

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**akademik Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV adına**  
**NEFT-KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**ELNARƏ QURBAN QIZI MAHMUDOVA**

**TRİ- VƏ TETRATSİKLİK DOYMUŞ VƏ DOYMAMIS**  
**DİEFİRLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI**

**İxtisas: 2314.01 – Neft-kimyası**

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

**Bakı-2016**

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbər:**

**Kimya elmləri doktoru, prof.**

**M.K. Məmmədov**

**Rəsmi opponentlər:**

**Kimya elmləri doktoru, prof.,  
“Azərbaycan Respublikasının  
əməkdar müəllimi”**

**Q.Z. Hüseynov**

**Kimya elmləri doktoru**

**Ö.Ə. Sadıqov**

**Aparıcı təşkilat::**

AMEA-nın akad. Ə.M. Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu,  
“Motor yağlarına çoxfunksiyalı  
aşqarlar” laboratoriyası

Dissertasiyanın müdafiəsi «09» dekabr 2016-cı il saat 13<sup>00</sup> da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən D 01.031 Dissertasiya Şurasında olacaqdır.

**Ünvan:** AZ 1025, Bakı ş., Xocalı pr.,30

e-mail:[azmea nkpi@box.az](mailto:azmea nkpi@box.az); [anipcp@dcacs.science.az](mailto:anipcp@dcacs.science.az)

Dissertasiya ilə AMEA-nın Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «05» noyabr 2016-cı ildə paylanılmışdır.

**D 01. 031 Dissertasiya şurasının  
elmi katibi, kimya elmləri doktoru,  
professor**

**M.C. İbrahimova**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Müasir dövrdə inkişaf etməkdə olan neft-kimya elminin qarşısında duran mühüm problemlərdən biri geniş tətbiq sahəsinə malik sadə üsullarla alınan, yüksək keyfiyyətli, yeni funksional tərkibli alitsiklik efirlərin və eyni zamanda monomerlərin sintezi sahəsində intensiv tədqiqat işlərinin aparılmasıdır. Alitsiklik tərkibli doymuş turşuların diefirləri plastifikator kimi polimer materialların keyfiyyətinə, istismar xassələrinin yaxşılaşdırılmasına müsbət təsir edir. Politsiklik diolların diefirlərindən ətriyyat-parfümeriya sənayesində sintetik ətirli maddələrin hazırlanmasında komponent, məişətdə isə yuyucu vasitələrdə tərəvəzləndirici kimi istifadə olunur.

Alitsiklik doymamış akril turşuları efirlərinin tətbiq diapozonu gündən-günə genişlənir, çünki, mono-, bi-, tri- və tetratsiklikakrilatlardan reaksiyayaqabil monomer kimi istifadə olunur, onların əsasında alınan müxtəlif və geniş tətbiq sahələrinə malik polimerlərdən optiki linzaların, lakların, boyaların, UB şuaları keçirməyən materialların, maye kristalilik displeylərin, eyni zamanda təbabətdə süni dişlərin hazırlanmasında və cərrahi əməliyyatlarda istifadə olunur.

Sənaye istehsalında əmələ gələn yan məhsullar əsasında qiymətli, praktiki əhəmiyyətli və geniş tətbiq sahələrinə malik alitsiklik mürəkkəb diefirlərin yeni alınma üsullarının işlənilib hazırlanması və onların həyata keçirilməsi hazırda aktual bir problemdir.

Piroliz prosesinin yan məhsulu olan tsiklopentadienin dimerinə doymuş və doymamış turşuların katalitik birləşdirilməsi yolu ilə ətirli maddələrin və yeni reaksiyayaqabil monomerlərin səmərəli sintezi dissertasiya işinin məğzini təşkil edir.

Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar Azərbaycan MEA-nın akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun elmi-tədqiqat iş planı üzrə yerinə yetirilmişdir. (Dövlət qeydiyyatı № 0109 Az 2003)

**İşin məqsədi.** Sənayenin yan məhsulu olan tritsiklodekadien əsasında tri- və tetratsiklik doymuş və doymamış turşuların diefirlərinin əlverişli və texnoloji səmərəli, yeni sintez üsullarının işlənilib hazırlanması, sintez olunmuş maddələrin tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsindən ibarətdir.

Bu məqsədlə tritsiklodekadienə katalizatorun iştirakı ilə C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> doymuş bir əsaslı karbon turşuları birləşdirməklə tritsiklik monoefirlər sintez olunmuşdur.

Vinil- və allilasetat efirlərinin tritsiklodekadienlə qarşılıqlı təsir reaksiyası ilk dəfə olaraq nano-TiO<sub>2</sub> (20-22nm) katalizatorunun iştirakı ilə

öyrənilmiş və tetratsiklik monoefirlər alınmışdır. Alınmış tri- və tetratsiklik monoefirlərə doymuş birəsaslı karbon turşuları və doymamış (met)akril turşuları katalitik birləşdirilərək tri- və tetratsiklik doymuş və doymamış mürəkkəb diefirlər sintez olunmuşdur.

Tritsiklodekadienə katalizatorun iştirakı ilə birbaşa birəsaslı doymuş turşular birləşdirilərək homo- tritsiklik diefirlər sintez edilmişdir.

Onların xassələri ətraflı öyrənilmiş, quruluşları müasir üsullarla təsdiq olunmuş və tətbiq sahələri müəyyənləşdirilmişdir.

### **İşin elmi yeniliyi.**

Sadə üsulla tritsiklik monoefirlər sintez olunmuş, onlara  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  katalizatorunun iştirakı ilə  $\text{C}_1\text{-C}_5$  sırası doymuş birəsaslı karbon turşuları birləşdirilərək tritsiklik diefirlər sintez olunmuşdur.

İlk dəfə olaraq  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  katalizatorunun iştirakı ilə tritsiklodekadienə  $\text{C}_1\text{-C}_5$  sırası doymuş birəsaslı karbon turşularının birbaşa birləşdirməsi üsulu işlənib hazırlanmış və müvafiq homo-diefirlər sintez olunmuşdur.

Nano- $\text{TiO}_2$  (20-22 nm) katalizatorunun iştirakı ilə tritsiklodekadienin vinilasetat və allilasetatla qarşılıqlı təsir reaksiyası öyrənilmiş, nəticədə yüksək çıxımla tetratsiklik doymamış monoefirlərin sadə sintez üsulu işlənib hazırlanmışdır.

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  katalizatorunun iştirakı ilə doymamış tetratsiklik monoefirlərə  $\text{C}_1\text{-C}_5$  doymuş birəsaslı karbon turşuları birləşdirilmiş və mürəkkəd diefirlər sintez edilmişdir.

Sintez olunmuş tri- və tetratsiklik monoefirlərə akril və metakril turşuları birləşdirilərək yüksək çıxımla tri- və tetratsiklik quruluşlu diefirlərin səmərəli alınma üsulu işlənib hazırlanmış, reaksiyayaqabil monomerlər alınmışdır.

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** Müəyyən olunmuşdur ki, sintez edilmiş tri- və tetratsiklik doymuş turşuların diefirləri meyvə tərəvəzli xoş ətrə malikdirlər. Onlardan əsasən 8-asetokitritsiklodes-3-ilasetat diefiri gilmeyvə ətrinə malikdir və ondan məişətdə tərəvəzləndirici maddə kimi istifadə olunması tövsiyə olunmuşdur.

Sintez olunmuş tri- və tetratsiklik akrilat və metakrilat diefirlərinin yeni reaksiyayaqabil monomer olması təcrübi yolla sübut olunmuşdur. Onlardan tetratsiklik diefir - 8-asetoksitetratsiklodes-3-ilakrilatın inisiator iştirakı ilə radikal oliqomerləşməsi aparılmış, alınmış oliqomerin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş və AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutunda sınaqdan keçirilərək müasir tələblərə cavab verən örtük əmələgətirmə xassəsinə malik olduğu sübut olunmuşdur.

