

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

**TSİKLOALKİLXLORFENOLLARIN AMİNOMETİL  
TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏTBİQ SAHƏLƏRİNİN  
TƏDQIQI**

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Samir Təyyar oğlu Şahmuradov**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim olunan dissertasiyanın

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

**Bakı – 2021**

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik  
Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda  
“Alkilfenolların kimyası və texnologiyası” laboratoriyasında yerinə  
yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: **k.e.d., professor**  
**Çingiz Qnyaz oğlu Rəsulov**

Rəsmi opponetlər: **k.e.d., professor**  
**Eldar Hüseynqulu oğlu Məmmədbəyli**  
**k.e.d., professor**  
**Arif Cavanşir oğlu Əfəndi**  
**k.ü.f.d. dosent**  
**Misir Əhməd oğlu Cavadov**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya  
Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Neft-Kimya  
Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16  
Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri: akademik

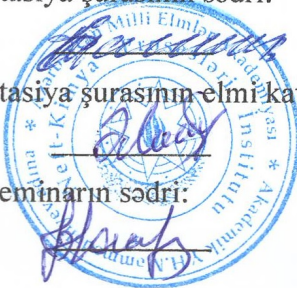
**Vaqif Məcid oğlu Fərzəliyev**

Dissertasiya şurasının elmi katibi: k.e.d., professor

**Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva**

Elmi seminarın sədri: k.e.d., dosent

**Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov**



## GİRİŞ

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Dünyanın qabaqcıl ölkələri hazırda polimer materialların, kauçukların, yağların və yanacaqların istehsal həcmindən daha çox onların keyfiyyət göstəricilərinin yaxşılaşdırılmasına fikir verirlər. Bu səbəbdən, onlara əlavə olunan kimyəvi qatqıların istehsalı geniş vüsət almışdır və bunların içərisində alkilfenol tərkibli birləşmələr xüsusi çəkiyə malikdirlər. Belə ki, hazırda sənayedə istifadə olunan kimyəvi əlavələrin 70-75%-i alkilfenollar əsasında alınır. Son vaxtlar alkilfenolların yeni-yeni, çoxşaxəli istifadə sahələri müəyyən edilməkdədir. Onlar olefinlərin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi proseslərində istifadə olunan katalitik prekursorlara liqand kimi, kənd təsərrüfatının müxtəlif sahələrində pestisid, insektisid, bakterisid və dezinfeksiyaedici dərman preparatları kimi geniş istifadə olunmaqdadırlar<sup>1</sup>. Lakin alkilfenol əsaslı kimyəvi əlavələr sənayenin durmadan artan tələbatını tam ödəmir. Məlum alkilfenol əsaslı kimyəvi əlavələr istifadə olunduqları materiallarda tam həll olmurlar, termiki stabil deyillər, ekoloji və texnoloji baxımdan səmərəli deyillər və s.

Bu baxımdan, təqdim olunan dissertasiya işi aktual problemə – *para*-xlorfenolun KY-23 və orto-fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorlarının iştirakı ilə metilsiklenlərlə alkilləşmə reaksiyaları nəticəsində alınmış mono-tsikloalkil-4-xlorfenolların aminlərlə qarşılıqlı təsirdən polifunksional, kombinə olunmuş kimyəvi birləşmələrin sintezinə, onların keyfiyyət göstəricilərinin təyininə və sənayedə tətbiqinin tövsiyə olunmasına həsr olunmuşdur.

**Tədqiqatın obyektı və predmeti.** Tədqiqatın obyektı *para*-xlorfenolun müxtəlif quruluşlara malik tsiklik karbohidrogenlərlə kationit və seolit tərkibli katalizatorlar iştirakında və müxtəlif kinetik parametrlərin tsikloalkilləşmə reaksiyalarının istiqamətinə təsirinin tədqiqidir; predmeti isə alınmış tsikloalkilxlorfenolların Mannix əsaslarının alınmış elmi əsaslandırılmış sahələrdə yoxlanılmasıdır.

**Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri.** İşin əsas məqsədi *para*-xlorfenolun müxtəlif quruluşlu tsiklenlərlə katalitik tsikloalkilləşmə

<sup>1</sup> Ч.К.Расулов Синтез N-[2-гидрокси-4(5)-метил- и 5-(метилциклогексил)бензил]-морфолинов-антиоксидантов для трансформаторных масел //Журнал прикладной химии, -2010. т.83, № 12, - с. 2013-2016.

reaksiyaları nəticəsində alınmış 2-mono-metiltsikloalkil-4-xlorfenolların və onları izopropilaminlə, morfolinlə, piperidinlə aminometilləşmə reaksiyalarına cəlb etməklə tərkibində xlor, hidroksil, azot fraqmentləri saxlayan aminometiltsikloalkilxlorfenolların sintezinə və polipropilendə termostabilizator kimi, etilenin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunan katalitik prekursorlara liqand kimi, kənd təsərrüfatında – kartofçuluqda Kolorado böcəyinə qarşı, tərəvəz bitkilərində yaşıl qurdlara və mənənələrə qarşı insektisid, xırda və iri buynuzlu heyvanlarda gənələrə qarşı akarisid kimi sınaqdan çıxarılmasından ibarətdir.

Məqsədə nail olmaq üçün aşağıda qarşıya qoyulmuş vəzifələr yerinə yetirilmişdir:

- *para*-xlorfenolun 1-metiltsiklopentenlə, 1(3)-metiltsikloheksenlərlə, izoprenin tsiklodimerləri ilə KY-23 və orto-fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorlarının iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyaları nəticəsində 2-metiltsikloalkil-4-xlorfenollar sintez edilmişdir;

- alınmış 2-metiltsikloalkil-4-xlorfenolların formaldehid, izopropilaminlə, morfolinlə və piperidinlə aminometilləşmə reaksiyaları tədqiq edilmiş və sintez olunmuş kimyəvi birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri və kimyəvi quruluşları təyin edilmişdir;

- sintez edilmiş maddələr polipropilenə termostabilizator, etilenin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunan katalitik prekursorlara liqand, kartofçuluqda kolorado böcəyinə, tərəvəz bitkilərində yaşıl qurdlara və mənənələrə qarşı insektisid, ev quşlarında, iri və xırda buynuzlu heyvanlarda bağırsağ çöpləri mikroblarına qarşı bakterisid və dezinfeksiyaedici kimi sınaqdan keçirilmişdir.

**Tədqiqat metodları.** *Para*-xlorfenolun tsikloolefinlərlə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyaları, alınmış 2-tsikloalkil-4-xlorfenolların aminometilləşmə reaksiyaları nəticəsində Mannix əsaslarının alınması laboratoriya şəraitində fasiləli qurğularda həyata keçirilmişdir.

**Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar.** *Para*-xlorfenolun yeni katalitik sistemdə metiltsikloalkenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyaları; sintez olunmuş metiltsikloalkilxlorfenolların izopropilaminlə, morfolinlə və piperidinlə aminometilləşmə reaksiyaları nəticəsində

Mannix əsaslarının alınması; tsikloalkilxlorfenolların polipropilendə termostabilizator kimi, onların aminometil törəmələrinin etilenin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunan katalitik prekursorlara liqand kimi, kənd təsərrüfatında ziyanvericilərə və xəstəliklərə qarşı insektisid, dezinfeksiyaedici və akarisid kimi sınaqları.

**Tədqiqatın elmi yeniliyi.** İlk dəfə olaraq *para*-xlorfenolun KY-23 və orto-fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorları iştirakında 1-metiltsiklopentənlə, 1- və 3- metiltsikloheksənlərlə, izoprenin tsiklodimerləri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyaları sistemli şəkildə öyrənilmişdir.

Tsikloalkilləşmə reaksiyaları üçün götürülmüş tsiklenlərin quruluşlarının və rejim parametrlərinin məqsədli məhsulların çıxımına, seçiciliyinə və reaksiyanın istiqamətinə təsiri öyrənilmişdir.

Mannix əsaslarının alınması sahəsində aparılan elmi tədqiqatların dairəsinin genişləndirilməsi və onların yeni istifadə sahələrinin müəyyən edilməsi məqsədilə ilk dəfə olaraq, 2-tsikloalkil-4-xlorfenolların formaldehid, aminlərlə (izopropilamin, morfolin, piperidin) qarşılıqlı təsir reaksiyaları tədqiq edilərək 22 yeni maddə 2-aminometil-4-xlor-6-metiltsikloalkilfenollar sintez olunmuş, onların fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş və istifadə sahələri müəyyən edilmişdir. Elmi tədqiqatlar üzrə 2 Azərbaycan və 1 Avrasiya patenti alınmışdır.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Tərkibində hidrosil, xlor, azot fraqmentləri olan sintez olunmuş kimyəvi birləşmələrin kompleks təhlili və aparılan tədqiqatların elmi əsaslandırılması nəticəsində onların səmərəli xassələrə malik olması haqqında əvvəlcədən nəzəri fikir formalaşdırılmışdır. 2-Metiltsikloalkil-4-xlorfenollar polipropilendə termostabilizator kimi, 2-morfolino- və 2-piperidinometil-4-xlor-6-tsikloalkilfenollar etilenin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunan katalitik prekursorlara liqand kimi sınaqdan çıxarılmışdır. Bundan başqa, izopropilaminometilfenolun kənd təsərrüfatında – kartofçuluqda Kolorado böcəyinə, tərəvəz bitkilərində yaşıl qurdlara və mənənələrə qarşı insektisid kimi, xırda və iri buynuzlu heyvanlarda bağırsağ çöpləri mikroblarına qarşı bakterisid və dezinfeksiyaedici kimi sınaqları aparılmışdır.

