

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**FUNKSIONALƏVƏZLİ İZOLƏ OLUNMUŞ
ENİNLƏR VƏ DİİNLƏR:
SİNTEZİ, XASSƏLƏRİ VƏ TƏTBİQİ**

İxtisas: 2306.01 - Üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Məhruzə İsmayıl qızı Şatirova**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2023

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyi Polimer Materialları İnstitutunun “Yüksəkdoymamış birləşmələr” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir

Elmi məsləhətçi:

kimya elmləri doktoru, professor

Məmməd Hüseynəli oğlu Vəliyev

Rəsmi opponentlər:

AMEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmləri doktoru, professor

İslam İsrafil oğlu Mustafayev

kimya elmləri doktoru, professor

Arif Cavanşir oğlu Əfəndi

kimya elmləri doktoru, professor

Əli Binnət oğlu Əliyev

kimya elmləri doktoru, professor

Raya Əli qızı Nəcəfova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 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, professor
Elmira Teymur qızı Süleymanova



İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktualığı və işlənmə dərəcəsi. Hal-hazırda zərif üzvi sintezin perspektivli və daha çox tələbat olan sahələrindən biri C-C rabitəsinin yaranmasıdır ki, onun da əsasında çoxlu miqdarda praktiki cəhətdən qiymətli maddələr alınır. Onların arasında enin və diin sıra doymamış birləşmələrin alınması xüsusi maraq kəsb edir. Baxmayaraq ki, doymamış birləşmələr kifayət qədər öyrənilmişdir, bu birləşmələrə olan maraq hələ də azalmır. Bu birləşmələr əsasında çoxlu sayda əlverişli maddələr alınmışdır. Asetilen sıra birləşmələrin həşərat feromonlarının və eykozanoidlərin sintezində istifadəsi yaxşı məlumdur. Həmçinin, onların bir çoxunun bakteriya və göbələk əleyhinə aktiv olduqları da məlumdur. Asetilen törəmələri getdikcə daha çox tibbdə, elektronikada, lazer texnikasında zəruri olan polimer materiallarının alınmasında geniş istifadə olunurlar. Üçqat rabitəyə malik bir çox sintetik və təbii birləşmələr, nəzərə çarpacaq funqisid (kapillin), hipotenziv (parqilin, benzomopin) və fizioloji aktiv təsirə malikdirlər¹.

Yuxarıda qeyd olunanlarla əlaqədar olaraq, mono- (o cümlədən, eninlərin) və diasetilen kimi yeni tip asetilen birləşmələrinin sintez üsullarının işlənməsi, quruluşlarının və xassələrinin öyrənilməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Ədəbiyyatda izolə olunmuş enin və diinlərin alınmasına aid yalnız bəzi ayrı-ayrı işlər vardır. Ona görə də izolə olunmuş doymamış sistemlərin öyrənilməsi bu birləşmələrin reaksiyagirmə qabiliyyətləri haqqında yeni məlumatların əldə edilməsinə gətirib çıxara bilər.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Dissertasiya işində tədqiqatın obyektı yüksək doymamışlığa malik iki- və üçqat rabitəli birləşmələrdir. Bu birləşmələrin nə qədər əhəmiyyətli və perspektivli olduğunu göstərmək üçün onlar əsasında funksionaləvəzli, o cümlədən bioloji aktiv azot-, halogen- və silisiumtərkibli mono- və diasetilen sıra tsiklik və heterotsiklik törəmələr sintez edilmişdir.

¹ Prabuddha, B. Photochemical Activation of Eneidyne Warheads: A Potential Tool for Targeted Antitumor Therapy/ Prabuddha Bhattacharya, Amit Basak, Adam Campbell, Igor V. Alabugin//Molecular Pharmaceutics, -2018, 15(3), – p.768-797.

Tədqiqatın predmeti olaraq sintez edilmiş təcrübi əhəmiyyət daşıyan birləşmələrin istifadə sahələri, o cümlədən onların bioloji aktivliyi, virulisd təsiri, inhibitor və modifikator kimi istifadə xassələri öyrənilmişdir.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri. Dissertasiya işinin əsas məqsədi:

- praktiki əhəmiyyətli yüksək doymamış birləşmələrin yeni nümayəndələrinin – mono- və diasetilen birləşmələrinin sadə və effektiv sintez üsullarının işlənməsi;

- sintez olunmuş birləşmələrin üzvi sintezdə sonrakı istifadəsinin və reaksiya qabiliyyətlərinin mümkünlüyünün aydınlaşdırılması;

- sintez olunmuş birləşmələrin xassələrinin və praktiki istifadə yollarının öyrənilməsindən ibarətdir.

Tədqiqat metodları. Sintez edilmiş birləşmələr fiziki-kimyəvi parametrlərlə identifikasiya edilmişdir: qaynama temperaturu, nisbi sıxlığı, element tərkibi, şüasındırma əmsalı, molekulyar çəki. Reaksiya zamanı katalitik komplekslərdən istifadə edilmişdir. Sintez olunan maddələrin fərdiliyini, dəqiqliyini, təmizliyini və quruluşunu müəyyən etmək üçün xromatoqrafik (NTX və QMX) və spektral (İQ və NMR) analiz üsullarından istifadə edilmişdir. Molekulların kvant-kimyəvi hesablamaları MİND0-3 üsulu ilə aparılmışdır. Birləşmələrin antiviral, antibakterial, inhibitor və modifikasiya xüsusiyyətlərini öyrənərkən bioloji, mikrobioloji, fiziki və mexaniki sınaqlar, differensial-termiki (DTA) və termoqravimetrik (TQ) analiz üsulları aparılmışdır.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar.

a) doymamış birləşmələrin (monoasetilenlərin, eninlərin, diinlərin, endiinlərin, dieninlərin, aldehidlərin və turşuların, spirtlərin, qlikolların və efirlərin, asetilen- və diasetilen sıra 1,4-tioksanların və 1,4-dioksanların, asetilen fraqmentli aminlərin, doymamış epoksidlərin və s.) sintez üsulları və sxemləri təkmilləşdirilmişdir.

b) funksional qruplar saxlayan mono- və diasetilen birləşmələrinin xammal bazası xeyli genişləndirilmişdir. İlk dəfə olaraq çoxfunksiyalı monoəvəzli asetilen birləşmələri əsasında doymamış enin və diinlərin alınma üsulları sistemləşdirilmişdir;

c) allilhalogenidlərin monoəvəzli asetilen birləşmələri ilə

nukleofil əvəz olunma reaksiyalarının əsas qanunauyğunluqları müəyyən olunmuşdur;

ç) allilasetilen və onun norbornen törəmələrinin HOHal *in situ*-da hipohalogenləşmə reaksiyalarının istiqaməti təklif olunmuş və aparılmış reaksiyanın kinetik parametrləri təyin olunmuşdur;

d) allilasetilenlərin tsiklopentadien və onun xlorlu törəmələri ilə dien kondensasiyası reaksiyasının kinetik parametrləri təyin olunmuş və dien kondensasiyası reaksiyasının qanunauyğunluqları müəyyən olunmuşdur;

e) yeni ümumi alınma üsulları işlənmişdir:

- asetilen və diasetilen sıra spirtlərin, qlikolların və efirlərin;

- asetilen və diasetilen sıra aldehid, keton və turşuların;

- en-, dien-, enin- və diin sıra silisiumüzvi və azottərkibli birləşmələrin;

- mono- və diasetilenin tsiklik və heterotsiklik törəmələrinin.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq allilhalogenidlərlə monoəvəzli asetilen spirtlərinin nukleofil əvəz olunma reaksiyaları əsasında 1,4-enin spirtlərinin stereo- və reğıoselektiv sintezi həyata keçirilmişdir. Allilhalogenidlərdə β - və γ -vəziyyətində olan əvəzedicilərin reaksiya prosesinə təsiri öyrənilmiş və prosesin kinetik parametrləri müəyyən edilmişdir.

Propargil spirti və onun vinil efirinin fazalararası kataliz şəraitində 2-xlorprop-2-en-1-ol və onun xloretoksi efirindən yüksək çıxımla alınma üsulu işlənmiş və reaksiyanın optimal şəraiti tapılmışdır.

Aparılmış sistemli tədqiqatlar nəticəsində üzvi sintezin yeni perspektivli istiqaməti, o cümlədən funksionaləvəzli mono- və diasetilen birləşmələrinin məqsədyönlü sintez üsullarının işlənilib hazırlanması təklif olunmuş və inkişaf etdirilmişdir.

Tsiklopentadienin vinil-, allilasetilenlər, 1,3-butadien, 1,4-pentadien, allil- və metallitetinilkarbinollarla dien sintezi reaksiyaları həyata keçirilmiş və onların reaksiyaqabilliyi HMO nəzəriyyəsi nöqtəyi-nəzərdən öyrənilərək müəyyən edilmişdir ki, reaksiya “neytral” dien sintezi tipi üzrə gedir (dien və dienofil YDMO və ABMO qismində iştirak edə bilər).

Vinil-, allitetinildimetilkarbinollar, onların metil efirlərinin və asetilen sıra funksionaləvəzli norbornenlərin “*in situ*” induksion

(HHlg+H₂O₂) halogenləşməsinin və hidroksihalogenləşmənin mexanizmi və reaksiyanın əsas qanunauyğunluqları öyrənilərək müəyyən olunmuşdur ki, HOHlg elektrofil birləşməsi ikiqat rabitədən gedir və proses hipohalogenləşdirici qarışığın qatılığı və temperatur ilə balanslaşır.

İlk dəfə olaraq asetilen sıra epoksibirləşmələrin kimyəvi və mikrobioloji hidrolizləri həyata keçirilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, kimyəvidən fərqli olaraq, *Aspergillus niger* sırası mikroskopik göbələk ştamminin yardımı ilə həyata keçirilmiş mikrobioloji hidroliz zamanı optiki aktiv qlikollarla yanaşı asetilen sırası ketospirtlər də əmələ gəlir.

Sintez edilmiş birləşmələrin praktiki istifadə sahələrinin geniş öyrənilməsi sayəsində bu birləşmələrin bakterisid və antikorrozion təsirə malik olduqları və polimer materialları üçün aktiv modifikatorlar kimi istifadəsinin mümkünlüyü müəyyən edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Mono- və diasetilen birləşmələrinin yeni perspektivli alınma istiqamətləri və üsulları işlənmiş, nukleofiləvəz olunma reaksiyalarına monoəvəzli asetilenlərin və allilhalogenidlərin çoxfunksiyalı törəmələri cəlb edilmişdir.

Sintez olunmuş bir sıra birləşmələrin metalların turşularla korroziyasında inhibitor və polimer materiallarında (epoksid qətranı, polietilen, polietilenpoliamin) modifikator kimi praktiki istifadəsinin mümkünlüyü aşkar edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, alınmış bir sıra maddələr bakterisid xassələrə malikdirlər və sulfatoksidləşdirici bakteriyaların inkişafının dağıdılmasında istifadə oluna bilərlər. Həmçinin, bəzi maddələrin geniş spektrdə antimikrob təsiri, o cümlədən onların qrammənfi və qrammüsbət bakteriyalara və göbələklərə qarşı aktivlikləri qeydə alınmışdır. Bəzi birləşmələrin III-cü tip polimelit virusuna qarşı virulid təsiri qeydə alınmışdır.

İşin aprobasiyası və dərc edilməsi. Dissertasiyanın mözusu üzrə 100 elmi iş nəşr olunmuşdur ki, onlardan da 4 patent, 53 məqalə, 43 simpozium, konqres, konfrans materiallarının və məruzələrinin tezisi, həmçinin 2 qrant layihəsi yerinə yetirilmişdir. Dissertasiyanın ayrı-ayrı hissələri Y.H.Məmmədəliyev adına Bakı Beynəlxalq neft-kimya konfranslarında (2000, 2002, 2005, 2009,

2012), yağ və yanacaqlara yeni aktiv aşqarlar və əlavələrin alınması problemlərinə həsr olunmuş Azərbaycan-Başqır seminarında (Ufa-Bakı, 1999), “Zərif üzvi sintez və kataliz” elmi konfransında (Bakı, ADNA-1999, 2002, 2005), beşinci Bakı Beynəlxalq konqresin “Energi, ekologiya, ekonomiya” (Bakı, 1999, 2005), akademik M.F.Nağıyevin 95, 100 və 105-illik yubileylərinə həsr olunmuş elmi konfransda (Bakı-2003, 2008, 2013), Azərbaycan elmi və mədəniyyətinə həsr olunmuş elmi-praktiki konfransda (Bakı-2003), Z.H.Zülfüqarovun 90-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransda (Bakı-2004), H.Ə.Əliyevin 86-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransda (Bakı-2009), Ulusal Kimya Konqreslərində, Türkiyə (Kars-2004, Bornova-İzmir-2005, Kayseri-2006, Malatya-2007, Mağusa-2008, Sivas-2009, Zonguldak-2010, Ankara-2011, Muğla-2012), International Conference on Organic Chemistry, Turkey (Erzurum-2007), “Химические реактивы, реагенты и процессы малотон-нажной химии” elmi-texniki Beynəlxalq konfransında (Minsk-2007, 2010, 2012, 2014), N.D.Zelinski adına REA-nın Üzvi Kimya İnstitutunun yaranmasının 75 illiyinə həsr olunmuş ümumirusuiya üzvi kimya konfransında (Moskva-2009), “Полимерные композиты и трибология” elmi-texniki Beynəlxalq “Поликомтриб.-2011”, “Поликомтриб.-2013” (Белоруссия, Гомель-2011, 2013), “Роска-тализ” Rusiyanın kataliz üzrə konqresində (Новосибирск-2011, Самара-2014), “Биологически активные вещества: фундамен-тальные и прикладные вопросы получения и применения” elmi-praktiki konfransında (Новый Свет, Крым, Украина-2011), Ümumi və tətbiqi kimya üzrə XIX Mendeleev qurultayında (Moskva, Волгоград-2011), “Technical and physical problems of electrical engineering” 9-cu Beynəlxalq konfransda (Isik & Istanbul, Turkey-2013), “Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии” Beynəlxalq elmi-texniki konfransda (Россия, Дзержинск-2013), “Альтернативные источники сырья и топлива” IV Beynəlxalq elmi-texniki konfransda «АИСТ-2013, АИСТ-2015, АИСТ-2016» (Minsk-2013, 2015, 2016) və s. məruzə edilmişdir.

Müəllifin şəxsi töhvəsi. Müəllif tərəfindən təcrübələrin aparılması müstəqil olaraq həyata keçirilmiş, əldə edilmiş məlumatları

şəxsən işləmiş, tapşırıqların qoyulmasında, təcrübənin planlaşdırılmasında, eyni zamanda fiziki-kimyəvi analiz metodlarından alınan məlumatların işlənməsində və şərh edilməsində iştirak etmiş, məqalə və tezislərin çapa hazırlanması ilə məşğul olmuşdur. Bəzi nəticələrin şərh olunmaq üçün hazırlanmasında (həmmüəlliflərlə) müəllifin payı daha çox olmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Polimer Materialları İnstitutunun “Yüksəkdoymamış birləşmələr” laboratoriyasında aparılan elmi-tədqiqat işlərinə (dövlət qeydiyyat № 0106Az0112 və №0111Az2154) uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir

Dissertasiyanın həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi 389 səhifəlik (358 393 işarə) kompyuter mətnində şərh olunmuşdur ki, o da 3 fəsildən, əsas nəticələrdən, 456 biblioqrafik istinadı özündə birləşdirərək istifadə olunan ədəbiyyat mənbəyinin siyahısından, 42 cədvəl, 6 qrafik, 38 şəkil və əlavədən ibarətdir.

Girişdə (1 050 işarə) problemin aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, elmi yeniliyi, praktik dəyəri və müdafiə olunan müddəaları formalaşdırılmış, aprobeziya, nəşrlər, dissertasiyanın quruluşu və həcmi barədə məlumat verilmişdir.

Birinci fəsil (59 866 işarə) mono- və diasetilen birləşmələrin sintezinin, kimyəvi çevrilmələrinin və praktik istifadəsinin öyrənilməsinə dair ədəbiyyat icmalının nəzərdən keçirilməsinə həsr olunmuşdur.

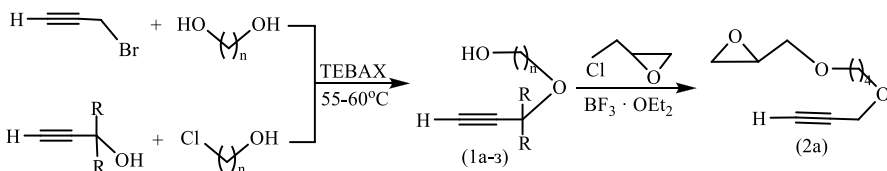
İkinci fəsil (186 310 işarə) funksionaləvəzli monoasetilen, enin, diin və enediin birləşmələrin və onların əsasında əldə edilmiş törəmələrinin sintezi, kimyəvi çevrilmələrinin öyrənilməsi üzrə təcrübə nəticələrinin müzakirəsinə və həmçinin, praktik olaraq faydalı xüsusiyyətlərinin müəyyənləşdirilməsinə həsr edilmişdir.

Üçüncü fəsildə (111 167 işarə) 2-əvəzli allil, monoasetilen, enin, diin, dien, enediin və dienin birləşmələrinin sintezi və kimyəvi çevrilmələri üzrə təcrübələrin aparılması üsulları şərh edilmişdir. Sintez olunmuş birləşmələrin fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri və analitik məlumatları təqdim olunmuşdur.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

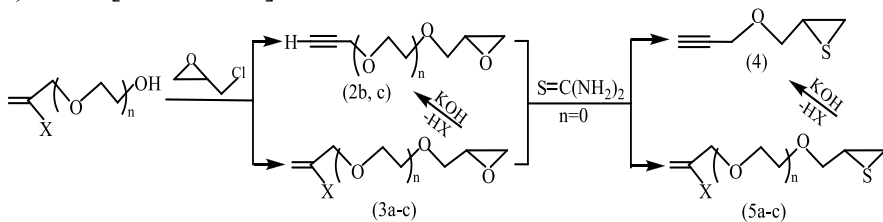
1. Allil və propargil birləşmələrinin funksional törəmələrinin sintezi və xassələri

Propargilbromidin etilenqlikol və 1,4-butandiolla natrium qələvisinin sulu məhlulu və trietilbenzilammoniumxlorid iştirakında 50-60°C-də qarşılıqlı təsir reaksiyası öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, reaksiya nəticəsində müvafiq efirospirlər (1a,b) alınır. Bu zaman 1,4-butandioldan alınan efirospirt (1b) sonra epixlorhidrinlə reaksiyaya daxil olur və propargiloksibutanolun qlisid efiri (2a) əmələ gəlir. (1a-ç) Birləşmələri eyni şəraitdə propargil spirtinin və dimetiletinilkarbinolun etilen- və butilenxlorhidrinlərlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində də sintez olunmuşdur[5, 24, 40]:



R=H, n= 2 (1a), 3 (1b); R=CH₃, n= 2 (1c), 3 (1ç)

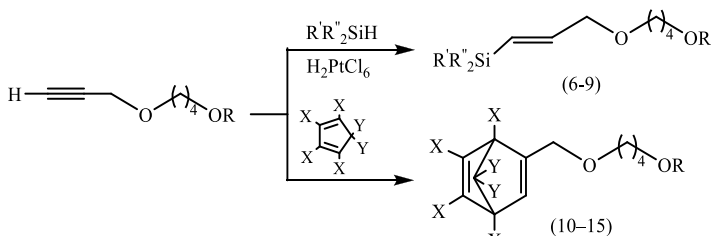
1,2,3-Trixlorpropan (və yaxud 1,2,3-tribrompropan) və 2,3-dixlorpropen (və yaxud 2,3-dibrompropen) əsasında doymamış qlisid efirlərinin (2b,c, 3a-c) alınma üsulu işlənmişdir ki, sonra onların sidik cövhəri ilə qarşılıqlı təsiri zamanı epoksid halqasının oksigeni kükürd atomu ilə əvəz olunur, allil və propargil sıra müvafiq tiiranlar (4, 5a-c) alınır [1, 5, 20, 87]:



burada: n=0 (2b), 1(2c); n=0, X=Cl (3a, 5a), Br (3b, 5b); n=1, X=Cl (3c, 5c)

Propargil spirtinin efirospirtinin (1b) və qlisidil efirinin (2a)

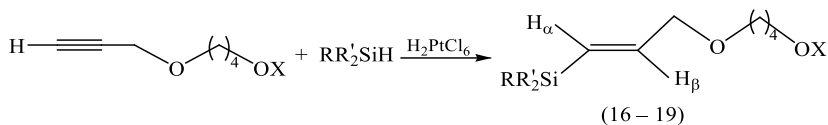
üçüzvisilisium ilə benzol mühitində platinhidroksid turşusu iştirakında 75-80°C-də hidrosililləşmə reaksiyası aparılmış [24, 42] və müəyyən edilmişdir ki, reaksiya Farmer qaydasına uyğun olaraq *trans*-izomerlərin (6-9) alınması ilə gedir. Onların 175-180°C-də tsiklopentadienlə (TPD), 145-150°C-də heksalortsiklopentadien (HXTPD) və 5,5-dimetoksitetralortsiklopentadienlə (5,5-DMTXTPD) dien kondensasiyasının tədqiqi göstərmişdir ki, reaksiya həmçinin, üçqat rabitədən müvafiq norbornadien sıra bitsiklik adduktların (10-15) alınması istiqamətində gedir:



burada: $R = H, R' = CH_3, R'' = C_2H_5$ (6); $R' = R'' = OC_2H_5$ (7), $R = CH_2CH-CH_2, R' = CH_3, R'' = C_2H_5$ (8);

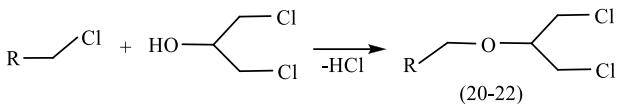
$R' = R'' = OC_2H_5$ (9); $X = Y = H, R = H$ (10), CH_2CH-CH_2 (11), $X = Y = Cl, R = H$ (12), CH_2CH-CH_2 (13), $X = Cl, Y = OCH_3, R = H$ (14), CH_2CH-CH_2 (15)

Propargil sıra efirspirtlərin və qlisid efirinin triorqanosilanlarla platinxlorid turşusunun iştirakında benzol mühitində hidrosililləşmə reaksiyası aparılmış [100, 103, 107, 122] və müəyyən olunmuşdur ki, reaksiya Farmer qaydasına uyğun olaraq gedir və *trans*-məhsullar (16-19) alınır:



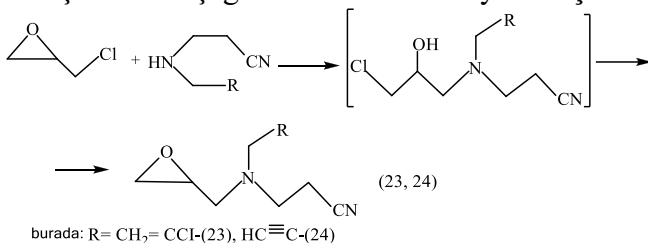
burada: $X = H, R = CH_3, R' = C_2H_5$ (16); $R = R' = OC_2H_5$ (17); $X = CH_2CH-CH_2, R = CH_3, R' = C_2H_5$ (18); $R = R' = OC_2H_5$ (19)

1,3-Dixlorpropan-2-ol fazalararası kataliz şəraitində allil(2,3-dixlorpropen və allilxlorid) və propargilxloridlə efirləşmə reaksiyasına daxil olur və 75-80% çıxımla müvafiq dixlortərkibli allil və propargil sıra efirlər (20-22) əmələ gəlir [84, 90, 95, 100]:



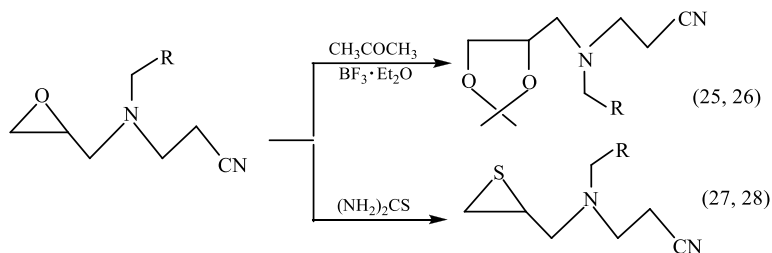
R = CH₂=CH- (20), CH₂=CCl- (21), CH≡C- (22)

İkili aminlərin monosianoetilləşmə məhsullarının epixlorhidrinlə reaksiyasının müxtəlif istiqamətlərdə getdiyini nəzərə alaraq və həmçinin prosesin gedişat istiqamətinin xüsusiyyətlərini aydınlaşdırmaq məqsədilə bizim tərəfimizdən allil və propargil sıra ikili aminlərin əvəz olunmamış epixlorhidrinlə qarşılıqlı təsir reaksiyası öyrənilmişdir [29, 37, 74, 82, 83, 85, 91, 99]. Müəyyən olunmuşdur ki, azottərkibli oksiranların (23, 24) sintezi bir mərhələdə – allil və propargil sıra ikili aminlərin monosianoetilləşmə məhsullarının epixlorhidrinlə qarşılıqlı təsiri zamanı alınmış xlorhidrinlərin dehidroxlorlaşması ilə aşağıdakı sxem üzrə həyata keçir:



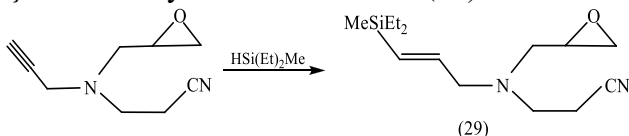
Reaksiya 20⁰C-də reaksiyaya giren komponentlərin ekvimolyar nisbətində 70-75% çıxımla gedir.

Müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş doymamış azottərkibli oksiranlar (23, 24) doymamış rabitə və oksiran halqası hesabına müxtəlif elektrofil və nukleofil reagentlərlə çox asanlıqla reaksiyaya daxil olaraq karbo- və heterotsiklik birləşmələr əmələ gətirirlər. O cümlədən, (23, 24) oksiranlarının otaq temperaturunda üçfəzə bor efirinin iştirakında asetonla qarşılıqlı təsiri zamanı reaksiyanın 1,3-dioksolan birləşmələrinin (25, 26) 70-80% çıxımla alınması istiqamətində getdiyi göstərilmişdir. Oksiranların tiomoçevinə ilə reaksiyası isə oksiran halqasındakı oksigenin kükürd ilə əvəz olunması ilə gedir və müvafiq tiiranlar (27, 28) əmələ gəlir:

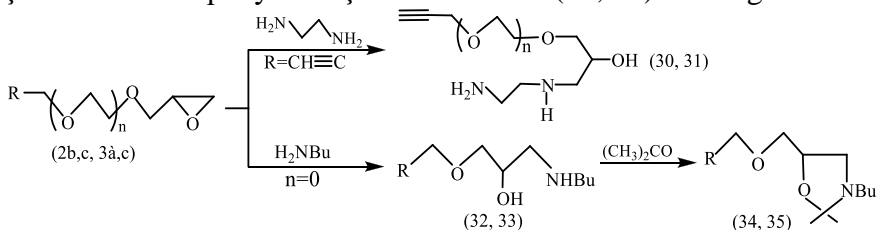


burada: R = CH₂=C(Cl)- (25, 27), HC≡C- (26, 28)

Göstərilmişdir ki, metildietilsilanın azottərkibli oksiranlara (24) birləşməsi asetilasetonatdikarbonil rodium katalizatorunun iştirakında 40-50⁰C-də Markovnikov qaydasının əksinə olaraq müvafiq azot- və silisiumtərkibli (29) birləşməsinin alınması istiqamətində gedir. Bu zaman terminal asetilen rabitəsi saxlayan (24) birləşməsinin hidrosililləşməsi reaksiyası *trans*-izomerin (29) alınması ilə gedir:

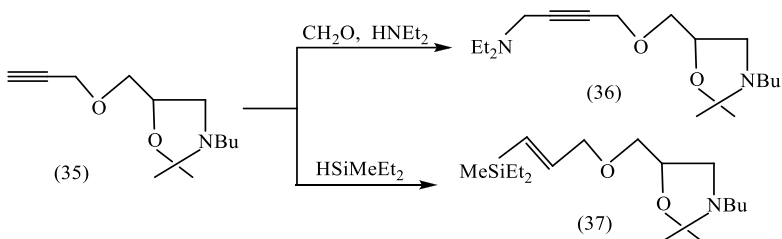


Müəyyən edilmişdir [91, 98] ki, allil və propargil spirtlərinin qlisid efirləri (2b,c, 3a,c) butilamin və etilendiaminlə reaksiyaya oksiran halqası hesabına daxil olurlar. Bu zaman oksiran halqasının qırılması Krasusko qaydasına uyğun olaraq müvafiq aminospirtlərin (30-33) alınması istiqamətində gedir. Sonradan butilaminospirtlərin (32, 33) asetonla reaksiyası zamanı tsiklləşmə baş verir və 70-80% çıxımla müvafiq doymamış oksazolidinlər (34, 35) əmələ gəlirlər.

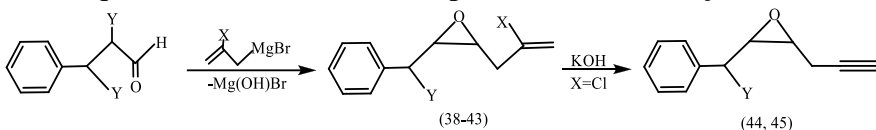


burada: n=0 (30), n=1 (31), R = CH₂=C(Cl)- (32, 34), CH≡C- (33, 35)

Müəyyən olunmuşdur ki, (35) efiri terminal asetilen rabitəsinin sayəsində Mannix reaksiyası üzrə aminometilləşmə və hidrosililləşmə reaksiyalarına daxil olur və oksazolidinin yeni törəmələrini (36, 37) əmələ gətirir:

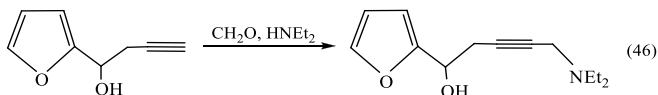


Tsiklik və heterotsiklik aldehidlər əsasında müvafiq propargil fraqmentli epoksidlər və spirtlər sintez olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki [7, 72, 93], fenil fraqmentli dihalogenərkibli aldehidlərlə 2-(CH_3 , Cl)əvəzli allilbromidlərin maqnezium törəmələrinin qarşılıqlı təsiri zamanı yüksək çıxımla (75-85%) allil sıra halogensaxlayan epoksidlər (38-43) alınır ki, sonradan onlar da kalium qələvisinin iştirakında spirt mühitində dehidrohalogenləşməyə məruz qalaraq müvafiq terminal asetilen rabitəli epoksidlərə (44, 45) çevrilirlər:

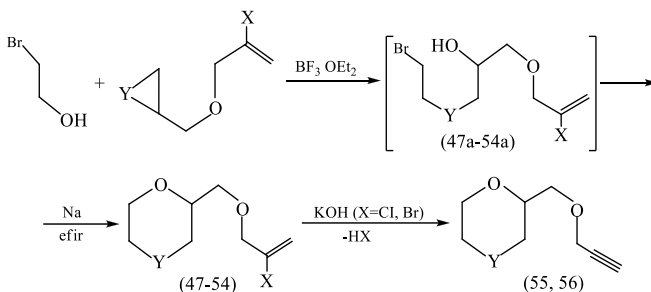


burada: $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{Cl}$ (38), Br (39); $\text{X}=\text{CH}_3$, $\text{Y}=\text{Cl}$ (40), Br (41); $\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{Cl}$ (42), Br (43); $\text{Y}=\text{Cl}$ (44), Br (45)

Terminal asetilen rabitəli furan törəməsi paraform və dietilaminlə Mannix (aminometilləşmə) reaksiyasına da daxil edilmiş [72] və bu zaman nəticədə 84,6% çıxımla furan sıra asetilen aminospirti (46) sxem üzrə alınmışdır:

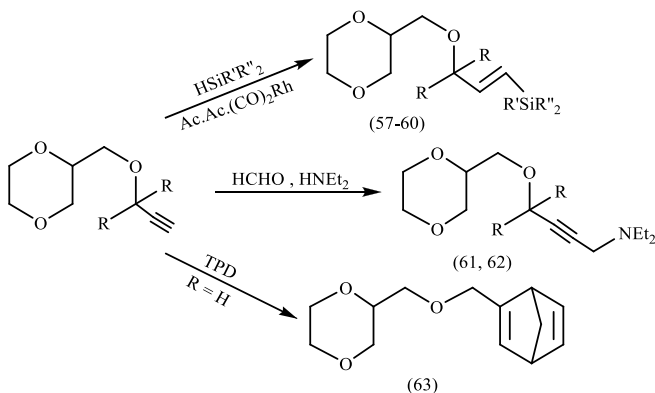


2-(Me , C_6H_5 , Cl , Br)əvəzli allil və propargil sıra 1,4-dioksan (47-51, 55) və 1,4-tioksan (52-54, 56) törəmələrinin müvafiq allil sıra epoksid və tiiranların tsiklinin hesabına sintezinin mümkünlüyü, həmçinin ikiqat rabitədən onların bəzi kimyəvi çevrilmələri, o cümlədən dehidrohalogenləşmə, hidrosililləşmə, aminometilləşmə və dien kondensasiyası reaksiyaları öyrənilmişdir [13, 25, 41, 65].



burada: Y=O, X=H(47a, 47), CH₃(48a, 48), Cl(49a, 49), Br(50a, 50),
C₆H₅(51a, 51); Y=S, X=H(52), CH₃(53), Cl(54); Y=O(55), S(56)

1,4-Dioksanın asetilen törəmələri asetilasetonatdikarbonil rodiumun iştirakında metildietil- və trietilsilanla Farmer qaydasına uyğun olaraq (55-60^oC-də) üçqat rabitədən hidrosililləşmə reaksiyasına daxil olaraq *trans*-izomerlərin (57-60) əmələ gəlməsi (80-85%) ilə sonlanır. Aminometilləşmə reaksiyası 1,4-dioksanların formaldehid və dietilaminlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində müvafiq aminotörəmələrin (61, 62) alınması ilə gedir. 2-(2-Oksapent-4-inil)-1,4-dioksan tsiklopentadienlə (TPD) 180-185^oC-də dien sintezi reaksiyasına daxil olur və norbornadien sıra 1,4-dioksan (63) əmələ gəlir.

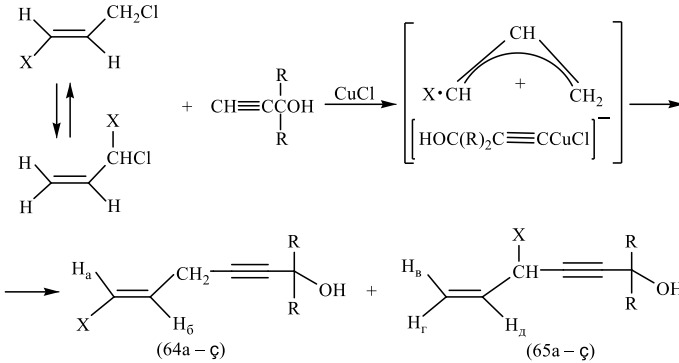


R = H, R' = Me, R'' = Et (57); R = H, R' = R'' = OEt (58); R = CH₃,
R' = Me, R'' = Et (59); R = CH₃, R' = R'' = OEt (60); R = H (61), R = CH₃ (62)

Beləliklə, 1,4-di- və 1,4-tioksanın allil və asetilen törəmələrinin kimyəvi çevrilmələrinin öyrənilməsi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, di- və tioksan halqaları müxtəlif kimyəvi reagentlərin təsirinə qarşı davamlıdırlar.

2. Funksionaləvəzli izolə olunmuş eninlərin sintezi

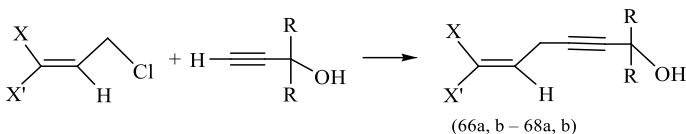
Bizim tərəfimizdən, β- və γ-vəziyyətdə yerləşən əvəzedicilərin təbiətindən asılı olaraq allilxloridlərin aktivliklərinin müqayisəli surətdə öyrənilməsi məqsədi ilə monoəvəzli asetilen spirtlərinin γ-əvəzli (elektronodonor və elektronoakseptor əvəzli) allilxloridlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyası öyrənilmiş və həmçinin, metilenlə ayrılan enin spirtlərinin sintetik imkanları aşkar edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, β-əvəzli allilxloridlərdən fərqli olaraq, γ-əvəzli allilxloridlərin monoəvəzli asetilen spirtləri (propargil spirti və dimetiletinilkarbinol) ilə əvəzölünmə reaksiyası zamanı onlar allil perezqruplaşmasına məruz qalırlar və buna görə də, onların heteroqruplarla qarşılıqlı təsiri iki reqioizomerin (64a-ç, 65a-ç) əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır [19].



burada: $\text{X} = \text{CH}_3$, $\text{R} = \text{H}$ (64a, 65a), CH_3 (64b, 65b); $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{H}$ (64c, 65c), CH_3 (64ç, 65ç)

Reaksiya misbixloridin və ammoniumxloridin sulu məhlulunun iştirakında $45\text{-}50^\circ\text{C}$ -də gedir. Enin spirtlərinin (64a-ç) çıxımı 80-90%, (65a-ç) spirtlərinin çıxımı 10-20% təşkil edir.

Geometrik izomerlərin (*sis*- və *trans*-izomerlər) müxtəlif reaksiya qabiliyyətləri göstərdikləri və γ -(CH_3 , C_6H_5)əvəzli allilxloridlərlə və 3-xlor-1-propenlə müqayisəsi maraqlı doğurduğu üçün, onlar qarışıq və individual şəkildə əvəzölünmə reaksiyalarına təhrik edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, analogi şəraitdə γ -əvəzli allilxloridlərdən fərqli olaraq heterokupratların 3-xlor-1-propen, *sis*- və *trans*-1.3-dixlorpropenlərlə kross-birləşməsi reqioselektiv olaraq bir istiqamətdə gedir və eninlər (66a,b-68a,b) əmələ gəlir:



harada: X = X' = H, R = H (66a), CH₃ (66b); X = Cl, X' = H, R = H (67a),
CH₃ (67b); X = H, X' = Cl, R = H (68a), CH₃ (68b)

1,3-Dixlorpropenlərin *sis*- və *trans*-izomerlərinin monoəvzəli asetilen spirtləri (propargil spirti və dimetiletinilkarbinol) ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, γ -vəziyyətində yerləşən xlor atomu bu şəraitdə həmin vəziyyətdə olan metil və fenil qruplarından fərqli olaraq allil yenidən qruplaşmasına mane olur və bu zaman ancaq müvafiq *sis*- və *trans*-izomerlər alınır.

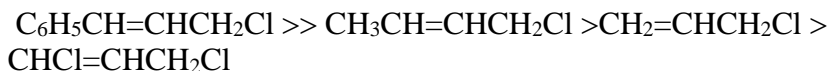
Propargil spirti və həmçinin dimetiletinilkarbinolla reaksiyanı 1,3-dixlorpropenin *sis*- və *trans*-izomerlərinin qarışığı (*sis*- və *trans*-izomerlərin mol nisbəti 1:1) şəkilində istifadəsi ilə apararı zaman müəyyən olunmuşdur ki, alınmış (67a, 68a) məhsullarında ümumi çıxım 20,4 % (67a-61.8 və 68a-38.2%), (67b, 68b) məhsullarında isə ümumi çıxım 58,8% (67b-64.2 və 68b-35.2%) təşkil edir. Belə ehtimal olunur ki, *sis*-izomerlərin (67a,b) yüksək çıxımla alınmasına səbəb *sis*-vəziyyətlə müqayisədə *trans*-vəziyyətində daha böyük mənfi sahəyə malik elektromənfi xlor atomunun olmasıdır ki, bu da mənfi ionun yaxınlaşması zamanı elektrostatik gərginlik yarada bilər və nəticədə əvəz olunma reaksiyasında *sis*-vəziyyətdə olan birləşmənin aktivliyi *trans*-izomerlə müqayisədə daha çox olur.

Alınmış nəticələr göstərir ki, yenidən qruplaşmaya qabil allil tipli halogenidlərlərin reaksiya qabiliyyəti tək ikiqat rabitədə yerləşən əvəzedicilərin təbiətindən deyil, həm də sterik faktorlarla tənzimlənir [19].

γ -Əvəzləyicili allil tip xloridlərin (*trans*-1-xlor-2-buten, *trans*-1-fenil-3-xlor-1-propen, 3-xlor-1-propen, *sis*-və *trans*-1,3-dixlorpropen-lər) 2-metil-3-butin-2-olla nukleofil əvəz olunma reaksiyalarında reaksiya qabiliyyətlərini müqayisəli şəkildə müəyyən etmək məqsədilə bu reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Allilxloridlərin (*trans*-1-xlor-2-buten, *trans*-1-fenil-3-xlor-1-propen) spirtlərlə (dimetiletinilkarbinol) reaksiyası üçün şərait seçilmişdir ki, bu zaman allilxloridlərin (pH 7-9, 2-metil-3-butin-2-ola nisbət 1:1) hidrolizilə nəticələyə biləcək ikinci reaksiyasının

getməsinə imkan yaradılmamışdır. Bununla da müəyyən olunmuşdur ki, digər bərabər şəraitlərdə temperaturun 35-dən 55°C-yə qədər yüksəldilməsi zamanı əsas məhsulun çıxımı 5-dən 88%-ə qədər yüksəlir. Tapılmışdır ki, metilenləbölünən enin spirtlərinin (61b, 63b, 64b) sintezi zamanı optimal reaksiya şərait olaraq: temperatur 50°C, müddət 10 saat götürülür.

Alınmış nəticələr göstərir ki, allil yenidən qruplaşmasına qabil olan allil tip halogenidlərin reaksiyaya girmə qabiliyyətləri, yalnız ikiqat rabitədəki əvəzedicilərin təbiətindən deyil, həmçinin sterik faktorlardan da asılıdır. Alınan kinetik məlumatlar əsasında allilxloridlərin aşağıdakı aktivlikləri müəyyən olunmuşdur:



Əldə olunmuş məlumatlar göstərir ki, birinci karbon atomunda olan hidrogen atomunun fenil və yaxud metil radikalı ilə əvəz olunması allilxloridlərin reaksiya qabiliyyətlərinin diqqəti cəlb edəcək şəkildə artmasına gətirib çıxarır. Xlor atomunun bu vəziyyətdə təsir effekti isə nisbətən az nəzərə çarpır. Bu isə onu göstərir ki, bu vəziyyətdə fenil qrupu daha böyük aktivlik effektinə malik olur nəinki həmin vəziyyətdə olan xlor atomu. Nukleofil əvəz olunma zamanı allil karbokationun 2-metil-3-butin-2-ol karbanionu ilə nukleofil əvəz olunması zamanı allilxloridlərin aktivliklərinin dəyişməsi əvəzedicilərin həm sterik, həm də induktiv effektləri ilə şərtləşdirilir (cədvəl 1).

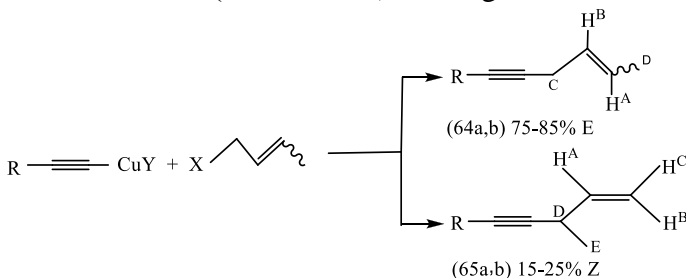
Cədvəl 1

Allilxloridlərin (*trans*-1-xlor-2-buten, *trans*-1-fenil-3-xlor-1-propen, 3-xlor-1-propen, *sis*-və *trans*-1,3-dixlorpropenlər) dimetiletinilkarbinolla qarşılıqlı təsir reaksiyasının kinetik parametrləri

Birləşmə	ΔE_A kC/mol	ΔH^\ddagger kC/mol	$-\Delta S^\ddagger$, C/ (mol·dər)	ΔG^\ddagger kC/mol
<i>trans</i> -1-xlor-2-buten	15.86	61.1	118.05	98.66
<i>trans</i> -1-fenil-3-xlor-1-propen	19.86	77.84	60.39	97.05
3-xlor-1-propen	14.87	56.95	134.14	99.63
<i>sis</i> -1,3-dixlorpropen	13.71	52.09	150.8	100.1

Aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, allil tip xloridlərdə γ -vəziyyətində olan müxtəlif geometrik konfigurasiyaya malik əvəzədicilərin effektivliyi β -vəziyyətindəki əvəzədicilərlə müqayisədə daha mürəkkəbdir.

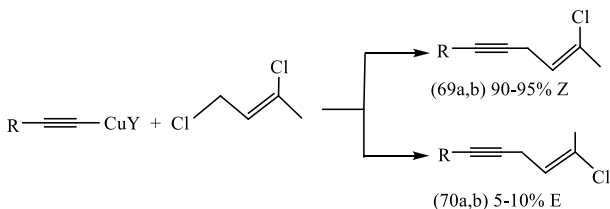
Krotılhalogenidlərin heterokupratlarla $[R-C\equiv C-CuY]$ (dimetilformamid mühiti, CuY , K_2CO_3 və TEA) çarpaz-birləşməsi həyata keçirilmiş [1, 10] və göstərilmişdir ki, monoəvəzli mis asetilenidlərin krotılhalogenidlərlə reaksiyası ümumi çıxım 70-80% olan iki regioizomer məhsulların (64a,b, 65a,b) əmələ gəlməsi ilə nəticələnir:



burada: $X=Y=Cl, Br$; $R=CH_2OH$ (64a, 65a), $C(CH_3)_2OH$ (64b, 65b)

Müəyyən olunmuşdur ki, heterokupratların çarpaz-birləşmə reaksiyasının sürəti krotılhalogeniddə olan halogenin təbiətindən asılıdır. Bu zaman krotıl bromid xloridlə müqayisədə daha tez reaksiyaya daxil olur və izomerlərin nisbəti praktiki olaraq dəyişmir. Qeyd etmək lazımdır ki, heterokupratların krotılhalogenidlərlə reaksiyası stereoselektiv olaraq allil fraqmentində E-konfigurasiyasının saxlanması ilə gedir, lakin bu zaman Z-izomerlərin miqdarı bütün hallarda aşağı olur.

Regio- və stereoselektivliyin daha yaxşı nəticələri heterokupratların 1,3-dixlorbuten-2 ilə çarpaz-birləşməsi zamanı əldə olunmuşdur. Bu allilhalogenid reaksiyayaqabill olmayan vinil halogeni və nisbətən az reaksiyayaqabill allil halogen saxlayır. Ona görə də reaksiyanı yodid-ionunun iştirakı olmadan aparmağa cəhd etdikdə 1,3-dixlorbuten-2 reaksiyaya olduqca zəif münasibət göstərir. Bir halda ki, bizim apardığımız şəraitdə yodid-ion iştirak etmir ona görə də reaksiya 1-1,5 saat müddətində (69a, 70a) və (69b, 70b) izomerlərinin alınması ilə sona çatır:

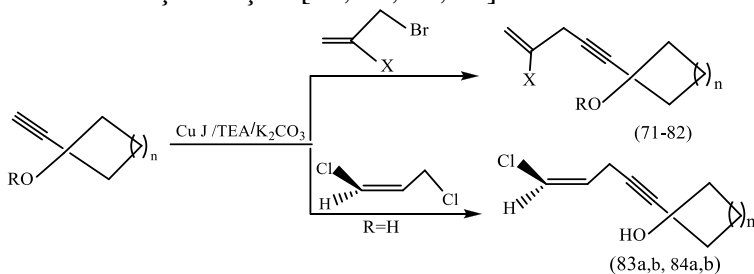


burada: Y=Cl, Br; R=CH₂OH (69a, 70a), C(CH₃)₂OH (69b, 70b)

Bu halda yüksək reğıoselektivlik müəşhidə olunur. Reaksiya Z-steroselektiv gedir, E-izomerin alınan məhsulda miqdarı 10% keçir. Bununla qeyd etmək lazımdır ki, bu üsul 1,4-eninlərin yüksək çıxımla sintezi üçün səmərəli üsul kimi təklif oluna bilər.

Bizim fikrimizlə, heterokupratların müxtəlif allilhalogenidlərlə qarşılıqlı təsiri 1,4-eninlərin stereo- və regioistiqamətdə sintezi üçün əlverişli üsuldur. Nəzərə alsaq ki, bu birləşmələrdə üçqat rabitə asanlıqla Z- və E-konfigurasiyalı ikiqat rabitələrə çevrilir, bu da 1,4-dien fraqmentli təbii feromonların analoqlarının alınmasına imkan verir.

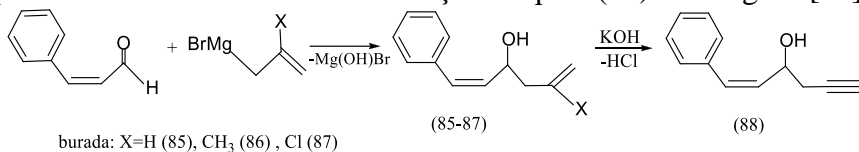
Tsiklopentan və tsikloheksan sıra monoəvəzli asetilen birləşmələrinin alkenilhalogenidlərlə (allilbromid, metallilbromid, 2-xlor-3-brompropen, 1,3-*sis* və 1,3-*trans*-dixlorpropenlər) misbiryodid, trietilamin və potaşdan ibarət katalitik sistemin iştirakında dimetilformamid mühitində reaksiyası əsasında tsiklopentan və tsikloheksan sıra allilasetilen birləşmələrinin (71-82, 83a,b, 84a,b) alınma üsulları işlənmişdir [78, 84, 86, 90].



