

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

---

*Əlyazması hüququnda*

**VÜSALƏ SEYİDƏZİM QIZI QƏDİRLİ**

**NORBORNANDİOLLARIN VƏ OKSİTURŞULARIN  
DİEFİRLƏRİNİN 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-2015**

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.**

**A.H. Həsənov**

**Kimya elmləri doktoru, prof.**

**M.Ə. Rüstəmov**

**Aparıcı təşkilat::**

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

Dissertasiyanın müdafiəsi « 29 » yanvar 2016-cı il saat 10<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 « 18 » dekabr 2015-ci ildə paylanılmışdır.

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

**M.C. İbrahimova**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Son illərdə neft-kimya elminin sürətlə inkişafı ilə əlaqədar yeni reaksiyayaqabil monomerlərin və həmçinin onlar əsasında qiymətli, sənayenin bir çox sahələrində tətbiq olunan polimerlərin sintezi aktual problemə çevrilmişdir. Belə mühüm monomerlər sırasına alitsiklik, müxtəlif funksional tərkibli (met)akrilatların sintezi, onların sadə üsullarla alınması və bu monomerlər əsasında optiki linzaların, UB şüaları keçirməyən eynəklərin, tipografik boyaların, örtük materiallarının, lak və boyaların alınması kimya elminin sürətlə inkişaf edən sahələrindəndir. Bundan əlavə tsikloalkandiolların və bitsiklik quruluşlu oksitürşular əsasında alınan diefirlərin müxtəlif tətbiq sahələrinin, məsələn ətriyyat-parfümeriya sənayesində istifadəsi də mühüm məsələlərdən biridir.

Pirolozin yan məhsulu olan  $C_5$  fraksiyası əsasında alınmış norbornen karbohidrogenlərinin, onların monoefirləri üzrə qiymətli diefirlərin tullantısız, texnoloji cəhətdən sadə, ekoloji baxımdan təmiz sintez üsullarının işlənib hazırlanması da həmçinin neft-kimya elmi qarşısında duran ən ümdə məsələlərdən biri sayılaraq nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Dissertasiya işində bu iki problemin həlli həyata keçirilmişdir. Bitsiklik quruluşlu doymuş və doymamış turşuların diefirlərinin sintezi, onların xassələrinin ətraflı öyrənilməsi və tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsi sahəsində geniş tədqiqatlar aparılmışdır.

Tədqiqatlar zamanı araşdırılmalar aparılmış və ədəbiyyatda mövcud olan üsullardan fərqli, sırf yeni üsullarla bitsiklik tərkibli diefirlər sintez edilmişdir.

Müəyyənləşdirilmişdir ki, diefirlər əsasən bitsiklodiollar və oksitürşular əsasında sintez olunurlar, ancaq onların doymamış mono efirlərdən birbaşa katalizatorsuz sintezi üsulunun elmi əsaslarının işlənilib hazırlanması sahəsində elmi tədqiqat işlərinə az təsadüf olunur. Bu istiqamətdə yeni, əlverişli üsulların işlənilib hazırlanması elmi və praktiki cəhətdən əhəmiyyət kəsb edir. Dissertasiya işi bu kimi aktual problemin – diefirlərin sintezi və tədqiq sahəsinə həsr olunmuşdur.

Dissertasiya Azərbaycan MEA-nın akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun elmi-tədqiqat iş planı üzrə yerinə yetirilmişdir. (Dövlət qeydiyyatı № 0111 Az 20710, № 0106 Az 00010 )

**İşin məqsədi.** Dissertasiya işinin məqsədi bitsiklik quruluşlu diollar və oksitürşuların doymuş və doymamış mürəkkəb diefirlərinin pirolizin yan məhsulu, sənaye xammalı olan ditsiklopentadien, dienofil birləşmələr, turşular əsasında yeni, texnoloji cəhətdən sadə, tullantısız, əlverişli sintez üsullarının işlənilib hazırlanması, sintez edilmiş yeni diefirlərin xassələrinin tədqiqi və tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsindən ibarətdir. Məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

-Ditsiklopentadien və dienofil birləşmələr əsasında nano ölçülü  $\text{TiO}_2$  (20-22 nm) katalizatorunun iştirakı ilə sadə üsulla yüksək çıxımla bitsiklik monoefirlər alınmış;

-Norboren həlqəsindəki ikiqat  $\pi$  rabitəsinin aktivliyindən istifadə edərək bitsiklik monoefirlərə katalitik və termiki üsulla  $\text{C}_1\text{-C}_5$  doymuş turşuların birləşdirilməsi ilə norbornandiolların və oksitürşuların diefirləri sintez edilmiş;

-Bitsiklik quruluşlu monoefirlərə doymamış (met)akril turşuları birləşdirməklə müvafiq (met)akrilat monomerlərinin sintezi həyata keçirilmişdir.

**İşin elmi yeniliyi.** İlk dəfə olaraq:

-Nano ölçülü  $\text{TiO}_2$  (20-22 nm) katalizatorunun iştirakı ilə ditsiklopentadienin sadə, mürəkkəb vinil efirləri, allilasetat, akril turşusunun alkil efirləri ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası öyrənilmiş, nəticədə yüksək çıxımla norboren tərkibli doymamış bitsiklik monoefirlərin səmərəli sintez üsulu işlənilib hazırlanmışdır. Sübut edilmişdir ki, nano ölçülü  $\text{TiO}_2$  katalizatoru sistemdə ditsiklopentadienin monomerləşməsində və alınan tsiklopentadienin götürülmüş doymamış birləşmələrlə [4+2]tsiklobirləşmə reaksiyasında səmərəli katalizator rolunu oynayaraq yüksək çıxımla bitsiklik monoefirlərin alınmasını təmin edir.

-Sintez edilmiş norboren tərkibli bitsiklik monoefirlərə: asetoksi-, asetoksimetil-, alkoksi-, alkoksikarbonilnorborn-2-enlərə  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  katalizatorunun iştirakı ilə, eləcə də termiki üsulla  $\text{C}_1\text{-C}_5$  doymuş birəsaslı karbon turşuları birləşdirilərək yüksək çıxımla bitsiklik quruluşlu oksitürşuların və norbornandiolların diefirlərinin səmərəli alınması üsulu işlənilib hazırlanmışdır.

-Təsdiq olunmuşdur ki, termiki yolla doymuş turşular norboren tərkibli doymamış monoefirlərin ikiqat rabitəsinə birləşərək ekzo-ekzo quruluşlu norbornil tərkibli diefirlər əmələ gətirir.

-Norborendiolun diasetat efirinin ətirli maddə kimi xassələri öyrənilmiş və tətbiq sahəsi tövsiyə olunmuşdur.

-Termiki, həmçinin katalitik üsulla doymamış bitsiklik monoefirlər:

asetoksi-, asetoksimetil-, alkoksi-, alkoksikarbonilnorboren-2-enlər və (met)akril turşuları əsasında yeni reaksiyayaqabil bitsiklik (met)akrilat monomerləri sintez edilmiş və xassələri tədqiq edilmişdir;

-Sübut olunmuşdur ki, termiki yolla (met)akril turşuları norbornen tərkibli doymamış monoefirlərin ikiqat rabitəsinə birləşərək ekzo-ekzo-quruluşlu norbornil tərkibli (met)akrilat monomerləri əmələ gətirir.

