

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ**  
**BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

---

*Əlyazması hüququnda*

**GÜLNARƏ ŞAMİL qızı DÜRÜSKARİ**

**HALOGENETİLBENZOLLAR VƏ ONLARIN  
XLORMETİLLƏŞMƏ MƏHSULLARININ ÇEVRİLMƏLƏRİ  
ƏSASINDA ÇOXFUNKSİYALI BİRLƏŞMƏLƏRİN  
SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ**

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 – 2018**

**Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin «Zərif üzvi sintez» ETL-  
da yerinə yetirilmişdir.**

**Elmi rəhbərlər:** – akademik **A. M. Məhərrəmov**  
– professor **M. N. Məhərrəmov**

**Rəsmi opponentlər:** – k.ü.e.d., professor **A. M. Mustafayev**  
– k.ü.e.d., professor **E. İ. Məmmədov**

**Aparıcı təşkilat:** **Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin**  
**«Analitik və üzvi kimya» kafedrası**

Dissertasiyanın müdafiəsi "\_\_\_" dekabr 2018-ci il saat "\_\_\_"-də Bakı Dövlət Universitetinin nəzdindəki D 02.011 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

*Ünvan:* AZ 1148, Bakı şəh., akad. Z. Xəlilov küç., 23, Əsas bina.

Dissertasiya işi ilə Bakı Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat "\_\_\_" noyabr 2018-ci ildə göndərilmişdir.

**D 02.011 Dissertasiya**  
**Şurasının elmi katibi**

**k.ü.e.d., prof. İ. Q. Məmmədov**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Halogenalkilbenzollar üzvi sintezdə geniş istifadə edilən sintonlardır. Bu birləşmələrin praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, onlar asanlıqla müvafiq aminlərə, spirtlərə, aldehidlərə, nitrillərə və digər funksional əvəzli törəmələrə çevrilə bilər. Digər tərəfdən, halogenalkilbenzollar dərman preparatlarının, ətirli birləşmələrin, polimer birləşmələrin, aqrokimyəvi vasitələrin, müxtəlif materialların tərkibinə qatılan yangını əngəlləyən maddələrin, dezinfeksiyaedici preparatların, digər bioloji aktiv maddələrin, təbii birləşmələrin və metalüzvi reagentlərin sintezində ilkin xammaldır.

Bütün bunlar halogenetilbenzolların səmərəli sintez üsulunun işlənilib hazırlanmasının və müxtəlif nukleofillərlə qarşılıqlı təsirinin araşdırılmasının aktuallığını önə çəkir.

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin «Üzvi kimya» kafedrasının nəzdində fəaliyyət göstərən «Zərif üzvi sintez» ETL-nin mövzusunə uyğun (Dövlət qeydiyyatı №01101 Az 0048) yerinə yetirilmişdir.

**İşin məqsədi.** Tədqiqat işinin əsas məqsədi etilbenzol əsasında mono- və dihalogenli törəmələrin səmərəli sintez üsulunun işlənilib hazırlanması, sonuncuların müxtəlif nukleofillərlə qarşılıqlı təsirinin araşdırılması, nəticədə mürəkkəb və sadə efirlərin, aminefirlərin, tiazolidin törəmələrinin sintezi, onların molekulyar quruluşunun tədqiqi və potensial tətbiq sahələrinin müəyyən olunmasıdır.

**Elmi yenilik.** Etilbenzol əsasında halogenetilbenzolların səmərəli sintez üsulu işlənilib hazırlanmış, reaksiyanın gedişinə müxtəlif amillərin təsiri araşdırılmışdır.

Alınan halogenetilbenzolların müxtəlif mono- və binukleofillərlə qarşılıqlı təsiri, habelə  $ZnCl_2$  katalizatoru iştirakında xlormetilləşmə reaksiyaları əsasında bir sıra aminlərin, efirlərin, aminefirlərin effektiv sintezi həyata keçirilmişdir.

Dihalogenetilbenzolun neft turşusunun  $160-175^{\circ}C$  fraksiyasının kalium duzu ilə qarşılıqlı təsirindən alınan mürəkkəb efirlərin yüksək plastifikator xassəsi nümayiş etdirdikləri müəyyən edilmişdir.

İlk dəfə olaraq 1,2-dibrometilbenzol və tiosemikarbazidin qarşılıqlı təsiri əsasında yeni funksional əvəzli tiozolidin törəmələri sintez edilmiş, onların molekulyar quruluşu RQA metodu ilə tədqiq edilmişdir. Sintez edilən tiozolidin törəmələrinin yüksək antimikrob xassə nümayiş etdirməsi aşkar olunmuşdur.

**Praktiki əhəmiyyəti.** Təqdim edilən dissertasiya işində sənayedə, üzvi sintezdə geniş tətbiq edilən mono-, eləcə də dihalogenetilbenzolların səmərəli sintez üsulu, sonuncuların əsasında isə müxtəlif yeni funksional əvəzli

birləşmələrin preparativ alınma metodlarının işlənilib hazırlanması, yeni tip birləşmələrin əldə edilməsi üçün əlverişli imkan yaradır və mühüm təcrübə əhəmiyyət kəsb edir. Sintez edilən birləşmələrdən neft turşularının efirlərinin nümayiş etdirdiyi plastifikator və Şiff əsaslı tiazolidin törəmələrinin göstərdiyi yüksək antimikrob xassələrinə əsasən onların sənayedə potensial tətbiq sahələri müəyyən olunmuşdur.

**İşin aprobasiyası.** Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı konfrans və simpoziumlarda məruzə edilmişdir:

Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr edilmiş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» VII Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2013); Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr edilmiş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» IX Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2015); Ganja-European Youth Capital 2016/International youth forum/Integration processes of the world science in the 21<sup>ST</sup> century (Ganja, 2016); Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr edilmiş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XI Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2017); Chemistry of coordination compounds: «Actual problems of analytical chemistry» international scientific conference dedicated of the 85<sup>th</sup> anniversary of the academican R.A. Aliyeva (Bakı, 2017).

**Nəşr edilmə.** Dissertasiya işinin nəticələrinə dair 12 əsər – 7 məqalə, 5 tezis dərc edilmişdir.

**Dissertasiyanın quruluşu və həcmi.** Dissertasiya işi giriş, üç fəsil, nəticə, 227 adda ədəbiyyat siyahısından və əlavələrdən ibarətdir. Birinci fəsil – ədəbiyyat icmalı mono- və dihalogenetilbenzolların sintezi və onlar əsasında çevrilmələrdən bəhs edir. İkinci fəsil ilkin və son məhsulların sintezi, əldə edilən nəticələrin müzakirəsinə həsr edilmişdir. Üçüncü fəsil isə alınmış birləşmələrin sintez üsullarını əhatə edir. Dissertasiyanın həcmi kompüterdə yığılmış 180 səhifəni əhatə edir.

