtained oxidat with primary and secondary amines.

As a result of the conducted investigations the optimal condition of epoxidizing and oxidative dihydroxylation reactions of bicyclo[2.2.1]hept-2-en and its 5-vinyl derivative has been found: temperature - 60-70<sup>0</sup>C, experiment duration - 6-7 hours, BTH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]:CH<sub>3</sub>COOH = 1:2-3:0,1-0,2; the amount of the catalyst - 2 g/l. The yield of bicyclo[2.2.1]heptane diol isomers in 35% aqueous solution of hydrogen peroxide is 69,1-72,3%, the yield of epoxybicyclo[2.2.1]heptane in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] is 72,3-.83,6%.

The composition and structure of the synthesized glycols and epoxides have been identified by use of IR-, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C PMR and chromato-mass-spectrometry methods.

As a result of interreaction of the oxidat generated from norbornene and 5-vinylnorbornene, as well as monoallylic ethers of the synthesized bicyclic glycols with amines with different composition and structure (diethylamine, diethanolamine, morfoline, piperidine, aniline) bicyclic aminoalcohols have been synthesized. It has been established that when adding 0,25-1,0% (weight) of the obtained amino alcohols to M-8 engine oil there is observed an increase in its fungicidal and bactericidal activity.

To obtain comparative results there have been synthesized monoallylic ethers of aliphatic C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> amino alcohols, identified dependence between the composition and structure of bicyclic and aliphatic amino alcohols with their fungicidal and bactericidal properties in motor oils.

Use of some synthesized derivatives of bicyclic and aliphatic amino alcohols in motor oils as bactericide and fungicide additives is recommended.



**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**

**akademik Y.H.Məmmədəliyev adına  
NEFT KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**NİCAT RASİM oğlu BABAYEV**

**BİSTİKLİK KARBOHİDROGENLƏRİN OKSİDLƏRƏ VƏ İKİATOMLU  
SPİRTLƏRƏ KATALİTİK OKSİDLƏŞDİRİLMƏSİ VƏ ONLARIN  
AMİNSPİRTLƏRƏ ÇEVİRİLMƏSİ**

**İxtisas: 23 14.01 – Neft kimyası**

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

**AVTOREFERATI**

**BAKI-2016**