

Əlyazmalar hüququnda

AYNURƏ FƏXRƏDDİN QIZI QULİYEVƏ

**ALLİL-, PROPARGİL SIRASI QLİSİDİL EFİRLƏRİNİN SİNTEZİ
VƏ XASSƏLƏRİ**

2306.01 -Üzvi kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

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

BAKİ-2017

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Polimer Materialları İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya üzrə elmlər doktoru,
professor M.H.Vəliyev

Rəsmi opponentlər: **k.ü.e.d. N.Q.Şıxaliev**
k.e.f.d., dos. V.S.Həsənov

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Texniki Universitetinin “Kimya” kafedrası

Müdafə 27 oktyabr 2017-ci il saat 10⁰⁰-da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdindəki D 02.011 dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az 1148, Bakı, Z.Xəlilov küçəsi, 23

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin elmi kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat 26 sentyabr 2017-ci il tarixində göndərilmişdir.

D 02.011 dissertasiya şurasının elmi katibi **k.ü.e.d., prof. İ.Q.Məmmədov**

Giriş

İşin aktuallığı. Neft kimya elminin sürətlə inkişafı sənayenin müxtəlif sahələrində, o cümlədən polimer materialları istehsalında geniş tətbiq sahəsi tapmış, xüsusi tərkibli və təyinatlı funksional qruplara malik, reaksiya qabiliyyətli monomerlərin səmərəli sintezi üsulunun işlənilib hazırlanmasını tələb edir. Məhz bu istiqamətdə yüksək inkişaf etmiş ölkələr: ABŞ, Yaponiya, Almaniya, Fransada yeni qlisidil efirlərinin sintezinin səmərəli üsullarının işlənilib hazırlanması sahəsində intensiv tədqiqatlar aparılır. Allil və propargil spirtlərinin sadə və mürəkkəb efirləri əsasında praktiki əhəmiyyətli maddələr, o cümlədən, modifikatorlar, kənd təsərrüfatı zərərvericilərinə qarşı insektisidlər, korroziyaya qarşı inhibitorlar, yanacaq və yağlara aşqarlar və s. almaq olur. Həmçinin, bu monomerlərin əsasında alınan polimer materiallardan isə kosmik gəmilərdə super yapışqanların, xüsusi linzaların, ultrabənövşəyi şüaları keçirməyən şüşələrin, eynəklərin, yüksək keyfiyyətli lak və boyaların, boruların, süni dişlərin hazırlanmasında istifadə edilir.

Doymuş efirlərin sintezi sahəsində kifayət qədər işlər aparılısada, allil və propargil sırası doymamış efirlərin, onların funksional quruluşlu törəmələrinin alınması istiqamətində tədqiqat işləri məhdud saydadır. Qeyd etmək lazımdır ki, tərkibində spirt və epoksid qrupları saxlayan allil və propargil sırası doymamış efirlərin ekoloji, həmçinin də iqtisadi cəhətdən əlverişli sintez üsullarının işlənilib hazırlanması aktual problemlərdən biridir.

İşin məqsədi. Tərkibində hidrosil və epoksid qrupları saxlayan allil- və propargil sırası qlisidil efirlərin alınmasının əlverişli üsullarının işlənilib hazırlanması, reaksiyaların qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi və alınmış maddələrin praktiki əhəmiyyətli xassələrinin müəyyənləşdirilməsindən ibarətdir. Məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı işlər yerinə yetirilmişdir:

1. Alkenil- və alkinilhalogenidlərlə ketonların qarşılıqlı təsir reaksiyalarını aparmaqla allil və propargil sırası spirtlərin alınması və çıxıma təsir edən amillərin müəyyənləşdirilməsi;
2. Alınmış allil, propargil və allilpropargil sırası spirtlərə katalizator iştirakında epixlorhidrinlə təsir etməklə uyğun xlorhidrinlərin alınması;

3. Sintez edilmiş xlorhidrinlərdən qlisidil efirlərinin sintezi, dietilamin, tiokarbamid ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının aparılması və reaksiyaların qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi;
4. Allil, propargil və allilpropargil spirtlərinin qlisidil efirlərinə asetilasetonatdikarbonil rodiumun iştirakı ilə hidrosilanların katalitik birləşməsi yolu ilə silisiumüzvi qlisidil efirlərinin sintezi metodlarının işlənilib hazırlanması və onların modifikasiyaedici xassələrinin öyrənilməsi;
5. Sintez olunmuş maddələrin tətbiq sahələrinin araşdırılması.

İşin elmi yeniliyi. Ədəbiyyatda məlum olmayan allil, propargil və allilpropargil sırası üçlü spirtlərin yeni səmərəli üsulu işlənilib hazırlanmış və onların əsasında epoksid birləşmələri sintez edilmişdir. Sintez olunmuş allil, propargil, allilpropargil sırası spirt və epoksidlərin quruluşları müasir fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə təyin edilmişdir. Allilpropargil birləşmələrinin asetilasetonatdikarbonilrodium və Spayer katalizatorlarının iştirakı ilə hidrosililləşməsi reaksiyaları öyrənilmiş, hidrosililləşmə reaksiyalarının allil sırası epoksidlərdə ikiqat rabitədən, propargil sırası birləşmələrdə isə üçqat rabitədən gedərək *trans izomerlərin* alınması müəyyən olunmuşdur.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Allil, propargil və allilpropargil sırası halogenidlər əsasında müvafiq sırası doymamış spirtlərin, xlorhidrinlərin, epoksidlərin, dietilaminospirtlərin, tiiranların, silisiumüzvi birləşmələrin alınmasının səmərəli üsulu işlənmişdir.

Aparılmış sınaqlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, allil sırası spirt, qlisidil efirləri və onların silisiumlu törəmələri epoksid qatranına modifikator, propargil sırası birləşmələri isə Antrakoid bakteriyasına və *Candida albicans* göbələyinə qarşı antimikrob vasitə kimi təsir göstərir.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin materiallarına aid 43 elmi iş (8 məqalə, 34 məruzə və 1 təsdiqin almış patent) nəşr olunmuşdur. Əldə olunmuş nəticələrin bəzi məqamları M.F.Nağıyevin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransda (Bakı 2003), AMEA Aspirantlarının elmi konfranslarında (Bakı 2005, 2006 və 2009), H.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransında (Bakı 2007), Beynəlxalq elmi konfrans (Qomel-Belarus, 2011 və 2013), Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı (Bakı 2009), Beynəlxalq elmi konfrans (Ulusal Kimya Kongresi 2009) məruzə və müzakirə olunmuşdur.

Dissertasiya işinin quruluşu. Dissertasiya işi 138 komputer səhifəsindən ibarətdir. Buraya giriş, 4 fəsil, ümumi nəticələr, 160 adda istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı, 17 şəkil və 5 cədvəl daxildir.

Giriş hissədə tədqiqat işinin aktuallığı, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və s. göstərilmişdir.

I fəsildə ədəbiyyat icmalı verilmiş və dissertasiyanın mövzusunə uyğun sintez edilmiş allil, propargil, allilpropargil sırası mürəkkəb efirlərin alınması sahəsində ədəbiyyat işləri təhlil olunmuşdur. Burada həmçinin işin xarakteri də müqayisəli şəkildə izah olunmuş, aparılan tədqiqatların elmi istiqaməti əsaslandırılmışdır.

II fəsildə allil, propargil, allilpropargil sırası spirtlərin, xlorhidrinlərin, qlisidil efirlərinin sintezi və kimyəvi xassələri verilmişdir. Aparılan təcrübi işlərin metodikası şərh olunmuşdur.

III fəsildə işin təcrübi hissəsi verilmiş, ilkin birləşmələr, onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri, alınan əsas maddələrin quruluşlarının təsdiqi verilmişdir.

IV fəsil isə sintez olunmuş birləşmələrin tətbiq sahələrinin araşdırılmasına həsr olunmuşdur. Sintez olunmuş maddələrin modifikasiyaedici və biosid xassələrinin tədqiqi, onların tətbiq sahələri öyrənilmişdir.

1. Tərkibində epoksid qrupu saxlayan allil sırası qlisidil efirlərin sintezi və xassələrinin tədqiqi

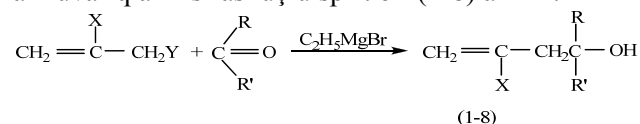
Hal-hazırda üzvi kimyanın perspektiv inkişaf edən sahələrindən biri allil və propargil sırası birləşmələrin kimyasıdır. Allil, o cümlədən mono-əvəzli propargil birləşmələrinə olan maraq onların yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətləri ilə əlaqədardır. Onlar alınması çoxmürhəlləli olan bəzi mürəkkəb üzvi maddələrin sintezində əlverişli sintonlar kimi zərif üzvi sintezdə tətbiq olunurlar.