**Müəllifin şəxsi iştirakı.** Dissertasiyada əksini tapmış bütün nəticələr müəllifin özü tərəfindən alınmışdır. Məsələlərin qoyuluşu, təcrübələrin və sınaqların aparılması, nəticələrin sistemləşdirilməsi, interpretasiyası və ümumiləşdirilməsi müəllifin bilavasitə iştirakı ilə yerinə yetirilmişdir.

**Nəticələrin dürüstlüyü.** *p*-Xlorfenolun tsikloolefinlərlə qarşılıqlı təsirindən alınmış tsikloalkilxlorfenollar və onların aminometilləşmə məhsulları müasir üsullarla – İQ, <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C spektrləri, element analizi, elektrik keçiricilikləri, rentgen difraktoqramları müasir cihazlarda tədqiq olunmuşlar.

**Dərc olunma.** Dissertasiya işi üzrə 28 elmi əsər, o cümlədən, 11 məqalə, 2 Azərbaycan və 1 Avrasiya patenti, 14 Beynəlxalq və respublika səviyyəli konfranslarda məruzələrin tezisləri çap olunmuşdur.

**Aprobasiya.** Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı konfranslarda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur: “ Seolitlər və kiçik məsaməli materiallar: nailiyyətlər və perspektivlər” mövzusunda VII Ümumrusiya seolit konfransında (Zveniqorod, 2015), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92 və 94-cü ildönümlərinə həsr olunmuş “Müasir biologiyanın və kimyanın aktual problemləri” mövzusunda Beynəlxalq elmi-praktik konfranslarında (Gəncə, GDU 2015,2017) Gənc tədqiqatçıların III Beynəlxalq elmi-praktiki konfransında (Bakı, 2015), Akad. Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqları, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda resp. elmi konfransında (Bakı, 2015), Akad. T.Şahtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş resp. elmi konfransında (Bakı, 2015), “Kimyanın aktual problemləri” mövzusunda IX resp. elmi konfransında (Bakı, BDU,2015), “XXI əsrdə ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda IV resp. elmi konfransında (Bakı, BDU,2015), “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri” mövzusunda III resp. elmi konfransında (Sumqayıt, SDU,2015), Gənc tədqiqatçıların IV Beynəlxalq elmi konfransında (Bakı,2016), Neft-kimyası üzrə IX Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransında (Bakı,2016), AMEA Polimer Materialları institutunun yaradılmasının

50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar” mövzusunda resp. elmi konfransında (Sumqayıt, 2016), “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar” mövzusunda Beynəlxalq elmi konfransda (Sumqayıt, SDU,2017), Prof. S.Ə.Sultanovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Yanacaqlar, yanacaq komponentləri, xüsusi təyinatlı mayelər, yağlar və aşqarlar” mövzusunda resp. elmi-texniki konfransda (Bakı,2017), Akad. B.Q.Zeynalovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft-kimya sintezi və mürəkkəb kondensləşmiş sistemlərdə kataliz” mövzusunda Beynəlxalq elmi-texniki konfransda (Bakı,2017), Akad. M.Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” Beynəlxalq konfransda (Bakı, 2018). “Neft-kimya və neftqaz istehsalının texnologiyası və texnikası” mövzusunda Beynəlxalq elmi konfransda (Omsk, 2018).

### **Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.**

Dissertasiya işi AMEA-nın Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun elmi-tədqiqat iş planı (Dövlət qeydiyyatı №0114Az2005) üzrə “Alkilfenolların sintezi və texnologiyası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

**İşin həcmi və quruluşu.** Dissertasiya işi 179 səhifə həcmində olub girişdən, 5 fəsildən, nəticələrdən, 192 ədəbiyyat mənbəyindən və əlavələrdən ibarətdir. Dissertasiyada 24 cədvəl və 37 şəkil var.

**Girişdə** işin aktuallığı, məqsədi, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti göstərilmiş və əsaslandırılmışdır.

**Birinci fəsildə** ədəbiyyat icmalı verilmiş və dissertasiyanın mövzusunə uyğun olaraq, fenolun, xlorfenolların olefinlərlə və tsikloolefinlərlə alkiləşmə reaksiyaları nəticəsində alkil-tsikloalkilfenolların alınması üsulları və eyni zamanda alkilfenolların Mannix əsaslarının alınması haqqında ədəbiyyat mənbələri təhlil olunmuşdur. Burada, eyni zamanda bu sahədə mövcud elmi-tədqiqat işlərinin tənqidi analizi verilmiş və aparılan elmi-tədqiqatların elmi istiqamətləri əsaslandırılmışdır.

**İkinci fəsildə** təcrübi hissə verilir. Burada ilkin xammallar, onların fiziki-kimyəvi xassələri, təcrübələrin gedişi, istifadə olunan qurğuların təsviri, tsikloalkilləşmə və aminometilləşmə reaksiyaları nəticəsində alınan məhsulların analiz üsulları verilmişdir.

**Üçüncü fəsil** *para*-Xlorfenolun KY-23 katalizatoru iştirakında 1-metiltsiklopentenlə, 1- və 3-metiltsikloheksenlərlə, izoprenin tsiklodimerləri ilə alkilləşmə reaksiyalarının tədqiqinə həsr olunmuşdur.

**Dördüncü fəsildə** *para*-Xlorfenolun orto-fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatoru iştirakında 1(3)-metiltsikloalkenlərlə, izoprenin tsiklodimerləri ilə alkilləşmə reaksiyalarının tədqiqindən, müxtəlif parametrlərin alınmış məhsulların çıxımına və seçiciliyinə təsirinin araşdırılmasından bəhs edilir.

**Beşinci fəsil** 2-metiltsikloalkil-4-xlorfenolların izopropilaminlə, morfolinlə və piperidinlə aminometilləşmə reaksiyalarının tədqiqinə, Mannix əsaslarının alınmasına və onların fiziki-kimyəvi xassələrinin təyininə həsr olunmuşdur.

Bu fəsildə eyni zamanda sintez olunmuş 2-morfolinometil və 2-piperidinometil-4-xlor-6-metiltsikloalkilfenolların polipropilendə termostabilizator kimi, etilenin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunan katalitik prekursorlara liqand kimi istifadəsindən, izopropilaminometilfenolun kənd təsərrüfatında – kartofçuluqda Kolorado böcəyinə, tərəvəz bitkilərində yaşıl qurdalara və mənənlərə qarşı insektisid kimi, xırda və iribuynuzlu heyvanlarda gənələrə qarşı dezinfeksiyaedici və bakterisid kimi sınaqlarından bəhs edilir.

Dissertasiya yerinə yetirilmiş elmi işin xülasəsi olaraq nəticələr, istinad olunmuş ədəbiyyat mənbələrinin siyahısı və əlavələr ilə yekunlaşır.

## **İŞİN ƏSAS MƏZMUNU**

### **İlkin xammallar, katalizatorlar, təcrübələrin aparılma qaydaları və reaksiya məhsullarının analiz üsulları**

Tədqiqatların aparılması üçün xammal kimi *para*-xlorfenol, 1-metiltsiklopenten, 1- və 3- metiltsikloheksenlər, 1-metil-3-izopropeniltsikloheksen-1-il(dipren), 1-metil-4-izopropeniltsikloheksen-1-il(dipenten), izoprenin tsiklodimerlərinin qarışığı (160-180°C fraksiyası), formalin, fenol, izopropilamin, morfolin, piperidin, həlledici kimi – benzol, heksan, toluol, izooktan götürülmüşdür.

Alkillaşma reaksiyaları üçün katalizator kimi KY-23 (ГОСТ 20298-74), fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorlarından istifadə edilmişdir.



Fosfortərkibli Seolit-Y katalizatoru aşağıdakı qayda ilə hazırlanır: alümogel krekinq katalizatoru (Seolit-Y,  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=4.8$ , ion dəyişikliyi dərəcəsi 97%) mükəmməl qarışdırılır. Alınmış kütlə diametri 1.6 mm olan ələkdən keçirilir, dənəvərləşdirilir və közərdilir. Sonra katalizatora 10%-li orto-fosfat turşusu ( $\text{P}_2\text{O}_5$ -ə görə) hopdurulub buxarlandırılır, sobada  $100^\circ\text{C}$ -də qurudulur və temperatur 200-dən  $600^\circ\text{C}$ -dək fasiləsiz qaldırılaraq közərdilir. Sonra katalizator soyudulur və istifadə olunur.

*Para*-xlorfenolun (*P*-XF) tsikloolefinlərlə laboratoriya şəraitində alkilləşmə reaksiyaları üçboğazlı kolbada aparılmışdır, reaksiya başa çatdıqdan sonra katalizator süzülüb ayrılır və rektifikasiya olunur. Əvvəl metiltsikloolefinlər, sonra isə vakuumda *para*-xlorfenol və reaksiya məhsulları qovulur.