**Dərc olunmuş əsərlər.** Dissertasiya işi üzrə 17 elmi əsər çap olunmuşdur. Onlardan 8-i məqalə (2-si xaricdə) və 9-u məruzələrin tezisiidir.

**İşin aprobasiyası.** Dissertasiyanın nəticələri H. Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransında (Bakı, 2013), VIII, IX Beynəlxalq Y.H. Məmmədəliyev adına elmi konfransda (Bakı, 2012, 2016), Akademik S.C. Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi-praktiki konfransda (Bakı, 2014), Professor A.Ə. Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş II Respublika konfransında (Bakı, 2014), akad. T.N.Şaxtaxtinskini 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransda (Bakı, 2015), H.Əliyevin 92 illik yubileyinə həsr olunmuş I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransında (Bakı, 2015), Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemlərinə həsr olunmuş konfransında (Sumqayıt, 2015) məruzə edilmişdir.

**İşin həcmi və quruluşu.** Dissertasiya işi 152 səhifə həcmində olub, girişdən, 5 fəsildən, 184 sayda ədəbiyyat mənbəyindən və əlavələrdən – 1 aktdan ibarətdir. Dissertasiyada 45 cədvəl, 28 sayda şəkil vardır.

Girişdə işin aktualığı, onun məqsədi, elmi və praktiki əhəmiyyəti açıqlanmış və əsaslandırılmışdır.

I fəsildə ədəbiyyat icmalı verilmiş və dissertasiyanın mövzuna uyğun olan tsiklik, tri-, tetratsiklik quruluşlu doymuş və doymamış monoeləcə də diefirlərin alınması sahəsində ədəbiyyat məlumatları geniş təhlil olunmuşdur.

II fəsildə işin təcrübi hissəsi verilmiş, ilkin birləşmələr, onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri, təmizlik dərəcələri, eləcə də alınan əsas maddələrin tərkibinin, quruluşlarının müasir analiz üsulları ilə təyini və təsdiqi, təcrübələrin aparılması üçün istifadə olunan qurğular və onların iş üsulları verilmişdir.

III fəsildə katalitik üsulla tritsiklodekadienin tsiklohepten həlqəsində olan ikiqat  $\pi$ - rabitəsinə  $C_1$ - $C_5$  birəsaslı doymuş karbon turşuları birləşdirilərək tritsiklik monoefirlərin sintezi, sintez olunmuş monoefirlərin doymuş turşularla qarşılıqlı təsir reaksiyasının tədqiqi və müvafiq tritsiklik diefirlər alınmasına dair tədqiqatlar verilmişdir.

Eyni zamanda tritsiklodekadienin iki ikiqat rabitəsinə birbaşa doymuş turşular birləşdirməklə tritsiklik homo-diefirlər sintez olunmuşdur. Bu diefirlərin yuyucu maddələrin istehsalında tərəvətləndirici kimi istifadə olunması tövsiyə olunur.

IV fəsildə tritsiklodekadienin vinilasetat, allilasetatla qarşılıqlı təsiri reaksiyası nano- $TiO_2$  (20-22 nm) katalizatorunun iştirakı ilə aparılmış və

yüksək çıxımla tetratsiklik monoefirlərin sintezinin nəticələri verilmişdir. Bu fəsilə sintez olunmuş tetratsiklik monoefirlərə C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sırası doymuş birəsəslı karbon turşularının birləşdirilməsi nəticəsində diefirlərin əlverişli sintezi üsulu işlənib hazırlanmış və sintez olunmuş diefirlərin xassələri ətraflı öyrənilmişdir.

V fəsil isə tri- və tetratsiklik monoefirlərə akril və metakril turşularının katalitik birləşdirilməsi ilə tri- və tetratsiklik (met)akrilat monomerlərinin alınmasına həsr olunmuşdur. İlk dəfə olaraq tritsiklodekadienin iki ikiqat rabitəsinə birbaşa (met)akril turşuları birləşdirməklə tritsiklik diakrilatlar sintez edilmişdir.

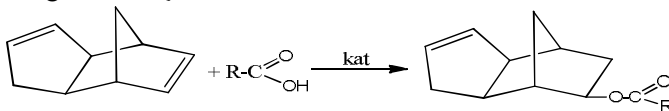
Sintez olunmuş akrilatların reaksiyayaqabil monomer olduqlarını təsdiq etmək üçün -asetoksitetratsiklododesilakrilat monomeri polimerləşdirilmişdir.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

### 1. Tritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deka-3,8-dien əsasında mürəkkəb diefirlərin sintezi

Disertasiya işinin məqsədi tritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deka-3,8-dien (TTDD) əsasında diefirlər sintez etməkdir. Diefirlərin sintezində ilkin maddə kimi tritsiklik monoefirlərdən istifadə olunur və bu monoefirlərin sintez texnologiyası bir qədər cətinidir, yəni reaksiyadan sonra istifadə olunan katalizatorun neytrallaşdırılması, katalizatın yuyulub qurudulması texnoloji baxımdan mürəkkəbdir. Məhz buna görə də TTDD-in efirlərinin aşağı temperaturda sintezinin əlverişli və texnoloji səmərəli, tullantısız, yeni üsulunun işlənib hazırlanması nəzərdə tutulmuşdur.

TTDD-lə C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> birəsəslı doymuş karbon turşularının (DT) qarşılıqlı təsiri reaksiyasından doymamış tritsiklik monoefirlər sintez edilmiş, sistemdə katalizator olaraq BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> istifadə olunmuşdur. Reaksiyanın sxemi aşağıda göstərilmişdir:



Müəyyənləşdirilmişdir ki, doymuş birəsəslı karbon turşuları TTDD-nin bitsiklohepten həlqəsində olan ikiqat  $\pi$ -rabitəsinə birləşərək tritsiklik monoefirlər əmələ gətirirlər.

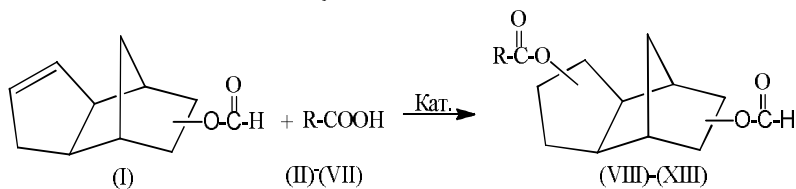
Reaksiyanın optimal şəraitinin tapılması üçün müxtəlif amillərin məqsədli məhsulun çıxımına təsiri öyrənilmiş və optimal şərait tapılmışdır: TTDD-in qarışqa turşusuna (QT) nisbəti 1:1 mol, katalizatorun miqdarı 0.3% (TTDD-ə görə), reaksiyanın temperaturu 80°C, müddəti 3 saat. Bu optimal şəraitdə formiloksitritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]desenin (FOTTD) çıxımı 98.4%-dir.

Reaksiyada istifadə etdiyimiz TTDD *ekzo*- izomer olduğu xromatoqrafik analiz üsulu ilə müəyyən edilmişdir. Belə ki, katalitik üsulla QT TTDD-ə *stereo* selektiv birləşir, nəticədə 94-95% çıxımla *ekzo*-tritsiklodes-3-il-8-formiat, 5-6% *ekzo*-tritsiklodes-4-il-9-formiat monoefiri əmələ gəlir.

FOTTD monoefiri üçün tapılmış optimal şəraitdə katalizatorun iştirakı ilə doymuş alifatik sırası turşuların digər nümayəndələrinin: sirkə (ST), propion (PT) yağ (YT) və valerian (VT) turşularının TTDD-ə birləşməsi reaksiyası tədqiq olunmuş, 83.7-99.5% çıxımla müvafiq monoefirlər sintez olunmuşdur.