Allil sırası birləşmələrinin üzvi sintezdə və sənayedə geniş istifadə sahələrinə malik olması onların tərkibində bir neçə aktiv reaksiya mərkəzinin varlığı ilə əlaqədardır.

Bu istiqamətdə tədqiqat işlərini davam etdirərək allil sırası qlisidil efirlərini almaq məqsədilə əvvəlcə allil sırası spirtlərin alınması üsulu işlənib hazırlanmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, alkenilhalogenidlərlə (allilbromid, allilxlorid, metallilxlorid, metallilbromid, 2,3-dibrompropen, 2,3-dixlorpropen) ketonların (aseton, metiletilketon) reaksiyasından 30-35⁰C temperaturda, 5 saat

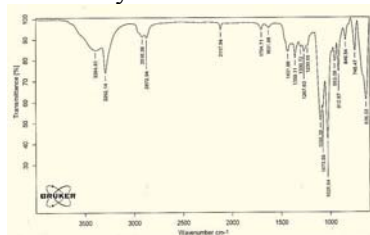
müddətində Yavorski üsuluna əsasən Qrinyar reaktivinin iştirakında 70-75% çıxımla müvafiq allil sırası üçlü spirtləri (1-8) alınır :



R = R' = CH₃, X = H (1), CH₃ (2), Cl (3) Br (4) ;

R = CH₃, R' = C₂H₅, X = H (5), CH₃ (6), Cl (7), Br (8)

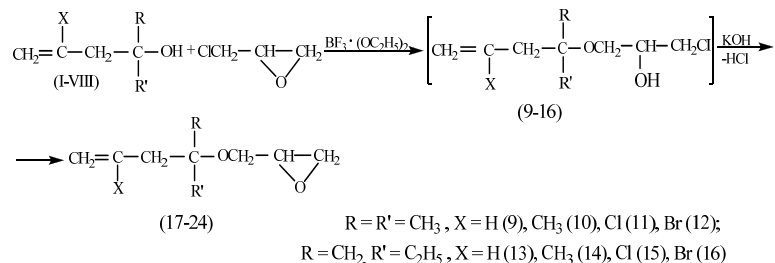
Sintez olunmuş allil sırası üçlü spirtlərin quruluşu İQ spektroskopiya üsulu ilə təsdiq olunmuş, onların təmizliyinə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə “Silufol-UV 254” lövhəciyi üzərində nəzarət olunmuşdur.



Şəkil 1. 1.1.3-Trimetil-3-buten-1-olun İQ-spektri

Şəkil 1-də 1.1.3-trimetil-3-buten-1-olun İQ-spektri verilmişdir. Spektrdə maddənin xarakterik udma zolaqları müşahidə olunmuşdur: 3375 sm⁻¹ (OH qrupunun valent udma zolağı), 3000 sm⁻¹, 2930 və 1653 sm⁻¹ (CH₂=CH qrupunun valent udma zolağı), 1450 sm⁻¹ (CH₂=CH qrupunun deformasiya udma zolağı) və 732 sm⁻¹ (C-Cl rabitəsinin valent udma zolağı).

Sintez olunmuş allil sırası spirtləri (1-8) yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik olduqları üçün BF₃·O(C₂H₅)₂ katalizatorunun iştirakında epixlorhidrinlə reaksiyaya daxil olaraq müvafiq xlorhidrinlər (9-16) əmələ gətirirlər. Sintez olunmuş xlorhidrinləri KOH-la efir mühitində işlədikdə asanlıqla dehidroxlorlaşdıraraq 70-80% çıxımla qlisid efirləri (17-24) alınır :



Xlorhidrinlərin (9) İQ spektrində (sm^{-1}) aşağıdakı udma zolaqları müşahidə olunmuşdur: 3377 (OH qrupunun valent udma zolağı), 2975 ($\text{CH}_2=\text{C}$ qrupunun valent udma zolağı), 1148 (C-O-C rabitəsinin udma zolağı) və 730, 688 (C-Cl rabitəsinin udma zolağı).

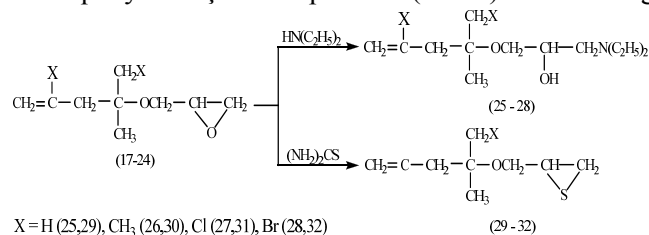
Allil sırasısı qlisidil efirinin (17) İQ spektrində (sm^{-1}) xarakterik udma zolaqları müşahidə olunmuşdur: 2953, 2873, 1634 ($\text{CH}_2=\text{C}$ qrupunun valent udma zolağı), 1248, 1128, 967 (epoksid qrupunun valent udma zolağı), 790, 737 sm^{-1} (C-Cl rabitəsinin udma zolağı)

Bundan əlavə qlisidil efirlərinin (17-24) NMR-spektrində $\delta=2.45$ m.h.-də (dublet) və $\delta=2.65$ m.h.-də (triplet) olan epoksid halqasındakı protonlara xas siqnallar da qeydə alınmışdır.

Allil qrupunun protonları (2H, CH_2) multiplet şəklində $\delta=4.90-5.45$ m.h.-də aşkar olunmuşdur.

Öyrənilmişdir ki, allil sırasısı qlisidil efirləri ilə aparılan reaksiyalar həm ikiqat rabitədən, həm də epoksid halqasından gedir.


Müəyyən olunmuşdur ki, allil sırasısı qlisidil efirlərinə dietilaminlə katalitik miqdarda su iştirakında dioksan mühitində təsir etdikdə reaksiya epoksid halqasının açılması ilə Krasuski qaydası üzrə gedərək 70-75% çıxımla müvafiq doymamış aminospirtlərin (25-28) alınmasına gətirib çıxarır:



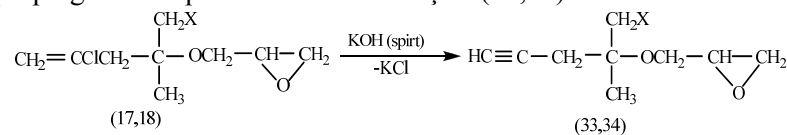
Qlisdil efirlərinə tiokarbamid ilə metanol mühitində 30°C temperaturda 24 saat müddətində təsir etdikdə epoksid halqasına toxunulmadan oksigen atomu kükürlə əvəz olunaraq 50-55% çıxımla müvafiq tiiranlar (29-32) alınır.

(29-32) birləşmələrinin İQ- spektrində epoksid halqasının udulma zolağı iştirak etmir, yeni 2785 və 3470 sm⁻¹, həmçinin, 3000 sm⁻¹ udulma zolağı aşkar olunmuşdur ki, bu da hidrosil, tiiran və metilen qruplarının xarakterik siqnallarıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, oksiran və tiiran halqalarının İQ-spektrlərini araşdırdıqda, öyrəndik ki, oksiran halqasının titrəyişindən fərqli olaraq tiiran halqasındakı CH₂ qrupunun valent titrəyişi 60-70 sm⁻¹ aşağı düşmüşdür. Bu da oksigen heteroatomunun elektomənfiliyinin kükürd atomundan yüksək olması ilə izah olunur.

(29-32)aminospirtlərin NMR spektrində aminometil qrupunun siqnalları kvartet şəklində δ=2.36 m.h.-də aşkar olunur.

Dietil radikalındakı dimetil qrupu sinqlet şəklində δ=1.30 m.h.-də, hidrosil qrupu isə sinqlet şəklində δ=3.20 m.h.-də aşkar olunur. (29-32) tiiranın NMR spektrlərində δ=2.28 m.h.-də  fraqmentində CH₂ qrupunun protonlarına xasdır.

Tərkibində allil qrupunda halogen saxlayan epoksidlərin mütləq etil spirti mühitində (75-80°C -də) dehidroxlərləşdirdə isə 70-75% çıxımla uyğun propargil sırası qlisdil efirləri alınmışdır (33,34):



X = H (33), CH₃ (34)

Alınmış epoksidlərin (33,34) təmizliklərinə NTX ilə nəzarət olunmuş, quruluşları isə İQ-spektroskopiyası ilə təsdiq olunmuşdur.

