

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

**C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>-POLİTSİKLİK DOYMAMIŞ  
KARBOHİDROGENLƏRİN MAYE FAZADA HİDROGEN  
PEROKSİDLƏ  
İNDUKTİV OKSİDLƏŞMƏSİ**

İxtisas: 2314.01-Neft kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Mehriban Bəxtiyar qızı Ələsgərova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

**Bakı - 2023**

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

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, professor AMEA-nın müxbir üzvü  
**Hafiz Mütəllim oğlu Əlimərdanov**

Rəsmi opponetlər: kimya elmləri doktoru, dosent  
**Mənzər Nəzaməddin qızı Əmiraslanova**  
kimya elmləri doktoru, dosent  
**Afayət Xəlil qızı Məmmədova**  
kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Misir Əhməd oğlu Cavadov**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyi 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, dosent  
**Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Müasir neft-kimyası və üzvi sintez sahəsində əsas diqqət az miqdarda əlavə maddələrin əmələ gəlməsi, məqsədli məhsulların yüksək çıxımla alınması üçün enerji və materiala qənaətedici proseslərin işlənilib hazırlanmasına verilir.

Hal-hazırda əsas istiqamətlərdən biri yeni, “yaşıl kimya”nın tələblərinə uyğun maye fazada həyata keçirilən oksidləşmə yolu ilə oksigen saxlayan polifunksional birləşmələrin alınma proseslərinin işlənilib hazırlanmasıdır. Bu reaksiyalar aşağı temperaturda və daha az sayda kənar birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə həyata keçirilir.

Doymuş və doymamış karbohidrogenlərin oksidləşdirici katalitik funksionallaşması müasir dövrdə də prioritet istiqamət olaraq qalmaqdadır. İstifadə olunan katalitik sistemlər fermentlərlə müqayisədə tam mükəmməl olmasalar da, onların iştirakı ilə oksidləşmə proseslərinin aparılması texnoloji cəhətdən daha səmərəlidir.

Praktiki cəhətdən  $H_2O_2$ -dən istifadə etmək sərfəli olduğundan, müasir tədqiqatlarda karbohidrogenlərin oksidləşdirilməsində ona üstünlük verilir. Bu onunla əlaqələndirilir ki, birincisi,  $H_2O_2$ -in iştirakı ilə olan reaksiyalar seçici olaraq maye fazada, “yaşıl kimya”nın tələbatına uyğun olaraq<sup>1</sup> aparılır. İkincisi, proseslər alümosilikatların, karbon və yaxud nanostrukturulu materiallar üzərinə hopdurulmuş keçid metal birləşmələrinin immobilizasiyasından hazırlanan kompleks sistemlərin və digər heterogen katalizatorların iştirakı ilə sadə texnoloji tərtibatla həyata keçirilir.

Alifatik, alitsiklik, alkenilaromatik doymamış karbohidrogenlərin və onların törəmələrinin karbon-karbon ikiqat rabitəsindən oksidləşməsi haqqında olan tədqiqatlara çoxsaylı işlər

---

<sup>1</sup> Hamamoto, N.A. Recyclable catalytic system for green oxidation using. Temperature responsive catalysis/N.A.Hamamoto, S.Ikagami//J.Synt.Org.Chem. - 2008, V.6, №3, - pp. 205-214

həsr olunmuşdur<sup>2,3</sup>. Sənaye miqyasında doymamış birləşmələrin oksidləşdirici funksionallaşması molibden, volfram və digər keçid metalların birləşmələrinin iştirakı ilə aparılır.

Karbohidrogenlərin homogen katalizatorların iştirakı ilə maye fazada oksidləşməsi prosesində əsas problemlərdən biri onların reaksiya qarışığından ayrılması və təkrar istifadəsidir. Mövcud problem bu birləşmələrin heterogenləşdirilməsi ilə həll oluna bilər. Bu istiqamətdə daha uyğun variant keçid metalların və yaxud onların birləşmələrinin, kationlarının, mikro- və mezoməsaməli materialların strukturunda olan vakant yerlərə daxil edilməsi məqsədəuyğun hesab olunur.

Ədəbiyyat mənbələrinin araşdırılması göstərir ki, müasir dövrdə əsas tədqiqat işləri yuxarıda göstərilən katalizatorların iştirakı ilə C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> monotsiklik doymamış karbohidrogenlərin oksidləşdirilməsi istiqamətində aparılır. Di-, tri- və politsiklik doymamış karbohidrogenlərin, o cümlədən, körpü quruluşlu birləşmələrin oksidləşdirilməsi yalnız peroksoturşuların iştirakı ilə öyrənilmişdir. Ədəbiyyatda bu istiqamətdə olan məlumatlar epizodik hallarda təsadüf edilir.