Sintez olunmuş 2-tsikloalkil-4-xlorfenolların formaldehid və aminlərlə Mannix əsaslı reaksiyaları üçboğazlı kolbada həyata keçirilmişdir.

Reaksiya və rektifikasiya məhsullarının xromatoqrafik analizi LXM-72 xromatoqrafında həyata keçirilmişdir.

Molekul çəkisi MX-1303 kütlə-spektrometrində  $200^\circ\text{C}$  temperaturda müəyyən edilmişdir.

Sintez olunmuş məhsulların sıxlığı piknometrik üsulla, şüasındırma əmsalları refraktometrik üsulla «IRF-22» (Rusiya) cihazında təyin edilmişdir.

Alınmış tsikloalkilxlorfenolların və onların Mannix əsaslarının İQ-spektrləri «Perkin-Elmer» firmasının istehsal etdiyi «Spektrum BX» və «BRUKER» firmasının istehsalı olan «ALPHA İQ Furye» (AFR) spektrometrlərində çəkilmişdir.

Alınmış birləşmələrin NMR-spektri «BRUKER» firmasının istehsalı olan 300 mHz tezlikli NMR spektrometrində (AFR) çəkilmişdir.

Alınmış maddələrin element tərkibi “Leco Europe B.V.” (VOUERSWEG 118-6161 AG GELEEN-NEDERLAND; Postbus 1174-6160 BO GELLEN) cihazında təyin olunmuşdur.

Sintez olunmuş məhsulların elektrik keçiricilikləri Macarıstanın istehsalı olan CONDUCTİVİTY TVPE:ok-102/1 konduktometri vasitəsi ilə təyin edilir.

Differensial skanedici kalorimetrdən (DSK) stabilizator əlavə

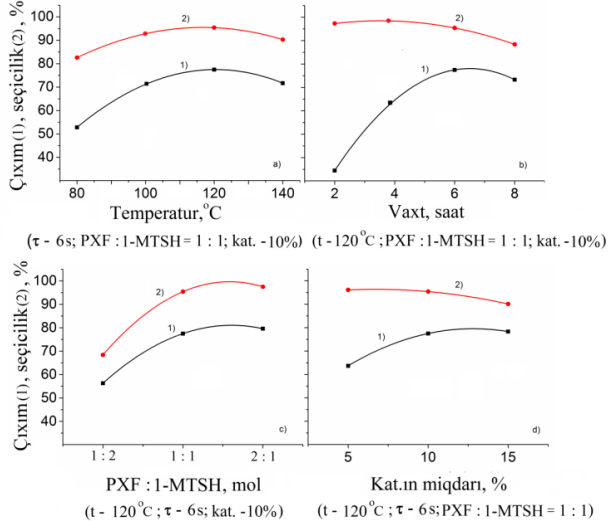
olunmuş polimerləri tədqiq etmək üçün istifadə edilmişdir. Bu üsul ilə şüələnmə, ərimə (1000°C-dək), kristallaşma temperaturları, oksidləşmənin başlanğıc temperaturu, istilik tutumu və s. kəmiyyətlərin ölçülməsi mümkün olmuşdur.

PANanalytical EMPYREAN Rentgen Faza Analizatorunda sintez olunmuş nümunələrin rentgen difraktoqramları çəkilmişdir. Cihazda nümunələr  $\lambda\text{CuK}\alpha$  şüalanmasından istifadə etməklə analiz olunmuşdur.

### ***para*-Xlorfenolun KY-23 katalizatoru iştirakında metiltsiklenlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları**

*para*-Xlorfenolun 1-metiltsiklopentenlə, 1(3)-metiltsikloheksenlərlə, dipren və dipentenlə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyaları 80-140°C temperatur həddində, 2-8 saat müddətində, *p*-XF-un tsiklenə 1:0.5÷2 mol nisbətlərində, katalizatorun miqdarı 5-15% (götürülən *p*-XF -a görə) qiymətlərində tədqiq olunmuşdur.

Nümunə üçün aşağıda *para*-xlorfenolun KY-23 katalizatoru iştirakında 1-metiltsikloheksenlə katalitik alkilləşmə reaksiyalarının nəticələri verilir.



**Şəkil 1. 2(1-Metiltsikloheksil)-4-xlorfenolun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b), ilkin komponentlərin mol nisbətlərindən (c), katalizatorun miqdarından (d) asılılıq əyriləri**

Şəkil 1-dən görünür ki, tsikloalkilləşmə reaksiyasının 120°C temperaturunda məqsədli məhsulların səmərəli çıxımına (77.5%) və seçiciliyinə (95.4%) nail olmaq olar.

İlkin komponentlərin katalizator ilə görüşmə müddəti 2 və 4 saat götürüldükdə, məqsədli məhsulların çıxımları müvafiq olaraq 34.5 və 60.1%, seçicilikləri 97.3-96.0% olur. Reaksiya müddətinin 6 saat qiymətində məqsədli məhsulun çıxımı və seçiciliyi 77.5 və 95.4% olur ki, bu da məqbul sayıla bilər. Reaksiya müddətinin 8 saata kimi artırılması məqsədli məhsulun çıxımına və seçiciliyinə müsbət təsir etmir, çıxım və seçicilik müvafiq olaraq 73.3 və 88.4% olur.

Təcrübi tədqiqatların nəticəsi göstərir ki, məqsədli məhsulun səmərəli çıxımını və seçiciliyini əldə etmək üçün ilkin komponentlərin 1:1 mol nisbətində götürülməsi məqsədəuyğundur.

Reaksiya üçün katalizatorun miqdarını 5% götürdükdə məqsədli məhsulun çıxımı 63.7% olur; katalizatorun miqdarını iki dəfə artırıqda, yəni 10% götürdükdə məqsədli məhsulun çıxımını (77.5%) və seçiciliyini (95.4%) qənaətbəxş hesab etmək olar.

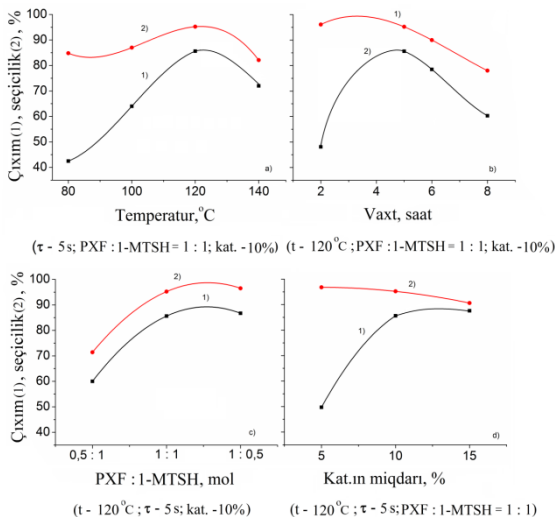
Beləliklə, *p*-XF-un KY-23 katalizatoru iştirakı ilə 1-metiltsikloheksenlə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyası üçün optimal şərait tapılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, tsikloalkilləşmə reaksiyasının 120°C temperatur, 6 saat müddətində, ilkin komponentlərin 1:1 mol nisbətində, katalizatorun miqdarının 10% qiymətində məqsədli məhsulun – 2(1-metiltsikloheksil)-4-xlorfenolun çıxımı götürülən *p*-XF-a görə 77.5%, seçiciliyi məqsədli məhsula görə 95.4% təşkil edir.

Eyni ilə KY-23 katalizatoru iştirakında *p*-XF-un digər tsikloolefinlərlə alkilləşmə reaksiyaları da tədqiq olunmuşdur.

### ***para*-Xlorfenolun orto-fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatoru iştirakında metiltsiklenlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları**

*para*-Xlorfenolun 1-metiltsiklopentənlə, 1(3)-metiltsikloheksenlərlə, dipren, dipenten və izoprenin tsiklodimerinin 160-180°C fraksiyası ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları orto-fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatoru iştirakında da tədqiq olunmuşdur. Nümunə üçün *para*-xlorfenolun 1-metiltsikloheksenlə tsikloalkilləşmə reaksiyasının tədqiqinə nəzər yetirək.

*p*-XF-un 1-MTSH-lə tsikloalkilləşmə reaksiyasının temperaturu 80-140°C, müddəti 2-8 saat, *p*-XF-un 1-MTSH-ə mol nisbəti 0.5÷2:1, katalizatorun miqdarı 5-15% (götürülən *p*-XF-a görə) hədlərində araşdırılmışdır. Tsikloalkilləşmə reaksiyalarının nəticələri 2 sayılı şəkildə verilir.



**Şəkil 2. 2(1-Metiltsikloheksil)-4-xlorfenolun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b), ilkin komponentlərin mol nisbətlərindən (c) və katalizatorun miqdarından (d) asılılıq əyriyələri**

Reaksiyanın temperaturunu 80-dən 110°C-dək artırırdıqda, məqsədli məhsulun çıxımı 42.5-dən 85.6%-dək, seçicilik isə 84.8-dən 95.2%-dək artır. Temperaturun sonrakı artımında məqsədli məhsulun çıxımının və seçiciliyinin aşağı düşməsi müşahidə olunur.