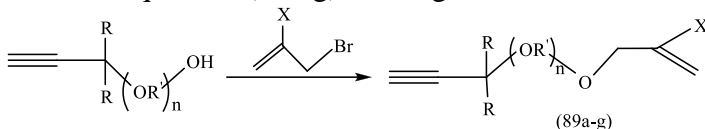
burada: n=2, R=H, X=H(71), CH₃(72), Cl(73); R=CH₂CH₂CN, X=H(74), CH₃(75), Cl(76); n=3, R=H, X=H(77), CH₃(78), Cl(79); R=CH₂CH₂CN, X=H(80), CH₃(81), Cl(82); n=2(83), 3(84)

Fenil radikal saxlayan doymamış aldehydlərin 2-əvəzli allilbromidlərin maqnitörəmələri ilə qarşılıqlı təsiri zamanı aromatik sıra dien spirtləri (85-87) əmələ gəlir ki, sonradan onun xlorəvəzli törəməsi (87) kalium qələvisinin təsirindən dehidroxlərşməyə məruz

qalır və fenil radikallı izolə olunmuş enin spirtı (88) əmələ gəlir [92].



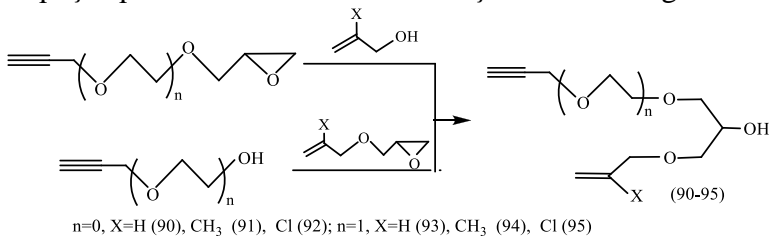
Müəyyən olunmuşdur [24, 49] ki, fazalararası kataliz şəraitində asetilen sıra spirtlər allilbromid, 2,3-dixlor- və dibrompropenlərlə reaksiyaya daxil olurlar və tərkibində allillə yanaşı propargil qrupu da saxlayan müvafiq efirlər (89a-g) əmələ gəlir:



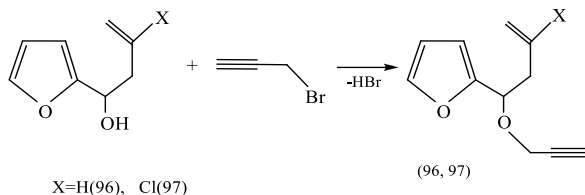
89: n=0, R=H, X=Cl(a); n=1, R=H, R'=OCH₂CH₂, X=Cl(b); R=H, R'=OCH₂CH₂CH₂CH₂, X=H(c),
n=0, R=CH₃(e); n=1, R=CH₃, R'=OCH₂CH₂(f); R'=OCH₂CH₂CH₂CH₂(g)

Diefirlərin (89a-g) çıxımı 75-85% təşkil edir.

Müəyyən olunmuşdur [50] ki, propargilqlisid efirlərinin (2b,c) üçfözlü bor efiratinin iştirakında 50°C-də allil spirtləri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində 70-85% çıxımla izolə olunmuş enin efirospirtləri (90-95) əmələ gəlir. Enin efirospirtləri, həmçinin monoəvəzli asetilen spirtlərinin (1, 2a) allil sıra epoksid birləşmələri ilə BF₃·OEt₂ iştirakında qarşılıqlı təsiri zamanı da 70-80% çıxımla əmələ gəlir:



Furan sırası doymamış spirtlərin propargilbromidlə qarşılıqlı təsiri natrium hidroksidin sulu məhlulu və TEBAK iştirakında 50-60°C-də aparılmışdır. Efirləşmə reaksiyası nəticəsində iki- və üçqat rabitəli müvafiq furanlar (96, 97) alınmışdır [72].

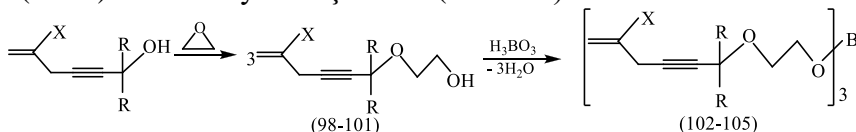


Sintez olunmuş birləşmələrin (96, 97) quruluşları İQ- və NMR-spektrlərinin köməyi və qarşılıqlı sintez yolu ilə sübut olunmuşdur.

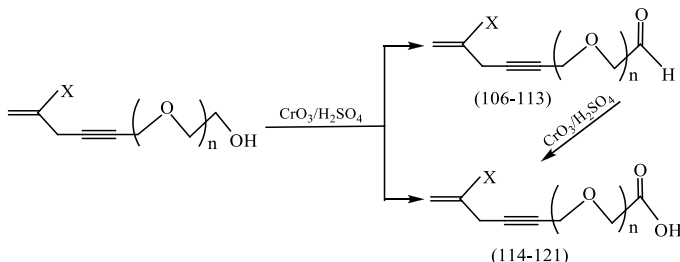
3. İzolə olunmuş eninlərin kimyəvi çevrilmələri

2-Xlor(brom)əvəzli allilasetilen spirtlərinin bəzi kimyəvi xassələri –efirləşmə, hidrosililləşmə və oksidləşmə reaksiyaları öyrənilmişdir.

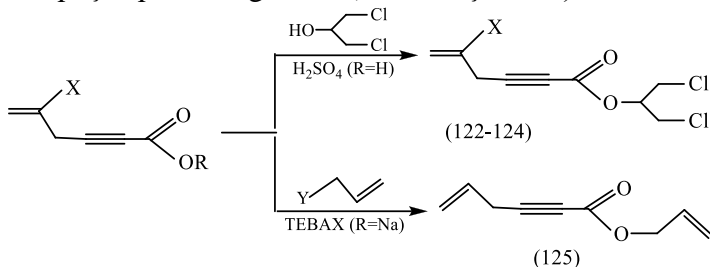
Müəyyən olunmuşdur [9, 32] ki, xlor(brom)tərkibli allilasetilen spirtləri etilen oksidlə üçflüorlu bor efiratinın iştirakında efirləşmə reaksiyasına daxil olurlar və 60-70% çıxımla xlor(brom)tərkibli müvafiq efirospirtlər (98-101) əmələ gətirirlər. Göstərilmişdir ki, halogen-tərkibli efirospirtlərin (98-101) benzol mühitində bor turşusu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı 75-85% çıxımla bor turşusunun müvafiq xlor(brom)tərkibli doymamış efirlər (102-105) alınır:



2-Əvəzli allilasetilen spirtlərini xrom anhidridinin sulu məhlulu və sulfat turusundan ibarət oksidləşdirici qarışığın köməyi ilə oksidləşdirdikdə reaksiyaya girən komponentlərin nisbətindən asılı olaraq müvafiq aldehyd (106-113) və turşular (114-121) alınır [9, 76, 80]:

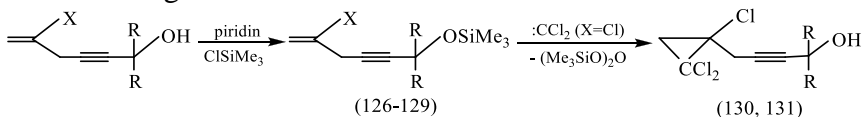


Sintez olunmuş karbon turşuları (114-121) sulfat turşusunun katalizatorluğu ilə 1,3-dixlorpropan-2-olla efirləşmə reaksiyasına daxil olur və 75-85% çıxımla dixlorsaxlayan mürəkkəb efirlər (122-124) əmələ gətirirlər. Karbon turşusunun mürəkkəb efiri (125), həmçinin müvafiq turşuların natrium duzu ilə allilxlorid və allilbromidlə fazalararası katalizatorun –TEBAX iştirakında növbəti sxem üzrə qarşılıqlı təsirə girərək (70-80% çıxımla) də alınır:



burada: X=H(122, 125), CH₃(123), Cl(124); Y=Cl, Br

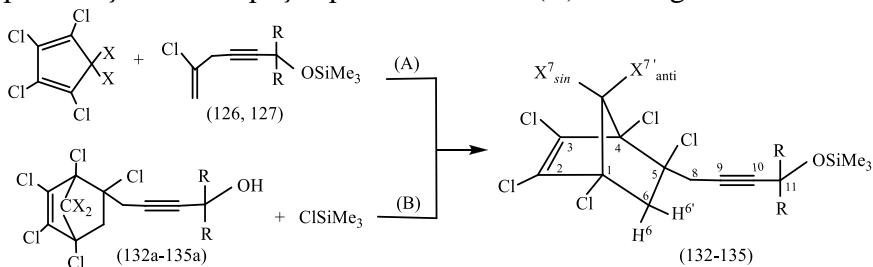
Müəyyən olunmuşdur [8] ki, 2-xlor(brom)əvəzli allilasetilen spirtləri dietilefiri mühitində piridin iştirakında üçetilxlorosilanla reaksiyaya daxil olur və müvafiq siloksiefirlər (126-129) əmələ gətirirlər. Sintez olunmuş 2-xlorəvəzli allilasetilensiloksiefirləri (126, 127) fazalararası kataliz şəraitində (üçetilbenzilammoniumxlorid, 50%-li NaOH, xloroform, 20-25°C) ikiqat rabitədən [2+1]-tsiklobirləşməyə daxil olur. Qeyd etmək lazımdır ki, reaksiyanın gedişi zamanı, dixlortsiklopropanlaşma ilə yanaşı, Si-O rabitəsinin qırılması da gedir və nəticədə yan zəncirdə asetilen rabitəsi və hidroksil qrupu saxlayan 1,2,2-üçxlorotsiklopropanlar (130, 131) və heksametildi-siloksan əmələ gəlir.



burada: X=Cl, R=H(126), CH₃(127); X=Br, R=H(128), CH₃(129), R=H (130), CH₃(131)

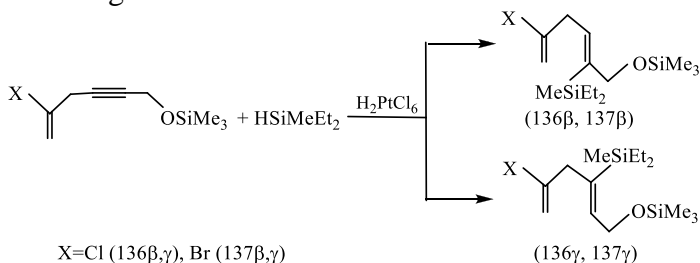
Müəyyən olunmuşdur ki, allilasetilen spirtlərinin siloksiefirləri (126, 127) polixlorotsiklopentadienlərlə (heksaxlorotsiklopentadien və 5.5-dimetoksitetra-xlorotsiklopentadien) ikiqat rabitədən [4+2]-tsiklobirləşmə reaksiyasına (A) daxil olaraq yan zəncirdə asetilen rabitəsi və siloksiefir qrupu saxlayan müvafiq polixlorbitsiklik adduktlar (132-135) əmələ gətirirlər. Birləşmələr (132-135), həmçinin

polixlorbitsiklik asetilen spirtlərin (132a-135a) trimetilxlorasilanla pirdin iştirakında qarşılıqlı təsirdən də (B) əmələ gəlirlər:



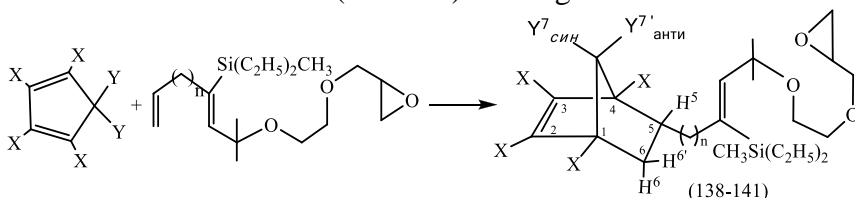
harada: R=H, X=Cl (132), OCH₃(133), R=CH₃, X=Cl(134), OCH₃(135)

Halogensaxlayan allilasetilen siloksiefirlərinin (126, 127) metil-dietilsilanla Spayer katalizatorunun iştirakında benzol mühitində hidrosililləşməsi üçqat rabitədən β- və γ-izomerlərinin (136, 137) alınması ilə gedir:



X=Cl (136β,γ), Br (137β,γ)

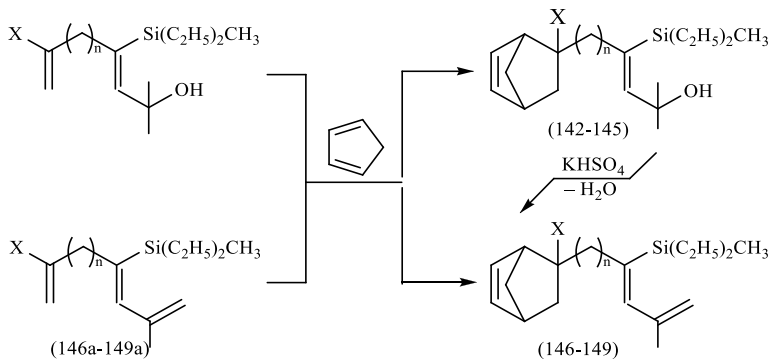
Tədqiqatlar [18, 33, 34] göstərmişdir ki, silisiumtərkibli 1,3- və 1,4-dien sıra epoksid birləmələri polixlorotsiklopentadienlərlə (HXTPD və 5,5-DMTXTPD) ikiqat rabitə hesabına dien sintezi reaksiyasına (120-130°C, 10 saat) sxem üzrə daxil olaraq müvafiq silisiumtərkibli adduktlar (138-141) əmələ gətirirlər:



n=0, X=Y=Cl (138), X=Cl, Y=OCH₃ (139); n=1, X=Y=Cl (140), X=Cl, Y=OCH₃ (141)

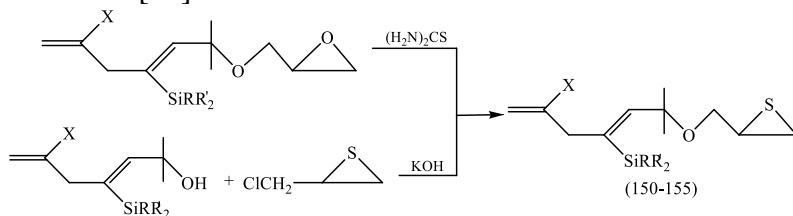
Sintez olunmuş silisiumtərkibli dien sıra spirtlər dien kondensasiyası reaksiyasında da yoxlanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, γ-vəziyyətində silil əvəzedicilər saxlayan dien spirtləri və trienlər

tsiklopentadienlə 180-185°C-də ikiqat rabitədən dien kondensasiyası reaksiyasına daxil olaraq 75-85% çıxımla (142-145) adduklarını əmələ gətirirlər. Alınmış silisiumtərkibli bitsiklik spirtlər (142-145) KHSO₄ iştirakında dehidratasiya reaksiyasına daxil olduqda müvafiq silisiumtərkibli bitsiklohepten sıra dienlər (146-149) (çıxım 70-80%) əmələ gəlir. Onlar, həmçinin TPD-lə silisiumtərkibli trienlərin (146a-149a) dien kondensasiyası reaksiyası əsasında 70-88% çıxımla da alınirlar:



n = 0, X = H (141, 146), Cl (143, 147); n = 1, X = H (144, 148), Cl (145, 149)

Tiiranları (150-155) almaq məqsədi ilə silisiumüzvi 1,4-dien sıra oksiranların metanol mühitində 60-65°C-də tiokarbamidlə qarşılıqlı təsir reaksiyası aparılmışdır. Sintez olunmuş silisiumüzvi tiiranlar (150-155) yüksək reaksiyagərmə qabiliyyətinə malik olub, tiiran halqasının açılması hesabına asanlıqla nukleofil reagentlərlə qarşılıqlı təsirdə olurlar [20].

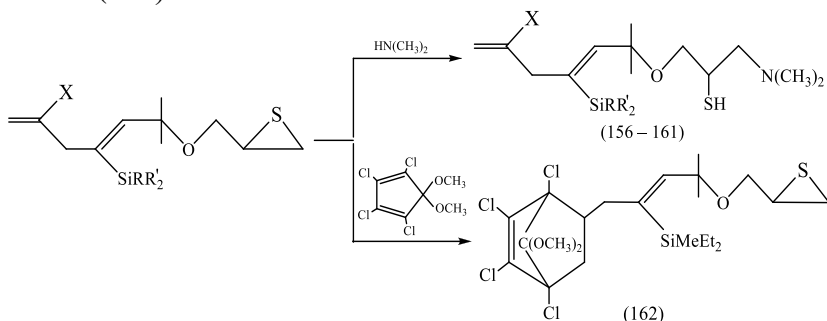


X = H, R = CH₃, R' = C₂H₅ (150); R = R' = OC₂H₅ (151); R = R' = C₂H₅ (152); X = Cl, R = CH₃, R' = C₂H₅ (153); R = R' = OC₂H₅ (154); R = R' = C₂H₅ (155).

Sintez olunmuş birləşmələrin (150-155) təmizliyi NTX və QMX üsulları ilə təyin olunmuş, onların quruluşları İQ- və NMR ¹H-spektrlərinin köməyi ilə, həmçinin qarşılıqlı sintez yolu ilə, 1-xlor-2,3-epitiopropanın silisiumtərkibli 1,4-dien γ -spirtlərilə (silisiuma

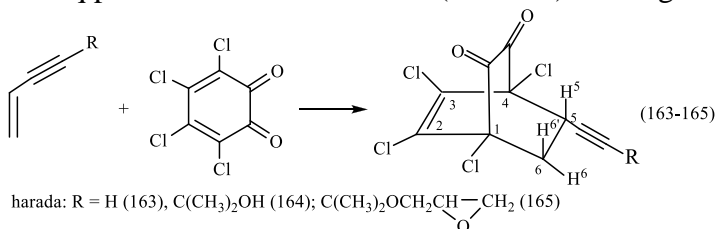
nisbətdə) kondensasiyası ilə sübut olunmuşdur.

Silisiyüm-tərkibli tiiranlar (156-161) yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olmaqla tiiran halqasının açılması hesabına müxtəlif nukleofil reagentlərlə reaksiyaya daxil olurlar. Göstərilmişdir ki, dietilaminlə reaksiya 50°C-də gedir və 60-68% çıxımla silisium- və kükürd-tərkibli aminospirotlar (156-161) alınır. Doymamış silisiyüm-tərkibli tiiran 5,5-dimetoksitetrahlorsiklopentadienlə ikiqat rabitə hesabına reaksiyaya daxil olur və müvafiq polixlorbitsiklik kükürdtərkibli silisiyümüzvi adduktlar (162) alınır:

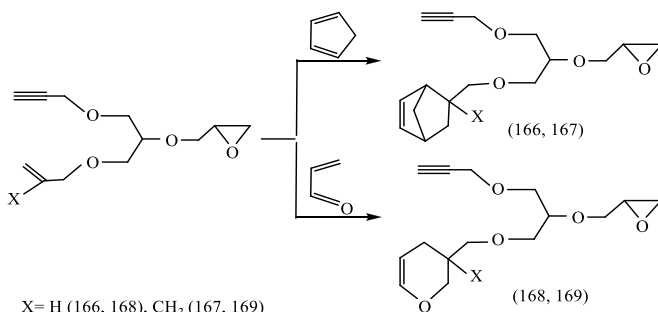


X = H, R = CH₃, R' = C₂H₅ (156); R = R' = OC₂H₅ (157); R = R' = C₂H₅ (158);
X = Cl, R = CH₃, R' = C₂H₅ (159); R = R' = OC₂H₅ (160); R = R' = C₂H₅ (161);

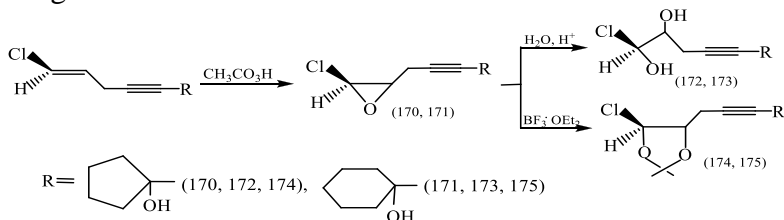
Göstərilmişdir [28] ki, doymamış enin birləşmələri tetrahlorbənzoxinonla (TXBX) toluol mühitində 108-110°C-də ikiqat karbon-karbon rabitəsindən dien kondensasiyası reaksiyasına sxem üzrə daxil olaraq müvafiq polixlorbitsiklik adduktlar (163-165) əmələ gətirirlər:



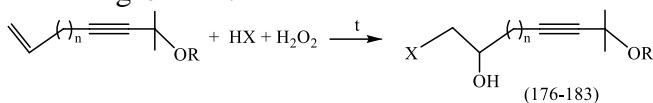
Enin epoksidləri 180-190°C-də tsiklopentadienlə dien sintezi reaksiyasına və 175-180°C-də isə akroleinlə heterodien kondensasiyaya ikiqat rabitədən daxil olurlar və 50-65% çıxımla terminal asetilen rabitəli və epoksi qruplu bitsikloheptenlər (166, 167) və dihidropiranlar (168, 169) əmələ gətirirlər [34, 50, 55]:



Müəyyən olunmuşdur [84, 90] ki, tsiklik sıra allilasetilen spirtlərinin (83a, 84a) peroksisirkə turşusunun köməyi ilə epoksidləşməsi zamanı 78-80% çıxımla müvafiq epoksidlər (170, 171) əmələ gəlir ki, onlar da 10%-li sulfat turşusunun iştirakında hidroliz olunaraq üçatomlu asetilen sıra spirtlərə çevrilirlər (172, 173). Sintez olunmuş epoksidlər (170, 171) oksiran halqasının vasitəsilə (BF₃·OEt₂ iştirakında otaq temperaturunda) asetonla çox asanlıqla reaksiyaya daxil olurlar və praktiki vacib müvafiq 1,3-dioksolanlar (174, 175) əmələ gətirirlər:



Bizim tərəfimizdən vinil- və allilasetilen spirtləri və onların metil efirlərinin hipohalogenləşməsi tədqiq edilmiş [30], həmçinin alınmış halogenhidrinlərin yeni funksionaləvzli törəmələrini, o cümlədən asetilen sıra oksiranlarını almaq məqsədi ilə kimyəvi çevrilmələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, vinil-, alliletinildimetilkarbinollar və onların metil efirləri 303-328 K-də HOCl və HOBr ilə onların HCl(HBr)+H₂O₂ induksiyanmış sistemində (*in situ*) əmələ gəlməsi zamanı asanlıqla reaksiyaya daxil olurlar və (176-183) birləşməsini əmələ gətirirlər.



harada: n = 0, X = Cl, R = H (176), CH₃ (177); X = Br, R = H (178), CH₃ (179);
n = 1, X = Cl, R = H (180), CH₃ (181); X = Br, R = H (182), CH₃ (183)

Vinil- və allilasetilen spirtlərinin və onların metil efirlərinin induksiyanmış hipohalogenləşmə reaksiyasında reaksiya qabiliyyətlərinin müqayisəli təyini və halogenhidrinlərin alınma prosesi üçün optimal şəraitin tapılması üçün müxtəlif parametrlərin xlor(brom)hidrinlərin (176-183) çıxımına təsiri öyrənilmişdir. Təcrübə nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, xlor(brom)hidrinlərin çıxımı hidrogenhalogenidlərin qatılığından və temperaturdan asılıdır (cədvəl 2 və 3).

Cədvəl 2

Temperaturun halogenhidrinlərin çıxımına təsiri $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n \text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OR}):\text{HX}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1.2:1.2$, hidrogenhalogenid turşusu məhlullarının qatılığı: HCl-10%; HBr-6.0%, reaksiya müddəti=7.5 saat, verilmə sürəti $\text{H}_2\text{O}_2-10 \text{ q}\cdot\text{s}^{-1}$).