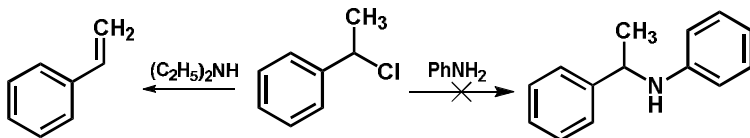
## İŞİN QISA MƏZMUNU

**Mono-, di- və trietilbenzolların xlorlaşması.** Yan zəncirdə xlor atomu olan mono-, dixlorəvəzli aromatik karbohidrogenlərin oksigenli, azotlu və kükürlü törəmələrinin alınmasında ilkin birləşmələr kimi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Göstərilənləri nəzərə alaraq, bizim tərəfimizdən etilbenzolun monoxloretilbenzola, di- və trietilbenzolların isə əsasən uyğun halogenəvəzli birləşmələrə çevrilməsi tədqiq edilmişdir.

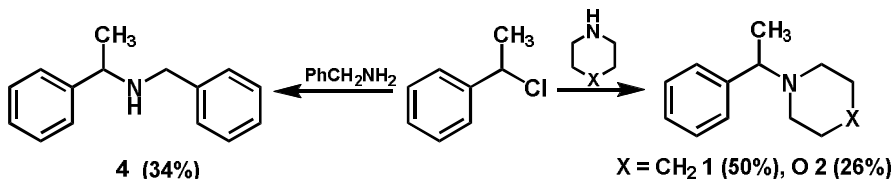
Müəyyən edilmişdir ki, etilbenzolun ən optimal halogenləşdirilməsi 105-110°C-də baş verir. Odur ki, monoxloretilbenzolu maksimum çıxımla almaq üçün həmin temperaturda xlorlaşmanın gedişinə reagentlərin mol nisbətinin və xlorun verilmə sürətinin təsiri öyrənilmişdir.

Təsbit edilmişdir ki, xlorun verilmə sürəti artırıldıqda monoxlorlaşma məhsulunun çıxımı azalır. Belə ki, xlorun verilmə sürəti 2 l/saat olduqda xlorlaşma məhsulunda monoxloretilbenzolun miqdarı 55,8% təşkil etdiyi halda, həmin miqdarda xlor 3 və 4 l/saat sürəti ilə verildikdə xlorlaşma məhsulunda onun miqdarı uyğun olaraq 43,5% və 34,5%-ə qədər azalır. Beləliklə, ən optimal şəraitdə xlorlaşma məhsulunda monoxloretilbenzolun miqdarının 55,8% təşkil etdiyi müəyyən edilmişdir.

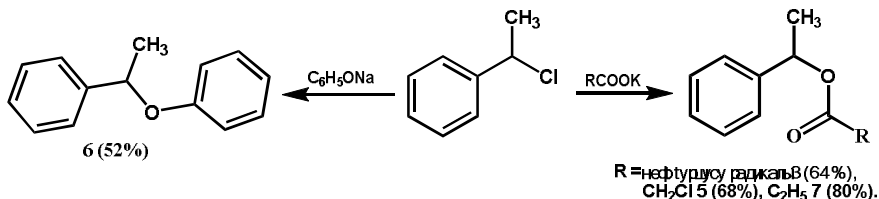
**$\alpha$ -Xlor etilbenzolda xlor atomunun əvəz olunması ilə gedən bir sıra reaksiyalar.** Məlumdur ki,  $\alpha$ -Xloretilbenzol özünün  $\beta$  izomerinə nəzərən nukleofil əvəz olma reaksiyalarına daha asan daxil olur. Bu da onun daha stabil karbkation əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır. Deyilənləri nəzərə alaraq, monoxloretilbenzolun ilk növbədə bəzi birli və ikili aminlərlə qarşılıqlı təsiri nəzərdən keçirilmişdir. Reaksiyalar 3 saat toluol mühitində 80-85°C-də aparılmışdır. Aminlər monoxloretilbenzola nəzərən əsasən 1:3 nisbətində götürülmüşdür. Müəyyən olunmuşdur ki, bu şəraitdə monoxloretilbenzol praktiki olaraq anilinlə reaksiyaya girmir, dietilaminlə qarşılıqlı təsirdə olduqda isə müvafiq amin deyil, stirol əmələ gəlir. Bu da çox güman ki, birinci halda amin qrupunun nukleofilliyinin zəif olması, ikinci halda isə aminin yüksək nukleofilliyə malik olması səbəbindən HCl-un eliminləşməsi ilə izah edilə bilər.



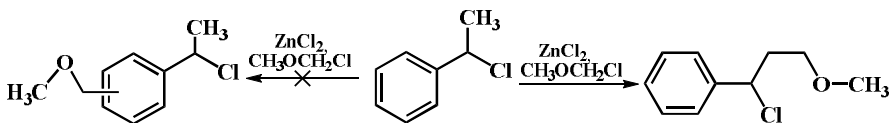
Qeyd olunan şəraitdə  $\alpha$ -xloretilbenzolun dietilaminə nəzərən aşağı əsaslığa malik morfolin, piperidin və benzilaminlə qarşılıqlı təsirdən yaxşı çıxımla müvafiq amin törəmələrini sintez etmək mümkün olmuşdur. Reaksiyaların gedişinə müxtəlif amillərin (temperatur, mol nisbəti, zaman) təsiri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya müddətinin və aminin mol nisbətinin artırılması reaksiya məhsullarının çıxımının artmasına səbəb olur.



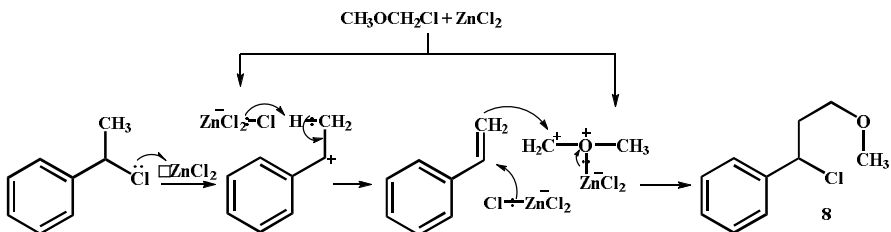
Daha sonra  $\alpha$ -xloretillbenzolun natrium fenolyat və üzvi turşuların kalium duzları ilə 10 saat müddətində toluol mühitində 110°C temperaturda qarşılıqlı təsirindən müvafiq efir (sadə və mürəkkəb) birləşmələri yaxşı çıxımla sintez edilmişdir.



**$\alpha$ -Xloretillbenzolun xlormetilləşmə reaksiyası.**  $\alpha$ -Xloretillbenzolun xlormetilləşdirilməsi tərəfimizdən ZnCl<sub>2</sub> iştirakında xlormetilefiri ilə aparılmışdır. İlk dəfə tərəfimizdən müəyyən olunmuşdur ki, monoxloretillbenzolun xlormetilləşməsi zamanı əvəzolma benzol nüvəsində deyil, metil qrupunda gedir. Nəticədə, yan zəncir terminal karbon atomu tərəfdən bir CH<sub>2</sub> qrupu qədər uzanaraq metoksi propil törəməsi əmələ gəlir.

