

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

DOYMAMIŞ C₆-C₇ MONO- VƏ BİTSİKLİK KARBOHİDROGENLƏRİN HİDROKSİHALOGENİDLƏRƏ İNDUKTİV OKSİDLƏŞDİRİLMƏSİ İLƏ AMİNSPİRTLƏRİN ALINMASI

İxtisas: 2314.01- Neft kimyası

3303.01– Kimya texnologiyası və mühəndisliyi

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **ŞƏMSİYYƏ İSA QIZI İSMAYILOVA**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

Bakı – 2024

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun “Alitsiklik birləşmələr kimyası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, dosent
Ömər Əbdürəhim oğlu Sadıqov

Rəsmi opponetlər: kimya elmləri doktoru, AMEA-nın müxbir üzvü
İslam İsrafil oğlu Mustafayev
kimya elmləri doktoru, dosent
Afayət Xəlil qızı Məmmədova
kimya elmləri doktoru, dosent
Aygün Zabıt qızı Əliyeva

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurasının bazasında qeydiyyat nömrəsi BFD 1.16/1 olan Birdəfəlik Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri: kimya elmləri doktoru, akademik



Vaqif Məhərrəm oğlu Abbasov

Dissertasiya şurasının elmi katibi: kimya elmləri doktoru, dosent

Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri: kimya elmləri doktoru, dosent

Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Aminspirtlər tərkibində müxtəlif karbon atomlarında $-NH_2$ və $-OH$ qrupları saxlayan, geniş tətbiq sahəsinə malik üzvi birləşmələrdir. Bu birləşmələr həlledici, səthi-aktiv maddələrin istehsalında aralıq birləşmə, korroziya inhibitoru, metal emalında soyuducu sürtkü mayesi kimi istifadə olunur. Potensial bioloji-aktiv xassələrə malik olması onların farmakologiyada ürək-damar sistemində baş verən patoloji dəyişikliklərin, bəd xassəli şişlərin, altsheymer kimi geniş yayılmış xəstəliklərin müalicəsində istifadə olunan dərman preparatlarının yaradılmasına yol açmışdır. Norbornen, adamantan, morfolin, piperidin halqası saxlayan aminspirt törəmələri hazırda istifadə olunan sintetik dərman vasitələrinin tərkibinə daxildir^{1, 2, 3}.

Sənayedə aminspirtlər, etilen və propilen epoksidlərin ammoniyak və aminlərlə aminolizindən alınır. Epoksidlərin alınmasında etilbenzolun və kumol hidroperoksidlərindən istifadə olunur. Lakin göstərilən proseslər yüksək temperatur və təzyiqdə çox mərhələli texnologiyalarla həyata keçirilir. İstənilən quruluşlu doymamış birləşmələrdən epoksidin alınması çətinidir.

Bütün deyilənləri nəzərə alaraq mono-, bitsiklik quruluşlu aminspirtlərin alınmasının əlverişli üsulunun işlənilməsi, birləşmələrin bioloji aktivlik xüsusiyyətləri ilə reagentlərin quruluşları arasında asılılığın, tətbiq sahələrinin müəyyən edilməsi hazırda aktual olaraq qalmaqdadır və öz həllini gözləyən problemlərdəndir.

Məhz bu səbəbdən molekulunda hidroksil, amin, oksiran qrupları saxlayan yeni birləşmələrin sintezi, onların alınma reaksiyalarının optimal şəraitinin, praktiki tətbiq sahələrinin araşdırılması mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqatın obyektı kimi tsikloheksen və bitsiklo-[2.2.1]hept-2-en, metil-, asil, vinil

¹ Caifeng, L. Norbornene in organic synthesis / L.Caifeng, L-Liu, X.Fu, J.Huang // Synthesis, - 2018, -Vol.50, -N.15, -p. 2799-2823.

² Пальчиков В.А. Морфолины. Синтез и биологическая активность // ЖОрХ, - 2013, -Т 49, -№ 6, -с .807-831

³ Машковский, М.Д. Лекарственные средства: В 2т-Изд. 14-е, М.: Новая волна, -2002, -т.1, 540 с; т. 2, 608 с.

törəmələrindən istifadə edilmişdir. Tədqiqatın predmeti isə bu tsiklik olefinlərin brom(xlor)hidroksidlərinin, epoksidlərinin və onların aminlərlə reaksiyasından aminspirtlərin sintezidir.

Tədqiqat işinin məqsədi və vəzifələri. Mono- və bitsiklik olefinlərdən qoşulmuş reaksiyalar şəraitində müxtəlif oksidləşdiricilərin iştirakında hidroksihalogenidlərin və onların əsasında aminspirtlərin alınması reaksiyasının tədqiq olunmasıdır.

Dissertasiya işində aşağıdakı məsələlər öz həllini tapmışdır:

- Tsikloheksenin, bitsiklo[2.2.1]hept-2-enin, onların metil-, vinil-, asil törəmələrinin hidrogenhalogenid turşularının və hidrogen peroksidin, KY-2x8, KY-23x8 sulfokationitlərin iştirakında xlor(brom)hidroksidlərinin alınması reaksiyalarının tədqiq olunması;

- C₆-C₇ mono-, bitsiklik olefinlərin hidroksihalogenidlərinin birli alifatik, ikili tsiklik aminlərin əsasında müvafiq aminspirtlərin sintezi reaksiyalarının tədqiq olunması və müxtəlif amillərin məqsədli məhsulların çıxımına, prosesin seçiciliyinə təsirinin öyrənilməsi;

- Qoşulmuş reaksiyalar şəraitində C₆-C₇ mono-, bitsiklik quruluşlu olefinlərin *in situ* rejimdə halogenhidroksidlərinin alınması reaksiyasının kinetikasının, kinetik modelinin və ehtimal olunan mexanizminin öyrənilməsi;

- Qarşılıqlı sintez ilə C₆-C₇ mono-, bitsiklik olefinlərin epoksidlərinin və onların əsasında müvafiq aminspirtlərin alınması və quruluşlarının müqayisəsi;

- Aminspirtlərin sürtkü yağlarının, soyuducu-yağlayıcı sürtkü materiallarının tərkibində müxtəlif qatılıqlarda biosid xassələrinin öyrənilməsi.

Tədqiqat metodları. C₆-C₇ mono- və bitsiklik olefinlərin və alkil törəmələrinin olefin+ HOX (RCO₂H) + oksidləşdirici sistemində *in situ* rejimdə elektrofil metastabil HOX (X=Cl, Br) komplekslərin (MSK) və peroksoturşuların (RCO₃H, R= H, CH₃) və halogenhidrinlərin, epoksidlərin aminlərə reaksiyasından aminspirtlərin alınması proseslərinin həyata keçirilməsidir.

Müəfiyyə çıxarılan əsas müddəalar.

- Tsikloheksenin, bitsiklo[2.2.1]hept-2-enin, onların metil-, vinil-, asil törəmələrinin qoşulmuş reaksiyalar şəraitində hidrogenhalogenid turşularının və hidrogen peroksidin, onun karbamidlə adduktunun,

natriumhipoxloridin, kumilhidroperoksidin, KY-2x8, KY-23x8 sulfokationitin iştirakında xlor(brom)hidrinlərinin alınması, reaksiyaların kinetik modeli və mexanizmi təklif olunmuş, prosesin optimal şəraiti müəyyən edilmişdir;

- Keçid metalları (Nd,Ce,Co,Gd) ilə modifikasiya olunmuş fosfor heteropolimolibdat, fosfor heteropolivolframat tərkibli katalizatorların iştirakında C₆-C₇ mono-, bitsiklik olefinlərin hidrogenperoksid, onun karbamidlə adduktu ilə epoksidləşməsi prosesinin optimal şəraiti tapılmışdır;

- Əsasi mühitdə C₆-C₇ mono-, bitsikloolefinlərin və alkil törəmələrinin xlor(brom)hidroksidlərinin alifatik və tsiklik aminlərlə aminolizindən müvafiq aminspirtləri alınmışdır;

- Aminspirtlərin quruluşlarının dəqiqləşdirilməsi üçün C₆-C₇ tsikloolefinlərin qarşılıqlı sintez reaksiyası ilə epoksidlər sintez edilmiş və sonuncuların göstərilən aminlərlə aminolizindən alınmış aminspirtlərin, halogenhidrinlərin aminolizindən alınmış analoqları ilə müqayisəsi göstərir ki, onların quruluşları praktik olaraq eynidir və alınma üsulundan asılı olaraq dəyişmiş;

- C₆-C₇ mono-, bitsiklik aminspirtlərin sürtkü yağlarının, soyuducuyağlayıcı sürtkü materiallarının tərkibində müxtəlif qatılıqlarda biosid, bakterisid xassələri öyrənilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq qoşulmuş reaksiyalar şəraitində *in situ* rejimdə C₆-C₇ alitsiklik olefinlərin, onların alkil törəmələrinin elektrofil metastabil reagentləri (HOX, X=Cl, Br, RCO₃H, R=H,CH₃) induksiya edən [H₂O₂, H₂O₂·CO(NH₂)₂ adduktu + HCl (HBr, RCO₂H) turşuları] sistemlərdə halogenhidrinlər, epoksidlər və onların birli-, ikili- aminlərlə reaksiyasından aminspirtlər sintez edilmiş, reaksiyanın kinetik modeli, mexanizmi verilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Reaksiyanın təklif olunan mexanizmi nəzəri oxşar tipli reaksiyaların mexanizmlərinin öyrənilməsində istifadə oluna bilər. C₆-C₇ aminspirtlərin alınması “yaşıl kimya”-nın tələblərinə uyğun ekoloji cəhətdən təmiz istehsalat yolu aça bilər.