Temperatur, K	Çıxım, % və halogenhidrinlərin nömrəsi							
	176	177	178	179	180	181	182	183
303	72.3	77.6	68.8	71.2	76.8	81.4	74.5	77.7
313	88.5	90.3	85.7	89.3	92.5	93.5	90.6	91.6
318	92.6	92.8	90.6	90.8	95.4	94.3	92.5	92.8
328	94.3	93.4	92.8	92.5	96.3	95.2	94.3	94.1

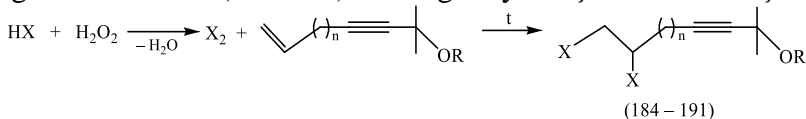
Cədvəl 3

Xlorhidrinlərin çıxımının hidrogenhalogenid turşularının qatılığından asılılığı $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n \text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OR}):\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2=0.2:0.2:0.24$ temperatur 313K, verilmə sürəti $\text{H}_2\text{O}_2-10 \text{ q}\cdot\text{s}^{-1}$, reaksiya müddəti-8s

Birləşmənin №	Çıxım, %, HCl turşusunun qatılığı				
	6.0%	10%	15%	25%	36%
176	78.6	89.6	67.5	50.6	44.3
177	75.2	90.3	64.6	48.2	39.6
180	80.5	85.7	72.8	65.7	50.5
181	77.4	89.3	68.7	52.6	46.7

Göstərilmişdir ki, temperaturun 303-dən 328 K-nə qaldırılması xlor- və bromhidrinlərin çıxımını 13-16 % artırır. Reaksiyanın istiqaməti və halogenhidrinlərin çıxımı istifadə olunan turşuların (HCl, HBr) qatılığından əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Belə ki, xlorhidrinlərin lazımı qədər yüksək çıxımı (94%-ə kimi) xlorid turşusunun 6-

10%-li sulu məhlulundan istifadə olunduqda əldə olunur. Turşunun qatılığının 15-35% kütlə, intervalına qədər qaldırılması zamanı xlorhidrinlərin çıxımının 38.6% kütlə, çıxıma qədər azaldığı müşahidə olunmuşdur. Oxşar nəticələr hidrogenbromidin sulu məhlulunun istifadəsi zamanı da qeyd alınmışdır. Bromhidrinlərin yüksək çıxımı 6%-li HBr məhlulunu istifadə etdikdə təmin olunur. Qeyd olunan qatılığın 6%-dən yuxarı qaldırılması bromhidrinlərin çıxımının 43.5%-ə qədər azalmasına gətirib çıxarır ki, çox güman bu da molekulyar halogenlərin (Cl və yaxud Br) əmələ gəlməsinin indensifikasiyası ilə əlaqədardır. Sonuncuların vinil- və allilasetilenlərin molekulunda olan ikiqat rabitəyə elektrophil birləşməsi asetilen sıra dixlor- və dibromtörəmələrin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır. Doğrudan da, 36%-li HCl və 43%-li HBr məhlullarını istifadə etdikdə dihalogen törəmələrin (184-191) əmələ gəldiyi müşahidə olunmuşdur.



burada: n = 0, X = Cl, R = H (184), CH₃ (185); X = Br, R = H (186), CH₃ (187);
n = 1, X = Cl, R = H (188), CH₃ (189); X = Br, R = H (190), CH₃ (191)

HOCl və HOBr konyuqə olunmuş və konyuqə olunmamış eninlərə ikiqat rabitədən birləşmə reaksiyasının qabiliyyətini təyin edən elektron faktorları müəyyən etmək məqsədilə reaksiyanın kinetikasi öyrənilmiş və kinetik parametrlər aşkar edilmişdir. Reaksiya sürətinin sabitləri bimolekulyar reaksiyalar üçün olan kinetik tənliklə hesablanmışdır. Bütün eninlər üçün reaksiya sürət sabitlərinin loqarifmi ilə əks temperatur arasındakı asılılıq seriya reaksiyalar üçün Arrenius tənliyi ilə şərh olunmuşdur (cədvəl 4 və 5).

Cədvəl 4

Eninlərin (184a-187a) hipohalogenləşmə reaksiyalarının sürət sabitlərinin qiymətləri

Birləşmənin № -si	K · 10 ³ l · mol ⁻¹ · dəq ⁻¹ , temperatureda, K			
	303	313	318	328
184	1.594	3.513	4.878	9.297
185	1.968	4.527	6.114	12.02
186	1.168	1.967	3.323	6.036
187	1.693	2.91	5.784	8.44

Cədvəl 5

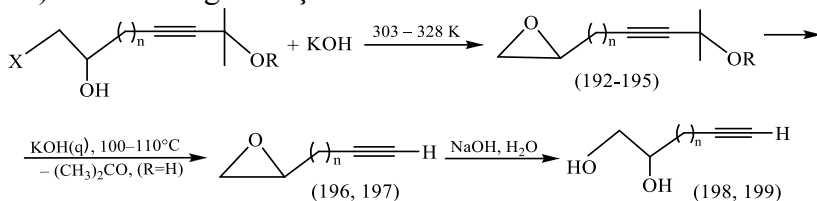
Eninlərin (184a-187a) hipohalogenləşmə reaksiyalarının aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri

Birləşmənin № -si	ΔE_A kC/mol ⁻¹	ΔH^\ddagger kC/mol ⁻¹	$-\Delta S^\ddagger$ C·mol ⁻¹ dər ⁻¹	ΔG^\ddagger kC/mol ⁻¹
184	62.0	185.3	61.4	117.5
185	59.3	188.1	58.6	115.6
186	53.5	183.9	52.8	108.5
187	54.3	182.6	53.7	109

Temperaturun 303-dən 328 K-ə yüksəldilməsi hər bir halda asetilen xlorhidrinlərinin əmələ gəlməsini artırır. Viniletinil- və alliletinil-dimetilkarbinolun aktivləşmə enerjilərinin hesablanmış qiymətləri 62.0 və 59.3 kC·mol⁻¹, onların metil efirlərininki isə müvafiq olaraq 53.5 və 54.3 kC·mol⁻¹ təşkil edir. Aktivləşmə entropiyasının qiymətinə əsasən demək olar ki, OH- (σ 1.39) əvəzedicisinin keçid halı CH₃O- (σ 1.79) əvəzedicisi ilə müqayisədə daha nizamlıdır. CH₃O-əvəzli enin karbohidrogenlərində aktivləşmə enerjisinin qiymətinin azalması aktivləşmə entropiyasının qiymətinin artması ilə kompensasiya olunur. Beləliklə, sürət sabitlərinin və termodinamik parametrlərin hesablanmış qiymətləri göstərir ki, alliletinildimetilkarbinol və onun metil efiri onların vinilasetilen analoqları ilə müqayisədə daha çox reaksiya qabillidirlər.

Məlum olduğu kimi, mono- və diepoksidlərin alınmasında ən geniş yayılmış üsullardan biri substratların peroksitürşularla oksidləşdirilməsidir. Lakin analizlər göstərmişdir ki, asetilen fraqmentli molekula iki və yaxud üç epoksid halqasının daxil edilməsi çox vaxt çətinliklə gedir və əsas məhsul çox aşağı çıxımla alınır. Müəyyən olunmuşdur ki, həm asetilen sıra xlor-(176, 177, 180, 181), həm də bromhidrinlər (178, 179, 182, 183) tozşəkili kalium qələvisinin iştirakında asanlıqla dehidrohalogenləşir və nəticədə müvafiq oksiranlar (192-195) əmələ gəlirlər (85-97%). Epoksietinil karbinolların (192, 194) kalium hidroksid tozunun iştirakı ilə Favorski reaksiyasının əksinə olaraq asanlıqla asetonun ayrılması ilə terminal epoksiasetilenlərə (196, 197) çevrildiyi göstərilmişdir. Terminal asetilen rabitəli oksiranların (196, 197) qələvinin sulu məhlulu ilə

sabunlaşdırılması 85-90% çıxımla sxem üzrə müvafiq diolların (198, 199) alınmasına gətirib çıxarır:



burada: X=Cl, Br; n = 0, R=H (192), CH₃ (193); n = 1, R=H (194), CH₃ (195),
n = 0 (196, 198), 1 (197, 199)

Temperaturun 303-dən 318 K yüksəldilməsi hər bir müəyyən halda oksiranların çıxımının artması ilə nəticələnir ki, bu da müvafiq olaraq 91.3 (192), 95 (193), 96.3 (194) və 97.4 % (195) olur (cədvəl 6). Temperaturun daha sonra 318K-dən yuxarı qaldırılması məqsədəuyğun deyil. Belə ki, xlorhidrinlərinin dehidrohalogenləşməsi epoksid halqasının açılması ilə nəticələnir (məhsulun qətranlaşması) və bu da epoksidienlərin çıxımının aşağı enməsinə səbəb olur.

Alınmış oksiranların (192-195) quruluşu İQ- və NMR ¹H-spektral məlumatlarına görə təsdiq olunmuşdur. Oksiran halqasının varlığı onların İQ-spektrlərində 915, 3060 sm⁻¹-də və 1260-1235 sm⁻¹ sahələrində metin və metilen qruplarındakı C-H rabitəsinə xas olan udulma zolaqlarının varlığı ilə sübut olunmuşdur. Əlavə olaraq kimyəvi yolla məlum üsulla hər bir məhsul üçün epoksid ədədi hesablanmışdır: 192 (12.2), 193 (12.0), 194 (11.0), 195 (10.9).

Cədvəl 6

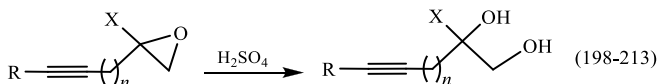
Asetilen sıra epoksidlərin çıxımının temperaturdan asılılığı

Birləşmənin №	Epoksidlərin çıxımı, kütlə, % temperaturda, K			
	303	313	318	328
(192)	70	90.1	91.3	82.2
(193)	68.5	96.7	95.0	84.3
(194)	72.5	85.5	96.3	85.6
(195)	71.8	89.8	97.4	88.5

Birləmələrin NMR ¹H-spektrlərində oksiran halqasının heminal protonlarına (2H, CH₃) xas dublet δ 2.5 m.h. və δ 2.65 m.h. tripletlər qeydə alınmışdır. Bu protonlardan daha güclü sahədə yerləşən protonlardan biri oksiran halqasının metin protonları (1H, OCH, 3.0

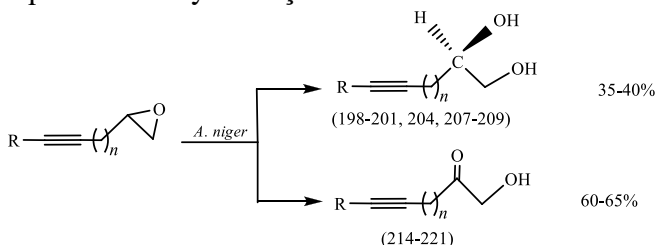
m.h.) ilə 3J 2.5 Hs sabitlə, həmin halqanın ikinci protonu isə 3J 5.0 Hs sabitlə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu zaman heminal spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri ölçülərinə görə daha çox visinal sabitə (J_{hem} 5.0 Hs) uyğun gəlir.

Bizim tərəfimizdən [42, 46, 47, 52, 60, 66, 67, 93] asetilen sıra epoksid birləşmələrinin kimyəvi və mikrobioloji hidrolizi ilə müvafiq asetilen sıra qlikollar sintez olunmuşdur. Tədqiqat sahəsi olaraq monoəvzli epoksidhalqalı asetilen birləşmələri götürülmüşdür. Belə ki, sulfat turşusunun 10%-li sulu məhlulunun və turş katalizatorların iştirakında terminal asetilen rabitəli epoksidlər tsiklik halqadan hidrolizə uğradılır və yüksək çıxımla müvafiq qlikollar (198-213) alınır:



$n=0$, $\text{X}=\text{R}=\text{H}$ (198), C_2H_5 (200), C_6H_5 (201); $\text{R}=\text{H}$, $\text{X}=\text{CH}_3$ (202), Cl (203); $\text{R}=\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$, $\text{X}=\text{H}$ (204), CH_3 (205), Cl (206); $n=1$, $\text{X}=\text{R}=\text{H}$ (199), C_2H_5 (207), C_6H_5 (208); $\text{R}=\text{H}$, $\text{X}=\text{CH}_3$ (209), Cl (210), $\text{R}=\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$, $\text{X}=\text{H}$ (211), CH_3 (212), Cl (213)

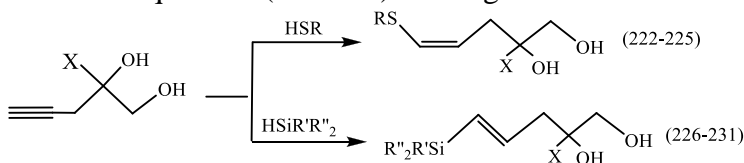
Aparılmış mikrobioloji tədqiqatlar göstərir ki, *Aspergillus*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium* sıra ştammlar epoksid birləşmələrin biohidrolizini həyata keçirir. Ayrılmış ştammların biodeqradasiya etməyə qabil skrinqin nəticəsində göstərilmişdir ki, biohidrolizin ən yüksək dərəcəsi *Aspergillus niger* ştamında müşahidə olunmuşdur. Alınmış nəticələr asetilen sıra epoksidlərin hidrolizinin mikroorqanizmlərdən istifadə etməklə preparativ üsulla alınmasına nümunədir. Epoksidlərin biohidrolizindən alınan məhsulların xromatoqrafik və spektral üsullarla analizi göstərir ki, epoksid birləşmələrinin *Aspergillus niger* iştirakı ilə biohidrolizi iki istiqamətdə, qlikolların (198-201, 204, 207-209) (40%) və ketospirtlərin (214-221) (60%) alınması istiqamətində həyata keçir.



$n=0$, $\text{R}=\text{H}$ (198, 214), C_2H_5 (200, 215), C_6H_5 (201, 216), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ (204, 217); $n=1$, $\text{R}=\text{H}$ (199, 218), C_2H_5 (207, 219), C_6H_5 (208, 220), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ (209, 221)

Mikrobioloji üsulun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, asetilen sıra qlikollarla (198-201, 204, 207-209) yanaşı ketospiirtlər (214-221) də əmələ gəlir ki, bunlar da sinton kimi üzvi sintezdə istifadə oluna bilərlər.

Sintez olunmuş asetilen sıra qlikollar (198, 202, 203) asetilen rabitəsindən tiiləşmə və hidrosililləşmə reaksiyalarına daxil olurlar. Qlikollar (198, 201, 203) etil(butil)merkaptanlarla kalium qələvisinin iştirakında 60°C-də spirt mühitində tiilləşməyə daxil olurlar və reaksiya stereospesifik olaraq “*trans*-birləşmə” qaydasına uyğun gedir və 65-70% çıxımla müvafiq 1,2-diəvəzli *sis*-konfiqurasiyalı etilen (və yaxud butilenlər) (222-225) əmələ gəlirlər. Qlikolların (198, 201, 203) trialkilsilanlarla hidrosililləşmə reaksiyası isə asetilasetonatdikarbonil rodium katalizatorunun (və yaxud platinhidroxlorid turşusunun) iştirakında terminal asetilen rabitəsindən Farmer qaydasına uyğun olaraq gedir və 70-80% çıxımla *trans*-quruluşlu silisiumtərkibli qlikollar (226-231) əmələ gəlir:

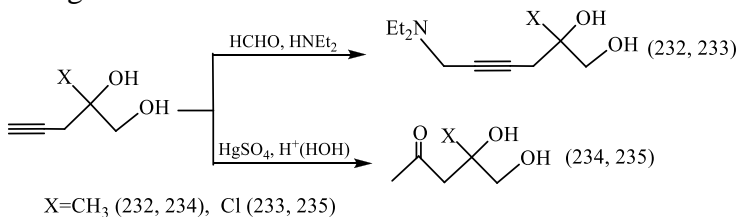


R=Et, X=H(222), CH₃(223); R=Bu, X=CH₃(224), Cl(225); X=H, R'=R''=Et(226), R'=R''=OEt(227); X=CH₃, R'=Me, R''=Et(228), R'=R''=Et(229), R'=R''=OEt(230); X=Cl, R'=Me, R''=Et(231)

Sintez olunmuş birləşmələrin (222-231) quruluşları İQ- və NMR-¹H-spektral məlumatların əsasında sübut olunmuşdur. Reaksiyanın terminal asetilen rabitəsindən getdiyi onların İQ-spektrlərində H-C≡C fraqmentinə səciyyəvi udulma zolaqlarının (2135-3300 sm⁻¹) olmaması ilə sübut olunmuşdur. Bu zaman birləşmələrin (222-231) spektrlərində 626 sm⁻¹-də və 680-720 sm⁻¹ sahələrində orta intensivliyə malik C-S rabitəsi və *sis*-CH=CH qrupunun valent titrəyişlərinə səciyyəvi udulma zolaqları qeydə alınmışdır. Birləşmələrin (222-231) NMR ¹H-spektrlərində *sis*-quruluşlu CH=CH-S qrupunun protonlarına xas kimyəvi sürüşməsi δ 6.46 və δ 5.58 m.h. olan J=9 Hs spin-spin qarşılıqlı təsirli iki dublet şəklində siqnallar identifikasiya edilmişdir. CH₃ və CH₂S qrupunun protonları müvafiq olaraq δ =1.23 sinqlet və δ = 2.85 multiplet şəkillində qeydə alınmışdır. Sintez olunmuş silisiumtərkibli doymamış qlikolların

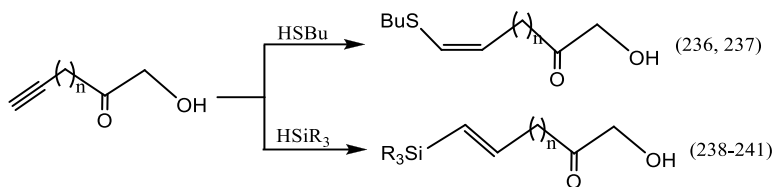
(226-231) İQ-spektrlərində 1600-1650, 1090-1110, 770-790 cm^{-1} sahələrində, müvafiq olaraq $-\text{CH}=\text{CH}-$ və $\text{Si}-\text{C}$ rabitələrinə xas udulma zolaqları qeydə alınmışdır. Onların İQ-spektrlərində 1295-1320 və 960-970 cm^{-1} sahələrində udulma zolaqlarının varlığı *trans*-izomerlərin əmələ gəlməsini göstərir. Birləşmələrin (226-231) NMR ^1H -spektrlərində kimyəvi sürüşməsi δ 4.80-4.95 m.h. δ 5.50-5.65 m.b.h. olan ikiqat rabitənin ($\text{CH}=\text{CH}$) iki protonu identifikasiya edilmişdir. Bu protonların SSQT 13.5-14 Hs bərabərdir ki, bu da onların *trans*-oriyentasiyası ilə əlaqədardır.

Monoəvəzli asetilen qlikolları (209, 210) Mannix reaksiyası şəraitində formaldehid və dietilaminlə reaksiyaya daxil olaraq müvafiq əvəz olunmuş asetilen və spirt qruplu aminlər (232, 233) əmələ gətirirlər. Monoəvəzli asetilen qlikollarının (209, 210) Kuçerov üsulu ilə su-turşu mühitində HgSO_4 -ün iştirakında qızdırılması zamanı üçqat rabitədən hidratasiyaya uğrayır və ketoqlikollar (234, 235) əmələ gəlir:



Aminometilləşmə reaksiyasının sürətlənməsi və asanlaşması üçün birvalentli mis duzunun katalitik miqdarı götürülmüşdür.

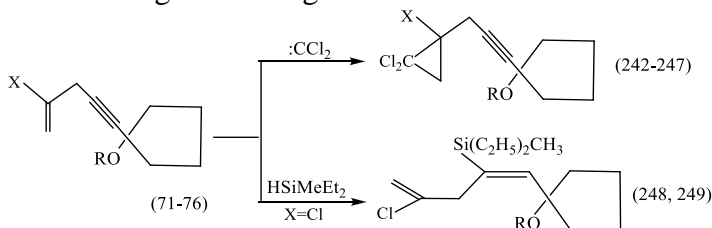
Ketospirtlərin (214, 218) butilmerkaptanla reaksiyası kalium hidroksidin katalitik miqdarının iştirakında 60°C -də spirt mühitində stereospesifik olaraq *sis*-konfigurasiyalı tiobutiləvəzli doymamış ketospirtlərin (236, 237) alınması ilə gedir. Asetilasetonatdikarbonilrodiumun iştirakında asetilen sıra ketospirtlər (214, 218) üçalkilsilanlarla (üçetil- və üçetoksisilanlarla) hidrosililləşmə reaksiyalarına terminal asetilen rabitəsi hesabına Farmer qaydasına uyğun olaraq daxil olurlar və doymamış silisiumtərkibli *trans*-quruluşlu ketospirtlər (238-241) əmələ gətirirlər.



$n=0$ (236), $R=Et$ (238), OEt (239); $n=1$ (237), $R=Et$ (240), OEt (241)

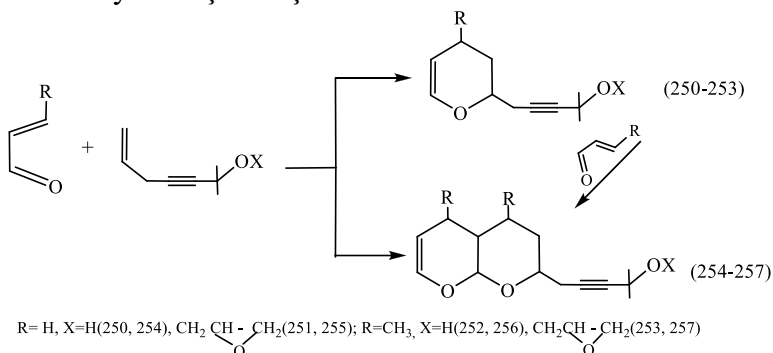
Birləşmələrin (236, 237) İQ-spektrlərində 626 sm^{-1} -də və $685\text{-}720\text{ sm}^{-1}$ sahələrində orta intensivliyə malik C-S rabitəsi və *sis*-CH=CH qrupunun valent tezliklərinə səciyyəvi udulma zolaqları qeydə alınmışdır. Birləşmələrin (238-241) İQ-spektrlərində 1625 sm^{-1} -də və 986 sm^{-1} deformasiyalı tezlikdə CH=CH qrupunun valent tezlikləri identifikasiya edilmişdir ki, bu da birləşmənin *trans*-quruluşa malik olduğunu sübut edir. Birləşmələrin (236, 237) NMR ^1H -spektrlərində *sis*-quruluşlu CH=CH-S qrupunun protonlarına səciyyəvi spin-spin qarşılıqlı təsiri (SSQT) $J=9\text{ Hz}$ olan kimyəvi sürüşməsi $\delta\ 6.46$ və $\delta\ 5.58\text{ m.h.}$ olan iki dublet şəkilli siqnallar identifikasiya edilmişdir. CH_3 və CH_2S qrupunun protonları müvafiq olaraq $\delta = 1.23$ sinqlet və $\delta = 2.85$ multiqlet şəkillində qeydə alınmışdır.

Göstərilmişdir [78, 86] ki, tsiklopentan sıra allilasetilen birləşmələri (71-76) fazalararası kataliz şəraitində (üçetilbenzilammoniumxlorid, 50%-li NaOH, xloroform, $20\text{-}25^\circ\text{C}$) dixlorkarbenlə [2+1]-tsiklobirləşmə reaksiyasına daxil olurlar və müvafiq tsiklopropanlar (242-247) əmələ gətirirlər. Allilasetilen sıra tsiklopentan birləşmələrinin (73, 76) benzol mühitində $75\text{-}80^\circ\text{S}$ -də platin-hidroxlid turşusu iştirakında metilketilsilanla hidrosililləşmə reaksiyası aparılmış və müəyyən olunmuşdur ki, reaksiya üçqat CC rabitəsindən silisiumtərkibli tsiklik dien birləşmələrinin (248, 249) sxem üzrə əmələ gəlməsi ilə gedir:



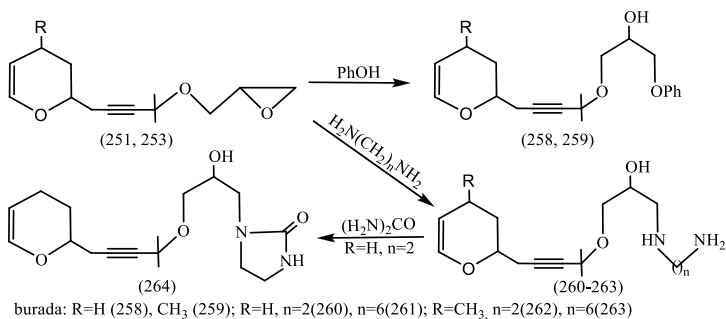
$R=H$, $X=H$ (242), CH_3 (243), Cl (244); $R=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $X=H$ (245), CH_3 (246), Cl (247); $R=H$ (248), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (249)

Bizim tərəfimizdən [68, 71], α,β -doymamış aldehydlərin (akrolein və kroton aldehydləri) alliletinildimetilkarbinol və onun qlisid efiri ilə heterodien kondensasiyası əsasında asetilen sıra dihidropiranların (250-257) sintezi həyata keçirilmişdir:



Müəyyən olunmuşdur ki, reaksiyası zamanı *mono*-adduktlarla (250-253) yanaşı, onların *bis*-adduktları (254-257) da əmələ gəlir ki, onların da çıxımı reaksiya şəraitindən (reaksiyaya girən komponentlərin nisbətindən, reaksiya müddətindən və temperaturdan) asılıdır. Optimal şəraitdə (dienin dienofillə 1:1 mol nisbətində) *mono*-və *bis*-adduktlar müvafiq olaraq 20-25% və 7-10% çıxımla alınır. 2:1 mol nisbətində və 10 saat müddətində isə çıxımlar müvafiq olaraq 5-10% və 30-35% təşkil edir.