İQ-spektrində udulma zolaqları aşkar edilmişdir ki, bunlar da 3400 sm⁻¹ (OH), 2130 sm⁻¹ (C≡C), 1180 və 950 sm⁻¹ (C-O-C) rabitəsinə uyğun siqnallardır.

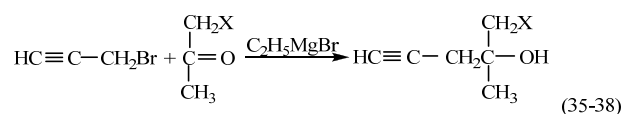
2. Propargil sırası epoksid birləşmələrinin sintezi və xassələri

Ədəbiyyat materiallarının araşdırması göstərir ki, tərkibində epoksid qrupu saxlayan doymamış efirlərin sintezi və bəzi kimyəvi xassələrinin tədqiqi elmi və praktiki cəhətdən əhəmiyyət kəsb edir. Sintez olunmuş

propargil sırası üçlü spirtlər yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik olmaqla zərif üzvi sintezdə praktiki əhəmiyyətli birləşmələrin alınmasında geniş istifadə oluna bilirlər. Belə ki, molekulun tərkibində bir-neçə reaksiya mərkəzinin olması onların sintetik imkanlarını artırır və tərkibində müxtəlif funksional qruplar, o cümlədən epoksid həlqəsi saxlayan yeni karbo- və heterotsiklik birləşmələrin alınmasına imkan yaradır.

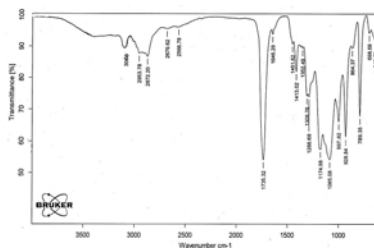
Belə ki, bu tip birləşmələr yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik olmaqla bərabər bioloji və səthi aktiv xassələr göstərilir. Onlar həmçinin, polimer materiallarına modifikatorlar, sürtgü yağlarına aşqarlar və digər geniş tətbiq sahələrinə malikdirlər. Ədəbiyyatda qeyd olunduğu kimi aparılan araşdırmalar zamanı müəyyən olunmuşdur ki, tərkibində epoksid qrupu saxlayan propargil sırası doymamış efirlər doymuş efirlərə nisbətən az öyrənilmişdir.

Propargil sırası qlisidil efirləri sintez etmək üçün propargilbromida etilmaqneziumbrom iştirakında efir mühitində aseton və monoxlorasetonun reaksiyası öyrənilərək müəyyən olunmuşdur ki, reaksiya 30-35⁰C temperaturda 2 saat müddətində gedərək 60-70% çıxımla propargil sırası üçlü spirtlər alınır:



X = H (35), CH₃ (36), Cl (37), Br (38)

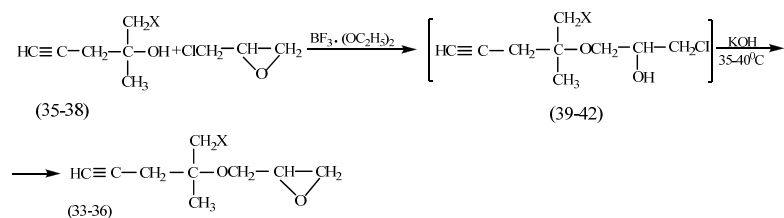
Sintez olunmuş propargil sırası üçlü spirtlərin (35-38) quruluşu İQ spektroskopiyaya üsulu ilə təsdiq olunmuşdur.



Şəkil 2. 1-Xlormetil-1-metil-but-3-in-1-ol-un İQ-spektri

İQ spektrdə (şəkil 2) aşağıdakı udma zolaqları müşahidə olunmuşdur: 3394 sm⁻¹ (OH qrupunun valent udma zolağı), 3292 sm⁻¹ (HC≡C qrupunun valent udma zolağı), 1099 və 1025 sm⁻¹ (OH birli spirt qrupuna aid olan udma zolaqları).

Tədqiqat işlərinin davamı olaraq, propargil sırası spirtlərin (35-38) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizatorunun iştirakı ilə epixlorhidrinlə reaksiyasını apararaq müvafiq propargil sırası xlorhidrinlər (39-42) sintez olunmuşdur. Propargil sırası xlorhidrinlərinə ekvimolyar miqdarda KOH spirtə məhlulu ilə $0-5^\circ\text{C}$ temperaturda təsir etdikdə 70-75% çıxımla propargil sırası qlisidil efirləri (43-47) alınır. Xlorhidrinləri (39-42) təmizləmədən birbaşa KOH –lə təsir etdikdə isə qlisidil efirlərinin çıxım 61-67% olur:

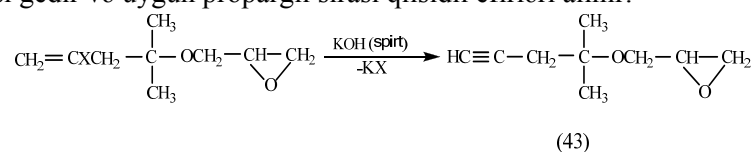


X=H (33), CH_3 (34), Cl (35), Br (36)

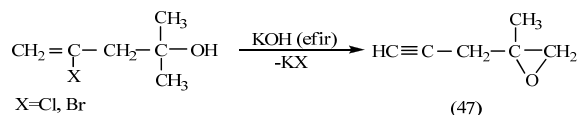
Alınmış qlisidil efirlərinin (33-36) quruluşları İQ- və NMR-spektrlərinin köməyi ilə öyrənilmişdir. İQ-spektrində epoksid qrupunun varlığı ona xas olan $950, 1180$ və 3065 cm^{-1} udulma zolaqlarının qeydə alınması ilə təsdiq olunmuşdur. Bundan başqa qlisid efirlərinin (33-36) NMR-spektrində kimyəvi dönüşü $\delta=2.45$ m.h.-də (dublet) və $\delta=2.65$ m.h.-də (triplet) olan epoksid halqasındakı protonlara xas olan siqnallar da qeydə alınmışdır.

Propargil sırası epoksid birləşmələri başqa reaksiyalarla da alınmışdır:

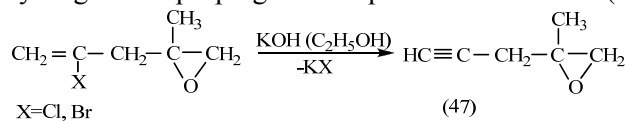
1. 2-xlor(brom)əvəzli qlisid efirlərinə (17-24) etil spirti mühitində qələvi ilə təsir etdikdə ($75-80^\circ\text{C}$ temperaturda) dehidrohalogenləşmə reaksiyası gedir və uyğun propargil sırası qlisidil efirləri alınır:



2. 2-xlor(brom)əvəzli allil sırası spirtlərə efir mühitində ($35-40^\circ\text{C}$ temperaturda) qələvi ilə təsir etdikdə dehidrohalogenləşmə reaksiyası gedir və propargil sırası qlisidil efirləri alınır:

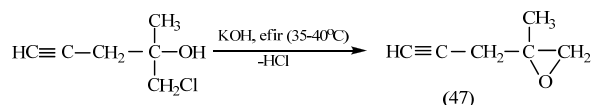


3. 2-xlor(brom)əvəzli allil sırası epoksid birləşmələrinə etil spirti mühitində qələvi ilə təsir etməklə (75-85°C temperaturda) dehidrohaloqenləşmə reaksiyası gedir və propargil sırası qlisidil efirləri alınır (47):



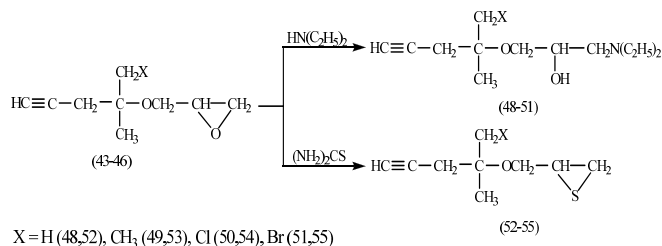
Alınmış birləşmələrin təmizliyi və quruluşu müasir fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə müəyyən edilmişdir.

4. Aparılan təcrübələr göstərmişdir ki, (47) birləşməsini, həmçinin, 2-xlor-(brom)əvəzli propargil sırası üçlü spirtləri mütləq dietil efiri mühitində (35-40°C temperaturda) KOH qələvisi ilə dehidroxlorlaşdırdıqda propargil sırası qlisidil efirləri alınır :



Müəyyən olunmuşdur ki, alınmış birləşmənin (47) çıxımı 80% təşkil edir, onların təmizlikləri və quruluşları müasir fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə öyrənilmişdir.

