

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**FUNKSIONAL SIXLIQ NƏZƏRİYYƏSİNİN MÜXTƏLİF
HETEROTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏRİN, POLİ-*p*-
FENİLENDİAMİN VƏ SƏTHİ AKTİV MADDƏLƏRİN
SİNTEZİNƏ TƏTBİQİ**

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası

Elmi sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Yusif Əfrəddin oğlu Abdullayev**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKİ – 2023

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Yusif Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 24 sayılı “Korroziya inhibitorları və konservasiya materialları” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi məsləhətçi: – kimya elmləri doktoru, akademik
Vaqif Məhərrəm oğlu Abbasov

Rəsmi opponentlər: – kimya elmləri doktoru, akademik
Əjdər Əkbər oğlu Məcidov

– kimya elmləri doktoru, professor
Əkbər Əli oğlu Ağayev

– kimya elmləri doktoru, dosent
Namiq Qürbət oğlu Şıxaliyev

– kimya elmləri doktoru, dosent
Mənzər Nəzaməddin qızı Əmiraslanova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Neft-kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının

sədr müavini:

kimya elmləri doktoru, professor

Minavər Cəfər qızı İbrahimova

Dissertasiya şurasının elmi katibi: kimya elmləri doktoru, dosent

Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, dosent

Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Üzvi sintezin müasir dövrdə dərman maddələrinə, geyim, qida və hərbi sənayeyə verdiyi tövhələr onun gələcəkdə daha çox istifadə edilməsindən xəbər verir. Sintetik proseslərin səmərəliliyini artırmaq məqsədilə reaksiyaların modelləşməsi üçün kompüter əsaslı kimyanın (KƏK) tətbiqi son on illikdə geniş vüsət aldı. Hər hansı sintez prosesini həyata keçirmədən öncə hədəflənmiş məhsulun sintezi üçün lazım olan reaksiya və ya reaksiyalar super kompüter (SK) vasitəsilə optimallaşdırılır. Reaksiyanın baş tutması üçün lazım olan başlanğıc maddələr, aralıq birləşmələr və keçid mərhələləri son məhsullar daxil olmaqla enerjiləri hesablanaraq reaksiya profilləri hazırlanır ki, bu da prosesin necə gedəcəyi ilə bağlı proqnozlar verməyə imkan verir. Belə olan halda reagentlər və zaman sərf etmədən optimal reaksiya şəraitini tapmaq mümkün olur. Ətraf mühit amillərinin pozulmaması üçün qoyulan tələbləri təmin etmək məqsədilə xərclərin azaldılması və toksiki həlledicilərin istifadəsinin qarşısının alınması olduqca vacibdir. Bu da nəzəri hesablamaların aktuallığından xəbər verir. Kompüter hesablamaları həm də aparılmış reaksiyaların mexanizmlərinin aydınlaşdırılmasında geniş istifadə edilir¹. Reaksiyanın başlanğıc maddələrinin funksional qruplarının qarşılıqlı təsirlərinin müəyyənləşdirilməsi və enerji hesablamaları təcrübi işlər yerinə yetirən elm adamların molekulyar səviyyədə düşünərək daha doğru qərarlar qəbul etməsini təmin edir. Dərman maddələrinin canlı orqanizmlərdəki zülallarla qarşılıqlı təsirinə nəzəri hesablanması və modelləşməsi dərmanların aktiv inqredientlərinin canlılar üzərində təsir mexanizminin öyrənilməsinə səbəb olur. Bu da daha təsirli dərman maddələrinin kəşfi və tətbiqini sürətləndirir.

KƏK-nin ölkəmizdə istifadəsi çox məhdud olduğu üçün, hazırlanmış dissertasiya işi bu istiqamətdəki tədqiqatların genişlənməsinə tövhə verəcəkdir.

-
1. L.-P. Xu, N. Li, D.G. Musaev, Mechanistic Details of the Pd-catalyzed and MPAA Ligand-Enabled β -C(sp³)-H Acetoxylation of Free Carboxylic Acid, Chemistry – An Asian Journal, 18 (2023) e202201145.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqatın əsas obyektı strateji sintezlərə (məsələn bioyanacaq prekursorları, farmakofor maddələr, lubrikantlar, səthi aktiv maddələrin və karbon dioksidin çevrilməsi) Funksional Sıxlıq Nəzəri (DFT) hesablamalarının tətbiqidir. DFT hesablamalarını istifadə etməklə ion mayələrinin qeyd edilmiş sintezlərdə katalizator və həlledici kimi rolunun öyrənilməsi. Makormolekulyar kimyaya, məslən poli-p-fenilendiamin və gemini səthi aktiv maddələrin sintezinə DFT-nin tətbiq edilməsi. Zəncirvari radikal mexanizmi ilə gedən polymerləşmədə suyun və inisiatorun təsir mexanizminin aydınlaşdırılması. Gemini səthi aktiv maddə molekullarının minimum enerjili hallarının optimallaşdırılması. Baş və quyruq qruplarının fəzadakı vəziyyətlərinə uyğun gələn Gibbs enerjilərinin çıxarılması və müqayisə edilməsi. Sian turşusunun sintezinə ion mayələrinin tətbiqi və nəzəri olaraq reaksiya mexanizminin aydınlaşdırılması. Karbon dioksidini müxtəlif heterotsiklik üzvi birləşmələrə çevirmək üçün müxtəlif substratların yoxlanması. Karbon dioksidin substratlara birləşməsinə uyğun gələn aktivləşmə enerjilərini nəzəri hesablamaqla eksperimental tədqiqatçılar üçün müvafiq xəritənin çıxarılması.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri azotlu üzvi birləşmə əsaslı bir çox əhəmiyyətli maddələrin (bioyanacaq, dərman vasitələri, sürtkü materialları) sintezini təkmilləşdirmək üçün ideal mexanizmin hesablanması və reaksiyaların proqnozlaşdırılması, o cümlədən hər hansı bir reaksiyanın hesablanması nəticəsində əldə edilmiş enerji profilinə əsasən kinetik hesablamalar etmək və ən optimal gediş yolunu müəyyənləşdirmək, eyni reaksiya üçün istifadə edilmiş homogen katalizatorların monitorinqini həyata keçirməklə götürülmüş reaksiya üçün əlverişli katalizatoru tapmaqdan ibarətdir.

Tədqiqat metodları. Tədqiqatın nəzəri hissəsi Gaussian 16 proqram təminatı vasitəsilə həyata keçirilmişdir. İstifadə olunan proqram kvant mexanikasını tətbiq etməklə molekulun rəqsi tezliklərini, ümumi enerjisini əmələgəlmə entalpiya və Gibbs sərbəst enerjisini müxtəlif kimyəvi mühitlərdə, məsələn qaz fazasında və hər hansı bir həlledici mühitində hesablama

qabiliyyətinə malikdir. Əsas (intrinsic) reaksiya koordinatı axtarışı vasitəsilə potensial enerji səth diaqramlarında keçid strukturları və aralıq birləşmələr arasında əlaqə tapılmışdır. Gaussian nəticələrini vizuallaşdırmaq üçün GaussView 6 proqram təminatından istifadə edilmişdir. Sintez olunmuş maddələrin struktur analizləri NMR, GC-MS, İQ və X-ray kristalloqrafiyası vasitəsilə aparılmışdır. Sintez edilmiş maddələr rekristallaşma, flaş və kalon xromotoqrafiyası ilə təmizlənmişdir. Reaksiyaların gedişinin monitorinqi (substratın məhsula çevrilməsi) TLC (incə lay xromotoqrafiyası) və GC-MS vasitəsi ilə yerinə yetirilmişdir.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:

Pirrol əsasında birləşmiş (fused) triazepin törəmələri sintez edilmiş və alınmış maddələrin strukturları spektroskopik metodlarla analiz edilmişdir. Tsiklləşmə reaksiyasının mexanizmi DFT vasitəsilə hesablanmışdır.

Ucuz və asan əldə edilən ion maye $[(C_2H_5)_2NH_2][HSO_4]$ katalizatoru (30 mol%) vasitəsilə dörd komponentli multiövəzedicili imidazollar qısa müddətdə (20 dəq.) yüksək çıxımla (98 %) əldə edilmişdir. İstifadə edilmiş katalizatorun reaksiya üzərindəki mükəmməl təsiri (metal katalizatorundan daha effektiv) qeyd edilmiş reaksiyanın mexanizminin DFT vasitəsilə öyrənilməsi üçün stimül oldu. Nəzəri hesablamalar vasitəsilə müəyyənləşdirildi ki, ion mayesinin kation və anionlarının dual katalitik təsiri eyni reaksiyanı əvvəllər istifadə edilmiş indium əsaslı katalizatora nəzərən daha çox sürətləndirir.

Solvent və metalsız şəraitdə yuxarıda istifadə edilmiş ion maye katalizatoru vasitəsilə benzil və benzilaminin dördövəzli imidazol və pirazinə çevrilmə reaksiyası eksperimental və nəzəri tədqiq edilmişdir. DFT hesablamaları nəticəsində məlum olmuşdur ki, zəncirin qapanması $C(sp^3)-H$ rabitəsinin qırılması hesabına baş verir. Reaksiya şəraiti bir çox parametrləri (zaman, katalizatorun miqdarı, temperatur, və solvent) dəyişməklə optimallaşdırılmışdır. Şəraitdən aslı olaraq reaksiyanı yan məhsulun çıxımının artırılması istiqamətinə yönləndirməyin metodu işlənib hazırlanmışdır.

Piperazin əsaslı ion mayesi katalizatoru vasitəsilə dörd-komponentli reaksiya əsasında politsiklik imidazollar sintez

edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələr azo-qrup daşıyıcısı olduğuna görə yaxşı fluorescent təsirə malikdirlər. İon mayesinin tsiklokondensləşmə reaksiyasındaki rolu DFT hesablamaları vasitəsilə aydınlaşdırılmışdır. HOMO və LUMO molekul orbitalları arasındakı enerji fərqi TD-DFT vasitəsilə hesablanmışdır. Kvant çıxımı hesablamaları göstərmişdir ki, sintez edilmiş birləşmələri hal-hazırda optoelektronik cihazlarda istifadə edilən materialların əvəzedicisi kimi tətbiq etmək mümkündür.

Çoxəvəzli triazinan-2-tion üç-komponentli reaksiyaya əsasən tiokarbamid, amoniyak və benzaldehydin tsiklokondensləşməsi nəticəsində asetat turşusunun halogenli törəmələrinin katalitik təsiri ilə sintez edilmişdir. Reaksiyanın mexanizmi asetat turşusu və onun trixlor-, tribrom- və trifluorlu törəmələrinin katalitik iştirakında hesablanmışdır. DFT hesablamaları nəticəsində aydın olmuşdur ki, güclü turşuluq katalitik aktivlik üçün əsas amil deyil. Məsələn, trixlor asetat turşusu triflüor asetat turşusuna nəzərən reaksiya üzərində daha yaxşı katalitik aktivlik göstərmişdir.

C=C ikiqat rabitəsinin defunksionallaşdırılmasının sənayedə bir çox tətbiq sahəsi olduğuna görə əhəmiyyət daşıyır. Bitki yağlarında olan ikiqat rabitələrin müxtəlif peroksi turşular və hidrogen peroksidlə epoksidləşməsi və növbəti mərhələlərdə aminoliz nəticəsində sintetik yağların (lubrikant) əldə olunması prosesinə DFT hesablamaları tətbiq edilmişdir. Peroksi qarışqa turşusunun epoksidləşmə prosesi üçün digər oksidləşdiricilərə nəzərən daha yaxşı təsir göstərdiyi aydınlaşdırılmışdır. Aminoliz üçün istifadə edilən metal katalizatorların içərisində FeCl₂-in daha effektiv olduğu nəzəri hesablamalarla müəyyən edilmişdir. Katalizatorun qeyri adi effektivliyi DFT hesablamaları vasitəsilə izah edilmişdir.

K₂S₂O₈ inisiator kimi istifadə etməklə p-fenilendiaminin polimerləşməsi nəzəri mexanizm hesablamaları ilə öyrənilmişdir. Sərbəst radikal kimi sulfat (persulfatın homolitik parçalanmasından əmələ gəldiyi ehtimal edilib), persulfat anionu və K₂S₂O₈ klasterinin polimerləşmə reaksiyasına olan təsir mexanizmi aydınlaşdırılmışdır. Nəzəri hesablamalar vasitəsilə aydınlaşdırılmışdır ki, K₂S₂O₈ klasteri əsasında qurulmuş

dimerləşmə reaksiyasının marşrutu digər test edilmiş oksidləşdirici prekursorlara nəzərən daha aşağı aktivləşmə enerjisinə malikdir. $K_2S_2O_8$ -də olan kalium atomunun aktivləşmə Gibbs enerjisinin aşağı düşməsində rol oynadığı müşahidə edilmişdir.

$[(CH_3)_2NH_2][HSO_4]$ ion mayesinin iştirakında karbamidin sian turşusuna çevrilmə reaksiyası nəzəri və eksperimental öyrənilmişdir. Sian turşusunun əmələ gəlməsi müxtəlif reaksiya marşrutları əsasında hesablanmışdır. İon mayesiz və ion mayesinin katalitik iştirakında olan marşrutların müqayisəsi göstərmişdir ki, ion mayesi trimerləşmə enerji baryerini aşağı düşürmüşdür. Sonrakı tədqiqatlar nəticəsində aydın olmuşdur ki, karbamidin izosian turşusuna çevrilməsi və alınmış izosian turşusunun sian turşusuna trimerləşməsi termodinamiki olaraq daha aşağı enerji ilə gedən prosesdir. Bizim apardığımız nəzəri hesablamalar keçmişdə edilmiş praktiki işlərlə uyğunluq təşkil edir. Belə ki, təcrübələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, karbamid qızdırıldıqda müəyyən qədər izosian turşusuna çevrilə bilər.

Dəyərli metalların katalitik iştirakında karbon dioksid beş-üzvlü heterotsiklik üzvi maddələrə çevrilə bilər. Bu prosesin $[(C_2H_5)_2NH_2][HSO_4]$ ion mayesinin katalitik iştirakında aparıla biləcəyi nəzəri hesablamalarla proqnozlaşdırılmışdır. Bir çox substratların DFT ilə test edilməsi nəticəsində aydınlaşdırılmışdır ki, etilendiamin karbon dioksidin substrata birləşmə və tsiklləşmə aktivləşmə enerjisi digərlərinə nəzərən aşağıdır. Bir çox substratların və götürülmüş ion mayələrinin müxtəlif modifikasiyalarının bu proses üzərində test edilmiş və praktiki kimyacılar üçün karbon dioksidin çevrilmə xəritəsi hazırlanmışdır.

Uzun zəncirli alifatik aminlərlə ($C_{12}-NH_2$) propilen oksid zəncirinin açılması və alınmış məhsulun 1,3-dibrompropan ilə birləşərək gemini səthi aktiv maddələr əmələ gətirməsi prosesi nəzəri olaraq hesablanmış və potensial enerji səth diaqramı hazırlanmışdır. Quyruq qruplarının fəzadakı yerləşməsinin əmələgəlmə Gibbs enerjisi ilə korelyasiyası üçlü və dördlü ammonium ionu saxlayan səthi aktiv maddələrdə öyrənilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

İlk dəfə olaraq:

- pirrol əsaslı triazinlərin (müxtəlif dərman vasitələrinin aktiv maddəsi) sintezinin mexanizminə nəzəri hesablamalar vasitəsilə aydınlıq gətirilmişdir. Pirrola birləşdirilmiş propargil qrupunun tautomerləşərək allin qrupuna keçməsinin zəncirin tsiklləşməsində əhəmiyyətli rol oynadığı aydınlaşdırılmışdır;
- homogen ağır metal katalizatorlarının alternativini kimi səmərəli dietilamonium hidrosulfat ion mayesinin dördkomponentli bir mərhələ politsiklik imidazolların sintezi üzərindəki aktiv katalizator funksiyası nəzəri hesablamalar vasitəsilə öyrənilmişdir. Reaksiya profili ion mayesinin iştirakı olmadan, ion mayesi həlledici və ion mayesi katalizator kimi istifadə edilərək üç dəfə hesablanmış və məlum olmuşdur ki, ion mayesinin katalitik təsir xətti müqayisə olunmayacaq dərəcədə minimum enerjiyə malikdir. Təcrübi olaraq müşahidə edilmiş qısa reaksiya müddəti (20 dəq) və yüksək çıxım ($\geq 90\%$) reaksiyanın ion mayesinə nisbətən digər katalizatorlarla (müqayisə üçün eyni reaksiya indium xlorid ilə 6 saat müddətində 84% çıxımla tamamlanır) daha ağır şəraitdə başa çatmasının səbəbləri aydınlaşdırılmışdır. Məlum olmuşdur ki, ion mayesinin həm kation, həm də anion hissəsi ikili katalitik təsir göstərir;
- Bronsted ion mayesinin (dietilamonium hidrosulfat) qeyri adi katalitik xüsusiyyətləri aydınlaşdırıldıqdan sonra onu tətbiqi katalizator kimi tətbiq etməklə köməkçi metal və ya qeyri-metal katalizator və başqa dəstəkləyici vasitələr götürmədən passiv $C(sp^3)-H$ rabitəsinin funksionallaşdırılması baş tutmuşdur. Məlum olmuşdur ki, atom sayında qənaət etməklə benzil aminin benzilik vəziyyətdə yerləşən ($-CH_2-$) qrupundakı hidrogen atomlarını hidrosulfat anionu vasitəsilə eliminləşdirmək mümkündür. Bu prosesin enerji maneəsinin (30 kkal/mol) çox olmaması əvvəllər istifadə edilmiş dəyərli metal katalizatorlarına (Ag_2CO_3 , $NiCl_2$) nisbətən götürülmüş ion mayesinin daha effektiv təsir göstərdiyi müşahidə olunmuşdur;

- tiokarbamid birləşmələrinin üçkomponentli tsiklokondensləşmə reaksiyasının necə baş tutduğuna dair yektil bir münasibətin olmamasını nəzərə alaraq bu reaksiya sirkə turşusunun halogenli törəmələri (flüor, xlor) iştirakında modelləşdirilmiş və reaksiya mexanizmi aydınlaşdırılmışdır. Reaksiyanın effektiv baş tutması üçün katalizatorun turşuluğu ilə yanaşı halogen atomunun təsirləri aydınlaşdırılmış və nəzəri kinetik model qurulmuşdur;
- 1,4-dimetilpiperazin hidrosulfat ion mayesini katalizator kimi istifadə etməklə politsiklik diazo-imidazol törəmələri ilk dəfə olaraq yüksək çıxımla sintez edilmiş və Gibbs reaksiya profili tamamilə hesablanmışdır. Sintez edilmiş birləşmələrin bəziləri flüoresent xarakterli olduğu üçün TD-DFT işlədərək nəzəri elektron keçidlərinə uyğun dalğa uzunluqları hesablanmış və eksperimental UV-vis spektri ilə müqayisələr aparılmışdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Sənayedə tətbiq olunan effektiv heterogen və homogen katalizatorların alternativini ortaya qoymaq üçün istifadə edilə bilər. Reaksiyanın kompüter vasitəsilə optimallaşdırılması laboratoriyada enerji və zamana qənaət edərək istənilən nəticəni əldə etməyə kömək edir. Aparılmış çoxsaylı analizlər nəticəsində məlum olmuşdur ki, eksperimental və nəzəri hesablamalar 90%-in üstündə uyğunluq təşkil edir. Bu da laboratoriyada edilən tədqiqatların nəzəri hesablamalar vasitəsilə dəstəklənməsinin əhəmiyyət kəsb etdiyini göstərir.

İşin aprobasiyası və dərc edilməsi. Dissertasiyanın mövzusunə aid materiallar 31 elmi əsərdə öz əksini tapmışdır. Onlardan 15-i “Web of Science” və “Scopus” bazalarına daxil olan yüksək impakt faktorlu xarici jurnallarda çap edilmişdir. Məqalələrdən 9-ü (5-i tək müəllifli) respublika elmi jurnallarında nəşr edilmişdir, Elmi əsərlərin 7-si respublika və beynəlxalq elmi məruzələrin tezisləridir. Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: 5th Green and Sustainable Chemistry Conference, 10-11 November, 2020, Dresden, Germany. 1st International Congress on Natural Sciences (ICNAS-2021), 10-12 september 2021, Atatürk University, Erzurum, Turkey. 15th Tetrahedron Symposium Challenging in

Bioorganic and Organic Medicinal Chemistry 24-27 June 2014 London, UK. Тезисы докладов Кластер конференции по органической химии «Орг Хим-2016» Санкт-Петербург(пос. Репино), 27 июня-01 июля 2016г. Ümummilli lider H. Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi konfransı, 12-13 May 2014-cü il, Gəncə. Baku World Forum of Young Scientists 2014, Collection of abstracts, Baku/Azerbaijan. Akad. S.C.Mehdiyevin 100 illiyinə həsr olunmuş Neft-kimya sintezi üzrə respublika elmi-praktiki konfransın material-ları, 2-3 Dekabr 2014-cü il, Bakı. Ümummilli lider H. Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş Gənc alimlərin 3-cü beynəlxalq elmi konfransı, Qafqaz Universiteti, Bakı-2015.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Təqdim olunan dissertasiya işi akad. Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun “24 №-li Korroziya inhibitorları və konservasiya materialları laboratoriyasının” mövzusunə uyğun yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi giriş hissədən, 3 fəsil, nəticələr, istifadə olunmuş 407 ədəbiyyat siyahısından, 93 şəkil, 16 cədvəl və 31 sxemdən ibarət olmaqla 287 kompüter səhifəsindən (331 219 işarə) və əlavələrdən ibarətdir.