Şəkildən görünür ki, məqsədli məhsulun çıxımı və seçiciliyi komponentlərin katalizator ilə 5 saat kontakt müddətində səmərəli sayıla bilər. Belə ki, bu müddətdə çıxım 85.6, seçicilik isə 95.2% olur. Reaksiya müddətinin artırılması səmərəli nəticə vermir.

*p*-XF-un 1-MTSH-ə 1:1 mol nisbəti yüksək çıxım və seçiciliyə nail olmağa imkan verir. Reaksiya qarışığında 1-MTSH-nin qatılığını artırırdıqda çıxım və seçicilik xeyli aşağı olur: müvafiq olaraq 60.1 və 71.4%. Çıxım və seçiciliyin aşağı olması reaksiya məhsullarında 2.6-di-əvəzlənmiş *p*-XF-un miqdarının artdığını

göstərir.

*p*-XF-un 1-MTSH-lə tsikloalkilləşmə reaksiyasının tədqiqində katalizatorun miqdarının da önəmli rolu var. Katalizatorun miqdarının 5% götürülməsi tsikloalkilləşmə reaksiyası üçün kifayət deyil. Bu zaman çıxım 49.7%, seçicilik isə 96.8% təşkil edir. Reaksiya üçün götürülən katalizatorun miqdarını 7-15%-ə qədər artırmaqla məqsədli məhsulun çıxımını 85.6-87.6%-ə qədər artmış olur, seçiciliyi 95.2-90.6% təşkil edir. Lakin katalizatorun miqdarının çox götürülməsi iqtisadi baxımdan əlverişli deyil. Ona görə reaksiya üçün katalizatorun miqdarı 7 % qəbul edilmişdir.

Beləliklə, *p*-XF-un orto-fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorunun iştirakında 1-MTSH ilə tsikloalkilləşmə reaksiyası üçün səmərəli şərait tapılmışdır: reaksiyanın temperaturu 110°C, müddəti 5 saat, *p*-XF-un 1-MTSH -ə mol nisbəti 1:1, katalizatorun götürülən *p*-XF-a görə miqdarı 7%. Bu şəraitdə məqsədli məhsulun – 2(1-metiltsikloheksil)-4-xlorfenolun çıxımı götürülən *p*-XF-a görə 85.6%, seçiliyi məqsədli məhsula görə 95.2% təşkil edir.

Aldığımız nəticələr göstərir ki, *p*-XF-un yeni istifadə olunan KY-23 və fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorları iştirakında tsikloalkilləşmə məhsulları məlum katalizatorlardan fərqli olaraq daha yüksək çıxım və seçiciliklə alınır. Cədvəl 1-də *p*-XF-un 1-MTSH-lə müxtəlif katalizatorların iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyalarının nəticələri verilir.

### Cədvəl 1

#### ***para*-Xlorfenolun 1-metiltsikloheksenlə məlum və təqdim olunan katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyalarının nəticələri**

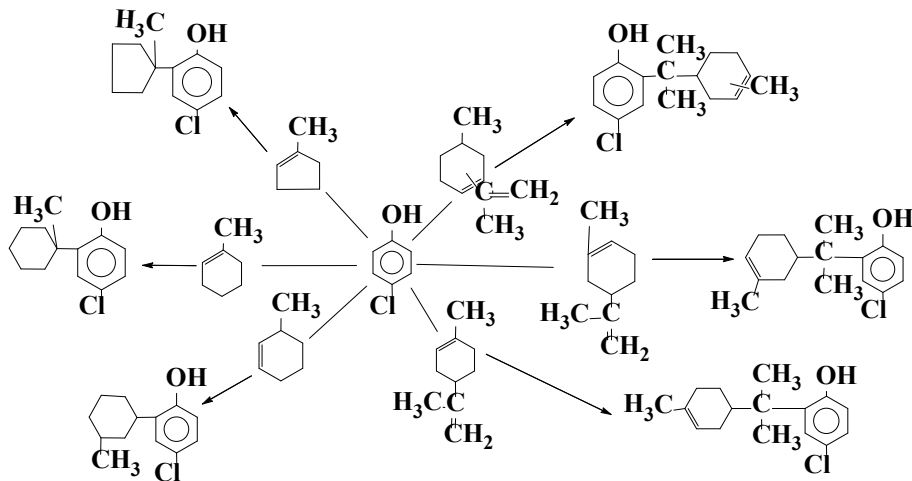
Katalizatorlar	NaHSO <sub>4</sub> (məlum)	KY-2 (məlum)	KY-23	Seolit-Y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
1	2	3	4	5
Temperatur, °C	120	120	120	110
Vaxt, saat	4.5	6	6	5
<i>p</i> -XF : 1-MTSH, mol	2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Katalizatorun miqdarı, %	10	10	10	7
Tsikloalkilləşmə məhsullarının tərkibi, % kütlə				

**Cədvəl 1-in davamı**

1	2	3	4	5
Metiltsikloheksilxlorfenil efiri	1.8	2.3	1.4	–
2-Monotsikloheksil <i>p</i> -XF	93.1	90.5	92.6	96.7
2,6-di-tsikloheksil <i>p</i> -XF	3.4	5.2	4.8	2.8
Qalıq	1.7	2.0	1.2	0.5
Çıxım, %	69.8	72.3	77.5	85.6
Seçicilik, %	91.2	89.7	94.4	95.2

Cədvəl 1-dən görünür ki, təqdim edilmiş katalizatorlar; xüsusi ilə orto-fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y tsikloalkilləşmə reaksiyalarını daha yumşaq şəraitdə aparmağa imkan verir: bu zaman son məhsulda tsikloalkilxlorfenil efiri alınmır, çıxım və seçicilik yüksək olur(85.6-95.2%).

Eyni ilə *p*-XF-un digər tsikloolefinlərlə alkilləşmə reaksiyaları da tədqiq olunmuşdur.



**Şəkil 3. *para*-Xlorfenolun metiltsiklenlərlə katalitik alkilləşmə reaksiyalarının sxemi**

*para*-Xlorfenolun 1-metiltsiklopentenlə, dipren, dipenten və izoprenin tsiklodimer qarışığı (160-180°C fraksiyası) ilə alkilləşmə

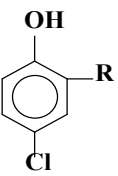
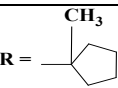
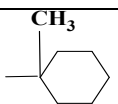
reaksiyalarının məhsulları olan 2-tsikloalkil-4-xlorfenolların çıxımına və seçiciliyinə temperaturun, vaxtın, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin və katalizatorun miqdarının təsiri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya temperaturunun 110-140°C, vaxtın 4-6 saat, *p*-XF-un tsikloolefinlərə 1:1 mol nisbətində, katalizatorun 10-15% (götürülən *p*-XF-a görə) qiymətlərində məqsədli məhsulların – 2-metiltsikloalkil-4-xlorfenolların çıxımı 61.2-77.5%, (götürülən *p*-XF -a görə), seçiciliyi məqsədli məhsula görə 87.3-95.4% olur.

Beləliklə, *para*-xlorfenolun orto-fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatoru iştirakında 1-metiltsiklopentenlə, 1- və 3- metiltsikloheksenlərlə, izoprenin tsiklodimerləri ilə alkülləşmə reaksiyaları nəticəsində reaksiya temperaturunun 110-130°C, vaxtın 4-6 saat, *p*-XF-un tsiklenlərə 1:1 mol, katalizatorun 7-10% qiymətlərində məqsədli məhsulların çıxımının 65.8-85.6% (götürülən *p*-XF-a görə), seçiciliyin isə məqsədli məhsula görə 89.4-95.2% olduğu müəyyən edilmişdir.

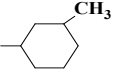
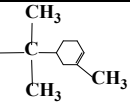
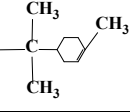
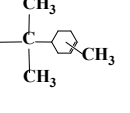
Sintez olunmuş 2-metiltsikloalkil-4-xlorfenolların fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmiş və nəticələr 2 sayılı cədvəldə verilir.

**Cədvəl 2**

**2-Metiltsikloalkil-4-xlorfenolların fiziki-kimyəvi xassələri**

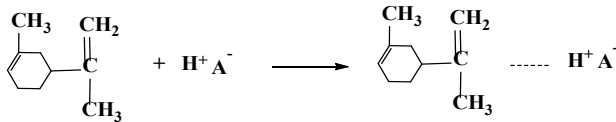
	Qayn. temp. 10mm c.st.	$n_D^{20}$	$\rho_4^{40}$	Mol. kütlə	Element tərkibi, %			
					Hesablanıb		Tapılıb	
					C	H	C	H
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	198-202	1.5025	1.0095	210	68.6	7.1	68.3	6.9
	207-211	1.5176	1.0308	224	69.6	7.6	69.4	7.3

**Cədvəl 2-nin davamı**

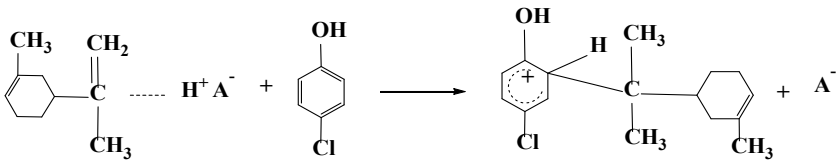
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	204-208	1.5108	1.0137	224	69.6	7.6	69.1	7.2
	217-220	1.5153	1.0228	265	72.6	7.9	72.0	7.4
	221-225	1.5208	1.0279	265	72.6	7.9	72.3	7.7
	219-223	1.5173	1.0254	265	72.6	7.9	72.2	7.5

*para*-Xlorfenolun izoprenin tsiklodimerləri ilə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyalarının ehtimal olunan mexanizminə *p*-XF-un DP ilə alkilləşməsi nümunəsində baxaq.