-Akril turşuları əsasında alınmış bitsiklik diefirlərin reaksiyayaqabil yeni monomerlər olduğu təsdiq olunmuşdur. 5-etoksikarbonilbitsiklo[2.2.1]hept-2-ilakrilatın radikal inisiatorun iştirakı ilə oliqomerləşməsi tədqiq olunmuş və tətbiq sahəsi müəyyənləşdirilmişdir;

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** Sintez edilmiş bitsiklik doymamış diefirlər: 5-asetoksibitsiklo[2.2.1]hept-2-il-, 5-alkoksibitsiklo[2.2.1]hept-2-il-, 5-metoksi- və 5-etoksikarbonilbitsiklo[2.2.1]hept-2-il-(met)akrilatların yeni reaksiyayaqabil monomer olduqları sübut olunmuşdur. Bu monomerdən 5-etoksikarbonilbitsiklo[2.2.1]hept-2-ilakrilatın əsasında inisiatorun iştirakı ilə oliqomer alınmış, fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş və bu oliqomer AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutunda sınaqdan keçirilmiş, şəffaf örtük əmələgətirici kimi, həmçinin müxtəlif təyinatlı cihaz və aparatların optiki hissələrinin hazırlanmasında istifadəsinin mümkünlüyü sübut olunmuş və tətbiq tövsiyə olunmuşdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş doymuş diefirlərdən norbornandiolun diasetat diefiri xoş ətirə malikdir. Onun ətirli xassəyə malik olması "Ekotest" MMC-nin sınaq laboratoriyasında yoxlanılmış, yuyucu maddələrdə təravətləndirici kimi istifadə olunmasının mümkünlüyü sübut olunmuşdur.

**Dərc olunmuş əsərlər.** Dissertasiya işi üzrə 15 məqalə və 15 məruzənin tezisi çap olunmuş, 1 Azərbaycan patenti alınmışdır.

**İşin aprobasiyası.** Dissertasiyanın nəticələri akad. M.F. Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransda (Bakı, 2008), VII, VIII Beynəlxalq Məmmədəliyev adına elmi konfransda (Bakı, 2009, 2012), akad. T.N.Şaxtaxtinskini 85, 90 illik yubileylərinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfranslarında (Bakı, 2011, 2015), Rusiya Federasiyasının "Roskataliz" adlı konqresində (Moskva, 2011), Azərbaycanın Gənc kimyaçılarının Respublika Elmi Konfransında (Sumqayıt, 2011), Gənc alimlərin II Respublika Elmi Konfransında (Bakı, 2012), akad.Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransında (Bakı-2012), H.Əliyevin 90, 92 illik yubileylərinə həsr olunmuş I, III Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfranslarında (Bakı, 2013, 2015), M. Nağıyevin yubileyinə həsr olunmuş Respublika

elmi konfransında (Bakı, 2013), H.Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” adlı VII Respublika Elmi Konfransında (Bakı-2013), professor A.Ə. Verdizadənin 100 ilik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II respublika konfransında (Bakı 2014), “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri III Respublika konfransında (Sumqayıt-2015) məruzə edilmişdir.

**İşin həcmi və quruluşu.** Dissertasiya işi 160 səhifə həcmində çap olunub, giriş, 5 fəsil, 165 sayda ədəbiyyat mənbəyi və əlavələrdən – 2 sınaq aktlarından ibarətdir. Dissertasiyada 55 cədvəl, 33 sayda şəkil vardır.

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

I fəsildə ədəbiyyatın icmalı verilmiş və dissertasiyanın mövzusunə uyğun sintez edilmiş tsiklik, bitsiklik quruluşlu mono, eləcə də diefirlərin alınması sahəsində ədəbiyyat işləri 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 nano ölçülü  $\text{TiO}_2$  (20-22 nm) iştirakilə ditsiklopentadienin müxtəlif dienofil birləşmələrlə: vinil alkil efirləri, vinilasetat, allil spirti, alkilakrilatlarla qarşılıqlı təsirdən doymamış bitsiklik mono efirlər sintez olunmuşdur. Müəyyənləşdirilmişdir ki, bitsiklik monoefirlərin alınması üsulu mövcud olan üsullardan əsaslı surətdə öz sadəliyi, texnoloji cəhətcə üstünlüyü, ekoloji təmizliyi ilə fərqlənir.

IV fəsil doymamış bitsiklik monoefirlərə  $\text{C}_1\text{-C}_5$  sırası doymuş birəsaslı turşuların birləşdirilməsi ilə norbornandiolun və oksiturşuların diefirlərinin əlverişli sintezi üsulunun elmi əsaslarının işlənilib hazırlanmasına həsr olunmuşdur. Bu fəsildə həm termiki, həm də katalitik üsuldən istifadə olunaraq bitsiklik quruluşa malik diefirlər alınmış, xassələri ətraflı tədqiq olunmuşdur. Müəyyənləşdirilmişdir ki, sintez olunmuş diefirlərdən 5-asetoksibitsiklo[2.2.1]hept-2-ilasetat sitrus ətirli xoş iyə malikdir. Həmin maddə Ekotest MMC-nin “kosmetik və yuyucu maddələrin keyfiyyət göstəricilərinin təyini” adlı AZS İSO-17025:2009 standartlarına uyğun akkreditasiya olunan sınaq laboratoriyasına təqdim olunmuş, ondan 0.05-0.1% miqdarında yuyucu maddələrə əlavə olunaraq sınaqdan keçirilmişdir. Sınaqdan sonra həmin maddələrin keyfiyyət göstəriciləri təyin olunmuş və müəyyən edilmişdir.

ki, 5-asetoksibitsiklo[2.2.1]hept-2-ilasetat bitsiklik diefirinin hazırlanan kompozisiyalara əlavə olunması onların xassələrinə sitrus ətirli yeni tərəvət verir. Bu diefirin tərəvətləndirici kimi yuyucu maddələrin istehsalında tətbiq oluna bilməsi barədə akt da imzalanmışdır.

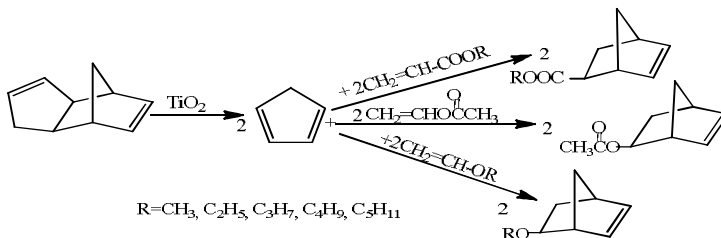
V fəsil isə bitsiklik monoefirlərə akril turşularının termiki və katalitik birləşdirilməsi ilə bitsiklik akril monomerlərinin alınmasına həsr olunmuşdur.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

### 1. Nano ölçülü $\text{TiO}_2$ -in iştirakı ilə vinil və akril turşusunun efirləri əsasında doymamış bitsiklik monoefirlərin sintezi

Bisiklik diolların müxtəlif güvvətli turşu katalizatorlarının iştirakı ilə turşularla efirləşməsi reaksiyasından bitsiklik diefirlərin alınmasının mövcud olan üsullarının bir sıra mənfi cəhətləri: alınma texnologiyasının mürəkkəbliyi, katalizatorun katalizatdan ayrılması və onun yuyulub qurulması bu proseslərin sənaye miqyasında tətbiqini çətinləşdirir. Məhz buna görə normandiolların diolsuz, yeni üsulla sintez olunan bitsiklik monoefirlərə turşuların birləşdirilməsi üsulu ilə alınması iqtisadi cəhətcə əlverişlidir.