Giriş hissədə (simvol sayı 34 004) işin aktuallığı, məqsədi, elmi yeniliyi və təcrübi əhəmiyyəti əsaslandırılmışdır.

Fəsil I-də (işarə sayı 53 943) pirroldan triazepin törəmələrinin sintezinin metodu göstərilmiş və kompüter hesablamaları vasitəsilə reaksiya mexanizmi aydınlaşdırılmışdır. Propargil-allen izomerləşməsi prosesinin potensial enerji səthinin hesablanması göstərmişdir ki, bu proses aşağı enerji maneəsi ilə baş tutan endotermik prosesdir.

Fəsil II-də (işarə sayı 157 654) dietilammonium hidrosulfatın katalizator kimi politsiklik imidazolun alınması ilə nəticələnən dördkomponentli tsiklokondensləşmə reaksiyasının mexanizmi kompüter hesablamaları vasitəsilə aydınlaşdırılmışdır. Reaksiya

ion mayesi olamayan şəraitdə, ion mayesi həlledici və katalizator kimi tətbiq edilməklə üç fərqli yolla hesablanmış və enerji maneələri müqayisə edilmişdir. Nəzəri kinetik hesablamalar da tətbiq olunmaqla ion mayesinin katalitik effektləri dəqiqləşdirilmişdir.

İmidazol və pirazinin alınması ilə nəticələnən benzilamin və diketonun reaskiyası eksperimental və kompüter vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Əvvəlcə çıxımın temperatur, zaman, həlledici və katalizatorun miqdarından asılılığı araşdırılmışdır. Optimal reaksiya şəraitinə uyğun nəzəri hesablamalar aparılmış ion mayesinin passiv C-H rabitəsini necə aktivləşdirməsi ilə bağlı nəticələr əldə edilmişdir.

Üçkomponentli tsiklokondensləşmə nəticəsində 4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-tionun alınmasının mexanizmi nəzəri hesablamalarla əsaslandırılmış və istifadə olunan katalizatorun təsir effektləri öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, sirkə turşusunun turşuluğunu artırmaq məqsədilə metilin hidrogenlərini elektromənfiliyi çox olan halogenlə əvəz etmək reaksiyanın daha sürətli və yüksək çıxımla alınması üçün əsas səbəb deyil.

1,4-dimetilpiperazin əsasında hazırlanmış ion mayesinin tərkibində azo qrupu saxlayan politsiklik flüoresent imidazol sturukturlarının sintezi üzərində katalitik effektlər nəzəri və təcrübi tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş strukturların flüoresent xassələri UV-Vis spektrometr və TD-DFT vasitəsilə ətraflı öyrənilmiş, bu azo qruplu strukturların kvant çıxımı hesablanmışdır. Məlum olmuşdur ki, alınmış maddələr optik cihazlarda istifadə olunan materialların alternativini kimi tətbiq edilə bilər.

Doymamış yağ turşularının triqliseridlərinin epoksidləşməsi və aminolizi nəticəsində sürtkü materiallarının alınma reaksiyalarının modelləşməsindən bəhs olunur. Müxtəlif peroksid törəmələrinin triqliseridlərinin oksidləşdirmə qabiliyyəti reaksiya profillərini hesablamaqla müqayisə edilmişdir. Alınmış epoksi triqliseridlərin aminolizi üçün istifadə olunan metal katalizatorların təsir mexanizmləri hesablanmış və FeCl₂-in bu proses üçün daha yaxşı katalizator olacağı proqnozlaşdırılmışdır.

Heksametilen və 1,3-dibrompropan əsasında sinez edilmiş

əsas qruplar və onların uzun zəncirli karbon turşuları ilə neyrallaşmasından alınan səthi aktiv maddələrin sintez mexanizmi modelləşdirilmişdir. Alınmış maddələrin fəza quruluşlarının təsir mexanizmi arasındakı əlaqələr nəzəri hesablamalarla tədqiq edilmişdir.

Fəsil III (71 282 işarə) eksperimental və komputer kimyası metodlarını özündə ehtiva edir. Triazepin törəmələri, politsiklik imidazollar, trazinan-2-tion, yağ turşularının epoksidləşməsi və aminolizi, 5-hidroksimetilfurfural, poli-p-fenilendiamin, sian turşusu və karbon dioksidin müxtəlif substratlarla əmələ gətirdiyi heterotsiklik üzvi maddələrin sintezinin proqnozlaşması istiqamətində nəzəri və təcrübi metodologiyalar bu fəsildə yer alır. Eləcə də çoxəvəzli imidazolların X-ray strukturları həm klaster həm də ayrılıqda vizuallaşdırılıb, rabitə və bucaq parametrləri cədvəl şəklində göstərilib.

Aparılan tədqiqatlarda iddiaçının şəxsi töhfəsi. Dissertasiyanı yerinə yetirən zaman mövzu ətrafında son dövrlərin dünya ədəbiyyat icmalının analizində, təcrübələrin aparılmasında, reaksiya məhsullarının spektroskopik analizində, məqalələrin hazırlanmasında, nəzəri hesablamaların aparılmasında, eləcə də qarşıya qoyulan digər məsələlərin həllində müəllif bilavasitə iştirak etmişdir.

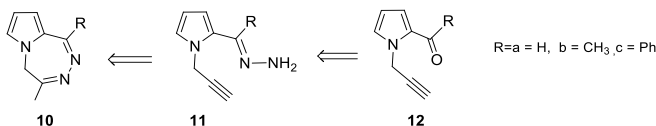
İŞİN QISA MƏZMUNU

Tərkibində azot saxlayan heterotsiklik maddələr geniş farmakoloji tətbiqlərinə görə həmişə diqqət mərkəzində olmuşdur. Buna baxmayaraq azot üzvi birləşmələrin sintezi reaksiyalarının nəzəri-təcrübi mexanizmlərinin kompüter modelləşməsi əsasında müfəssəl araşdırılmasına zərurət vardır. Bu amili nəzərə alaraq, dissertasiya işində tərkibində azot saxlayan bioyanacaq, dərman vasitələri, sürtkü materialların sintezini təkmilləşdirmək üçün ideal mexanizmin hesablanması və reaksiyaların proqnozlaşdırılması, hər hansı bir reaksiyanın hesablanması nəticəsində əldə edilmiş enerji profilinə əsasən aparılmış kinetik hesablamalara və ən optimal gediş yolunun müəyyənləşdirilməsinə, eyni reaksiya üçün istifadə edilmiş homogen katalizatorların monitorinqini həyata

keçirməklə götürülmüş reaksiya üçün əlverişli katalizatorun tapılması kimi vacib məsələlərin həllinə yer verilmişdir.

1. Pirroltriazepin törəmələrinin sintezi: reaksiya mexanizminin nəzəri hesablamalarla tədqiqi

Triazepinin bəzi törəmələrinin sintezinə ədəbiyyat məlumatlarında rast gəlinmişdir. Bunu nəzərə alaraq pirrol hidrazon törəmələrinin **11** metal katalizatorunun iştirakı olmadan tsiklləşməsi üçün planlaşdırılmış yanaşmamız **12** alkin birləşməsinin pirrolun azot atomuna birləşmiş asil pirrolların **12** hidrazinlə reaksiyası zamanı **10** sintez edilməsi olmuşdur. Retrosintez sxem 1.1-də ümumiləşdirilmişdir:

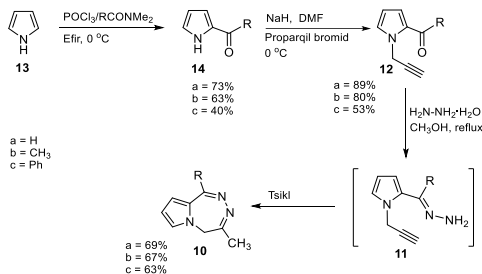


Sxem 1.1. Pirroltriazepin törəmələrinin retrosintezi.

Daha sonra isə ilkin əmələ gələn hidrazonların azot atomunun nükleofil hücumları baş verir. Buna baxmayaraq, alınan birləşmənin hidrazin monohidrat ilə reaksiyası zamanı gözlənilmədən altı üzvlü tsiklik triazepin əsas məhsul kimi alınır. Məqsədyönlü bu birləşmə 16% çıxımla əldə edilmiş və termodinamik olaraq daha stabil olan birləşməyə çevrilmişdir. Məhsulların əmələ gəlmə mexanizmi araşdırılmış və əldə olunan nəticələr nəzəri hesablamalarla da təsdiqlənmişdir.

Pirrol əlavə edilmiş triazepin törəmələrinin sintezi üçün başlanğıc birləşmələr ədəbiyyat mənbələrinə uyğun olaraq hazırlanmışdır. Pirrol karbonil birləşmələri Vilsmeier reaksiyasının tətbiqi ilə yerinə yetirilmişdir. Bu reaksiya Fridel-Krafts asilləşməsinə alternativ olmaqla AlCl_3 kimi qüvvətli Lyuis turşularının istifadəsinin qarşısını alır. Bu üsul xüsusilə tərkibində pirrolokarbaldəhid və ya keton qruplarına malik olan birləşmələri sintez etmək üçün amid və fosfor oksixlorid əlavə edilmiş pirrol kimi elektronla zəngin aromatik birləşmələrin formilləşdirilməsində müvəffəqiyyətlə tətbiq edilir. Sxem 1.2-də verilən heterotsiklik blokların **14a-c** propargil bromidlə reaksiyası alkin törəmələrinin

12a-c birləşməsinə kömək edir:

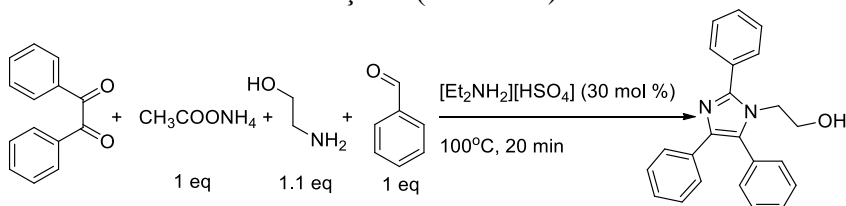


Sxem 1.2. Pirrol birləşdirilmiş triazepinlərin sintezi

Ədəbiyyat materiallarının tədqiqi, pirrol əlavə edilmiş triazepin strukturlarının sintezi əvvəllər araşdırılmamışdır. Metanol mühitində sintez olunmuş propargil törəmələrinin **12a-c** hidrazin monohidrat ilə həlledici mühitində qaynatmaqla arzu olunan tsiklik birləşmələr sintez edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələr **10a-c** xromatoqrafik təmizlənmədən sonra yaxşı çıxımla (63-69%) məhsullar əldə edilmişdir.

2. Çoxəvəzli imidazolların sintezinə kompüter hesablamaları yanaşması: [Et₂NH₂][HSO₄] ion mayesinin həlledici və katalitik xüsusiyyətlərinin tədqiqi

Bu işdə əsas məqsəd ion mayesinin katalizator effektini və eləcə də katalizator və həlledici kimi rolları arasındakı fərqi müəyyənləşdirməkdir. [Et₂NH₂][HSO₄] istifadə edilərək 2-(2,4,5-trifenil-1H-imidazolium-1-il)etan-1-ol dörd komponentli sistemdən - benzil, etanolamin (ETA), ammonium asetat, benzaldehyddən istifadə edilərək sintez edilmişdir (Sxem 2.1):



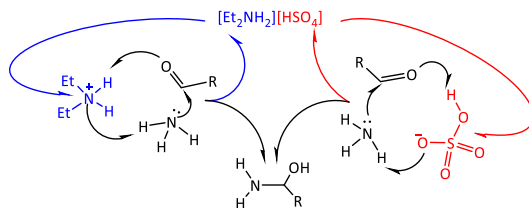
Sxem 2.1. İon mayesi iştirakında 2-(2,4,5-trifenil-1H-imidazol-1-il)etan-1-olün sintezi.

Cədvəl 2.1-dən göründüyü kimi benzaldehydin müxtəlif törəmələri götürülməklə fərqli imidazol törəmələri (2a—j)sintez edilmişdir:

Cədvəl 2.1: Reaksiyanın zamanı, (2a—j)-nin çıxım və ərimə nöqtəsi.

Nö	R	Ərimə nöq (°C)	Zaman (dəq.)	Çıxım (%)	Mol. formula (mol. kütləsi)
2a	H-	184-185	20	98	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O (340.42)
2b	2-OH	108-110	25	92	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ (356.42)
2c	4-OH-	287-289	15	92	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ (356.42)
2d	3-OCH ₃	160-162	35	82	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ (374.86)
2e	4-OCH ₃ -	187-188	30	95	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ (370.44)
2f	2,4-CH ₃ O-	175-177	30	88	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ (400.47)
2g	3,4-CH ₃ O-	212-214	35	92	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ (400.47)
2h	2,5-OCH ₃ -	198-200	35	92	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ (400.47)
2i	4-(CH ₃) ₂ N-	207-209	35	93	C ₂₅ H ₂₅ N ₃ O (383.49)
2j	4-NO ₂ -	190-192	15	85	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₃ (385.42)

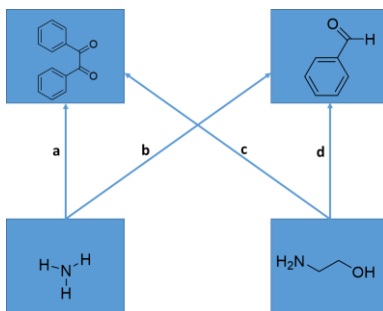
Bu işdə sadə quruluşuna görə istifadə olunan aldehidlər arasından benzaldehydi seçdik. Nəzəri hesablamalar etmək üçün benzil, etanolamin, ammonium asetat və [Et₂NH₂][HSO₄] istifadə edilib. Brønsted turşu ion mayelər nükleofil əvəz olunma ilə gedən reaksiyada proton mübadiləsi üçün mükəmməl vasitədir (Sxem 2.2):



Sxem 2.2. Nükleofil əvəz olunma zamanı ion mayesinin kation və anion hissələri ikili katalizator effekti verir.

$[\text{HSO}_4]^-$ proton donoru rolunu oynaya bilər, bu tədqiqatda dietil imidazolium hidrogen sulfatın anion komponenti kimi proton akseptor rolunu da oynaya biləcəyi fərz edilmişdir. İon mayesinin turşu komponenti olan $[\text{HSO}_4]^-$ öz protonunu karbonil qrupu daşıyan birləşmələrə asanlıqla verərək $[\text{SO}_4]^{2-}$ -ə çevrilə bilər. $[\text{SO}_4]^{2-}$ də öz növbəsində nükleofil birləşmələrdən (ammonyak və ya benzil amin) proton qəbul edərək hidrosulfata çevrilə bilər. Amma sulfat turşusu (H_2SO_4) kimi qüvvətli turşular eyni şəkildə davranmır. Sulfat turşusu protonları qəbul etməkdənsə, yalnız proton vermə qabiliyyətinə malik olduğu üçün ion mayeləri kimi reaksiyada ideal katalizator rolunu oynaya bilmir. İon mayesinin kation hissəsi ($[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$) sxem 2.1-də göstərildiyi kimi, reaksiyaya girən başlanğıc maddələrlə qarşılıqlı təsirdə olur. Yəni, öz protonunu karbonil qrupuna verərək qüvvətli əsasa çevrilir. Daha sonra isə elektromüsbət karbonla qarşılıqlı əlaqədə olan ammonyakın protonunu qəbul edə bilər. Bizim kompüter proqramı ilə etdiyimiz hesablamalarda çox əvəzli imidazolun sintezi reaksiyasında ion mayesinin anion və kation hissələrinin ikili katalizator effekti yaratdığı aşkar edilir. İon mayələrinin reaksiyalarda həlledici kimi iştirak etməsi də araşdırılmış və təsvir edilmişdir.

Nəzəri hesablamalar: Verilmiş reaksiya şəraitlərində ammonium asetat parçalanaraq, ammonyak karbonil qrupları (benzil, benzaldehyd) ilə birbaşa reaksiyaya daxil olur. Reaksiyanın başlanğıcında nükleofillər və karbonili olan komponentlər üçün 4 əsas qarşılıqlı təsir mövcuddur: ammonyak + benzil (a), ammonyak + benzaldehyd (b), ETA + benzaldehyd (d), və ETA + benzil (c) (Şəkil 2.1).



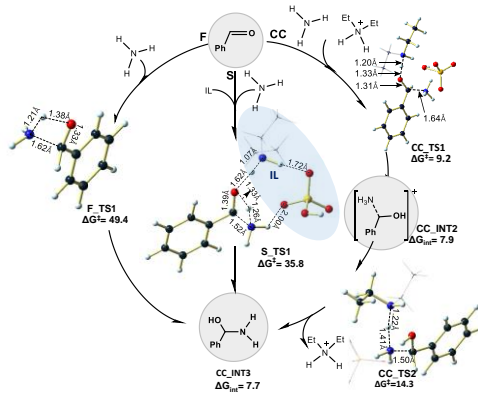
Şəkil 2.1. Komponentlər arasında mümkün qarşılıqlı təsirlər.

Beləliklə, ammonium asetatdan ayrılan ammoniyakın nükleofil olduğu və sirkə turşusunun isə həlledici rolunu oynaya biləcəyi ehtimal edilir. Əvvəlcə qaz fazasında ETA + benzil qarşılıqlı təsirindən başlayaraq sirkə turşusunu həlledici kimi istifadə edərək model reaksiya mərhələlərini iki dəfə hesabladıq. Enerji maneələrinə əsaslanaraq həlledici kimi sirkə turşusunun qəbul edilməsi reaksiyanı daha məqsədə uyğun etmək üçün əsas amil deyil. Üstəlik, qaz fazasında bu yol ammoniyak + benzaldehyd qarşılıqlı təsirindən başlayan yolla müqayisədə yüksək enerjili maneələri hesabına baş tutur. Bütün reaksiya profilində olan mərhələlərə ion mayesinin təsirlərini müəyyənləşdirmək üçün başlanğıc nöqtəsi olaraq ammoniyak + benzaldehyd qarşılıqlı təsiri ilə davam etməyə qərar verdik. Hər iki molekul nisbətən kiçikdir və aralarındakı reaktiv toqquşma ehtimalı digər başlanğıc ehtimallar ilə müqayisədə daha yüksək hesab edilmişdir. Bundan əlavə, ETA + benzaldehyd qarşılıqlı təsirindən başlayan reaksiya yolu diamin əmələ gəldikdən sonra hesablanmış ammoniyak + benzaldehyd yolu ilə eynidir: ETA və benzaldehyd amino-(fenil) metanol əmələ gətirir, sonra su çıxarılması ilə imin alınır (2-(benzilidinamino)-etan-1-ol). Ammoniyakla əlavə reaksiya ammoniyak + benzaldehyd qarşılıqlı təsirindən başlayan reaksiya ilə aşağıda müzakirə olunan aralıq maddələr **F_INT5** və ya **S_INT5** ilə eyni olan bir geminal diamin aralıq maddəsi əmələ gətirir. Ammoniyak + benzil qarşılıqlı təsirindən başlayan reaksiya yolu 3-cü mərhələdən sonra hesablanmış ETA + benzil qarşılıqlı təsir yolu ilə eynidir. **INT5**-i bu iki reaksiya yolu üçün ilk aralıq birləşmədir və daha sonrakı aralıq birləşmələri və keçid vəziyyətləri bu yola uyğundur. Yuxarıda göstərilən səbəblərə görə aşağıda

müzakirə olunan reaksiya yolu ammonyak + benzaldehyd qarşılıqlı təsirdən başlayır.

İon mayesinin istifadə edilmədiyi, həlledici və katalizator olaraq aktiv olduğu reaksiya profillərini əldə etmək üçün reaksiya mərhələləri üç fərqli şəkildə hesablanmışdır.

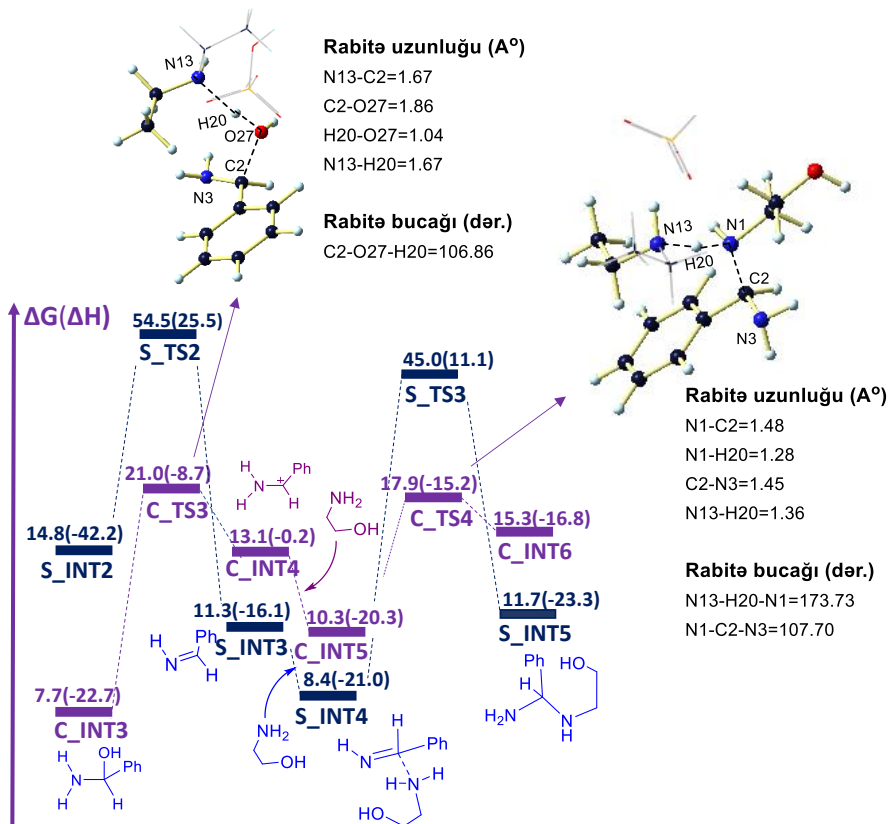
İon mayesi katalizator kimi (C). Şəkil 2.2-də amino-(fenil)-metanolun (CC_INT3 və ya S_INT2, F_INT2) əmələ gəlmə mərhələsi bu dəfə ion mayesinin kation hissəsisindən proton ötürülməsi ilə baş verdiyini yoxlasaq aydın olar ki, keçid vəziyyətlərində ion mayesi ilə karbonil və ya amin funksional qrupları arasında proton mübadiləsi ion mayesinin həlledici kimi iştirak etdiyi reaksiya ilə müqayisədə enerji maneələrini kəskin şəkildə azaldır.