İlk növbədə katalizator ilə DP-nin qarşılıqlı təsirindən “katalizator-tsiklen” polyarlaşma kompleksi yaranır:



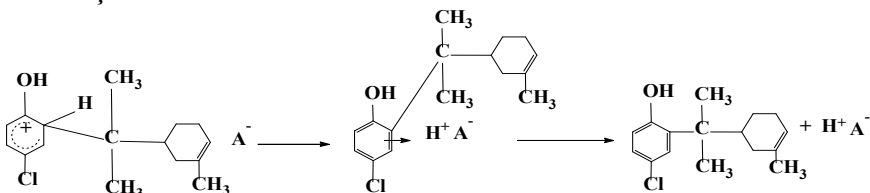
Polyarlaşma kompleksi karbokationa çevrilir ki, o da *p*-XF-un benzol həlqəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq  $\pi$  - kompleksi əmələ gətirir:



$\pi$ -kompleksinin  $\delta$ -kompleksinə yenidən çevrilməsi zamanı izopropiltsikloheksenil əvəzləyici ilə aromatik həlqənin karbon atomu arasında kovalent rabitə əmələ gəlir; bu zaman hidrosil qrupunun elektron təsiri ilə para vəziyyət Cl atomu ilə



tutulduğundan, orto vəziyyətdəki karbon atomu ilə  $\delta$ -kompleksinin əmələ gəlməsi üçün əlverişli şərait yaranır.  $\delta$ -kompleksi stabil deyil və asanlıqla  $\pi$ -kompleksinə çevrilir. Sonuncu isə protonunu verməklə 2-(izopropil-3-metiltsikloheksen-3-il)-4-xlorfenol əmələ gətirərək stabilləşir:



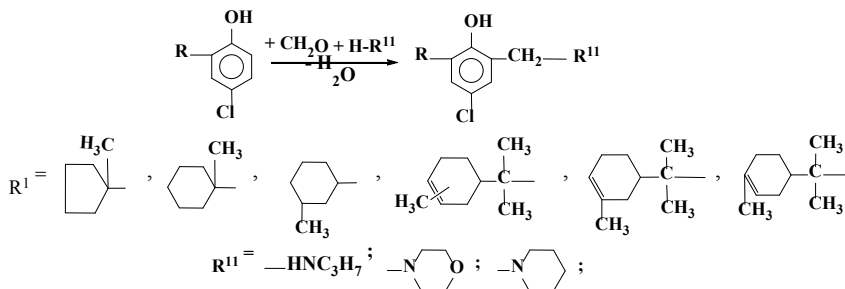
Burada bir məqamı qeyd etmək lazımdır. Diprendə iki müxtəlif təbiətli ikiqat rabitə var: biri yan zəncirdə, digəri isə tsikldə. Tsikloheksenin ikiqat rabitəsi yan zəncirdə izopropenil fraqmentində olan ikiqat rabitəyə nisbətən daha stabildir. Bu səbəbdən, katalizator ilk növbədə diprenin izopropenil fraqmenti ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq karbokation əmələ gətirir. Diprenin tsikloheksenil fraqmenti ilə reaksiyasının getməsi üçün daha sərt şərait tələb olunur.

## 2-Metiltsikloalkil-4-xlorfenolların izopropilamin, morfolin və piperidinlə aminometilləşmə reaksiyaları

Tədqiqatların aparılması üçün fenoldan, *para*-xlorfenoldan, 2-tsikloalkil-4-xlorfenollardan, izopropilamindən, morfolindən, piperidindən (təkrar qovulduqdan sonra) və 30%-li formalindən istifadə edilmişdir.

Aminometilfenollar fenolun və ya *para*-xlorfenolun formaldehid və aminin 1:1:1 mol nisbətlərində qarşılıqlı təsirindən alınmışdır. Üç-boğazlı kolbaya hesablanmış miqdarda fenol (və ya *para*-xlorfenol), amin və benzol tökülüb qarışdırılır. Reaksiya qarışığının üzərinə 25-30°C temperaturda damla-damla 30%-li formaldehid əlavə olunur və qarışıq daha 1 saat qarışdırılır. Sonra reaksiya qarışığının temperaturunu 75-80°C-yə qaldırılır, proses daha 2 saat davam etdirilir. Reaksiya məhsulları reaksiyaya girməyən formaldehid və amindən təmizlənmək üçün su ilə yuyulur, sonra xlorid turşusu və NH<sub>4</sub>OH ilə işlənir. Rektifikasiya yolu ilə amin sudan və benzoldan azad olur, sonra qalıq məhsul aşağı təzyiqdə rektifikasiya olunur və alınmış məhsulların quruluşları, tərkibləri, fiziki-kimyəvi xassələri

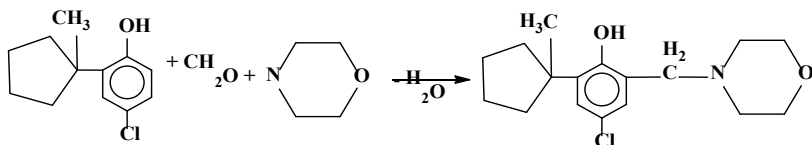
təyin olunur.



Nümunə üçün aşağıda 2-metiltsikloalkil-4-xlorfenolların formaldehid və morfolinlə aminometilləşmə reaksiyaları nəzərdən keçirilmişdir: kolbaya hesablanmış miqdarda 2-metiltsikloalkil-4-xlorfenol, morfolin və benzol tökülüb 30-40°C-dək qızdırmaqla qarışdırılır. Bu temperaturda qarışığın üzərinə 30%-li formaldehid məhlulu əlavə olunur. Sonra reaksiyanın temperaturu 80°C-ə qaldırılır və 2 saat qarışdırılır.

Reaksiya məhsulları yuxarıda göstərilən metod ilə digər ilkin və yan məhsullardan yuyulub təmizlənir və aşağı təzyiqdə rektifikasiya olunur.

*2-Morfolinometil-4-xlor-6(1-metiltsiklopentil)-fenolun sintezi*  
Aminometilləşmə reaksiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir.



Üçboğazlı kolbaya 21.0q 2(1-metiltsiklopentil)-4-xlorfenol, 50 ml benzol və 7.6q morfolin tökülür və qızdırılır. 30°C temperaturda damcı qıfından qarışığın üzərinə 10.0q 30%-li formaldehid məhlulu damızdırılır. Məhlul damızdırılıb qurtardıqdan sonra reaksiya qarışığı 70°C-də 2 saat qarışdırılır. Təcrübə yuxarıda göstərilən üsul ilə davam etdirilir. Məqsədli məhsul aşağı təzyiqdə rektifikasiya olunur; bu zaman 27.9q 2-morfolinometil-4-xlor-6(1-metiltsiklopentil)-fenol alınır ki, bu nəzəri çıxımın 75.7%-ni təşkil edir.

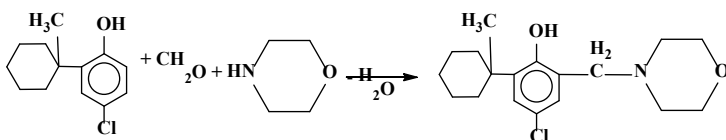
2-Morfolinometil-4-xlor-6(1-metiltsiklopentil)-fenolun İQ spektrində aşağıdakı udulma zolaqları müşahidə olunur: naften həlqəsi

585,887,1070,1110 və 1350 $\text{sm}^{-1}$ , benzol həlqələrinin C=C rabitələri 1500  $\text{sm}^{-1}$  udulma zolaqlarında müşahidə olunur;  $\text{CH}_2$  və  $\text{CH}_3$  qruplarındakı C-H rabitəsinin deformasiya və valent sürüşmələri 3000-2800 $\text{sm}^{-1}$ , hidrosil qrupuna 3510-3120  $\text{sm}^{-1}$ , benzol həlqəsinin orto-əvəzölunmalara 756  $\text{sm}^{-1}$ , C-Cl rabitəsinə 640  $\text{sm}^{-1}$ , -NH- qrupuna isə 1256  $\text{sm}^{-1}$  zolaqlarında rast gəlinir.

Sintez olunmuş 2-morfolinometil-4-xlor-6(1-metiltsiklopentil)-fenolun  $^1\text{H}$  NMR spektrində aşağıdakı funksional qrupların protonları:  $\text{CH}_3$ - sinqlet 0.97 m.h.; tsikldəki  $-\text{CH}_2$ -yayılmış siqnal - 1.7-1.8 m.h.; OH-qrupunun protonu-6.5 m.h sahəsində sinqlet şəklində;  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$  protonları multiplet şəklində - 6.7-7.3 m.h. sahəsində müşahidə olunmuşdur.