Aparılan reaksiyalardan məlum olmuşdur ki, sintez olunmuş propargil sırası qlisidil efirləri (43-46) yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malikdirlər və bu səbəbdən də dietilamin, tiokarbamid və s. ilə asanlıqla reaksiyaya girirlər. Reaksiya nəticəsində alınmış (48-51) aminospiertlərin çıxımı 70-75%, (52-55) tiiranlarının çıxımı 50-60% təşkil edir:

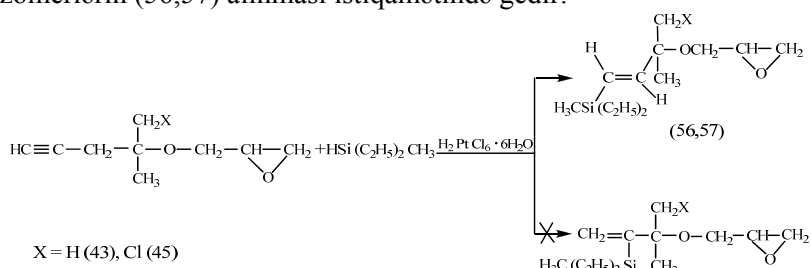


(48-55) birləşmələrinin İQ-spektrində epoksid qrupunun xarakterik udulma zolaqları müşahidə edilmir. 2785 və 3470 sm⁻¹, həmçinin, 3000 sm⁻¹

zolaqlarının əmələ gəlməsi CH₂, OH və tiiran halqasının varlığını sübut edir. Qeyd etmək lazımdır ki, İQ-spektrlərdə epoksid və tiiran halqasının müqayisəli şəkildə öyrənilməsi göstərdi ki, tiiran halqasının CH₂ qrupunun titrəyişi oksiran halqasındakı CH₂ qrupundan fərqli olaraq 60-70 sm⁻¹ aşağıdır.

(48-51)aminospirtlərinin NMR spektrində aminometil qrupunun siqnalları kvartet şəkildə δ=2.36 m.h.-də, dietil radikalında sinqlet şəkildə δ=1.30 m.h.-də, OH qrupunun isə sinqlet şəkildə δ=3.20 m.h.-də əmələ gəlir. Tiiranın (52-55) NMR spektrində əmələ gələn siqnal δ=2.28 m.h.-də tiiran halqasındakı CH₂ qrupunun protonlarına məxsusdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, propargil sırası qlisidil efirləri (43-46) benzol mühitində (80-85°C temperaturda) H₂PtCl₆ katalizatorunun iştirakı ilə hidrosilləşdirdikdə reaksiyanın iki istiqamətdə getmə ehtimalının (*gem*- və *trans*-izomerləri) olduğu halda, reaksiya Farmer qaydasına uyğun olaraq *trans*-izomerlərin (56,57) alınması istiqamətində gedir:



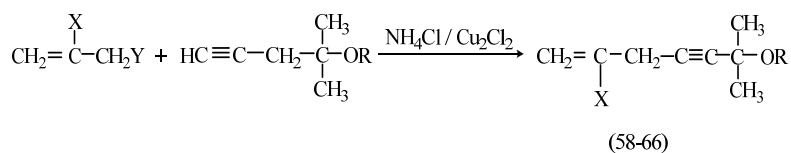
Sintez olunmuş propargil sırası epoksid birləşmələrinin tətbiq sahələrini öyrənmək məqsədi ilə onlar epoksid qatranlarında modifikator kimi yoxlanılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, bu birləşmələri epoksidian (ED-20) qatranına əlavə etdikdə (20 çəki hissəsində) qatranın bəzi fiziki-mexaniki xassələri yaxşılaşır.

3. Allilpropargil sırası epoksid birləşmələrinin sintezi və xassələri

Allilpropargil birləşmələri bioloji aktiv maddələrin və təbii birləşmələrin analoqlarının sintezində əhəmiyyətli ilkin rolunu oynayır. Bu birləşmələrin yüksək reaksiyagırmə qabiliyyətləri onların əsasında əhəmiyyətli maddələrin, həmçinin, müxtəlif funksional qruplu və tsiklik birləşmələrin sintezində geniş imkanlar yaradır.

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində aşkar olunmuşdur ki, funksional-əvəzli allilpropargil birləşmələri bir çox yeni doymamış praktiki əhəmiyyətli müxtəlif sinif birləşmələrin alınmasında istifadə oluna bilər.

Reaksiya misbixlorid və ammonium xloridin doymamış məhlulunun iştirakı ilə 50-55⁰C temperaturda azot mühitində gedir və 63-70% çıxımla müvafiq funksionaltərkibli (57-66) allilpropargil sırası birləşmələr alınır:



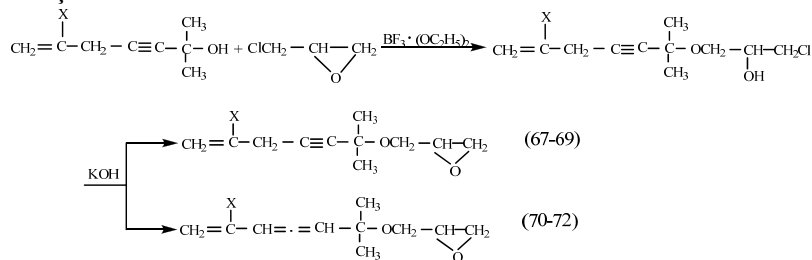
X= H, R= H (58), CH₃ (59), CH₂CH₂CN (60);
 X= Cl, R= H (61), CH₃ (62), CH₂CH₂CN (63);
 X= Br, R= H (64), CH₃ (65), CH₂CH₂CN (66)

Sintez olunmuş birləşmələrin (58-66) tərkibi və quruluşu fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə öyrənilmişdir.

İQ-spektrdə 3400, 2230-2260, 1620-1640, 1615, 2140, 1730, 1160, 660-710 sm⁻¹ sahələrində udulma zolaqları qeydə alınmışdır ki, bunlar da müvafiq olaraq OH, C≡C, C=C, C≡N, C=O, C-Cl rabitələrinə uyğun siqnallardır.

(58-66) birləşmələrinin quruluşu da NMR ¹H spektroskopiyası ilə müəyyən olunmuşdur.

(58-66) birləşmələrinin bir çox reaksiyaları öyrənilmişdir. Xüsusən, allilpropargil spirtlərin 0-5⁰C temperaturda BF₃·OEt₂ iştirakı ilə epixlorhidrinlə reaksiyaya girərək uyğun xlorhidrinlər əmələ gətirir ki, onları sonradan reaksiya mühitindən çıxartmadan kalium qələvisi ilə dehidroxlorlaşdırdıqda 72-80% çıxımla konyuqə olunmamış (67-69) enin epoksidlərini əmələ gətirirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, xlorhidrinin dehidroxlorlaşdırılması zamanı temperaturun 35-40⁰C temperatürə qədər qalxması nəticəsində (67-69) epoksidləri ilə yanaşı 70-75% çıxımla (70-72) vinilallen sırası birləşmələr də alınır:



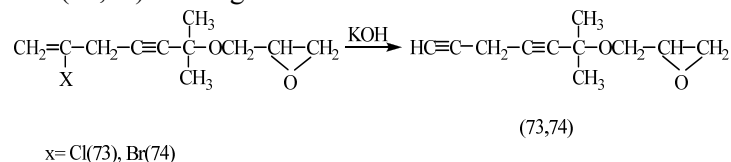
X=H(67), CH₃(68), Cl(69)

(68-72) epoksidlərinin quruluşları İQ və NMR ^1H spektroskopiya metodları ilə təsdiq olunmuşdur.

(68-72) birləşməsinin İQ-spektrində 3065 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 955 cm^{-1} udulma zolaqları olması epoksid halqasının varlığını, 1945 cm^{-1} udulma zolağının varlığı isə $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ əlaqəsinin olmasını göstərir.

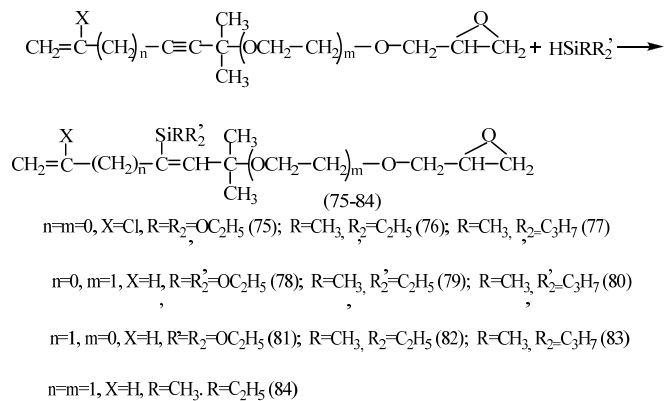
(68-72) birləşmələrinin NMR ^1H – spektrlərində aşağıdakı siqnallar epoksid halqasına xas olan zolaqlardır. $\delta=2.45\text{-}2.75$ m.h.-də (CH_2), $\delta=2.85\text{-}3.10$ m.h.-də (CH) multiplət şəklində, həmçinin, $\delta=3.35\text{-}3.70$ və $\delta=2.80\text{-}3.50$ m.h.-də metilen qrupunun protonlarıdır, onlar da uyğun olaraq epoksid qrupu ilə efir rabitəsi arasında yerləşmişlər.