Şəkil 2.2. Amino (fenil) metanolun əmələ gəlmə mərhələsi üçün hesablanmış mexanizmlər. **F:** İM-sız yol. **S:** İM-həlledici. **CC:** ($[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$) katalizator. Keçid vəziyyətləri (ΔG^\ddagger), aralıq maddələrin (ΔG_{int}) Gibbs sərbəş enerjiləri və optimallaşdırılmış keçid vəziyyəti strukturları üçün vacib rabitə uzunluqları və rabitə bucaqları şəkildə əlavə edilmişdir.

Amino-(fenil)-metanol əmələ gəlmə yolu $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$ və $[\text{HSO}_4]^-$ əlavə edilməklə iki dəfə hesablanır və ion mayesinin katalizator effekti onun kation və anion komponentləri və karbonil, amin və hidroksil qrupları arasında proton ötürülməsi ilə baş verir. Bu proses ion mayesinin həlledici xüsusiyyətindən fərqli olaraq katalizator effekti göstərdiyini təsdiq edir.

[Et₂NH₂]⁺ əlavə edilməsi: Şəkil 2.3-də amino-(fenil)-metanol əmələ gəlməsi reaksiyası üçün **F**, **S** və ion mayesinin kation komponentinin katalizator kimi rolu müqayisə olunur.



Şəkil 2.3. Keçid vəziyyətlərinə İM kationu əlavə edilərək diammin əmələgəlməsi mərhələsi (bənövşəyi). Müqayisə üçün şəkildə İM həlledici (tünd mavi) əlavə edilmişdir. **C_TS3** və **C_TS4** strukturlarında [Et₂NH₂]⁺ Et qrupları və [HSO₄]⁻ verilməmişdir.

F-də bu reaksiya yolu 49.4 kkal/mol aktivləşmə enerjisi tələb etdiyi halda **S**-in enerjisi isə 35.8 kkal/mol-dur. Katalizator (**CC**) olan reaksiyada [Et₂NH₂]⁺ komponenti karbonil oksigeninə proton ötürərək onun hidrosil qrupuna çevrilməsini təmin edir. Uyğun keçid vəziyyəti **CC_TS1** -dir və başlanğıc maddələrin enerjisi ilə

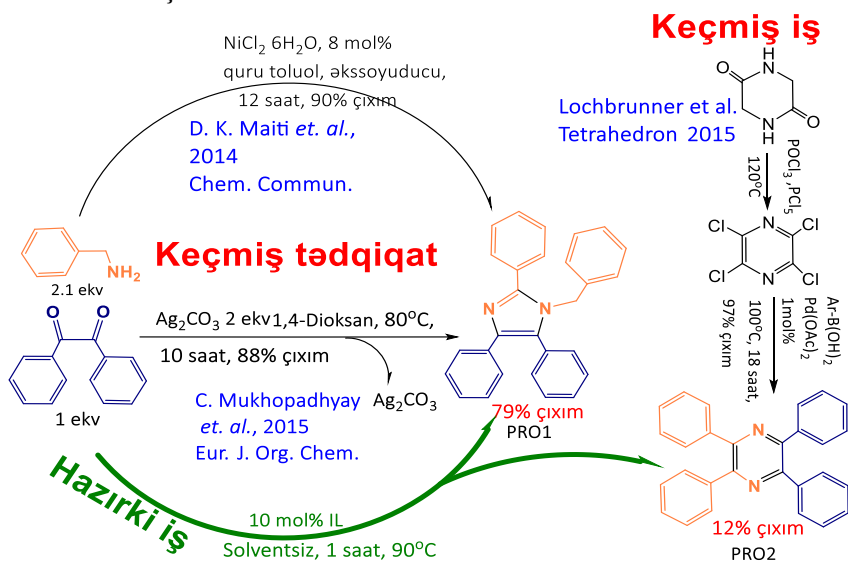
müqayisədə 9.2 kkal/mol çoxdur. Ammonyakın növbəti deprotonlaşması nəticəsində amino-(fenil)-metanol aralıq məhsulu alınır. Bu tranzit mərhələnin enerjisi (**CC_TS2**) aralıq maddəyə nisbətən 6.4 kkal/mol çoxdur.

Şəkil 2.3-də **S** və **CC** (katalitik) yollarının fərqləri verilmişdir. Əsas fərq odur ki, **CC_INT4** polyar mühit tərəfindən stabiləşdirilən imin kationudur (təbii rabitə orbitalı (NBO) analizi lokallaşdırılmış C=N ikili rabitəsinin iştirakını göstərir), **S_INT** isə neytral imin aralıq maddəsidir. **S_INT**-in enerjisi aşağıdır, amma əmələ gəlməsinin yüksək enerji maneəsi var. ETA-nın **S** reaksiya yolu ilə əlavə edilməsi yüksək enerji maneəsi ilə mümkün olur. Katalizator iştirakı olan reaksiyada diamin əmələ gəlməsinə qədərki hissədə hidrosidləşmə və dehidratlaşma mərhələlərinin enerji maneəsi deprotonlaşmadan yüksəkdir və bu hissəyə qədərki proses sürət müəyyən edən mərhələ adlanır.

CC (katalitik) yolla baş verən reaksiyanı daha əlverişli edən nədir? Məsələn, **CC** keçid vəziyyətlərində amino(fenil)metanol əmələ gəlmə mərhələsi **F** və **S** reaksiya yollarından fərqlidir, çünki hidrosidləşmə və deprotonlaşma mərhələləri ümumi olaraq az aktivləşmə enerjisi tələb edir. Bunun səbəbini görmək və rabitələr arası məsafələri aydınlaşdırmaq üçün şəkil 2.2 və 2.3-dəki optimallaşdırılmış keçid vəziyyətlərinə baxacağıq. Şəkil 2.2-də **F_TS1**, **S_TS1**, və **CC_TS1** strukturları arasında mühüm fərqlər göstərilir. **F** və **S**-də benzaldehid karbonil rabitəsi **CC** keçid vəziyyətləri ilə müqayisədə uzun olur. Bunun səbəbi enerji fərqi ilə əlaqədardır. Optimallaşdırılmış benzaldehid karbonil rabitəsinin uzunluğu 1.22Å-dir. **F_TS1**-də karbonil rabitəsi uzanaraq 1.33Å –a çatır. **S_TS1**-da isə hidrogen rabitə şəbəkəsinin stabiləşməsi hesabına 1.39Å –dir. **CC_TS1**-da rabitə uzunluğu 1.31Å –dir (Şəkil 2.2). İon mayesinin kationu karbonil ikili rabitəsinə çox uzatmadan karbonil oksigenə proton ötürür. İon mayesinə proton miqrasiyası da az enerji maneəsi ilə baş tutur.

3. Metalsız Brønsted turşu ion maye katalizatoru ilə benzilik C(sp³)-H rabitəsinin aktivləşməsi və C-N, C-C çarpaz birləşmələrinin təcrbi və kompüter hesablamaları ilə tədqiqi.

Bu işdə atomekonomik, həlledici və metal olmayan bir mərhələli çox əvəz edilmiş imidazol və pirazin tsikllərinin sintezi üçün metod və DFT ilə tədqiq edilmiş reaksiya mexanizmindən bəhs edilib. Həmçinin imidazol və pirazin birləşmələri üçün reaksiya şəraiti optimallaşdırılıb və çıxımı istənilən istiqamətdə əhəmiyyətli dərəcədə yüksəltməyin yolları göstərilmişdir. Reaksiya mərhələlərinin diaqramı və katalitik mexanizmin ətraflı təsviri Sxem 3.1-də verilmişdir.



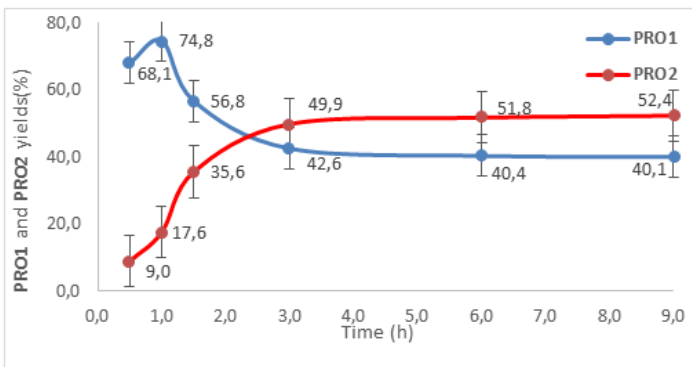
Sxem 3.1. İon mayesi və metal katalizatoru vasitəsilə C-H-nin aktivləşməsi reaksiyaları.

Məhsulun çıxımına təsir edən ion mayesinin növü, reaksiyanın temperaturu, reaksiya vaxtı, fərqli polyar/qeyri- polyar həlledicilər və benzil və benzilamin tsiklləşməsi reaksiyası üçün katalizatorun miqdarı olmaqla beş parametrlə araşdırılmışdır. n-BuOH-u həlledici kimi istifadə etdikdə reaksiya qarışığında **PRO1** çıxımı 29%-i keçmir və **PRO2** əmələgəlməsi müşahidə edilmir. DMSO

iştirakı ilə gedən reaksiyada isə **PRO2**-nin çıxımı ən yüksək qiymətinə çatır, amma **PRO1** çıxımı yalnız 7% olur. Bütün digər reaksiya parametrləri həlledici olmayan reaksiya şəraitlərində eynidir. Digər yoxlanılmış həlledicilər (DMA, DMF, piridin, su, qliserin, toluol, 1,4-dioksan) DMSO və n-BuOH kimi effektiv deyil. Həlledici iştirakı ilə gedən reaksiyalarda ən yüksək **PRO1** çıxımı (n-BuOH iştirakı ilə) həlledici olmayan reaksiyalarda əldə edilən ən yüksək çıxımdan 3 dəfə aşağıdır. Baxmayaraq ki, DMSO iştirakında **PRO2** çıxımı daha yüksəkdir, ümumi məhsul çıxımı 61%-i keçmir. Həlledici olmayan reaksiya şəraitlərində 79% çıxımlı **PRO1** əldə edilir. Həmçinin həlledici olmayan şəraitlərdə **PRO2** əmələ gəlməsini DMSO iştirakı ilə əldə edilən çıxıma qədər yüksəltmək üçün optimallaşdırırıq. Bu araşdırma göstərir ki, həlledicisiz şəraitlər mümkün olmaqla bərabər, əslində **PRO1** və **PRO2** sintezi üçün əlverişlidir. Uyğun olaraq növbəti tədqiqatlar həlledici olmayan şəraitlər üçün aparılmışdır. Tətbiq edilmiş şərait “yaşıl” kimyanın şərtlərinə uyğun gəldiyi üçün arzu olunandır. Tədqiq olunmuş reaksiyaya uyğun analogi reaksiyalar bu şəraitdə daha əlverişli aparıla bilər.

Optimal ion maye katalizatorunun seçilməsi: 1 saat müddətində 90 °C temperaturda fərqli ion mayelərin (10 mol%) iştirakı ilə benzilamin (BnNH₂) və benzildən **PRO1** və **PRO2** (yan məhsul) əmələ gəlməsi reaksiyası tədqiq edilmişdir. İon maye katalizatoru olmadan başlanğıc maddələrin **PRO1** və **PRO2**-yə çox az hissəsi çevrilir. Ən yaxşı nəticələr [taH₄][I₄] və [deaH][HSO₄] iştirakı ilə əldə edilmişdir. [taH₄][I₄] amfoter mərkəzləri (NH⁺) var və onlar reaksiyanın protonlaşma və dehidratlaşma mərhələlərində aktiv iştirak edir.

Reaksiya müddətinin dəyişməsi. Reaksiyanın ilkin optimallaşma mərhələsində reaksiya sürətinin optimallaşdırılması məqsədi ilə müxtəlif zaman aralığında 90 °C-də aparılmışdır. Şəkil 3.1-də iki məhsulun çıxımlarının zamandan asılılıq qrafiki göstərilmişdir:



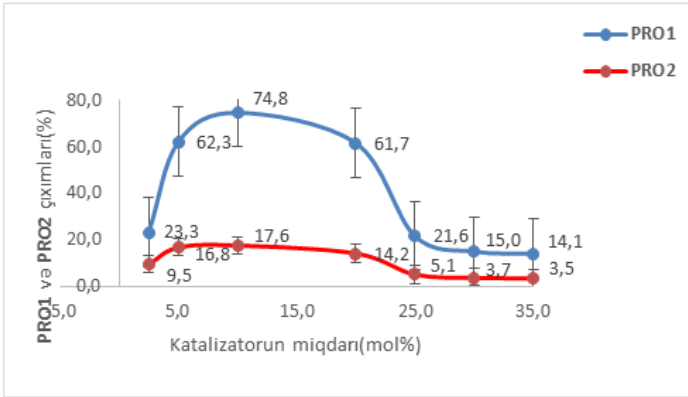
Şəkil 3.1. PRO1 və PRO2 əmələ gəlməsinin zamandan asılılığı (90 °C temperatur 10 mol% katalizator [deaH][HSO₄]).

Reaksiya 10 mol% katalizator [deaH][HSO₄] ilə 90 °C temperaturda aparılmışdır. Qrafikə görə **PRO1** üçün maksimum çıxım 1 saatdan sonra əldə edilmişdir. İlk 60 dəqiqə müddətində **PRO1** çıxımı 75%-ə qədər olduğu halda **PRO2** çıxımı isə 18% olmuşdur. Təcrübə nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın müddəti artdıqca **PRO1** çevrilməsi azalır, **PRO2** birləşmənin əmələ gəlməsi isə artır. Təxminən 3 saatdan sonra **PRO2**-nin çıxımı **PRO1**-dan çox olur. Məhsulun əmələ gəlməsi təxminən 6 saatdan sonra dəyişmir. Bu araşdırma göstərir ki, **PRO1**-in **PRO2**-yə nəzərən çıxımı zamandan asılıdır və məhsul əmələ gəlməsi zamanla tənzimləyə bilər. Uzun müddət ərzində effektiv temperaturun tətbiqi katalizatorundan asılı olmayan C(sp³)-H aktivləşməsini və ardınca C-C çarpaz birləşməsini sürətləndirir. (Hidrogen birləşməsi ilə substrat (reagent) protonuna birləşir - **TS1-PRO2**). Nəticədə isə altı-üzvlü dihidropirazin tsikli alınır (**INT2-PRO2**). Eksperimental tədqiqatlar göstərir ki, çox mərhələli proseslər vasitəsilə 1 saat müddətində pirazin tsikli tam olaraq əldə etmək olmur (rabitə aktivləşməsi, çarpaz-birləşmə, **INT2-PRO2** deprotonlaşması).

[deaH][HSO₄] katalizatorlarının götürülmüş reaksiya üçün optimal miqdarının müəyyənəndirilməsi.

Reaksiya başladıqdan 1 saat sonra katalizatorun [deaH][HSO₄] miqdarının dəyişməsinin məhsulun çıxımı ilə əlaqəsi Şəkil 3.2-də

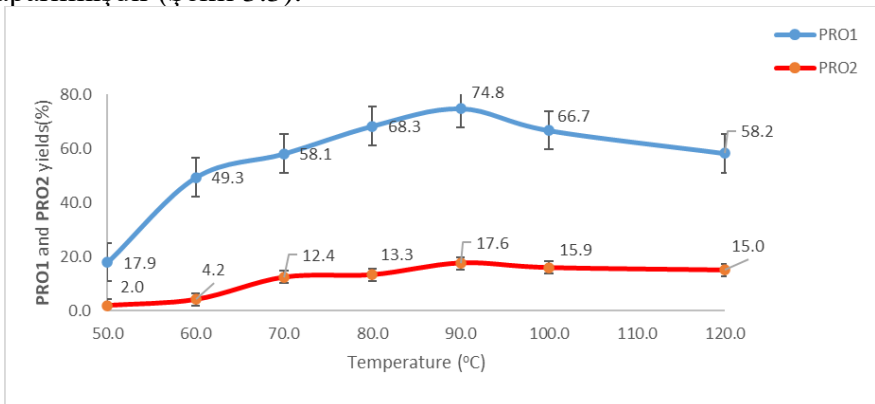
verilmişdir:



Şəkil 3.2. PRO1 və PRO2 çıxımlarının [deaH][HSO₄] qatılığından asılılığı (90 °C temperaturda 1 saat sonra).

Şəkildən görüldüyü kimi reaksiya sisteminə 20 mol% katalizator əlavə edilməsi zamanı başlanğıc maddələrin məhsullara çevrilməsi kəskin şəkildə azalır. Bu nöqtəni ion mayesinin özunu həlledici kimi aparmağa başladığı an kimi qəbul etmək olar. Məhsulların ən yüksək çıxımı ion mayesinin 10 mol% miqdarında istifadəsi zamanı əldə edilir. Ona görə də növbəti reaksiyalarda bu qatılıq ion mayesinin optimal qatılığı kimi qəbul edilib.

Temperaturun effekti. Reaksiya 1 saat müddətində 10 mol% [deaH][HSO₄] katalizator iştirakı ilə fərqli temperaturalarda aparılmışdır (Şəkil 3.3):

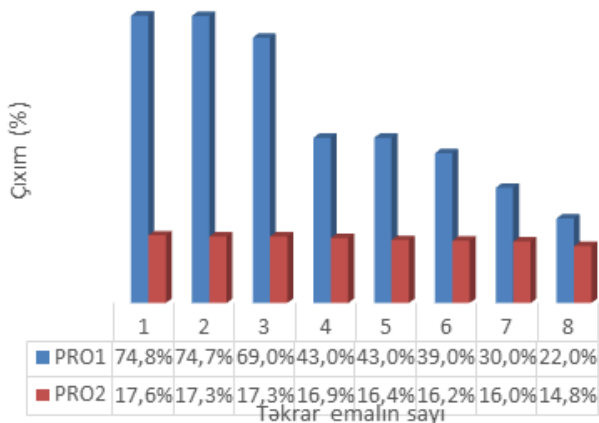


Şəkil 3.3. PRO1 və PRO2 çıxımının temperaturdan asılılığı.

Şəraitlər: 10 mol% [deaH][HSO₄], 1 saat.

Tədqiqat nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, **PRO1**-in çıxımı temperatur 90°C -ə çatanadək artır, amma bu temperaturdan sonra reaksiyanın çıxımı əhəmiyyətli dərəcədə azalır. Aşağı temperaturlarda isə (50-60 °C) **PRO2** əmələ gəlməsi müşahidə edilmir və 70 -120 °C temperatur aralığında birləşmənin çıxımı sabit olaraq qalır. 90°C temperaturdan sonra **PRO1** əmələ gəlməsinin azalmasına katalizatorun deaktivləşməsinin səbəb olduğu ehtimal edilir: [Et₂NH₂⁺] dan substrata(reagentə) protonun keçid etməsi dietilamin hissəsini əmələ gətirir. Bu fakt proton ötürülməsində ion mayesinin kation və anion hissələrinin ikili katalitik aktivliyə malik olduğunun sübutudur. Sintez edilmiş maddə uçucu mayedir (qaynama temperaturu 55 °C-dir) və tədqiq olunan temperaturlar katalizatorun itkisinə səbəb ola bilər.

Yuxarıdakı nəzəriyyəni isbat etmək üçün havada (reaksiya şəraiti ilə eyni) katalizatorun DTA/DSC analizini etdik:

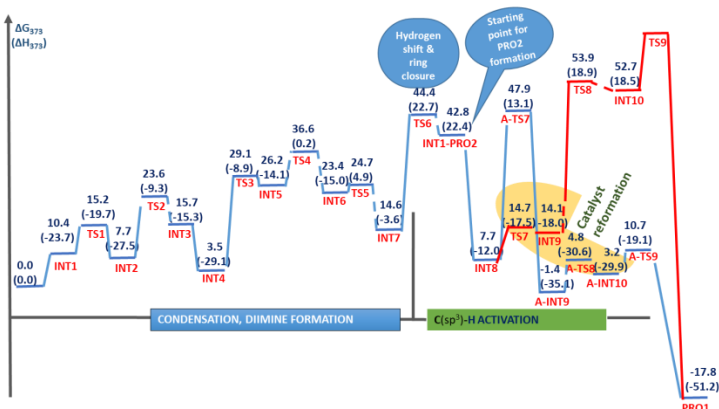


Şəkil 3.4. İM-in təkrar emalının yoxlanılması: benzil (2.50 mmol), benzilamin (5.50 mmol) və 10 mol% [deaH][HSO₄] (90°C temperaturda 1 saat).