### *2-Morfolinometil-4-xlor-6(1-metiltsikloheksil)-fenolun sintezi*

Sintez aşağıda göstərilən reaksiya üzrə həyata keçirilmişdir:



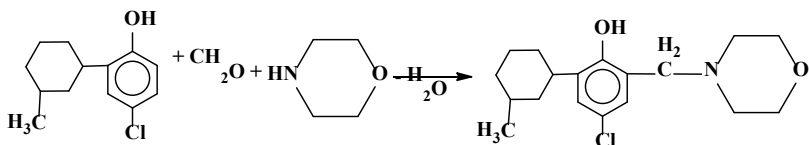
22.5q 2(1-metiltsikloheksil)-4-xlorfenolun üzərinə 7.6q morfolin, 50 ml benzol əlavə edib qızdırırıq və sonra 30 °C-də damla-damla 10.0q 30%-li formaldehid məhlulu damızdırılır. Təcrübə yuxarıda göstərilən metod ilə davam etdirilir. Məqsədli məhsul aşağı təzyiqdə rektifikasiya olunaraq ayrılır, kimyəvi strukturu və fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunur.

Nəticədə 30.0q 2-morfolinometil-4-xlor-6(1-metiltsikloheksil)-fenol alınır ki, bu da məqsədli məhsulun çıxımının 78.4% olduğunu göstərir.

Maddənin İQ və  $^1\text{H}$  NMR spektrlərinin nəticələri bundan əvvəlki Mannix əsasının spektrlərinə uyğundur.

### *2-Morfolinometil-4-xlor-6(3-metiltsikloheksil)-fenolun sintezi*

Aminometilləşmə reaksiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

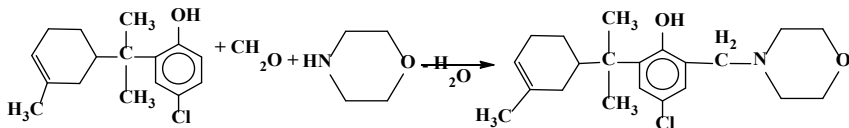


Reaksiya üçün götürülən ilkin komponentlərin miqdarı və təcrübənin aparılma şəraiti bundan əvvəlki təcrübənin göstəricilərinə uyğundur. Nəticədə 28.3q 2-morfolinometil-4-xlor-6(3-metiltsikloheksil)-fenol alınır ki, bu da məqsədli məhsulun çıxımının 73.8% olduğunu göstərir.

2-Morfolinometil-4-xlor-6(3-metiltsikloheksil)-fenolun İQ və  $^1\text{H}$  NMR spektrləri bundan əvvəlki maddənin spektrlərinə uyğundur.

*İzoprenin tsiklodimerləri əsasında alınmış tsikloalkilxlorfenolların formaldehid və morfolinlə aminometilləşmə reaksiyaları*

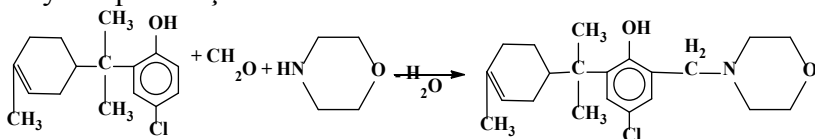
*Para*-xlorfenolun diprenlə katalitik alkilləşmə reaksiyasından alınmış 2(3-metiltsikloheksenilizopropil)-4-xlorfenolun formaldehid məhlulu və morfolinlə qarşılıqlı təsir reaksiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir.



Kolbaya 7.6q morfolin, 50 ml benzol və 10.0q formaldehid məhlulu əlavə olunub qızdırılır. Reaksiya qarışığının temperaturu  $40^\circ\text{C}$ -yə çatdıqda onun üzərinə hissə-hissə 26.5 q 2(3-metiltsikloheksenilizopropil)-4-xlorfenol əlavə olunur. Sonra reaksiyanın temperaturu  $80^\circ\text{C}$ -yə qədər qaldırılır və bu temperaturda qarışma 2.5 saat davam etdirilir. Sonra qarışıq yuxarıda göstərilən üsul ilə yuyulub təmizlənir və rektifikasiya olunur. Nəticədə 32.2q məqsədli məhsul alınır ki, bu da götürülən tsikloalkilxlorfenola görə çıxımın 76.1% olduğunu göstərir.

Sintez olunmuş 2-morfolinometil-4-xlor-6(3-metiltsikloheksenilizopropil)-fenolun kimyəvi quruluşu və fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunmuşdur.

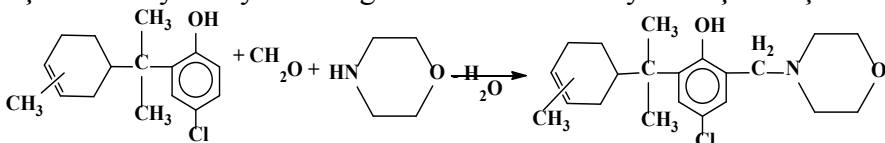
Eyni ilə dipenten əsasında alınmış 2(4-metiltsikloheksenilizopropil)-4-xlorfenolun formaldehid və morfolinlə aminometilləşmə reaksiyası aparılmışdır:



Aminometilləşmə reaksiyası üçün götürülən ilkin xammalların miqdarı, təcrübənin aparılma şəraiti yuxarıda göstərilən təcrübənin göstəricilərinə uyğundur.

Reaksiya məhsulları rektifikasiya olunduqdan sonra 30.1 q 2-morfolinometil-4-xlor-6(4-metiltsikloheksenilizopropil)-fenol alınır ki, bu da çıxımın 72.3% olduğunu göstərir.

İzoprenin tsiklodimerləri əsasında alınmış 2[3(4)-metiltsikloheksenilizopropil]-4-xlorfenolun formaldehid və morfolinlə aminometilləşmə reaksiyaları yuxarıda göstərilən üsul ilə həyata keçirilmişdir.



Nəticədə 31.5 q 2-morfolinometil-4-xlor-6[3(4)-metiltsikloheksenilizopropil]fenol alınır ki, bu da ilkin xammala görə çıxımın 75.6% olduğunu göstərir.

### Sintez olunmuş Mannix əsaslarının istifadə sahələri

2(Tsikloalkil)-4-xlorfenollar polipropilendə termostabilizator kimi sınaqdan çıxarılmışdır. Yoxlanılmaq üçün istifadə olunan a-PP Tomskneftkimya İB-nin polipropilen zavodunun aralıq məhsulu olub, orta molekul kütləsi 38000, polidispersliyi 5,3,1 mol polimerə düşən rabitələrin sayı 0.4-ə bərabərdir.

a-PP-nin və onun stabilizator əlavə edildikdən sonra hazırlanmış nümunələrin difraktoqramları Niderland istehsalı olan PANalytical EMPYREN rentgen difraktometrində, termooksidləşmə stabilliyi isə NETZSCH şirkətinin Jupiter 449F3 markalı analizatorunda tədqiq edilmişdir.

İstifadə olunmuş a-PP və ona 0.5% kütlə hissəsi qədər 2(1-metiltsikloheksil)-4-xlorfenol əlavə edildikdən sonra hazırlanmış polimerin termiki analizi aparılmışdır. Sınaqlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, təklif etdiyimiz stabilizator əlavə olunmuş polipropilen məlum termostabilizatorlardan fərqli 445°C termooksidləşməyə qədər sabit qalır.

Sintez olunmuş 2-tsikloalkil-4-xlorfenolların aminometilləşmə məhsullarının Azərbaycan MEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 30 saylı laboratoriyasının əməkdaşları ilə birgə  $ZrCl_4$  ilə qarşılıqlı

təsirindən yeni katalizatorlar sintez edilmiş və etilenin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunmuşdur.

2-Morfolinometil- və 2-piperidinometil-4-xlorfenolların liqand kimi müxtəlif mol nisbətlərində  $ZrCl_4$  ilə qarşılıqlı təsirindən sintez edilmiş kompleks birləşmələr heterogenləşdirilmiş metal kompleks katalitik sistemin komponenti kimi etilenin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi proseslərində sınaqdan keçirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 2-morfolinometil- və 2-piperidinometil-4-xlorfenollar əsasında sintez edilmiş heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri və sokatalizator kimi  $(C_2H_5)_2AlCl$  iştirakında etilenin oliqomerləşməsi yolu ilə alınan oliqomer məhsul əsasən xətti  $\alpha$  – olefinlərin  $C_4$ - $C_{10}$  fraksiyasından ibarətdir və bu fraksiyanın oliqomer məhsulun tərkibində miqdarı liqandın tərkibindən və reaksiya şəraitindən asılı olaraq 80-90% təşkil edir. Həmçinin sintez olunmuş liqandlardan 2-piperidinometil-4-xlorfenol əsasında sintez edilmiş sirkonium kompleksi və sokatalizator kimi  $(C_2H_5)AlCl_2$  iştirakında, alifatik həlledicilərdə (heptan, heksan və s.) və katalitik sistem komponentlərinin  $Al:Zr=(25-30):1$  mol nisbətində, 1.8-5.0 MPa təzyiqdə,  $90^\circ C$  reaksiya temperaturunda etilenin oliqomerləşmə məhsulu çevrilmiş etilənə görə 57.5-67.5% çıxımla polietilen yağ fraksiyasından ibarət olmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, xlorbenzilaminlərin  $C_4$ - $C_{10}$  olefinlərinin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunan katalizatorlara liqand kimi istifadə olunduqda, məqsədli məhsulların çıxımı məlum katalizatorlardan fərqli (70-75%) daha yüksək (80-85%) olur.