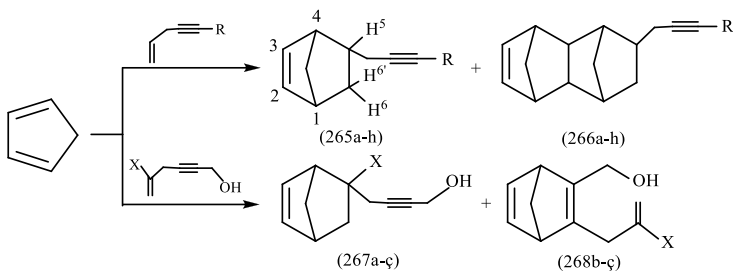
Yan zəncirində asetilen rabitəsi və qlisidil qrupu saxlayan dihidropiranlar (251, 253) fenol və diaminlərlə reaksiyaya daxil olaraq yeni törəmələr əmələ gətirirlər. Fenolla reaksiya otaq temperaturunda gedir və yaxşı çıxımla müvafiq efirospirlər (258, 259) əmələ gəlirlər. Qlisidil efirləri (251, 253) 50°S-də etilen- və heksilendiaminlərlə sonuncuların dörd dəfə artıq mol nisbətində Krasusko qaydasına uyğun olaraq reaksiyaya daxil olaraq diamino-spirlər (260-263) əmələ gətirirlər. Diamin (260) karbamidlə 175-180°C-də kondensasiya reaksiyasına daxil olur və 90.6% çıxımla 1,3-imidazolidin-2-on (264) əmələ gəlir:



Bunula qeyd etmək olar ki, reaksiyanın gedişi zamanı epoksid halqasının qırılması Krasusko qaydasına uyğun olaraq gedir.

Birləşmənin (264) NMR ¹H-spektrində multiplet şəklində 3.27 m.h. (2H, CHCH₂N), 3.35-3.50 m.h. (5H, NCH₂CH₂N, OH) və sinqlet şəkilli 5.60 m.h. (1H, NH) siqnallar identifikasiya edilmişdir.

Addendlər arasında donor-akseptor xassələrinin qarşılıqlı əlaqəsini və onların aktivliyini təyin edən faktorların aşkar edilməsi məqsədi ilə, bizim tərəfimizdən [11, 12, 31] tsiklopentadienin (TPD) allilasetilen və 2-əvəzli allilasetilen dienofillərlə dien kondensasiyası reaksiyası öyrənilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, nisətən aktiv olan dien (TPD) 1,3-tsikloheksadiendən fərqli olaraq tək dien kondensasiyasının normal adduktlarını (265a-g) deyil, həm də dienin (TPD) ikinci molekulunun birləşmə məhsulunu (266a-g) əmələ gətirir. İkiqat rabitənin əvəzolunma dərəcəsinin artması (alliləvəzlidən 2-əvəzli məhsula keçmək) eninlərin reaksiyagirmə qabiliyyətini dəyişir və ikiqat rabitədən əmələ gələn adduktlar üçün daha yüksək temperatur tələb edir. Bu isə ona gətirib çıxarır ki, ikiqat rabitədən reaksiyanın getmə selektivliyi pozulur, iki-(267a-g) və üçqat (268a-g) rabitələrin adduktlarının qarışığı alınır. İki- (267a-g) və üçqat (268b-ç) rabitələrin reaksiya məhsullarının nisbəti NTX və QMX-analizləri əsasında təyin olunmuşdur. (268b-ç) adduktlarının miqdarı 20-25% təşkil edir ki, selektivliyin bu şəkildə pozulması reaksiya kompleksinin əmələ gəlməsi zamanı fəza çətinliklərinin olması ilə izah olunur.



(265, 266), harada: R = H(a), C(CH₃)₂OH(b), C(CH₃)₂OCH₃ (c), C(CH₃)₂OCOCH₃ (ç), C(CH₃)₂OCH₂CH₂CN(d), C(CH₃)₂OCH₂CH₂OH(e), C(CH₃)₂OCH₂CH₂CH₂OH(f), C(CH₃)₂Cl(g), C(CH₃)₂Br(h); (267, 268), X=H(a), CH₃(b), Cl(c), Br(ç)

Tədqiqatlar göstərmişdir ki, tsiklopentadien dienofillərlə 165-170°C-də qızdırılaraq dien kondensasiyasına regiosektiv olaraq ikiqat rabitədən girir və *mono*-adduktlarla (265a-h) yanaşı *bis*-adduktlar (266a-h) da əmələ gəlirlər. *Mono*- və *bis*-adduktların çıxımı reaksiya üçün seçilmiş şəraitdən asılıdır. Müəyyən olunmuşdur ki, 160-165°C-də 8 saat ərzində addendlərin ekvimol nisbətlərində 75-80% bi-(265a-h) və 8-10% tetratsiklik (266a-h) adduktlar əmələ gəlirlər. Dienlərin (TPD) ikiqat artıq miqdarında 20 saat müddətində (170-175°S) isə 15-20% bi-(265a-h) və 65-69.5% tetratsiklik (266a-h) adduktlar əmələ gəlirlər. 2-Əvəzli allilasetilenlərin tsiklopenta-dienlə dien kondensasiyasının öyrənilməsi göstərmişdir ki, ikiqat rabitənin aktivliyi funksional qrupların təbiəti ilə yanaşı, həm də ikiqat rabitədəki əvəzedicilərin tipindən də asılı olaraq aşağıdakı kimi dəyişir: H>Br>Cl>CH₃. Allilasetilen dienofillərinin tsiklopenta-dienlə tsiklobirləşmə reaksiyalarında reaksiya qabiliyyətini təyin edən elektron faktorları aşkar etmək məqsədi ilə reaksiyanın kinetikasi öyrənilmiş və kinetik parametrləri təyin olunmuşdur (cədvəl 7).

Cədvəl 7

Tsiklopentadienlə allilasetilen dienofillərinin CH₂=CHCH₂C≡CR dien kondensasiyası reaksiyasının xüsusiyyətləri

R	E _A , κC/mol ⁻¹	ΔH [‡] , κC/ mol ⁻¹	-ΔS [‡] , C·mol ⁻¹ · dər ⁻¹	ΔG [‡] , κC/mol ⁻¹
H	20.5	13.8	278.1	109.3
C(CH ₃) ₂ OH	19.3	16.0	266.2	106.4
C(CH ₃) ₂ OCH ₃	17.4	17.8	243.5	103.1
C(CH ₃) ₂ OCOCH ₃	21.2	14.5	255.0	105.0
C(CH ₃) ₂ OCH ₂ CH ₂ CN	25.6	16.9	230.3	101.1

Alınan məlumatlardan (cədvəl 7) görünür ki, bütün reaksiyalar böyük mənfi ölçüyə malik aktivləşmə entropiya və böyük olmayan ölçüyə malik aktivləşmə enerji ilə xarakterizə olunur ki, bu da Dils-Alder reaksiyasına səciyyəvidir. Bu zaman müəyyən olunmuşdur ki, baxmayaraq ki, tsiklopentadien tsikloheksadienlə müqayisədə daha aktivdir, funksional qrupların təsiri qanunauyğun olaraq eynən qalır. Molekulun reaksiya qabiliyyətinin keyfiyyət analizi zamanı çox vaxt aşağı boş MO (ABMO) digər reaksiyaya girən molekulun yuxarı dolu MO (YDMO) ilə qarşılıqlı təsirinə baxmaqla kifayətlənmək olur. ABMO ilə YDMO qarşılıqlı təsirinə güclənməsi keçid vəziyyətində enerji stabilliyini təbliğ edir, o isə reaksiya sürətini artırır. Öz növbəsində bu qarşılıqlı təsir ABMO (E^{ABMO}) və YDMO (E^{YDMO}) arasındakı enerji fərqi ilə tərs proporsionaldır və MO-ın müvafiq simmetrik formasından asılıdır. Bu səbəbdən çox şübhəsiz ki, bir sıra dienofillərin (vinilasetilen, allilasetilen, 1,3-butadien, 1,4-pentadien, alliletinilkarbinol, metalliletinilkarbinol) tsiklopentadien və tsikloheksadienlə reaksiyasında HMO nəzəriyyəsi baxımından analizin aparılması maraqlıdır. Bu məqsədlə MINDO-3 üsulu ilə bu molekullar üçün kvant-kimyəvi hesablamalar aparılmış və dien və dienofillərin YDMO və ABMO enerji səviyyələri təyin olunmuşdur (cədvəl 8).

Cədvəl 8

Bəzi dien və dienofillərin YDMO və ABMO enerji səviyyələrinin xüsusiyyətləri

Birləşmə	YDMO, eV	ABMO, eV
Tsiklopentadien	- 8.62	0.98
Tsikloheksadien	- 8.566	0.814
$CH_2 = CHC \equiv CH$	- 9.261	1.466
$CH_2 = CHCH_2C \equiv CH$	- 9.758	1.737
$CH_2 = CHCH = CH_2$	- 8.853	1.125
$CH_2 = CHCH_2CH = CH_2$	- 9.526	1.695
$CH_2 = CHCH_2C \equiv CCH_2OH$	- 9.420	0.811
$CH_2 = C(CH_3)CH_2C \equiv CCH_2OH$	- 9.656	1.286

Cədvəl 8-də verilmiş məlumatların təhlili aşağıdakı nəticələrə gəlməyimizə imkan verir: allilasetilen molekullarındakı etilen fraqmenti YDMO böyük töhfə verir və reaksiya məhz bu fraqment

boyunca davam etməlidir. Metil qrupu etilen parçasına birləşdirildikdə, bu töhvə azalır, asetilen parçasının töhvəsi artır, lakin yenə də daha az qalır. Bunu, əvəz olunmamış allilasetilenlərin dienofillər kimi tsiklik dienlərlə ikiqat rəbitə hesabına reaksiyaya daxil olduğu halda əvəz olunmuş 2-allilasetilenlərlə reaksiya zamanı reaksiya məhsulunun ikiqat və üçqat rəbitədən alınan qarışıqdan ibarət olduğu və bu zaman üstünlüyün ikiqat rəbitə məhsulunun alınması ilə getməsinə təsdiqləyir. Cədvəl 9-da yuxarıda göstərilmiş molekulların YDMO və ABMO arasında ΔE fərqi və dien və dienofillərin ABMO arasındakı ΔE fərqi təqdim edilmişdir. Əldə olunmuş məlumatlar əsasında belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, yuxarıda sadalanmış dienofillərlə tsiklopentadien arasındakı dien sintezi (dien və dienofil YDMO və ABMO komponentləri kimi çıxış edir) “neytral” tip dien sintezi ilə gedir.

Cədvəl 9

Dienofillər (A) və bəzi dienlərin (B) ABMO və YDMO enerji səviyyələrinin fərqi

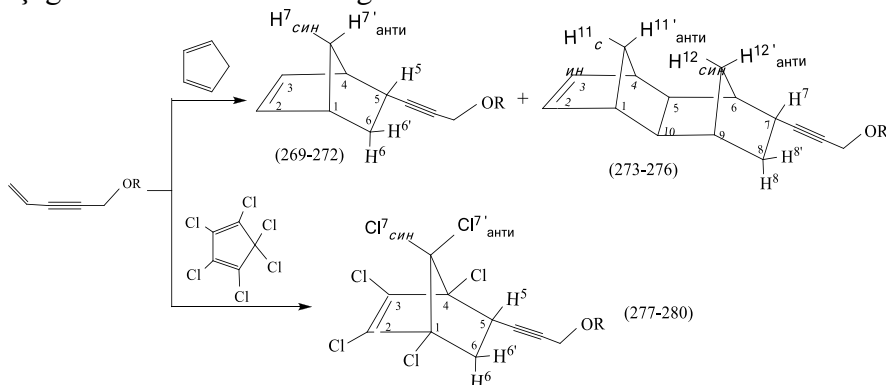
Dienofillər (A)	Dienlər (B)	$E_1 = E_A^{ABMO} - E_B^{YDMO}$, eV	$E_2 = E_B^{ABMO} - E_A^{YDMO}$, eV	$E_3 = E_A^{ABMO} - E_A^{YDMO}$, eV	$E_4 = E_B^{ABMO} - E_B^{YDMO}$, eV
CH ₂ =CHC≡CH	C ₅ H ₆ ^a	10.08	10.24	10.73	9.59
	C ₆ H ₈ ^b	10.03	10.07	10.73	9.38
CH ₂ =CHCH ₂ C≡CH	C ₅ H ₆	10.35	10.73	11.50	9.59
	C ₆ H ₈	10.30	10.57	11.50	9.38
CH ₂ =CHCH=CH ₂	C ₅ H ₆	9.74	9.83	9.98	9.59
	C ₆ H ₈	9.69	9.67	9.98	9.38
CH ₂ =CHCH ₂ CH=C H ₂	C ₅ H ₆	10.31	10.50	11.22	9.59
	C ₆ H ₈	10.26	10.34	11.22	9.38
CH ₂ =CHCH ₂ C≡C CH ₂ OH	C ₅ H ₆	9.43	10.40	10.23	9.59
	C ₆ H ₈	9.38	10.23	10.23	9.38
CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ C≡ CCH ₂ OH	C ₅ H ₆	9.90	10.63	10.94	9.59
	C ₆ H ₈	9.85	10.47	10.94	9.38

* Qeyd: ^a C₅H₆ – tsiklopentadien, ^b C₆H₈ – tsikloheksadien

Qeyd etmək lazımdır ki, tsiklopentadiendə 1,4-reaksiya mərkəzləri arasındakı məsafə tsikloheksadienlə müqayisədə daha azdır ki, bu da axırıncıların iştirakı ilə reaksiya zamanı atom orbitalının örtülmə dərəcəsini azaldır ki, buna müvafiq olaraq da bu reaksiyalarda donor-akseptor qarılıqlı təsirinə reaksiyanın enerji

baryerinə töhvəsi aşağı düşmüş olur. Göstərilən mülahizələr tsikloheksadien tsiklopentadienlə müqayisədə az aktivliyi ilə uzlaşır. Beləliklə, dienlərlə (TPD və THD) allilasetilen sıra dienofil-lərin Dils-Alder reaksiyasının öyrənilməsi zamanı reaksiyanın son məhsulların çıxımı ilə MO sərhədlərin enerji şkalasındakı vəziyyəti arasında korrelyasiya qeydə alınmışdır. Bu nəticə sübut edir ki, verilmiş reaksiya üçün orbital qarışıqlı təsir təyinedici rol oynayır.

Aparılmış tədqiqatlar [4, 12, 53] göstərir ki, TPD qızdırılmaqla (165-170°C) və asetilen sıra dienofillərlə 1:1 mol nisbətində dien kondensasiyasına reqliosektiv olaraq vinil qrupunun ikiqat rabitəsindən daxil olaraq *mono*-adduktla (269-272) bərabər *bis*-adduktlar (273-276) da əmələ gətirir. HXTPD isə vinilasetilen sıra dienofillərlə 95-100°C-də dien kondensasiyası reaksiyasına daxil olaraq asetilen sıra xlorlaşmış bitsiklo[2.2.1]hept-2-enləri (277-280) 65-80% çıxımla aşağıdakı sxem üzrə əmələ gətirirlər:

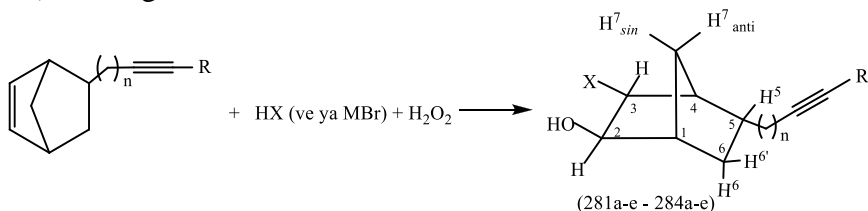


R = H (269, 273, 274), COCH₃ (270, 274, 278), CH₂CH₂CN (271, 275, 279), CH₂CH₂OH (272, 276, 280)

Müəyyən olunmuşdur ki, *mono*- (269-272) və *bis*- (273-276) adduktların nisbəti seçilmiş reaksiya şəraitində: TPD:vinilasetilen spirti və onun efiri 6 saat müddətində 165-170°C 75-81% çıxımla *mono*- (266-269) və 6-9% *bis*- (273-276) adduktları, TPD:vinilasetilen və onun efinin 2:1 nisbətində 12 saat müddətində 165-170°C-də 15-17 % çıxımla *mono*- (269-272) və 64-67% *bis*- (273-276) adduktları əmələ gətirirlər. Adduktların (277-280) quruluşları eyni tipli bitsiklik birləşmələrin spin-spin qarşılıqlı təsir qiymətlərinə əsasən NMR ¹H-spektral məlumatlarla təsdiq olunmuşdur. (277-280) adduktlarının üç qarşılıqlı təsirdə olan C ⁶H_{endo}, C ⁶H_{ekzo} və C ⁵H protonlarının tapılmış

SSQT əvəzedicilər üçün birmənalı olaraq *endo*-konfigürasiyanı (heminal $J_{6,6}=12.5-12.7$ Hs, visinal $J_{5,6}=3.9-4.0$ Hs) qeyd etməyə imkan verir. Spektral məlumatların yekunu təsdiq edir ki, vinilasetilen spirtləri və onların efirlərinin TPD və HXTPD-lə dien kondensasiyası yalnız vinil qrupunun ikiqat rabitəsindən regiose-lektiv olaraq gədir, həmçinin Alder qaydasına uyğun olaraq stereokimyəvi seçimlə *endo*-konfigürasiyalı adduktların (270-280) alınması istiqamətində gədir.

Yan zəncirdə asetilen fraqmenti saxlayan bitsikloheptenlərin induksiya olunmuş HOCl və HOBr istifadə olunmaqla hipohalogenləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları və alınmış halogenhidrinlərin çevrilmələri tədqiq edilmişdir [36]. Yuxarıda göstərilmiş birləşmələr HOCl və HOBr 283-313 K onların HCl (və yaxud HBr)-H₂O₂ və yaxud MBr- H₂O₂ -H⁺ sistemində əmələ gəlməsi zamanı reaksiyaya daxil olurlar və müvafiq xlor- və bromhidrinlər (281a-e-284a-e) əmələ gəlirlər.



X = Cl (281, 283), Br (282, 284); R = H (a), C(CH₃)₂OH (b), C(CH₃)₂OCH₃ (c),
C(CH₃)₂OCH₂CH₂CN (ç), C(CH₃)₂OCH₂CH₂OH (d), C(CH₃)₂OCOCH₃ (e);
n = 0 (281a-e, 282a-e); 1 (283a-e, 284a-e). M = Na, K .

Yan zəncirində asetilen rabitəsi olan tsikloheptan sıra xlor-, bromhidrinlərin sintezi üçün optimal şəraitin tapılması prosesinin gedişatına müxtəlif parametrlərin təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, xlor-, bromhidrinlərin çıxımı temperaturdan, hidrogenhalogenidlərin qatılığından və reaksiya kütləsinin qarışma intensivliyindən asılıdır. Nəzərə alsaq ki, bitsiklohepten sıra asetilen törəmələri demək olar ki, suda həll olmur, reaksiya heterofazalar sistemində gədir, HOCl və HOBr əmələ gəlməsi sulu fazada, ancaq hipohalogenləşmə üzvi fazada və yaxud fazalar arası sərhəddə gədir, bu səbəbdən bütün təcrübələr reaksiya kütləsinin qarışdırıcının 600-700 dövr/dəq sürətlə intensiv qarışdırılması ilə aparılmışdır. Temperaturun 10-da 40°S-yə qədər qaldırılması xlorhidrinlərin çıxımının 70.5-də 91.7% qədər yüksəlməsinə gətirib çıxarmışdır.

Oxşar şəraitdə bromhidrinlərin (282a-e, 284a-e) çıxımı 72.3-96% arasında dəyişir.

Xlor-, bromhidrinlərin (281a-e-284a-e) çıxımı $n=0$ halında (281a-e, 282a-e) $n=1$ halındakı (283a-e, 284a-e) birləşmələri ilə müqayisədə 2-4% aşağı olmuşdur. Hipohalogenləşmə reaksiyasının istiqaməti və xlor-, bromhidrinlərin (281a-e-284a-e) çıxımı əhəmiyyətli dərəcədə hidrogenhalogenid turşularının qatılığından asılıdır. HCl (10-dan 15 %-ə kimi) və HBr (6-dan 10%-dək) aşağı qatılıqlı məhlullarından istifadə olunarkən müvafiq xlor-, bromhidrinlər (281a-e-284a-e) demək olar ki, yüksək çıxımla əmələ gəlmişdir. Turşuların qatılıqlarının artırılması müvafiq olaraq yan məhsullar olan dixlorid və dibromidlərin çıxımının artmasına gətirib çıxarmışdır. Ehtimal ki, reaksiya mühitində duz və hidrogenbromid turşularının qatılıqlarının artırılması zamanı onların oksidləşməsi intensivləşir və əmələ gəlmiş molekulyar halogenlər bitsiklohepten fraqmentinin ikiqat rəbitəsinə birləşərək dihalogen törəmələr əmələ gətirirlər.

Bitsiklohepten fraqmentinin HOCl və HOBr birləşmə reaksiyasının reaksiya qabiliyyətinin yan zəncirdə yerləşən asetilen fraqmentinin quruluşundan və vəziyyətindən asılılığının təyini üçün bu birləşmələrin bromhidrinləşməsi prosesinin kinetik parametrləri hesablanmışdır. Bromhidrinlər üçün toplanmış müvafiq QMX məlumatlar əsasında HOBr ikiqat rəbitəyə birləşməsinin ilkin sürəti hesablanmışdır.

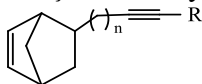
Bitsikloheptenlərin HOBr ilə öyrənilən seriya reaksiyaları üçün reaksiyanın ilkin sürətinin loqarifması ilə əks temperatur arasındakı asılılıq Arrhenius tənliyinə əsasən şərh olunmuşdur (cədvəl 10). Tsiklin β -vəziyyətində asetilen rəbitəsi saxlayan norbornen bromhidrinlərinin əmələ gəlməsi üçün ilkin sürət və aktivləşmə enerjisinin qiyməti onların α -analoqları ilə müqayisədə yüksəkdir. β -analoqlarının reaksiyasının keçid halı α -analoqlarla müqayisədə daha nizamlıdır ki, bu da entropiya faktorunun qiymətindən asılılığı göstərir. İlkin sürətin və aktivləşmə parametrlərinin qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, α -asetilennorbornenlər onların β -analoqları ilə müqayisədə daha az reaksiya qabillidirlər.

Müəyyən olunmuşdur ki, yan zəncirdə asetilen rəbitəsi və müxtəlif funksional qruplar saxlayan norbornan sıra həm xlor-, həm

də bromhidrinlər (281a-d-284a-d) tozşəkilli kalium qələvisinin iştirakında asanlıqla dehidrohalogenləşərək 85-90% çıxımla müvafiq epoksidlər (285a-d-286a-d) əmələ gətirirlər.

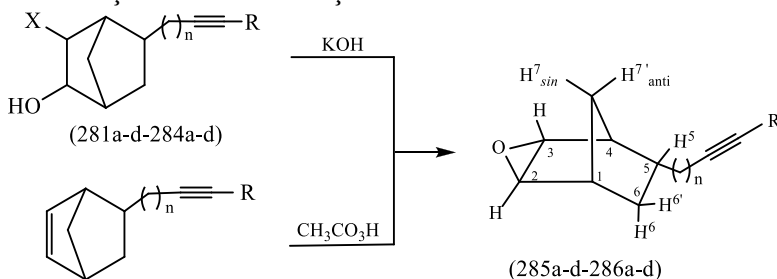
Cədvəl 10

Birləşmələrin hipobromlaşma reaksiyalarının kinetik parametrləri



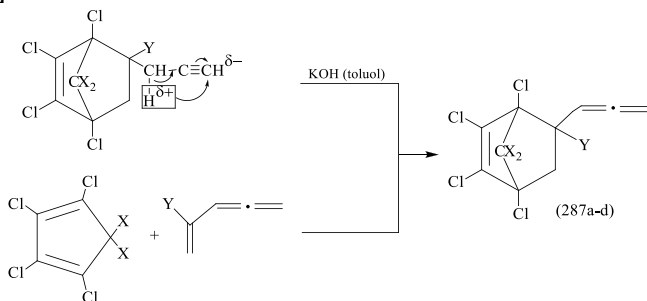
n	R	Aktivləşmə parametrləri			
		E , κC/mol	ΔH^\ddagger , κC/mol	$-\Delta S^\ddagger$, C/mol· dər	ΔG^\ddagger , κC/mol
0	H	28.6	28.0	65.3	47.8
1	H	33.9	33.2	75.5	56.1
0	C(CH ₃) ₂ OH	23.1	23.0	68.5	43.8
1	C(CH ₃) ₂ OH	30.0	29.4	72.0	51.2
0	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	30.3	29.6	72.0	51.4
1	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	24.6	24.0	66.4	44.1
0	C(CH ₃) ₂ OCOCH ₃	25.2	24.6	66.9	44.9
1	C(CH ₃) ₂ OCOCH ₃	34.7	34.1	76.3	57.2
0	C(CH ₃) ₂ OCH ₂ CH ₂ CN	23.3	22.6	69.4	43.6
1	C(CH ₃) ₂ OCH ₂ CH ₂ CN	30.3	29.4	71.9	51.2
0	C(CH ₃) ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	21.5	20.6	61.5	39.2
1	C(CH ₃) ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	34.3	33.4	77.8	57.0

Alınmış epoksidlərin (285a-d-286a-d) quruluşları, həmçinin qarşılıqlı sintezlə də sübüt olunmuşdur: müvafiq norbornenlərin peroksisirkə turşusunun köməyi ilə epoksidləşməsi ilə. Bu zaman əsas məhsulların çıxımı 78-80% təşkil edir.