Sintez olunmuş–halogenəvəzli qlisidil efirləri mütləq etil spirti mühitində $75\text{-}80^\circ\text{C}$ temperaturda dehidroxlərək dipropargil sırası qlisidil efirləri (72,73) əmələ gətirirlər:



Götürülən ilkin birləşmədən fərqli olaraq (73,74) efirlərinin İQ-spektrində ikiqat rabitəyə xas olan udulma zolağı iştirak etmir. 2240 cm^{-1} udulma zolağı ilə yanaşı 2130 və 3300 cm^{-1} udulma zolağı terminal propargil rabitəsinə xas olan zolaqdır. NMR ^1H - spektrində ikiqat rabitəyə xas olan siqnallar iştirak etmir, triplet $\delta=2.10\text{-}2.20$ m.h.-də siqnallar $\text{HC}\equiv$ fraqmentinin protonlarına aiddir.

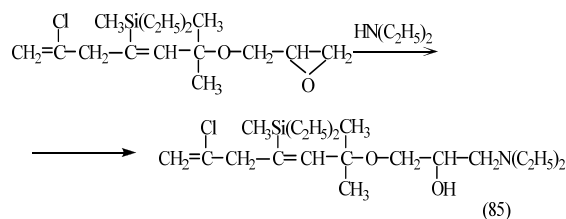
Aparılan tədqiqatların davamı olaraq allilpropargil spirtlərin qlisidil efirlərinə asetilasetonatdikarbonilrodiumun iştirakı ilə hidrosilanların katalitik birləşməsi yolu ilə silisiumüzvi epoksidlərin sintez metodları öyrənilmişdir. Bu epoksid birləşmələrinin hidrosililləşməsini $50\text{-}55^\circ\text{C}$ temperaturda 5 saat müddətində aparılmışdır, göstərilmişdir ki, reaksiya üçqat rabitədən gedir və onun əsas məhsulu silisiumüzvi 1,3- və 1,4-dien oksiranlardır ki, silil qrupu oksigen atomuna nisbətən γ -vəziyyətdə olan karbon atomuna birləşirlər:



İQ-spektrində (75-84) dien sırası qlisidil efirlərinin 1610, 1640 sm^{-1} sahələrində udulma zolaqları qeydə alınmışdır ki, bunlar da $\text{SiC}=\text{CH}$ və $\text{CH}_2=\text{CH}$ rabitəsinin varlığını sübut edir.

Sintez olunmuş (75-84) birləşmələrinin NMR-spektrlərində 5.8 m.h.-də olan $\text{SiC}=\text{C}-\text{CH}_2$ qrupuna məxsus geniş sinqlet siqnalı aşkar edilmişdir. Belə ki, silil radikalı (oksigen atomuna nisbətən) γ -vəziyyətdə olan keton atomuna birləşir. Həmçinin, spektrdə digər fraqmentlərin protonlarının siqnalları aşkar edilmişdir: 0.25 və 1.00 m.h. (13H, m, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}$), 1.25 m.h. (6H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.90 m.h. (H, m, CH-O), 2.45 m.h. (2H, m, CH_2O), 3.48 m.h. (6H, m, $\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_2$), 4.75-5.15 m.h. (2H, m, $\text{CH}_2=$), 5.45-6.10 m.h. (H, m, =CH).

Oksiran halqasının varlığı, epoksidə dietilaminin birləşməsi ilə də təsdiq olunur.



(85) birləşməsinin molekulunda oksiran halqasının varlığı İQ-spektrində 3065 sm^{-1} udulma zolağı epoksid halqasının metilen qrupuna aiddir, həmçinin, 1250 sm^{-1} intensiv udulma zolağı xarakterik olaraq Si-C qrupunun simmetrik deformasion titrəyişidir. Belə ki, bir çox hallarda epoksid halqasını təyin etmək üçün 1240-1260 sm^{-1} udulma zolağından istifadə olunur, lakin (85) epoksisilanda olan 1250 sm^{-1} udulma zolağı

birmənəli olaraq oksiran halqasının aşkarlanması üçün istifadə etmək olmaz. Bu onu sübut edir ki, (85) epoksisilanın dietilaminlə təsirdən alınan aminospirtə 3065 sm^{-1} udulma zolağı yox olur və 2785 sm^{-1} (ν_1 -N-Et) və 3470 sm^{-1} (ν ,OH) udulma zolaqları aşkar olur.

(85) aminospirtinin durulaşdırılmış məhlulunun İQ-spektrindəki göstərilən udulma zolağı yox olur və nazik 3620 sm^{-1} udulma zolağı əmələ gəlir ki, bu da sərbəst ikili hidröksil qrupunun varlığını aşkar edir. Belə ki, (85) epoksisilanının spektrində intensiv udulma zolağı 1250 sm^{-1} Si-C rabitəsinə aiddir. Həmçinin, spektrdə $\text{CH}_2=\text{Cl}$ ($3090, 1640\text{ sm}^{-1}$) və Si-C=CH (1610 sm^{-1}) qrupların udulma zolaqları qalır. İQ-spektrində $\text{CH}_2=\text{CH}$ -qrupunu xarakterizə edən $3000\text{-}3010$ və $1640\text{-}1670\text{ sm}^{-1}$ udulma zolaqları yox olur. Belə ki, efir və oksiran halqasının xarakterik udulma zolaqları ilə yanaşı, spektrdə CH=CH və Si-C=CH rabitələrinin xarakterik $1610\text{-}1640\text{ sm}^{-1}$ udulma zolaqları da vardır.

1-(1,1-Dimetil-3-metildietilsilil-2.5-heksadieniloksi)-2,3-epoksiopropan NMR-spektroskopiya vasitəsilə tədqiqi zamanı alınmış nəticələr eyni tipli bitsiklik birləşmələrin *spin-spin* qarşılıqlı təsir konstantlarının qiymətləri ilə üst-üstə düşmüşdür.

Sintez olunmuş (75-85) maddələri ED-20 qatranına modifikator kimi istifadə olunmuşdur. Bərkidici kimi polietilenpoliamindən (PEPA) istifadə edilmişdir. Bərkidicinin miqdarı (12% kütlə) standart reseptlərə görə götürülmüşdür.

4.Sintez olunmuş doymamış birləşmələrin modifikasiyaedici və biosid xassələrinin tədqiqi

Son zamanlar allil və propargil sırası birləşmələrin əsasında funksionaləvəzli epoksidlərlə yanaşı silisiumüzvi epoksidlər də sintez olunur. Üçqat və ikiqat rabitələrin yüksək aktivliyə malik olmaları sayəsində müxtəlif birləşmələrin alınması reaksiyaları: polimerləşmə, polikondensləşmə əsasında yeni sinif birləşmələrin sintezinin ilkin xammalı allil və propargil sırası birləşmələr olmuşdur. Alınan bu birləşmələrin bəziləri yarımməhsul və məhsul kimi sənayedə əhəmiyyətli yer tutmuşlar.

Allil və propargil kimyasının inkişafında M.G.Kuçerov, A.E.Favorski, B.Reffe, Yu Nyuland, İ.H.Nazarov, Y.H.Məmmədəliyev, V.F.Kuçerov, A.A.Petrov və s. böyük töhfə vermişlər.

Allil sırası epoksid birləşmələrinin alınması metodları işlənmişdir. Həmçinin onların əsasında alınan yeni silisiumüzvi birləşmələr monomer

kimi termiki davamlı materialların alınmasında və onların bioloji aktiv xassə göstərmələrində böyük əhəmiyyət kəsb edirlər.

Ədəbiyyat araşdırmaları göstərir ki, doymamış polifunksional birləşmələr polimer kimyasında monomer və modifikator kimi istifadə olunurlar. Bu birləşmələrdən əsasən sintetik epoksid qatranlarının fiziki-mexaniki xassələrini yaxşılaşdırmaq məqsədilə istifadə edilir.