4-İzopropilaminometilfenol (İAF-1) Azərbaycan Elmi-Tədqiqat Üzümçülük və Şərabçılıq İnstitutunun Cəlilabad Dayaq məntəqəsi tərəfindən rayonun təsərrüfatlarında kartofçuluqda Kolorado böcəyinə qarşı insektisid kimi sınaqdan keçirilmişdir.

Insektidlərin ilkin sınağı əsasən tarla şəraitində aparılmışdır. Kartofda kolorado böcəyinə qarşı insektidlərin sınağı hektara müxtəlif məsrəf normalarında: 200, 300 və 500 q tətbiq olunmaqla aparılmışdır. 1 Hektara 200 q məsrəf normasında İAF-1 insektidi 83.2%, 300 q məsrəf normasında 88.4% və 500q məsrəf normasında 95% texniki səmərəlilik göstərmişdir. Nəzarət variantında zərərvericiyə qarşı heç bir mübarizə aparılmamışdır.

İAF-1 dərman preparatı tərəvəz bitkilərində əmələ gələn yaşıl qurdlara və mənənələrə qarşı insektsid kimi yoxlanılmışdır. Preparat 98% texniki səmərəlilik göstərmişdir. Sınaqlar Almaniya gətirilmiş “Fostak” dərman preparatı ilə müqayisəli yoxlanılmışdır və onların eyni texniki səmərəliliyə malik olduğu müəyyən edilmişdir.

2-Tsikloalkil-4-xlorfenolların aminometilləşmə məhsulları və eyni zamanda, 4-izopropilaminometilfenol Azərb. Kənd Təsərrüfatı Nazirliyinin ET Baytarlıq İnstitutuna ev quşlarında, iri və xırda buynuzlu heyvanlarda əmələ gələn bağırsağ çöpləri mikroblarına qarşı bakterisid və dezinfeksiyaedici təsirlərinin öyrənilməsi məqsədilə təqdim olunmuşdur. Sınaqlar nəticəsində müxtəlif institutlardan təqdim olunan 30-a qədər maddələrdən yalnız izopropilaminometilfenol daha səmərəli nəticələr göstərmişdir.

Preparatların bağırsağ çöpləri mikroblarına qarşı parça test-obyektlərdə bakterisid təsirinin öyrənilməsi barədə aparılan təcrübələrdən aydın olmuşdur ki, yalnız izopropilaminofenolun 0.5%-li suda məhlulu E.Coli-ni 15 dəqiqə müddətində tam zərərsizləşdirir.

İzopropilaminometilfenolun bağırsağ çöplərinə qarşı dezinfeksiyaedici xassəsi taxta test-obyektləri üzərində öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, həmin maddənin 10%-li məhlulu 2 saat ekspozisiyada hər 1 m<sup>2</sup> sahəyə 1 l məhlul hesabı ilə, 18-20°C-də, qeyd olunan test-obyektləri E.Coli mikrobundan tam dezinfeksiya edir.

Sınaqların nəticələri göstərir ki, izopropilaminometilfenolun bağırsağ çöpləri mikroblarına qarşı dezinfeksiyaedici təsiri 1 gündən sonra özünü göstərir: bağırsağ çöpləri mikroblarını tam zərərsizləşdirir.

## NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq *para*-xlorfenolun KY-23 katalizatoru iştirakında 1-metiltsiklopentenlə, 1- və 3-metiltsikloheksenlərlə, izoprenin tsiklodimerləri ilə alkilləşmə reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya temperaturunun 110-140°C, vaxtın 4-6 saat, *p*-XF-un tsikloolefinlərə 1 : 1 mol nisbətində, katalizatorun 10-15% (götürülən *p*-XF-a görə) qiymətlərində məqsədli məhsulların – 2-metiltsikloalkil-4-xlorfenolların çıxımı 61.2-77.5%, (götürülən *p*-XF -a görə), seçiciliyi məqsədli məhsula görə 87.3-95.4% olur [7-11,14,17,19,21].

2. *para*-Xlorfenolun orto-fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatoru iştirakında 1-metiltsiklopentenlə, 1- və 3- metiltsikloheksenlərlə, izoprenin tsiklodimerləri ilə katalitik alkilləşmə reaksiyaları həyata keçirilmişdir. Reaksiya temperaturunun 110-130°C, vaxtın 4-6 saat, *p*-XF-un tsiklenlərə 1:1 mol, katalizatorun 7-10% qiymətlərində məqsədli məhsulların çıxımının 65.8-85.6% (götürülən *p*-XF-a görə), seçiciliyin isə məqsədli məhsula görə 89.4-95.2% olduğu müəyyən edilmişdir [3,4,8,12,15,16,19,25].

3. 2-Mono-(tsikloalkil)-4-xlorfenolların izopropilaminlə, morfolinlə və piperidinlə aminometilləşmə reaksiyaları həyata keçirilərək onların Mannix əsasları alınmışdır. Eyni zamanda, ilk dəfə fenolun, *para*-xlorfenolun izopropilaminlə, morfolinlə və piperidinlə aminometilləşmə reaksiyaları aparılaraq 4- və 2-mono-aminofenollar alınmışdır. Nəticədə 22 yeni maddə sintez olunmuşdur [1,2,6,13,27,28].

4. 2-Mono-(tsikloalkil)-4-xlorfenollar polipropilendə termostabilizator kimi sınaqdan çıxarılmışdır. Sınaqlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 2-mono-(tsikloalkil)-4-xlorfenollar əlavə olunmuş polipropilen məlum termostabilizatorlardan fərqli olaraq 445°C termo-oksidləşməyə qədər sabit qalır [5,18,20,24].

5. 2-Mono-(tsikloalkil)-4-xlor-6-aminofenollar etilenin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunan katalitik prekursorlara liqand kimi istifadə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, xlorbenzilaminlərin C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> olefinlərinin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunan katalizatorlara liqand kimi istifadə olunduqda, məqsədli məhsulların



çixımı məlum katalizatorlardan fərqli (70-75%) daha yüksək (80-85%) olur [13,24].

6. Sintez olunmuş 4-izopropilaminometilfenol kənd təsərrüfatında – kartofçuluqda geniş yayılmış Kolorado böcəyinə qarşı, tərəvəz bitkilərində yaşıl qurdlara və mənənələrə qarşı insektisid kimi sınaqdan çıxarılmışdır. Sınaqlar Almaniyadan alınmış “Fostak” dərman preparatı ilə müqayisəli aparılmışdır. 4-İzopropilaminofenol “Fostak” dərman preparatı ilə eyni səmərəlilik (95-96%) göstərmişdir [22].

7. 4-İzopropilaminometilfenol kənd təsərrüfatının digər sahəsində – ev quşlarında, iri və xırda buynuzlu heyvanlarda bağırsağ çöpləri mikroblarına qarşı bakterisid və dezinfeksiyaedici dərman preparatı kimi sınaqdan çıxarılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 4-izopropilaminometilfenolun 0.5%-li suda məhlulu 15 dəqiqə müddətində bağırsağ çöpləri mikroblarını inaktivləşdirir. Preparatın 10%-li suda məhlulu, hər 1 m<sup>2</sup> sahəyə 1 litr hesabı ilə, məhlulun temperaturu 18-20°C-də E.coli mikrobunu taxta-test obyektlərdə tam zərərsizləşdirir [23,26].

8. 4-İzopropilaminometilfenol dərman preparatının texniki-iqtisadi göstəriciləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 4-izopropilaminometilfenol preparatının 1 tonunun qiyməti 2300 AZN dəyərindədir. Eyni məqsəd üçün Almaniyadan alınan “Fostak” dərman preparatının qiyməti isə 5000 ABŞ dolları/tondur.