25-260 °C temperatur intervalında katalizatorun kütləsində cüzi artım olur. Buna səbəb kation komponentin oksidləşməsidir: Et₂NH₂⁺ → Et₂NH⁺O⁻. Klasius-Klapeyron tənliyindən istifadə

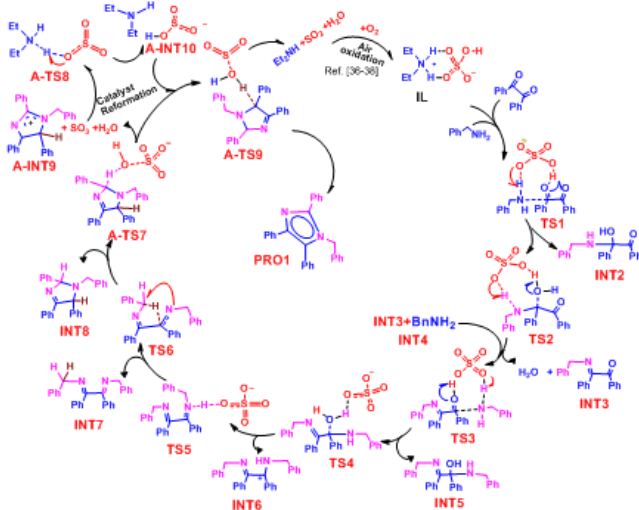
edərək fərqli temperaturlarda (80 (m.t)-120 °C) buxar təzyiqləri hesablanmışdır. Katalizatorun buxarlanma entalpiyası (140.4 kJ/mol) DTA/DSC termoqram ilə tapılmışdır. İon mayesi katalizatorunun buxar təzyiqi 120 °C temperaturda sifra yaxındır. Bu reagentlər (substratlar) olmayan zaman yoxlanılan reaksiya şəraitlərində katalizatorun stabilliyini göstərir. Katalizatorun miqdarının artırılması reaksiyaya mənfi təsir edir. Bu onu göstərir ki, yüksək qatılıqda Brønsted turşulu ion mayeləri katalizator kimi deyil, həlledici kimi reaksiyada iştirak edir. **PRO1** və **PRO2** çıxımına təsir edən digər faktor reaksiya müddətidir. Optimallaşdırılmış temperaturda (90°C) və katalizator miqdarında (10 mol%) 3 saat müddətində **PRO2** –un çıxımı **PRO1**-dan azca yüksəkdir və bundan sonra sabit qalaraq tarazlığa çatdığını göstərir. Nəzəri hesablamalar göstərir ki, reaksiya kondensləşmə və C(sp³)-H aktivləşmə mərhələləri ilə baş verir. BnNH₂ və benzil karbonil qrupları arasında proton ötürülməsi üçün ion mayesinin anion komponenti [HSO₄] qeyri-adi çoxfunksiyalı ani keçid vəziyyətini (**TS1**) formalaşdırır. Hidrogen-dəyişilməsi keçid vəziyyəti (**TS6**) C-N çarpaz birləşməsi ilə pentaqonal halqanın bağlanması baş verir. C-C çarpaz birləşməsi **TS1-PRO2** ilə heksaqonal halqa bağlanmasına səbəb olur. Halqanın əmələ gəlməsi keçid vəziyyətləri **A-TS7**, **TS8** ilə halqadakı (**INT8**) ilk protonun deprotonlaşması(C(sp³)-H aktivləşməsi) ilə başlayır. Bu reaksiya üçün enerji seçilmiş reaksiya yolları üçün ən yüksəkdir. Nəzəri mexanizm və eksperimental tədqiqatlar **PRO1** əmələ gəlməsinin **PRO2** əmələ gəlməsi yolundan daha katalitik olduğunu aşkar edir. Bu Brønsted turşulu ion mayelərin C(sp³)-H rabitəsinin funksionallaşdırılması reaksiyalarında gələcək təbiiqlər üçün faydalı ola bilər.

Mexanizm hesablamaları. **PRO1** əmələ gəlməsi reaksiyasının ətraflı hesablanması aparılmış və Şəkil 3.5-də göstərilən reaksiya profili əldə edilmişdir:



Şəkil 3.5. DFT hesablamalarına görə C-H aktivləşmə reaksiyasının profili (kcal/mol)

. BnNH_2 və benzil əlaqəsi zamanı diimin aralıq maddəsi alınır və $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ aktivləşməsi hesabına son məhsula çevrilir (Sxem 3.2):

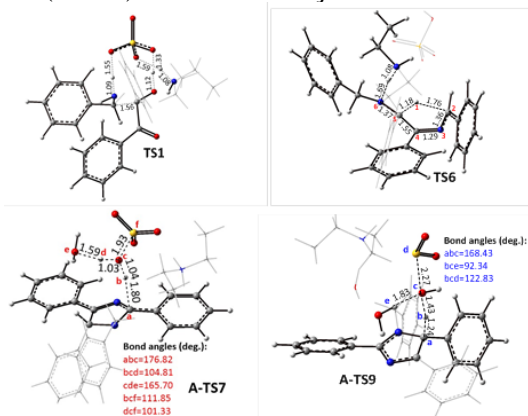


Sxem 3.2. PRO1-in əmələ gəlmə mexanizmi (Şəkil 3.5 mavi rəngli reaksiya yolu). Şəkil aydın olması üçün bəzi keçid vəziyyəti strukturlarında ion mayesnin kation hissəsi verilməyib.

TS1 vasitəsilə BnNH_2 və benzilin qarşılıqlı əlaqəsi zamanı 2-(benzilamino)-2-hidroksi-1,2-difeniletan-1-on (INT2) alınır. Bu

tranzit mərhələnin enerjisi başlanğıc maddələrin enerjisinə nəzərən 15.2 kkal yüksəkdir. **TS1** ortaq keçid vəziyyətidir: proton ötürülməsi (HSO_4^- protonunu karboksil oksigenə verir və eyni zamanda BnNH_2 proton alır) **INT2** əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Proton ötürülməsi zamanı **TS1** üçün seçilmiş rabitə məsafəsi Şəkil 3.6-da verilmişdir. İon mayesinin kation komponenti anion komponentə yaxındır (N-H: 1.08\AA və O-H: 1.59\AA) və proton verilməsi zamanı dəstək rolunu oynayır. Bu növ ortaq keçid vəziyyətləri dehidratlaşma (**TS2**) və protonlaşma (**TS3**) mərhələləri üçün də hesablanmışdır (təyin edilmişdir). **TS2** in növbəti mərhələsinin enerji maneəsi 15.9 kkal-dir və suyun ayrılması ilə nəticələnir. İkinci BnNH_2 molekulun iminə (**INT3**) əlavə edilməsi benzildəki ikinci karbonilin protonlaşması və **INT5**-in dehidratlaşması (**INT4**→**INT7**) ilə diimini (**INT7**) əmələ gətirir. Reaksiyanın növbəti hissəsi (**INT7**→**PRO1**) $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ rabitəsinin aktivləşməsi hesabına **INT7**-dan **PRO1** və **PRO2**-u əmələ gətirir .

Bu reaksiya benzilə protonunun ötürülməsi ilə başlayır (Atomlar Şəkil 3.6-da tünd qırmızı rənglə verilib) və keçid vəziyyəti(**TS6**) vasitəsilə tsiklik (**INT8**) struktura keçir.

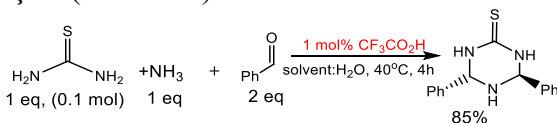


Şəkil 3.6. **TS1**, **TS6** (hidrogen dəyişilməsi KV), **A-TS7** və **A-TS9** –in optimallaşdırılmış strukturları (mühüm rabitə uzunluqları (\AA) və bucaqları (dərəcə)). $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$, $[\text{HSO}_4]^-$ və fenil qrupları şəklil aydın olması üçün verilməmişdir.

TS6-də hidrogen dəyişilməsi zamanı ion mayesinin kation və anion hissələri katalitik olaraq aktiv deyil (Şəkil 3.6). Kation hissə hidrogen rabitəsi ilə azotu (**6**) birləşdirir. Hidrogen mübadiləsi keçid vəziyyətinin kondensləşmə enerji maneələri ilə müqayisədə yüksək enerji maneəsinə (29.8 kkal) malik olduğu hesablanmışdır. Bu **PRO1** və **PRO2** birləşmələrinin əmələ gəlmə mərhələlərində əsas rolunu oynayır. **TS6** benzil $C2(sp^3)$ -**H1** rabitəsinin ayrılmasına səbəb olur. Növbəti proton (**1**) hərəkəti ($C5=N6$) doymuş iminin $C5$ (sp^2) əmələ gəlməsinə səbəb olur. Ardınca azotun (**6**) benzilə hücumu $C(sp^2)$ nəticəsində $C2-N6$ çarpaz birləşmə baş verir və tsiklləşmiş aralıq maddə alınır (**INT8**). Yuxarıda verilmiş alternativ reaksiya yolları **PRO1** əmələ gəlməsi üçün uyğun yollar kimi qəbul edilmədiyi üçün sulfat reduksiyası ilə beş-üzvlü halqadan proton qoparılması araşdırılmışdır. $C(sp^3)$ -H aktivləşmə mərhələləri ilə iki yolla məhsul əldə edilir: Katalizator yenilənməsi və sulfat turşusunun və ya hidrosulfatın kükürd dioksidə reduksiyası.

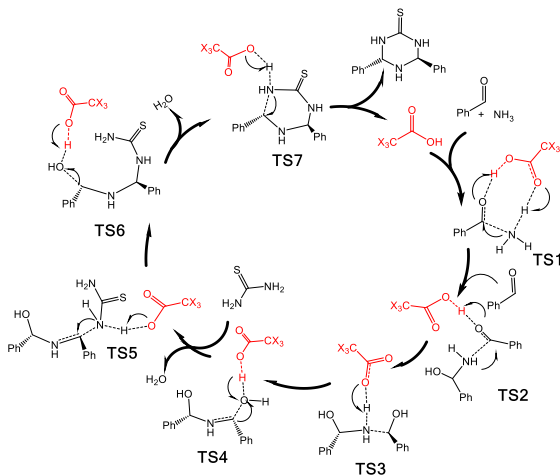
4. Üçkomponentli tsiklokondensləşmə reaksiyasında CX_3COOH -un ($X=F, Cl, H$) katalitik effektlərinin kompüter kimyası ilə tədqiqi.

Kvant kimyası hesablamaları üçün model reaksiya olaraq (4S, 6S)-4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-tionun amonyak, benzaldehyd və tiokarbamidə ibarət olan birmərhələli üçkomponentli kondensləşmə (BÜK) sintezi seçilmiş və Kohn-Sham (KS) DFT səviyyəsində reaksiya mexanizmini araşdırmaq üçün sadə başlanğıc maddələr seçilmişdir (Sxem 4.1):



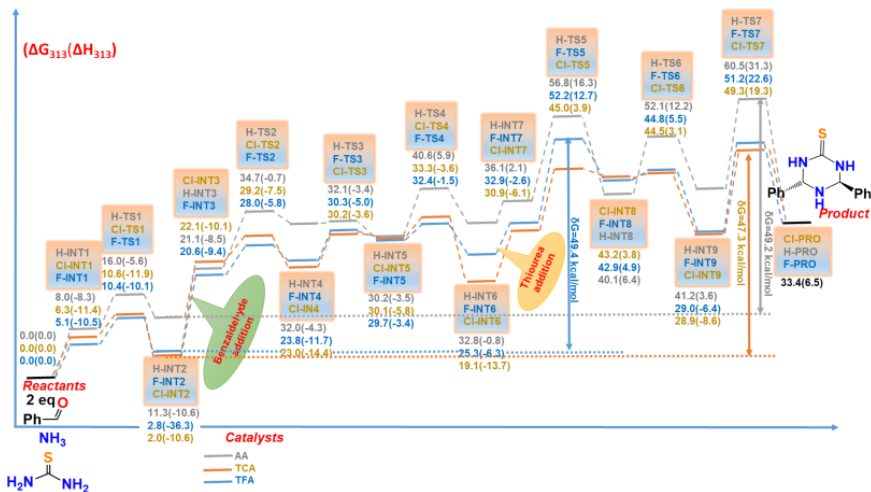
Sxem 4.1. Kvant kimyası hesablamalarında istifadə edilən reaksiya.

Reaksiya mexanizminin əsaslandırılması. (4S,6S)-4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-tionun BÜK sintez mexanizmi amonyak və benzaldehydin qarşılıqlı təsiri ilə baş tutur (Sxem 4.2):



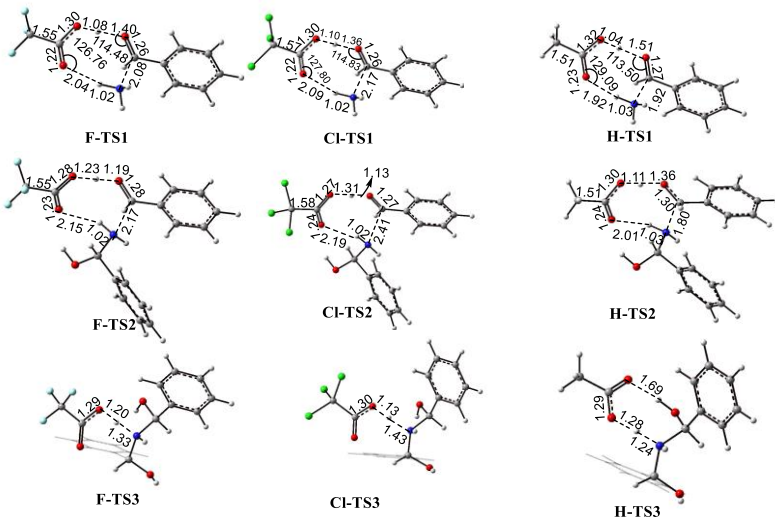
Sxem 4.2. CX_3COOH katalizatoru ilə BÜK kondensləşmə reaksiyasının kvant kimyası ilə hesablanması

Kiçik reagent (substrat) molekullarının (benzaldehyd və amonyak) qarşılıqlı əlaqə enerjisi nisbətən azdır və çox komponentli birləşmə mexanizmində reaksiyanın başlanğıc nöqtəsi kimi qəbul edilə bilər. Aralıq maddə amin qrupu və benzaldehyd molekulu ilə reaksiyaya girir. Dehidroksidləşmə mərhələsindən (**TS4**) sonra tiokarbamidin amin qrupu aralıq maddənin olefin karbonuna hücum edir (bax **TS5**). Əlavə dehidroksidləşmə (**TS6**) və proton ayırma (**TS7**) məhsulunun ((4S,6S)-4,6-difenil-1,3,5-triazin-2(1H)-ion) əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Sirkə turşusundakı (ST) metil qrupunun hidrogen atomlarını flüor və xlor atomları ilə əvəz edərək reaksiya (Sxem 4.1) səxmi təkrarən hesablanmışdır. Şəkil 4.1-də göstərilən reaksiya profil diaqramı uyğun olaraq ST, triflüor sirkə turşusu (TFS) və trixlor sirkə turşusu (TXS) katalizatoru ilə BÜK mexanizminin üç dövrünü əhatə edir. Hesablama göstərir ki, ST və TFS katalizator iştirakı olan reaksiya yollarında (Şəkil 4.1-də boz və mavi) enerji maneələrində böyük bir fərq yoxdur. Maraqlıdır ki, ST və TFS ilə müqayisədə TXS-in katalitik iştirakı enerji maneələrini əhəmiyyətli dərəcədə minimuma endirir.



Şəkil 4.1. DFT hesablamalarına görə BÜK triazin-2-tion əmələ gəlməsinin reaksiya profili (kcal/mol). Mavi, narıncı və boz rənglər uyğun olaraq TFS, TXS və ST-dır.

Şəkil 4.1-in ilk üç keçid vəziyyətinin struktur analizi halogen atomunun enerji maneələrinə necə təsir etdiyini açıq şəkildə göstərir. **F-TS1** və **CI-TS1**-dən göründüyü kimi katalizatorun O-H rabitələri (1.08Å və 1.10Å) ST (1.04Å) ilə müqayisədə (**H-TS1**) reaksiya rabitəsi uzanmışdır. Metil hidrogen atomlarının ST-dakı halogen atomları ilə əvəzlənməsi uzanan O-H rabitələri vasitəsilə proton ötürülməsini asanlaşdırır. Benzaldehyd karbonilin oksigeninə proton ötürülməsi rabitənin uzanması nəticəsində təxminən 6 kkal/mol aşağı enerji maneəsi ilə mümkün ola bilər. Azanedilbis (fenilmetanol) ilə benzaldehyd arasında qarşılıqlı əlaqə: **F-INT2**, **CI-INT2** və **H-INT2** halogenləşdirilmiş asetat turşusu üçün (**INT2**→**TS2**) yüksək aktivləşmə enerjisi (**F-TS2** 25.2 kkal/mol və **CI-TS2** 27.2 kkal/mol) tələb edir. ST burada 23,4 kkal/mol enerji maneəsi vasitəsilə karbonil oksigeninə proton ötürülməsini təmin edən uyğun katalizator rolunu oynayır. ST həmçinin dialkilammonium kationunun (-NH₂⁺, **H-INT4**) deprotonlaşması (**H-TS3**, $\Delta G^{\ddagger}=0.1$ kkal/mol) üçün güclü katalizatorudur. Bu, hidroksil və ST karbonil qrupu arasında hidrogen birləşməsi (1.68Å) vasitəsilə ST-nin struktur ilə rabitə əmələ gətirməsi ilə izah oluna bilər (Şəkil 4.2, **H-TS3**).



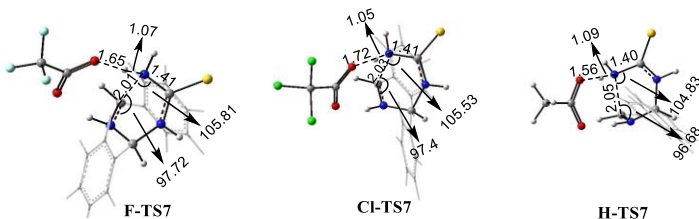
Şəkil 4.2. F-TS1, F-TS2, F-TS3, Cl-TS1, Cl-TS2, Cl-TS3, H-TS1, H-TS2 və H-TS3 üçün optimallaşdırılmış strukturlar (vacib rabitə uzunluqları (Å) və bucaqları (dərəcə) ilə).

Bu cür vəziyyət analoji halogen daşıyıcı keçid vəziyyətlərində görülmür (**F-TS3** və **Cl-TS3**). Bu keçid vəziyyətlərində katalizatorun karbonili və hidroksil karbonil oksigenindəki aşağı elektron sıxlığında (elektron sıxlığı halogen atomlarına doğru axdığı üçün) hidrogen rabitəsi əmələ gətirə bilməz. Növbəti mərhələdə benzil karbonlara qoşulmuş hidroksil qruplarından biri dehidratlaşma yolu ilə çıxarılır (**F-**, **Cl-** və **H-TS4**). ST-in katalitik məhsuldarlığı növbəti mərhələdə azalır: Dehidratlaşma enerji maneəsi (**H-TS4**) 10.4 kkal/mol-dur və 7.7 kkal **F-TS4**-dən, 7.2 kkal isə **Cl-TS4**-dən yüksəkdir. Tsiklə tiokarbamid (**INT6**→**TS5**) və benzaldehydin (**INT2**→**TS2**) əlavə edilməsi ən yüksək enerji maneələrinə malikdir və Şəkil 4.1-in bütün tsiklləri (boz, narıncı və mavi) üçün sürət məhdudlaşdırıcı mərhələlər kimi qəbul edilə bilər.

TFS katalizatoru iştirakında tiokarbamidin sistemə əlavə edilməsi (**F-TS5**, 26.9 kkal/mol) üçün aktivləşmə enerjisi TXS (**Cl-TS**, 25.9 kkal/mol) və ST-dan (**H-TS5**, 24 kkal/mol) çoxdur. Ən aşağı aktivləşmə enerjisi **H-TS5** strukturu ilə izah edilə bilər.

Tiokarbamid amin qrupundan sp^2 hibridləşdirilmiş karbona nükleofil həmləsi nəticəsində (karbondan hidroksil qrupu əvvəlki mərhələdə

çıxarılır) halqa bağlanması ilə məhsul alınır (Şəkil 4.3).

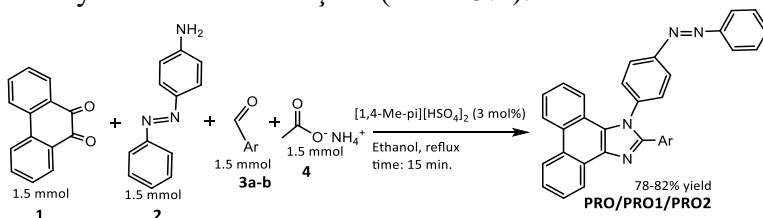



Şəkil 4.3. **F-TS7**, **Cl-TS7** və **H-TS7** üçün optimallaşdırılmış strukturlar (vacib rabitə uzunluqları (Å) və bucaqları (dərəcə) ilə).