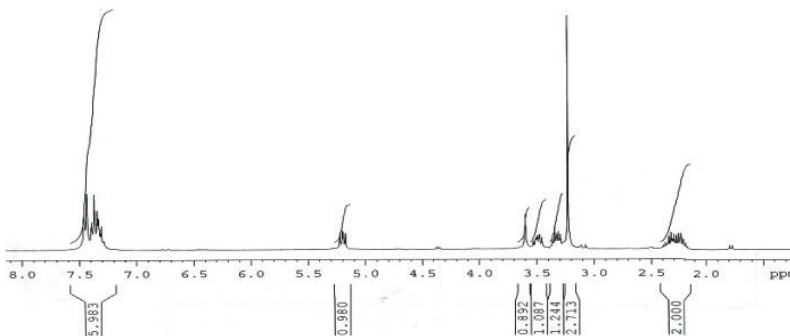


Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimi təsəvvür edilir:



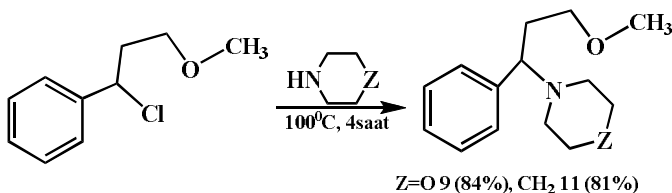
Optimal reaksiya şəraitinin işlənilib hazırlanması üçün müxtəlif amillərin – reagentlərin molyar nisbətinin, temperaturun, katalizatorun miqdarının və zamanın reaksiyanın gedişinə təsiri öyrənilmişdir. Reaksiya bir saat ərzində 40°C-də 15 mol % ZnCl<sub>2</sub> iştirakında xlormetilefirinin iki mol misli nisbətində aparıldıqda  $\alpha$ -xlör-(3-metoksipropil)benzolun çıxımı 51% təşkil etmişdir. Reaksiya temperaturunu 10°C qaldırıqda və katalizatorun miqdarını 10 mol %-ə endirdikdə reaksiya məhsulunun çıxımına önəmli təsir etməmişdir, lakin katalizatorun miqdarının 17 mol %-ə qaldırılması reaksiya məhsulunun çıxımının 45 %-ə enməsinə səbəb olmuşdur. Həmçinin, 15 mol % ZnCl<sub>2</sub> iştirakında reaksiyanı 50°C-də iki saat müddətində apardıqda

$\alpha$ -xlor-(3-metoksipropil)benzolun çıxımı 63% təşkil etdiyi, reaksiyanı bir saat müddətində xlormetilefirinin  $\alpha$ -xloretillbenzola üç mol misli nisbətində apardıqda isə onun 67,6 %-ə yüksəldiyi müəyyən olunmuşdur. Beləliklə, qeyd olunan məhsulun  $ZnCl_2$  iştirakında optimal alınma şəraiti müəyyən edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmənin quruluşu NMR spektroskopiyası ilə təsdiq edilmişdir (şəkil 1).



Şəkil 1.  $\alpha$ -Xlor-(3-metoksipropil)benzolun (8)  $^1H$  NMR spektri

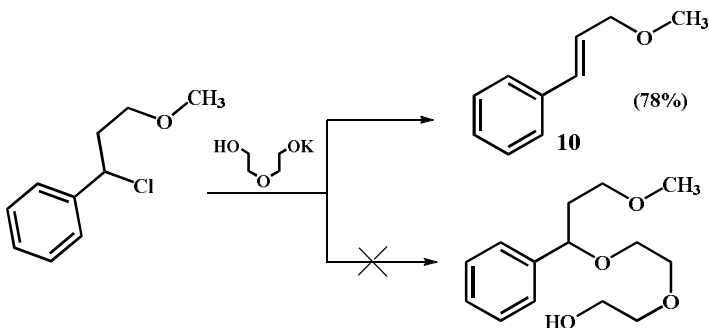
**$\alpha$ -Xlor-(3-metoksi-propil)benzol (8) əsasında sintezlər.**  $\alpha$ -Xloretillbenzolun aminlərlə apardığımız reaksiyaları analogi olaraq (8) birləşmə ilə də aparılmış və yüksək çıxımla uyğun aminlərlər sintez edilmişdir:



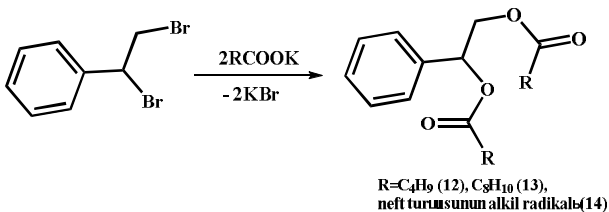
Bu zaman reaksiya komponentləri ekvimol nisbətdə götürülmüş, əmələ gələn hidroxlorid duzları qələvi ilə işlənmişdir. Sintez edilmiş morfolin-əvəzli efirin (9)  $^1H$  NMR spektrində CH qrupu ilə əlaqəli  $CH_2$  qrupunun hidrogen atomları 1.81-2.22 m.h sahəsində multiplet verir. Azot ilə əlaqəli  $CH_2$  qrupunun protonları isə 2.28 m.h. sahəsində dublet verirlər. Efir qrupunun oksigeni ilə əlaqəli metil qrupunun hidrogen atomlarının siqnalı 3.08 m.h. sahəsində triplet şəklində müşahidə olunur. Azota birləşmiş CH qrupunun hidrogen atomunun siqnalı 3.42 m.h sahəsində triplet, morfolin nüvəsindəki oksigenlə əlaqəli  $CH_2$  qruplarının hidrogen atomları 3.53 sahəsində triplet verir. Benzol nüvəsinin hidrogen atomları isə 7.19-7.37 sahə-

sində multiplet verirlər.

$\alpha$ -Xlor(3-metoksi-propil)benzolun (8) 90 dəqiqə ərzində 110°C-də dietilenqlükolun kalium alkoqolyatı ilə qarşılıqlı təsiri xlor atomunun alkil radikalı ilə əvəz olunması ilə deyil, dehidrohalogenləşmə reaksiyasının getməsilə nəticələnmişdir. Bu da çox güman ki, götürülən alkoqolyatın daha yüksək əsaslığa və fəza çətinliyinə malik olması ilə əlaqədardır. Eyni halı biz yuxarıda  $\alpha$ -xloretılbenzolun dietilaminlə qarşılıqlı təsiri zamanı da müşahidə etmişdik.



**Dihalogenetilbenzollar əsasında efir törəmələrinin alınması və tədqiqi.** Efirlərin tərkibində karbon atomlarının sayı yüksək olduqca onlar yumşaq plastiklik xassəsi göstərir və adətən iysiz olur. Belə efirlərdən yağlayıcı vasitə, mumlu kağız və dəri məmulatları hazırlanmasında qatqı, kosmetik vasitələrdə və dərman vasitələrində geniş istifadə olunur. Mürəkkəb efirlər polimerlərin və elastomerlərin alınmasında plastifikator kimi də yüksək keyfiyyətə malikdirlər. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, neft və maşınqayırma sənayelərinə tələbat artdıqca daha keyfiyyətli polimerlərin və elastomerlərin alınmasına ehtiyac duyulur. Bunu nəzərə alaraq, tərəfimizdən 1,2-dihalogenetilbenzollarla bəzi karbon və neft turşuların kalium duzlarının reaksiyaları əsasında mürəkkəb efirlər sintez edilmiş və butadien-nitril elastomerlərin alınmasında plastifikator kimi xassələri öyrənilmişdir. İlkin birləşmələr kimi 1,2-dibrometil benzoldan, pentan, nonan turşuları və neft turşularının 160-170° s/1mm fraksiyasının kalium duzlarından istifadə edilmişdir.