Tədqiqat işinin dürüstlüyü. Dissertasiya işində neft-kimya sintezinin məlum üsullarından istifadə olunmuş, hazırlanmış katalitik komplekslərin, yeni birləşmələrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin

olunmuş, tərkib və quruluşları QMX, İQ, ^1H və ^{13}C NMR spektroskopiya, analitik (permanqanatometrik, yodometrik) üsullarla təsdiq edilmişdir, bu da elmi nəticələrin dürüstlüyünü təsdiq edir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Tədqiqat işinin məqsəd və tapşırıqlarının müəyyənəşdirilməsi, tədqiqat metodlarının seçilməsi, katalizatorların hazırlanması, onların aktivliyinin yoxlanılması, ilkin maddələrin sintezi, təcrübələrin aparılması, ədəbiyyat məlumatlarının toplanması, icmalın tərtib olunması müstəqil olaraq iddiaçı tərəfindən yerinə yetirilmişdir. Alınmış məlumatların işlənməsi, onların analizi və məruzələrin elmi məqalələr şəklində çapa hazırlanması, təqdim olunması birbaşa iddiaçı tərəfindən həyata keçirilmişdir.

Çap olunmuş əsərlər. Dissertasiyanın materiallarına əsasən 19 elmi əsər, o cümlədən 9 məqalə (3 həmmüəllifsiz olmaqla 6 impakt faktorlu), 1 Azərbaycan patenti və 9 məruzənin tezisi çap olunmuşdur.

İşin aprobasiyası. Dissertasiyanın əsas nəticələri bir sıra beynəlxalq simpozium və konfranslarda məruzə olunmuşdur: Международный научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» посвященной памяти академика, Академии наук Республики Башкортостан Дилюса Лутфуллича Рахманкулова, (Уфа, 14-16 ноября 2016), IV International Scientific Conference of Young Researchers, Qafqaz Universiteti, 29-30 aprel (2016, Bakı, Azərbaycan), Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова, (29-30 июня 2017 г., Баку), Международной научно-практической конференции «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», посвященная 110-летию академика В.С. Алиева, (9-10 октября 2018 г., Баку), MÜASİR TƏBİƏT ELMLƏRİNİN AKTUAL PROBLEMLƏRİ”, Beynəlxalq elmi konfrans, (Gəncə, Azərbaycan, 4-5 may 2018), MÜASİR KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ”, Neft-kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfrans, (Bakı, Azərbaycan, 4-5 oktyabr 2019).

İşinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. İş Azərbaycan

Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akad. Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutunda “Allitsiklik birləşmələr” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi girişdən, 6 fəsilədən, 8 nəticədən, 165 mənbə daxil olmuş biblioqrafiyadan ibarətdir. İşin ümumi həcmi 34 cədvəl, 10 şəkil, sxem daxil olmaqla 165 səhifədən, əlavədən ibarətdir. Şəkilsiz, cədvəlsiz və ədəbiyyat siyahısız 171449 (giriş 9569, I fəsil 40762, II fəsil 9279, III fəsil 45640, IV fəsil 35773, V fəsil 15552, VI fəsil 11287, nəticə 3587) işarədən ibarətdir.

Girişdə seçilmiş mövzunun aktuallığı müzakirə olunur, işin məqsədi, yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti göstərilir.

Birinci fəsil aminspirtlərin alınmasının müasir problemləri və onların tətbiq sahələrinə, eləcə də istifadəsinin əsas istiqamətləri üzrə ədəbiyyat materiallarının icmalına həsr olunub.

İkinci fəsildə işin təcrübi hissəsi verilib: ilkin birləşmələr, onların alınması, fiziki-kimyəvi göstəriciləri, təmizlik dərəcəsi, cihazların təsviri və təcrübələrin aparılma metodu verilmişdir.

Üçüncü fəsildə induksiyalanmış sistemdə *in situ* rejimdə mono- və bitsikloolefinlərin xlor-, bromhidroksihalogenid törəmələrinin sintezi istiqamətində aparılan tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Eləcə də, metastabil komplekslərin və tsikloolefinlərin halogenhidrinlərin, aminspirtlərin çıxımına təsir edən parametrlərin optimal qiymətlərinin təyininin nəticələri və müzakirəsi, kinetik modeli, mexanizmi göstərilmişdir.

Dördüncü fəsil tsikloolefinlərin xlor-, bromhidroksidlərinin birli- və ikili aminlərlə reaksiyasından aminspirtlərin alınmasına həsr edilmişdir. Alınmış maddələrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri, təmizlik dərəcəsi QMX ilə təyin edilmiş, İQ-, ^1H və ^{13}C NMR spektral, element analizi, qarşılıqlı sintez metodları ilə quruluşları təsdiq olunmuşdur.

Beşinci fəsildə alkilsikloheksenlərin və bitsiklo[2.2.1]hept-2-enlərin hidroksihalogenidlərinin, həm də aminspirtlərinin müvafiq olaraq konformasiya və stereokimyəvi xüsusiyyətlərinin araşdırılmasının nəticələri verilmişdir.

Altıncı fəsildə sintez olunmuş aminspirtlərinin aşqar xüsusiyyətləri, funksional xassələrinin tədqiqi və tətbiq sahəsi müəyyən edilmişdir. Məhsulların alınması prosesinin prinsipial texnologiyası və material balansları verilmişdir.

Dissertasiya işinin sonunda aparılan tədqiqat işlərinin əsas nəticələri və istifadə olunan ədəbiyyat siyahısı verilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

1. Tsikloheksen və bitsiklohept-2-enin alkil törəmələrinin xlor(brom)hidroksidlərinin sintezi

H_2O_2 və $NaOCl$ tətbiq etməklə maye fazada mono-, bitsiklik olefinlərin və alkil törəmələrinin HX ($X=Cl, Br$)+oksidləşdirici sistemində tədqiqatlara cəlb edilməsi həm elmi, həm də praktiki baxımdan maraq kəsb edir.

Bu baxımdan müxtəlif quruluşlu tsikloolefinlərin oksidləşdirici funksionallaşdırılmasında H_2O_2 -dən istifadə olunması ekoloji cəhətdən əlverişli üsul sayıla bilər. Digər tərəfdən nəzərə alsaq ki, tsikloolefinlər suda həll olmadıqlarından, oksidləşdirici funksionallaşdırılmasını hetereofazalı sistemdə su-üzvi və ya onların ayrılma sərhəddində aparılmasını tələb edir. Bu səbəbdən prosesin selektivliyini artırmaq üçün əlverişli olan oksidləşdiricinin, katalizatorun seçilməsi, optimal şəraitin tapılması ön plana çıxır.

Bu məqsəd üçün tsikloheksen model reaksiya olaraq seçilməsi ilə tədqiqatlar aparılmışdır. Alınmış nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir. Nəticələrdən görüldüyü kimi H_2O_2 -in 26-30%-li sulu məhlulu və Na -hipoxloridin (110-118 q-ion/l aktiv xlorlu) məhlulları daha effektiv oksidləşdiricilərdir. Onlar induksiylənmiş sistemlərdə *in situ* rejimdə aktiv elektrofil MSK-i (metastabil kompleks) generasiya edə və sistemdə substratların ikiqat rəqəsinə daşıya bilər. Hidrogen peroksidin karbamidlə adduktu (30-35% aktiv oksigenli) ilə tsikloheksenin konversiyası, hidroksihalogenid və epoksidin çıxımı H_2O_2 ilə müqayisədə az olur. Bunun səbəbinin H_2O_2 -in oksidləşməyə sərf olunduqdan sonra, sərbəst halda qalan karbamidin əmələ gəlmiş

məqsədli məhsullarla çevrilmə reaksiyasına daxil olması ilə bağlı ola bilər.

Ekoloji baxımdan əlverişli olan molekulyar oksigenlə istifadə olunduqda cədvəl 1-dən görüldüyü kimi HCl-in yumşaq şəraitdə HOCl-a oksidləşməsi baş vermir, lakin HBr qismən molekulyar Br₂ və HOBr-a qədər oksidləşir (yodometrik metodla müəyyən olunur).

Bu səbəbdən hidrosibromidin çıxımı çox az olur. Görüldüyü kimi H₂O₂-in və NaOCl-in oksidləşdiriciləri tsikloolefinin yüksək konversiyasını və hidrosihalogenidlərin çıxımını təmin etdiyindən bu proseslər üçün səmərəli oksidləşdirici sayıla bilər.

2. Müxtəlif amillərin reaksiyanın gedişinə və məqsədli məhsulların çıxımına təsiri

Tsikloolefinlərin hidrosihalogenid törəmələrinin çıxımı istifadə olunan katalizatorların növündən və turşuluq xassələrindən çox asılıdır. Bu istiqamətdə alınmış nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir. Nəticələrdən görüldüyü kimi suda həll olan homogen tipli katalizatorlar tsikloolefinin konversiyasını və məqsədli məhsulların yüksək çıxımını təmin etməklə stabil effektivlik göstərirlər. Lakin onların reaksiyadan sonra məhsullardan çıxarılması və təkrar istifadəsi ilə bağlı texnoloji problemin ortaya çıxmasına səbəb olur.

HCl və HBr turşularının aşağı qatılıqlı məhlullarının H₂O₂ və ya NaOCl-un iştirakında dönər reaksiya üzrə aktiv elektrofil MSK, HOX (X=Cl, Br) əmələ gətirdikləri aşkar olunmuşdur:



H-formalı sulfokationitlər KY-2x8 və KY-23x8 həm tsikloolefinlərin yüksək konversiyasını, həm də məqsədli məhsulların çıxımını təmin edirlər. Bunun səbəbi yəqin ki, kationitlərin HX-in H₂O₂ və ya NaOCl ilə oksidləşməsi reaksiyasında mühitin turşuluğunu (pH qiymətini) stabil saxlamaq, (1) reaksiyasında tarazlığı sağa – metastabil kompleksin alınması istiqamətinə yönəltmək, substratların ikiqat rəbitəsinə həmləsini və birləşməsinə asanlaşdırması ilə bağlıdır.

Cədvəl 1.