Hal-hazırda aktual məsələlərdən biri politsiklik doymamış karbohidrogenlərin ekoloji təmiz oksidləşdiricilərin (molekulyar oksigen, hidrogen peroksid) iştirakı ilə oksidləşmə üsullarının işlənilib hazırlanması və bu prosesin həyata keçirilməsi üçün effektiv katalitik sistemlərin işlənilib hazırlanmasıdır. Tri- və tetratsiklik körpülü doymamış karbohidrogenlərin bu katalizatorların iştirakı ilə epoksidləşmə prosesinin öyrənilməsi həm elmi, həm də praktiki cəhətdən maraq doğurur.

---

<sup>2</sup> Матиенко, Л.И. Селективное каталитическое окисление углеводородов/ Л.И.Матиенко, Л.А.Мослова, Г.Е.Зайков//Успехи химии, - 2009, Т.78, №3, - с. 227-247

<sup>3</sup> Алимарданов, Х.М. Окислительное дигидроксилирование алициклических непредельных углеводородов с винильными и норборненовыми фрагментами в псевдогомогенной системе//Х.М.Алимарданов, Н.И.Гарибов, М.Я.Абдуллаева и др. Журн.общей химии, - 2013, Т.83, №1, - с. 70-79

Təqdim olunan dissertasiya işi müxtəlif quruluşlu bi-, tri- və tetratsiklik doymamış karbohidrogenlərin hidrogen peroksid vasitəsilə katalitik funksionallaşdırılması və alınan nəticələrin ümumiləşdirilməsi kimi aktual bir məsələnin həllinə doğru yönəlmişdir.

**Tədqiqatın obyektı və predmeti.** Təqdim olunan dissertasiya işi tsiklopentadien, tsikloheksa-1,3-dien, 4-viniltsikloheksen və bitsiklo [2.2.1] hept-2-en əsasında sintez edilmiş körpü quruluşlu tri- və tetratsiklik doymamış karbohidrogenlərin və onların bəzi alkil törəmələrinin hidrogen-peroksid və ya hidroperitlə (hidrogen-peroksidlə karbamidin klatrat adduktu) katalitik oksidləşdirilməsi ilə müvafiq epoksidlərin və ikiatomlu spirtlərin alınmasıdır.

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri.** Dissertasiya işində həll olunacaq məsələlərə aşağıdakılar daxildir:

- Tsiklopentadien, tsikloheksa-1,3-dien, 4-viniltsikloheksen və norbornen əsasında tri- və tetratsiklik körpü quruluşlu dien karbohidrogenlərinin sintezi və onların monoolefinlərə katalitik hidrogenləşdirilməsi reaksiyanın tədqiqi və optimal şəraitin tapılması;
- C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> tri- və tetratsiklik olefinlərin hidrogen peroksidlə selektiv oksidləşdirilməsi üçün Co<sup>3+</sup> və Ce<sup>3+</sup> kationları və HBr ilə modifikasiya olunmuş fosforheteropolimolibdat katalitik sistemlərin hazırlanması;
- Hazırlanmış katalitik sistemin iştirakı ilə C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> tri- və tetratsiklik körpü quruluşlu doymamış karbohidrogenlərin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vasitəsilə epoksidlərə və ikiatomlu spirtlərə katalitik oksidləşdirilməsi reaksiyasına təsir edən amillərin tədqiqi və onların optimal şəraitlərinin müəyyən edilməsi;
- C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> tri- və tetratsiklik doymamış karbohidrogenlərin quruluşu və oksidləşmə qabiliyyətinin müqayisəli asılılığının tədqiqi;
- C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> makrotsiklik körpü quruluşlu epoksid və diollar əsasında politsiklik fraqmentli visinal aminspirtlərin alınması və tətbiq sahəsinin araşdırılması.

**Tədqiqat metodları.** Tədqiqat prosesində hazırlanmış katalitik komplekslərin, alınmış tri- və tetratsiklik körpü quruluşlu doymamış karbohidrogenlərin və onların oksigenli birləşmələrinin tərkibi və quruluşunu təyin etmək üçün qaz-maye xromatoqrafik, xromato-kütləspektroskopik, habelə İQS, NMR, DSK, SEM, RFA və digər fiziki-kimyəvi üsullardan istifadə edilmişdir.