Sintez olunmuş monoefirlərin quruluşu İQ- və NMR analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur. İQ- spektrdə aşağıdakı xarakterik udulma zolaqları aşkar olunmuşdur: 1619sm<sup>-1</sup> udulma zolağı molekulda CH<sub>2</sub>=CH-rabitəsinin, 1730 və 1154 sm<sup>-1</sup> udulma zolağı isə COO- qrupunun, 1374, 2890 sm<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>- qrupunun deformasiya və valent rəqslərinin, 1464 və 3046 sm<sup>-1</sup> udulma zolağı isə CH və CH<sub>2</sub> qruplarının olduğuna dəlalat edir.

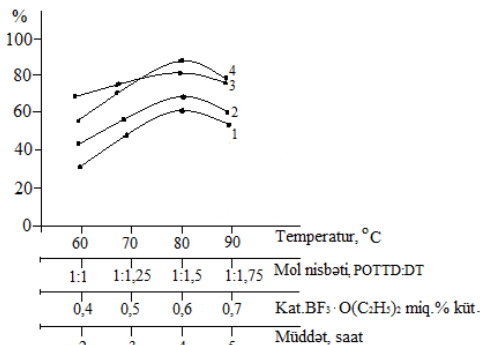
Alınmış FOTTD monoefirinə katalizator BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> iştirakı ilə alifatik sırası C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> birəsaslı doymuş karbon turşularını birləşdirməklə tritsiklik diefirlər sintez olunmuşdur:



Burada R=H (II, VIII), CH<sub>3</sub> (III, IX), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (IV, X), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (V, XI), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH (VI, XII), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (VII, XIII)

Diefirlərin sintezi reaksiyasının optimal şəraitini tapmaq üçün müxtəlif amillərin təsiri öyrənilmişdir (şəkil 1).

Formiloksitritsiklodes-3-ilformiat (FOTTFD) diefirinin sintezi reaksiyasının optimal şəraiti tapılmışdır: temperatur - 80°C, ilkin maddələrin mol nisbəti FOTD:QT - 1:1.5, katalizatorun miqdarı - 0.6% QT-nun kütləsinə görə, reaksiyanın aparılma müddəti - 4 saat.



Şəkil 1. 8-Formiloksitritsiklo-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]des-3-ilformiatın çıxımına təsir edən amillər: temperatur (1), ilkin maddələrin mol nisbətləri(2), katalizatorun miqdarı (3), reaksiya müddəti (4).

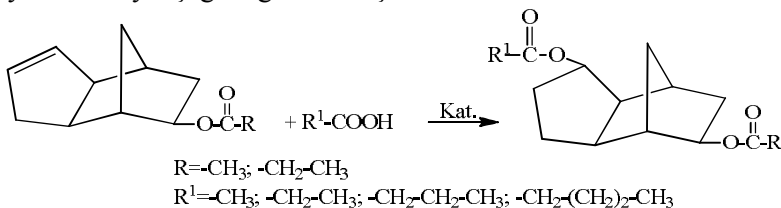
Tapılmış optimal şəraitdə FOTTFD diefirinin çıxımı 98.4%-dir. FOTTFD diefiri üçün tapılmış optimal şəraitdə digər - sirkə, propion, yağ, izo-yağ və valerian turşuları da FOTTFD-ə birləşdirilmiş, müvafiq diefirilər sintez olunmuş və çıxımları cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1

Tritsiklik diefirələrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri və çıxımı

Diefirələrin №-si	T <sub>qay</sub> , °C / 2 mm c. st.	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Çıxım, %
(VIII)	70-71	1.0690	1.5054	98.4
(IX)	82-83	1.0525	1.4983	92.0
(X)	90-91	1.0459	1.4950	84.0
(XI)	100-101	1.0276	1.4891	81.6
(XII)	92-93	1.0118	1.4868	74.8
(XIII)	115-116	1.0167	1.4884	72.0

Tritsiklik efirlərin xoş ətirə malik olduqları məlumdur. 8-Asetoksi-tritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]des-3-en (AOTTFD) monoefiri sənayedə ətirli maddə kimi tətbiq olunmuşdur. Bunu nəzərə alaraq yeni ətirli maddələr sintez etmək məqsədi ilə BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında AOTTFD-ə C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> sırası və 8-propiloksi[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]des-3-enə C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> sırası birəsaslı doymuş karbon turşuları birləşdirərək tritsiklik diefirilər sintez olunmuşdur. Reaksiyanın tənliyi aşağıda göstərilmişdir:



Cədvəl 2 və cədvəl 3-də tritsiklik diefirələrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri və çıxımları göstərilmişdir.



Cədvəl 2

## AOTTD-in diefirlərinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri və çıxımı

Diefirlərin quruluşu	Tqay. °C/3mm c. st.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Çıxım, %
	145-147	1.1277	1.5051	90.8
	160-162	1.1076	1.5011	86.5
	173-175	1.0872	1.4968	81.3
	188-190	1.0673	1.4920	70.4

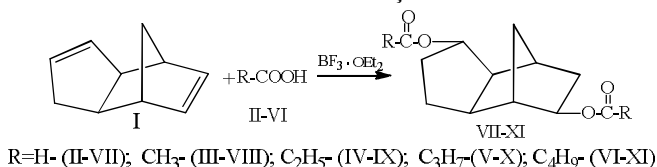
Cədvəl 3

## POTTD-in diefirlərinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri və çıxımı

Quruluşu	Tqay. °C/3mm c. st.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Çıxım, %
	159-160	1.0933	1.5086	88.5
	170-171	1.0748	1.5053	80.1
	182-183	1.0557	1.5011	76.8

Cədvəllərdən görüldüyü kimi birəsaslı doymuş karbon turşularının C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> kimi molekül kütlələri artdıqca onların çıxımları nəzərə carpaçaq dərəcədə azalır.

Problemin aktuallığını nəzərə alaraq prosesin texnologiyasını sadələşdirmək məqsədi ilə, ilk dəfə olaraq BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakı ilə TTDD-ə birbaşa C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sırası birəsaslı doymuş karbon turşuları birləşdirilərək homo-diefirlər sintez edilmişdir:



Müxtəlif amillərin təsiri tədqiq olunaraq homo-diefirlərin sintezi reaksiyasının optimal şəraiti tapılmışdır: ilkin maddələrin mol nisbətləri TTDD:DT=1:2.5; katalizatorun miqdarı  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  -1,0% TTDD küt.; temperatur 90-120°C; reaksiya müddəti 4-6 saat.

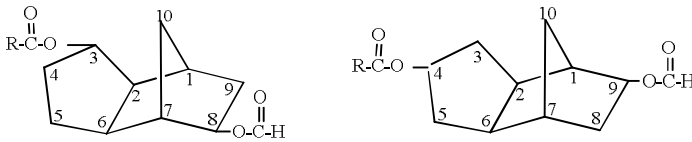
Təcrübələrin nəticələri göstərir ki, reaksiya temperaturu və müddəti doymuş turşulara görə müxtəlif olur: qarışqa turşusu üçün (QT) 90°C, 4 saat; sirkə turşusu üçün (ST) 100°C, 4 saat; propion turşusu üçün (PT) 110°C, 5 saat; n-yağ turşusu üçün (nYT) 120°C, 6 saat; n-valerian turşusu üçün (VT) 120°C, 6 saat. Tapılmış optimal temperaturda homo-diefirlərin çıxımı 68.6-98.0% olmuşdur.