Müxtəlif oksidləşdiricilərin (Ok) iştirakında TH hidrosixlor(brom)id törəmələrinin çıxımına təsirinə nəticələri (T=50°C, τ=4.5-5 saat, mol nisbəti TH:Ok:HX (X=Cl, Br)=1:1.2:1.5, kat. KY-2x8, TH-in 5 küt.%), Ec=4.5q-ekv/q)

Oksidləşdiricilər və Qatılıqları	TH-in** Konversiyası (HCl / HBr), %	Çıxım, %	
		Hidroksi- xlorid	Hidroksi- bromid
H ₂ O ₂ (30%-li sulu məhlulu)	86.3 / 81.2	78.4	73.5
NaOCl (110-118 q-ion/l aktiv xlor)	82.6 / 78.6	76.2	71.8
H ₂ O ₂ •[CO(NH ₂) ₂] (30-35% aktiv oksigenli (CH ₃) ₃ COOH	76.5 / 72.6	67.6	64.7
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOH	42.3 / 52.6	35.4	41.3
*Havanın oksigeni	45.2 / 58.5	38.6	46.4
	- / 8.2	-	6.0

*bu şəraitdə HCl oksidləşmir; HBr əsasən molekulyar Br₂-a və qismən də HOBr-a qədər oksidləşir, **kəsrin surəti HCl-a, məxrəci isə HBr-a uyğundur

Cədvəl 2.

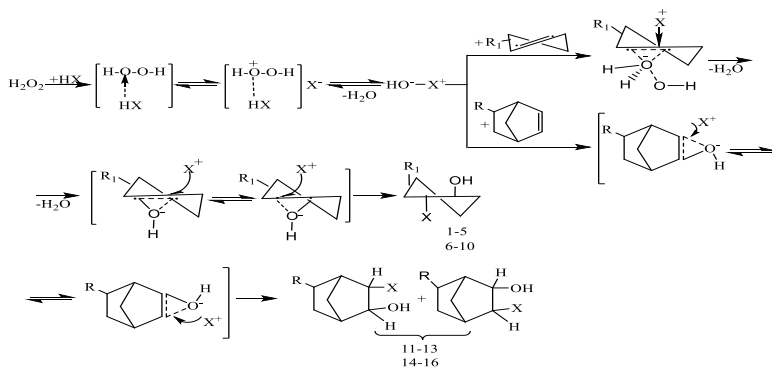
Katalizatorun təbiətinin TH-in hidrosixlor(brom)idlərinin çıxımına təsiri (T=50°C, τ=4.0 saat, mol nisbəti TH:H₂O₂:HX (X=Cl, Br)=1:1.2:1.5, kat. KY-2x8, 10 küt.%, Ec=4.5q-ekv/q)

Katalizatorlar	TH-in konversiyası, (HCl / HBr) %	Çıxım, %	
		Hidroksixlorid	Hidroksibromid
MoO ₃	59 / 54	48.0	45.0
V ₂ O ₅	75 / 64	55.0	51.0
Na ₂ WO ₄ •2H ₂ O	68 / 58	53.0	49.0
(NH ₄) ₂ MoO ₄	79 / 75	65.0	60.0
(NH ₄) ₂ WO ₄	82 / 80	75.0	73.0
NH ₄ VO ₃	79 / 69.5	64	56
KY-2x8	89 / 85	83.0	79.4
KY-23x8	86 / 84	81.0	80.6

*kəsrin surəti-hidroksixloridin alınması zamanı TH-in konversiyasına; məxrəci isə hidroksibromidin alınması zamanı konversiyasına uyğundur.

Digər tərəfdən bu katalizatorları katalizatdan asanlıqla süzərək ayırmaq və regenerasiya edərək təkrar istifadə etmək mümkündür. Bu səbəbdən də sonrakı tədqiqatlarımızda oksidləşdirici olaraq H₂O₂ və NaOCl məhlullarından, katalizator olaraq isə KY-2x8 və KY-23x8-dən istifadə etmişik.

Müəyyənləşdirilmişdir ki, TH, BTH-2-en və alkil törəmələri yumşaq şəraitdə (30-50°C) H₂O₂ (NaOCl) HX (8-15%-li məhlul) sistemində *in situ* rejimdə əmələ gəlmiş metastabil HOX elektrofil komplekslər verilmiş tənlik üzrə substratın ikiqat rabitəsinə birləşərək müvafiq halogenhidrinləri əmələ gətirirlər, sxem 1:



Sxem 1

Harada: X=Cl (1-5 və 11-13), Br (6-10 və 14-16); R₁=H (1,6), 1-CH₃ (2,7), 3(4)-CH₃ (3,8), 4-CH=CH₂ (4,9), 1-COCH₃ (5,10); R=H (11,14), 5-CH₃ (12,15), 5-CH=CH₂ (13,16)

Xlor(brom)bitsiklo[2.2.1]heptanolların və heksanolların çıxımlarının temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi cədvəl 3-də verilmişdir. Temperaturun 30°C-dən 50°C-yə qədər yüksəlməsi hidrosihalogenidlərin çıxımının müvafiq olaraq artmasına [73.4-79.5% (1-5), 70.3- 63.4% (11-13) xlorhidrinlər üçün və 75.4-77.6% (6-10), 64.5-67.5% (14-16) bromhidrinlər üçün] səbəb olur. Bəzi hallar istisna olmaqla bromhidrosihalogenidlərin çıxımı 3-5%-dək aşağıdır. Bunun səbəbi HOBr-un HOCl ilə müqayisədə az mütəhərrik və bromun elektrofilliyinin nisbətən zəif olması ilə əlaqədar ola bilər. Digər tərəfdən müqayisədə, tsikloolefinlərin quruluşları fərqli olduqlarından müxtəlif reaksiya qabiliyyətinə malikdirlər.

Reaksiyanın birinci mərhələsi heterofazalı sistemdə baş verdiyindən tərəfimizdən tədqiqatların ilkin mərhələsində tsikloheksen model reaksiya kimi seçilərək elektrofil MSK-in (HOX) və hidrosihalogenid törəmələrinin əmələ gəlməsinin baş verdiyi kinetik oblastı təyin edilmişdir.

Cədvəl 3.

Tsikloolefinlərin hidröksixlor(brom)idlərin çıxımına temperaturun təsiri (mol nisbəti TH:HX:OK*=1:1.2:1.5, $\tau=6-8$ saat, katalizator iştirak etmədən)

№	Birləşmənin adı	Çıxım, %			
		Temperatur, °C			
		30	40	50	60
1	2-xlorcikloheksan-1-ol	77.2	78.4	79.5	76.6
3	2-xlor-4-metilsikloheksan-1-ol	69.3	73.3	74.8	72.5
4	2-xlor-5-vinilsikloheksan-1-ol	61.5	67.3	68.5	65.7
12	3-Xlor-5-metilbitsiklo[2.2.1]heptan-2-ol	61.4	68.0	70.3	65.8
13	3-Xlor-5-vinilbitsiklo[2.2.1]heptan-2-ol	58.7	62.6	63.4	59.7
6	2-Bromcikloheksan-1-ol	69.6	73.5	75.4	70.2
7	2-Brom-1-metilsikloheksan-1-ol	66.8	70.6	73.4	68.5
9	3-Brom-5-vinilbitsiklo[2.2.1]heptan-2-ol	61.5	64.7	65.6	60.0
16	3-Brom-6-vinilbitsiklo[2.2.1]heptan-2-ol	61.2	65.0	67.5	60.4

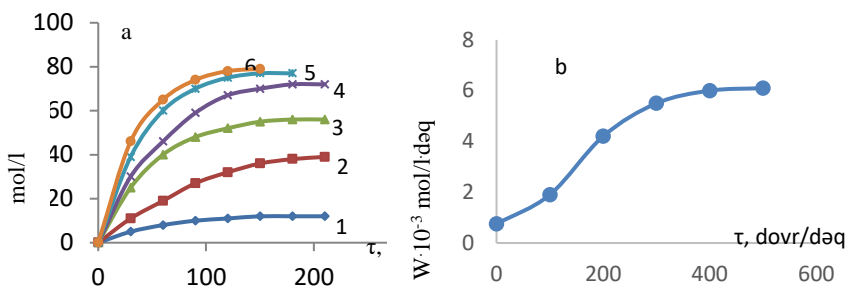
*- oksidləşdirici

Şəkil 1a, b-də, verilmiş nəticələrdən görüldüyü kimi reaksiya kütləsinin qarışma sürətinin dəyişməsi elektrofil MSK-in əmələ gəlməsinə, tsikloolefinin hidröksihalogenid törəmələrinin çıxımına və bu reaksiyaların sürətinə əsaslı şəkildə təsir göstərir.

Proses stasionar şəraitdə, reaksiya kütləsinə qarışdırmadan aparıldıqda, QMX- analiz nəticəsinə görə (əyri-1) məqsədli məhsulun çıxımı 8-10%-dən yüksək olmur.

Qarışdırma sürətinin 300-450 dövr/dəq. artması məqsədli məhsulun çıxımının 75-82%-ədək yüksəlməsinə səbəb olur. Qarışma sürətinin sonrakı 500 dövr/dəq. yüksəldilməsi məhsulun çıxımına və reaksiyanın sürətinə o qədər də təsir göstərmir.

Şəkil 1a və 1b-də verilmiş əyriyərin əsasında hesablanmış başlanğıc sürətlərin qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, qarışma olmadığı halda reaksiyanın başlanğıc sürəti $0.667 \cdot 10^{-3}$ mol/l·dəq., qarışma 400 dövr/dəq. olduğu halda isə $6.33 \cdot 10^{-3}$ mol/l·dəq.-ə bərabər olur.



Şəkil 1. TH hidrosixloridinin (a) çıxımının və başlanğıc sürətinin (b) reaksiya kütləsinin qarışma intensivliyindən asılılığı (T, 30°C; mol nisbəti TH:HCl: H₂O₂=1:2:1, H₂O₂ (sistemə verilmə müddəti)=120 dəq; qarışma sürəti-dövr/dəq: 1-0,2-100, 3-200, 4-300, 5-400, 6-500)

Elə optimal şərait seçilməlidir ki, həm elektrofil MSK-in əmələ gəlməsi, həm də onların substratın ikiqat rabitəsinə həmləsi və birləşməsi mərhələsi tənzimlənsin.