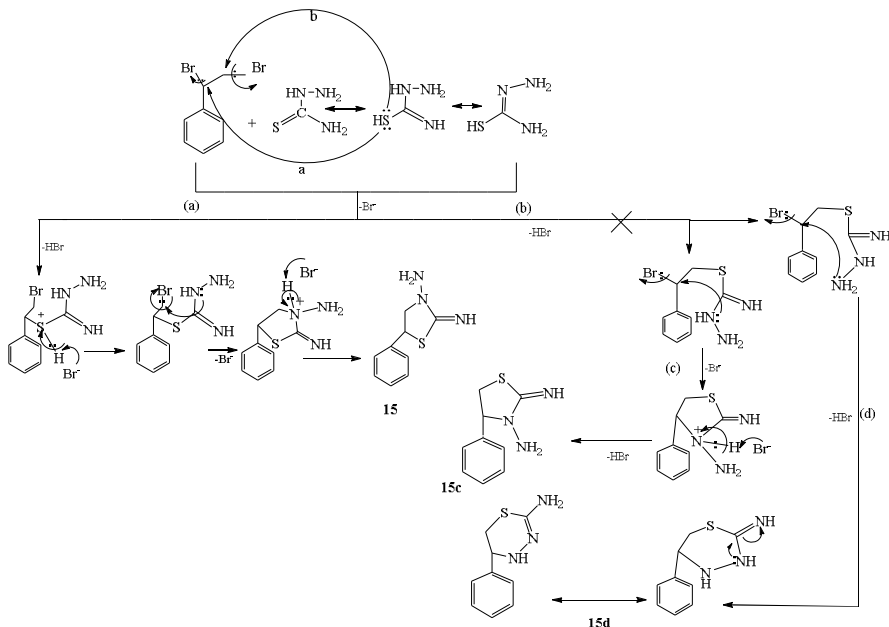




Butadien-nitril elastomeri əsasında elastomerin vulkanlaşmasında, neft emalı və maşınqayırma sənayesində materialların hazırlanması zamanı inqredientlərin daha yaxşı paylanması, həmçinin qarışığın emal prosesini yüngülləşdirmək məqsədilə naften turşusunun mürəkkəb efirindən NTME(14)-dən istifadə edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, SKN-26 əsasında hazırlanan elastomer materialı neft və maşınqayırma sənayesində geniş tətbiq oluna bilər. Sintez edilmiş birləşmə (14) yüksək plastifikator xassəsi göstərir.

**1,2-Dibrometilbenzol əsasında 3-Amino-5-feniltiazolidin-2-iminium bromidin (15) və Şiff əsaslarının sintezi, rentgen-quruluş analizi.** İlk dəfə olaraq tərəfimizdən dibrometilbenzolun tiosemikarbazidin hidrogen xlorid duzu ilə etanol mühitində qarşılıqlı təsirindən 3-Amino-5-feniltiazolidin-2-iminium bromidin (15) sintez edilmişdir. Reaksiya məhsulu reaksiya mühitindən çökdürülmüş və etanolda yenidən kristallaşdırılaraq təmizlənmişdir, bu zaman rəngsiz monokristalların əmələ gəldiyi müşahidə olunmuşdur.

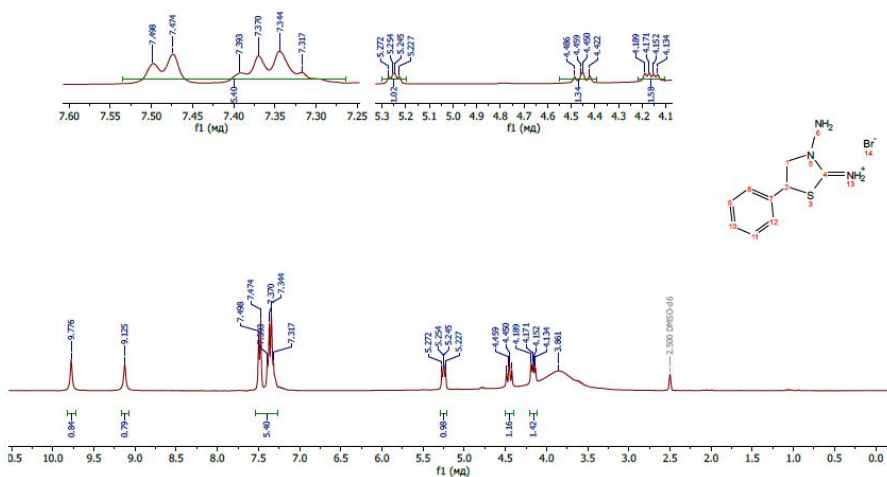
Məlumdur ki, tiosemikarbazid tautomer formada olur (əsas mühidə). Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimi ehtimal olunur:



Sintez edilən birləşmənin quruluşu  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR spektrlərinin və RQA metodunun köməyiylə təsdiq olunmuşdur. Sintez edilən birləşmələrin rəngsiz monokristallarının rentgen-quruluş analizləri qrafit monoxromatorlu

Mo-K $\alpha$  süalənməyə malik ( $\lambda=0.71073$  Å) CCD detektorlu Bruker SMART APEX-II rentgen difraktometrində otaq temperaturunda yerinə yetirilmişdir. NMR spektrlər isə BRUKER 300 AVANCE cihazında çəkilmişdir.

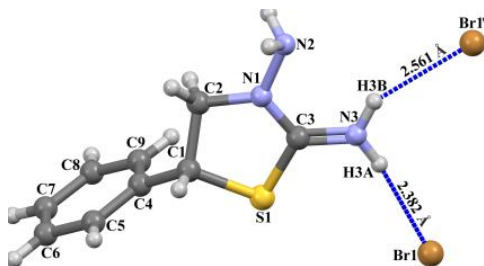
Tiazolidin halqasının CH<sub>2</sub> qrupunun hidrogen atomları ekvivalent olmadığına görə qonşu CH qrupunun protonu ilə parçalanır. Ona görə də, azotla əlaqəli CH<sub>2</sub> qrupunun bir hidrogen atomu spektrin 4.16 m.h. sahəsində kvartet şəklində, digər hidrogen atomu isə 4.45 m.h. sahəsində triplet siqnalı şəklində müşahidə edilmişdir. Aromatik həlqəyə birləşən CH qrupu spektrin 5.25 m.h.-də triplet, aromatik həlqə protonları 7.32-7.50 m.h. sahəsində multiplət, NH<sub>2</sub> qrupu 9.12 m.h.-də sinqlet və NH= qrupunun protonu isə 9,78 m.h. sahəsində sinqlet siqnalı şəklində müşahidə olunur. Bütün bu spektral məlumatlar maddənin quruluşunun yuxarıdakı şəkildə olmasını təsdiq edir (şəkil 2).