Allil- sırası epoksid birləşmələri iki mərhələdə alınmışdır: müvafiq allil spirtlərinin üçflüorlu bor efiratinin iştirakında epixlor(brom)hidrinlə qarşılıqlı təsirdən halogenhidrinlər alınır ki, növbəti mərhələdə onları qələvi iştirakında dehidroxlorlaşdırmaqla müvafiq qlisidil efirləri alınır. Alınan epoksid birləşmələrinin fiziki-kimyəvi sabitləri ədəbiyyatda verilmişdir. Sintez olunmuş propargil sırası qlisidil efirləri epoksid qatranı ilə yaxşı qarışır. Sintez olunan birləşmələrin tərkibində epoksid qupu və ikiqat rabitənin olması kompozisiyanın birləşməsində tikilmə üçün əlavə imkan yaradır. Bərkidici kimi polietilenpoliamindən (PEPA) istifadə olunmuşdur. Epoksidin kompozisiyası 100 çəki hissəsi epoksid qatranında modifikatorun müxtəlif miqdarını 10, 20 və 30 çəki hissələri götürməklə öyrənilmişdir. Bərkidicinin optimal miqdarı bərkimənin standart reseptlərinə uyğun olaraq seçilmişdir.

Tədqiqatların nəticələri göstərdi ki, çəkinin daha az itirilməsi və dağılmanın ən böyük aktivləşmə enerjisi bütün hallarda modifikatorun optimal miqdarına – 20 çəki hissəsinə bərabərdir.

Aydındır ki, digər maddələrin quruluşlarındakı şaxələrin olması qatranın bərkimə prosesində sterik çətinlik yaradır, bu da modifikasiya olunmuş birləşmələrin stabilləşməsinə köməklik göstərir və öz növbəsində onların epoksid qatranına modifikator – stabilizator kimi təklif olunmasına imkan verir. Eyni zamanda qlisidil efirləri kompozisiyası materialların alınmasında modifikatorların çeşidini genişləndirir (Müvafiq akt və təsdiqini almış patent işi əlavədə verilmişdir).

Sintez olunmuş polifunksional propargil sırası birləşmələrin anti-mikrob xassələrinin tədqiqi.

Sintez olunmuş 1.3-bispropargiloksi-2-qlisidiloksiopropan (N-1), 1.3-bispropargil-2-(3-oksa-5,6-epoksiheksiloksi)opropan (N-2), 3-bispropargiloksi-2-(2-hidroksi-3-dietilaminopropoksi)opropan (N-3), 1.3-bispropargiloksi-2-(5-hidroksi-3-oksa-6-dietilaminoheksiloksi)opropan (N-4) birləşmələrinin antimikrob xassələri Azərbaycan Tibb Universitetində öyrənilmişdir. Sintez olunmuş yeni kimyəvi birləşmələrin antimikrob xassələrinin tədqiqi ümumi

seriyalı durulaşdırma üsulu ilə tapılmışdır. Tədqiqatları aparmaq üçün maddələrdən 1%-li spirtdə məhlulundan götürülmüşdür. Maddələrin 1:100; 1:200; 1:400; 1:800 nisbətində durulaşdırılmış qatılıqları öyrənilmişdir.

Test-kultur kimi qram-müsbət (qızılı staflikok), qram-mənfi (bağıracaq çöpü, sineqnoy çöpü) və kandida nəslindən mayaya oxşar göbələk götürülmüşdür. Əsas etibarlı ilə keyfiyyətə MPAp H 7.2-7.4 yeməli mühit, kandida üçün Saburə mühitindən istifadə olunmuşdur. Bütün yoxlamalarda 1ml bir milyard mikrob istifadə olunmuşdur. Tədqiq olunan preparatların aktivliyini fərqli surətdə öyrənməkdən ötrü məlum preparatlar götürülmüşdür (etil spirti, rivotol, furasilin, nitrofungin). Yoxlanma nəticəsində götürülən №1, №2, №3, №4 maddələrin antimikrob aktivliyi aşkar edilmişdir. Belə ki, qızılı staflikoka nisbətən ən çox aktivlik №4 birləşməsi göstərmişdir.

Tədqiq olunan birləşmələr qram-mənfi bakteriyalara aktivlik göstərilir. №3 maddə 1:400 nisbətində 20, 40, 60 dəqiqədən sonra öldürücü təsir göstərir. Ən zəif təsir №1 və №2 maddələri göstərir. Onlar (maddə №1 və №2) 1:400 nisbətində 60 dəqiqədən sonra bakterisid təsir göstərir.

Sineqnoy çöpünə qarşı bakterisid təsir bütün birləşmələr göstərilir. №1, №2, №3, №4 birləşmələri 1:400 nisbətində duruldulmuş məhlulları sineqnoy çöpünə öldürücü təsir göstərir.

Kandida çöplərində 1:400 nisbətində duruldulmuş məhlulu 20 dəqiqədən sonra qüvvətli bakterisid göstərilir. №3 və №4 birləşmələr isə 1:400 nisbətində 40, 60 dəqiqədən sonra kandidalarla öldürücü təsir göstərir. Tədqiqat nəticəsində alınan nəticələr belə qərara gəlməyə imkan verir ki, adları çəkilən birləşmələr antimikrob xassəsi göstərir və onlar məlum antimikrob preparatlardan aktivlik cəhətdən geri qalmırlar.

Cədvəl 1. Propargil sırası birləşmələrin antimikrob xassələri

Birləş. sayı	Kulturanın adı	Qatılıq, %	Sintez üsulu	
			Disklə	Seriyaı ayrılma
			Böyüməni saxlayan zona, mm	
N-1	Senna çöpü	0.1	16	3·10 ¹
		0.2	19	
		0.3	22	
	Antrakoid	0.1	16	3·10 ¹
		0.2	19	
		0.3	22	
	Kandida albikans	0.1	16	3·10 ¹
		0.2	20	

		0.3	22	
N-2	Senna çöpü	0.1	16	3·10 ¹
		0.2	19	
		0.3	22	
	Antrakoid	0.1	16	3·10 ¹
		0.2	19	
		0.3	22	
	Kandida albikans	0.1	17	3·10 ¹
		0.2	20	
		0.3	22	
N-3	Senna çöpü	0.1	16	3·10 ¹
		0.2	19	
		0.3	22	
	Antrakoid	0.1	10	3·10 ¹
		0.2	19	
		0.3	23	
	Kandida albikans	0.1	17	3·10 ¹
		0.2	20	
		0.3	23	
N-4	Senna çöpü	0.1	17	3·10 ¹
		0.2	20	
		0.3	23	
	Antrakoid	0.1	17	3·10 ¹
		0.2	19	
		0.3	23	
	Kandida albikans	0.1	18	3·10 ¹
		0.2	21	
		0.3	23	

Cədvəl 1-dən görünür ki, (1-4) maddələri senna çöpünü, kandida və antrakoidi öldürür. Təcrübələr aqarda diffuziya üsulu ilə aparılmışdır, müəyyən edilmişdir ki, 0.3% konsentrasiyada istifadə edilən maddələr böyümə zonasını 22-23 mm saxlayır. Aparılan təcrübələrlə sübut olunmuşdur ki, propargil sırası birləşmələr güclü bakteriya öldürücü xassələrə malikdirlər (Tibb Universitetindən alınmış müvafiq akt əlavədə verilmişdir).

NƏTİCƏLƏR

1. Yavorski metodu əsasında alkenil- və alkinilhalogenidlərin susuzlaşdırılmış efir mühitində 32-34°C temperaturda ketonlarla (aseton, metiletilketon və monoxloraseton) qarşılıqlı təsiri əsasında allil və propargil sırası üçlü spirtlərin alınma üsulu işlənmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, etil spirti mühitində 2-xlorəvəzli allil sırası qlisidil efirlərini 75-80°C temperaturda dehidroxlorlaşdırdıqda yüksək çıxımla propargil sırası efirlər alınmışdır.