Cədvəl 4-də verilmiş nəticələrdən görünür ki, H₂O₂-in birdəfəlik verilməsi zamanı sürət $7.17 \cdot 10^{-3}$ mol/l.dəq.-dən, 150 dəqiqə ərzində verildikdə $2.25 \cdot 10^{-3}$ mol/l.dəq.-dək azalır. Göründüyü kimi, reaksiya qarışığında tsikloolefinin olması və H₂O₂-in reaksiya zonasına tədricən verilməsi məqsədli məhsulun çıxımının artmasına səbəb olur və reaksiya nisbətən yüksək seçiciliklə baş verir.

Cədvəl 4.

Turşunun qatılığının dəyişməsinin və H₂O₂-in sistemə verilmə müddətinin hidrosixlor(brom)idinin çıxımına və reaksiyanın başlanğıc sürətinə təsiri (T, 40°C, TH:HX:H₂O₂=1:1.5:1.5)

H ₂ O ₂ -in verilmə müddəti, dəq.	Reaksiyanın sürəti, W · 10 ⁻³ mol/l·dəq	HCl küt. %	TH-in hidrosixloridin çıxımı, küt.%	Reaksiyanın sürəti, W · 10 ⁻³ mol/l·dəq	HBr küt. %	TH-in hidrosixloridinin çıxımı, küt.%	Reaksiyanın sürəti, W · 10 ⁻³ mol/l·dəq
Birdəfəlik	7.17	36	10	0.1575	15	19.5	0.9583
30	4.75	26	20.5	0.6875	8	76.3	6.875
90	3.65	16	12.6	1.542	5	72.0	3.583
150	2.25	12	80	3.042	3	41.5	2.233
		6.0	43	6.917			

Digər tərəfdən cədvəl 4 və 5-də verilmiş nəticələrdən göründüyü kimi məqsədli məhsulların çıxımı, reaksiyanın sürəti və prosesin seçiciliyi istifadə olunan hidrogen halogenid turşularının qatılığından birbaşa asılıdır. HCl turşusunun qatılığının 36.0-dan 12 küt.% azaldılması tsikloheksenin hidrosixloridinin çıxımının 10-dan 80 küt.%-ə və reaksiyanın sürəti $0.1575 \cdot 10^{-3}$ mol/l.dəq.-dən, $3.042 \cdot 10^{-3}$ mol/l.dəq.-yə yüksəlməsinə səbəb olur. HCl turşusunun 6.0 küt.% qatılığında sürətin $6.17 \cdot 10^{-3}$ mol/l.dəq. yüksəlməsinə baxmayaraq məqsədli məhsulun çıxımı ~43%-dən yuxarı olmur. Oxşar hal HBr turşusunun qatılığının 15 küt.%-dən 5 küt.%-dək azalması zamanı da müşahidə edilir.

Tsikloolefinlərin hidrosixlorid törəmələri xlorid turşusunun (HCl) 12-15 küt.%-dən, bromid turşusunun isə HBr-ın 6-8 küt.%-dən az olmayan qatılıqlarında daha seçici gedir. Bu cür asılılığın olması HBr-un daha asan oksidləşməsi ilə bağlı olduğu kimi, əmələ gəlmiş HOBr su fazasında, həmçinin də üzvi fazada HOCl ilə müqayisədə daha yaxşı həll olması ilə də bağlıdır.

Cədvəl 5.

Turşuların qatılığının hidrosihalogenidlərin (HOX) çıxımına təsiri (*TH olmadığı halda, temperatur 20°C, HX: H₂O₂=1:1.5) (X=Cl, Br)

HCl qatılığı		*Çıxım,%	HBr qatılığı		*Çıxım,%
küt, %	mol/l	HOCl	küt, %	mol/l	HOBr
3	0.82	8.2/ 2.3	3	0.37	3.75/ 3.33
5	1.4	13.7/ 4.6	5	0.62	6.23/ 5.2
10	2.7	23.6/ 6.86	8	0.98	10.4/ 9.8
12	3.3	27.42/ 10.1	10	1.23	-
15	4.1	31.0/ 6.8			-

*kəsrin sürəti nəzəri, məxrəci isə təcrübi çıxıma uyğundur.

Bunu nəzərə alaraq sonrakı tədqiqatlarımızı reaksiya zonasına əvvəlcədən lazım olan miqdarda su əlavə etməklə aparmışıq.

Göstərilənlərdən belə bir nəticəyə gəlmək olur ki, hidrogenhalogenid turşularının aşağı qatılıqlı məhlullarından və H₂O₂ (NaOCl) istifadə olunmaqla oksidləşmə reaksiyasının tarazlığını bütünlüklə MSK alınması istiqamətinə yönəltmək olar və doymamış birləşmələrin *in situ* rejimdə funksional törəmələrinin alınması üçün praktiki əhəmiyyətli sistem sayıla bilər.

Prosesin sürəti, məhsulların çıxımı katalizatorun miqdarından, temperaturun dəyişməsindən çox asılıdır. Katalizatorun (KY-23x8) miqdarının 5-dən 20%-dək yüksəldilməsi zamanı tsikloheksenin hidrosixlorlaşması reaksiyasının sürəti $1.97 \cdot 10^{-2}$ mol/l.dəq.-dən $13.4 \cdot 10^{-2}$ mol/l.dəq.-ə, hidrosibromlaşma reaksiyası üçün $2.42 \cdot 10^{-2}$ mol/l.dəq.-dən $16.13 \cdot 10^{-2}$ mol/l.dəq.-ə yüksəlir. Bunun səbəbi kationitin miqdarı yüksəldikcə reaksiya mühitinin (pH qiymətinin) stabil qalması və turşuların H_2O_2 (NaOCl) ilə oksidləşməsinə daha münasib şəraitin yaranması ilə bağlıdır. HBr-in HCl turşusu ilə müqayisədə daha asan oksidləşməsi onun rəbitəsinin qırılma enerjisinin daha az 366.1 kC/mol, HCl üçün isə 431 kC/mol olması ilə əlaqədardır.

Qoşulmuş reaksiyalar şəraitində MSK-in yaranması və onun məhsuldar sərf olunmasının sürəti prosesin temperatur rejiminin dəyişməsindən birbaşa asılıdır. Cədvəl 6-də verilmiş nəticələrdən görünür ki, hər iki halda reaksiyanın sürəti temperaturun 20-50°C intervalında dəyişməsi ilə hidrosixlorlaşma reaksiya üçün $2.77 \cdot 10^{-2}$ -dən $19.1 \cdot 10^{-2}$ mol/l.dəq.-ə, hidrosibromlaşma üçün $1.76 \cdot 10^{-2}$ -dən $15.33 \cdot 10^{-2}$ mol/l.dəq.-dək artması müşahidə olunur.

Cədvəl 6.

Temperaturun TH-in hidrosixlor(brom)idlərin alınması zamanı (kat.KY-2x8, 10 küt.%, TH:HX: H_2O_2 =1:1.5:1.5) HX-in oksidləşməsi reaksiyasının sürətinin dəyişməsi

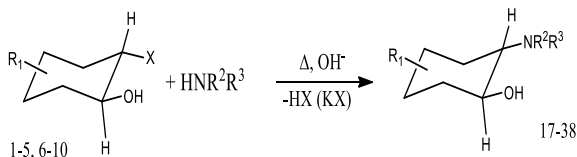
Temperatur, °C	HCl qatılığı (12 küt.%)	HBr qatılığı (8 küt.%)
	W 10^{-2} mol/l.dəq	W 10^{-2} mol/l.dəq
20	2.77	1.767
30	3.15	3.723
40	4.57	5.467
50	19.1	15.33
40*	1.67*	0.911*

*-sistemdə tsikloheksen olmadıqda

3. Tsikloheksenin və bitsiklohept-2-enin alkil törəmələrinin brom(xlor)hidrosidləri əsasında N-əvzli tsikloheksanolların sintezi

Tsikloolefinlərin xlor(brom)hidrosihalogenidləri 40-50°C temperaturda 3-5 saat ərzində əsasi mühidə birli və ya ikili aminlərlə reaksiyaya daxil olaraq müvafiq N-əvzli tsikloheksanollar əmələ

gətirirlər, sxem 2:



Sxem 2

Harada: (1-5, 6-10)-bax sxem 1; $R^1=H$ (17-20,33), 1- CH_3 , 1- $C(O)CH_3$ (25-28), 3(4)- CH_3 (34,35), 4- $CH=CH_2$ (29-32), $R^2=R^3=C_2H_5$ (17,25,29), CH_2CH_2OH (18,22,26,30), $R^2+R^3=(-CH_2)_5$ (19,23,27,31), $(-CH_2CH_2)_2O$ (20,24,28,32); $R^2=H$, $R^3=C_4H_9$ (27,34,37), C_3H_7 (36), $i-C_4H_9$ (35,38).

Alınmış hidroksihalogenidlərin və aminspirtlərin quruluşları İQ-, 1H , ^{13}C NMR spektr analiz üsulları ilə təyin edilmişdir. İQ-spektrində ümumi olaraq $\delta=3480-3492,3350$ (OH), 550-619 (CBr), 780, 760 (CCl), 1666, 1658 (CN), sm^{-1} oblastında udulma zolaqları müşahidə olunur. 1H NMR-spektrində isə əvəzləyicilərin quruluşundan asılı olaraq 1.33-1.76 m.h. tsikloheksan halqasının protonları, və 1.32-multipletlər, 2.0-2.3 və 3.61 m.h. geniş sinqletlər, müvafiq olaraq N-H və OH funksional qruplarının protonları üçün müşahidə olunur. Metil qrupunun protonları $\delta= 0.92-1.13$ m.h.-də dublet və ya triplet şəklində, vinil qrupunun protonları isə 4.89-4.98 m.h. oblastında ikiqat dubletlər (spin-spin qarşılıqlı təsir konstantları $J=10.3, 2.3Hs$ və 16.8,2.1Hs) şəklində aşkarlanırlar. Bəzi aminspirtlərin çıxımları, onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 7-da verilmişdir. Verilmiş nəticələrdən görünür ki, aminspirtlərin çıxımları əvəzləyicinin və aminin quruluşundan asılı olaraq müxtəlif cür dəyişir.