Ditsiklopentadienin (DTPD) müxtəlif dienofil birləşmələrlə: vinil alkil efirləri (VAE), vinilasetat (VA), alil spirti (AS), alkilakrilatlarla (AA) qarşılıqlı təsirdən doymamış bitsiklik mono efirlərin alınmasının mövcud olan üsullarından fərqli olaraq tədqiqat işində ilk dəfə olaraq nano ölçülü  $\text{TiO}_2$ -dən (20 nm) katalizator kimi istifadə edilmişdir. Sübut olunmuşdur ki, bu katalizatorun tətbiqi həm DTPD-nin TPD-yə parçalanıb daha sürətlə monomerləşməsini, həm də sonuncunun VA ilə kondensləşməsi reaksiyasını sürətləndirərək əlavə məhsulun əmələ gəlməsi ehtimalını azaldır.

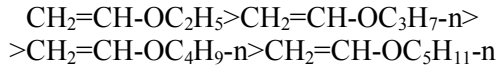


Tədqiqatın texnoloji əhəmiyyətini yüksəltmək və prosesi daha əlve-

rişli etmək üçün mövcud olan üsüldən fərqli olaraq TPD əvəzinə ilkin birləşmə kimi sənaye xammalı olan DTPD-dən istifadə olunmuşdur. Bu üsul texnologiyayı bir mərhələ sadələşdirir və müasir ekoloji tələblərə cavab verir.

Təcrübələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, nano ölçülü  $TiO_2$  reaksiyadan sonra öz aktivliyini itirmir və ondan yenidən istifadə etmək mümkündür. Reaksiyanın optimal şəraitinin tapılması üçün müxtəlif amillərin məqsədli məhsulun çıxımına təsiri öyrənilmiş və optimal şərait tapılmışdır: DTPD-in VAE nisbəti 1:4 mol, katalizatorun miqdarı 0.5% kütlə (DTPD-ə görə), reaksiyanın temperaturu  $180^{\circ}C$ , reaksiyanın müddəti 4 saat.

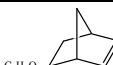
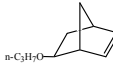
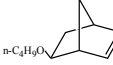
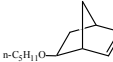
Müəyyən edilmişdir ki, vinilalkil efirlərinin molekulyar kütləsi artdıqca alınan müvafiq bitsiklik sadə monoefirlərin çıxımı azalır:



Tədqiqatların nəticələri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1.

Vinilalkil efirlərinin nano ölçülü  $TiO_2$  katalizatorunun iştirakı ilə TPD ilə kondensləşmə reaksiyasının şəraiti və alınan efirlərin çıxımı (Temperatur  $180^{\circ}C$ , müddət 4 saat)

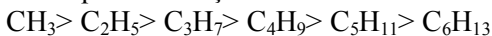
Reaksiyaya götürülmüşdür			Alınmışdır				
Vinilalkil efirləri, qr	DTPD qr	nano- $TiO_2$ , qr	Quruluşu	$T_{qay}^{\circ}C/10$ mm c.st.	$C_{ixim}$ , %	$d_4^{20}$ , $q/sm^3$	$n_D^{20}$
$CH_2=CH-OC_2H_5$ 57.6	13.2	0.66		43-44	82.3	0.8695	1.4607
$CH_2=CH-OC_3H_7-n$ 68.8	13.2	0.66		61-62	78.7	0.8983	1.4615
$CH_2=CH-OC_4H_9-n$ 80	13.2	0.66		87-88	72.5	0.9236	1.4624
$CH_2=CH-OC_5H_{11-n}$ 91.2	13.2	0.66		101-102	70.6	0.9236	1.4648

5-asetoksi- (AONB) və -asetoksimetilnorborn-2-enlərin (AOMNB) sintezinin məlum üsulundan fərqli olaraq nano- $TiO_2$  katalizatoru iştirakı ilə TPD-in VA və AS ilə kondensləşməsi reaksiyasının texnoloji əhəmiyyətini yaxşılaşdırmaq və prosesi daha əlverişli etmək üçün TPD əvəzinə sənaye məhsulu DTPD-nin 80%-li (benzində) nefrasda







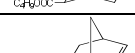
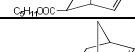
məhlulundan istifadə edilmişdir. Reaksiyanın optimal şəraiti tapılmışdır. Bu zaman AONB-in çıxımı 98,5 %, qayn. temp. 64-66°C/10 mm c.süt.,  $d_4^{20}$  1,0309,  $n_D^{20}$  1,4675, AOMNB-nin çıxımı isə 96%, qayn. temp. 68-69°C/10 mm c. süt.,  $d_4^{20}$  1.0304,  $n_D^{20}$  1.4730. təşkil edir. Nano ölçülü TiO<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakilə AONB sintezinin təcrübi nəticələrinin statistik işlənməsi əsasında rejim parametrlərinin optimallaşdırılması ilə reaksiyanın regresion riyazi modeli tərtib olunmuşdur.

Nano ölçülü TiO<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakı ilə DTPD-in AA ilə qarşılıqlı təsirindən daha yüksək çıxımla alkoksikarbonilnorborn-2-enlərin (AKNB) sintezinin nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir. Əldə olunmuş nəticələr göstərmişdir ki, AKNB-lərin molekulların kütlələri CH<sub>3</sub>-dən C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> kimi artdıqca onların çıxımı 92.0%-dən 76.0%-ə kimi azalır.



Cədvəl 2.

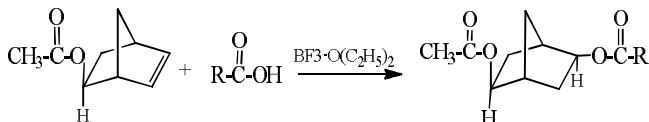
AKNB-lərin fiziki-kimyəvi sabitləri

Quruluşu	T.qay. °C/10 mm c. süt.	$d_4^{20}$ q/sm <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	QMX analizi üzrə <i>endo</i> - və <i>ekzo</i> - AKNB- lərin miqdarı, %	
				<i>endo</i> -	<i>ekzo</i> -
	58-59	1.0601	1.4761	20.0	80.0
	70-71	1.0516	1.4685	22.0	78
	99-100	1.0208	1.4770	22.5	77.5
	112-123	1.0221	1.4799	24.6	75.4
	126-127	1.0192	1.4815	27.0	73.0
	133-134	1.0025	1.4829	30.0	70.0

Xromatoqrafik analiz vasitəsilə müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş bütün doymamış bitsiklik monoefirlər iki: *endo*- və *ekzo*-izomerlərdən ibarətdirlər. Termiki stabil *ekzo*- izomer almaq məqsədi ilə izomer qarışığında ibarət olan efirlərin izomerləşməsi aparılmışdır. Reaksiyadan sonra onun analizi göstərmişdir ki, alınan məhsul 200°C, 2 saat müddətində 99.4% *ekzo*-bitsiklik monoefirlərə çevrilmişdir. Bütün doymamış bitsiklik monoefirlərin quruluşu İQ- və NMR <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C spektral metodlarla təsdiq edilmişdir.

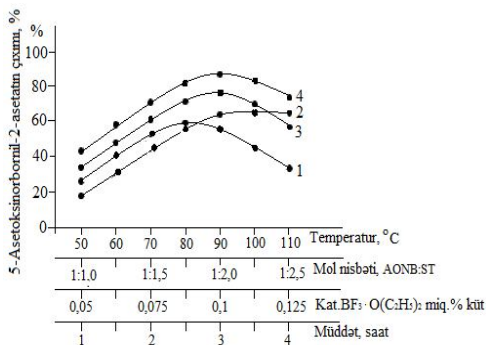
## 2. Doymamış bitsiklik monoefirlər əsasında diefirlərin sintezi

AONB-ya C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sırası doymuş birəsashı turşuların birləşdirilməsi reaksiyası müxtəlif şəraitlərdə: BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakı ilə və termiki üsulla öyrənilmişdir. Məqsəd yeni ətirli maddələrin sintezi olmuşdur.