2. Sintez olunmuş propargil sırası qlisidil efirlərinin triorqanosilanlarla Spayer katalizatorunun iştirakı ilə hidrosililləşməsi reaksiya zamanı reaksiyanın stereoselektiv olaraq bir istiqamətdə getdiyi və *trans*-izomerlərin alındığı müəyyən olunmuşdur.
3. Müəyyən olunmuşdur ki, halogen tərkibli allil sırası qlisidil efirlərinə dietilaminlə su mühitində təsir etdikdə Krasuski qaydasına uyğun olaraq müvafiq aminospirtlər alınmışdır. Alınmış allil sırası aminospirtlərin Spayer katalizatorunun iştirakı ilə hidrosililləşməsi Markovnikov qaydasının əksinə Farmer qaydasına uyğun olaraq gedir və müvafiq silisium tərkibli birləşmələr alınmışdır.
4. Qrinyar reaksiyası ilə birxlorlu yaxud birbromlu mis əsasında propargil rabitəsinin müdafiəsindən istifadə etməklə 2-əvəzli allilpropargilin ümumi sintez metodları işlənmiş və 2-əvəzli allilpropargil spirtlərinin törəmələrinin yeni sırası sintez olunmuşdur. 2-əvəzli eninhalogenhidrinlər efir mühitində 0-5°C temperaturda qələvi ilə dehidrohalogenləşərək uyğun qlisidil efirlərini əmələ gətirir.
5. Sintez olunmuş 2-əvəzli allilpropargil, vinilallen sırası qlisid efirləri və silisiumüzvi dien sırası spirtləri fenol-formaldehid və epoksidian (ED-20) qatranlarında modifikator kimi istifadə olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, sintez olunmuş propargil sırası qlisidil efirləri epoksidian qatranlarına modifikator kimi istifadə olunduqda onların bəzi fiziki-mexaniki xassələrini yaxşılaşdırır. Alınmış propargil sırası birləşmələr isə antimikrob xassəyə malik olmaqla praktiki əhəmiyyət kəsb edir və antiseptik preparat kimi istifadə oluna bilər.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı işlərdə dərc edilmişdir:

1. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Акперова Э.Г., Гулиева А.Ф. Исследование реакции взаимодействия монозамещенных ацетиленовых спиртов с γ -замещенными хлоридами аллилового типа // Журнал химические проблем, 2005, №2, с.38-45
2. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Чалабиева А.З., Ищенко Н.Я., Гулиева А.Ф. Синтез и свойства кремний содержащих эпоксидных соединений диенового ряда // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2005, №3, т.22., с.52-56

3. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Гулиева А.Ф. Синтез и исследование функциональнозамещенных ендинов /ADNA-nın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans 2005, с.84-87
4. Məmmədova A.F. Tərkibində epoksid qrupu saxlayan doymamış efirlərin sintezi / AMEA-nın aspiratlarının elmi konfransı Bakı-Elm, 2006, с.239- 241
5. Mamed Veliyev, Makhruza Shatirova, Aynura Guliyeva. Synthesis and investigation of allil derivatives of 1,4-dioxane / XX Ulusal kimya kongresi, 2006, OP-6
6. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Шатинова М.И., Акперова Э.Г., Гулиева А.Ф. Функциональнозамещенные ацетиленовые производные норборнена и норбарнадиена, полученные на основе циклопентадиена / AMEA-nın müxbir üzvü H.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans, Bakı-2007, с.266-267
7. Велиев М.Г., Ищенко Н.Я., Чалабиева А.З., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф. Изучение модифицирующих свойств некоторых эпоксидных соединений ацетиленового ряда // Пластические массы, №10, 2007, с.21-22
8. Mamed Veliyev, Ogtay Askerov, Almaz Chalabiyeva, Makhruza Shatirova, Aynura Guliyeva. Synthesis of functionally substituted enediines / XXI National Chemistry congress, İnönü Universiteti Malatya, 23-27 Avqust, 2007, OP-70
9. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Шатинова М.И., Гулиева А.Ф. Функциональные производные α-галогензамещенных аллилацетиленовые реагенты органического синтеза / XX Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» Минск. реактивы-2007. 2-4октябрь, с.39
10. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Гулиева А.Ф., Ибрагимова А.И. Синтез и некоторые химические превращения функциональнозамещенных несопряженных енинов // Azərbaycan kimya jurnalı, 2007, №4, с.85-89
11. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Шатинова М.И., Ниязова Н.Н., Гулиева А.Ф. Синтез и изучение химических и бактерицидных свойств кремнийорганических соединений диенового ряда // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2007, №2 с.65-69
12. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Шатинова М.И. Гулиева А.Ф. Функциональные производные аллилацетиленовые реагенты

- органического синтеза / “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии.” Сб. науч. трудов. Материалы XX межд. науч-техн. Конф. Минск, 2-4 октябрь, 2008, с.96-105
13. Валиев М.Г., Шатинова М.И., Гулиева А.Ф., Аскеров О.В., Ибрагимова А.И. Синтез и свойства функциональных соединений аллилового ряда / Akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi-konfrans, Bakı 2008, с.146
14. Валиев М.Г., Чалабиева А.З., Ищенко Н.Я., Гулиева А.Ф. Синтез и свойства ацетиленовых норборненового ряда // Neft kimyası və neft emalı prosesləri jurnalı, 1(33) 2008, с.48-55
15. Məmmədova A.F. Halogen tərkibli doymamış sırası epoksid birləşmələrin sintezi və xassələrinin tədqiqi / AMEA-nın aspirantlarının elmi konfransı, Bakı- “Elm” 2008, с.175-176
16. Валиев М.Г., Чалабиева А.З., Гулиева А.Ф. Исследование диеновой конденсации первичных винилацетиленовых и аллилоацетиленовых спиртов и их эфиров с полихлорциклическими диенами // Журнал органической химии, 2009, том 45, выпуск 5, с. 668-677
17. Mamed Veliyev, Almaz Chalabiyeva, Makhruza Shatirova, Aynura Guliyeva, Minaya Khidirova. Synthesis and properties of functional compounds of acetylene series / XXII Ulusal Kimya Kongresi, 2009, 16-20 Haziran, OP-067.
18. Валиев М.Г., Чалабиева А.З., Аскеров О.В., Шатинова М.И., Гулиева А.Ф. Синтез ацетиленовых альдегидов циклического ряда / Всероссийская конф. по орган. хим. посвященной 75 летию со дня основания института орг.хим.им. Н.Д.Зелинского РАН. 25-30 октябрь 2009, с.276.
19. Валиев М.Г., Шатинова М.И., Гулиева А.Ф., Ибрагимова А.И. Синтез и свойства эпоксидных соединений аллилацетиленового ряда / “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri ” mövzusunda SDU-nun 60 illik yubileyinə həsr olun. konf., Sumqayıt, 29-30 oktyabr. 2009, с. 46-47
20. Vəliyev M.Q., Quliyeva A.F. Propargil sırası epoksid birləşmələrin bəzi kimyəvi çevrilmələrinin tədqiqi / BDU-nun 90 illik yubileyinə həsr olun. Resp. elmi konf.mat. Bakı, 2009, с. 186-187
21. Валиев М.Г., Шатинова М.И., Чалабиева А.З., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф. Синтез и свойства эпоксидных соединений ацетиленового ряда / Ulu öndər N.Əliyevin anadan olm. 86-cı ildönümünə

- həsr olun. Res.elmi konf. "Kimya və ekologiyanın aktual problemi" möv.mat. Bakı, ADPU, 2009, 08 may, c.69-70
- 22.Məmmədova A.F. Tərkibində spirt və epoksid qrupları saxlayan propargil sırası birləşmələrin sintezi və kimyəvi çevrilmələrinin tədqiqi / AMEA-nın aspirantlarının Resp. elmi konf. mat. Bakı "Elm" 2009, c.207-210
- 23.Велиев М.Г., Шатинова М.И., Чалабиева А.З., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф. Высоконепредельные органические и кремний органические эпоксиды перспективные мономеры и модификаторы. / Тезисы докладов VII Бакинс. Межд. Мамедалиева конф. по нефтехимии «посвящ 80 летию Института Нефтехим процессов НАН Азербайджана» Баку, 2009, с. 186-187
- 24.Велиев М.Г., Шатинова М.И., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф. Гидросилилирования глицидиловых эфиров монозамещенных ацетиленовых спиртов в присутствии платинкомплексного катализатора / Prof. A .Verdizadənin anadan olm. 95 illiyinə həsr olunm. elmi konfrans, noyabr 2009, ADPU. Bakı, c.11-12
- 25.Mamed Veliyev, Makhruza Shatirova, Elmira Akberova, Oqtay Asgerov, Aynura Guliyeva. Synthesis and propeties of allylacetylene alcohols (Allilasetilen Alkollerin sintezi ve özellikleri) / XXIV Ulusal Kimya Kongresi. Türkiye, Zonguldak. 29 Haziran - 2Temmuz, 2010, OP -258
- 26.Велиев М.Г., Шатинова М.И., Ибрагимова А.И., Гулиева А.Ф. Синтез аллилоцетиленовых производных 1,4-диоксана / XXIII межд.научно техническая конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химий» Минск реактив-2010, 27-29 октябрь, с.65
- 27.Велиев М.Г., Шатинова М.И., Аскеров О.В., Хыдырова М.Ф., Гулиева А.Ф. Получение термостойких композиций на основе кремнийорганических оксиранов / Межд. Научно-Технич. конф. «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2011, 27-30 июня) Беларусь, Гомель, с.59-60
- 28.Mamed Veliyev, Makhruza Shatirova, Oktay Askerov, Aynura Guliyeva, Aysel Ibragimova. Synthesis of Dihidropyztans of asetylene series / XXV Ulusal Kimya Konqresi, 27 Haziran-2 Temmuz, 2011, OP-033
- 29.Велиев М.Г., Шатинова М.И., Аскеров О.В., Хыдырова М.Ф., Гулиева А.Ф. Получение органических и кремнийорганических