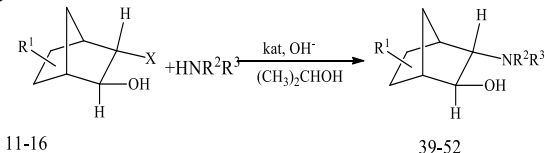
Cədvəl 7.

Bəzi N-əvəzli tsikloheksanolların çıxımı və fiziki göstəriciləri

№	Birləşmənin adı	Çıxım, %	$T_{qay.}, ^\circ C$
17	2-(Dietilamin)tsikloheksan-1-ol	82,0	$T_{qay.} 115-170^\circ C$ (2.5mm.Hg)
19	2-(Piperidin-1-il)tsikloheksan-1-ol	73,0	49-52
20	2-(Morfolin-4-il)tsikloheksan-1-ol	68,0	66-68
21	2-(Dietilamin)-2-metiltsikloheksan-1-ol	56.7	$T_{qay.} 127-128.5$ (2 mm.Hg)
22	2-[Bis-(2-hidroksietil)-amin]-2-tsikloheksan-1-ol	48.4	178-180
23	2-Metil-2-(piperidin-1-il)-tsikloheksan-1-ol	71.1	84-86
24	2-Metil-2-(morfolin-4-il)-tsikloheksan-1-ol	45.2	98-101
31	5-Vinil-2-(piperidin-1-il)-tsikloheksan-1-ol	57.4	67-69
32	5-Vinil-2-(morfolin-4-il)-tsikloheksan-1-ol	54.5	82-84

3.1. Bitsiklohept-2-enin və alkil törəmələrinin xlor(brom)hidroksidləri əsasında aminspirtlərin alınması

Müvafiq aminspirtlərin alınması uyğun olaraq sxem üzrə aparılmışdır:



Sxem 3

Harada, R=H, R²=R³=C₂H₅ (39,43,46); CH₂CH₂OH (40,47); R²+R³=(-CH₂-)₅ (41,44,48); (CH₂CH₂)₂O (42,45,49); R²=H, R³=C₃H₇ (50), C₄H₉ (51), i-C₄H₉ (52).

Bəzi aminspirtlərin çıxımları cədvəl 8-də verilmişdir.

N-əvəzli bitsiklo[2.2.1]heptanollarin İQ-spektrində müxtəlif rabitələrin valent və deformasiya rəqsləri üçün xarakterik olan aşağıda verilmiş udulma zolaqlarının olduğu müşahidə olunur: 724, 774, 1345, 1360, 1460-1470 sm⁻¹ oblastında (CH₂ və CH) qruplarının C-H əlaqəsi və 1224-1250 sm⁻¹ (C-O-C), 1296, 1521 sm⁻¹ (C-N, ν), 1045, 1112, 3280-3564 sm⁻¹ (OH). ¹H NMR-spektrində əvəzedicilərin quruluşundan asılı olaraq norbornen fraqmentinin protonları üçün 1.32-2.18 m.h.oblastında multipletlər, 2.3, 4.1 və 3.58 m.h. geniş sinqletlər, müvafiq olaraq N-H və OH qruplarının protonları üçün müşahidə olunur. Metil qrupunun protonları δ=0.92-1.13 m.h.-də dublet və ya triplet şəklində, vinil qrupunun protonları 4.89-4.98 m.h.-də ikiqat dublet (J=10.3,2.3 Hs və 16.8, 2.1 Hs) şəklində aşkarlanır.

Cədvəl 8.

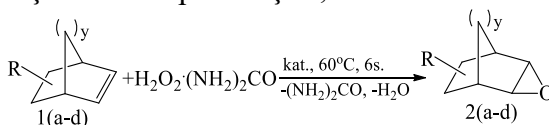
Bəzi N-əvəzli bitsiklo[2.2.1]heptanollarin çıxımları və göstəriciləri

№	Birləşmənin adı	Çıxım, %	T.ə., °C
39	3-(Dietilamin)bitsiklo[2.2.1]heptan-2-ol	81.8	57-59
41	3-(Piperidin-1-il)bitsiklo[2.2.1]heptan-2-ol	70.1	83-85
42	3-(Morfolin-4-il)bitsiklo[2.2.1]heptan-2-ol	67.3	96-98
43	3-(Dietilamin)-5-metilbitsiklo[2.2.1]-heptan-2-ol	78.6	81-83
44	5-Metil-3-(piperidin-1-il)bitsiklo[2.2.1]heptan-2ol	71.8	85-87
45	5-Metil-3-(morfolin-4-il)bitsiklo[2.2.1]heptan-2-ol	74.2	103-105
46	3-(Propilamin)-5-metilbitsiklo[2.2.1]heptan-2-ol	78.1	70-72
48	3-(2-Metilpropilamin)-5metilbitsiklo[2.2.1]hep-tan-2ol	74.9	79-81
51	5-Vinil-3-(piperidin-1-il)bitsiklo[2.2.1]heptan-2ol	67.9	98-101
52	5-Vinil-3-(morfolin-4-il)bitsiklo[2.2.1]heptan-2ol	74.8	114-116.5

3.2. Alkilsikloheksen və bitsiklo[2.2.1]hept-2-enin aminspirtlərinin qarşılıqlı sintezi

Tsikloolefinlərin halogenhidrin törəmələrinin ikili aminlərlə reaksiyasından aldığımız aminspirtlərin quruluşlarının dəqiqləşdirilməsi məqsədi ilə 4-metil-, 4-vinil-TH-ın və 5-metil-, 5-vinil-BTH-2-enin epoksid törəmələri və sonuncuların oksiran halqasının morfolin, piperidin ilə açılmasından müvafiq aminspirtlərin qarşılıqlı sintezi aparılmışdır.

Epoksidləşmə reaksiyası reagentlərin-olefin:H₂O₂:(NH₂)₂CO:CH₃COOH=1:2:0.2 mol nisbətində mikrostrukturlu karbon üzərində [(NH₄)₁₀W₁₂O₁₁+CoBr₂] binar katalizator (2.5-3.5 q/l, W⁶⁺-15-20 küt.%) nümunəsi iştirakında aparılmışdır, sxem 4:



Sxem 4

Harada, y=0, R=1-CH₃-(a), 4-CH₂=CH-(b); y=1, R=5-CH₃-(c), 5-CH₂=CH-(d)

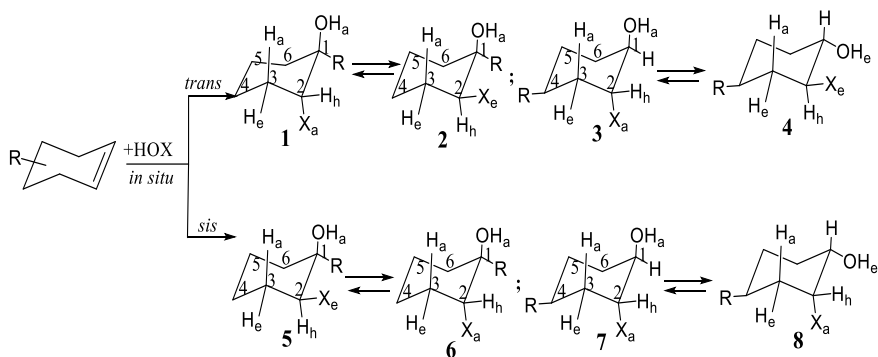
Cədvəl 9

Tsikloheksenin və bitsiklo[2.2.1]hept-2-enin alkil törəmələrinin epoksidlərinin göstəriciləri (olefin: CH₃COOH:H₂O₂:(NH₂)₂CO=1:0.2:2, kat.= 2g [W⁶⁺, 15% küt.; T=60°C, τ=6 saat])

Epoksidlər	Çıxım,%	T.qay.,°C	d ₄ ²⁰
(a) 4-Metil-7-oksabitsiklo[4.1.0] heptan	76.5	143-145	0.9412
(b) 4-Vinil-7-oksabitsiklo-[4.1.0] heptan	70.4	142-143	0.9508
(c)6-Metil-3-oksatritsiklo[3.2.0 ^{2.4}] oktan	68.0	140-141	0.9795
(d)6-Vinil-3-oksatritsiklo[3.2.0 ^{2.4}] oktan	63.6	155-156	0.9863

Cədvəl 9-dan görüldüyü kimi epoksidlərin çıxımı müvafiq olaraq alkil-7-oksabitsiklo[4.1.0]heptanlar 2(a,b) üçün 70.4%, 76.5%, alkil-3-oksatritsiklo[3.2.0^{2.4}]oktanlar (2c,d) üçün isə 63.6%, 68% təşkil edir.

Epoksidlərin 2(a-d) oksiran halqasının zəif turş mühitdə (KY-2x8 və ya KY-23x8 iştirakında) piperidin və morfolinlə reaksiyasından müvafiq olaraq TH-en və BTH-en fraqmentləri saxlayan aminspirtlər



Şəkil 2. Alkilsikloheksenlərin *in situ* rejimdə hidroksihalogenidlərin konformerləri (R=1-CH₃ və 1-C(O)CH₃ (1,2,5,6); 4-CH₃- və 4-vinil (3,4,7,8); X=Cl⁻, Br⁻)

MSK-in elementlərinin (elektrofil Cl (Br) və nukleofil OH qrupunun) substratların ikiqat rəbitəsinə həmləsinin xarakterindən asılı olaraq konformasiya quruluş izomerləri müxtəlif cür dəyişir. Məsələn, HOX (X=Cl, Br) *trans*- birləşməsi baş verdikdə 1-CH₃(e) və 1-asil(e)-2-*trans*-Cl(Br)_(a)-OH_(e)- (konf.1), 1-CH₃(a) və 1-asil(a)-2-*sis*-Cl(Br)_(e)-OH_(a)-tsikloheksan (konf.2), *sis*-birləşməsi zamanı isə 1-CH₃(e) və 1-asil(e)-2-*sis*-Cl(Br)_(e)-OH_(a)- (konf.5) və 1-CH₃(a) və 1-asil(e)-2-*trans*-Cl(Br)_(a)-OH_(a)-tsikloheksan (konf.6) alındığını gözləmək olar.