Homo-diefirlərin sintezi sahəsində tədqiqat işlərini daha da genişləndirmək məqsədi ilə tritsiklodekadienə monoxlorsirkə turşusunun birləşdirilməsi reaksiyası öyrənilmişdir. Reaksiyada katalizator olaraq  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -dən istifadə olunmuşdur. Sintez edilmiş monoxlorsirkə homo-diefirinin çıxımı 99.5%-dir, fiziki-kimyəvi göstəriciləri belədir: qaynama temperaturu 176-178°C/3 mm.c.st.;  $d_4^{20}$  1.1132;  $n_D^{20}$  1.5524.

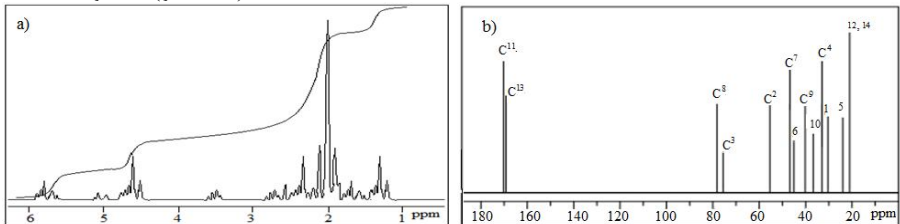
8-Asetoksitritsiklodets-3-ilasetatın sintezinin təcrübə nəticələrinin statistik işlənilməsi əsasında rejim parametrlərinin optimallaşdırılması ilə reaksiyanın regresion riyazi modeli tərtib olunmuşdur.

Alınmış tritsiklik diefirlərin təmizlik dərəcələri QMX analiz üsulu ilə təyin olunmuş və 98.8-99.3% təşkil edir.

Xromatoqrafik analiz üsulu ilə təyin olunmuşdur ki, sintez olunmuş diefirlər iki reqio izomerdən: 94.0% tritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dekan-3,8-diolun və 6-10% tritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dekan-4,9-diolun diefirlərindən idarətdirlər.



Tritsiklik diefirlərin quruluşu NMR spektral analiz vasitəsilə də təsdiq olunmuşdur (şəkil 1).

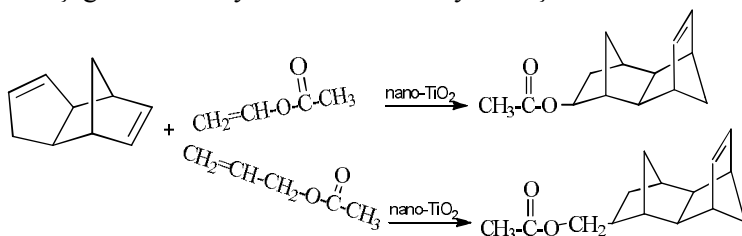


Şəkil 1. 8-asetoksitritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]des-3-ilasetat diefirinin NMR H<sup>1</sup> (a) və C<sup>13</sup> (b) spektral analizi

İQ- spektrdə 1357, 1407 və 2956-2844  $\text{sm}^{-1}$ -də  $\text{CH}_2$  və  $\text{CH}_3$  qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya və riyazi rəqsləri, 1734, 1200-1250  $\text{sm}^{-1}$ -də mürəkkəb efinin  $\text{C}=\text{O}$  əlaqəsinin zolaqları, 1154, 1235, 1298  $\text{sm}^{-1}$ -də isə C-O-C əlaqəsinin valent rəqsləri müşahidə olunur.

## 2. Tetratsiklo[4.4.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>.0<sup>1.6</sup>]dodekan tərkibli mürəkkəb diefirlərin sintezi

Dissertasiya işinin məqsədinə uyğun olaraq tetratsiklik quruluşa malik diefirlərin sintezi üçün əvvəlcə katalizator nano-TiO<sub>2</sub> iştirakı ilə TTDD-in vinilasetat (VA) və allilasetatla (AA) qarşılıqlı təsirdən 8-asetoksi- və 8-asetoksimetiltetratsiklo[4.4.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>.0<sup>1.6</sup>]dodes-3-enin sintezini aşağıdakı reaksiya tənlikləri üzrə öyrənmişik:



Aparılan tədqiqatlar nəticəsində sübut edilmişdir ki, istifadə edilən nano-TiO<sub>2</sub> ilkin maddə TTDD-nin monomerləşərək tsiklopentadienə (TPD) çevrilməsini, alınan maddənin VA-la və AA-la kondensləşməsindən 5-asetoksi- və 5-asetoksimetilnorborn-2-enin əmələ gəlməsini və onun isə sistemdə alınan TPD-nin artığı ilə kondensləşmə reaksiyasını sürətləndirir.

Müxtəlif amillərin reaksiyaya təsirini öyrənməklə AOTTDD-in və AOMTTDD-in alınmasının aşağıdakı optimal şəraiti tapılmışdır:

AOTTDD- temperatur 190°C; TTDD:VA 1:1 mol. nisbəti; katalizatorun miqdarı nano-TiO<sub>2</sub> 1,25% TTDD-in kütləsinə görə; vaxt 4 saat; hidroxinon 0,2% TTDD-in kütləsinə görə. Bu şəraitdə AOTTDD-in çıxımı 88.5% olmuşdur.

AOMTTDD- temperatur 190°C; DTPD:AA mol. nisbəti 1,2:1; katalizatorun miqdarı, nano-TiO<sub>2</sub> 0.8 % küt. TTDD-in kütləsinə görə; vaxt 6 saat; hidroxinon 0.1% TTDD-in kütləsinə görə. Bu şəraitdə AOMTTDD-in çıxımı 77.5 % təşkil edir.

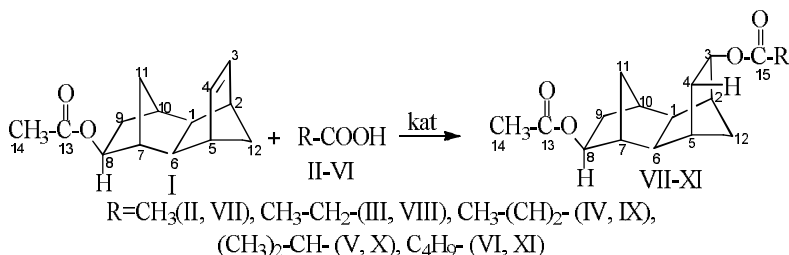
Tetratsiklik monoefirlərin izomer tərkibi xromotoqrafik analiz metodu ilə təyin edilmişdir və onun 55.0% *endo*- və 45.0% *ekzo*- izomer qarışığından ibarət olduğu müəyyən edilmişdir. *Endo*-, *ekzo*- izomer

qarışığı polad materialdan hazırlanmış ampulaya tökülərək 200°C temperaturda 2 saat müddətində qızdırılmaqla *endo*- izomer termodinamiki sabit *ekzo*- izomərə çevrilmişdir.

Alınmış tetratsiklik monoefirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri müəyyən olunmuşdur: *Ekzo*-AOTTDD-in qaynama temperaturu 122-124°C/2 mm.c.st.,  $d_4^{20}$  1.1152,  $n_D^{20}$  1.5012. *Ekzo*-AOMTTDD-in qaynama temperaturu 140-142°C/2 mm.c.st.;  $d_4^{20}$  1.0839,  $n_D^{20}$  1.4935.

*Ekzo*- tetratsiklik monoefirlərin quruluşu İQ,  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  NMR spektral analiz üsulları ilə təsdiq edilmişdir.