Hər üç hal üçün (boz, mavi və narıncı) **TS7** eyni zamanda halqanın bağlanması ilə tiokarbamid amin qrupundan proton ayrılması səbəbindən razılaşdırılmış keçid vəziyyətidir. **F-TS7**, **H-TS7** və **Cl-TS7** üçün aktivləşmə enerjisi uyğun olaraq 22.2 kkal/mol, 19.3 kkal/mol və 20.4 kkal/mol-dur. Ümumi reaksiya 33.4 kkal/mol enerji ilə endotermikdir və məhsul trans konformasiyadır. Bəzi mərhələlərdə ST-nın reagentlə (substratla) birləşdiyi və aşağı enerji maneələri ilə proton ötürülməsini (**H-TS2**, **H-TS5** və **H-TS5**) asanlaşdırdığı müəyyən edilmişdir. Tsiklə benzaldehyd və tiokarbamid əlavə edilmə mərhələsinin katalitik ST, TFS və TXS reaksiya yolları üçün sürəti məhdudlaşdıran mərhələ olduğu öyrənilmişdir. TFS-nın güclü turşuluğuna baxmayaraq enerji fərqi (span) modeli TXS-nın model reaksiya üçün nisbətən daha yaxşı bir katalizator olduğunu göstərdi. Bu tədqiqatda, turşuluq bu səbəbdən katalitik aktivlik üçün əsas proqnozlaşdırıcı amil deyil.

5. Yeni azo-qruplu politsiklik imidazol törəmələrinin sintezi: mexanizm hesablamaları, struktur və flüoresent tədqiqatları

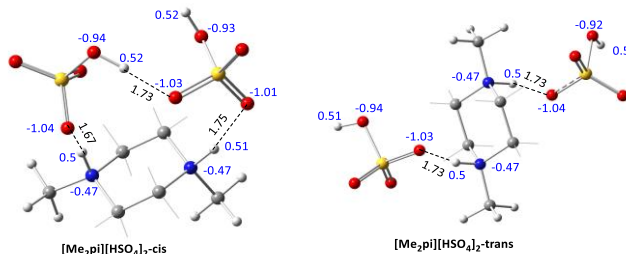
Bu tədqiqat işində ucuz və kimyəvi aktivliyi nöqtəyi nəzərindən üstün ion mayesi katalizatorunu və reaksiya mexanizmini araşdıran hesablama müraciət edilmişdir (Sxem 5.1).



Nö	Ar	Ar 	Məhsulun adı	Zaman (dəq)	TOF (saat ⁻¹)	Çıxım (%)
1	C ₆ H ₅ -	3a	PRO	15	104	77.6
2	4-MeOC ₆ H ₄ -	3b	PRO1		109	82.0
3	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ -	3c	PRO2		107	80.3

Sxem 5.1. Azo-qrupa malik olan 2-aril-1H-fenantro[9,10-d]imidazolun dörd komponentli tsiklokondensləşmə sintez reaksiyası.

Sxem 5.1-in birləşmə reaksiyası üçün ion mayesi katalizatoru ([1,4-Me₂pi][HSO₄]₂) götürülmüşdür. 1,4-piperazin quruluşunda sulfat anionunun mövcudluğu FT-İQ ilə təsdiqlənmişdir. İon mayesinin struktur analizi kation hissəsinə (1,4-Me₂pi) nəzərən iki HSO₄⁻ ionunun (anion hissəsi) yerindən asılı olaraq katalizatorun sis və trans şəklində mövcud ola biləcəyini göstərir (şəkil 5.1).

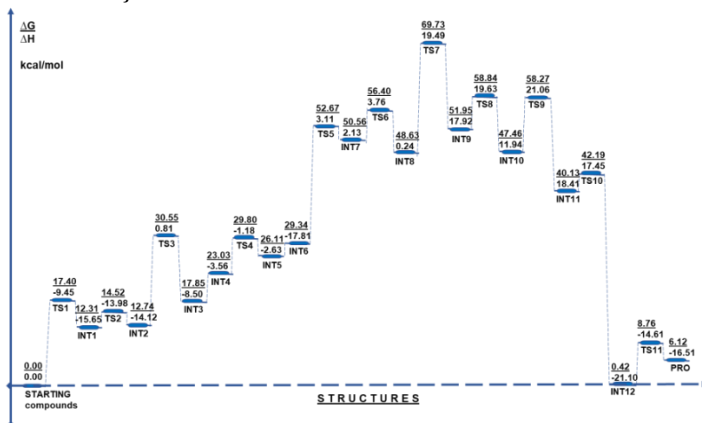


Şəkil 5.1. [Me₂pi][HSO₄]₂ ion mayesinin sis və trans komformerləri. Təbii yüklər mavi rənglə verilmişdir. Rabitə uzunluqları (qara) anqstrom (Å) ilə verilmişdir.

Təbii yük analizi göstərir ki, hər iki konformerdə turşu protonlar, oksigen və azot atomları oxşar yük daşıyır (hər iki konformerdəki atomlar arasında əhəmiyyətli dərəcədə elektromənfilik fərqi yoxdur). İki konformer arasındakı konseptual fərq ion mayesinin anion hissəsinin yerləşməsidir. Sis konformerində iki anion (H ---O =1.73 Å) arasındakı hidrogen rabitəsi turşu protonun reaktivliyini azalda bilər. Trans konformer üçün turşu protonları reagent (substrat) molekulları ilə daha asan mübadilə olunur. Əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjiləri, həmçinin konformerlər üçün də hesablanmışdır. ΔG (trans-sis; 0,3 kkal/mol) konformerlər arasında elə bir ciddi enerji

fərqlinin olmadığını göstərir. Katalizatorun struktur analizinə əsasən trans konformer reaksiya yolunun hesablanması üçün seçilmişdir, çünki asanlıqla mümkün olan iki turşu protonları var.

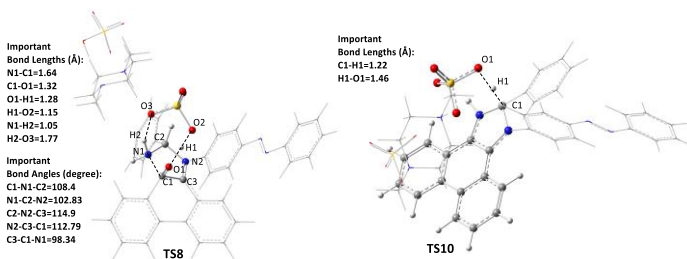
Hesablama tədqiqatları başlanğıc maddələrin birləşməsinə əsasən aparıldı: **3a** (benzaldehyd), **1**, **4** (amonyak) və **2**. Reaksiyanın Gibbs enerji profili (Şəkil 5.2) göstərir ki, mexanizm **INT5** (diamin) əmələ gəlməsinə qədər aşağı (dayaz) enerji maneələri ilə davam edir. **TS1** **3a** ilə amonyak və ion mayesinin anoin hissəsinin qarşılıqlı təsirini göstərir və **INT1**-in əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. **INT1** deprotonlaşması nəticəsində amino spirt alınır (**INT2**) və o da dehidratlaşma keçid vəziyyəti (**TS3**) ilə imini (**INT3**) əmələ gətirir. **INT3** və **2** reaksiyaya girərək **INT5** əmələ gətirir. **INT6**, **1**-in **INT5**-ə əlavə edilməsi ilə alınır və onun **INT7**-ə çevrilməsinin ən yüksək enerji (26.56 kkal/mol) maneəsi olduğu hesablandı. Bu mərhələ sürəti məhdudlaşdırıcı mərhələ hesab edilə bilər.



Şəki 5.2. İon mayesi ($\text{Me}_2\text{pi}][\text{HSO}_4]_2$) katalizatoru iştirakında tsiklokondensləşmə reaksiyasının Gibbs enerji profili. Əmələgəlmə Gibbs enerjiləri və entalpiyalar $\Delta G/\Delta H$ kkal/mol kimi verilmişdir.

Məhsula çatmaq üçün olan əlavə mərhələlər olduqca sadədir. **INT7**→**INT8** çevrilməsinin 5.8 kkal/mol enerji maneəsi olduğu hesablandı. Bundan sonra 21.1 kkal/mol enerji maneəsi ilə vacib hidrosil çıxarılması (dehidratlaşma) mərhələsi baş verir. Son karbonil qrupu (əvvəlcə **1**-də yerləşir) proton qəbul edir və amin qrupunun karbona həmlələri eyni vaxtda daha kiçik (6,9 kkal / mol)

enerji maneəsi ilə eyni anda çoxfunktional keçid vəziyyəti (**TS8**) olaraq göstərilən halqanın bağlanmasına səbəb olur (Şəkil 5.3).

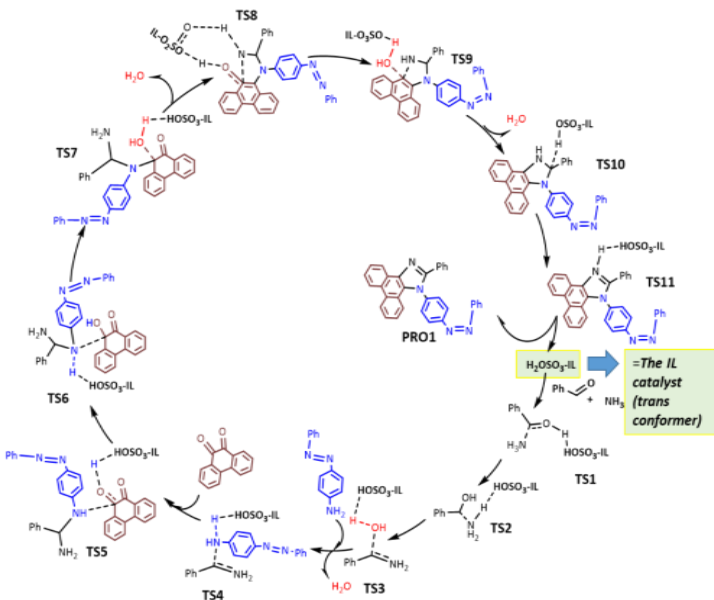


Şəkil 5.3. Halqa bağlanmasının (**TS8**) və $C(sp^3)$ -H aktivləşmə (**TS10**) keçid vəziyyətləri.

Protonlu karbonil hidroksil qrupuna çevrilir və daha sonra protonlaşma (**TS9**, 10.81 kkal/mol) strukturundan suyu çıxarır. Maraqlıdır ki, $C(sp^3)$ -H aktivləşmə enerji maneəsi (**TS10**, 2.06 kkal/mol) istifadə olunan ion mayesi katalizatoru ilə aşağı enerjiyə sahib olduğu hesablanır. Oxşar $C(sp^3)$ -H aktivləşmə enerji maneəsi əvvəllər fərqli ion mayesi katalizatoru ilə daha yüksək olaraq hesablanmışdır. Aşağı enerji maneələri strukturun (**INT11**) və qüvvətli turşu katalizator ilə annullasiyasının nəticəsi ola bilər.

INT12-in son məhsula (**PRO**) çevrilməsi üçün son proton çıxarılması keçid vəziyyəti (**TS11**) aktivləşmə enerjisi 8.34 kkal/mol-dur. Ümumi reaksiya Gibbs sərbəst enerjisi (Δ_rG) 6.12 kkal endotermik olaraq hesablanmışdır. Halqa bağlanmasının (**TS8**) keçid vəziyyəti (Şəkil 5.3) göstərir ki, karbonilin protonlaşması H1-O2 rəbitəsinin 1.15 Å –a qədər uzanması ilə meydana gəlir, halqa isə azotun (N1) karbonil karbona (C1) nükleofil həmləsi (1.64 Å rəbitə uzunluğu) ilə bağlanır. $C(sp^3)$ -H aktivləşməsi ilə (**TS10**) optimallaşdırılmış rəbitə uzunluğu 1.22 Å -dır və ardınca ion mayesi O1-a proton (H1) transferi 1.46 Å rəbitə uzunluğu üzərindən baş verir.

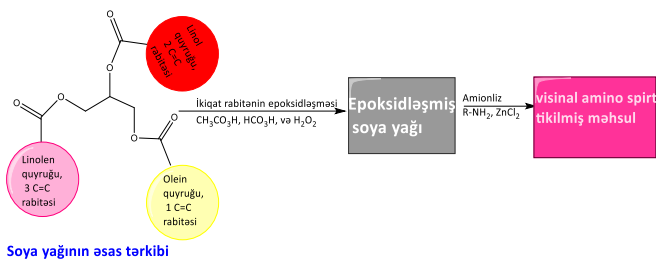
Hesablanan reaksiya mexanizmi (Sxem 5.2) əvvəlki tədqiqatda araşdırılmış **3a** və amonyak qarşılıqlı təsirindən başlayır.



Sxem 5.2. Reaksiyanın hesablanmış mexanizmi.

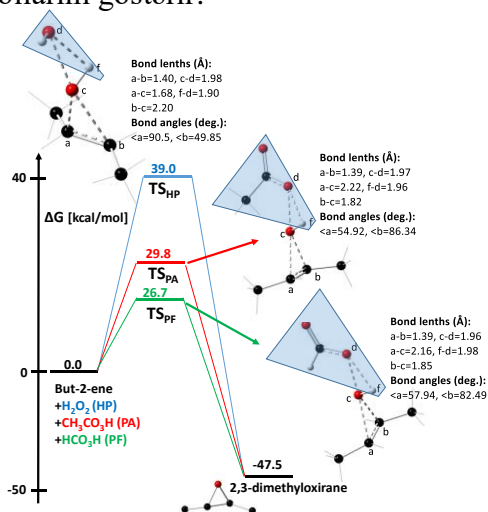
6. Epoksidləşmə və aminoliz ilə C=C ikiqat rabitəsinin defunksiollaşmasının mexanizminin kompüter tədqiqi

Bu mexaniki tədqiqatda hesablama vaxtını azaltmaq üçün model reaksiyadan istifadə edilmişdir: triqliserid makromolekulu əvəzinə buten-2 götürülmüşdür. Nəticədə fokus olduğumuz hissə triqliseridin ikiqat rabitəsi olduğuna görə böyük molekul götürərək kompüterin hesablama vaxtını artırmaq istəmədik. Makromolekul triqliserid strukturunun kiçik parçası olduğuna görə reaksiya yolunun digər sterik komponentlər tərəfindən təsir olunma biləcəyi gözlənilir. Hidrogen peroksid (H_2O_2 , **HP**), persirkə turşusu (CH_3CO_3H , **PA**), və peroksi qarışqa turşusu (HCO_3H , **PF**) oksidləşdirici kimi istifadə edildi. Epoksid halqasının etilaminlə (nükleofil reagentlərlə) açılması üçün Lyuis turşularından katalizator ($ZnCl_2$, $NiCl_2$ və $FeCl_2$) kimi istifadə edərək reaksiya aparılmış və tədqiq edilmişdir (Sxem 6.1).



Sxem 6.1. Doymamış yağ turşusu triqliseridinin sürtkülərə (sürtkü yağlarına, amino spirtlər) çevrilməsi.

Reaksiya mexanizmin hesablamaları. Bitki yağlarının effektiv epoksidləşməsi çətin proseslərdən biridir və növbəti mərhələlərin (yəni hidrosidləşmə (reduksiya), N-alkilləşmə, O-alkilləşmə) səmərəliliyinə təsir edir. Şəkil 6.1 **HP**, **PA** və **PF** vasitəsilə epoksidləşmə yollarını göstərir:

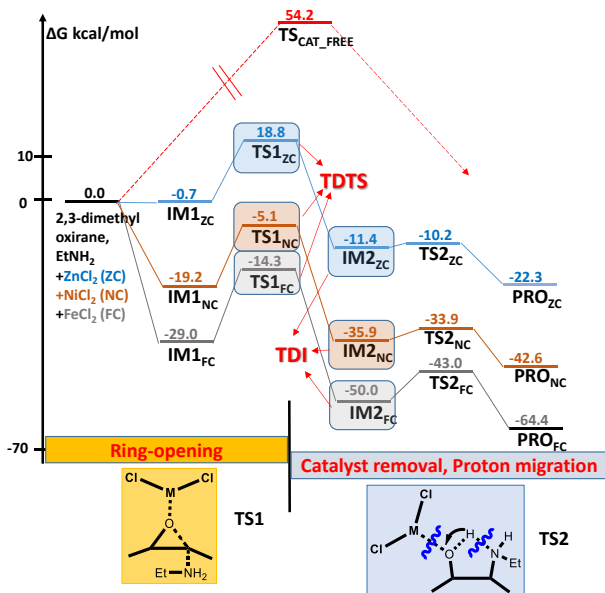


Şəkil 6.1. Buten-2-un epoksidləşməsi üçün sərbəst enerji profili. Mavi, qırmızı və yaşıl rənglər uyğun olaraq **HP**, **PA** və **PF** istifadə edilən yollardır. Keçid vəziyyətlərində buten-2 hidrogenləri verilməmişdir. Mavi kölgəli sahələr oksidləşmədən sonra molekulların (H_2O , HCOOH və CH_3COOH) ayrıldığını göstərir.

Eksperimental tədqiqatlarda **HP**-nin zəif oksidləşdirici vasitə olması

onun üzvi həlledicilərdə həll olmaması ilə əlaqələndirilib. Müqayisə üçün **PA** və **PF** aktivləşmə enerjisi uyğun olaraq 9,2 kkal/mol və 12,3 kkal / mol azdır. **PF**-də reaksiya ən aşağı enerji maneəsi (26,7 kkal / mol) ilə baş verdiyindən reaksiya n-hexsan üçün həlledici modeli də daxil olmaqla yenidən hesablandı. Araşdırmalar göstərir ki, **PF** yolunda aktivləşmə enerjisi qaz fazasına nisbətən 4 kkal / mol azalmışdır. Hesablama göstərir ki, həlledicinin tətbiqi epoksidləşmə prosesi üçün hərəkətverici (təsir edən) qüvvə olmaya bilər, ancaq epoksid halaqasının qırılması üçün həlledici çox əhəmiyyət kəsb edir. Keçid vəziyyətlərinin struktur analizi **HP**-dən ikiqat rabitə daşıyıcısına oksigenin hərəkəti **PA** (TS_{PA} , 1.82 Å) və **PF** (TS_{PF} , 1.85 Å) ilə müqayisədə daha qısa məsafələrdə (TS_{HP} , 1.68 Å) baş verdiyini göstərir. Eyni zamanda ikiqat rabitənin daha çox uzanması TS_{HP} üçün keçid vəziyyətinin nisbətən yüksək enerjili olmasına səbəb olur. **PF**-in qeyri-stabilliyini nəzərə alaraq qarışqa turşusu və hidrogen peroksid işlədərək **PF** ani sintez edilib istifadə edilmişdir. Həmçinin reaksiyanın kinetikasi ilə bağlı tədqiqatlarda **PF**-in yüksək temperaturda parçalanması müşahidə edilmişdir.

Epoksid halqasının açılması. Epoksid halqasının açılması ilkin olaraq katalizator olmayan şərait üçün hesablandı (Şəkil 6.2):



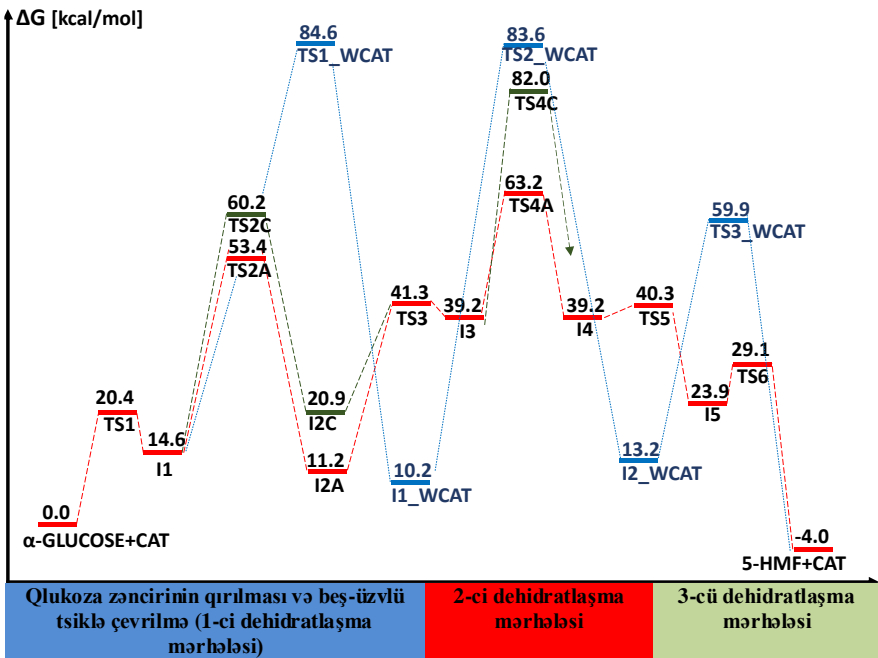
Şəkil 6.2. Oksiran halqasının açılması Gibbs enerji profili (katalizatorsuz və katalizator iştirak edən şəraitlərdə). Qırmızı: katalizatorsuz, mavi: $ZnCl_2$, narıncı: $NiCl_2$, boz: $FeCl_2$ katalizatorlu reaksiya yolları.