4-CH₃- və 4-vinil-tsikloheksenlərdə isə əvəzləyici qruplar ikiqat rəbitədən nisbətən kənar yerləşdiyindən MSK-ın *trans* birləşməsi zamanı 4-CH₃(e) və 4-vinil-*trans*-1-OH_(a)-2-Cl(Br)_(a)- (konf.3) və *sis*-2-Cl(Br)_(e)-1-OH_(e)- (konf.4), *sis*-birləşməsi zamanı isə *trans*-2-Cl(Br)_(a)-1-OH_(a)- (konf.7) və 4-CH₃(a) və 4-vinil-*trans*-2-Cl(Br)_(a)-1-OH_(e)-tsikloheksan (konf.8) alındığını gözləmək olar (şəkil 2).

Konformerlərin tərkibində tarazlıq halında halogen, hidroksil qrupları əsasən diaksial, diekvatorial fəza quruluşlu, metil-, vinil-, asil- və aminspirtin NR₁R₂ qrupları ekvatorial fəza vəziyyətində yerləşmiş konformerlərdən ibarətdir.

4.1. Alkil bitsiklo[2.2.1]hept-2-enin halogenhidroksidlərinin və N-əvəzli spirt törəmələrinin stereokimyəvi xüsusiyyətləri

BTH-2-en və alkil törəmələrinin və onların aminlərlə çevrilmə reaksiyasından alınan aminspirtləri (QMX-ə görə) əsasən iki izomerin

qarışığı şəklində alınır və izomerlərin nisbəti $-\text{CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}$ -qruplarının istiqamətləndiricilik xüsusiyyətindən və fəzada bitsiklohepten fraqmentinə nəzərən tutduqları mövqeyindən, temperaturdan və həlledicilərin polyarlığından asılıdır.

Aldığımız reaksiya məhsullarının: halogenhidrinlərin və aminspirtlərin spektral göstəricilərinə əsasən onların stereokimyəvi quruluşları məlum mülahizələrlə⁴ müəyyənləşdirilmişdir:

1) elektrofil hissəcik BTH-2-enin ikiqat rabitəsinə *ekzo*-tərəfdən həmlə edir; 2) Vaqner-Meerveyn yenidən qruplaşması nəticəsində elektrofil və nukleofil hissəciklər karkasın C^7 karbon atomunda yer tuta bilər;

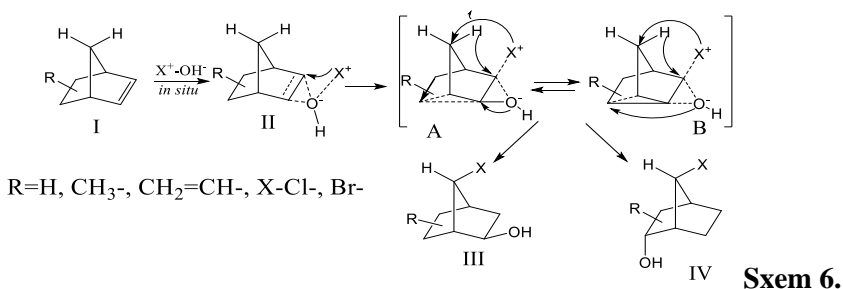
Sxem 6-da yenidən qruplaşmaya məruz qalmış keçid kompleksi (A) nukleofilin *endo*-tərəfindən hücumuna məruz qaldıqda, müəlliflərin fikrincə⁵ bitsiklo[2.2.1]hept-2-en sırası karbohidrogenlərdə bitsiklohepten halqası daha gərgin (Bayerə görə) olduğundan onun ikiqat rabitəsinə elektrofil birləşmə reaksiyaları hidrid yerdəyişməsi və protonun qopması ilə Vaqner-Meerveyn tipli yenidən qruplaşma məhsullarının alınması ilə baş verir.

QMX, İQ, NMR ^1H və ^{13}C spektroskopiyalarının köməyi ilə reaksiya məhsullarında əsas izomerlər-5-alkil-*ekzo*-, *endo*-2(3)halogenbitsiklo[2.2.1]heptan-3(2)-ollarla (87-92%) yanaşı, 6% qədər funksional qrupların yenidən qruplaşma məhsulları alınır: 5-vinil-*endo* (*ekzo*)-2-brom(xlor)- bitsiklo[2.2.1]heptan-7-*sin(anti)*-ol və 5-vinil-*endo* (*ekzo*)-*sin(anti)*-7-(brom(xlor))bitsiklo-[2.2.1]heptan-7-*endo*-ol alındığı müəyyən edilmişdir.

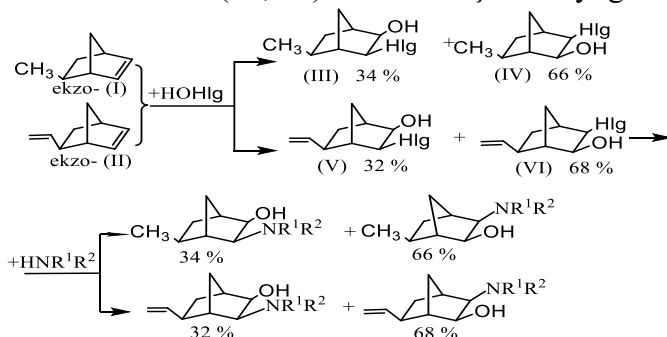
Bizim şəraitdə *in situ* rejimində yenidən qruplaşma məhsullarının yaranması Fürst-Platter qaydasına uyğun ardıcıl olaraq tarazlıq halında olan oksiran və üç üzvlü nortritsiklen fraqmentli A və B keçid kompleksinin yaranması mərhələsindən keçməklə sxem üzrə baş verə bilər (izomer III və IV), sxem 6:

⁴ Зык Н.В. Регио и стереохимические аспекты бромхлорирования норборнена / Н.В. Зык, Е.К. Вепоглазкина, В.С. Тюрин, Ю.К. Гришин // Изв. АН.Сер.Хим., -1996, -№.10, -с.2522-2525

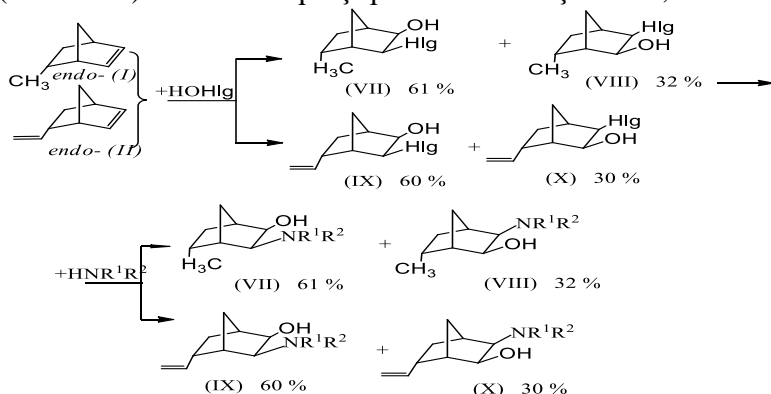
⁵ Zefirov, N.S. New method for increasing of electrophilicity of weak electrophiles in addition-reactions - wagner-meerwein rearrangement in a reaction of 2,4-dinitrobenzenesulfonyl chloride with norbornene / N.S.Zefirov, A.M.Məhərrəmov N.K. Sadovaya [et.al.] // Tetrahedron, -1975. v.31. N.23, -p. 2948-2952.



QMX-ın nəticələrinə görə *ekzo*-5-metil- (I) və *ekzo*-5-vinil- (II) bitsikloheptanolların oksidləşdirici hidroksihalogenləşdirilməsi zamanı 5- və 6-metil(vinil)-3-xlor(brom)-BTH-2-ol qarışığı alınır. *ekzo*- (I) və *ekzo*- (II) halında reaksiya məhsullarında 6-metil-(vinil)-BTH-2-ol izomerinin (IV, VI) üstünlük təşkil etdiyi görünür, sxem 7:



Bu karbohidrogenlərin (I, II) *endo*-izomerləri halında elektrofil intermediatların birləşməsindən izomer qarışığı alınır və bu zaman (VII və IX) izomerləri qarışıqda üstünlük təşkil edir, sxem 8:



5. Mono- və bitsiklik doymamış karbohidrogenlərin hidroksihalogenidlərinin və onların əsasında aminspirtlərin alınma prosesinin prinsiplial texnoloji sxemi və material balansı

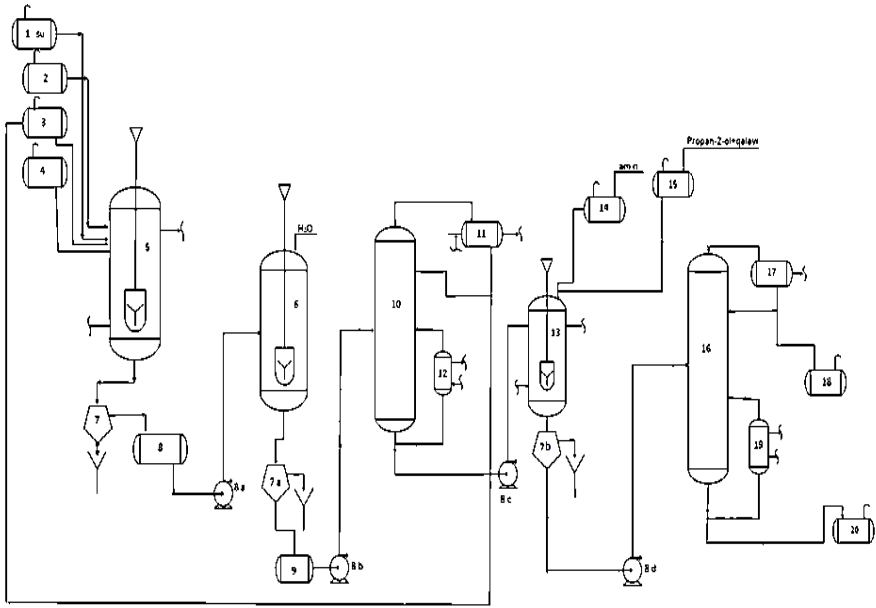
Aldığımız təcrübi nəticələrə əsaslanaraq tsikloolefinlərin xlor(brom)hidroksidlərinin və onların birli alifatik, həmçinin də ikili tsiklik aminlərdən aminspirtlərin alınması prosesləri üçün göstərilən variantda texnoloji sxem təklif olunur.