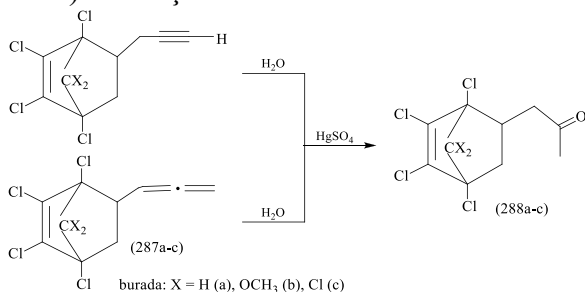
burada: n = 0 (285a-d), 1 (286a-d)

Yan zəncirində asetilen rabitəsi olan polixlorbitsiklik adduktların sintetik imkanlarını öyrənmək məqsədi ilə izomerləşmə və hidrotasiya reaksiyaları aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş terminal asetilen rabitəli (yan zəncirdə β -vəziyyətində) polixlorbitsiklik adduktlar toluolda tozşəkilli KOH iştirakında qızdırıldıqda (100°C -yə qədər) 75-95% çıxıma qədər müvafiq allen birləşmələrinə (287a-d) çevrilirlər. Bitsikloheptan radikalında elektronomənfı xlor atomunun olması asetilen-allen izomerləşməsini asanlaşdırır. Bu, həmcinin, polixlorbitsiklik dienlərin vinilallenlə dien kondensasiyası zamanı (reaksiya vinil qrupunun hesabına 80 - 100°C -də gedir) alınan polixlorbitsiklik allenlərin (287a-d) çıxımını ilə də sübut olunur [6].



287: burada: Y=H, Cl; X=H(a), OCH_3 (b), Cl(c); Y=Cl, X= OCH_3 (e), Cl(d)

Monoəvəzli polixlorbitsiklik asetilenlərin və allenlərin (287a-c) Kuçerov reaksiyası şəraitində (80 - 85°C -də 10 saat müddətində) hidrotasiyası yolu ilə 75-85% çıxımla müvafiq polixlorbitsiklik ketonlar (288a-c) alınmışdır.



burada: X = H (a), OCH_3 (b), Cl (c)

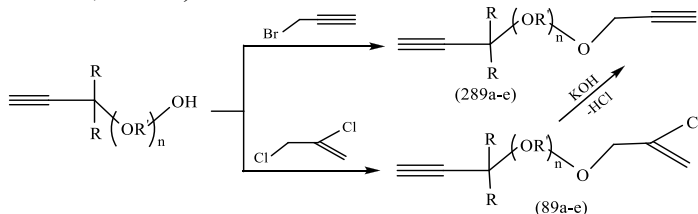
Birləşmələrin (288a-c) NMR ^1H -spektrlərində sonuncu asetilen və allen qruplarının protonlarına xas olan siqnallar qeydə alınmamışdır, lakin bu zaman kimyəvi sürüşməsi $\delta=1.98$ m.h. olan asetilen qrupunun metilen protonuna xas nazik sinqlet şəkilli siqnal identifikasiya

edilmişdir. Tsiklin α -vəziyyətində yerləşən metilen protonları isə $\delta=2.0-2.3$ m.h. multiplet verir.

Beləliklə, aparılmış kimyəvi çevrilmələr polixlorbitsiklik sıra çətin əldə edilən allenlərin və ketonların alınmasına imkan verir ki, bu da onlardan üzvi sintezdə yeni sinif birləşmələrin alınmasında müvəffəqiyyətlə istifadə olunmasına imkan verir.

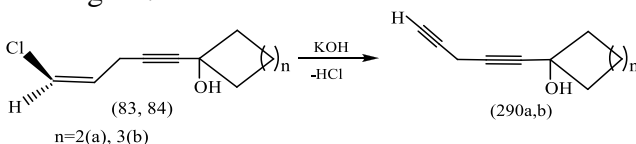
4. İzolə olunmuş funksional diinlərin sintezi

Monoəvəzli asetilen spirtlərinin propargilbromid və 2,3-dixlorpropenlə $50-60^{\circ}\text{C}$ -də TEBAX və natrium qələvisinin sulu məhlulunun iştirakında reaksiyası öyrənilmişdir. Propargilbromidlə reaksiya iki terminal asetilen rabitəli efirlərin (289a-e), 2,3-dixlorpropenlə isə xlortərkibli izolə olunmuş allilasetilen efirlərinin (89a-e) əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır. Onların etil spirtində kalium qələvisinin iştirakında ($75-80^{\circ}\text{C}$ -də) dehidrohalogenləşməsi, həmçinin diasetilen efirlərinin (289a-e) alınması ilə nəticələnir [24, 49].



$n=0$, $R=H$ (89a, 289a); $n=1$, $R=H$, $R'=OCH_2CH_2$ (89b, 290b); $R'=OCH_2CH_2CH_2CH_2$ (89c, 291c);
 $n=0$, $R=CH_3$ (89ç, 292ç); $n=1$, $R=CH_3$, $R'=OCH_2CH_2$ (89d, 293d); $R'=OCH_2CH_2CH_2CH_2$ (89e, 294e)

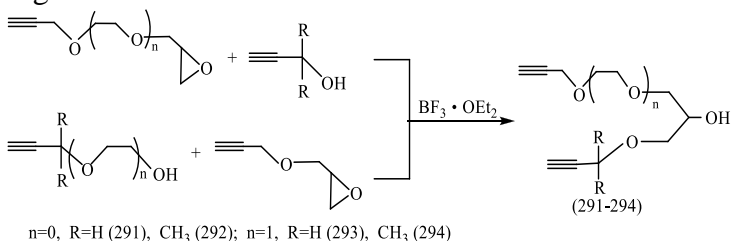
Göstərilmişdir [78, 86] ki, sintez olunmuş tsiklik sıra xlorəvəzli allilasetilen spirtləri (83, 84) izoamil spirtində qələvi artıqlığının iştirakında dehidroxlorlaşır və 80-85% çıxımla diasetilen spirtləri (290a,b) əmələ gəlir.



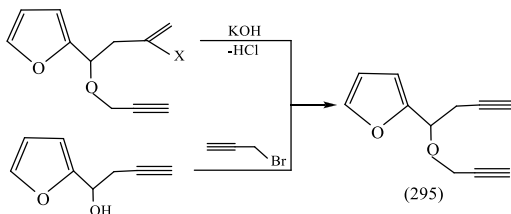
$n=2(a), 3(b)$

Bizim tərəfimizdən izolə olunmuş diin spirtlərinin və qlisid efirlərinin sintezi, həmçinin onların bəzi kimyəvi çevrilmələri aparılmışdır [27]. Müəyyən olunmuşdur ki, propargilqlisid efirlərinin 50°C -də $BF_3 \cdot OEt_2$ iştirakında asetilen sıra spirtlərlə (dimetiletinilkarbinol və propargil spirti ilə) qarşılıqlı təsiri zamanı 70-80% çıxımla diin spirtlərinin (291-294) əmələ gəlir. Müəyyən olunmuşdur ki, iki

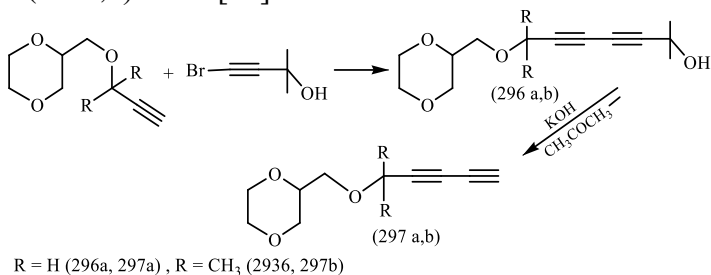
terminal asetilen rabitəli izolə olunmuş müvafiq efirospirtlər (291-294), həmçinin monoəvəzli asetilen spirtlərinin propargilqlisid efirləri ilə 50°C-də üçfəzli bor efirının iştirakında qarşılıqlı təsiri zamanı da əmələ gəlir.



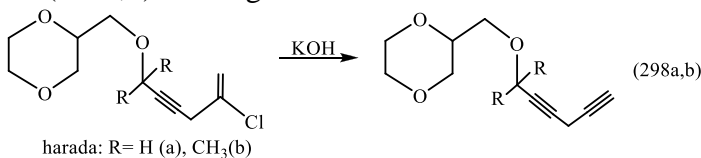
Sintez olunmuş allil və propargil fraqmentli furanların etil spirti mühitində (70-80°C-də) kalium hidroksidin iştirakında dehidroxləşdirilməsində diterminal asetilen fraqmentli furanın (295) əmələ gəldiyi aşkar edilmişdir [72]. (295) Birləşməsi, həmçinin terminal asetilen rabitəli furanın propargilbromidlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində də alınmışdır:



1,4-Dioksanların asetilen törəmələri Xodkeviç-Kadio reaksiyası şəraitində (birləşli mis, butilamin, hidroksilamin iştirakında) 1-brom-3-metilbut-1-in-3-olla reaksiyaya daxil olur və müvafiq üçlü diasetilen spirtləri (296a,b) əmələ gəlir ki, onlar sonradan tozşəkilli kalium qələvisinin təsirindən Favorski reaksiyasının əksi olan reaksiyaya məruz qalır və 1,4-dioksanın izolə olunmuş diasetilen törəmələri (297a,b) alınır [41]:

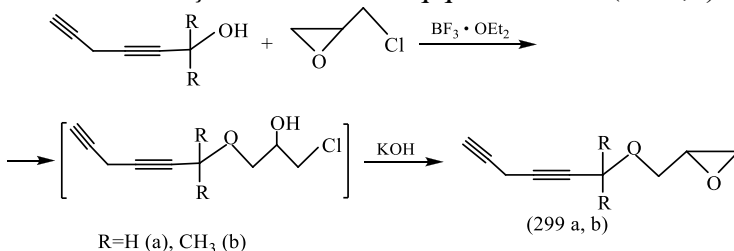


Aşkar olunmuşdur ki, xlorərkibli allilasetilen sıra 1,4-dioksanlar susuzlaşdırılmış spirt mühitində kalium qələisinin təsirindən dehidroxloraşmaya məruz qalır və 74.3% çıxımla diasetilen sıra 1,4-dioksanlar (298a,b) əmələ gəlir.

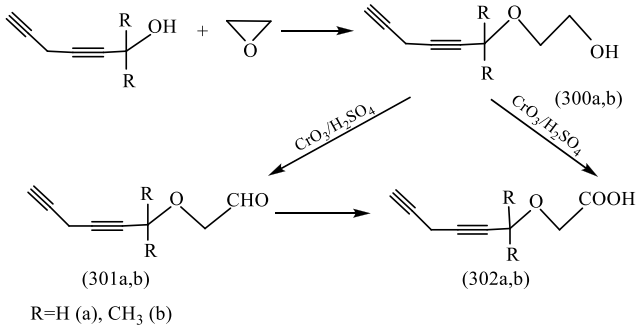


5. İzolə olunmuş diinlərin kimyəvi çevrilmələri

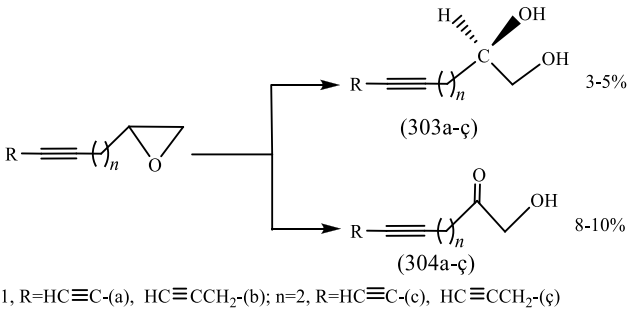
Praktiki əhəmiyyətli xassələrə malik doymamış birləşmələrin polifunksional törəmələrini almaq məqsədi ilə izolə olunmuş diasetilen spirtlərinin və onların efirlərinin kimyəvi xassələri öyrənilmişdir [62]. Ayrılıqda, göstərilmişdir ki, sintez olunmuş izolə olunmuş diasetilen spirtləri epixlorhidrinlə üçfəzə bor efirəti iştirakında reaksiyaya daxil olur və sonra onlar ayrılmadan qələvi mühitdə dehidroxloraşdırılır və müvafiq qlisid efirləri (299a,b) alınır:



İzolə olunmuş diasetilen spirtlərinin etilen oksidlə reaksiyası nəticəsində müvafiq efirospirtlərin (300a,b) əmələ gəlməsi üçfəzə bor efirətinin iştirakında həyata keçirilmişdir. Efirospirtləri sulfat turşusu və xrom anhidridinin sulu məhlulundan ibarət oksidləşdirici qarışıqın köməyi ilə 25-30°C-də oksidləşdirdikdə 72.5 və 78.2% çıxımla müvafiq diasetilen aldehidləri (301a,b) əmələ gəlir. Efirospirtlərin (300a,b) CrO₃/H₂SO₄ artıq miqdarında və daha sərt şəraitdə (35-40°C-də) oksidləşdirilməsi turşuların (302a,b) 78.4 və 81.2% çıxımla əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır.



Aparılmış tədqiqatların [52, 60, 66, 67, 73] nəticələri göstərilmişdir ki, oksiranların *Ganoderma*, *Laetiporus*, *Pleurtus* və *Trametes* bazidial göbələkləri ilə biohidrolizi prosesini aparan zaman optiki aktiv qlikollarla (303a-ç) yanaşı, həm də diasetilen sıra müvafiq ketospirtlər (304a-ç) əmələ gəlir:

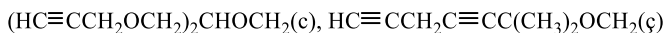
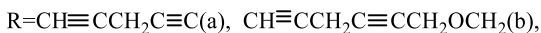
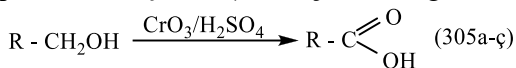


Birləşmələrin (303a-ç) aşağı çıxımla (qlikollar 3-5%, ketospirtlər 8-10%) alınması, bizi prosesi mikroskopik göbələklərlə aparmağa sövq etmişdir. Mikrobioloji tədqiqatlar göstərdi ki, epoksid birləşmələrinin biohidrolizi prosesi *Aspergillus*, *Fusarium*, *Mucor* və *Penicillium* sıra şammların mikroskopik göbələklərinin köməyi ilə daha aktiv gədir. Bu zaman biodehidratasiyaya qabil ayrılmış şammların skrininq nəticələri göstərmişdir ki, biohidrolizin maksimal dərəcəsi *Aspergillus niger* şammında müşahidə olunur.

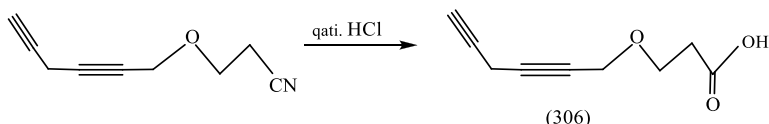
Epoksid birləşmələrinin biohidroliz məhsullarının xromatoqrafik və spectral üsullarla analizi göstərmişdir ki, diasetilen sıra epoksid birləşmələrinin *Aspergillus niger* biohidrolizi iki istiqamətdə həyata keçirilir: nəticədə qlikolların və yaxud ketospirtlərin əmələ gəlməsi ilə. Diasetilen sıra epoksidlərin *Aspergillus niger* mənşəli şammlarla biohidrolizi zamanı 40-45% çıxımla optiki aktiv qlikollar (303a-ç),

55-90 % çıxımla isə ketospirtlər (304a-ç) əmələ gəlir. Qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıda qeyd edilən epoksidlərin mikrobioloji hidrolizindən fərqli olaraq kimyəvi hidroliz zamanı ancaq qlikollar əmələ gəlir.

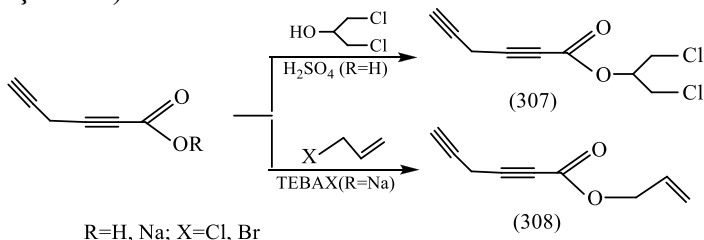
Göstərilmişdir [57, 76, 80] ki, diasetilen sıra izolə olunmuş birli spirtlərin xrom anhidridinin sulu məhlulu və sulfat turşusundan ibarət oksidləşdirici qarışığın iştirakında oksidləşdirilməsi zamanı 70-80% çıxımla müvafiq karbon turşuları (305a-ç) əmələ gəlir.



Diasetilen sıra karbon turşusu (306), həmçinin 86.7 % çıxımla müvafiq diasetilen sıra sianetil efirlərinin qatı sulfat turşusunun təsirindən hidrolizi nəticəsində də alınır.

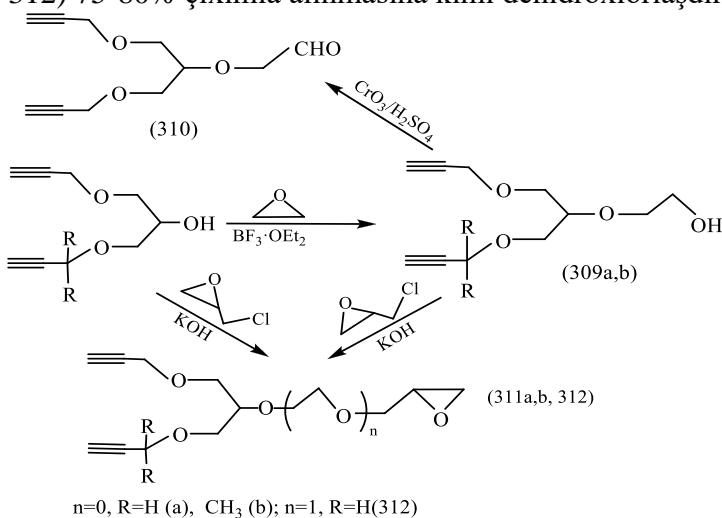


Müəyyən edilmişdir [57, 79, 80] ki, diasetilen sıra karbon turşusu 1,3-dixlorpropan-2-olla katalizator, sulfat turşusu, iştirakında efirləşmə reaksiyasına daxil olur və 75.8% çıxımla müvafiq dixlortərkibli mürəkkəb efir (307) əmələ gəlir. Diasetilen karbon turşusunun mürəkkəb efiri (308), müvafiq turşuların natrium duzlarının allilxloridlə(bromidlə) fazalararası katalizator – TEBAX iştirakında qarşılıqlı təsiri nəticəsində aşağıdakı sxem üzrə əmələ gəlir (76.2% çıxımla):



Aparılmış tədqiqatlar [50, 55] göstərmişdir ki, izolə olunmuş diin spirtləri etilen oksidi üçfürlü bor efirinin iştirakında birləşmə

reaksiyasına daxil olurlar ki, bu zaman 68.7 və 70.2% çıxımla müvafiq efirospirtlər (309a,b) əmələ gəlir. Sintez olunmuş diin efirospirti (309a) sulfat turşusu və xrom anhidridinin sulu məhlulundan ibarət oksidləşdirici qarışıqın köməyi ilə 35-40°C-də oksidləşərək müvafiq aldehid (310) əmələ gətirir. Aşkar olunmuşdur ki, izolə olunmuş diin spirtləri epixlorhidrinlə üçflüorlu bor efiratinın iştirakında çox asanlıqla reaksiyaya daxil olaraq xlorhidrinlər əmələ gətirir ki, sonradan onlar ayrılmadan qələvi mühitdə müvafiq qlisid efirlərinin (311a,b, 312) 75-80% çıxımla alınmasına kimi dehidroxlorlaşdırılır.



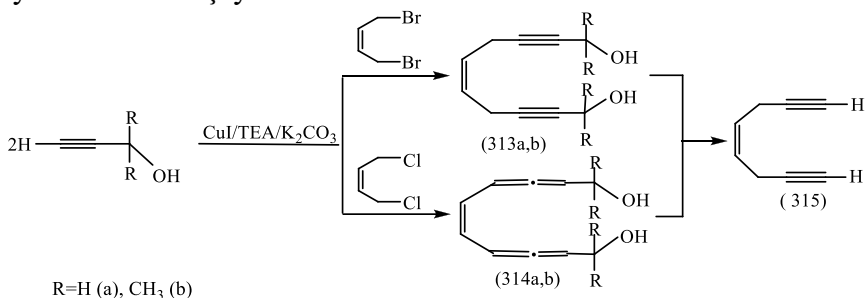
Beləliklə, aparılmış tədqiqatların nəticəsində aşkar olunmuşdur ki, bizim tərəfimizdən sintez olunmuş funksionaləvəzli izolə olunmuş diasetilen birləşmələri olduqca reaksiyaqabili olub, müxtəlif sinif üzvi birləşmələrin, o cümlədən bioloji və fizioloji aktiv maddələrin və onların analoqlarının alınmasında sinton kimi istifadə oluna bilərlər. Həmcinin, alınmış nəticələr göstərir ki, tədqiq olunmuş bazidial göbələklərində bioloji aktiv birləşmələrin olması, onlardan tibbdə istifadə oluna biləcək bioloji preparatların alınmasında istifadəsi üçün imkanlar açır.

6. İzolə olunmuş funksional endiünlərin və dieninlərin sintezi və kimyəvi çevrilmələri

Təqdim olunmuş bölmədə, təbii birləşmələrin analoqları olan

funksionaləvəzli izolə olunmuş endiinlərin sintezi və bir sıra kimyəvi çevrilmələrinin öyrənilməsi verilmişdir.

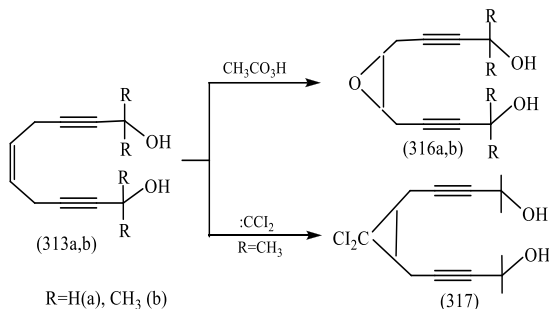
Tədqiqatlar [21, 32, 88, 96] göstərmişdir ki, *sis*-1,4-dibrombutenin monoəvəzli asetilen spirtləri (dimetiletinilkarbinol və propargil spirti) ilə mis(I)yod, trietilamin və K_2CO_3 ibarət katalitik sistemin iştirakı ilə dimetilformamid mühitində 55-60°C-də qarışılıqlı təsiri zamanı nukleofil əvəzlənmə reaksiyası gedir, 65.6 və 74.2% çıxımla müvafiq izolə olunmuş endiin diolları (313a,b) əmələ gəlir. Müəyyən olunmuşdur ki, 1,4-dixlorbutenlə nukleofil əvəzlənmə reaksiyasının gedişində asetilen–allen izomerləşməsi gedir və 65-75% çıxımla endiallen diolları (314a,b) əmələ gəlir. Endiin (313b) və endiallen (314b) diolları tozşəkili kalium qələvisinin iştirakında Favorski reaksiyasının əksi olan reaksiyaya məruz qalır və bu zaman reaksiya iki terminal asetilen rabitəli endiinin (315) və asetonun ayrılması ilə müşayiət edilir:



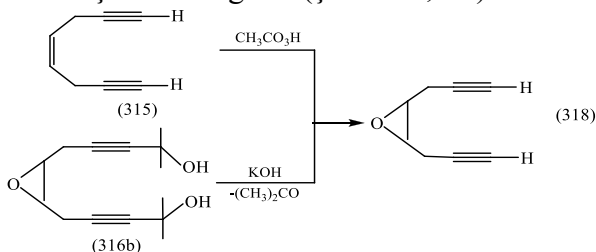
Sintez olunmuş diolların (313a,b, 314a,b) quruluşları İQ- və NMR 1H -spektrlərinin köməyi ilə sübut olunmuşdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunan diollar olduqca reaksiyaqabillik birləşmələr olub, parçalanma, dien kondensasiyası və epoksidləşmə reaksiyalarına daxil olaraq diin və endiinlərin yeni törəmələrini əmələ gətirirlər.

Göstərilmişdir ki, endiin diolları (313a,b) ikiqat rabitə hesabına peroksisirkə turşusunun köməyi ilə epoksidləşmə reaksiyasına daxil olur və oksiran halqalı diin sıra diollar (316a,b) əmələ gəlir. Diolun (313b) dixlortsiklopropanlaşması isə fazalararası kataliz (triethylbenzilammoniumxlorid, 50% NaOH, xloroform, 20-25°C) şəraitində gedir və diin sıra dixlortsiklopropan (317) alınır:



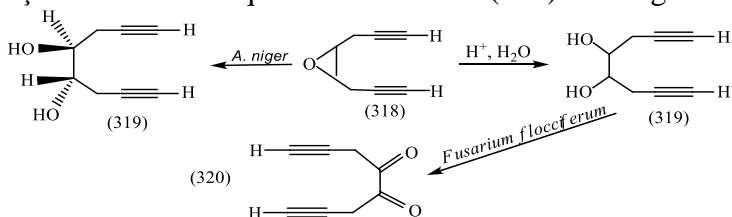
Göstərilmişdir ki, endiin (315) peroksisirkə turşusu ilə $20\text{-}25^\circ\text{C}$ -də ikiqat rabitədən epoksidləşmə reaksiyasına daxil olur və iki terminal asetilen rabitəli epoksid (318) əmələ gətirir. Diin epoksid (318), həmçinin, qarşılıqlı sintez – epoksidiindiolun (316b) parçalanmasından da alınır. Reaksiya $105\text{-}110^\circ\text{C}$ -də toluol mühitində kalium qələvisinin iştirakında gedir (çıxım $68,6\%$):



Sintez olunmuş epoksidiinin (318) quruluşu İQ- və PMR-spektrlərinin köməyi ilə sübut olunmuşdur.