R=H-, CH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>.

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində sirkə turşusunun (ST)-nün AONB-ya BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakı ilə 5-asetoksinorbornil-2-asetatın sintezinin aşağıdakı kimi optimal şəraiti tapılmışdır: ST:AONB mol nisbəti- 2:1, BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> katalizatorunun miqdarı-0.1% küt., temperatur-80°C, reaksiya müddəti 3 saat, çıxım-87.0%.



Şək. 1. Asetoksinorbornil-2-asetatın çıxımının temperaturdan (1), reaksiyaya girən maddələrin, ST:AONB mol nisbətindən (2), BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> katalizatorunun miqdarından (3), reaksiya müddətindən (4) asılılıq əyriyə



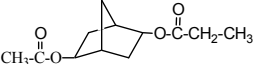
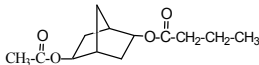
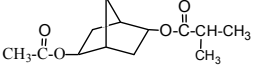
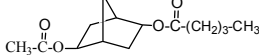
Müəyyənləşdirilmişdir ki, sintez olunmuş diefirlərdən 5-asetoksi-bitsiklo[2.2.1]hept-2-ilasetat sitrus ətirli xoş iyə malikdir. Həmin maddə sınaqdan keçirilmiş və müəyyənləşdirilmişdir ki, o tərəvətləndirici kimi yuyucu maddələrin istehsalında tətbiq oluna bilər.

5-Asetoksinorbornil-2-asetatın tapılan optimal şəraitində doymuş turşuların digər nümayəndələrindən: qarışqa, propion, yağ, izo-yağ, valerian turşularının AONB-ya katalitik birləşməsi reaksiyası tədqiq olunmuş, bitsiklik-2,5-diolun müvafiq diefirləri sintez olunmuş, onların

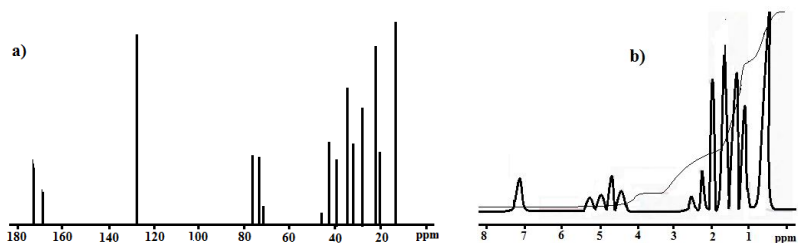
fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq olunmuş, quruluşları İQ- və NMR üsulları ilə təsdiq edilmişdir. Tədqiqatların nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.

Norbornan-2,5-diolun diefirlərinin fiziki-kimyəvi xassələri

Diefirlərin quruluşu	T.qay °C/2 mm c. süt.	$d_4^{20}$ q/sm <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	Çıxım, %
	104-105	1.1717	1.4809	92.0
	110-111	1,0912	1,4799	87.0
	118-120	1.0945	1.4811	84.5
	128-129	1.0719	1.4820	80.6
	112-114	1.0584	1.4803	78.4
	138-139	1.0570	1.4833	73.6

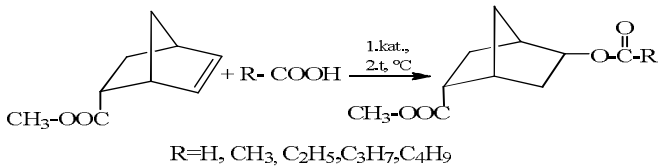
Bitsikloheptan-2,5-diolun doymuş diefirlərinin istehsalı texnologiyasını sadələşdirmək və tullantısız üsul işləyib hazırlamaq məqsədi ilə ekzo-AONB-yə doymuş turşuların termiki üsulla birləşdirilməsi reaksiyası öyrənilmişdir. Nəticədə 70.1-90.0% çıxımla müvafiq diefirlər sintez olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, doymuş turşular katalizatorsuz sistemdə katalizator rolunu oynayaraq ekzo-AONB-yə birləşərək diefir əmələ gətirir. Sintez olunmuş diefirlərin quruluşları müasir üsullar- İQ- və NMR spektroskopiyaya üsulları ilə təsdiq edilmişdir (şəkil 2).



Şək. 2. 5-asetoksinorbornil-2-valeriatın NMR (a) C<sup>13</sup> və (b) H<sup>1</sup> spektrləri

*Ekzo-2*-hidroksinorbornil-5-metanolun doymuş diefirlərinin sintezi məqsədi ilə *ekzo-AONB*-ə doymuş turşuların birləşdirilməsi ilə alınan diefirlərin tapılmış optimal şəraitində *ekzo-5*-asetoksimetilnorborn-2-enə C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sırası doymuş alifatik turşuların katalizator BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> -in iştirakı ilə birləşdirilməsi reaksiyası tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, bu katalizatorunun iştirakı ilə C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sırası doymuş turşular *ekzo-AOMNB*-ə birləşərək 70.2-90.2% çıxımla 2-hidroksinorbornil-5-metanolun homo- və hetero- diefirləri əmələ gəlir. NMR <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C analiz metodları ilə təsdiq olunmuşdur ki, doymuş birəsaslı turşular AOMNB-ya stereoselektiv birləşərək *ekzo-ekzo*- diefirlər əmələ gətirirlər. Müəyyən olunmuşdur ki, doymuş turşular sistemdə katalizator rolu oynayaraq *ekzo-AOMNB*-nin bitsiklik həlqəsindəki π rabitəyə birləşərək 62.4-88.7% çıxımla diefirlər əmələ gətirirlər. Alınan nəticələrə əsasən sübut olunmuşdur ki, turşuların molekulları kütlələri çoxaldıqca onların dissosiasya dərəcələrinin azalmasına uyğun olaraq diefirlərin çıxımı da azalır. Sintez olunan diefirlərin fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunmuş, quruluşları təsdiq olunmuşdur.

Norbornan tərkibli oksiturşuların diefirləri üzrə geniş tədqiqat işləri aparılmış və nəticədə bir sıra diefirlər sintez olunmuşdur. Sintez doymamış bitsiklokarbon turşusunun alkil efirlərinə doymuş birəsaslı turşuların həm katalitik, həm də termiki üsulla birləşdirilməsi ilə yerinə yetirilmişdir. Tədqiqatlar nəticəsində müxtəlif tərkibli Lyuis katalizatorlarından, həmçinin qeyri-üzvi turşulardan: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> istifadə olunmuş, ən yüksək nəticə BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> iştirakı ilə əldə edilmişdir. Ona görə də *ekzo*-metoksikarbonilnorborn-2-enə (MKNB)-ə birəsaslı doymuş karbon turşularının birləşdirilməsi vasitəsi ilə diefirlərin alınması reaksiyasında bu katalizatordan istifadə olunmuşdur. Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

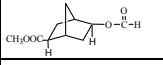
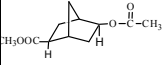
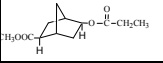
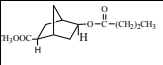
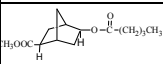


Aparılan tədqiqatlar nəticəsində həm katalitik (MKNB:ST 1:1,1 mol, katalizator BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 0,1% kütlə ST görə, temperatur

80°C, vaxt 4 saat), həm də termiki (MKNB:ST 1:3 mol, reaksiyanın temperaturu 130°C, müddət 4 saat) reaksiyanın optimal şəraiti MKNB-ə ST-nun birləşdirilməsi reaksiyası üzərində tapılmış və tapılan optimal şəraitdə digər turşuların da birləşdirilməsi həyata keçirilmişdir. Tədqiqatların nəticələri cədvəl 3-də əks olunmuşdur.