## DİSERTASIYA MATERIALLARI ÜZRƏ AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏR ÇAP EDİLMİŞDİR:

1. Abbasov, V.M., Rəsulov, Ç.Q., Şahmuradov, S.T., Pənahov, T.M., Əsədullayev, R.A. 2-Aminometil-4-tsikloalkilfenolların kompleks duzlarının sintezi və xassələrinin tədqiqi // “Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri” mövzusunda Beynəlxalq elmi-praktik konfransının materialları, –Gəncə: –GDU, –5-6 may, –2015, –s. 90-93.
2. Şahmuradov, S.T., Salmanova, Ç.Q., Rəsulov, Ç.Q. 2-Metil-tsikloalkil-4-xlorfenolların və onların azotlu, fosforlu törəmələrin sintezi // Gənc tədqiqatçıların III Beynəlxalq elmi konfransının materialları, –Bakı: –Qafqaz Universiteti, –17 aprel, –2015, –s. 239-240.
3. Şahmuradov, S.T., Rəsulov, Ç.Q. Para-xlorfenolun tsikloolefinlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının bəzi xüsusiyyətləri // Akad. Ə.Əliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda respub. elmi. konfransının materialları, –Bakı: –13-14 oktyabr, –2015, –s. 46.
4. Şahmuradov, S.T., Salmanova, Ç.Q., Şaşkayeva, M.A., Rəsulov, Ç.Q. Para-xlorfenolun tsiklik karbohidrogenlərlə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyaları // Akad. T.Şahtaxtinskiyin anadan olmasının 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının materialları, –Bakı: –2015, –s.51.
5. Şahmuradov, S.T., Mirzəyev, V.H., Rəsulov, Ç.Q. Benzinin pirolizindən alınan C<sub>4</sub> və C<sub>5</sub> fraksiyaları əsasında səmərəli stabilizatorların alınması // H.Əliyevin anadan olmasının 92 illik yubileyinə həsr olunmuş “XXI əsrdə ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda IV Respublika elmi konfransının materialları, –Bakı: –BDU, –7-8 may, –2015, –s.41-43.
6. Шахмуратов, С.Т., Мирзоев, В.Г., Расулов, Ч.К. Использование фракции C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub> - пиролиза бензина для синтеза антиоксидантов к моторным и трансформаторным маслам // H.Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” mövzusunda IX Resp. elmi

konfransının materialları, –Bakı: –BDU, –6-7 may, –2015, –s.154-155.

7. Şahmuradov, S.T. Para-xlorfenolun izoprenin tsiklodimerləri ilə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyaları / S.T.Şahmuradov, İ.Q.Nəzərov, Ç.Q.Rəsulov // Qafqaz universiteti, –2015. № 2, –s.165-172.

8. Şahmuradov, S.T. Para-xlorfenolun fosfor tərkibli seolit katalizatoru iştirakında 1-metiltsikloalkenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqi / S.T.Şahmuradov, B.M.Əliyev, Ç.Q.Salmanova, Ç.Q. Rəsulov // Milli Aviasiya Akademiyası “Elmi məcmuələr”, – Bakı: –2016. № 4, –s. 99-106.

9. Şahmuradov, S.T., Rəsulov, Ç.Q. Para-xlorfenolun KY-23 katalizatoru iştirakında metiltsiklenlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları // Neftkimyası üzrə Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransının materialları, –Bakı: –4-5 oktyabr, –2016, –s. 59.

10. Şahmuradov, S.T., Rəsulov, Ç.Q. Para-xlorfenolun 1-metiltsikloalkenlərlə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyaları // Polimer Materialları institutunun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar” mövzusunda respublika elmi konfransının materialları, –Sumqayıt: –20-21 oktyabr, –2016, –s. 47-48.

11. Şahmuradov, S.T., Rəsulov, Ç.Q. Para-xlorfenolun izoprenin tsiklodimerləri ilə katalitik alkilləşmə reaksiyalarının tədqiqi // Gənc tədqiqatçıların IV Beynəlxalq elmi konfransının materialları, –Bakı: –Qafqaz Universiteti, –29-30 aprel, –2016, –s. 241-243.

12. Şahmuradov, S.T., Rəsulov, Ç.Q. Para-xlorfenolun metiltsiklenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyaları // Akad. B.Zeynalovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi-texniki konfransının materialları, –Bakı: –29-30 iyun, –2017, –s.69.

13. Şahmuradov, S.T., Xamiyev, M.C., Xanmətov, Ə.Ə., Əliyeva, R.V., Rəsulov, Ç.Q. 2-Morfolin(piperidin)metil-4-xlor-6-[1(3)-metiltsikloal-kil]fenolların sintezi və xassələri // “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: Problemlər, Perspektivlər və praktiki baxışlar” mövzusunda Beynəlxalq elmi konfransının materialları, –Sumqayıt: –SDU, –15-16 noyabr, –2017, –s. 23-24.

14. Şahmuradov, S.T., Ağamalıyev, Z.Z., Rəsulov, Ç.Q. Para-xlorfenolun metiltsiklenlərlə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqi // “Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda Beynəlxalq elmi konfransının materialları, –Gəncə: –GDU, –4-5 may, –2017, –s. 280-281.
15. Шахмурадов, С.Т. Оптимизация процесса алкилирования пара-хлорфенола 1-метилциклоалкенами / С.Т.Шахмурадов, В.Г.Мирзоев, Р.П.Джафаров, Ч.К.Расулов // Мир нефтепродуктов, –2017. № 12, –с. 20-24.
16. Шахмурадов, С.Т. Взаимодействие пара-хлорфенола с циклодимерами изопрена в присутствии фосфорсодержащего цеолита / С.Т.Шахмурадов, З.З.Агамалиев, Ч.К.Расулов // Нефтепереработка и нефтехимия, –2017. № 6, –с. 21-24.
17. Шахмурадов, С.Т. Кинетический закономерности и механизм реакции орто-циклоалкилирования пара-хлорфенола 1-метилциклогексенном / С.Т.Шахмурадов, Р.П.Джафаров, В.Г.Мирзоев, Ч.К.Расулов // Нефтепереработка и нефтехимия, –2018. № 1, –с. 29-31.
18. Агамалиев, З.З., Меджидов, Э.А., Шахмурадов, С.Т., Нагиева, М.В., Аббасзаде, С.М., Расулов, Ч.К. Использование фракции C<sub>5</sub>-пиролиза бензина для синтеза антиоксиданта к БС каучукам // Международная научная конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства», –Омск: –26 февраля-2 марта, –2018, –с. 29.
19. Шахмурадов, С.Т. Каталитическое циклоалкилирование пара-хлорфенола 1-метилциклоалкенами / С.Т.Шахмурадов, З.З.Агамалиев, Э.А.Меджидов, С.М.Аббасзаде, Ч.К.Расулов, // Мир нефтепродуктов, –2018. № 2, –с.13-18.
20. Шахмурадов, С.Т. Синтез и исследование 2-(1-метилциклогексил)-4-хлорфенола в качестве термостабилизатора полипропилена / С.Т.Шахмурадов, Ч.К.Расулов, Р.В.Алиева, Ш.Р.Багирова, М.Д.Хамиев, М.Б.Гусейнова // Нефтепереработка и нефтехимия, –2018. № 5, –с. 18-22.
21. Şahmuradov, S.T. Para-xlorfenolun KY-23 katalizatoru iştirakında 1(3)-metiltsikloalkenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyaları / S.T.Şahmuradov, Z.Z.Ağamalıyev, İ.Q.Nəzərov, E.A.Məcidov,

- Ç.Q.Rəsulov // Milli Aviasiya Akademiyası “Elmi məcmuələr”, – 2018. № 3, –s.65-69.
22. Abbasov, V.M., 4-İzopropilaminometilfenol kartofçuluqda kolorado böcəyinə qarşı insektisid kimi. Patent İ 20180054, Azərbaycan Respublikası / Rəsulov Ç.Q., Pənahov T.M., Əsədullayev R.A., Şahmuradov S.T. –2018.
23. Abbasov, V.M., 4-İzopropilaminometilfenol bağırsağ çöpləri mikroblarına qarşı bakterisid və dezinfeksiyaedici kimi tətbiqi. Patent a20180071, Azərbaycan Respublikası / Əliyeva T.A., Rəsulov Ç.Q., Yusifov A.H., Şahmuradov S.T., Ağamalıyev Z.Z. –2018.
24. Şahmuradov, S.T., Xamiyev, M.C., Salmanova, Ç.Q., Məmmədov, A.M., Rəsulov, Ç.Q. 2-Hidroksi-3-metiltsikloheksil-5-xlorbenzilfenilaminlərin sintezi və xassələri // Akad. M.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” elmi konfransının materialları, –Bakı: –2018, s. 70.
25. Shahmuradov, S.T. Some features of cycloalkylation reaction of p-chlorophenol with 1-methylcycloalkenes // Chemical problems, –2019. vol.17, №4, –p.607-612.
26. Abbasov, V.M., 4-İzopropilaminometilfenol bağırsağ çöpləri mikroblarına qarşı bakterisid və dezinfeksiyaedici kimi tətbiqi, Patent 201900188, Avrasiya / Əliyeva T.A., Rəsulov Ç.Q., Yusifov A.H., Şahmuradov S.T., Ağamalıyev Z.Z. –2019.
27. Shahmuradov, S.T. The synthesis of 2-morpholylmethyl-4-chlorine-6-(methylcycloalkyl)phenols // Processes of petrochemistry and oil refining, –2019. vol. 20, №4, –p.486-491.
28. Şahmuradov, S.T. 2[3(4)-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenolların morfolinlə aminometilləşmə reaksiyaları // Milli Aviasiya Akademiyası “Elmi məcmuələr”, –2019. №4, –s. 58-63.

S. Şahmuradov



Dissertasiyanın müdafiəsi 05 may 2021 il tarixində saat 10<sup>00</sup> Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

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

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

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 02 aprel 2021 il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 01.04.2021

Kağızın formatı: A 5

Həcm: 39758

Tiraj: 100