Tərkibində dörd halqa olan diefirləri almaq üçün  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  katalizatorunun iştirakı ilə sintez edilmiş AOTTDD-ə  $\text{C}_1\text{-C}_5$  sırası birəsaslı doymuş karbon turşularının birləşmə reaksiyası öyrənilmiş və yeni ətirli maddələr sintez olunmuşdur:



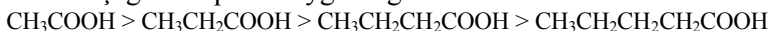
Məqsədli məhsulun çıxımına müxtəlif amillərin təsiri öyrənildikdən sonra optimal şərait tapılmışdır: temperatur-90°C; AOTTDD:ST mol. nisbəti-1:1,3; katalizator  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -0.5% ST-un kütəsinə görə; reaksiyanın müddəti-4 saat. Tapılmış optimal şəraitdə tetratsiklik diasetat efirinin çıxımı 90.0%-dir. Sirkə turşusunun AOTTDD-yə katalitik birləşmə reaksiyası üçün tapılmış optimal şəraitdə propion (III), yağ (IV), i-yağ (V) və valerian (VI) turşularını da AOTTDD-yə birləşdirməklə müxtəlif diefirlər sintez olunmuşdur. (cədvəl 4)

Cədvəl 4

Sintez olunmuş tetratsiklik diefirlərin çıxımları və fiziki-kimyəvi göstəriciləri (AOTTDD miqdarı 218,0 q)

Doymuş turşular $\text{C}_1\text{-C}_5$	Diefirlərin №-si	Çıxım, %	Fiziki-kimyəvi göstəriciləri		
			$^{\circ}\text{C}/1\text{mm c. st.}$	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
II-78	VII	90.0	162-165	1.1204	1.5038
III-96	VIII	84.9	171-174	1.1108	1.5049
IV-114.4	IX	76.5	186-188	1.1088	1.5068
V-114.4	X	70.4	170-173	1.1015	1.5038
VI-132.6	XI	68.1	193-195	1.1001	1.5011

Cədvəldən göründüyü kimi diefirlərin çıxımı 90.0%-dən 68.1%-ə qədər azalır. Qüvvətli turşuların diefirinin çıxımı zəif turşulara nisbətən çox olur və aşağıdakı qanunauyğunluğa malikdir:



Bu da, doymuş birəsaslı karbon turşularının dissosiasya dərəcələrinin azalması ilə əlaqədardır.

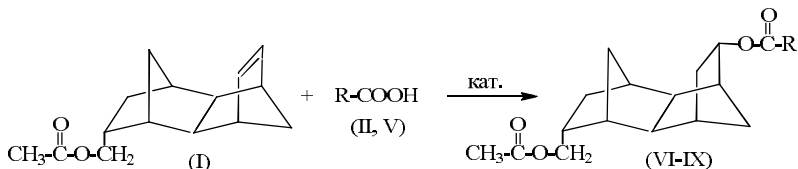
Sintez olunmuş tetratsiklik diefirlərin quruluşları İQ- və NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  spektal analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur.

AOTTDDAs-ın İQ spektri,  $\gamma$   $\text{sm}^{-1}$ : 705  $\text{sm}^{-1}$ , 1440  $\text{sm}^{-1}$ , 1366  $\text{sm}^{-1}$ , 2938  $\text{sm}^{-1}$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3-$ ; 1017  $\text{sm}^{-1}$ , 1056  $\text{sm}^{-1}$ , 1233  $\text{sm}^{-1}$ , 1292  $\text{sm}^{-1}$  C-O-C; 1730  $\text{sm}^{-1}$  C=O;

NMR  $^{13}\text{C}$  spektri,  $\delta$ , m.d: C<sup>1</sup>-40.05, C<sup>2</sup>-52.45, C<sup>3</sup>-78.12, C<sup>4</sup>-35.91, C<sup>5</sup>-49.82, C<sup>6</sup>-38.91, C<sup>7</sup>-35.6, C<sup>8</sup>-77.45, C<sup>9</sup>-32.45, C<sup>10</sup>-34.55, C<sup>11</sup>-28.01, C<sup>12</sup>-27.85, C<sup>13</sup>-163.75, C<sup>14</sup>-18.92, C<sup>15</sup>-164.52, C<sup>16</sup>-19.

NMR  $^1\text{H}$  spektri, ( $\delta$ , m.d.): H<sup>1,6</sup>-1.42-1.48; H<sup>2,7</sup>-2.01-2.02; H<sup>3,8</sup>-3.88-3.90; H<sup>4,9</sup>-1.77-1.91; H<sup>5,10</sup>-1.39-1.42; H<sup>11,12</sup>-1.98-2.10; H<sup>14,16</sup>-2.18-2.21.

AOMTTDD əsasında tetratsiklik diefirlər sintez etmək məqsədi ilə AOMTTDD-yə C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> sırası birəsaslı doymuş karbon turşularının birləşdirilməsi reaksiyası öyrənilmiş və reaksiya  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  -homogen katalizatorun iştirakı ilə həyata keçirilmişdir:



R=CH<sub>3</sub>- (II, VI); CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>- (III, VII); CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (IV, VIII); CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (V, IX)

Nəticədə 75.5-90.6% çıxımla tetratsiklik doymuş mürəkkəb diefirlər sintez olunmuş və onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5

Sintez olunmuş tetratsiklik diefirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Diefirlərin quruluşu	T <sub>qay.</sub> °C/1mm c.st.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Çıxım, %
VI	188-192	1.1609	1.5022	90.6
VII	198-202	1.0789	1.5068	84.4
VIII	210-213	1.0569	1.5105	80.0
IX	220-224	1.0307	1.5122	75.5

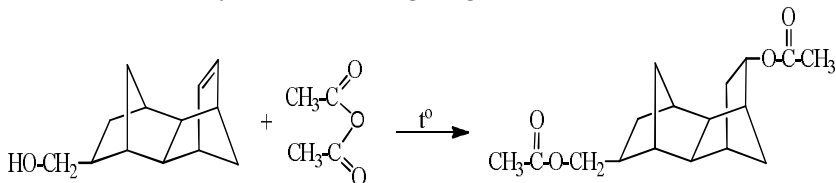
Diefirlərin təmizlik dərəcəsi xromatoqrafik analiz üsulu ilə təyin edilmişdir. Sintez edilmiş tetratsiklik diefirlərin quruluşu İQ-, həmçinin

NMR  $H^1$  və  $^{13}C$  spektral analiz üsulları ilə təsdiq edilmişdir. İQ spektirdə aşağıdakı udulma zolaqları müşahidə edilmişdir:  $705\text{ sm}^{-1}$   $CH_2$  qrupunun riyazi rəqsi,  $1017\text{ sm}^{-1}$ ,  $1056\text{ sm}^{-1}$ ,  $1233\text{ sm}^{-1}$ ,  $1292\text{ sm}^{-1}$  mürəkkəb efinin C-O-C rabitəsinin valent rəqsi,  $1440\text{ sm}^{-1}$   $CH_2$  qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya rəqsi,  $2938\text{ sm}^{-1}$   $CH_3$  qrupunun C-H rabitəsinin valent rəqsi,  $1730\text{ sm}^{-1}$  mürəkkəb efinin C=O qrupu.

Alınmış diefirələr özlü şəffaf mayelərdir. Bunlardan 8-asetoksi-metiltetratsiklo[4.4<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>.0<sup>1.6</sup>]dodes-3-ilasetat xoş sitrus ətirlidir və ondan müxtəlif ətriyyat kompozisiyalarının hazırlanmasında tərəvətləndirici kimi istifadə etmək olar.

8-Oksimetiltetratsiklododes-3-endən birbaşa diasetat efiirlərinin alınmasına elmi ədəbiyyatda rast gəlməmişik. Bu məqsədlə nano-TiO<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakı ilə ditsiklopentadienin allil spirti ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası nəticəsində ilkin birləşmə 8-oksimetil-tetratsiklododes-3-eni 60.0% çıxımla sintez etmişik. Tetratsiklik spirtin fiziki-kimyəvi göstəriciləri müəyyən olunmuşdur: qaynama temperaturu  $140\text{-}142^\circ\text{C}/7\text{ mm c. st.}$ ,  $d_4^{20}$  1.0911,  $n_D^{20}$  1.5437.