Təklif olunan texnologiyaya görə proseslər mərhələli şəkildə aşağıdakı ardıcılıqla aparılır. İlkin olaraq tsikloolefinlərin xlor(brom)hidroksidlərinin alınması, təmizlənərək ayrılması, ikinci etapda isə onların birli- və ya ikili aminlərlə qarşılıqlı reaksiyası ilə N-aminspirtlərin alınması prosesləri həyata keçirilir.

4-cü reaktora 1 tutumunda hesablanmış miqdarda su və 2 tutumundan hesablanmış miqdarda tsikloolefin, 3 tutumunda hidrosixlor(brom)id turşusu tökülür, sonra reaksiya kütləsi intensiv (500-700 dövr/dəq.) sürətlə qarışdırılır və 4-cü tutumdan seçilmiş sürətdə oksidləşdiricinin sulu məhlulu (H_2O_2 və ya natriumhipoxlorit) verilir. Reaksiyanın getməsinə üzvi hissədə tsikloolefinlərin əmələ gələn xlor(brom)hidroksid törəmələrinin miqdarının (QMX-üsulu ilə) təyin olunması və oksidləşdiricilərin sərfiyyatının (H_2O_2 -permanqanometrik, NaOCl- yodometrik analiz üsulları ilə) təyin olunması ilə nəzarət olunur. Proses başa çatdıqdan sonra reaksiya qarışığı su və üzvi təbəqənin ayrılması üçün 7 saylı flüorent tutuma verilir. Aşağı üzvi hissə 8 tutumuna və oradan isə ötürücü nasosla (6 saylı) neytrallaşdırıcıya verilir. Orada üzvi hissə artıq qalmış hidrogen xloriddən (hidrogen bromiddən) zəif qələvi məhlulu ilə yuyularaq neytrallaşdırılır. Sonra neytrallaşdırılmış hissə laylaşdırılması üçün 7a saylı flüorent tutumuna verilir. Aşağı üzvi hissə 9 saylı tutuma və oradan ötürücü nasosla (8a) rektifikasiya kalonuna verilir. Kalonun yuxarisından artıq qalan tsikloolefin qovulur, yenidən tsiklə qaytarılır. Aşağı hissədən olefinin alınmış xlor(brom)hidroksidləri 8c saylı nasosla 13 saylı reaktora verilir, üzərinə hesablanmış miqdarda amin (14) və 15 saylı tutumdan propan-2-olda həll olmuş qələvi (NaOH və ya KOH) məhlulu əlavə edilir. Reaksiya başa çatdıqdan sonra 7v saylı flüorent tutuma, oradan isə 8d saylı ötürücü nasosla 16 saylı

rektifikasiya kalonuna verilir. Kalonun yuxarı hissəsindən propan-2-ol ayrılır, 17 sayılı tutumda yığılır, amin isə 18 sayılı tutumda toplanaraq yenidən sistemə qaytarılır. Kalonun aşağı hissəsində toplanmış aminspirt 20 sayılı tutumda toplanır. Rektifikasiya kalonlarında temperatur rejimi 12 və 19 sayılı qızdırıcılar vasitəsi ilə tənzimlənir.

Mono- və bitsikloolefinlərdən aminspirtlərin alınması prosesinin prinsipial texnoloji sxemi:



1-H₂O; 2-tsikloolefin; 3-HBr(HCl); 4-oksidləşdirici; 14-amin; 15-propanol+qələvi üçün tutumlar, 5-reaktor, 6-neytrallaşdırıcı, 7,7a,7b-flüoret, 8-aralıq tutum, 8a,8b,8c,8d-nasoslar, 9-hidroksihalogenid üçün tutum, 10,16-rektifikasiya kalonu, 17, 18- tutumlar, 12,19-qaynadıcı, 13-əsas reaktor, 20- məhsul üçün tutum

2-Xlortsikloheksan-1-olun və 2-(piperidin-1-il)tsikloheksan-1-olun alınmasının material balansı cədvəl 10 və 11-da verilmişdir.

Cədvəl 10.
2-Xloritsikloheksan-1-olun alınmasının material balansı
(THE:HCl:H₂O₂=1:1:1)

№	Götürülən birləşmələr	Məhsullar	
		Qram	Küt. %
1	Tsikloheksen	82	15.3
2	Xlorid turşusu (33 küt. % məhlul)	110.6	20.6
3	Su	221.4	41.2
4	Hidrogen peroksid H ₂ O ₂ (30 küt. % sulu məhlul)	113.3	21.1
5	Katalizator KY2x8	9.8	1.8
	Cəmi	537.1	100
	Alınmışdır:		
	2-Xloritsikloheksan-1-ol	125*	23.3
	Sulu hissə (H ₂ O ₂ sərfindən alınan, turşunun və H ₂ O ₂ məhlullarında olan su 18+75.1+79.3)	393.8	73.4
	Katalizator (işlənmiş)	9.8	1.9
	İtki	8.5	1.6
	Cəmi:	537.1	100

*Çıxım reaksiyaya daxil olan (I)-in miqdarına görə hesablanmışdır

Cədvəl 11.
2-(Piperidin-1-il)tsikloheksan-1-olun alınmasının material balansı
(I:II=1:1)

№	Götürülən birləşmələr	Məhsullar	
		Qram	Küt. %
1	2-Xloritsikloheksan-1-ol (I)	135	32.5
2	Piperidin (II)	85	20.6
3	Propan-2-ol [(CH ₃) ₂ CHOH]	140	33.6
4	KOH	56	13.5
	Cəmi	416	100
	Alınmışdır:		
	2-(Piperidin-1-il)tsikloheksan-1-ol	150.5*	36
	Tsikloheksan-1.2-diol	2.9	0.7
	Artıq qalan piperidin	7.6	1.9
	Propan-2-ol	140	33.6
	Artıq qalan KOH	18.0	4.4
	KBr	91.5	22.0
	İtki	5.5	1.4
	Cəmi:	416	100

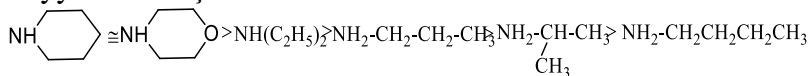
*Çıxım reaksiyaya daxil olan (I)-in miqdarına görə hesablanmışdır

NƏTİCƏLƏR

1. Maye fazada qoşulmuş reaksiyalar şəraitində oksidləşdiricilər və HCl, HBr turşuları saxlayan sistemdə C₆-C₇ mono-, bitsikloolefin karbohidrogenlərin, onların alkil törəmələrinin aktiv elektrofil MSK HOX (Cl, Br) *in situ* rejimdə hidrosiklor(brom)idlərinin alınması, onların müxtəlif tərkibli və quruluşlu aminlərlə reaksiyasından aminspirtlərin alınmasının yeni üsulu yaradılmışdır [1-3, 12,13,14, 18].
2. Müəyyən edilmişdir ki, tsikloheksen, bitsiklo[2.2.1]hept-2-en və onların metil-, asil-, vinil- törəmələrindən aminspirtlərin lınanması iki mərhələdə baş verir:
 - a) birinci mərhələdə yumşaq şəraitdə (20-50°C) HX (X= Cl⁻, Br⁻) turşularının 6-15%-li məhlullarının və oksidləşdiricilərin [(H₂O₂, (NH₂)₂CO·H₂O₂ (addukt)] qarşılıqlı təsirindən *in situ* rejimdə yaranan elektrofil MSK (HOX) generasiyası və substratların ikiqat rəbitəsinə birləşdiyi müəyyən edilmişdir. Tətbiq olunan oksidləşdiricilərdən (26-30%) H₂O₂ və aktiv xloru 110 q-ion/l olan NaOCl məhlulları daha effektivdirlər və onların iştirakında müvafiq olaraq 72.6-78.4% çıxımla xlor-, 70.6-76.0% çıxımla bromtsikloheksanollar və 62.6-66.0% çıxımla xlor- 61.0-65.0% brombitsiklo[2.2.1]heptanollar alınır;
 - b) ikinci mərhələdə alkilsikloolefinlərin xlor(brom)hidrosidlərinin əsasi mühitdə, C₅-C₆ tsiklik və C₃-C₄ alifatik aminlərlə reaksiyasından müvafiq olaraq, 45.8-82% çıxımla N-əvəzli tsikloheksanollar və 61.2-74.3% çıxımla bitsiklo[2.2.1]heptanollar alınır [4-6, 11, 12].
3. Müəyyən edilmişdir ki, bitsiklo[2.2.1]hept-2-en və alkil törəmələrinin xlor(brom)hidrosidlərinin sintezi zamanı (60°C-dən yuxarı temperaturda) halogen və hidroksil qruplarının Vagner-Meerveyn yenidən qruplaşması ilə 7-ci karbon atomuna miqrasiyası və elektrofil MSK-ın 2-ci karbon atomuna *endo*- və ya *ekzo*- həmləsinin nəticəsində 87-92% çıxımla əsas izomerlər- 5-vinil-*ekzo*-, 5-vinil-*endo*-2(3)-brom(xlor)bitsiklo[2.2.1]heptan-3(2)-ol ilə yanaşı 3-6% 5-vinil-*endo*-, *endo*-2(3)-brom(xlor)bitsiklo[2.2.1]heptan-3(2)-ol və 5-vinil(*ekzo*)*endo*-2-

brom(xlor)bitsiklo[2.2.1]heptan-7-sin(anti)-ol, həmçinin də 5-vinil-endo(ekzo)-sin(anti)-7-brom(xlor)bitsiklo[2.2.1]heptan-2-endo(ekzo)-olun alındığı da müşahidə olunur [7, 8, 13, 16, 18].