**Şəkil 2.** 3-Amino-5-feniltiazolidin-2-iminium bromidinin (15) <sup>1</sup>H NMR spektri

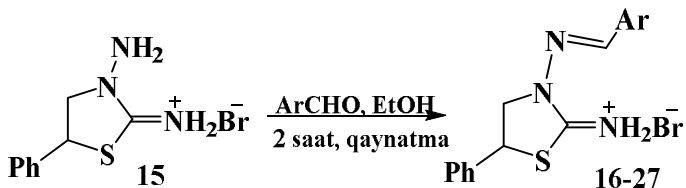
Sintez edilən müvafiq tiazolidin birləşməsinin (15) Rentgen-Quruluş analizi onun 3-amino-5-feniltiazolidin-2-iminium bromid duzu olduğunu təsdiq etməyə imkan verib (şəkil 3). Müəyyən edilmişdir ki, kristal qəfəsdə olan brom anionları molekullarası hidrogen əlaqələrini əmələ gətirərək, mövcud strukturun stabilləşməsində iştirak edir. Kristal qəfəsdə hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsində iminium qrupundakı =HN<sup>+</sup>-H...Br<sup>-</sup> əlaqələrindən başqa, molekulda olan sərbəst amin qrupunun (N2 atomundakı) hər iki protonu da iştirak edir. Lakin, ikinci halda bu qarşılıqlı təsirin uzunluğunun

2.68-2.73 Å arasında dəyişdiyi diqqəti cəlb edir ki, bunun birinci tip hidrogen rabitələrindən nisbətən daha zəif olduğunu görürük.

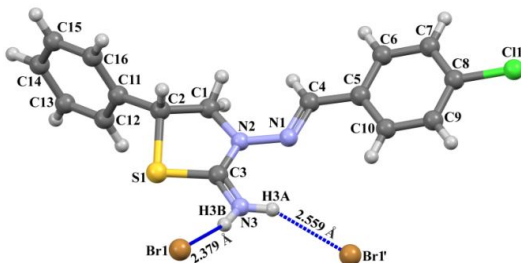


**Şəkil 3.** 3-Amino-5-feniltiazolidin-2-iminium bromidin (15) kristal qəfəsdə perspektiv görünüşü və əmələ gətirdiyi hidrogen rabitələri

Daha sonra 3-Amino-5-feniltiazolidin-2-iminium bromidin (15) müxtəlif aromatik aldehidlərlə kondensləşmə məhsulu olan müvafiq Şiff əsaslarını yumşaq şəraitdə, demək olar ki, yaşıl sintezini həyata keçirilmişdir. Həmçinin, qeyd edilən birləşmə əsasında sintez edilən Şiff əsaslarının da müvafiq feniltiazolidin-2-iminium bromid duzları olduqları məlum olmuşdur:



Ar = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (16), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (17), 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (18), 2,3-Cl<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (19), 4-pyridyl (20), 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (21), 4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (22), 4-N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (23), 5-OH-2-Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (24), 3-OH-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (25), 4-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (26), 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (27)



**Şəkil 4.** 3-((4-Xlorobenziliden)amino)-5-feniltiazolidin-2-iminium bromidin (16) kristal qəfəsdə perspektiv görünüşü və əmələ gətirdiyi hidrogen rabitələri.

Bu birləşmənin (16) də kristal qəfəsində oxşar molekullararası güclü hidrogen əlaqələrinin mövcudluğu təsbit edilmişdir (şəkil 4). İlkin birləşmədən (15) fərqli olaraq N(2) atomundakı birli amin qrupu mövcud olmadığından və azometin ( $-N=CH-$ ) rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak etdiyindən, yuxarıdakı quruluşda nəzərdən keçirdiyimiz nisbətən uzun distansiyalı zəif hidrogen əlaqələrinə burada rast gəlmirik. Eyni zamanda N(1) atomunun strukturda digər qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərinin iştirakı müəyyən edilməmişdir. Birləşmənin (16) kristal qəfəsində hidrogen rabitələrinin parametrləri cədvəl 1-də verilmişdir.

**Cədvəl 1.** Birləşmənin (16) kristal qəfəsindəki hidrogen rabitələrinin parametrləri

Birləşmə	D–H···A	Məsafələr (Å)			Bucaqlar (°)
		D–H	H···A	D···A	D–H···A
16	N(3)-H(3A)...Br(1)#1	0.90	2.56	3.390(2)	153.7
	N(3)-H(3B)...Br(1)#2	0.90	2.38	3.252(2)	163.6
#1 x+1,y,z+1 #2 -x+2,-y,-z+1					

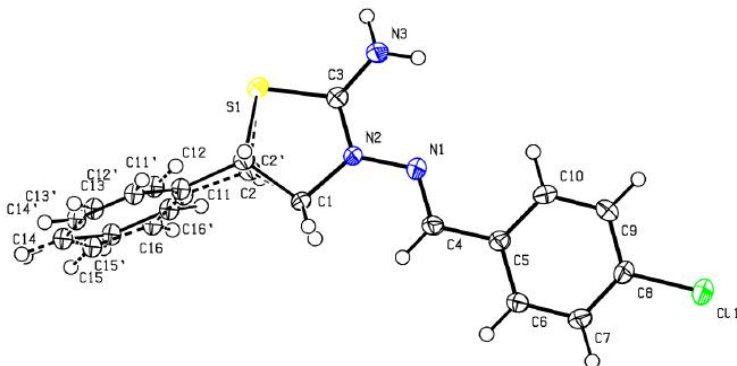
Quruluşda (16) atomlar arasındakı müəyyən olunmuş bəzi rabitə uzunluqlarının (Å) və valent bucaqlarının (°) qiymətlərini cədvəl 2-dən görə bilərik.

**Cədvəl 2.** Birləşmənin (16) seçilmiş rabitə uzunluqları və valent bucaqlarının qiyməti

S(1)-C(3)	1.731(3)	C(3)-S(1)-C(2')	88.72(12)
S(1)-C(2')	1.835(4)	C(3)-S(1)-C(2)	90.61(15)
S(1)-C(2)	1.838(5)	C(4)-N(1)-N(2)	117.6(2)
N(1)-C(4)	1.276(3)	C(3)-N(2)-N(1)	116.3(2)
N(1)-N(2)	1.386(3)	C(3)-N(2)-C(1)	115.9(2)
N(2)-C(3)	1.323(3)	N(1)-N(2)-C(1)	127.2(2)
N(2)-C(1)	1.478(3)	N(3)-C(3)-N(2)	123.1(2)
N(3)-C(3)	1.296(3)	N(3)-C(3)-S(1)	123.5(2)
C(1)-C(2')	1.554(5)	N(2)-C(3)-S(1)	113.40(18)
C(1)-C(2)	1.591(6)	N(1)-C(4)-C(5)	118.8(2)

Həmçinin, torsion bucaqlarının qiymətləri də müəyyən edilmişdir. Əldə olunan nəticələrin təhlilindən belə məlum olur ki, RQA eksperimenti  $-123^\circ$