Eyni anda çoxfunksiyalı **TSCAT_FREE** keçid mərhələsinin 54.2 kkal/mol enerji maneəsi vasitəsilə $EtNH_2$ və 2,3-metiloksiranın 3-(etilamino)butan-2-ol (**PRO**) -ya bir mərhələli birbaşa çevrilməsinə nail olunmuşdur. Bənzər bir enerji maneəsi əvvəllər katalizatorsuz vəziyyətdə epoksid halqasının açılması üçün hesablanmışdır. Hesablanmış enerji maneəsi göstərir ki, katalizatorlardan istifadə prosesi üçün sərfəli bir seçim olacaqdır. Lyus turşulu katalizatorların epoksidlərin β -amino alkollara aminolizi prosesində geniş tətbiqinə görə hesablamalar üçün $ZnCl_2$, $NiCl_2$ və $FeCl_2$ seçdik. Xüsusilə, epoksidləşən doymamış yağ efirlərinin aminolizi $ZnCl_2$ ilə aparılır. Şəkil 6.2-dən görüldüyü kimi Lyus turşu koordinatı və Et_2NH_2 nükleofil həmlə eyni anda baş verən çoxfunksiyalı keçid mərhələsi ilə baş verir (**TS1**). Bu bütün reaksiya yolları (**ZC**, **NC**, **FC**) üçün sürət məhdudlaşdırıcı mərhələ kimi hesab edilə bilər. $ZnCl_2$ katalizatoru ilə baş verən reaksiyada halqanı açan enerji maneəsi 19.5 kkal/mol (**IM1-ZC** nəzərən) olaraq hesablandı. $NiCl_2$ və $FeCl_2$ reaksiya yolları üçün analogi enerji maneələri uyğun olaraq 14.1 kkal/mol və 14.7 kkal/mol-dur. Həllədiçi effektləri (həllədiçi: n-heksan) daxil olmaqla **FC**-ni yenidən hesabladıq və enerji maneələrində kiçik dəyişiklikləri (3 kkal-dan az) müşahidə etdik.

7. Qlükozanın 5-hidroksimetilfurfurala (5-HMF) çevilməsində ion mayesinin rolunun nəzəri hesablamalar ilə tədqiqi.

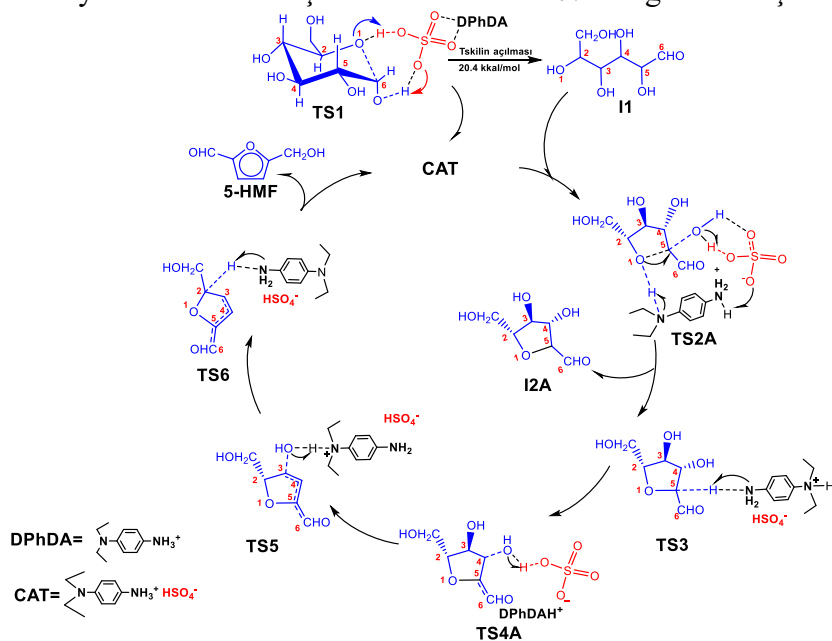
Qlükozanın 5-HMF-ə çevirilməsi reaksiyası müxtəlif metal katalizatorları və ion mayeləri ilə test edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, N,N-dietil-1,4-fenilendiamin hidrogen sulfat $[DPhDA]HSO_4$ ion mayesi digər katalizatorlara nəzərən daha yaxşı 5-HMF çıxımına səbəb olur. Reaksiyanın optimallaşdırılması nəticəsində məlum olmuşdur ki, 5-HMF-in selektiv və yüksək çıxımla (94 %) əldə edilməsi üçün DMSO mühitində, 30 mol%-i katalizatorun iştirakında reaksiya 1.5 saat müddətində $160^\circ C$ -də aparmaq lazımdır. İon maye

katalizatorunun təkrar utilizasiyası testləri nəticəsində aydınlaşdırılmışdır ki, katalizator təkrar emal olunmaqla üç dəfə işlədikdə məhsulun çıxımında ciddi azalmalar müşahidə olunmur. Emal olunmuş katalizatorun isirifadə edilmiş katalizatorla (beş dəfə emal etdikdən sonra) müqayisəli analizi göstərmişdir ki, katalizatorun anion hissəsi zamanla parçalanmaya məruz qalır. Nəzəri hesablamalar α -qlükoza ilə aparılmışdır. Buna səbəb DFT ilə β - və α -qlükoza molekullarının optimallaşdırılması nəticəsində β -qlükozaya nəzərən 4 kkal/mol, açıq zəncirə nəzərən isə 14.6 kkal/mol aşağı olduğu aydınlaşdırılmışdır. Şəkil 7.1-də qlükozanın 5-HMF çevilməsi üçün dizayn edilmiş potensial enerji səth diaqramı göstərilmişdir.



Şəkil 7.1. (DPhDA)HSO₄, CAT) ion mayesinin katalitik iştirakında qlükozanın 5-HMF-ə çevilməsi üçün Gibbs enerji diaqramı. Adlandırmada WCAT (katalizatorsuz)-la ifadə edilmiş keçid və aralıq halları katalizatorun birləşmələrlə passiv şəkildə əlaqədə olduğunu göstərir (mavi marşrut).

Şəkil 7.1-dən görüldüyü kimi, α -qlukoza tsiklinin qırılması üçün 20.4 kkal/mol (TS1) aktivləşmə enerjisi lazımdır. Keçmiş ədəbiyyarlarda α -qlukozaın açıq zəncirə, ordan da fruktozaya izomerləşdiyi və fruktozaın da 2.5-anhidromannozaaya (I2A və ya I2C)-yə üç mərhələdə çevrilməsi təklif olunmuşdur. Marullo α -qlukozaı 50% çıxımla fruktozaya çevirib və ikinci bir eksperimentlə fruktozaı 5-HMF-ə dehidratlaşdırıb. Bizim tədqiqatlar göstərir ki, kiçik enerji baryeri ilə α -qlukozaın 2.5-anhidromannozaaya bir mərhələdə keçməsi 38.8 kkal/mol aktivləşmə enerjisi ilə mümkündür. Reasiyaın hesablanmış mexanizmi Sxem 7.1-də göstərilmişdir.



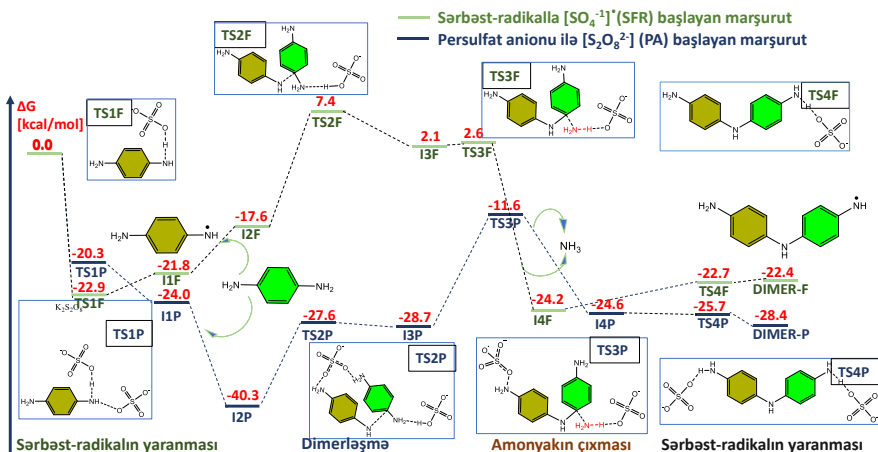
Sxem 7.1. α -qlukozaın 5-HMF-ə çevrilməsinin hesablanmış mexanizmi.

Sxemin aydın anlaşılması üçün bəzi aralıq birləşmələr göstərilməyib. İon mayesinin katalitik təsir mexanizminin müəyyənləşdirilməsi məqsədilə ilk növbədə reaksiya profili katalizatorsuz hesablanmış yüksək enerji maneələri ilə baş tutan üç mərhələli dehidrasiya keçid strukturlarının hesabına 5-HMF-in alındığı təsdiqlənmişdir. Katalizatorsuz profilə nəzərən ion mayesinin katalitik təsiri

nəticəsində qlükoza zəncirinin açılmasından sonra keçid strukturlarının aktivləşmə enerjisi 2-dəfədən çox azalma ilə müşahidə olunub. Bu da götürülmüş katalizatorun qlükozanın dehidratlaşmasında ideal təsirinin nəzəri təsdiqidir.

8. p-fenilendiaminin polimerləşməsinə reaksiyasının mexanizminin komputer kimyası ilə öyrənilməsi.

p-fenilendiamini polimerləşdirmənin yollarından biri də onu sərbəst radikala çevirməkdir. Bunun baş verməsi üçün monomerin peroksi oksidləşdiricilərlə, məsələn, $K_2S_2O_8$ ilə su mühitində reaksiyaya girməsi lazımdır. $K_2S_2O_8$ -ın suda dissosiasiyasını nəzərə alaraq $S_2O_8^{2-}$ anionun su ilə sinergetik şəkildə fenilendiamini radikallaşdırdığı gözlənilir. Monomerin radikala keçid mərhələsi $S_2O_8^{2-} + H_2O$ və $S_2O_8^{2-} + 2H_2O$ kompleksləri ilə hesablanmışdır. Məlum olmuşdur ki, əlavə su molekulunun enerji baryerini düşürməkdə rolu yoxdur. Tərkibində iki su molekulunu saxlayan persulfat anionuna aid olan enerji baryeri monohidrata nəzərən 6.7 kkal/mol daha çoxdur. $S_2O_8^{2-}$ anionun mərkəzi kükürd atomunun monomerdən proton transfer etmə ehtimalının enerji baryeri kifayət qədər böyükdür (51.7 kkal/mol). Ona görə də monomer dimerləşmə mərhələsinə qədər sulfat sərbəst radikalı və $S_2O_8^{2-}$ anionu ilə hesablanmışdır. Məlum olmuşdur ki, hər iki oksidant amini deprotonlaşdırmağa/radikala çevirməyə qadirdir. Hər iki inisiatorun monomeri deprotonlaşdırması termodinamik meyilliklə baş verir. Alınmış sərbəst radikalın növbəti monomərə həmləsi isə 5.7 kkal ($SO_4^{\cdot-}$ olduqda) və 12.7 kkal ($S_2O_8^{2-}$ olduqda) maneələri ilə baş tutur. Şəkil 8.1-də müqayisəli Gibbs enerji profili göstərilmişdir.



Şəkil 8.1 p-PDA-in dimerləməsi üçün dizayn edilmiş reaksiya profili: SFR (sulfat sərbəst radikalı) ilə başladılan marşrut (yaşıl). PA-u ilə hesablanan marşrut (göy).

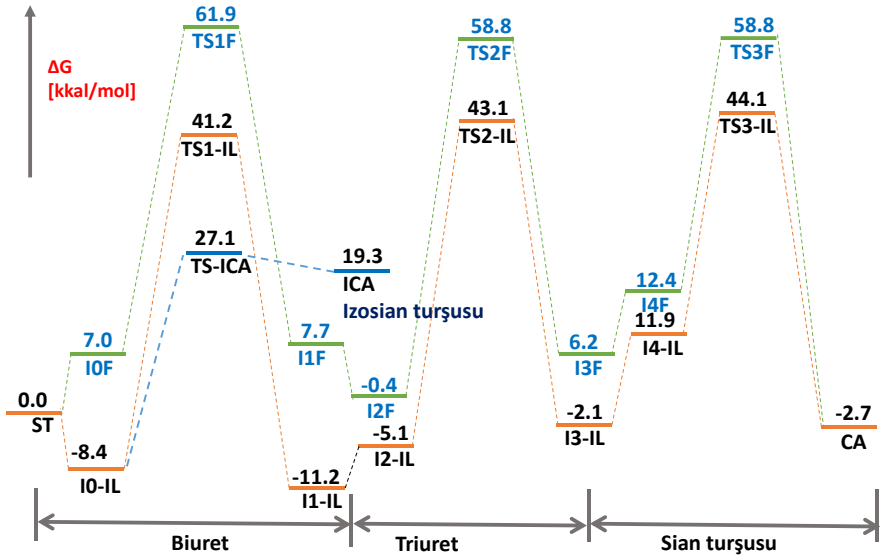
Şəkil 8.1-dən görüldüyü kimi SFR marşrutuna uyğun olaraq gedən mexanizmdə sərbəst radikal əmələ gəldikdən sonra onun növbəti monomerə həmləsi yüksək enerji (29.2 kkal/mol) tələb edir. Eyni mərhələ 16.5 kkal aşağı enerji ilə PA marşrutunda baş tuta bilər. Eyni mexanizmin $K_2S_2O_8$ klasteri ilə aparılması daha az enerji ilə dimerləşməyə gətirib çıxara bilər.

9. Karbamidin sian turşusuna çevrilməsi reaksiyasının optimallaşdırılması və müvafiq DFT mexanizm hesablamaları.

Karbamidin sian turşusuna pirolizi reaksiyası beş parametrlə (ion mayesinin növü, katalizator miqdarı, temperatur, zaman və həlledicilər) əsasında optimallaşdırılmışdır. Maksimum çıxım (68 ± 2 %) $[(CH_3)_2NH_2][HSO_4]$ ion mayesinin iştirakında ion mayesi/karbamid nisbətinin 5/1 kütlə nisbətində $220^\circ C$ -də 25-30 dəq. müddətində əldə edilmişdir. Dimetilammonium kationunu digər birli və ikili aminlərlə əvəz etdikdə və ya tamamilə başqa təbiətli ion mayesi istifadə etdikdə qeyd edilmiş çıxımı əldə etmək mümkün olmur. Solvent kimi naftalin götürüldükdə eyni nəticəni əldə etmək

mümkündür. Digər həllediciləri (nitro benzol, etilen qlikol və DMSO) aşağı çıxıma səbəb olur. Qeyd edilmiş testləri nəzərə alaraq solvent/katalitik sistem kimi yalnız $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{HSO}_4]$ istifadə edilib. Karbamidin pirolizi reaksiyasını zamana görə optimallaşdırdıqda aydınlaşdırılmışdır ki, 30 dəq. reaksiya üçün ideal bir zamandır. Reaksiya müddətinin 15 dəqiqə də uzadılması reaksiya qarışığının rənginin qəhvəyi, 1 saatdan çox aparılması isə qara rəngə çevirir. 2 saat sonra məhsulun analizi onda çox az miqdarda sian turşusunun varlığını göstərir. Temperaturun optimallaşdırılması nəticəsində məlum olmuşdur ki, karbamidin sian turşusuna ideal çevrilməsi 200-220°C intervalında daha yaxşı olur. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{HSO}_4]$ təkrar emalı nəticəsində məlum olmuşdur ki, götürülmüş ion mayesini 5 dəfə ciddi çıxım azalması olmadan təkrar istifadə etmək mümkündür.

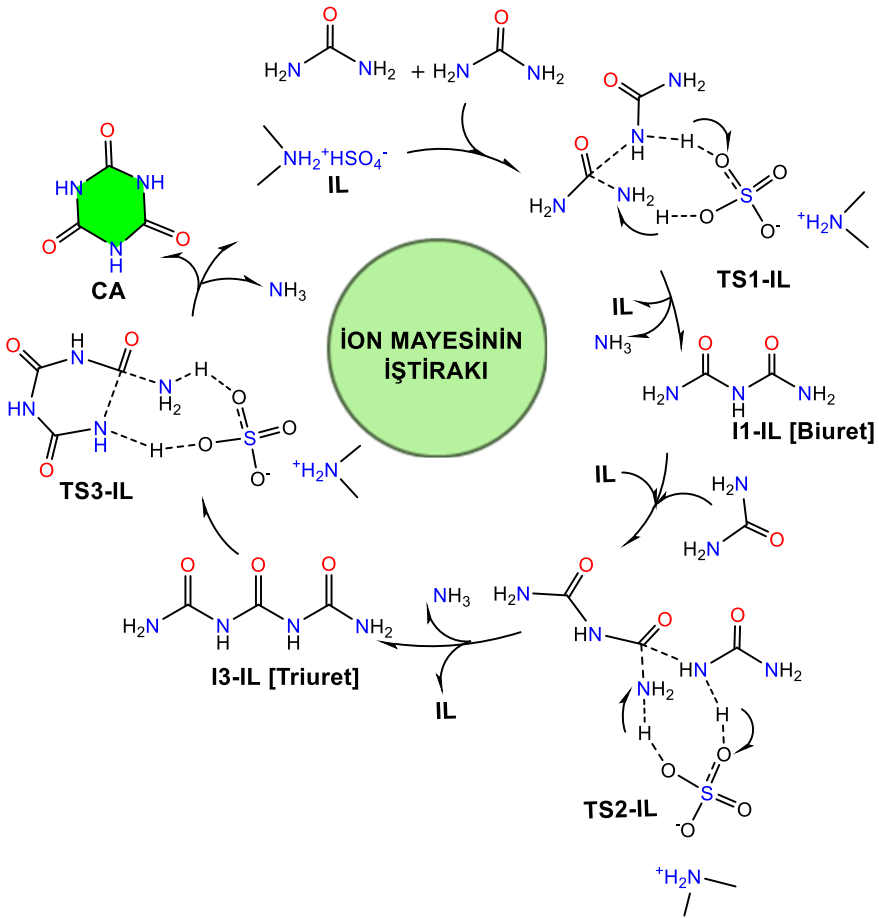
Nəzəri mexanizm hesablamaları ilə ilk mərhələdə ion mayesi iştirakı olmadan karbamidin sian turşusuna çevrilməsinin mümkünüyü yoxlanmışdır. Məlum olmuşdur ki, karbamidin biuretə çevrilməsi (TS1F) üzərindən gedən və 61.9 kkal/mol enerji baryeri ilə baş tutan bir prosedir. İon mayesinin katalitik iştirakı eyni mərhələnin enerji maneəsini 20.7 kkal azaldır (Şəkil 9.1).



Şəkil 9.1 Karbamidin sian turşusuna çevrilməsinin enerji profili. İon

mayesiz marşurut (yaşıl). İon mayesinin iştirakı ilə olan marşrut (narıncı). İon mayesinin iştirakı ilə karbamidin izosian turşusuna çevrilməsi (göy).

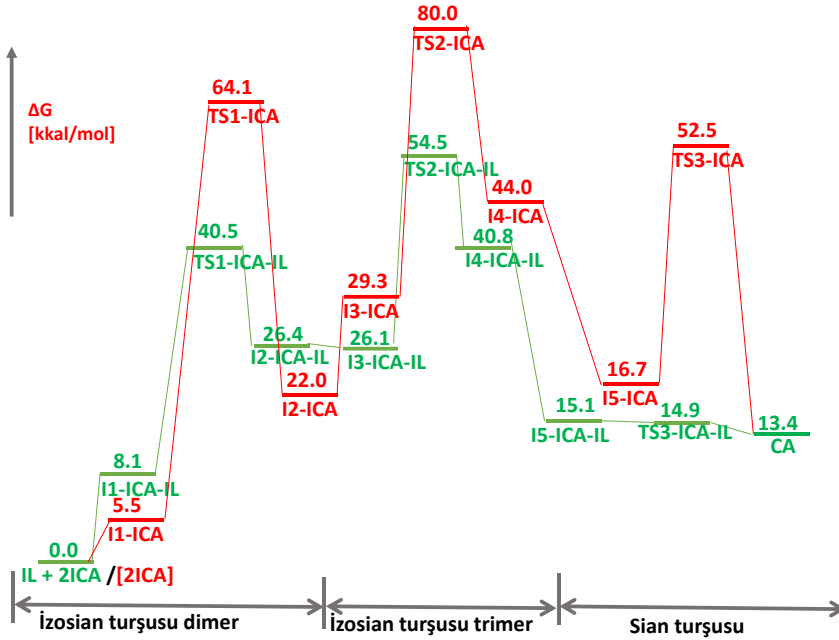
Enerji profilində göstərilmiş hər bir mərhələ üçün ammoniyakın çıxması kritik hesab edilir. Karbamidin amin qruplarından birinin ion mayesindən proton qəbul etməsi nəticəsində ammoniyakın ayrılması növbəti karbamid molekulunun əmələ gələn aralıq birləşməyə nukleofil həmləni asanlaşdırır (Sxem 9.1).



Sxem 9.1 İon mayesinin katalitik iştirakı ilə karbamidin sian

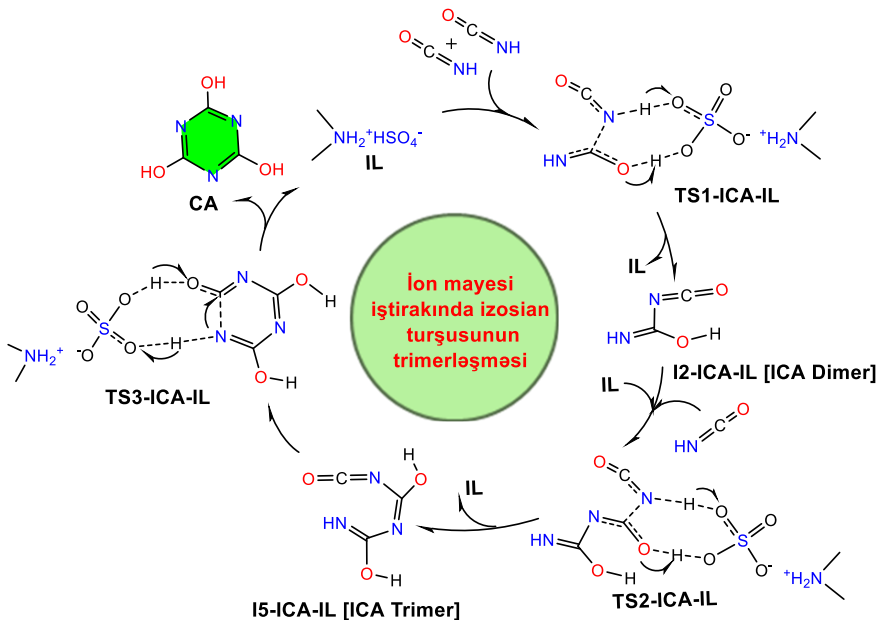
turşusuna çevrilməsinin hesablanmış mexanizmi. (Şəkil 9.1-də narıncı marşrut).