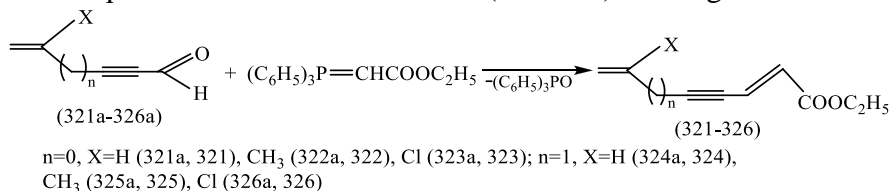
Həmçinin, epoksidiinin (318), kimyəvi və mikrobioloji üsullarla hidrolizi də maraq doğurur. Turş katalizatorların iştirakında oksiran halqasından reaksiya aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, 10% -li sulfat turşusunun təsirindən epoksidiin (318) hidrolizə uğrayır və nəticədə yüksək çıxımla diol (319) əmələ gəlir. Aparılmış mikrobioloji eksperimentlər göstərmişdir ki, diasetilen sıra epoksid birləşməsinin biohidrolizi *Aspergillus*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium* sıra şammlar vasitəsi ilə həyata keçirilmişdir. Biodeqradasiya etmə qabiliyyətinə malik ayrılmış şammların skrininqinin nəticəsi göstərmişdir ki, maksimal biohidroliz dərəcəsi *Aspergillus niger* şammından istifadə olunduqda müşahidə olunur. Alınmış nəticələr diasetilen sıra epoksidlərin mikroorqanizmlərdən istifadə olunmaqla preparativ üsulla hidrolizinə nümunədir. Biohidrolizin məhsulu olan

asetilen sıra epoksidin (319) xromatoqrafik və spektral üsullarla analizi göstərmişdir ki, kimyəvidən fərqli olaraq, epoksid birləşmələrinin *Aspergillus niger* ştammi ilə mikrobioloji hidrolizi zamanı reaksiya *trans*-quruluşa malik optiki aktiv diolun (319) əmələ gəlməsi ilə gedir. Mikrobioloji hidroliz yolu ilə alınan diolun (319) fiziki-kimyəvi və spektral sabitləri kimyəvi yolla alınan sabitlərə uyğundur. Müəyyən olunmuşdur ki, *Fusarium flocciferum* mitsellərindən istifadə edərək diin diolu (319) mikrobioloji yolla oksidləşdirdikdə müvafiq diasetilen ketonu (320) əmələ gəlir:

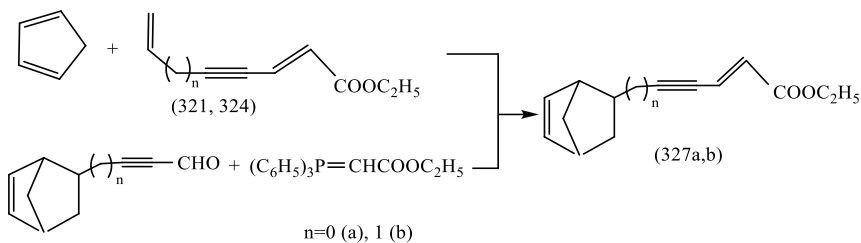


Mikrobioloji tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, mikroorqanizmlər (mikromitsetlər və bakteriyalar) proseslərdə kimyəvi reagent kimi istifadə oluna bilirlər və onların hidroliz və oksidləşmə reaksiyalarında praktiki istifadəsinin mümkünlüyü sübut olunur.

Tədqiqatlar [35] göstərmişdir ki, doymamış aldehidlərin (321a-326a) karboetoksifenilfosforanla 1:2 mol nisbətində 6 saat müddətində benzol mühitində kondensasiyası nəticəsində 65-75% çıxımla müvafiq dienin sıra mürəkkəb efirlər (321-326) əmələ gəlir.



Müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş dienin mürəkkəb efirləri (321, 324) reaksiyaqabillı birləşmələr hesab olunurlar. O cümlədən, göstərilmişdir ki, onlar tsiklopentadienlə 8 saat müddətində 155-160°C sonuncu ikiqat rəbitədən dien kondensasiyası reaksiyasına daxil olaraq müvafiq norbornen sıra efirləri (327a, b) əmələ gətirirlər. Göstərilmiş efirlər (327a,b), həmçinin qarşılıqlı sintez əsasında da alınır: norbornen sıra aldehidlərin karboetoksitriphenilfosforanla qarşılıqlı təsiri əsasında sxem üzrə:



Beləliklə, müəyyən olunmuşdur ki, yüsək reaksiya qabiliyyətinə malik sintez olunmuş funksional əvəzli endiinlər və dieninlər sinton kimi praktiki əhəmiyyətli məhsul və yarımməhsulların alınmasında müxtəlif sintezlərdə geniş istifadə oluna bilərlər.

7. Eninlərin, diinlərin, endiinlərin, dieninlərin və onların əsasında alınan birləşmələrin praktiki istifadə yolları

Bizim tərəfimizdən yeni sintez olunmuş asetilen sıra birləşmələrin praktiki əhəmiyyətli xassələrinin aşkar olunması və əhəmiyyətli xassələrinin quruluşlarından asılılığının müəyyən edilməsi, bu məhsulların praktikada istifadəsinin və mənimsən-məsinin əsas mərhələlərindəndir.

Bu planda, sintez olunmuş birləşmələrin quruluş xüsusiyyətlərindən asılı olaraq tədqiqatlar əsasən aşağıdakı istiqamətlərdə aparılmışdır:

- bioloji aktiv maddələr kimi;
- polimer materiallarına modifikatorlar kimi;
- metalların turşularla korroziyasında inhibitor kimi.

7.1. Birləşmələrin antimikrob maddələr kimi istifadəsi

Müəyyən olunmuşdur [9, 11, 33, 39, 50, 51, 55, 98] ki, bəzi enin və diin spirtləri, ketonları, dioksanları və aldehidləri geniş spektrdə antimikrob təsirə malikdirlər. Bələ ki, onlar həm qrammüsbət, həm də qrammənfi bakteriya və göbələklərə qarşı təsirlidirlər. Təqdim olunan birləşmələrin antimikrob təsiri aşağı qatılıqda və qısa ekspozisiyada özünü göstərir ki, bu da onların antiseptik preparat kimi yerli istifadəsinə imkan verir. Müxtəlif funksional qrupları olan enin və diin birləşmələrinin antimikrob aktivliyinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, hidroksil, karbonil və dioksolan qrupları saxlayan birləşmələr nisbətən daha aktivdirlər.

Həmçinin, müəyyən olunmuşdur ki, (3,6-dimetilokt-4-in-3,6-diol, 3,8-dimetil-deka-4,6-diin-3,8-diol, heks-5-en-1-in-1-ol, 5-xlorheks-5-en-2-in-1-ol, 2-me-til-6-xlorhept-6-en-3-ol yaxşı həll olurlar və vaksin məqsədli polimelit III-virusuna qarşı virulid xassəyə malikdirlər.

Yuxarıda qeyd olunan birləşmələr, həmçinin bakterial floraya (*Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*) qarşı da öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, qeyd olunan birləşmələr *St.Aureus*, *Kl.pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa* qarşı kəskin bakterisid xassələr göstərir.

7.2. Sulfatbərpaedici bakteriyaların inkişafını dayandıran bakterisid maddələr kimi istifadəsi

Alınmış maddələr sulfatoksidləşdirici bakteriyaların (SBB)-ın inkişafını dayandıran bakterisid kimi sınaqdan keçirilmişdir [53, 67, 95]. Sınaqdan keçirilən birləşmələr, molekulunda müxtəlif quruluşlu tsiklik həlqələrlə (butilsikloheptan, polixlorbitsikloheptan, dixlorpropan və tetratsiklik) və dəyişilməyən asetilen rabitəsi ilə yanaşı, yan zəncirində müxtəlif funksional qruplar – OH, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CN, OCOCH₃ da saxlayırlar ki, bu da müxtəlif fraqmentlərin bakterisid təsirin cəmində rolunu öyrənməyə imkan verir. Nəticələr göstərmişdir ki, onlar aşağı qatılıqda (30-100 mq/l) təsirlidir və yüksək qoruyucu təsir (96-100%) göstərir və funksional qrupların biosid aktivliyinə görə törəmələr aşağıdakı ardıcılıqla yerləşirlər: CH₂CH₂CN > CH₂CH₂OH > OH > OCOCH₃.

Həmçinin, asetilen sıra qlikolların SBB-a qarşı bakterisid aktivliyi sınaqdan keçirilmişdir. Müəyyən olunmuşdur [46, 67] ki, onlar 100-200 mq/l qatılıqda SBB-a qarşı bakterisid xassəyə malikdirlər. Laboratoriya sınaqları belə bir nəticəyə gəlməyə əsas verir ki, tədqiq olunan asetilen sıra qlikolların yüksək bakterisid təsiri çox güman ki, molekulda olan asetilen rabitəsi ilə hidrosil qrupunun qarşılıqlı kompleks təsirinə nəticəsidir.

7.3. Polimer materillərin modifikatorları

Kompozisiyaya reaksiyaqabili funksional qruplu silisiumüzvi birləşmələrin daxil edilməsi su udmanı aşağı salmağa imkan verir, temperatura, istiliyə, şaxtaya və kimyəvi davamlılığı artırır. Müəyyən

edilmişdir ki, silisiumüzvi monomerlərin və modifikatorların çoxsaylı nümayəndələrindən silisiumüzvi epoksid birləşmələri xüsusi yer tutur. Bununla yanaşı, onlar əsasında alınan polimer məhsullar və kompozisiya materialları yaxşı daşınma xassəsinə, termiki davamlılığa, stabilliyə, mexaniki və dielektirik göstəricilərinə malikdirlər [2, 3, 5, 11, 18, 28, 29, 35, 44, 58, 75, 81-83, 93, 97].

7.4. Maddələrin metalların turşularla korroziyasında inhibitor kimi istifadəsi

İzolə olunmuş enin və diin birləşmələrinin onların quruluşundan asılı olaraq metalların turşularla korroziyasına qoruyucu təsiri sistematik olaraq öyrənilmişdir [26, 49, 56, 77, 85]. Molekulda iki terminal asetilen rabitəsi olan sintez olunmuş efirospirtlər özlərini korroziya əleyhinə effektiv reagentlər kimi göstərmişlər. Hesab olunur ki, korroziyanın inhibiləşməsi prosesinə əsas töhvəni molekulun əvvəlində və sonunda iki terminal asetilen rabitəsinin olması, doymamış rabitənin elektron buludunun hərəkətiliyi, onların π -elektronlarının dəmir atomları ilə qarşılıqlı təsiri hesabına yüksək reaksiya aktivliyi verir. 60°C-də qeydə alınan əhəmiyyətli dərəcədə qoruyucu təsir çox güman ki, inhibitor molekulunun polad tərəfindən xemosorbsiyanın aktivliyi və qoruyucu pərdənin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Qeyd olunan birləşmələr neft yataqların duz turşuları ilə emalında, duz və sulfat turşusunun saxlanması üçün effektiv əlavə kimi istifadə oluna bilərlər.

NƏTİCƏLƏR

1. 2-Xlorprop-2-en-1-ol və onun xloretoksi efirlərinin dehidroxlorlaşması ilə 55-60°C temperaturda fazalararası kataliz şəraitində propargil spirti və onun vinil efirlərinin yüksək çıxımla (85-90%) alınması üçün optimal şəraitlər işlənib hazırlanmışdır [5, 24, 40].
2. γ -əvəzli allilhalogenidlərin monoəvəzli asetilen spirtlərlə (propargil spirti və dimetiletinilkarbinol) nukleofil əvəzli reaksiya həyata keçirilmişdir və reaksiyanın kinetikası və kinetik parametrləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, induksion

- effekt nəticəsində γ -vəziyyətində allilhalogenidlərdə yerləşən əvəzedicilər β -əvəzedicilərdən fərqli olaraq, allilhalogenidlərin aktivliyinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərərək izomerlərin yaranmasına gətirib çıxarır [1, 10, 19].
3. Xrom anhidridinin sulu məhlulu və sulfat turşusundan ibarət oksidləşdirici qarışığın iştirakı ilə doymamış aldehidlərin və karbon turşularının (allil- və diasetilen sırasının) sintezinin mümkünlüyü göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, müvafiq birli doymamış spirtlərin oksidləşmə reaksiyasının baş verməsi oksidləşmiş qarışıqların qatılıqlarının və prosesin temperaturu ilə tarazlaşır [9, 57, 62, 76, 79, 80].
 4. İlk dəfə olaraq, 2-xlor(brom)əvəzli allilasetilen spirtlərin piridinin iştirakı ilə trimetilxlorasilanla reaksiyası nəticəsində, müvafiq siloksiefirlər alınmışdır. Göstərilmişdir ki, 2-halogenəvəzli allilasetilen siloksiefirlər ikiqat rabitə ilə [4+2]- və [2+1]-tsiklobirləşmə reaksiyalarına girirlər, onların hidrosilil-ləşməsi isə Spayer katalizatorunun iştirakında üçqat rabitə ilə β - и γ -izomerlərin yaranması ilə regioselektiv gədir [8].
 5. İlk dəfə olaraq, asetilen sırasının dihidropiranlarının sintezi üçün 175-180°S temperatur intervalında α,β -doymamış aldehidlərin (akrolein, kroton aldehidi) alliletinildimetilkarbinol və onun qlisidil törəmələri ilə əks təsirinin heterodien kondensləşməsi metodu işlənib hazırlanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya zamanı *mono*-adduktlarla bərabər *bis*-adduktlar da əmələ gəlir ki, onların çıxımları reaksiyanın şəraitindən asılı olur (reaksiya-yaqabil komponentlərin nisbəti, müddəti və temperaturu) [68, 71].
 6. Tsiklopentadienin (və yaxud polixloritsiklopentadienin) allilasetilen sırası dienofillərilə dien kondensasiyası, həm də TPD və 1,3-THD (və yaxud PXTPD) nisbi aktivliyi həyata keçmişdir. Reaksiyanın kinetik və termodinamik parametrləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, əvəz olunmamış allilasetilenlərdən fərqli olaraq, 2-əvəzli allilasetilenlərlə reaksiya iki və üç rabitəli olur və ikili rabitəli aktivlik funksional qrupların təbiətindən asılı olduğu kimi, həm də əvəzləyicilərin tipindən də asılı olur [4, 6, 11, 12, 28, 53]. Allilasetilenlərlə reaksiyalarda tsiklopentadienin və 1,3-tsikloheksadienin nisbi aktivliyi əhəmiyyətli dərəcədə bu

- sistemlərdəki 1,4-reaksiya mərkəzlərində mövcud olan müxtəlif məsafələrlə təyin edilir [11, 12, 31, 35].
7. HMO nəzəriyyəsi nöqtəyi-nəzərdən, dien sintezinin vinil-, allilasetilenlər, 1,3-butadienlər, 1,4-pentadienlər, allil- və metalliletinilkarbinollarla reaksiyasında TPD reaksiyayaqabilliyi öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, reaksiya “neytral” dien sintezi tipi üzrə gedir (dien və dienofil YDMO və ABMO qismində iştirak edə bilər) [11, 12, 31].
 8. Vinil-, alliletinildimetilkarbinollar, onların metil efirlərinin və asetilen sıra funksionaləvəzli norbornenlərin induksion ($\text{HHlg} + \text{H}_2\text{O}_2$) hidroksihalogenləşmənin mexanizmi və əsas qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, HOHlg “*in situ*” elektrofil birləşməsi ikiqat rabitədən gedir və proses hipohalogenləşdirici qarışıqın qatılığı və temperatur ilə balanslaşır [30, 36].
 9. Asetilen sıra epoksibirləşmələrin kimyəvi və mikrobioloji hidrolizləri həyata keçirilmişdir. Mikrobioloji hidroliz *Aspergillus*, *Fusarium*, *Mucor* və *Penicillium* sırası mikroskopik göbələk ştammlarının yardımı ilə həyata keçirilmişdir. Skrenning nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bihidrolizin maksimal dərəcəsi *Aspergillus niger* ştammlarında müşahidə edilir. Göstərilmişdir ki, kimyəvidən fərqli olaraq, mikrobioloji hidrolizdə müvafiq optiki aktiv qlikollarla yanaşı asetilen sırası ketospirtlər də əmələ gəlir [21, 32, 42, 46, 47, 52, 60, 66, 67, 88, 93, 96].
 10. *Ganoderma lucidum* və *Pleurotus ostreatus* tip bazidial göbələklərinin biosintezindən alınan məhsullardan yüksək doymamışlığa malik, yəni çoxlu üçqat və həmçinin ikiqat rabitələri, aktiv xromofor qrupları olan, UB-sahədə yaxşı udulan poliasetilen birləşmələri ayrılmışdır. Bu məhsulların tərs-faza adsorbsiya və qel-maye xromatoqrafiya üsulları ilə analiz nəticəsində, ümumi çıxım 70-80% olmaqla, efirli ekstraktlarının daha çox PA, sulu ekstraktlarının isə PS ibarət olduğu müəyyən edilmişdir [61, 70, 76, 96].
 11. Mono- və diasetilen sıra spirtlərin, qlikolların, efirlərin, ketonların, aldehidlərin, turşuların, silisium- və azottərkibli

heterotsiklik və tsiklik birləşmələrin alınma üsulları işlənib hazırlanmışdır [5, 7, 9, 13, 18, 20, 21, 24, 25, 27, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 41, 42, 49, 50, 55, 57, 65, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 90, 91, 96, 98, 99].

12. Sintez edilmiş birləşmələrin və məhsulların sonrakı çevrilmələrinin mümkün olacaq tətbiq sahələrinin sistematik öyrənilməsi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki:

- asetilen və dien sıra bəzi birləşmələr qrammüsbət və qrammənfı bakteriyalara, göbələklərə və toxumalara qarşı geniş spektrdə antimikrob və virusilid təsirə malikdirlər. Antimikrob effekt özünü aşağı qatılıqlarda və qısa ekspozisiyalarda biruzə verir ki, bu da həmin birləşmələrin yerli təyinatlı antiseptik preparatlar kimi istifadə edilməsinə imkan verir [9, 11, 33, 39, 50, 51, 55, 98];
- asetilen sıra polixlorbitsiklik adduktlar və tsiklopropanlar sulfatbərpaedici bakteriyaların həyat fəaliyyətini azaldır və mikrobioloji korroziya bakterisidləri qismində effektivdirlər. Bu birləşmələr neft buruqlarının və avadanlıqlarının korroziyadan mühafizəsi üçün istifadə edilə bilərlər [53, 67, 95].
- asetilen və diasetilen sıra spirtlər və efirlər, xlorid və sulfat turşularında metalların korroziyası üçün effektiv inhibitorlardır; polad məmulatlarının təmizlənməsi məqsədilə poladın korroziyasının qarşısının alınması üçün yeni inhibitor kimi təqdim edilmişdir [26, 49, 56, 77, 85].
- müxtəlif funksional qrupları olan bəzi silisiumtərkibli birləşmələr müxtəlif polimer materialların (epoksid qatranlar, polietilenpüamin və polietilen) modifikasiyası üçün yararlıdırlar. Epoksid birləşmələr qranullaşdırılmış sənaye polietileni üçün effektiv modifikatorlardır [2, 3, 5, 11, 18, 28, 29, 35, 44, 58, 75, 81-83, 93, 97].

Dissertasiya işinin əsas məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə şərh olunmuşdur:

1. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Чалабиева, А.З., Аскеров, О.В., Хыдырова, М.Ф. Синтез и химические превращения винилалленов // Тезисы докладов. Международная научная конференция "Тонкий органический синтез и катализ". –

- Баку, АГНА: –19-21 октябрь, –1999, –с.113.
2. Veliev, M.G., Askerov, O.V., Chalabieva, A.Z., Shatirova, M.I. New modifiers on the bases of oil refinery waste // Proceeding of the fifth Baku international congress "Energy, ecology, economy", –Baku: –21 – 24 september, –1999. 10, –р.371-375.
 3. Велиев, М.Г., Медякова, Л.В., Джафаров В.Д., Аскеров О.В., Шатинова, М.И. Синтез и полимеризационные свойства винилпропаргилового эфира // Материалы II Международной научной конференции "Безопасность жизнедеятельности", –Сумгаит: –1999, –с.83-84.
 4. Велиев, М.Г. Дигалоидциклопропанирование 2-замещенных аллилацетиленов/М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, М.И.Шатинова, Р.Ф.Гахраманов // Журнал органической химии, – Москва: –2000, 36(7), –с.993-997.
 5. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Аскеров, О.В., Чалабиева, А.З., Акперова, Э.Г. Новые мономеры на основе доступных продуктов нефтехимического синтеза // Тезисы докладов. IV Бакинская Международная Мамедалиевская нефтехимическая конференция, –Баку: – 19 – 22 сентябрь, –2000, – с.27.
 6. Велиев, М.Г. Исследование конденсации полихлорциклических диенов с диенофилами аллилацетиленового ряда / М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, М.И.Шатинова, Э.Ш.Мамедов, И.М.Мамедов // Журнал органической химии, –Москва: – 2001, 37 (2), – с.236-242.
 7. Велиев, М.Г. Синтез и свойства галогенсодержащих эпоксидных соединений аллилового ряда / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, О.В.Аскеров, Р.Ф.Гахраманов // Известия ВУЗ-ов. Химия и химическая технология, –Иваново: –2001. №1, –с.59-62.
 8. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения 2-хлор (бром)замещенных аллилацетиленовых силоксиэфиров / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, Э.Ш.Мамедов, Э.Г. Акперова, Дж.Д.Гусейнова // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2001. №2, –с.79-83.
 9. Велиев, М.Г. Химические и антимикробные свойства 2-хлор(бром)замещенных аллилацетиленовых спиртов /

- М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, Н.К.Ниязова, А.Ф.Исмаилзаде, Э.Г.Акперова, М.Ф.Хыдырова // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2002. №4, –с.88-91.
10. Велиев, М.Г., Шатирова, М.И., Чалабиева, А.З. Регио- и стереоселективность реакции монозамещенных ацетиленов меди с аллильными галогенидами // Тезисы докладов. II Международная научная конференция "Тонкий органический синтез и катализ", – Баку: АГНА, –2002, –с.112-114.
 11. Велиев, М.Г., Чалабиева, А.З., Акперова, Э.Г., Шатирова, М.И., Аскеров, О.В. Синтез функциональнозамещенных норборненов и изучение их химических и антимикробных свойств // Тезисы докладов. V Бакинская Международная Мамедалиевская нефтехимическая конференция, –Баку: –3 – 6 сентября, –2002, –с.318.
 12. Велиев, М.Г. Исследование диеновой конденсации циклопентадиена с диенофилами аллилацетиленового ряда / М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, М.И.Шатирова, Э.Г.Акперова // Журнал органической химии, –Москва: –2003, 39(6), – с.874-879.
 13. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения 2-(Me, Cl, Br)замещенных аллиловых производных 1,4-диоксана / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, Э.Г.Акперова, А.З.Чалабиева, М.Ф.Хыдырова // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2003. № 4, –с. 173-176.
 14. Vəliyev, M.N., Əskərov, O.V., Şatirova, M.İ., Çələbiyeva, A.Z., Əkbərova, E.N. Propilen-qlikol istehsalında alınan tullantıların səmərəli istifadəsi // "Azərbaycan Elmi və Mədəniyyəti: Aktual Problemlər": Elmi-praktik konfrans, –Bakı: Qərb Universiteti, –3 iyun, –2003, – s.143-144.
 15. Велиев, М.Г. Исследование диеновой конденсации полихлорциклопентадиенов с диенофилами винилацетиленового и аллилацетиленового рядов / М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, М.И. Шатирова, И.М.Мамедов, Эл.Ш.Мамедов // Журнал органической химии, –Москва: – 2004, 4 (7), –с.987-993.
 16. Велиев, М.Г., Чалабиева, А.З., Шатирова, М.И., Хыдырова,