Sintez olunmuş tetratsiklik spirtlə sirkə anhidridinin qarşılıqlı təsiri reaksiyası öyrənilmiş və asetoksimetiltetratsiklododesilasetat sintez olunmuşdur. Reaksiyanın sxemi aşağıda göstərilmişdir:



Məlum olmuşdur ki, sirkə anhidridi doymamış tetratsiklik spirtin hidrosil qrupuna, həmçinin ikiqat rabitəyə birləşərək tetratsiklik diefir əmələ gətirir.

Reaksiyanın çıxımına təsir edən bütün amillər öyrənilmiş, tetratsiklik diasetatefirinin sintez reaksiyasının optimal müəyyən edilmişdir: reaksiyanın temperaturu  $140^\circ\text{C}$ ; HMTTDD:SA mol nisbəti 1:1.1; müddət 3 saat. Tapılmış optimal şəraitdə AOTTDDAs-ın çıxımı 92.8%-dir.

Efiirləşmə reaksiyasından alınan tetratsiklik diefirin xassələri AOMTTDD əsasında alınan diefirin xassələri ilə eynilik təşkil edir.

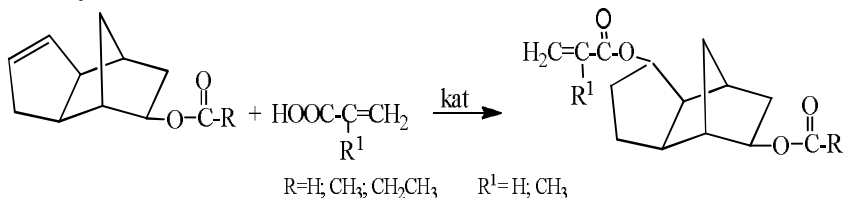
AOTTDD-in benzoy turşusu ilə qarşılıqlı təsiri reaksiyası da  $BF_3 \cdot OEt_2$  katalizatorun iştirakı ilə aparılmış və müvafiq 8-asetoksi-tetratsiklo[4.4.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>.0<sup>1.6</sup>]dodes-3-ilbenzoat efiri 80,0% çıxımla sintez olunmuş, onun fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmişdir: qaynama

temperaturu-180-182°C/1mm c.st,  $d_4^{20}$ -1.1102;  $n_D^{20}$  1.5295. Sintez edilmiş benzoat efiri özlü, şəffaf, zəif xarakterik iyli birləşmədir.

### 3. Tri- və tetratsiklik monoefirlər əsasında diefirlərin- akrilat monomerlərinin sintezi

Akrilatların monomer kimi geniş tətbiq sahələrinə malik yüksək molekullu birləşmələrin alınmasında maraq kəsb etdiklərini nəzərə alaraq tədqiqat işləri aparılmış və onların elmi, praktiki əhəmiyyət kəsb edən yeni nümayəndələri sintez edilmişdir.

Bu məqsədlə 8-formiloksi-, 8-asetoksi- və 8-propiloksitritsiklodes-3-enə  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  katalizatorunun iştirakı ilə (met)akril turşuları birləşdirilərək yeni reaksiyayaqabil tritsiklik quruluşlu 8-formiloksi-, 8-asetoksi- və 8-propiloksitritsiklodes-3-il(met)akrilat diefirləri – monomerləri sintez olunmuşdur:



Tritsiklik diefir monomerlərinin alınmasının optimal şəraitini tapmaq üçün reaksiyanın çıxımına təsir edən amillər öyrənilmiş və optimal şərait tapılmışdır.

Akril və metakril turşularının, həmçinin sintez olunan tritsiklik (met)akrilat monomerlərinin polimerləşməsinin qarşısını almaq məqsədi ilə inhibitor kimi hidroxinondan istifadə olunmuşdur.

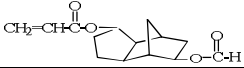
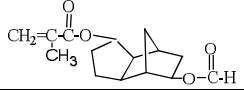
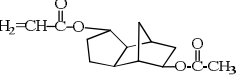
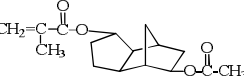
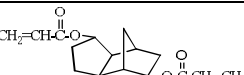
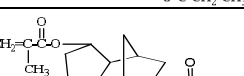
Akril diefirlərinin QMX üsulu ilə təyin olunmuş təmizlik dərəcəsi 98.5-99.8% təşkil etmiş və əsasən ekzo-ekzo-fəza quruluşuna malik olduqları müəyyən edilmişdir.

Sintez olunmuş tritsiklik diefirlərin - monomerlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 6-da verilmişdir.

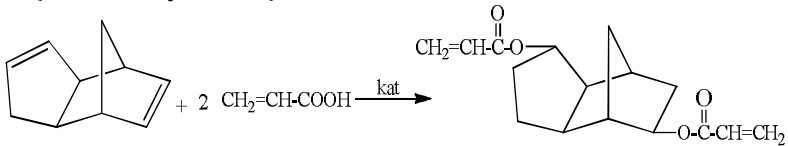
Sintez olunmuş tritsiklik diefirlərin-monomerlərin quruluşları İQ- və NMR analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur.

İQ spektrdə aşağıdakı xarakterik udulma zolaqları aşkar olunmuşdur: 910, 1640, 890  $\text{sm}^{-1}$  udulma zolaqları molekulda  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , 1730 və 1195  $\text{sm}^{-1}$  udulma zolaqları isə  $\text{COO}-$  qrupunun, 1380  $\text{sm}^{-1}$   $\text{CH}_3-$  qrupunun, 1460 və 3095  $\text{sm}^{-1}$  udulma zolaqları isə  $\text{CH}$  və  $\text{CH}_2$  qruplarının olduğunu sübut etmişdir.

## Sintez olunmuş tritsiklik monomerlərin fiziki-kimyəvi xassələri

Diefirin quruluşu	Çıxım %	T <sub>qay.</sub> , °C/2 mm c. st.	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
	79.5	153-155	1.1391	1.5022
	74.3	170-171	1.1329	1.5068
	78.3	142-145	1.1277	1.4960
	72.6	160-163	1.1243	1.4998
	75.6	131-132	1.1165	1.4817
	70.2	150-151	1.1121	1.4852

İlk dəfə olaraq tritsiklodekadienə akril turşularının birbaşa birləşməsilə diakrilatların alınması sahəsində də tədqiqatlar aparmışıq. Tritsiklodekadienlə akril turşusunun qarşılıqlı təsiri reaksiyası BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakı ilə öyrənilmişdir:



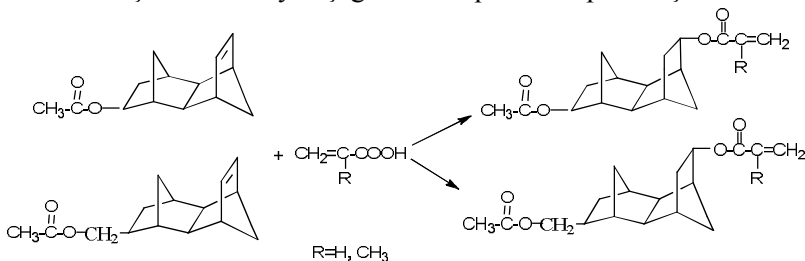
Diakrilatların sintezi reaksiyasının optimal şəraiti tapılmışdır: temperatur-90°C; katalizatorun miqdarı-1% AT küt. görə; TTDD:AT mol nisbəti-1:3; vaxt-4 saat; hidroxinon-0.1%. Göstərilən bu şəraitdə diakrilatın çıxımı 74,5% təşkil edir. Sintez olunan monomerin fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq olunaraq aşağıda verilmişdir: qaynama temperaturu-112-114°C/ 2 mm c.st., d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.1185; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5058.