4. Aminspirtlərin izomer tərkibi tsikloolefinlərin xlor(brom)-hidroksidlərin izomer tərkibinə uyğun olaraq dəyişir. Onların çıxımı aminlərin molyar nisbətindən asılı olub, tsikloolefinlərin xlor(brom)hidroksidlərinin bir molu üçün 1.5-2.5 mol nisbətində dəyişməsi ilə aminbitsiklo[2.2.1]heptanollarda isə 61.2-74.3% təşkil edir. Hər bir halda aminspirtlərin çıxımı tsikloolefinlərin bromhidroksidlərindən onların xlor analoqları ilə müqayisədə 3-6% çox olur və bu C-Br rabitəsinin C-Cl rabitəsinə nəzərən daha mütəhərrik olması ilə bağlıdır [9, 15, 17].
5. Prosesin təklif olunan mexanizminə əsasən halogenhidrinlər Platter qaydasına görə oksiran halqasının, Vaqner Meerveyn yenidən qruplaşma məhsulları isə ardıcıl olaraq oksiran və üçüzvlü nortritsiklen fraqmentlərinin yaranması mərhələlərindən keçməklə əmələ gəlir [10-12].
6. Qarşılıqlı sintez metodu ilə tsikloheksenin və bitsiklo[2.2.1]hept-2-enin metil, vinil törəmələrinin $H_2O_2:(NH_2)_2CO$ adduktu və polioksoperoksovolfram katizatoru iştirakında 70-83% çıxımla epoksidləri və sonuncuların piperidin və morfolinlə aminolizindən müvafiq aminspirtlər alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bu aminspirtlərin fiziki-kimyəvi və spektral göstəriciləri müvafiq olaraq xlor(brom) hidroksidlərdən alınan analoqları ilə uyğunluq təşkil edir [1, 11-14, 17, 19].
7. Aminspirtlərin 1.0-2.0 küt.% miqdarında M-8, M-10 motor yağlarının, soyuducu-yağlayıcı mayelərin tərkibinə əlavə olunması onların bakterisid xassələrini yüksəltdiyi və bunun aminspirt molekulunun N-əvəzli fraqmentlərinin nukleofil xüsusiyyətinin dəyişməsi ilə bağlı olduğu və göstərilən sıra üzrə dəyişdiyi müəyyən edilmişdir:



8. İlk dəfə olaraq mono- və bitsiklik olefinlərin xlor/brom hidrinləri və onların əsasında müvafiq aminspirtlərin 60-85% çıxımla alınma

prosesi işlənmiş, prinsiplial texnoloji sxemi tərtib edilmiş və material balansı hesablanmışdır.

DİSSERTASIYA MATERIALLARI ÜZRƏ AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏR ÇAP EDİLMİŞDİR:

1. Alimardanov, Kh.M. Synthesis of epoxides and vicinal aminoalcohols on the basis of norbornene and its derivatives / Khafiz M. Alimardanov, Omar A. Sadigov, Nidjat R. Babayev, Shamsiya I. Ismailova // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, -Baki: -2016. v. 17, No 4, -p. 316-325.
2. Садыгов, О.А., Исмаилова, Ш.И., Алимарданов, Х.М. Синтез N-алкиламиноспиртов на основе галогенгидринов циклогексанового ряда // Dedicated to the 93rd Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev, IV International Scientific Conference of Young Researchers, - Baku, Azerbaijan, Qafqaz University, -29-30 April, -2016, -p. 172-173.
3. Садыгов, О.А, Исмаилова, Ш.И., Алимарданов, Х.М. Синтез N-алкиламиноспиртов на основе галогенгидринов-норборненового ряда // Dedicated to the 93rd Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev, IV Inter-national Scientific Conference of Young Researchers, -Baku, Azerbaijan, Qafqaz University, -29-30 April, -2016, p.176-177.
4. Садыгов, О.А., Алимарданов, Х.М., Исмаилова, Ш.И., Аббасов, М.Ф. Синтез N-алкиламиноспиртов на основе галогенгидриновциклододецена // Реактив 2016 Материалы XXX Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» посвященной памяти академика, Академии наук Республики Башкортостан Дилюса Лутфуллича Рахманкулова, -Уфа, -14-16 ноября, -2016, -с. 36-37.
5. Садыгов, О.А., Алимарданов, Х.М., Исмаилова, Ш.И., Бабаев, Н.Р. Синтез аминокбицикло[2.2.1]гептанолов с применением метода “in situ” присоединения электрофильных реагентов // “MÜASİR TƏBİƏT ELMLƏRİNİN AKTUAL PROBLEMLƏRİ”, Beynəlxalq elmi konfrans, I Hissə, -Gəncə, Azərbaycan, -4-5 may, -2017, -səh. 247-250.
6. Исмаилова, Ш.И., Садыгов, О.А., Сулейманова, Э.Т.,

- Алимарданов, Х.М. Синтез C_6 , C_{12} -циклических гидроксигалогенидов и аминоспиртов с использованием “in situ” образующихся электрофильных реагентов // “MÜASİR TƏBİƏT ELMLƏRİNİN AKTUAL PROBLEMLƏRİ”, Beynəlxalq elmi konfrans, I Hissə, -Gəncə, Azərbaycan, -4-5 may, -2017, -s. 198-201.
- Исмаилова, Ш.И., Садыгов, О.А., Алимарданов, Х.М. Синтез аминокциклогексанолов в условиях “in situ” образование электрофильных реагентов // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К. Зейналова, -Баку: - 29-30 июня, -2017, -с. 114.
 - Исмаилова, Ш.И., Садыгов, О.А., Сулейманова, Э.Т., Алимарданов, Х.М. Синтез аминокциклододеканолов в условиях “in situ” образование электрофильных реагентов // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова, -Баку: -29-30 июня, -2017, -с. 115.
 - Садыгов, О.А., Алимарданов, Х.М., Исмаилова, Ш.И. Двухстадийное получение C_{12} -циклических аминоспиртов с участием образующихся «in situ» электрофильных реагентов // “MÜASİR TƏBİƏT VƏ İQTİSAD ELMLƏRİ-NİN AKTUAL PROBLEMLƏRİ”, Beynəlxalq elmi konfransı, I Hissə, -Gəncə, Azərbaycan, -4-5 may, -2018, -s. 329-331.
 - İsmayılova, Ş.İ., Abbaszadə, N.A. 2-Bromtsiklo[2.2.1]hepten-3-ol və morfolinin induktiv oksidləşdirilməsi ilə aminspirtin sintezi// Международная научно-практическая конференция “Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии”, посвященная 110-летию академика В.С.Алиева, Баку: -9-10 октября, -2018, -s. 17.
 - Sadygov, O.A. One-Pot Synthesis of N-Substituted Alkylaminocyclohexanols by the Addition of Electrophiles Formed in situ in the System $H_2O_2 + HBr (HCl)$ / O.A. Sadygov, Kh.M. Alimardanov, Sh.I. Ismailova, N.R. Babaev // Russian Journal of

- General Chemistry, -Moscow: -2018. v. 88, No. 4, -p. 650–657.
12. Sadygov, O.A.. Inductive Hydroxyhalogenation of Bicyclo-[2.2.1]heptenes and Synthesis of Amino Alcohols from the Reaction Products / O.A. Sadygov, Kh.M. Alimardanov, Sh.I. Ismailova // Russian Journal of General Chemistry, -Moscow: -2018. v. 88, No. 5, -p. 862–868.
 13. Sadygov, O.A. Synthesis of aminoalcohols based on hydroxyhalogen derivatives of bicycleheptene and aliphatic amines / O.A. Sadygov, Kh.M. Alimardanov, Sh.I. Ismayilova // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, -Bakı: -2018. -v. 19, No. 3, -p. 265-273.
 14. Sadygov, O.A. Synthesis of aminoalcohols based on oxyhalogenation products of alkylcyclohexenes and C₃, C₄ aliphatic amines / O.A. Sadygov, Kh.M. Alimardanov, Sh.I. Ismayilova // AZƏRBAYCAN KİMYA JURNALI, -Bakı: -2018. -№ 3, -p. 38-45.
 15. Ismayilova, Sh.I. Conformational aspects of the reaction products of oxidative hydroxyhalogenation of alkyl cyclohexenes // Chemical Problems, -Bakı: -2019. №4, -p. 613-621.
 16. Исмаилова, Ш.И. Стереохимические аспекты синтеза гидроксидов (хлоридов) и N-замещенных алкилбисцикло [2.2.1]гептанолов на их основе // Молодой ученый Международный научный журнал, -Казань: -2020. №4 (294), -с. 4-11.
 17. Sadigov, O.A. Synthesis of Amino Alcohols of the Cyclododecane and Decahydro-1,4-ethanonaphthalene Series / O.A. Sadigov, H.M. Alimardanov, Sh.I. Ismailova, N.R. Babayev // Russian Journal of Organic Chemistry, -Moscow: -2020. Vol. 56, No. 6, -p. 1001-1005.
 18. İsmayilova, Ş.İ. Aminspirtlərin alınması üsulu, İxtira a 2018 0156, Azərbaycan Respublikası / Sadıqov Ö.Ə., Əlimərdanov H.M., Abbasov M.F., Qəribov N.İ., Paşabəyli N.A. Dövlət reystrində qeyd olunub: 08.05.2021.
 19. Ismailova, Sh.I. Synthesis of aminoalcohols based on epoxy products of alkyl; C₆-C₇ mono- and bicycloolefins // Elmi əsərlər, -Azərbaycan Texniki Universiteti, -2021. №1, -s.155-162.

Dissertasiyanın müdafiəsi 19 aprel 2024-ci il tarixində saat 14⁰⁰-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurasının bazasında qeydiyyat nömrəsi BFD 1.16/1 olan Birdəfəlik Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

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

Dissertasiya ilə AR Elm və Təhsil Nazirliyi akad. Y.H. Məmmədəliyev Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AR Elm və Təhsil Nazirliyi akad. Y.H. Məmmədəliyev Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 18 mart 2024-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 13.03.2024
Kağızın formatı: 60×90 1/16
Həcm: 39232
Tiraj:100 nüsxə