İlk mərhələdə müşahidə olunan ammoniyakın ayrılması mexanizmi triuret alınana qədər təkrarlanır sonda stabil aromatik sistemin, sian turşusunun ayrılması ilə nəticələnir. Şəkil 9.1-dən görüldüyü kimi, karbamidin dimerləşməsi(biuret) karbamidin izosian turşusuna pirolizindən daha böyük enerji maneəsi gərəkdir. Bu da öz növbəsində izosian turşusunun sian turşusuna trimerləşə biləcəyinin ideyasını doğurur. Bu istiqamətdə aparılmış DFT hesablamaları nəticəsində aydınlaşdırılmışdır ki, ion mayesinin katalitik iştirakında hesablanmış enerji maneələri karbamidin ion mayesi dəstəklı marşrutuna nəzərən azdır (Şəkil 9.2)



Şəkil 9.2. İzosian turşusunun sian turşusuna çevrilməsi üçün enerji profili. İon mayesiz marşrut (qırmızı). İon mayesinin katalitik iştirakı (yaşıl).

DFT hesablamalarına əsasən müəyyən edilmişdir ki, izosianid turşusunun məhsula trimerləşməsi ideal bir marşrutdur (Sxem 9.2).

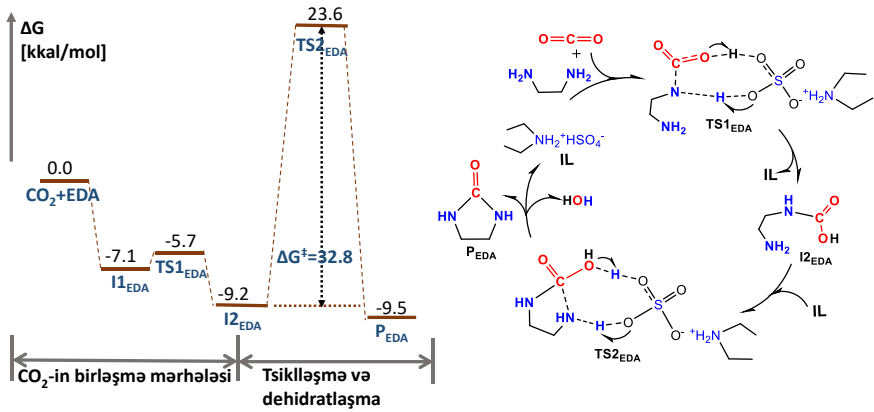


Sxem 9.2. İon mayesi iştirakında izosian turşusunun trimerləşməsinin hesablanmış mexanizmi

10. İon mayesi iştirakında karbon dioksidin beş-üzvlü heterotsiklik birləşmələrə çevrilməsi.

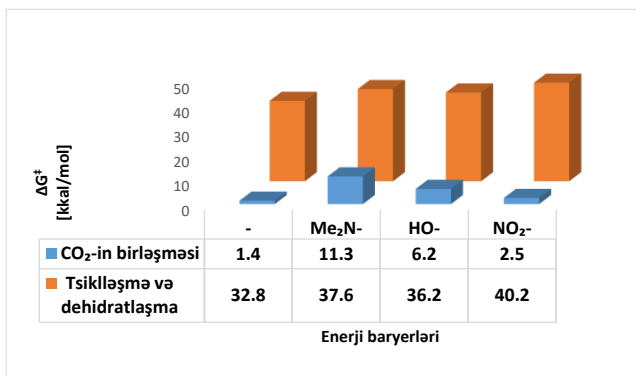
Antropogen faktorların təsiri nəticəsində CO₂ -in çoxlu miqdarda emissiyası iqlim dəyişmələrinə gətirib çıxarır (temperaturun və dəniz səviyyəsinin yüksəlməsi, meşə yanğınları). Ona görə də CO₂ -in atmosferdəki miqdarının azaldılması təcili həll edilməli olan məsələlərdən biri kimi aktualdır. Bu səbəbdən dünya alimlərinin CO₂ -in tutulması və çevrilməsi istiqamətində çoxlu miqdarda işləri mövcuddur. Etilendiamin (EDA) və onun törəmələrinin CO₂ ilə reaksiyaları metal katalizatoru vasitəsilə həyata keçirilib. İstifadə olunam metal katalizatorlarının bahalı olması və ətraf mühitə toksiki təsirləri onların “yaşıl” katalizatorlarla əvəz olunması ehtiyacını

doğurur. Bu səbəbdən bizim apardığımız nəzəri hesablamalarda CO₂-in asan əldə edilə bilən substratlarla (EDA, etanolamin, etilenqlikol və s.) reaksiyaları ion mayesinin katalitik iştirakında proqnozlaşdırılıb. CO₂-in EDA tərəfindən tutulması çox kiçik (1.4 kkal/mol) enerji maneəsi ilə baş verən proses olub ((2-aminoetil)karbamik turşusu, **I2_{EDA}**) aralıq birləşməsinin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir (Şəkil 10.1).



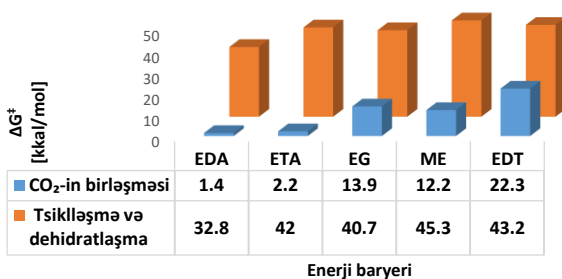
Şəkil 10.1. CO₂-in EDA ilə ion mayesinin iştirakında imidazolin-2-on birləşməsinə çevrilməsinin Gibbs enerji profili (solda). Həmin reaksiyanın DFT vasitəsilə hesablanmış mexanizmi (sağ).

I2_{EDA} aralıq birləşməsinin dehidratlaşaraq məhsula çevrilməsi həm də tskilləşmə ilə müşayiət olunduğuna görə 32.8 kkal/mol enerji maneəsi ilə baş tutur. Nəticədə imidazolidin-2-on maddəsinin əmələ gəlməsi -9.5 kkal/mol ekzotermik proses olduğu hesablanmışdır. Karbon dioksidin çevrilməsi reaksiyasına uyğun olaraq EDA-ya müxtəlif əvəzedicilər əlavə etməklə (-OH, -N(CH₃)₂ və -NO₂) təkrar reaksiya marşrutu modelləşdirilmişdir (Şəkil 10.2).



Şəkil 10.2. CO₂-in birləşməsi və tsiklləşmə/dehidratlaşma mərhələlərinə uyğun olaraq EDA inin (-OH, -N(CH₃)₂ və -NO₂) törəmələri üçün hesablanmış enerji baryerləri.

Aydınlaşdırılmışdır ki, EDA-də digər əvəzedicilərin olması (elektron donor və ya akseptor) reaksiyanın enerji maneələrini düşürmür. Buna səbəb əvəzedicilərin formalaşdırdığı sterik əngəllər ola bilər. Müxtəlif substratların CO₂ ilə reaksiyası ion mayesi iştirakında modelləşdirilmişdir. Etanolamin (ETA), etilenqliköl (EG), merkaptotanol (ME) və etilenditiol (EDT) bu məqsədlə istifadə edilib (Şəkil 10.3).

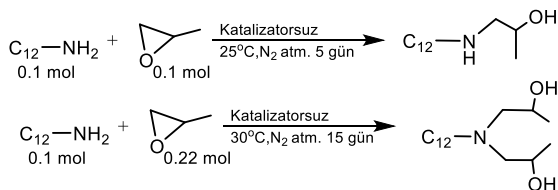


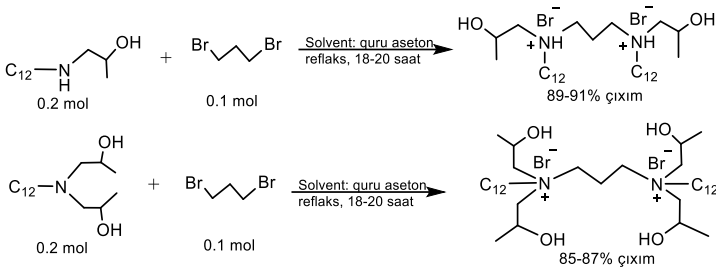
Şəkil 10.3. CO₂-in birləşməsi və tsiklləşmə/dehidratlaşma mərhələlərinə uyğun olaraq müxtəlif (EDA, ETA, ME və EDT) substratlar üçün hesablanmış enerji baryerləri.

Şəkildən görüldüyü kimi, digər substratlara nəzərən EDA CO₂-i tutmaq üçün ən ideal substratdır. Model reagent kimi EDA-i istifadə etməklə müxtəlif polyar və qeyri polyar həlledicilər (heksan, tetrahidrofuran, metanol və asetonitril) mühitində Şəkil 10.1-də verilmiş model təkrar hesablanıb. Məlum olmuşdur ki, solventin polyarlığının artması enerji maneələrini yüksəldir. Məsələn, solvent kimi asetonitril götürüldükdə CO₂-in birləşməsi üçün üç qata yaxın tsiklləşmə dehidratlaşma mərhələsinin baryeri isə 10.1 kkal artır. DFT analizləri nəticəsində eksperimental tədqiqatçılara təklif etmək olar ki, verilmiş, ya da bənzər reaksiyaları qaz fazası, ya da qeyri-polyar həlledicilərlə yoxlasınlar. Digər substratların yoxlanması göstərir ki, müvafiq mərhələlər üçün etanolamin EDA-ya yaxın aktivləşmə enerjisi ilə məhsula çevrilir. Digər substratlar və EDA-nın elektron donor və akseptor qrupları ilə olan şəkildəyişmələri CO₂-in tutulmasında EDA-ya nəzərən daha yüksək enerji tələb edir. İon mayələrinin model reaksiya (EDA+CO₂) üzərində yoxlanması göstərir ki, kükürdün selen ilə əvəz edilməsi reaksiyanı kükürdlü ion mayələrə bənzər şəkildə (yaxın aktivləşmə enerjiləri ilə) apara bilər.

11. Aminospirt baş qrupların əsasında gemini səthi aktiv maddələrin sintezinin kompüter hesablamaları ilə tədqiqi.

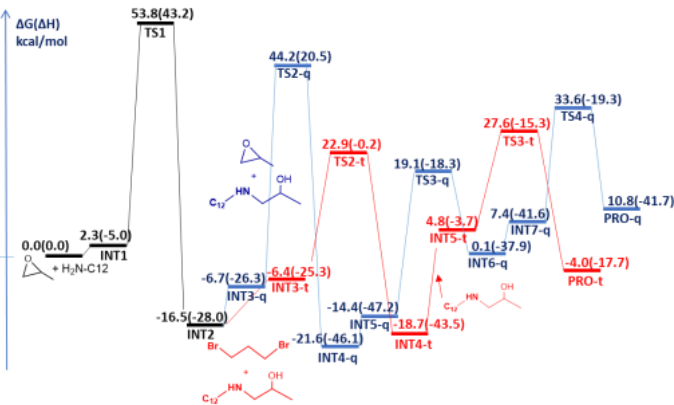
Ali karbon turşuları və propoksilləşmiş heksametilen dimain əsasında aparılmış sintezin hansı mexanizmə əsasən baş verdiyini öyrənmək üçün kompüter kimyası tədqiqatları aparılmışdır. Bu nəzəri tədqiqat kokogem səthi aktiv maddələrin quyruq qruplarının fəzada yerləşməsindən asılı olaraq fiziki xassələrində baş vermiş dəyişikliklərin izah edilməsinə də tövə verir. Nəzəri hesablamalar aşağıdakı sxemə uyğun olaraq aparılıb (Sxem 11.1).





Sxem 11.1. Dibromo alkanlar (C₃) əsasında səthi aktiv maddələrin sintezi.

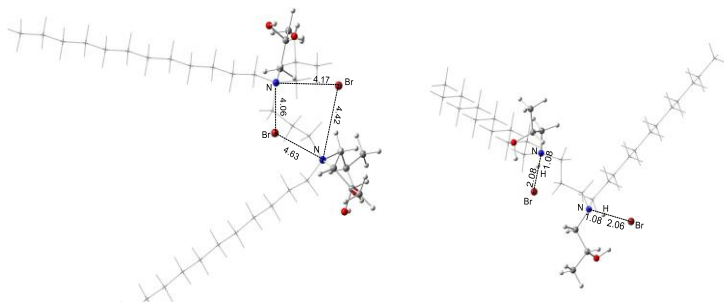
Reaksiya mexanizminin və səthi aktiv maddələrin strukturlarının nəzəri öyrənilməsi. Reaksiya mexanizminin müəyyən edilməsi üçün hesablamağa müraciət etdik və həm epoksid açılması, həm də düz əmələ gəlməsi yolları üçün reagentlərin eksperimental olaraq daha yüksək çevrilməsini müşahidə etdik. Hesablamalar üçün Sxem 11.1-də verilmiş reaksiyalar götürülmüşdür. Şəkil 11.1-də göstərilmiş reaksiya profili həm epoksid açılması, həm də düz əmələ gəlməsi yollarını göstərir. Mono-(2-hidroksipropil) dodesilamin (**INT2**)-in alınması ilə nəticələnən dodesilamin və PO qarşılıqlı təsirinin yüksək enerjisi (53.8 kkal/mol) olduğu müəyyən edilmişdir.



Şəkil 11.1. Üçlü (**PRO-t**=C₁₂-3-C₁₂[izo-PrOH]) və dördlü (**PRO-q**=C₁₂-3-C₁₂[izo-PrOH]₂) gemini səthi aktiv maddələrin əmələ gəlməsi reaksiyasının profili.

Növbəti reaksiya profili iki yerə bölünür: **INT2+PO** (mavi) və **INT2 + Br-(CH₂)₃-Br** (qırmızı) qarşılıqlı təsiri. Mavi reaksiya yoluna görə

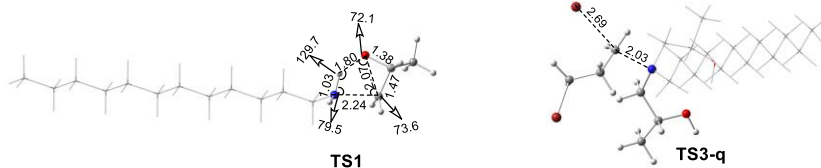
di-(2-hidroksipropil) dodesilamin (**INT4-q**) əmələ gəlməsi üçün aktivləşmə enerjisi **INT2** əmələ gəlməsindən 6.9 kkal daha yüksəkdir. Dodesilaminin epoksid açılması yolu ilə ikili aminə (**INT2**) çevrilməsi ikinci PO molekuluna hücum edən nükleofil kimi bir az çətinlik (sterik maneə) yaradır. Birbaşa duz (**INT4-t**) əmələ gəlməsi üçün (**INT2 + Br- (CH₂)₃-Br**) aktivləşmə enerjisi 39.4 kkal / mol təşkil edir. Bu da üçlü aminin (**INT4-q + Br- (CH₂)₃-Br**) duza çevrilməsindən çox fərqlənmir (aktivləşmə enerjisi =40,7 kkal / mol). Bu fakt üçlü və dördlü gemini səthi aktiv maddələrin eyni məhsuldarlığının olması ilə bağlı eksperimental müşahidəni dəstəkləyir (Sxem 11.1). Ümumilikdə dördlü duz (**PRO-q**) əmələ gəlmə reaksiyası 10.8 kkal / mol (endotermik), üçlü duz (**PRO-q**) əmələ gəlməsi isə 4.0 kkal / mol (ekzotermik) təşkil edir. Son məhsulların optimallaşdırılmış strukturları Şəkil 11.2-də təsvir edilmişdir.



Şəkil 11.2. PRO-q (sol) və **PRO-t** (sağ) üçün optimallaşdırılmış strukturlar (vacib rabitə uzunluqları (Å) ilə). Karbon zəncirləri şəklində aydın olması üçün verilməmişdir.

PRO-q strukturundan görüldüyü kimi ən yaxın Br⁻ və N⁺ (dördlü) elektrostatik qarşılıqlı təsir məsafəsi 4.06 Å-dir. **PRO-t** strukturunda Br⁻ ionları üçlü NH⁺ yaxın yerləşdirilir: Elektrostatik qarşılıqlı təsiri rabitə uzunluqları 1.08 Å və 2.06 Å olan ortadakı H atomu (N-H-Br) vasitəsilə mümkün olur.

Şəkil 11.3-də epoksid açılması (**TS1**) və duz əmələ gəlməsi (**TS3-q**) keçid vəziyyəti strukturları göstərilmişdir.



Şəkil 11.3. Vacib həndəsi parametrlərlə (Å və dərəcə) optimallaşdırılmış TS1 və TS3-q strukturları.

TS1 strukturundan görüldüyü kimi, xaricdəki PO karbon atomuna dodesilaminin nükleofil həmləsi 2.24 Å rəbitə uzunluğu ilə mümkündür. Eyni zamanda, xarici epoksid halqasında C-O rəbitəsi 2,07 Å-ə qədər uzanır və amin hidrogenini 1,80 Å məsafədə PO oksigeni cəlb edir. Dörtlü duz əmələ gəlməsinin keçid vəziyyəti (**TS3-q**) da Şəkil 11.3-də təsvir edilmişdir. **INT4-q**-dan 1,3-dibromopropana (**INT5-q**) nükleofil həmləsi 40,9 kkal / mol enerji maneəsində **TS3-q** vasitəsilə baş verir. Brom ekstruziyası (Br-C) və C-N rəbitə əmələ gəlməsi məsafələri müvafiq olaraq 2.69 Å və 2.03 Å olaraq hesablanır.

Reaksiya profili dörtlü (**PRO-q**) və üçlü (**PRO-t**) gemini səthi aktiv maddələrin əmələ gəlməsi üçün hesablanıb. **PRO-t** əmələ gəlməsi ekzotermik, **PRO-q** isə endotermik olması aşkar edildi. Birli (dodesilamin) və ikili (**INT2**) aminlər vasitəsilə epoksidin açılması reaksiyaları böyük enerji maneələrinə görə (53,8 və 60,7 kkal/mol) ekzotermik olduğu müəyyən olundu.

Təcrubi hissədən görüldüyü kimi sintez edilmiş altı kokogem səthi aktiv maddənin sis və trans konfigurasiyaları proqram vasitəsilə optimallaşdırılmış və minimum enerjilər tapılmışdır. Yuxarıdakı cədvəllə əsasən (Cədvəl 11.1) sis və trans konfigurasiyalar arasında ciddi fərqi olmadığı aydın görünür.

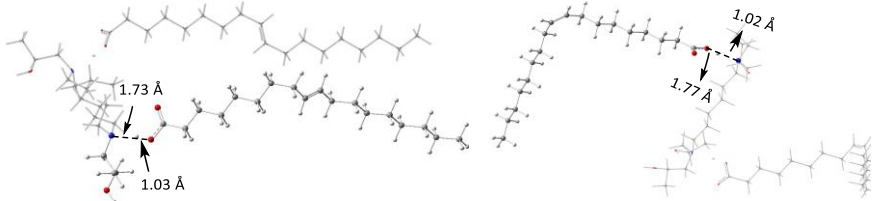
Cədvəl 11.1. Sintez edilmiş səthi aktiv maddələrin Gibbs sərbəst enerjiləri.

Ad	G _{sis} (hartree)*	G _{trans} (hartree)*	ΔG _(sis-trans) (kkal)
CA	-2092.0073	-2092.0032	-2.54
LA	-2249.1543	-2249.1510	-2.11

MA	-2406.2976	-2406.3011	2.20
PA	-2563.4471	-2563.4446	-1.58
OA	-2718.1717	-2718.1756	2.47
SA	-2720.5933	-2720.5925	-0.52

**Elektronik və termal Gibbs sərbəst enerjilərinin cəmi Gaussian çıxışından əldə edilmişdir.*

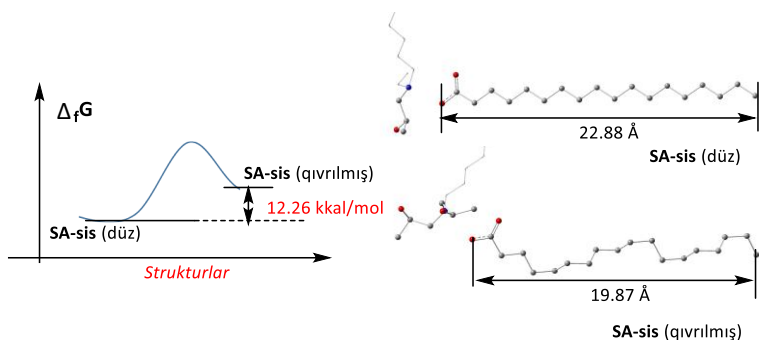
Hesablamalar göstərir ki sis konfiqurasiya transa görə daha az enerjiyə malikdir. Bunə əsasən miselin sis konfiqurasiyaya uyğun əmələ gəldiyini iddia etmək olar. Eksperimental müşahidələrə əsasən olein turşusu əsasında sintez olunan (OA) səthi aktiv maddə ən yüksək Γ_{\max} (artıq səth konsentrasiyası) və ən aşağı A_{\min} (səthi aktiv maddənin polyar qrupunun fazalar sərhədində tutduğu minimal səthin sahəsi) dəyərlərinə sahibdir. OA strukturunun sis və trans konfiqurasiyalarının həndəsi analizi göstərir ki, OA-nın hidrofobik quyruğu ikiqat rabitə səbəbindən əyilmişdir (Şəkil 11.4):



Şəkil 11.4. OA-sis (sol) və OA-trans (sağ) konfiqurasiyalarının optimallaşdırılmış strukturları. Baş və quyruq qruplarında olan karbon, hidrogen, oksigen və azot atomları şəklində aydın görünməsi üçün solğun xəttlərlə göstərilmişdir.