Akril turşusu üçün tapılmış optimal şəraitdə tritsiklodekadienə metakril turşusu da birləşdirilmiş və 70.2% çıxımla metakril diefiri sintez olunmuşdur: qaynama temperaturu 130-131°C/2 mm c.st., d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.1278, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5097.



Diakrilatın tərkibi, təmizlik dərəcəsi QMX, quruluşu İQ, NMR<sup>1</sup> H və <sup>13</sup> C analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur.

Akrlat monomerlərindən keyfiyyətli məhsulların alınmasını nəzərə alaraq tetratsiklik monoefirlərə - AOTTDD-ə və AOMTTDD-ə (met)akril turşularının birləşdirilməsini tədqiq edilmiş və tetratsiklik monoefirlər sintez olunmuşdur. Reaksiya aşağıdakı istiqamətdə aparılmışdır:



Reaksiyaların optimal şəraiti tapılmışdır: tetratsiklik monoefirlərin (met)akril turşularına mol nisbəti 1:1.3, katalizator BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> 0.7% kütl. AT-nın kütləsinə görə, vaxt 5 saat, hidroxinon 0.1% AT-nın kütləsinə görə.

Sintez olunmuş tetratsiklik monomerlərin müəyyən edilmiş fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 7-də verilmişdir.

Cədvəl 7

Sintez olunmuş tetratsiklik diefirlərin –monomerlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Diefirlərin quruluşu	T <sub>qay.</sub> °C/5 mm.c.st.	<i>d</i> <sub>4</sub> <sup>20</sup>	<i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Çıxım, %
	157-159	1.1082	1.5158	87.5
	164-166	1.1068	1.5175	83.3
	170-172	1.1254	1.5205	84.8
	181-183	1.1117	1.5196	80.0

Sintez olunmuş birləşmələrin quruluşları İQ, NMR<sup>1</sup> H və <sup>13</sup> C spektral analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur. İQ spektrdə aşağıdakı udulma zolaqları müşahidə edilmişdir: 1366 sm<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>; 880-910 sm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub>=CH-;

1032  $\text{sm}^{-1}$ , 1270  $\text{sm}^{-1}$ , 1718  $\text{sm}^{-1}$  və 1737  $\text{sm}^{-1}$  asetoksi- və akril efirlərindəki C=O qrupu; 1180-1230  $\text{sm}^{-1}$  mürəkkəb efir qrupu C-O-C; 1405 $\text{sm}^{-1}$ , 2937 $\text{sm}^{-1}$  CH<sub>2</sub>- və CH-qrupu həlqədə olduqda. Göstərilən udulma zolaqları tetratsiklik akrilat monomerlərinin quruluşlarını təsdiq edir.

Asetoksitetratsiklododesilakrilat monomeri 0.1% küt. miqdarında üçlü-butilperoksid inisiatorunun iştirakı ilə 140°C temperaturda, 4 saat müddətində polimerləşdirilmiş və 100% çıxımla rəngsiz, şəffaf polimer alınmışdır.

Həmin polimerin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş, həlledicisi təyin olunmuş, müəyyənləşdirilmişdir ki, onun molekulyar kütləsi 7000-8000-dir, dixloretanda həll olur və örtük əmələgətirici kimi tətbiqə tövsiyə olunmuşdur.

## NƏTİCƏLƏR

1. Pirolizin yan məhsulu olan tritsiklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deka-3-8-dienə BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakı ilə birəsaslı doymuş C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sırası karbon turşuları birləşdirilmiş, 83.7-99.5% çıxımla müvafiq doymamış tritsiklik monoefirlər alınmış və onlara yenidən göstərilən turşuları birləşdirilməklə 70.4-98.4% çıxımla üçhalqalı (tritsiklik) hetero-diefirlərin sintezi üsulu işlənilib hazırlanmışdır.
2. Tritsiklodekadienə BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakı ilə birbaşa bir əsaslı doymuş C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sırası karbon turşularının birləşdirilməsi üsulu işlənib hazırlanmış, 68.0-98.0% çıxımla tritsiklik quruluşlu, xoş ətirli maddələr homo-diefirlər sintez edilmiş, onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri öyrənilmiş, quruluşları İQ- və NMR <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C üsullarla təsdiq olunmuşdur. Tritsiklodekadienin iki ikiqat rabitəsinə katalitik üsulla monoxlorsirkə turşusu birləşdirilmiş və 99.5% çıxımla xlorcirkə turşusunun tritsiklik homo-diefiri sintez olunmuşdur.
3. Nano-TiO<sub>2</sub> katalizatoru ditsiklopentadieni tsiklopentadienə monomerləşdirərək onun vinil- və allilasetat efirləri ilə kondensasiya reaksiyalarını sürətləndirir, həmçinin alınan asetoksinorbornenin və asetoksimetilnorbornenin tsiklopentadienlə [4+2] birləşmə reaksiyası nəticəsində 77.5-88.5% çıxımla asetoksi- və asetaoksimiltetratsiklododesen monoefirləri əmələ gəlir.
4. 8-Asetoksi- və asetoksimiltetratsiklododesenə C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sırası doymuş birəsaslı turşular birləşdirilmiş və tetratsiklik diefirlərin səmərəli alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır. Tapılmış optimal

- şəraitdə tetratsiklik diefirlərin çıxımı 68.1-90.0% və 75.5-90.6% təşkil etmişdir.
5. 8-Asetoksitetratsiklo[4.4.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>.0<sup>1.6</sup>]dodes-3-enin benzoy turşusu ilə qarşılıqlı təsiri reaksiyası BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakı ilə aparılmış və müvafiq 8-asetoksitetratsiklo[4.4.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>.0<sup>1.6</sup>]dodes-3-ilbenzoat efiri 80.0% çıxımla sintez olunmuşdur.
  6. Sintez edilmiş tritsiklodesenilformiat, –asetat və -propianat monoefirlərinə katalitik üsulla (met)akril turşularının birləşdirilməsi reaksiyasının optimal şəraiti tapılmış, 74.3-79.5%, 72.6-78.3% və 70.2-75.6% çıxımla heterogen tərkibli yeni reaksiyayaqabil monomerlər- (met)akrilatlar sintez edilmiş, onların xassələri öyrənilmişdir.
  7. Katalizatorun iştirakı ilə tritsiklodekadienə birbaşa (met)akril turşuları birləşdirilmiş və 70.2-74.5% çıxımla tritsiklik homodi(met)akrilat monomerləri sintez olunmuş, quruluşları müasir üsullarla təsdiq olunmuşdur.
  8. Asetoksitetratsiklodesenələ və asetoksimetiltetratsiklododesenə katalizator BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> iştirakı ilə (met)akril turşuları birləşdirilmiş və 83.3-87.5%, 80.0-84.8% çıxımla tetratsiklik hetero-diefirləri sintez edilmiş və onların reaksiyayaqabil monomerlər olduqları sübut olunmuşdur.