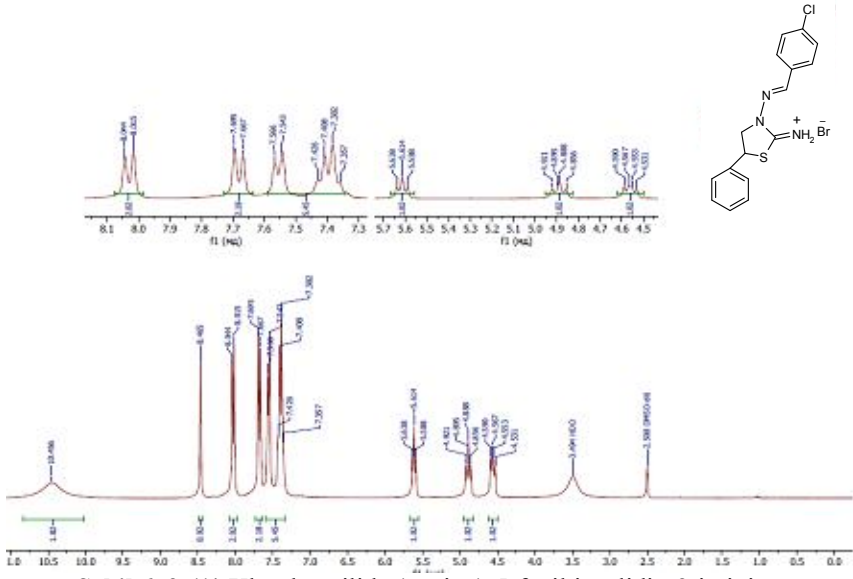
C temperaturda aparılmağına baxmayaraq tiazolidin halqasındakı bəzi atomların istilik hərəkətləri bariz şəkildə özünü büruzə verməkdədir. Həmçinin, tiazolidin halqasına birləşən benzol halqasının C(2)-C(11) rabitəsi ətrafında qismən fırlanması və iki vəziyyətdə nizamsız yerləşməsi diqqəti cəlb edir (şəkil 5).



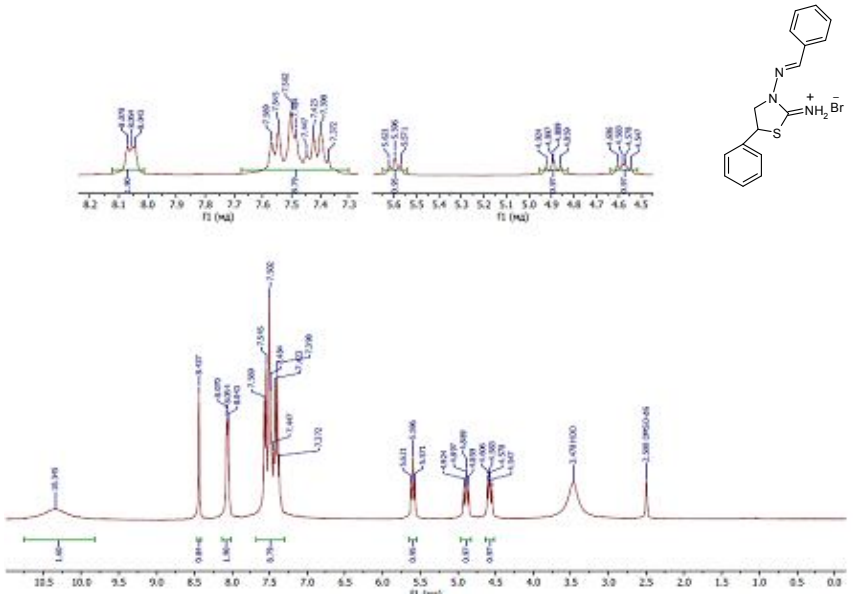
**Şəkil 5.** 3-((4-Xlorobenziliden)amino)-5-feniltiazolidin-2-iminium bromidin (16) benzol halqasının kristal qəfəsdə nizamsız yerləşməsi.

Bu birləşmənin (16)  $^1\text{H}$  NMR spektrində (15) birləşməsinin spektri ilə müqayisədə  $\text{NH}_2$  qrupuna uyğun sinqlet siqnalının yox olması və əvəzində spektrin 10.46 m.h. sahəsində  $=\text{NH}$  qrupuna uyğun sinqlet siqnalının müşahidə olunması (16) birləşməsinin əmələ gəldiyini sübut edir. Spekrdən görüldüyü kimi, 4.56 və 4.89 m.h. sahələrində  $\text{CH}_2$  qrupunun hidrogen atomları qonşu  $\text{CH}$  qrupunun protonu ilə parçalanaraq kvartet və triplet şəklində müşahidə olunur. Həmçinin, fenil radikalına birləşən  $\text{CH}$  qrupunun hidrogen atomu 5.61 m.h. sahəsində triplet, para-Cl əvəzedicili və əvəzedicisiz aromatik nüvə hidrogenləri 7.36-8.04 m.h.-də multiplət,  $=\text{CH}$  qrupunun protonu 8.47 m.h.-də sinqlet və birləşmədə olan  $=\text{NH}$  qrupunun protonu isə 10.46 m.h. sahəsində sinqlet siqnalı şəklində müşahidə olunması, siqnalların parçalanması və siqnalların sürüşməsi (16) birləşməsinin alınmasını sübut edir (şəkil 6).

Əvvəlki quruluşa analogi olaraq, spektrdə 4.58 və 4.89 m.h.-də  $\text{CH}_2$  qrupuna uyğun kvartet və tripletin, 5.60 m.h. sahədə  $\text{CH}$  qrupuna uyğun tripletin, 7.37-8.07 m.h.-də fenil qruplarının protonlarına uyğun multiplətin, 8.44 m.h.-də  $=\text{CH}$  qrupunun protonuna uyğun sinqletin və 10.35 m.h.də  $=\text{NH}$  qrupunun protonuna uyğun sinqletin müşahidə olunması (17) birləşməsinin əmələ gəldiyini təsdiq etmişdir (şəkil 7).

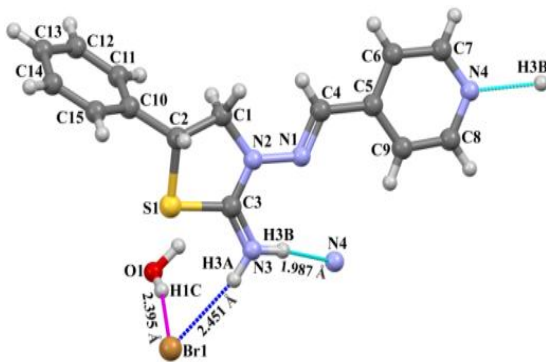


Şekil 6. 3-((4-Xlorobenziliden)amino)-5-feniltiazolidin-2-iminium bromidin (16)  $^1\text{H}$  NMR spektri



Şekil 7. 3-(Benzilidenamino)-5-feniltiazolidin-2-iminium bromidin (17)  $^1\text{H}$  NMR spektri

Piridin əvəzli tiazolidin törəməsinin (20) rentgen quruluşuna nəzər salsaq görürük ki, yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz bəzi atomlar arasındakı rabitə uzunluqlarının (Å) və valent bucaqlarının (°) qiymətləri əvvəlkilərlə analogiya təşkil edir. Onun kristalı isə monoklinik ( $P2_1$  fəza qrupu) qəfəs sinqoniyasına və  $a=5.8515(8)$  Å,  $b=7.5304(10)$  Å,  $c=18.859(3)$  Å,  $V=829.0(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$  qəfəs parametrlərinə malikdir (şəkil 8).