. OA-sis konfiqurasiyası üçün baş və quyruq qrupları arasında elektrostatik rabitə uzunluqları karboksil O-H və N-H (baş qrupda yerləşən azot atomunun tuşu protonunu özünə cəzb etmə məsafəsi) üçün uyğun olaraq 1.73 Å və 1.03 Å kimi hesablanmışdır. OA-trans strukturunda olan quyruq qrupunun narahat orientasiyası səbəbindən O-H rabitəsinin uzunluğu 1.77 Å-ə qədər uzanmışdır.

SA strukturuna uyğun gələn quyruq qrupunun fəzadakı orientasiyasını dəyişməklə əlavə yeni və daha az həcm tutan bir konfiqurasiya əldə etdik (Şəkil 11.5):



Şəkil 11.5. Qıvrılmış konfigurasiyanın əmələ gəlmə Gibbs sərbəst enerjisi. SA-sis konfigurasiyasının düz və qıvrılmış növlərinin quyruq uzunluqlarının müqayisəsi. Karbon, hidrogen, oksigen və azot atomları şəklil aydın görülməsi üçün solğun xəttlərlə göstərilmişdir və ya tamamilə silinmişdir.

SA-sis konfigurasiyasının əmələ gəlmə enerjisi 12.26 kkal/mol endotermik olduğu hesablanmışdır. Təqat rabitələr ətrafında fırlanmanın enerji maneəsinin çox olmadığını nəzərə alsaq, miselin formalaşması üçün strukturun qıvrılaraq mənfi əmələ gəlmə Gibbs sərbəst enerjisinə (Cədvəl 11.1) sahib olan ədəbiyyatda qeyd edildiyi kimi stabil konfigurasiyaya keçməsi mümkündür. Şəkil 11.5-dən görüldüyü kimi, SA-sis strukturunun qıvrılması 3.01 nm hidrofob quyruq qrupunun kiçilməsinə gətirib çıxarır. Alınmış mono- və diamino spirtlərin 1,3-dibromo propan ilə qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn səthi aktiv maddələrin baş qruplarının əmələ gəlmə Gibbs enerjiləri hesablanmışdır. Aydın olmuşdur ki, monoamino spirtlər hesabına əmələ gələn baş qrup (PRO-t) ekzotermik reaksiya (-4 kkal/mol) nəticəsində, diamino spirtlər hesabına əmələ gələn baş qrup (PRO-q) isə endotermik (10.8 kkal/mol) prosesdir.

Baş qrup və quyruq arasında əks ion rabitəsi hesabına əmələ gələn elektrostatik rabitələrin uzunluqları öyrənilmiş, sterik əngəlin bu rabitənin uzunluğunu necə dəyişdiyi aydınlaşdırılmışdır.

NƏTİCƏLƏR

1. **Nəzəri hesablamaların triazepin törəmələrinin sintezində tətbiqi.** Pirroldan başlayaraq 5H-pirrol [2,1-d] [1,2,5] triazepin törəmələri üçün praktiki üç mərhələli bir sintez prosesi ortaya qoyulmuş, C-2 atomuna birləşmiş karbonil qrupları olan pirrol törəmələri N-propargil pirrollarına çevrilmişdir. Bu birləşmələrin hidrazin monohidratla reaksiyası 5H-pirrol [2,1-d] [1,2,5] triazepin törəməsinin əmələ gəlməsi ilə nəticələnmişdir. Nəzəri mexanizm tədqiqatları göstərir ki, əvvəlcə propargil qrupu izomerləşərək allen əmələ gətirir [1].

2. **Komputer hesablamalarının multikomponent imidazol sintezində tətbiqi.** Tetra əvəz edilmiş imidazolun reaksiyası ion mayesi olmadıqda molekul daxili hidrosidləşmə və deprotonlaşma hesabına yüksək enerji maneələri ilə baş verir. İon mayesinin iştirakı olan reaksiyalar üçün hesablamalar bir neçə fərqli qarşılıqlı təsirləri göstərir [2-11]:

Bu iş həmçinin ion mayələrinin reaksiyada katalizator kimi iştirakı proton mübadiləsi ilə baş verir və ion mayesi katalizatoru bahalı və toksiki alternativlər ilə aparılan fərqli növ reaksiyalara tətbiq edilir [5,12].

Politsiklik aromatik imidazol törəmələri qısa vaxt ərzində (15 dəq.) ucuz və 'yaşıl' ion mayesi ($[Me_2pi][HSO_4]_2$) katalizatorunun köməyi ilə yüksək çıxımla (78-82%) əldə edilmişdir. Sintez edilmiş maddələrin flüoresent xassələri TD-DFT vasitəsilə müfəssəl tədqiq edilmişdir. Reaksiyanın mexanizmi də kvant kimyəvi hesablamalarla dəqiqləşdirilmişdir [17,18].

3. **Komputer hesablamalarının $C(sp^3)$ -H rabitəsinin aktivləşməsi ilə baş verən imidazol sintezində tətbiqi.** İmidazol və pirazin halqaları "yaşıl-ekoloji" tələblərə uyğun olaraq ucuz Bronsted turşulu ion maye katalizatorları vasitəsilə iqtisadi cəhətdən səmərəli yolla alınmışdır. Məlum olmuşdur ki, eyni üsulla müxtəlif imidazollar və pirazinlər sintez edilə bilər. Bir neçə şəraitin optimallaşdırılması benzil və benzilamin tsiklləşməsində aparılmışdır. Reaksiya 75% maksimum PRO1 çıxımına və 18% PRO2 çıxımına 90°C temperaturda 10 mol% katalizator ilə

[deaH][HSO₄] 1 saat müddətində çatır [11].

4. **Komputer hesablamalarının triazin-2-tion sintezində tətbiqi.** Aromatik amin və onun halogenləşdirilmiş törəmələrini BÜK-in triazin-2-tiona tsiklokondensləşməsi reaksiyasında katalizator kimi istifadə etmək üçün məqbul mexanizmlər irəli sürülmüşdür. Məhsul son tsiklin bağlanması keçid vəziyyətindən trans konformer kimi alındı. Reaksiya 33.4 kkal / mol enerji ilə endotermik olaraq hesablanmış və təcrübə ilə tətbiq olunan temperatur (313K) məhsulun (85%) əmələ gəlməsi üçün qənaətbəxş hərəkətverici qüvvə olmuşdur [13-15]. Bəzi rodanid və sulfo qrupu olan altı-üzvlü heterotsiklik birləşmələr sintez edilmişdir. Reaksiya mexanizmi DFT vasitəsilə hesablanmış və məhsulun molekulyar doking vasitəsilə fermentlər üzərində inhibitorluq xassələri tədqiq edilmişdir[16].

5. **Komputer hesablamaları vasitəsilə bitki yağlarının epoksidləşməsi və aminolizinin tədqiqi.** Epoksidləşmə və epoksid halqasının aminolizi vasitəsilə karbon-karbon ikili rabitəsinin defunksionallaşmasının kompüter proqramı vasitəsilə tədqiqi zamanı məlum olmuşdur ki, H₃CO₃H-in (PF) enerji maneəsi digər iki oksidləşmə yollarından kiçikdir ($\Delta G_{\ddagger}^{\ddagger}=26.7$ kkal/mol, TS_{1PF}). Epoksid halqasının açılması üç Lyuis turşulu katalizatorları (ZnCl₂, NiCl₂ və FeCl₂) ilə araşdırılmışdır. ZnCl₂-in praktikada müntəzəm istifadəsinə baxmayaraq hesablamalarımız tətbiq olunan enerji fərqi modelinə əsaslanaraq FeCl₂-in daha yaxşı bir katalizator olacağını göstərir. [19]

6. **Komputer hesablamaları vasitəsilə qlükozanın 5-HMF-ə çevrilməsinin tədqiqi.** Qlükozanın 5-hidroksimetilfurfurala [DPhDA]HSO₄ ion mayesinin katalitik iştirakında çevrilməsi reaksiyası optimallaşdırılmış və 30 dəq. müddətində, 160 °C-də, DMSO iştirakında məhsulun yüksək çıxımla (91.4 %) alındığı müəyyənləşdirilmişdir. Reaksiya mexanizmi ətraflı şəkildə DFT vasitəsilə öyrənilmişdir [20-23].

7. **Komputer hesablamalarının p-fenilendiaminin polimerləşməsinə tətbiqi.** p-fenilendiaminin (monomer) polimerləşmə reaksiyası üzərində K₂S₂O₈-in inisiator kimi rolu nəzəri hesablamalar vasitəsi ilə öyrənilmişdir. Dimerləşmə mərhələsinə

qədər aparılmış hesablamalar göstərir ki, persulfatın sulfat radikalına parçalanması ilə gedən polimerləşmə monomerin sərbəst radikala keçməsindən sonra yüksək enerji ilə baş verir. Persulfat ionu və $K_2S_2O_8$ klasterinin iştirakında dimerləşmə daha aşağı aktivləşmə enerjisi ilə baş verir. Mühitdəki suyun rolu DFT hesablamalarında nəzərə alınmışdır [24].

8. Kompüter hesablamalarının ion mayesi əsasında karbamidin pirolizindən sian turşusunun alınmasında tətbiqi.

İon mayesinin katalitik iştirakı ilə karbamidin sian turşusuna çevrilmə reaksiyası optimallaşdırılmışdır. Ən yüksək çıxım (68 ± 2 %) ion mayesi/karbamid nisbətinin (5/1) kütlə nisbətində 220°C -də 25-30 dəq. müddətində, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{HSO}_4]$ -in iştirakında əldə edilmişdir. Nəzəri mexanizm hesablamaları ilə ilk mərhələdə ion mayesi iştirakı olmadan karbamidin sian turşusuna çevrilməsinin mümkünlüyü yoxlanmışdır. Məlum olmuşdur ki, karbamidin biuretə çevrilməsi (TS1F) keçid strukturu vasitəsilə baş verir və 61.9 kkal/mol enerji baryerinə malikdir. İon mayesinin katalitik iştirakı eyni mərhələnin enerji maneəsini 20.7 kkal azaldır [25].

9. Kompüter hesablamaları vasitəsilə CO_2 -in çevrilməsinin proqnozlaşdırılması.

Etilendiamin (EDA) və onun törəmələrinin CO_2 ilə reaksiyaları müxtəlif ion mayesi katalizatorlarının iştirakında hesablanmış. CO_2 -in asan əldə edilə bilən substratlarla (EDA, etanolamin, etilenqlikol və s.) reaksiyaları proqnozlaşdırılıb. DFT hesablamaları nəticəsində aydın olmuşdur ki, CO_2 -in EDA tərəfindən tutulması çox kiçik (1.4 kkal/mol) enerji maneəsi ilə baş verən prosesdir. Nəticədə alınmış aralıq birləşmənin dehidralaşaraq tsiklləşməsi 32.8 kkal/mol enerji tələb edir [26-28].

10. Kompüter hesablamalarının səthi aktiv maddələrin sintezi və xassələrinin tədqiqində istifadəsi.

Dodesil aminlə propilen oksidi halqasının açılması mexanizmi tədqiq edilmiş və aydınlaşdırılmışdır ki, alınmış aminospirtin növbəti propilen oksidi ilə birləşməsi böyük enerji maneəsi hesabına (60.7 kkal/mol) baş verir [29-31].

Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir:

1. Menges N., Sari O., Abdullayev Y., Erdem S.S., Balci M., Design and Synthesis of Pyrrolotriazepine Derivatives: An Experimental and Computational Study // The Journal of Organic Chemistry, 78 -2013 p. 5184-5195.
2. Simpson J., Mohamed S. K., Marzouk A. A., Talybov A. H., Abdelhamid A. A., Abdullayev Y. A., Abbasov V.M., Green synthesis of multi-substituted imidazoles based MEA // 15th Tetrahedron Symposium. Challenging in bioorganic and organic medicinal chemistry, London, UK, -2014.
3. Mohamed S.K., Simpson J, Marzouk A.A., Talybov A.H., Abdelhamid A.A., Abdullayev Y.A., Abbasov V.M., Multicomponent green synthesis, spectroscopic and structural investigation of multi-substituted imidazoles. Part 1 // Zeitschrift für Naturforschung B, 70 -2015, p. 809-817.
4. Abdullayev Y.A, Talybov A.H, Abbasov V.M., Simpson J., Mohamed Sh. K., Marzouk A.A., Abdelhamid A.A, Valiyev I.A, Mamedkhanova S.M., Synthesis of imidazoles on the basis of aminoethanol by using diethylammonium hydrogen sulfate as a solvent-free catalyst // PPOR, 16 -2015, p. 215-221.
5. Abdullayev Y., Abbasov V, Ducati L.C., Talybov A., Autschbach J., Ionic Liquid Solvation versus Catalysis: Computational Insight from a Multisubstituted Imidazole Synthesis in $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{HSO}_4]$, // ChemistryOpen, 5 -2016, p. 460-469.
6. Abbasov V.M, Abdullayev Y. A., Ducati L.C., Talybov A.H., Autschbach J., Computational insight to $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{HSO}_4]$ ionic liquid catalyzed multisubstituted imidazole synthesis // PPOR 17 -2016, p. 169-181.
7. Мамедбейли Э.Г., Талыбов А.Г., Абдуллаев Ю., Новые тетразамещенные имидазолы; синтез и антимикробная активность // Тезисы докладов Кластер конференции по органической химии «Орг Хим-2016» Санкт-Петербург(пос.Репино), -2016, p. 281.
8. Abdullayev Y., Structural analysis of 2-(2,4,5-triphenyl-1h-

- imidazol-1-yl)ethan-1-ol, Chemical Problems, 4 (2017) 393-396.
9. Abbasov V.M., Abdullayev Y.A., Talybov A.H., Tagizade Z.Y., Kochetkov K.A., Marzouk A.A, Akhmadova S.Z., Synthesis and antimicrobial activity of tetrasubstituted imidazoles // PPOR, 18 - 2017, p. 69-74.
10. Abbasov V.M, Abdullayev Y.A, Talybov A.H, Akhmedova S.Z., Synthesis and antimicrobial activity of allyl containing tetrasubstituted imidazoles // PPOR, 19 -2018, p. 344-349.
11. Valiyev I., Abdullayev Y., Yagubova S., Baybekov S., Salmanov C., Autschbach J., Experimental and computational study of metal-free Brønsted acidic ionic liquid catalyzed benzylic C(sp³)-H bond activation and C-N, C-C cross couplings // Journal of Molecular Liquids, 280 -2019, p. 410-419.
13. Abdullayev Y., Sudjaev A., Autschbach J., Computational investigation of catalytic effects of CX₃COOH (X = F,Cl,H) on the three-component cyclocondensation reaction // Journal of Molecular Modeling, 25 -2019, p. 173.
17. Abdullayev Y., Mammadov A., Karimova N., Talybov A., Yolchuyeva U., Autschbach J., Construction of New Azo-group Containing Polycyclic Imidazole Derivatives: Computational Mechanistic, Structural, and Fluorescence Studies // ChemistrySelect, 5 -2020, p. 6224-6229.
20. Valadova G., Ahmadov O., Abdullayev Y., Bronsted acidic ionic liquid catalyzed conversion of monosaccharides to 5-hydroxymethylfurfural // IV International Scientific Conference of Young Researchers, Baku Engineering University, Baku/Azerbaijan, -2020, p. 391-392.
26. Sujayev A., Abdullayev Y., Theory for low-cost [Et₂NH₂]HSO₄ ionic liquid catalyzed CO₂ conversion to cyclic carbonates, cyclic carbamates, cyclic ureas, and cyclic carbonylsulfates // 5th Green and Sustainable Chemistry Conference, Dresden, Germany, -2020, p. P2.31.
29. Asadov Z.H., Ahmadova G.A., Rahimov R.A., Hashimzade S.-Z.F., Abdullayev Y., Ismailov E.H., Suleymanova S.A., Asadova N.Z., Zubkov F.I., Autschbach J., Aggregation and antimicrobial properties of gemini surfactants with mono- and di-(2-hydroxypropyl)ammonium head-groups: Effect of the spacer length

and computational studies // Journal of Molecular Liquids, 302 - 2020, p. 112579.

30. Hasanov E.E., Rahimov R.A., Abdullayev Y., Asadov Z.H., Ahmadova G.A., Isayeva A.M., Ahmadbayova S.F., Zubkov F.I., Autschbach J., New class of cocogem surfactants based on hexamethylenediamine, propylene oxide, and long chain carboxylic acids: Theory and application // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 86 -2020, p. 123-135.

31. Hasanov E.E., Rahimov R.A., Abdullayev Y., Asadov Z.H., Ahmadova G.A., Isayeva A.M., Yolcuyeva U., Zubkov F.I., Autschbach J., Counterion-coupled gemini surfactants based on propoxylated hexamethylenediamine and fatty acids: Theory and application // Journal of Molecular Liquids, 318 -2020, p. 114050.

18. Abdullayev Y., TD-DFT studies of polycyclic imidazole derivative: 2-phenyl-1-(4-(phenyldiazenyl)phenyl)-1hphenanthro[9,10-]imidazole // Journal of Baku Engineering University - Chemistry and Biology, 4 -2020, p. 79-83

12. Abdullayev Y., Computational and experimental studies on [Et₂NH₂][HSO₄] ionic liquid catalyzed pyrazine and imidazole ring formation // PPOR, 22 -2021, p. 356-362.

14. Abdullayev Y., Computational insights of CF₃COOH catalyzed triazine formation reaction, Naxçivan Dövlət Universiteti. “Elmi əsərlər”. Təbiət və tibb elmləri seriyası, 3 -2021, p. 174-176.

15. Sudjaev A., Abdullayev Y., Computer-based research of fine-organic synthesis methods for obtaining high-quality organic compounds // 1st International Congress on Natural Sciences (ICNAS-2021), Erzurum, Turkey, -2021

19. Abdullayev Y., Abbasov V., Nasirov F., Rzayeva N., Nasibova L., Autschbach J., Computational mechanistic studies of the carbon-carbon double bond difunctionalization via epoxidation and subsequent aminolysis in vegetable oils // International Journal of Quantum Chemistry, 121 -2021, p. e26609.

21. Abdullayev Y., Ahmadov O., Valadova G., Karimli A., Autschbach J., Unveiling the catalytic effects of Brønsted acidic ionic liquid on quantitative α -glucose conversion to 5-HMF: Experimental and computational studies // Renewable Energy, 171 - 2021, p. 383-390.

22. Abdullayev Y., Standard curve method for determination of 5-hydroxymethylfurfural yield in a reaction mixture, *Journal of Baku Engineering University - Chemistry and Biology*, 5, -2021 p. 41-44.
27. Karimova N., Mammadaliyeva Z., Seyidova N., Abdullayev Y., Synthesis of cyclic urea from the reaction of n-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine and carbon dioxide // V International Scientific Conference of Young Researchers, Baku Engineering University, -2021, p. 345.
23. Kazimi T., Abdullayev Y., Ionic Liquid catalyzed biomass conversion to 5-HMF // Conference on Environmental Remediation, Granada (Spain), -2022, p. 14-15.
24. Abdullayev Y., Rzayev R., Autschbach J., Computational mechanistic studies on persulfate assisted p-phenylenediamine polymerization // *Journal of Computational Chemistry*, 43 -2022, p. 1313-1319.
25. Abdullayev Y., Javadova V., Valiyev I., Talybov A., Salmanov C., Autschbach J., Ionic Liquid-Mediated Urea Pyrolysis to Cyanuric Acid: Experimental Protocol and Mechanistic Insights // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61 -2022, p. 15076-15084.
16. Israfilova Z., Taslimi P., Gülçin İ., Abdullayev Y., Farzaliyev V., Karaman M., Sujayev A., Alwasel S.H., Some Thiocyanate Containing Heterocyclic Compounds: Synthesis, Bioactivity and Molecular Docking Study // *ChemistrySelect*, 8 -2023, p. e202203653.
28. Abdullayev Y., Karimova N., Schenberg L.A., Ducati L.C., Autschbach J., Computational predictions on Brønsted acidic ionic liquid catalyzed carbon dioxide conversion to five-membered heterocyclic carbonyl derivatives // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25 -2023, p. 8624-8630.

Dissertasiyanın müdafiəsi 5 Dekabr 2023-cü il tarixində saat 10:00-da Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

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

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

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

Avtoreferat 02 Noyabr 2023-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanmışdır: 01.11.2023

Kağızın formatı: 60×90 1/16

Həcm: 81 337 işarə

Tiraj: 50 nüsxə