### **Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir:**

1. Мамедов М.К., Махмудова Э.Г. Синтез диэфира трициклодекандиола насыщенных одноосновных кислот // Журнал прикладной химии, 2013, т. 83, вып. 4, с. 521-524
2. Мамедов М.К., Махмудова Э.Г. Синтез на основе трицикло[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]дека-3,8-диена гомо-диэфиров насыщенных кислот // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2014, т.15, №4(60), с.335-338
3. Мамедов М.К., Джафаров Р.П., Махмудова Э.Г. Оптимизация реакции получения диэфира уксусной кислоты трицикло[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]дека-3,8-диена // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2015, 16.3(63), с.281-285
4. Məmmədov M.K., Mahmudova E.Q. Ditsiklopentadien əsasında yeni ətirli maddələr-diefirlərin sintezi / Ümumilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş I

- beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransının materialları Bakı, 2013, s. 41
5. Мамедов М.К., Махмудова Э.Г., Керимова Ф.С. Синтез диэфира трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан-3,8-диола / Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, Баку, 2012, с.125
  6. Mahmudova E.Q., İsgəndərli A.C., Səfərova İ.R. Asetoksi-asetoksimetiltetratsiklododeksenin sintezi reaksiyasının öyrənilməsi / Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, Баку, 2012, с.127
  7. Мамедов М.К., Махмудова Э.Г., Салманова Ч.К. Синтез 8-ацетокситетрацикло[4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0<sup>1,6</sup>]додец-3-ена и на его основе диэфиров C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> кислот // Журнал общей химии, 2014, т.84, №9, с.1420-1424
  8. Мамедов М.К., Махмудова Э.Г., Исмаилова Дж.Г. Синтез диэфиров 8-гидроксиметилтетрациклододекан-3-ола // Азербайджанский химический журнал, 2014, № 3, с.31-36
  9. Məmmədov M.K., Mahmudova E.Q. Ətirli maddə-tetratsiklododekan-3,8-diolun diasetat əfirinin sintezi / H.Əliyevin anadan olmasının 92 illik yubileyinə həsr olunmuş III Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransının tezisi və məqalələri, Bakı, 2015, s. 270-271
  10. Мамедов М.К., Махмудова Э.Г. Синтез нового мономера-акрилата трициклодекандиола / Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemlərinə həsr olunmuş konfransın materialları, Sumqayıt, SDU, 2015, s.9-10
  11. Məmmədov M.K., Mahmudova E.Q. 8-asetoksitritsiklodes-3-enə akril turşularının birləşdirilməsindən tritsiklik(met)akrilatların sintezi // Gənc alimlərin elmi əsərləri, 2015, № 11, s.95-98
  12. Məmmədov M.K., Mahmudova E.Q. Tritsiklik(met)akrilatların sintezi / Akad. T.N. Şahtaxtinskiyinin anadan olmasının 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2015, s.188
  13. Мамедов М.К., Махмудова Э.Г., Гурбанова Х.Г. Синтез новых мономеров-8-ацетокситетрациклододецил-3-(мет)акрилатов // Kimya problemləri, 2013, №3, s.331-335
  14. Məmmədov M.K., Mahmudova E.Q., Qurbanova X.Q. Tetratsiklik akrilat monomerlərinin sintezi / Akademik S.C. Mehdiyevin 100

- illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi-praktiki konfransının materialları, Bakı 2014, I cild, s. 96
15. Məmmədov M.K., Mahmudova E.Q., Qurbanova X.Q. Asetoksi-metiltetratsiklododesil(met)akrilatların sintezi // Azərbaycan elmi texniki məktəblərinin xəbərləri, 2014, t.16., №4, s.43-47
  16. Məmmədov M.K., Mahmudova E.Q., Qurbanova X.Q. Tetratsiklik qurluşlu (met)akril diefirləri / Professor A.Ə. Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II Respublika konfransının materialları, Bakı, 2014, s.187
  17. Мамедов М.К., Махмудова Э.Г., Курбанова Х.К., Присоединения насыщенных  $C_2-C_5$  одноосновных кислот к 8-ацетокси-метилтетрациклододец-3-ену / Материалы IX Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, Баку, 2016, с.89

*Müəllif dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində əvəzsiz rolu olan elmi rəhbəri k.e.d., professor M.K. Məmmədova və işin yerinə yetirilməsində kömək edən AMEA NKPI-nin əməkdaşlarına dərin minnətdarlığını bildirir.*

**ЭЛЬНАРА ГУРБАН КЫЗЫ МАХМУДОВА**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИ- И  
ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИХ НАСЫЩЕННЫХ И  
НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИЭФИРОВ**

**РЕЗЮМЕ**

Проведены систематические исследования в области синтеза три- и тетрациклических диэфиров, на основе моноэфиров. Трициклические моноэфиры были синтезированы в присутствии катализатора  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  присоединением  $\text{C}_1\text{-C}_5$  насыщенных одноосновных карбоновых кислот, а тетрациклические диэфиры синтезированы в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$ , присоединением винил- и аллилацетатов к побочному продукту производства—дициклопентадиена. Установлено, что использование катализатора  $\text{TiO}_2$  приводит к ускорению мономеризации дициклопентадиена в циклопентадиен и конденсацию последнего с винил- и аллилацетатами с образованием тетрациклических моноэфиров.

Изучена реакция присоединения  $\text{C}_1\text{-C}_5$  насыщенных одноосновных карбоновых кислот к три- и тетрациклическим моноэфирам в присутствии катализатора  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  и получены три- и тетрациклические диэфиры с высокими выходами.

В присутствии катализатора  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  присоединением  $\text{C}_1\text{-C}_5$  насыщенных одноосновных карбоновых кислот к трициклодекадиену синтезированы трициклические гомо-диэфиры. Выявлено, что некоторые синтезированные диэфиры обладают цитрусовым запахом и могут быть применены в качестве синтетических душистых веществ для приготовления парфюмерных изделий.

Проведены также исследования в области получения новых реакционноспособных три- и тетрациклических мономеров присоединением (мет)акриловых кислот к три- и тетрациклическим моноэфирам в присутствии катализатора  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ .

Выявлено, что полимеры на основе синтезированных мономеров могут быть применены в приготовлении оптических линз и качественного покрытия, которое испытано в Институте Полимерных Материалов в городе Сумгаит.

## Elnara Qurban gyzy Mahmudova

### Synthesis and investigation of saturated and unsaturated tri- and tetracyclic diesters

#### SUMMARY

Systematic researches in the field of synthesis of tri- and tetracyclic diesters on the basis of monoesters were conducted. Tricyclic monoesters were synthesized in the presence of the catalyst  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  with reaction of addition of  $\text{C}_1\text{-C}_5$  saturated mono carboxylic acids, and tetracyclic diesters were synthesized in the presence of the catalyst nano- $\text{TiO}_2$ , with reaction of addition of vinyl- and allyl acetate to the product producing dicyclopentadiene. It was found that the use of the catalyst nano- $\text{TiO}_2$  leads to step-up of monomerization of dicyclopentadiene to cyclopentadiene and condensation of the latter with vinyl- and allyl acetates with the formation of tetracyclic monoesters.

The reaction of addition of  $\text{C}_1\text{-C}_5$  saturated monocarboxylic acids to tri- and tetracyclic monoesters in the presence of the catalyst  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  has been studied and tri- and tetracyclic diesters were obtained in a high yield.

Tricyclic homo - diesters were synthesized in the presence of the catalyst  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  with addition of  $\text{C}_1\text{-C}_5$  saturated monocarboxylic acids to tricyclodecadiene. It was found that some of the synthesized diesters have a pleasant smell and can be used as synthetic fragrances for making perfumes.

Researches in the field of preparation of novel reactive tri- and tetracyclic monomers with addition of (meth)acrylic acids to unsaturated tri- and tetracyclic monoesters using as a catalyst  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  were also conducted.

It was revealed that polymers on the base of synthesized monomers can be used in the preparation of optical lenses and a high- quality coverage, which was tested at the Institute of Polymer Materials in Sumgait.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
им. АКАДЕМИКА Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА**

---

*На правах рукописи*

**ЭЛЬНАРА ГУРБАН КЫЗЫ МАХМУДОВА**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИ- И  
ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИХ НАСЫЩЕННЫХ И  
НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИЭФИРОВ**

**Специальность: 2314.01 – Нефтехимия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по химии

**Баку – 2016**