Cədvəl 3.

MKNB-yə doymuş birəsaslı turşuların katalitik, həm də termiki üsulla birləşdirilməsindən sintez olunmuş diefirlərin çıxımları və fiziki-kimyəvi xassələri

katalizator $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ - in iştirakı ilə:					Termiki üsulla :			
Diefirlərin quruluşu	Çıxım, %	$T_{\text{qayn}}$ °C/3 mm.c. süt	$d_4^{20}$ q/sm <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	Çıxım %	$T_{\text{qayn}}$ °C/3 mm c.süt	$d_4^{20}$ q/sm <sup>3</sup>	$n_D^{20}$
	90.1	64-65	1,1812	1,4789	88.3	65-66	1,1815	1,4791
	88.5	69-70	1,0911	1,4792	82.7	70-71	1,0912	1,4799
	75.0	109-111	1,0816	1,4800	70.8	110-112	1,0819	1,4805
	69.4	118-120	1,0790	1,4819	65.7	120-122	1,0797	1,4822
	66.1	130-132	1,0221	1,4849	60.4	132-135	1,0224	1,4851

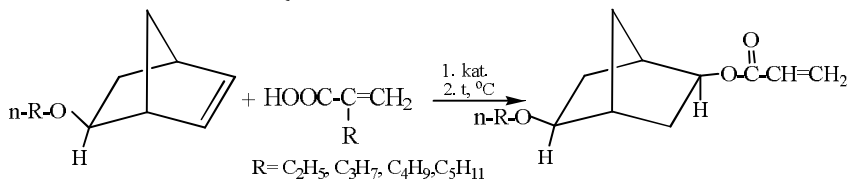
Sonrakı tədqiqatlarda isə oksiturşuların diefirlərinin yeni nümayəndələrini sintez etmək məqsədilə MKNB-yə doymuş birəsaslı turşuların tapılan optimal şəraitində 5-etoksikarbonilnorborn-2-enə (EKNB) doymuş turşuların birləşdirilməsi tədqiq olunmuş, müvafiq diefirlər sintez edilmiş, onların xassələri ətraflı öyrənilmişdir. EKNB-ə turşuların birləşdirilməsi termiki yolla aparılmışdır, çünki müəyyənləşdirilmişdir ki, termiki yolla diefirlərin alınması temperatur fərqi olsa da texnoloji, həm də ekoloji cəhətcə daha əlverişlidir. Bu zaman əlavə məhsullar alınmır və reaksiyaya daxil olmayan birləşmələr heç bir çevrilməyə məruz qalmır: Aparılan təcrübələrin nəticələri göstərmişdir ki, heç bir proton və aproton turşu katalizatorları tətbiq edilmədən doymuş turşular temperaturun təsiri ilə EKNB molekulunun ikiqat  $\pi$ -rabitəsinə birləşərək bitsikloheptan oksiturşunun müvafiq

diefirlərinə çevrilir. Qüvvətli turşuların diefirinin çıxımı zəif turşulara nisbətən çox olur və aşağıdakı qanunauyğunluğa malikdir:  $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} > \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} > \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$  Belə ki, turşuların molekul kütlələri qarışqa turşusundan normal valerian turşusuna qədər artanda diefirlərin çıxımı 86.5%-dən 58.6%-dək azalır. Tədqiqatların nəticəsindən bəlli olmuşdur ki, diefirlərin əmələ gəlməsi zamanı normal yağ turşusu izo-yağ turşusundan daha çox aktivlik göstərir. EKNB-ə turşuların birləşdirilməsi reaksiyasını tədqiq etdikdə alınan diefirlərin çıxımının (58,6-86.5%) MKNB əsasında alınan diefirlərin çıxımına nisbətən az alınması müşahidə olunmuşdur. Bu işə elektromənfı etil radikalının bitsiklohepten həlqəsinin  $\pi$ -rabitəsinin qırılmasının zəifləməsi ilə izah edilə bilər.

Alınan birləşmələrin kimyəvi tərkibləri QM xromatoqraf vasitəsilə tədqiq edilmiş, onların 97,6-99,0% təmizlik dərəcələrinə malik olmaları müəyyən edilmişdir. Sintez olunan diefirlərin stukturu İQ-, NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  müasir analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur.

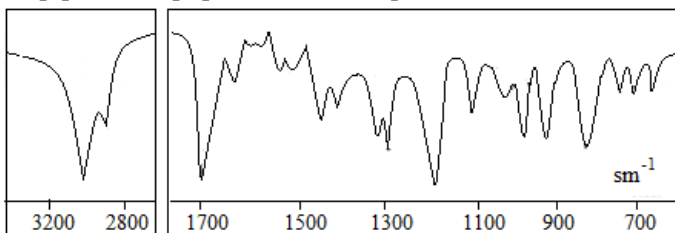
### 3. Doymamış bitsiklik efirlərə (met)akril turşularının birləşdirilməsi ilə monomerlərin sintezi

Məlumdur ki, akril monomerlərinin tətbiqi çox genişdir, monomerlərin tərkibində bitsiklik qrupların olması isə onlar əsasında alınan oliqomerlərə yüksək şəffaflıq, kimyəvi və termiki davamlılıq kimi xassələr verir. Bunları nəzərə alaraq tərkibində alkoksi- funksional qrupu saxlayan norbornilakrilat monomerləri sintez olunmuşdur. Bu istiqamətdə yeni monomerlərin alınması elmi ədəbiyyatda məlum deyildir. Alkoxsinorborn-2-enlərə akril turşularının birləşdirilməsi reaksiyası iki istiqamətdə:  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  katalizatorunun iştirakı ilə və termiki üsulla həyata keçirilmiş, nəticədə 5-alkoxsinorborn-2-ilakrilat (AIONA) monomerləri sintez olunmuşdur:



Reaksiyanın optimal şəaiti tapılmış, sintez olunan monomerlərin xassələri öyrənilmiş, katalitik üsulla 80.3-92.3% çıxımla AIONA, 75.6-

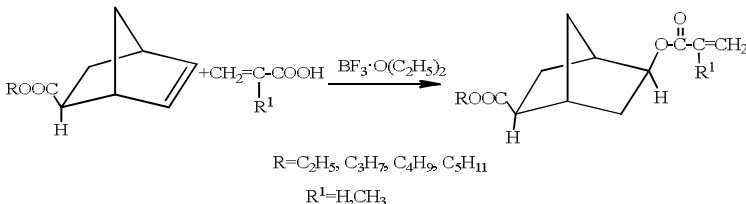
87.2% çıxımla isə metakrilat monomerləri sintez olunmuş, fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq olunaraq, quruluşları təsdiq olunmuşdur.