- М.Ф. Некоторые кинетические закономерности реакции взаимодействия дигалоидкарбенов с сопряженными енинами в условиях межфазного катализа // Тезисы докладов научной конференции посвященной 90-летию юбилею ч/к З.Г.Зульфугарова, –Баку: –2004, –с.101
17. Veliyev, M., Chalabiyeva, A., Shatirova, M., Askerov, O., Akperova, E. Investigation of conjugated and unconjugated aliphatic enynes in the cycloaddition reactions [4+2] and [2+1] // XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, –Türkiye-Kars: –5 –9 temmuz, –2004, –ОКР-1186.
 18. Велиев, М.Г. Синтез и свойства кремнийсодержащих эпоксидных соединений диенового ряда / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, А.З.Чалабиева, Н.Я.Ищенко, А.Ф.Мамедова // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, –Баку: –2005. №3(22), – с.52-56.
 19. Велиев, М.Г. Исследование реакции взаимодействия монозамещенных ацетиленовых спиртов с γ -замещенными хлоридами аллильного типа / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, Э.Г.Акперова, А.Ф.Мамедова // Химические проблемы, –Баку: –2005. №2, –с.38-45.
 20. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения непредельных серосодержащих кремнийорганических соединений / М.Г.Велиев, Эл.Ш.Мамедов, М.И.Шатирова // Доклады НАН Азербайджана, –Баку: –2005. №4, –с.91-97.
 21. Велиев, М.Г., Шатирова, М.И., Мамедова, А.Ф. Синтез и исследование функциональнозамещенных ендинов // Тезисы докладов. III Международная научная конференция "Тонкий органический синтез и катализ", –Баку: –2005, –с.84-87.
 22. Veliyev, M., Shatirova M., Chalabiyeva, A. Synthesis and some chemical conversions of γ -substituted allylacetylene alcohols // XIX.Ulusal Kimya Kongresi, – Bornova-İzmir,– Kuşadası-Türkiyə:– 2005, ОКР-329
 23. Veliyev, M., Shatirova, M., Askerov, O. Synthesis and catalytic hydrosilylation acetylene ethers of boric acid// XIX Ulusal Kimya Kongresi,– Türkiye, Bornova-İzmir: –30 eylül-4 ekim,– 2005, –

ОКР-330

24. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения пропаргиловых эфиров 1,4-бутандиола / М.Г.Велиев, М.И. Шатинова, М.Ф.Хыдырова, О.В.Аскеров // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2006. №1, –с.181-184.
25. Veliyev, M., Shatirova, M., Mamedova, A. Synthesis and investigation of allyl derivatives of 1,4-dioxane // XX Ulusal Kimya Kongresi, – Türkiye-Kayseri: – 4 – 8 Eylül, –2006, –ОКР-23.
26. Велиев, М.Г. Аллилацетилены и их производные в качестве ингибиторов коррозии стали в серной кислоте / М.Г.Велиев, Н.М.Агаев, М.И.Шатинова [и др.] // Журнал прикладной химии, – Санкт-Петербург: –2006, 79 (11), – с.1848-1854.
27. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения функционально замещенных несопряженных диенов / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, Эл.Ш.Мамедов // Доклады НАН Азербайджана, –Баку: –2007. №6, – с.71-78.
28. Велиев, М.Г. Модификация эпоксидиановой смолы тетрахлорбициклическими соединениями, содержащими дикар-бонильные мостики / М.Г.Велиев, Н.Я.Ищенко, М.И.Шатинова, А.З.Чалабиева // Пластические массы, – Москва: –2007. №6, –с.23-24.
29. Велиев, М.Г., Микаилов, Г.А., Шатинова, М.И., Алыев, Н.А., Аскеров, О.В. Синтез азотсодержащих эпоксидных модификаторов на основе отходов производства эпихлоргидрина // Международная научная конференция, посвященная 100 летию академика Г.Алиева «Экология: проблемы общества и природы», – Баку: –8–9 ноябрь, –2007, –с.438.
30. Велиев, М.Г. Исследование реакции гипогалогенирования винил-, аллилацетиленовых соединений и некоторые химические превращения полученных продуктов / М.Г.Велиев, О.А.Садыгов, М.И.Шатинова, Х.М.Алимарданов // Журнал органической химии, –Москва: – 2007, 73 (11), – с.1609-1616.
31. Велиев, М.Г., Чалабиева, А.З., Шатинова, М.И., Акперова, Э.Г., Мамедова, А.Ф. Функциональнозамещенные ацетиле-

- новые производные норборнена и норборнадиена, полученные на основе циклопентадиена // Материалы научной конференции, посвященной столетнему юбилею ч/к АНА Г.Х.Эфендиева, –Баку: –2007, –с.266-267.
32. Veliyev, M., Shatirova, M., Askerov, O., Chalabiyeva, A., Mamedova, A. Synthesis of functionally substituted enediines // XXI National Chemistry congress, – Türkiyə-Malatya: –23 – 27 august, – 2007, – p.70.
 33. Велиев, М.Г. Синтез и изучение химических и бактерицидных свойств кремнийорганических соединений диенового ряда / М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, М.И.Шатирова, Н.К.Ниязова, А.Ф.Мамедова // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2007. №2, – с.65-69.
 34. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения функционально-замещенных несопряженных енинов / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, А.Ф.Мамедова, А.И.Ибрагимова // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2007. №4, – с.85-89.
 35. Велиев, М.Г. Синтез и модификация эпоксидиановой смолы ЭД-20 некоторыми высоконепредельными сложными эфирами / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, Н.Я.Ищенко, З.Н.Гусейнова, А.И.Ибрагимова // Журнал прикладной химии, – Санкт-Петербург: – 2008, 81 (6), – с.976-980.
 36. Велиев, М.Г. Исследование реакции гипогалогенирования функционально-замещенных норборненов ацетиленового ряда / М.Г.Велиев, О.А.Садыгов, М.И.Шатирова, Х.М.Алимарданов // Журнал органической химии, –Москва: –2008, 44(9), –с.1298-1307.
 37. Велиев, М.Г. Синтез и свойства эпоксиаминопропионитрилов аллилового и пропаргилового рядов / М.Г.Велиев, Н.А.Алыев, О.В.Аскеров, М.И.Шатирова // Химические проблемы, – Баку: –2008. №3, –с.519-523.
 38. Велиев, М.Г. Функциональные производные аллилацетиленов – новые реагенты органического синтеза / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, А.З.Чалабиева, А.Ф.Мамедов // Химические реактивы, реагенты и процессы малотон-нажной химии (Сб.

- научн. тр. Минск, 2-4 октября 2007г.), –Минск: –2008, –с.96-104.
39. Ахундова, Э.А., Зейналова, С.Г., Ниязова, Н.К., Шатинова, М.И. Антимикробное действие полифункциональных диацетиленовых соединений // Э.е.х., tibb e.d., prof. Т.Ә. Тағызадәнин 85 illik yubileyinә һәsr olunmuş beynәlxalq elmi-praktik konfransın materialları, –Bakı:–2008, –s.90-92.
 40. Veliyev, M.H. Propargil spirtinin alınma üsulu, İxtira № a 20060235, Azərbaycan Respublikası / Cәmilov R.S., Şatirova M.İ., Aliyev N.Ә., Nәsirova, M.M., Әsgәrov, O.V., Rzayev, Ә.X.: Bakı, –2008. –№ 4.
 41. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения ацетиленовых производных 1,4-диоксана / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, О.В.Аскеров // Химия гетероциклических соединений, –Рига: –2009. №10, – с.1485-1493
 42. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Аскеров, О.В., Мамедова, А.Ф. Гидросилилирование глицидиловых эфиров монозамещенных ацетиленовых спиртов в присутствии платино-комплексного катализатора // Материалы конференции «Органические реагенты в аналитической химии» посвященной 95-летию юбилею проф. А.А.Вердизаде, АГПУ, –Баку: –2009, – с.11-12.
 43. Vәliyev, M.H. İzolә olunmuş diasetilen spirtlərinin alınma üsulu, İxtira № i 2010 0047, Azərbaycan Respublikası / Mikayılov Q.A., Şatirova M.İ., Aliyev N.Ә., Әsgәrov O.V.: Bakı, –2009. –№3.
 44. Велиев, М.Г., Чалабиева, А.З., Шатинова, М.И., Мамедова, А.Ф., Акперова, Е.Г. Высоконепредельные органические и кремний органические эпоксиды перспективные мономеры и модификаторы // Тезисы докладов. VII Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвященная 80-летию Института Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, 29 сентября-2 октября, –Баку: –2009, –с.186-187.
 45. Мамедова, А.Ф., Велиев, М.Г., Чалабиева, А.З., Шатинова, М.И., Аскеров, О.В. Синтез ацетиленовых альдегидов циклического ряда / Тезисы докладов. Всероссийская

- конференция по органической химии, посвященной 75 летию со дня основания Института органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН. –25 – 30 октября, –Москва: –2009, – с.276.
46. Салманов, М.А. Микробиологический и химический гидролиз эпоксидов ацетиленового ряда и свойства полученных гликолей /М.А.Салманов, М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, С.Р.Алиева, Г.Г.Ягубова, Н.Р.Бекташи // Доклады НАН Азербайджана, –Баку: –2009. №6, – с.98-105.
 47. Veliyev, M., Shatirova, M., Chalabieva, A., Mamedova, A., Askerov, O. Synthesis and properties of functional compounds of acetylene series // 23 Ulusal kimya Kongresi,– Türkiye-Sivas: – 16 – 20 haziran, –2009, –OP-067.
 48. Vəliyev, M.H. Vinilpropargil efirlərinin alınma üsulu, İxtira № i 2010 0046, Azərbaycan Respublikası / Mikayılov, Q.A., Aliyev, N.Ə., Şatirova, M.İ., Əsgərov, O.V.: Bakı, –2009. –№3.
 49. Велиев, М.Г. Синтез диацетиленовых эфиров с терминальными ацетиленовыми связями и исследование их в качестве ингибитора стали в соляной кислоте / М.Г.Велиев, Н.М.Агаев, М.И.Шатинова [и др.] // Журнал прикладной химии, –Санкт-Петербург: –2010, 83(11), –с.1825-1829.
 50. Велиев, М.Г. Синтез и исследование антимикробных свойств несопряженных ениновых и диеновых эфироспиртов и полученных на их основе соединений / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, Н.К.Ниязова, О.Б.Гаджиева, А.И.Ибрагимова // Азербайджанский Фармацевтический и фармакотерапевтический журнал, – Баку: – 2010. №2, – с.19-23.
 51. Велиев, М.Г. Синтез и изучение антибактериальных и противовирусных свойств полифункциональных ацетиленовых соединений / М.Г.Велиев, Ф.Э.Садыхова, М.И.Шатинова, Ф.Т.Мейбалиев, Н.В.Абдуллаев, А.И.Ибрагимова // Труды Института Микробиологии. НАН Азербайджана, –Баку: – 2010. №8, –с.19-25.
 52. Велиев, М.Г., Салманов, М.А., Алиева, С.Р., Шатинова, М.И. Синтез гликолей ацетиленового ряда химическими и

- микробиологическими путями // XXIII Международная научно-техническая конференция "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии", «Реактив-2010», – Минск: –27 – 29 октября, –2010, –с.64.
53. Велиев, М.Г. Функциональные производные ацетилена - как реагенты для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий при нефтедобыче / М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, И.А.Везирова, М.И.Шатирова, М.И.Гаджиева // Нефтехимия, –Москва: –2010, 50 (6), – с.492-496.
54. Велиев, М.Г., Шатирова, М.И., Гулиева, А.Ф., Ибрагимова А.И. Синтез аллилацетиленовых производных 1,4-диоксана // XXIII Международная научно-техническая конференция "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии", «Реактив-2010», –Минск: – 27–29 октября, – 2010, –с.65.
55. Велиев, М.Г. Синтез функциональнозамещенных ениновых и диеновых соединений и изучение их антимикробных свойств / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, Н.К.Ниязова, С.Г.Зейналова, Э.А.Ахундова // Азербайджанский химический журнал, – Баку: –2010. № 2, –с. 86-89.
56. Агаев, Н.М. Защита низкоуглеродистой стали от кислотной коррозии ацетиленсодержащими ингибиторами / Н.М.Агаев, М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, Ф.М.Алиева // Азербайджанское нефтяное хозяйство, – Баку: – 2011. № 5, – с.38-41.
57. Велиев, М.Г., Шатирова, М.И., Аскеров, О.В., Хыдырова, М.Ф., Гулиева, А.Ф. Синтез и свойства высоконе-предельных карбоновых кислот алифатического ряда // Тезисы докладов. Республиканской научной конференции посвященной 85-летнему юбилею академику Т.Н. Шахтагтинскому, –Баку: – 27 – 28 октября, –2011, –с.199-200.
58. Велиев, М.Г. Модификация полиэтилена кремнийорганическими эпоксидными соединениями / М.Г.Велиев, З.Н.Гусейнова, Н.Я.Ищенко, М.И.Шатирова, О.В.Аскеров // Пластические массы, –Москва: – 2011. №5, – с.44-45.
59. Велиев, М.Г., Салманов, М.А., Мурадов, П.З., Алиева, С.Р., Шатирова, М.И., Ягубова Г.Г. Гидролиз непредельных

- эпоксидных соединений химическими и микробиологическими путями // Российский конгресс по катализу «Роскатализ», – Москва, Новосибирск: –3 – 7 октября, –2011, –с.202.
60. Велиев, М.Г. Химический и микробиологический синтез гликолей ацетиленового ряда и их химические превращения / М.Г.Велиев, М.А.Салманов, М.И.Шатинова, С.Р.Алиева, Г.Г.Ягубова // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (Сб. научн. тр. Минск- 2010г.), – Минск: –2011, –с.98-107.
 61. Мурадов, П.З., Велиев, М.Г., Алиева, С.Р., Шатинова, М.И., Ягубова, Г.Г. Получение биологически активных соединений с использованием базидиальных грибов и методом химического окисления // Тезисы докладов. Научно-практическая конференция «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения», Новый Свет, –Крым, Украина: – 23 – 28 мая, –2011, –с.383.
 62. Шатинова, М.И. Синтез и некоторые химические превращения 1,4-тиоксанов аллилового ряда // –Баку: Азербайджанский химический журнал, –2011. №3, – с.98-101.
 63. Шатинова, М.И. Синтез и свойства аллилацетиленовых соединений //–Баку: Химические проблемы, –2011. №3, – с.391-404.
 64. Шатинова, М.И. Синтез и свойства кислородсодержащих гетероциклических соединений на основе ениновых соединений //–Баку: Научные труды Азербайджанского Технического Университета. Фундаментальные науки, – 2011. №3, – с.148-156.
 65. Шатинова, М.И. Синтез и изучение химических свойств метиленразделенных диацетиленовых спиртов //–Баку: Азербайджанский химический журнал, –2011. №4, – с.87-91.
 66. Veliyev, M., Aliyeva, S., Shatirova, M., Yagubova, G. Microbiological Hydrolysis of Epoxide Compounds // XXV Ulusal Kimya Kongresi, – Türkiyə, Ankara: –27 haziran – 2 temmuz, –2011, BS-016, –p.116.

67. Veliyev, M. Chemical and microbiological hydrolysis of epoxides of acetylene series / M.Veliyev, M.Salmanov, M.Shatirova // International Journal of Organic Chemistry, –2011. No 1, –p.113-118.
68. Veliyev, M., Shatirova, M., Askerov, O., Guliyeva, A., İbrahimova, A. Synthesis of Dihydropyrans if Acetylene Series // XXV Ulusal Kimya Kongresi, –Türkiyə , Ankara: – 27 haziran – 2 temmuz, –2011, OP- 033, – p.58.
69. Велиев, М.Г. Синтез и химические превращения аллилацетиленовых производных 1,4-диоксана / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, А.Ф.Гулиева, А.И.Ибрагимова //Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (Сб. научн. тр. Минск -2010г.), –Минск: –2011, –с.108-115.
70. Салманов, М.А., Велиев, М.Г., Мурадов, П.З., Шатирова, М.И., Алиева, С.Р., Ягубова, Г.Г. Получение высоконепредельных карбоновых кислот химическими и биологическими путями // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, –Волгоград: –25 – 30 сентября, – 2011, –с. 365.
71. Шатирова, М.И. Синтез дигидропиранов ацетиленового ряда // – Баку: Азербайджанский химический журнал,–2012. №1, – с.108-111.
72. Шатирова, М.И. Синтез и некоторые химические превращения непредельных соединений фуранового ряда //– Сумгайыт: Функциональные мономеры и полимеры (Сб.научн.тр. ИПМ НАНА), –2012. – с.65-72.
73. Vəliyev, M.N. Asetilen sıra qlikolların kimyəvi və mikrobioloji üsullarla sintezi və xassələrinin tədqiqi / M.N.Vəliyev, P.Z. Muradov, G.Q. Yaqubova, M.I.Şatirova, Babaşlı A.Ə. //AMEA-nın Mikrobiologiya İnstitutunun elmi əsərləri, –Bakı: –2012. № 2, –s.128-133.
74. Велиев, М.Г. Синтез и свойства непредельных аминок спиртов / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, А.И.Ибрагимова // Функциональные мономеры и полимеры (Сб. научн. тр. ИПМ НАНА), –Сумгайыт: Билик, –2012, –с.73-81.
75. Велиев, М.Г. Исследование модифицирующих свойств

- некоторых сопряженных непредельных сложных эфиров / М.Г.Велиев, З.Н.Гусейнова, Н.Я.Ищенко, М.И.Шатирова, А.И.Ибрагимова // Пластические массы, –Москва: – 2012. №3, – с.16-18.
76. Велиев, М.Г., Мурадов, П.З., Шатирова, М.И., Алиева, С.Р., Ягубова, Г.Г. Химический и микробиологический синтез высоконепредельных карбоновых кислот // Тезисы докладов. XXVI Международной научно–технической конференции "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии" «Реактив-2012», –Минск: –2 – 4 октября, –2012, – с.97.
77. Велиев, М.Г., Агаев, Н.М., Шатирова, М.И., Аскеров, О.В. Синтез непредельных аминоспиртов в качестве ингибиторов кислотной и микробиологической коррозии // Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, –Баку: –3 – 6 октября, –2012, – с.400-401.
78. Велиев, М.Г., Шатирова, М.И., Аскеров, О.В., Гулиева, А.Ф. Синтез и химические превращения аллилацетиленовых соединений циклического ряда // Тезисы докладов. XXVI Международной научно–технической конференции “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии”, «Реактив- 2012», –Минск: –2 – 4 октября, –2012, –с. 27.
79. Ragimova, S., Mustafayay, S., Shatirova, M., Veliyev, M. Synthesis of unsaturated ketones and ketoethers // 26 Ulusal Kimya Kongresi, –Türkiyə- Muğla: –1 – 6 ekim, –2012, –s.80.
80. Велиев, М.Г. Химический и микробиологический синтез высоконепредельных карбоновых кислот / М.Г.Велиев, П.З.Мурадов, М.И.Шатирова, С.Р.Алиева, Г.Г.Ягубова, А.Р.Гасанова // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (Сб. научн. тр. Минск -2012г.), – Минск: –2013, – с.160-167.
81. Велиев, М.Г., Шатирова, М.И., Ибрагимова, А.И., Э.Ш.Мамедов, О.В.Аскеров Получение термостойких и адгезионных композиционных материалов на основе

- кремний органических оксиранов // ФГУП «НИИ полимеров» Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии», – Дзержинск: –17 – 19 сентября, –2013, –с.188-190.
82. Велиев, М.Г., Аскеров, О.В., Мамедов, Ш.М., Шатинова, М.И., Гаджиева, Н.Н. Синтез аминоксодержащих эпоксидных мономеров в качестве сенсбилизаторов для радиационной вулканизации // 8 Конференция «Радиационная исследование и их практические аспекты», –Москва: –20 – 21 ноября, –2013, –с.73-74.
83. Велиев, М.Г., Аскеров, О.В., Шатинова, М.И., Гулиева, А.Ф. Термостойкие композиционные материалы, полученные на основе аминоксодержащих кремнийорганических соединений // Тезисы докладов. Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2013), – Белорусия, Гомель: –24 – 27 июня, – 2013, –с.218.
84. Велиев, М.Г., Салманов, М.А., Алиева, С.Р., Шатинова, М.И. Переработка отходов производства глицерина химическими и микробиологическими методами // Тезисы докладов. IV Международной научно-технической конференции "Альтернативные источники сырья и топлива", «АИСТ-2013», –Минск: – 28 – 30 мая, –2013, – с.69.
85. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Агаев, Н.М., Ибрагимова, А.И. Исследование свойств непредельных аминов алифатического ряда // Материалы научной конференции, посвященной 105-летию академика М.Ф.Нагиева, –Баку: –2013, – с.90-91.
86. Велиев, М.Г. Синтез и трансформации аллилацетиленовых соединений циклического ряда / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, О.В.Аскеров, А.Ф.Гулиева // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (Сб. научн. тр. Минск-2012 г.), Минск: Беларуская навука, –2013. –с.31-41.
87. Salmanov, M.A., Hashymov, A.M., Veliyev, M.G., Shatirova, M.I. Processing of the final and intermediate products of

- production of propylene oxide and propylene glycol using chemical, microbiological and physical methods // 9-th International Conference on "Technical and physical problems of electrical engineering" Isik University & Istanbul Technical University, "ICTPE-201", –Turkey, Istanbul: –9-11 september, –2013, –p.486-491.
88. Veliyev, M.G. Investigation of synthesis of functionally substituted endiines and their chemical and microbiological conversion / M.G.Veliyev, M.A.Salmanov, M.I.Shatirova, S.R.Aliyeva, L.N.Bunyatova // International Journal of Organic Chemistry, –2013. No 3, –p.8-14.
89. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Ибрагимова, А.И. Синтез и свойства непределных цианосодержащих аминов // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Перспективные разработки науки и техники-2013», «Химия и химические технологии», Rusnauka, – Москва: –15 – 19 ноября, –2013, –с.98-100.
90. Велиев, М.Г. Переработка отходов производства глицерина химическими и микробиологическими методами / М.Г.Велиев, М.А.Салманов, М.И.Шатинова, С.Р.Алиева, Л.Н.Бунятова // “Альтернативные источники сырья и топлива”(Сб. научн. тр.)(АИСТ-2014), –Минск: –2014, – с.203-210.
91. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И. Синтез и свойства непределных оксазолидинов // 3-ая Всероссийская конференция "Успехи синтеза и комплексообразования", – Москва: РУДН, –21–25 апреля, –2014, –с.131.
92. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И. Синтез и химические свойства несопряженных спиртов диенового и енинового рядов // XXVIII Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Реактив-2014), –Уфа: –23–25 сентября, –2014, –с.25-26.
93. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Аскеров, О.В., Гулиева, А.Ф. Синтез и химические превращения эпоксидных соединений ацетиленового ряда // II Российский конгресс по катализу

- «РОСКАТАЛИЗ», – Самара: –2 – 5 октября, –2014, Т.2, – с.247.
94. Шати́рова, М.И. Некоторые химические превращение аллиловых производных 1,4-диоксана // VII Международная научно-практическая конференция «Современные концепции научных исследований» (Сб. научн. работ) EUS, – Москва: –30 – 31 октября, –2014, –с.92-96.
 95. Veliyev, M.H. Synthesis of various biologically active compounds by basidiomycetes *Ganoderma lucidum* and *Pleurotus ostreatus* / M.H.Veliyev, P.Z.Muradov, M.I.Shatirova, N.R.Namazov, A.R.Hasanova, N.Sh.Nacıyeva // *Ciência e Técnica Vitivinícola. A Science and technology journal*, – Portugal: –2015, 30 (6), –p. 116-122.
 96. Шати́рова, М.И. Синтез и исследование эпоксипроизводных ацетиленов // «Sürtkü materialları, yanacaq, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər» mövzusunda respublika elmi konfransı. Məruzələrin tezisləri, –Bakı: –13 – 14 oktyabr, –2015, – s. 124.
 97. Велиев, М.Г. Аминсодержащие ацетилены–ингибиторы кислотной коррозии стали / М.Г.Велиев, М.И.Шати́рова, Г.Д.Гейдарова, Ф.М.Алиева // *Коррозия: материалы, защита*, –Москва: –2016. № 5, –с.22-26.
 98. Məmmədli, Ş.M. Təzyiq altında tökmə üsullu ilə elastomer qarışığının alınması, İxtira№ i 2016 0113, Azərbaycan Respublikası / Qəribov A.A., Əkbərov O.H., Vəliyev M.H., Salehov A.X., Əsgərov O.V., Sadıqova, R.S., Şatirova, M.İ., Quliyeva, A.F., Xankişiyeva R.F., Əliyeva, S.B.: *AzeTest Təcrübə-Sınaq*, –2016, –№3.
 99. Шати́рова, М.И. Синтез дихлорсодержащего глицидилового эфира из отходов производства окиси пропиленов // – Минск: “Альтернативные источники сырья и топлива” (Сб. научн. тр.)(АИСТ-2016), –2016, –с.123-128.
 100. Shatirova, M.I. Use of Chemical and Microbiological Methods to Synthesize Natural Polyacetylenes/ M.I. Shatirova, P.Z. Muradov, N.R. Bektashi // *Chemistry of Natural Compounds*, - 2022, 58(1), -p.1-5.

Dissertasiyanın müdafiəsi 20 sentyabr 2023-cü il tarixində saat 10⁰⁰-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

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

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları ARETN-nin NKPI-nin rəsmi internet saytında <https://www.nkpi.az> yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 23 iyun 2023-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir

Çapa imzalanıb: 22.06.2023

Kağızın formatı: 60x90 1/16

Həcm: 79 779

Tiraj: 30