**Şəkil 8.** 5-Fenil-3-((piridin-4-ilmetilen)amino)tiazolidin-2-iminium bromidinin (20) kristal qəfəsdə perspektiv görünüşü və əmələ gətirdiyi hidrogen rabitələri

Yuxarıdakı şəkildən görüldüyü kimi, birləşmənin (20) kristal qəfəsində əvvəllər nəzərdən keçirdiyimiz güclü hidrogen əlaqələrindən [N-H...Br] savayı digər qarşılıqlı təsirlərin də olduğu təsbit edilmişdir. Əvvəlki quruluşlarda kristal qəfəsin qablaşmağında güclü yük iştirakında əmələ gələn iki hidrogen



rabitəsinin (hər molekulda) iştirakı nəzərə çarpırdısa və bu zaman iki brom atomu iki molekulunu bir-birinə bağlayan hidrogen qarşılıqlı təsirlərinin əmələ gəlməsində iştirak edirdisə, nəzərdən keçirdiyimiz quruluşun kristal qəfəsində isə iki deyil, bir brom atomunun mövcudluğu müəyyən edilib. Nəzərdən keçirdiyimiz quruluşda (20) iminium fraqmentindəki iki hidrogen atomundan biri brom atomu (Br1) ilə, digəri isə qonşu molekulun piridin halqasının (N4) azot atomu ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirir ki, bunun da hesabına molekulun kristalda uzun zəncir formalaşdırması labüddür. Brom Br(1) atomu isə öz növbəsində ikinci hidrogen qarşılıqlı təsirini digər molekulun iminium qrupundakı hidrogen atomu ilə deyil, su molekulunun protonu H(1C) ilə əmələ gətirir. Həmin su molekulunun digər protonu H(1D) isə başqa bir brom Br(1)#1

atomu ilə hidrogen əlaqəsi yaradaraq kristaldakı molekullar zəncirini birbirinə «tikir».

**Bəzi sintez edilmiş birləşmələrin antimikrob xassəsi.** Sintez etiyimiz 9, 10, 11 birləşmələrinin antimikrob xassəsi BDU-nin «Mikrobiologiya» kafedrasında tədqiq edilmişdir. Bu xassələri öyrənmək üçün test kultura kimi *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumonia*, *Escherichia coli*, *Acinetobacter baumannii* götürülmüşdür.

Bütün sintez olunan birləşmələr test olunan Gram-aktiv və Gram-neaktiv bakteriyalara qarşı yüksək aktivlik göstərir.

Həmçinin, tərəfimizdən 3-amino-5-feniltiazolidin-2-iminium bromid əsasında sintez edilmiş aşağıdakı törəmələrin antimikrob xassələri öyrənilmişdir.

Aşağıda göstərilən birləşmələrin antimikrob xassələri tədqiq olunmuşdur:

- 1) 3-((4-xlorbenziliden)amino)-5-feniltiazolidin-2-iminium bromid
- 2) 3-(benzilidenamino)-5-feniltiazolidin-2-iminium bromid
- 3) 3-((4-metilbenziliden)amino)-5-feniltiazolidin-2-iminium bromid
- 4) 3-((flüorbenziliden) amino)-5-feniltiazolidin-2-iminium bromid
- 5) 5-fenil-3-((4-triflü-ormetil)benziliden)amino)-triazolidin-2-iminium bromid.

Sintez edilmiş birləşmələrin antimikrob xassələrinin tədqiqi Azərbaycan Tibb Universitetinin «Tibbi mikrobiologiya və immunologiya» kafedrasında seriyalarla durulaşdırma və disk-diffuziya üsulu ilə yerinə yetirilmişdir. Onların antibakterial və antifunqnal xassələri müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir. Kontrol kimi 96% etanol götürülmüşdür. Bu xassələri öyrənmək üçün test kultura kimi ümumi qəbul olunmuş qayda üzrə irinli-iltihabi proseslərin əsas törədicilərindən olan Qram müsbət bakteriyaların nümayəndəsi kimi *Staphylococcus aureus* (qızılı stafilokoklar), Qram mənfi bakteriyalardan *Escherichia coli* (bağırsağ çöpləri), piqment əmələ gətirən Qram mənfi bakteriyalardan *Pseudomonas aeruginosa* (göy-yaşıl irin çöpləri), göbələklərin nümayəndəsi kimi mayayabənzər göbələklərdən olan *Candida albicans* (kandida) götürülmüşdür.

Alınan nəticələrə əsasən demək olar ki, sınaqdan keçirilən birləşmələr bütün durulaşdırma nisbətlərində (1:100, 1:200, 1:400, 1:700) göbələk və bakteriyalara qarşı öldürücü təsir göstərmişdir.



## NƏTİCƏLƏR

1. Mono-, di- və trietilbenzolların halogenləşdirilməsi aparılmış, reaksiyaların optimal şəraiti öyrənilmişdir.  $\alpha$ -Xloretilbenzolun xlorometilləşməsi zamanı ilk dəfə olaraq xlorometilləşmənin aromatik həlqədə deyil, yan zəncirdə getdiyi tərəfimizdən müəyyən edilmişdir.

2.  $\alpha$ -Xloretilbenzolun və onun xlorometilləşmə məhsulunun müxtəlif nukleofillərlə qarşılıqlı təsiri tədqiq edilmişdir. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, götürülən əsasın gücündən asılı olaraq reaksiya halogen atomunun əvəz olunması və dehidrohalogenləşməsi istiqamətlərində gedə bilər.

3. 1,2-dibrometilbenzoun pentan, nonan turşularının kalium duzları, eləcə də naften turşularının 160-175°C/1 mm fraksiyasının kalium duzu ilə efirləşməsinin müxtəlif şəraitləri tədqiq edilmiş və praktiki əhəmiyyətli birləşmələr sintez edilmişdir.

4. İlk dəfə olaraq tərəfimizdən dibrometilbenzolun tiösemikarbazid hidroxloridlə qarşılıqlı təsirindən aminotiazolidin törəməsi, sonuncunun isə aldehidlərlə kondensləşməsindən müvafiq Şiff əsasları sintez edilmişdir.

5. Sintez edilmiş birləşmələrdən tiazolidin törəmələrinin və aminoefirlərin yüksək antimikrob xassə göstərdiyi aşkar edilmişdir.

### **Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı əsərlərdə çap edilmişdir:**

1. Məhərrəmov A.M., Dürüskari G.Ş., Qarazadə X.A., Lütəliyev A.H., Axundova M.A., Miriyeva S.Ə., Məhərrəmov M.N. Mono-, di- və trietilbenzolların xlorlaşması // Bakı Universitetinin xəbərləri, təbiət elmləri seriyası, 2011, № 1, s. 38-41
2. Dürüskari G.Ş., Lütəliyev A.H., Miriyeva S.Ə., Vəliyeva F.A., Məhərrəmov A.M., Məhərrəmov M.N. «1-Fenil-1-xloretanın bəzi çevrilmələri» / Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» VII Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 2013, s.149
3. Магеррамов А.М., Дурускари Г.Ш., Гаразаде Х.А., Лютфалиев А.Г., Магеррамов А.М. Синтез производных этилбензола на основе превращений 1-хлор-1-фенилэтана // Kimya problemləri jurnalı, 2013, №4, s.492-495
4. Гаразаде Х.А, Дурускари Г.Ш., Лютфалиев А.Г., Магеррамова У.М., Алиев И.А., Магеррамов М.Н., Магеррамов А.М. Об особенностях нуклеофильного замещения атома хлора в 1-хлор-1-