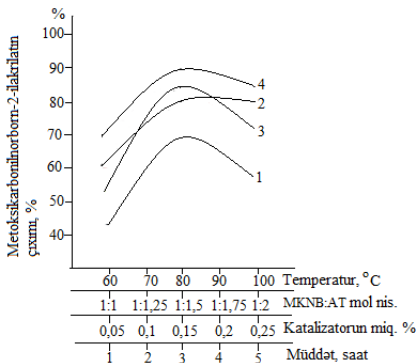
Şək. 3. *Ekzo*-5-butoksibitsiklo[2.2.1]hept-2-ilakrilatın İQ spektri

Növbəti tədqiqatda tərkibində asetoksi-, asetoksimetil- qrupu saxlayan yeni monomerlər olan bitsiklik akril monomerlərinin sintezi üçün  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  katalizatorunun iştirakı ilə AOMNB-ə (met)akril turşularının birləşdirilməsi reaksiyası öyrənilmiş, 88.1-82.6% çıxımla akril, 81.4-79.9% çıxımla isə metakril monomerləri sintez olunmuş, xassələri öyrənilmiş, quruluşları təsdiq olunmuşdur.

İlk dəfə olaraq katalizator  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$  iştirakı ilə AKNB-ə akril turşularının birləşdirilməsindən 70.6-87.2%, 67.4-82.3% çıxımla yeni akril monomerləri sintez olunmuşdur.



Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, AKNB-lərə akril turşularının birləşdirilməsi reaksiyasında onların tərkibindəki alkil radikalının molekul kütləsinin  $\text{C}_1$ -dən  $\text{C}_5$ -dək artması ilə onlar əsasında alınan akril monomerlərinin çıxımı azalır.



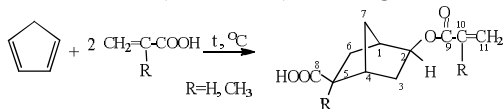
Şək.4. Katalizator  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -in iştirakı ilə MKNBA monomerinin çıxımına temperaturun (1), MKNB:AT mol nisbətinin (2),  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  katalizatorunun miqdarının (3), reaksiya müddətinin (4) təsiri

Bu sterik faktorla izah olunur, yəni karbohidrogen radikalının  $\text{C}_1$ -dən  $\text{C}_5$ -dək uzanması akril turşusunun ilkin götürülən AKNB-lərin  $\pi$ -rabitəsinə birləşməsinə fəza çətinliyi törədir.

Alkoksikarbonilnorbnilakrilatların sintezi termiki yolla da həyata keçirilmiş, sadə üsulla 64.5-84.5%, 62.5-80.1% çıxımla yeni monomerlər-(met)akrilat diefirləri sintez edilmişdir. Monomerlərdən 5-etoksikarbonilnorbnilakrilatın oliqomerləşmə reaksiyası radikal inisiatorların iştirakı ilə öyrənilmiş, alınan oliqomerin tətbiq sahəsi tədqiq olunmuşdur.

Tsiklopentadien əsasında norborn-2-en-5,6-dikarbon turşusunun alkil efirlərinə akril turşularının termiki üsulla birləşdirilməsi reaksiyası tədqiq olunmuş, 75.7-72.6% çıxımla norbornandikarbon turşusunun 5,6-alkil-3-akrilat, 70.2-69.8% çıxımla isə 3-metakrilat triefirləri sintez olunaraq xassələri öyrənilmiş, quruluşları təsdiq olunmuşdur.

Tərkibində karboksil funksional qruplu monomerlər almaq üçün tsiklopentadienin akril turşuları ilə qarşılıqlı təsirindən bir mərhələdə yeni 5-karboksil- və 5-karboksil-5-metilnorbnil(met)akrilatlar sintez olunmuş, onların reaksiyayaqabil monomerlər olduğu sübut edilmişdir. Mövcud olan üsullardan fərqli olaraq biz müəyyən etmişik ki, sistemdə akril turşularının artıq götürülmüş miqdarı və yüksək temperatur *ekzo-5-karboksilnorb-2-ekzo-ilakrilat* (KNA) və *ekzo-5-metilkarboksilnorb-2-ekzo-ilmetakrilatların* (MKNMA) əmələ gəlməsinə səbəb olur.



Monomerlərin sintezinin optimal şəraitini tapmaq məqsədi ilə akrilatların çıxımına müxtəlif faktorların təsiri öyrənilmiş, optimal şərait tapılmışdır. Belə optimal şəraitdə (TPD):(met)akril turşuları 1:4 mol,



temperatur 140°C, müddət 3 saat) 80.0 % çıxımla akril, 90.5% çıxımla isə (met)akril monomerləri sintez olunmuşdur.

Sintez olunmuş monomerlərin quruluşu İQ-, NMR <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C analiz üsulları ilə təyin və təsdiq edilmişdir. Alınan KNA-nın İQ- spektri: 640 cm<sup>-1</sup> (C-C), 970 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>), 810, 890, 910 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>=CH-), 1150 -1300 cm<sup>-1</sup> (C-OH), 1000-1200 cm<sup>-1</sup> (-O-), 1458 cm<sup>-1</sup> (H-CH-), 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O), 2350 cm<sup>-1</sup> (CH, CH<sub>2</sub>), 2860 cm<sup>-1</sup> (C-C, CH<sub>2</sub>) udulma zolaqları ilə xarakterizə olunur.

KNA-nın NMR <sup>1</sup>H kimyəvi sürüşməsi, δ. m.h.: 3.12 s H<sup>4</sup>, 4.16 d H<sup>2</sup>, 4.20 t H<sup>5</sup> 1.42 t H<sup>1</sup>, 1.90 d H<sup>3</sup>, 2.60 d H<sup>6</sup>, 6.30 d H<sup>9</sup>, 6.12 d H<sup>10</sup>, 10.97 s H<sup>11</sup>. KNA-nın NMR <sup>13</sup>C, δ.m.h. kimyəvi sürüşməsi : C<sup>12</sup> -182, C<sup>8</sup> -138, C<sup>9</sup> -138, C<sup>10</sup> -135, C<sup>2</sup> -60, C<sup>5</sup> -52, C<sup>6</sup> -48, C<sup>3</sup> -43, C<sup>1</sup> -42, C<sup>4</sup> -41, C<sup>7</sup> -30.

Sintez olunmuş akrilat monomerlərinin oliqomerləşməsi tədqiq olunmuşdur. İnisiator kimi 0.02% küt. benzoil peroksidindən istifadə edilmiş. 100°C temperaturda 3 saat müddətində 100% çıxımla oliqomer alınmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, bu oliqomer polyar birləşmələrdə-asetonda, spirtdə həll olur, şəffaf, şüşəvari, optiki xassəyə malikdir.

## NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq nano ölçülü TiO<sub>2</sub> (20-22 nm) katalizatorunun iştirakı ilə ditsiklopentadienin vinilalkil efirləri ilə qarşılıqlı təsirdən 70.6-85.6% 5-alkoksinorborn-2-enlər, vinilasetat və allilasetat ilə qarşılıqlı təsirdən 96% ekzo-5-asetoksimetilnorborn-2-en, 98.5% ekzo-5-asetoksinorborn-2-en, alkilakrilatlarla qarşılıqlı təsirdən 76-94% çıxımla 5-alkoksikarbonilnorborn-2-enlər sintez olunmuşdur. Sübut edilmişdir ki, göstərilən katalizatorun iştirakı ditsiklopentadienin monomerləşməsini, həmçinin [4+2]tsiklobirləşmə reaksiyasını sürətləndirir.
2. Katalizator BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-in iştirakı ilə 5-asetoksinorborn-2-enə və 5-asetoksimetilnorborn-2-enə C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> doymuş birəsaslı turşuların birləşdirilməsi nəticəsində 73.6-92 %, 70.2-90.2 % çıxımla, termiki üsulla isə 70.1-90.0%, 62.4-88.79% çıxımla bitsiklik doymuş homo və qarışıq diefirlər sintez olunmuşdur. 5-Asetoksibitsiklo[2.2.1]hept-2-ilasetat diefiri 0.05-0.1% miqdarda yuyucu maddələrə əlavə olunaraq sınaqdan keçirilmiş, keyfiyyət göstəriciləri təyin edilmiş, müəyyən olunmuşdur ki,

- göstərilən diefirin əsasında hazırlanmış kompozisiyalar yuyucu maddələrə sitrus ətirli xoş təravət verir.
3. 5-Metoksikarbonilnorbörn-2-enə katalizator  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  iştirakı ilə  $\text{C}_1\text{-C}_5$  doymuş birəsaslı turşuların birləşdirilməsindən 61.5-90.1%, termiki üsulla isə 60.4-88.3% çıxımla bitsiklik doymuş diefirlər sintez olunmuşdur.
  4. 5-Etoksikarbonilnorbörn-2-enə katalizator  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  iştirakı ilə  $\text{C}_1\text{-C}_5$  doymuş birəsaslı turşular birləşdirilərək 60.8-87.8% , termiki üsulla isə 58.6-86.5% çıxımla yeni ekzo-5-etoksikarbonilnorbörn-2-il diefirləri sintez olunmuşdur.
  5. İlk dəfə olaraq 5-alkoksinorbörn-2-enlərə katalizator  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -in iştirakı ilə (met)akril turşularının birləşdirilməsindən 80.0-92.3% çıxımla akril, 87.2-75.6% çıxımla yeni (met)akriatlı monomerləri sintez olunmuşdur. Alkoksinorbörn-2-(met)akrilatların sintezinin texnoloji sadə, ekoloji təmiz termiki üsulu işlənilib hazırlanmışdır.
  6. Katalizator  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  iştirakı ilə akril turşularının 5-asetoksinorbörn-2-enə və 5-asetoksimetilnorbörn-2-enə birləşdirilməsindən 81.4-88.1%, 79.9-82.6% çıxımla yeni reaksiyayaqabil (met)akrilat monomerləri sintez olunmuş, onların quruluşları müasir analiz üsulları ilə təsdiq edilmişdir.
  7. İlk dəfə olaraq katalizator  $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  iştirakı ilə 5-alkoksikarbonilnorbörn-2-enlərə akril turşularının birləşdirilməsindən 70.6-87.2% çıxımla yeni akrilat monomerləri sintez olunmuşdur. Alkoksikarbonilnorbörn-2-akrilatların sintezi termiki yolla da həyata keçirilmiş, sadə üsulla 64.5-72.2% çıxımla yeni monomerlər-akrilat diefirləri sintez edilmişdir. Monomerlərdən 5-etoksikarbonilnorbörn-2-akrilatın oliqomerləşmə reaksiyası radikal inisiatorun iştirakı ilə öyrənilmiş, alınan oliqomerin təbii sahəsi təsdiq olunmuşdur.
  8. Tsiklopentadienin akril turşuları ilə qarşılıqlı təsirindən bir mərhələdə yeni 5-karboksil- və 5-karboksil-5-metilnorbörn-2-(met)akrilatlar (80.0-90.5%) sintez olunmuş, onların reaksiyayaqabil monomerlər olduğu sübut edilmişdir. Tsiklopentadien əsasında yeni bitsiklik diefirlər sintez edilmiş, xassələri ətraflı öyrənilmiş və quruluşları təsdiq olunmuşdur.

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

1. Мамедов М.К., Кадырлы В. С. Синтез уксусно(мет)акриловых диэфиров норборнан-2,5-диола и 2-гидроксинорборн-5-илметанола // Журнал Прикладной Химии 2010, Т.83, Вып. 11, С. 1846-1849
2. Мамедов М.К., Кадырлы В. С., Алнагиева Н.Г. Синтез 5-бутоксцикло[2,2,1]гепт-2-ил(мет)акрилатов // Журнал Органической Химии, 2012, Т.48, вып. 6, стр. 871-873.
3. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Велиева С.А., Керимова Ф.С. Синтез диэфиров присоединением кислот к 5-алкоксикарбонилнорборн-2-ену и их 5-метилзамещенным производным // Журнал Общей Химии, 2012, Т.82, вып.4, стр.573-576
4. Мамедов М.К., Кадырлы В.С. Синтез октилоксикарбонилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил(мет)акрилатов // Журнал Прикладной Химии 2013, Т.86, Вып. 3, С. 441-445.
5. Мамедов М.К., Кадырлы В.С. Махмудова Е.Г., Гаджиев О.Ш. Синтез диэфиров оксикислот метилбициклогептана // Азербайджанский Химический Журнал, 2011, №4 ,стр.132-135
6. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Пиралиев А.Г. Получение 5-ацетоксибицикло[2.2.1]-гепт-2-ена из раствора дициклопентадиена и винилацетата // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2008, №3-4, стр. 249-253
7. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Керимова Ф.С., Исмаилова Дж.Г. Синтез диэфиров присоединением кислот к ацетокси- и ацетоксиметилбициклогептену // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2010, 11, 3(43), С. 245-250
8. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Исмаилова Дж.Г., Аскерова А.С. Получение 5-бутилоксибицикло[2.2.1]гепт-2-ена конденсацией винилбутилового эфира с циклопентадиеном // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2011, №3(47), с.178-182
9. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Исмаилова Дж.Г. Синтез 5-карбалкоксинорборн-2-енов из дициклопентадиена и алкилакрилатов в присутствии нано- $TiO_2$  // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, № 3(51) стр.233-238.
10. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Джафаров Р.П. Оптимизация синтеза 5-ацетоксибицикло[2.2.1]гепт-2-ена в присутствии катализатора нано- $TiO_2$  // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2013 , №2 (54), стр. 147-151.

11. Мамедов М.К., Кадырлы В.С. Получение акриловых диэфиров на основе монозамещенных непредельных бициклических эфиров // Химические проблемы, №3, 2013, стр. 295-300
12. Qədirlı V.S. Yeni monomerlər – 5-alkoksibitsiklo[2.2.1]hept-2-il(met)akrilatların sintezi / Azərbaycanın Gənc kimyacılarının Respublika Elmi Konfransının məqalələri, Sumqayıt, 06 oktyabr, 2011, s. 354-369
13. Məmmədov M.K., Qədirlı V.S. Nano-TiO<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakı ilə norborn-2-en-5-karbon turşusunun efirlərinin sintezi // Journal of Qafqaz, 2013, v. 1, № 2, s. 138-140
14. Məmmədov M.K., Qədirlı V.S., Dadaşova L.A., Usubova S.Ə. Ətirli maddə xassəli bitsiklik quruluşlu diefirlərin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi, Azərbaycan Texniki Universiteti, Elmi əsərlər, 2014, cild 2, №2, s.250-253
15. Məmmədov M.K., Qədirlı V.S. 5-asetoksibitsiklo[2.2.1]hept-2-enin vinilasetatla tsiklopentadienin kondensasiyasından alınması / Akademik M.F. Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri, 2008, c. 173-174
16. Məmmədov M.K., Qədirlı V.S. 5-Alkoksiorborn-2-enlərin sintei / Akad. T.N.Şaxtaxtinskiinin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi Konfransının məruzələrinin tezisləri, Bakı 27-28 oktyabr 2011, s. 123-125
17. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Гаджиев О.Ш. Синтез новых мономеров-бициклических-уксусно(мет)акриловых диэфиров / Российский конгресс по катализу «Роскатализ», 3-7 октября, 2011, Москва, Сборник тезисов, стр. 260
18. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Исмаилова Дж.Г., Алнагиева Н.Г. Синтез 5-карбалкоксинорборн-2-илакрилатов / Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии Баку, 2012, с.127
19. Кадырлы В.С. Синтез диэфиров оксикислот норборнана / Gənc alimlərin II Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı, 25-27 iyul, 2012, s.177-178
20. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Усубова С.А., Исмаилова Дж.Г. Получение 5-карбалкоксинорборн-2-енов в присутствии нано-TiO<sub>2</sub>/ Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, Баку 2012, стр. 357