- модификаторов на основе побочных продуктов производства окиси пропилена / "Sənaye tullantılarının zərərsizləşdirilməsi və onlardan istifadə üzrə Beynəlxalq kimya ilinə həsr olunmuş Respub. elmi konfransı. Sumqayıt-2011, s.123-126
30. Мəммədли Ş.М., Qəribov A.A., Əkbərov O.H., Vəliyev M.H., Salehov A.X., Sadiqova R.S, Quliyeva A.F. Butadien stiroл kauçuku əsasında elastomer qarışığı / Patent İ 20160113. Dövlət reyestrində qeyd olunub 28.10.2016.
31. Гараманов А.М., Велиев М.Г., Гурбанов М.Ш., Гасанова С.С., Гулиева А.Ф. Реакция [4+2]-циклоприсоединения 1-ацетоксигекс-5-ин-2 к полихлорциклопентадиенам и гидросилирование полученных аддуктов / Тезисы докладов Республиканской конференции посвященной юбилею акад. Т.Н.Шахтахтинскому, 27-28 октябрь, Баку. 2011, с. 186-187
32. Велиев М.Г., Шати́рова М.И., Аскеров О.В., Хыдырова М.Ф., Гулиева А.Ф. Синтез и свойства высоконепредельных карбоновых кислот алифатического ряда / Тезисы докладов Республик. конф. посв. 85-летнему юбил. Т.Н.Шахтахтинскому, 27-28 окт. Баку-2011, с. 199-200
33. Велиев М.Г., Шати́рова М.И., Гулиева А.Ф., Ибрагимова А.И. Синтез и химические превращения аллилацетиленовых производных 1,4-диоксана / Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии, сборник научн. трудов, Минск, 2011, Беларусь, с. 108-115
34. Шати́рова М.И., Велиев М.Г., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф. Синтез и химические превращения аллилацетиленовых соединений циклического ряда / Тезисы XXVI Международной научно-технической конференции "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии". Реактив-2012, Минск, 2-4 октября, 2012, с. 27
35. Велиев М.Г., Шати́рова М.И., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф. Композиции с использованием кремниосодержащих диглицидиловых эфиров / Akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublka elmi konf. məruzələri, Bakı-2012, s. 75
36. Велиев М.Г., Шати́рова М.И., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф. Синтез непредельных аминспиртов в качестве ингибиторов кислотной коррозии и микробиологической коррозии / VII Бакинская

- Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, Баку, 3-6.10.2012, с. 400
37. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф. Термостойкие композиционные материалы, полученные на основе аминоксодержащих кремнийорганических соединений / Межд. Научно-Техн. конференция "Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб 2013) Гомель, Беларусь, 24-27.06.2013, с. 218
 38. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф. Каталитическое гидросилилирование галогенсодержащих непредельных оксиданов / Akademik A.A. Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş resp. elmi konfransı, Sumqayıt, 2013, s. 175-177
 39. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф., Ибрагимова А.И. Галогенсодержащие кремнийорганические аминоксодержащие: синтез и свойства / Akademik A.A. Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş resp. elmi konfransı, Sumqayıt, 2013, s. 178-180
 40. Qarəmanov Ə.M., Vəliyev M.N., Allahverdiyeva S.N, Həsənova S.S., Quliyeva A.F. 2-metilhepten-6-in-3-ol-2-əsasında eninlərin sintezi // Azərbaycan kimya jurnalı, 2014, №4, s.41-47.
 41. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф. Синтез и химические превращения эпоксидных соединений ацетиленового ряда / II Сборник тезисов Российский конгресс по катализу РОСКАТАЛИЗ, том 2, 2014, с.247
 42. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Аскеров О.В., Гулиева А.Ф. Термостойкие композиционные материалы на основе кремний(азот) содержащих диоксиданов / II Сборник тезисов Российский конгресс по катализу РОСКАТАЛИЗ, том 2, 2014, с.246
 43. Quliyeva A.F. Tərkibində halogen saxlayan allil sıra oksiranların sintezi / Internatioanal youth forum, 10-14 october, 2016, Ganja, p.65-66

Айнура Фахраддин кызы Гулиева

Синтез и свойства глицидиловых эфиров аллил-,
пропаргилового ряда

РЕЗЮМЕ

Диссертационная работа посвящено синтезу аллил-, пропаргил и аллилпропаргиловым третичным спиртам и на их основе синтезу эпоксидных соединений. При взаимодействии алкенил и алкинилгалогенидов с кетонами получены спирты аллилового и пропаргилового ряда и выявлены факторы влияющее на выход продуктов. При взаимодействии полученных спиртов аллилового, пропаргилового и аллилпропаргилового ряда в присутствии катализатора трехфтористого бора с эпихлоргидрином получены соответствующие хлоргидрины. Из синтезированных хлоргидринов получены глицидиловые эфиры, а при взаимодействии их с диэтиламинном, тиомочевинной изучены закономерности проведения реакции. Каталитические присоединения гидросиланов к эпоксидом аллил, пропаргил и аллилпропаргиловым спиртам в присутствии катализатора ацетилацетонатакарбониллом родия и исследовании их модифицирующее свойства.

Структура аллил, пропаргил и аллилпропаргиловых спиртов и их эпоксидов определены методами ИК- и ЯМР спекрами. Изучены реакция гидросилилирование эпоксидов и диеновых соединений в присутствии катализаторов ацетилацетонатдикарбониллом родия и в присутствии катализатора Спайера. Гидросилилирование эпоксидов аллилового ряда протекает по двойной связи, а пропаргиловые соединениях протекает по тройной связи с образованием *транс* изомера. Разработон эффективный метод получения из галогенидов аллилового, пропаргилового и аллилпропаргилового ряда соответствующие непредельные спирты, хлоргидрины, эпоксиды, диэтиламиноспиртов, тиранов и кремнийорганических соединений.

На основании проведенных испытаний выявлено, что спирты этиленового ряда, глицидиловые эфиры и их кремнийпроизводные являются модификатором эпоксидиановой смолы, соединении пропаргилового ряда проявляют антимикробное свойства против бактериям Антракоид и грибов Кандида албиканс.

Synthesis and properties of glycidyl ethers of allyl-, propargyl series

SUMMARY

The dissertation is devoted to the synthesis of allyl-, propargyl and allylpropargylic tertiary alcohols and on their basis the synthesis of epoxy compounds. During the interaction of alkenyl and alkynyl halides with ketones alcohols and propargyl series alcohols were obtained and the factors influencing the yield of the products were revealed. When the alcohols, propargyl and allylpropargyl lines are reacted in the presence of a catalyst of boron trifluoride with epichlorohydrin, the corresponding chlorohydrins are obtained. Glycidyl esters were synthesized from synthesized chlorohydrins, and the reaction patterns were studied when they were reacted with diethylamine, thiourea. Catalytic addition of hydrosilanes to allyl epoxide, propargyl and allylpropargyl alcohols in the presence of rhodium acetylacetonate-carbonyl catalyst and to study their modifying properties. The structure of allyl, propargyl and allylpropargyl alcohols and their epoxides is determined by the IR and NMR spectroscopy methods. The reaction of diene condensation of synthesized epoxides with allyl, propargyl and allylpropargyl compounds was carried out. The reaction of hydrosilylation of epoxides and diene compounds in the presence of rhodium acetylacetonate-dicarbonyl catalysts and in the presence of a Spayer catalyst was studied. Hydrosilylation of allyl epoxides proceeds via a double bond, and propargyl compounds proceed through a triple bond to form a trans isomer. Developed an effective method for obtaining allyl, propargyl and allylpropargyl halides from the halides corresponding unsaturated alcohols, chlorohydrins, epoxides, diethylamine alcohols, thiiranes and silicic compounds. Based on the tests carried out, it was found that ethylene glycol alcohols, glycidyl ethers and their silicon derivatives are a modifier of the epoxydianic resin; the propargyl series compound exhibits antimicrobial properties against *Antracoid bacteria* and *Candida albicans* fungi.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

АЙНУРА ФАХРАДДИН КЫЗЫ ГУЛИЕВА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЛЛИЛ-,
ПРОПАРГИЛОВОГО РЯДА**

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 - 2017