- фенилэтане / Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» IX Respublika Elmi Konfransı, BAKI-2015, s.11-13
5. Xankişiyyə R.F., Əliyeva S.B., Məmmədov C.M., Dürüskəri G.Ş., Məmmədov Ş.M. İzopren-nitril elastomeri və aromatik çoxnüvəli qətranlar əsasında polimer kompozit materialın alınması və fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi / Ganja-European Youth Capital 2016 Integration processes of the world science in the 21 st century, 10-14 October, 2016 Ganja/Azerbaijan, s.72-74
  6. Məhərrəmov A.M., Dürüskəri G.Ş., Məmmədova G.Z., Nağıyev F.N., Xəlilov Ə.N. 2-imino-5-fenil-tiazolidin-3-ilamin və 5-fenil-tiazolidin-2-ilidinaminin sintezi / Koordinasion birləşmələr kimyası: Analitik kimyanın aktual problemləri, akademik R.Ə.Əliyevanın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş beynəlxalq elmi konfransın materialları, Bakı, 2017, s. 128-129
  7. Məhərrəmov A.M., Məmmədov Ş.M., Dürüskəri G.Ş., Qarazadə X.A., Lütfləliyev A.H., Məhərrəmov M.N. (1,2-Dihalogenetil)benzolun karbon turşuların kalium duzları ilə reaksiyaları əsasında bəzi mürəkkəb efirlərin sintezi və plastifikator kimi xassələri // Journal of Baku Engineering University, 2017, №1, s. 3-6
  8. Dürüskəri G.Ş., Məgərramov A.M., Garazadə X.A., Məgərramov M.H., Lyutfəliyev A.G., Mamedova M.A. Синтезы на основе превращений 1-фенил-1-хлорэтана / Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XI Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 2017, s.108
  9. Duruskari G.Sh., Maharramov M.N., Hasanova U.Sh., Ganbarov Kh.G., Eyvazova G.M., Israyilova A.A., Maharramov A.M. Synthesis and antimicrobial properties of new derivatives of morpholine and piperidine based on 1-chloro-3-methoxy-propylbenzene // Asian journal of chemistry, 2018, №2, vol.30, pp.269-272
  10. Mehmet Akkurt, Gulnara Sh.Duruskari, Flavien A.A. Toze, Ali Khalilov and Afat T.Huseynova. Crystal structure and Hirshfield surface analysis of (E)-3-[2,3-dichlorobenzylidene)amino]-5-phenylthiazolidin-2-iminium bromide // Acta Cryst., 2018, E74, pp.1168-1172
  11. Mehmet Akkurt, Abel M.Maharramov, Gulnara Sh.Duruskari, Flavien A.A. Toze and Ali N.Khalilov. Crystal structure and Hirshfield surface analysis of (E)-5-phenyl-3-[(pyridin-4-yl)me-thylidene)amino]-thiazolo-

lidin-2-iminium bromide monohydrate // Acta Cryst., 2018, E74, pp. 1290-1294

12. Məhərrəmov A.M., Dürüskəri G.Ş., Xəlilov Ə.N., Musayeva S.A., Məhərrəmov M.N. Halogenetilbenzolların sintezi, çevrilmələri və praktiki əhəmiyyəti // Gənc tədqiqatçı, 2018, IV cild, №1, s. 83-87

Г. Ш. Дурускари

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ГАЛОГЕНЭТИЛБЕНЗОЛОВ И ИХ ПРОДУКТОВ  
ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ**

**Резюме**

В исследовательской работе представлен эффективный синтез моно- и дигалогенпроизводных этилбензола. Проводилось галогенирование моно-, ди- и триэтилбензолов, а также изучались оптимальные условия проведения реакции. Впервые установлено что, в процессах хлорметилирования хлорэтилбензола протекает не в бензольном кольце, а в боковой цепи. Исследовано взаимодействие  $\alpha$ -хлорэтилбензола и продуктов его хлорметилирования с различными N,O - нуклеофилами. Также, установлено что, в зависимости от силы основания, реакция может протекать как в направлении замещения, так и по пути дегидрогалогенирования. В результате, в зависимости от температуры течения реакции образуются либо амины, аминоэфиры, эфиры, либо стирол и его производные. Кроме того, изучена этерификация 1,2-дибромэтилбензола с калиевыми солями пентановой и нонановой кислоты, а также калиевые соли нафтенных кислот (фракция 160-175°C / 1мм) в различных условиях и синтезированы практически значимые соединения.

Впервые нами изучено взаимодействие дибромэтилбензола с гидрохлоридом тиосемикарбазида и разработан эффективный метод синтеза 3-Амино-5-фенилтиазолидин-2-иминиум бромида, конденсацией которого с альдегидами, получали ряд Шиффовых оснований.

Структуры синтезированных соединений подтверждены методом ЯМР спектроскопией, а структуры восьми тиазолидин производных изучены методами рентгенструктурного анализа и выявлены структурные особенности их молекулярных структур. Установлено что, из синтезированных соединений тиазолидин производные и аминоэфиры проявляют наиболее высокую антимикробную активность.

**G. Sh. Duruskari**

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HIGH-FUNCTIONALIZED  
COMPOUNDS ON THE BASE OF CONVERSIONS  
OF HALOGENETHYLBENZENES AND THEIR  
CHLOROMETHYLATION PRODUCTS**

**Summary**

In investigation work presented the effective synthesis of mono- and di-haloderivatives of ethylbenzene. Halogenation of mono- and three-ethylbenzenes was carried out and optimal conditions were investigated. At first time it was established, that chloromethylation of chlorobenzene goes not on aromatic ring, but in side chain. It was investigated the interaction of  $\alpha$ -chloroethylbenzene and of its chloromethylation products with various N,O-nucleophiles. Also it was established, that depending of the power of base, reaction can undergo as on the direction of substitution so on the direction of dehydrohalogenation.

As a result, depending direction, amines, aminoethers and ethers or sterene and its derivatives can be obtained. Also, the etherification of 1,2-dibromoethylbenzene with potassium salts of pentane-, nonane- acid and with potassium salts of naphthene acid (fraction 160-175°C) in various conditions was investigated and practically important compounds were synthesized.

At first time, the interaction of dibromoethylbenzene with hydrochloride of thiosemicarbazide has been investigated by us and developed the effective method of synthesis of 2-amino-5-phenyl-thiazolidine-3-amine, that condensed with various aldehydes with obtaining of Schiff bases.

Structures of synthesized compounds confirmed by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy and the structures of eight thiazolidine derivatives were investigated by X-Ray methods and structural features of their molecular structures were found.

It was established that thiazolidine derivatives and aminoethers have shown highest antimicrob activity.

Çapa imzalanmışdır: 05.11.2018  
Kağızın formatı: 60×90 1/16  
Tiraj: 100 nüsxə

---

Bakı Universiteti nəşriyyatı  
Az 1148, Bakı, Z. Xəlilov, 23



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ  
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

*На правах рукописи*

**ГЮЛЬНАРА ШАМИЛЬ КЫЗЫ ДУРУСКАРИ**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ГАЛОГЕНЭТИЛБЕНЗОЛОВ И ИХ ПРОДУКТОВ  
ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ**

2306.01 – Органическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой  
степени доктора философии по химии

**БАКУ – 2018**