21. Мамедов М.К., Кадырлы В.С. Синтез ацетокси- и ацетоксиметилбициклопентиловых эфиров насыщенных кислот / Akad.Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransın materialları, Bakı-2012, s.146
22. Məmmədov M.K., Qədirli V.S. Ditsiklopentadienin alkilakrilatlarla nano-TiO<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakilə qarşılıqlı təsirindən norbornen karbon turşusunun efirlərinin sintezi / H.Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransının tezis və məqalələri, Bakı-17-21 aprel, 2013, s.67
23. Məmmədov M.K., Qədirli V.S. 5-metil-5-alkoksikarbonilbitsiklo-[2.2.1]-2-ilakrilatların sintezi / M.Nağıyevin yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları, Bakı-2013, S. 17-18
24. Məmmədov M.K., Qədirli V.S. Bitsiklik metakrilatların sintezi / H.Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” VII Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı-2013, s. 134
25. Мамедов М.К, Кадырлы В.С. Синтез бициклических акрилатов / Akad.S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi-Praktiki Konfransının məruzələrinin tezisləri, I cild, Bakı-2-3 dekabr, 2014, s.85
26. Məmmədov M.K., Qədirli V.S. Norbornan tərkibli diefirlərin sintezi və ətirlilik xassəsinin tədqiqi / Professor A.Ə. Verdizadənin 100 ilik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II Respublika konfransının materialları, Bakı 2014, səh 120-121
27. Məmmədov M.K., Qədirli V.S. Norbornendikarbon turşusunun alkil efirlərinin sintezi / H.Əliyevin 92 illik yubileyinə həsr olunmuş III Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransının tezis və məqalələri, Bakı-17 aprel, 2015, s. 275-276
28. Məmmədov M.K., Qədirli V.S. Hacıyev O.Ş. Patent İ 2015 0071 // 5-karboksil- və 5-karboksil-5-metilbitsiklo-[2.2.1]hept-2-il(met)-akrilat monomer kimi
29. Məmmədov M.K., Qədirli V.S. 5-Etoksikarbonilnorborn-2-il(met)akril monomerlərinin sintezi / Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri III Respublika konfransının materialları, Sumqayıt-5, 6 noyabr 2015, s. 18-20
30. Məmmədov M.K., Qədirli V.S. 5-karboksil- və 5-karboksil-5-metil tərkibli bitsiklik(met)akrilatların sintezi / Akad. T.N.Şaxtaxtinskının

90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi Konfransının məruzələrinin tezisləri, Bakı 22 oktyabr 2015, s. 194

31. Məmmədov M.K., Qədirlı V.S., İsmayılova C.H. Metoksikarbonil-norbornil(met)akrilat monomerlərinin sintezi // Gənc alimlərin əsərləri, № 11, 2015, s. 80-84

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

**Вусала Сеидазим кызы Кадырлы**  
**Синтез и исследование диэфиров норборнандиола и оксикислот**

**РЕЗЮМЕ**

Проведено целенаправленное исследование в области синтеза диэфиров норборнандиола и оксикислот на базе доступного сырья дициклопентадиена. С этой целью разработан эффективный метод получения непредельных бициклических моноэфиров взаимодействием дициклопентадиена с различными диенофильными соединениями: простыми и сложными виниловыми эфирами, аллилацетатом, алкилакрилатами. При этом в качестве катализатора применен нано-TiO<sub>2</sub> (20-22 нм) и установлено, что он в отличие от существующих методов приводит к ускорению полимеризации дициклопентадиена в циклопентадиен и конденсации последнего с диенофильными соединениями, что приводит к значительному увеличению выхода бициклических моноэфиров.

Изучены реакции термического присоединения насыщенных алифатических C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> кислот к полученным непредельным бициклическим моноэфирам. С применением катализатора BF<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, синтезированы с высоким выходом насыщенные диэфиры норборнандиола и оксикислот и выявлено, что некоторые синтезированные диэфиры обладают приятным запахом и могут быть применены в качестве синтетических душистых веществ для приготовления парфюмерных изделий.

Проведены также обширные исследования в области получения реакционноспособных бициклических акриловых мономеров присоединением акриловых кислот к непредельным бициклическим мо-

ноэфирам с применением катализатора  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$ . Осуществлён альтернативный, более эффективный способ получения акрилатов, термическим присоединением акриловых кислот к бициклическим моноэфирам. Впервые показано, что акриловые кислоты без катализатора термически присоединяются к бициклическим моноэфирам с образованием акриловых мономеров с высоким выходом. Плёнкообразующие свойства синтезированных олигомеров исследованы в Институте Полимерных Материалов НАНА и они рекомендованы для использования при приготовлении деталей оптических приборов различного назначения.

**Vusala Seidazim qizi Kadyrly**

## **Synthesis and investigation of diesters of norbornandiol and oxyacids**

### **SUMMARY**

Purposeful research in the field of synthesis of diesters of norbornandiols and oxyacids on the basis of available raw material-dicyclopentadiene has been carried out. For this purpose, the effective method for obtaining unsaturated bicyclic monoesters by reacting dicyclopentadiene with various dienophiles (vinyl ethers and vinyl esters, allylacetate, alkyl acrylates) was developed.

As a catalyst, nano- $\text{TiO}_2$  (20-22 nm) was applied and it was established that it, unlike existing methods, leads to step-up of monomerization of dicyclopentadiene to cyclopentadiene and condensation of the latter with dienophiles, that significantly increases the yield of bicyclic monoethers.

The reactions of thermal addition of saturated  $\text{C}_1\text{-C}_5$  aliphatic acids to the bicyclic unsaturated monoesters were studied. Using  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  as a catalyst. was studied. Saturated diesters of norbornandiols and oxyacids were synthesized in high yield. It was found that some of the synthesized diesters have a pleasant smell and can be used as synthetic fragrances for making perfumes.

Extensive researches in the field of preparation of reactive bicyclic acrylic monomers with addition of acrylic and methacrylic acids to unsaturated bicyclic monoethers using  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$  as a catalyst were conducted.

An alternative, a more efficient method of producing acrylates, with thermal addition of acrylic and methacrylic acids to the bicyclic monoesters was implemented. It was shown that acrylic and methacrylic acids, without a catalyst thermally join to bicyclic monoesters and form acrylic monomers in a high yield.

Film-forming properties of the synthesized oligomers were studied at the Institute of Polymer Materials of ANAS and they are recommended for use in the preparation of parts of optical instruments for various purposes.

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

---

*На правах рукописи*

**ВУСАЛА СЕИДАЗИМ КЫЗЫ КАДЫРЛЫ**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭФИРОВ  
НОРБОРНАНДИОЛА И ОКСИКИСЛОТ**

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 - 2015**