### **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar**

- Tsiklopentadien, tsikloheksa-1,3-dien, bitsiklo [2.2.1] hept-2-en və 4-vinilsikloheksen əsasında C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> tri- və tetratsiklik körpü quruluşlu dien karbohidrogenlərin sintezi və onların monoolefinlərə qədər hidrogenləşdirilməsi istiqamətində aparılan tədqiqatların nəticələri;
- Sintez olunmuş karbohidrogenlərin hidrogen-peroksid və onun karbamid ilə kompleksi (hidroperit) vasitəsilə oksidləşdirilməsi üçün kobalt-molibden bromid və serium-molibden-bromid katalitik sistemlərin hazırlanması və fiziki-kimyəvi üsullarla tədqiqi istiqamətində əldə edilmiş nəticələr;
- C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> tri- və tetratsiklik körpü quruluşlu dien və monoolefin karbohidrogenlərin epoksidləşdirilməsi və hidrksilləşməsi istiqamətində aparılan tədqiqatların nəticələri;
- Tri- və tetratsiklik körpü quruluşlu doymamış karbohidrogenlərin və onların alkil törəmələrinin quruluşu və oksidləşmə qabiliyyəti arasında əlaqənin müqayisəli araşdırılmasından alınan nəticələr.

**Tədqiqatın elmi yeniliyi.** İlk dəfə olaraq, C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> polistiklik, körpü quruluşlu doymamış karbohidrogenlərin hidrogen peroksid (və ya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> adduktu) vasitəsilə induktiv katalitik oksidləşdirilməsi yolu ilə makrotsiklik epoksidlər və ikiatomlu spirtlər alınmışdır.

Politsiklik (tri- və tetratsiklik) doymamış karbohidrogenlərin selektiv oksidləşdirilməsi (epoksidləşdirilməsi və dihidrksilləşdirilməsi) üçün yüksək aktivliyə malik katalizatorlar hazırlanmış və onların iştirakı ilə reaksiyaların optimal şəraitləri müəyyən edilmişdir.

Tsiklopentadien, tsikloheksadien, norbornen və vinilsikloheksen əsasında sintez olunmuş C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> polistiklik dienlərin

epoksidləşdirilməsinin, əsasən, molekulda tsiklopenten və ya tsikloheksen fraqmentlərindən getdiyi müəyyən edilmişdir. Göstərilən karbohidrogenlərin epoksidləşmə və hidrosillləşmə qabiliyyətinin müqayisəli xarakteri göstərilmişdir.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> tri- və tetratsiklik körpü quruluşlu doymamış karbohidrogenlərin epoksidləşdirilməsi reaksiyasının nəzəri və eksperimental əsaslarının işlənilib hazırlanması sənaye miqyasında yeni katalitik sistemlərdən istifadə etməklə neft-kimya xammalları əsasında prinsipial olaraq yeni epoksidləşmə proseslərinin tətbiqinə imkan yaradır.

C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> tritsiklik dien karbohidrogenlərinin oksioliqomerləşməsi yüksək keyfiyyətli termoreaktiv örtük materialının alınmasında istifadə oluna bilər.

Bu birləşmələrdən polimer materiallarda plastifikator, bioloji aktiv maddələrin istehsalında sintonlar kimi geniş istifadə olunması tövsiyə edilir.

Sintez edilmiş yeni C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> körpü quruluşlu politsiklik aminspirtləri antimikrob xassələrə malikdirlər və onların motor yağlarında antimikrob xassəli aşqar kimi istifadə edilməsi tövsiyə edilir.

**Müəllifin şəxsi iştirakı.** Dissertasiya işində məqsəd və tapşırıqların müəyyənləşdirilməsi, tədqiqat metodlarının seçilməsi, katalizatorların hazırlanması, onların aktivliyinin yoxlanılması, ilkin maddələrin sintezi, təcrübələrin aparılması müstəqil olaraq iddiaçı tərəfindən yerinə yetirilmişdir. Alınmış məlumatların işlənməsi, onların analizi və məruzələr şəklində şərh edilməsi, elmi məqalələr şəklində çapa hazırlanması və təqdim olunması birbaşa iddiaçı tərəfindən həyata keçirilmişdir.

**Dərc olunmuş əsərlər.** Dissertasiya mövzusunda dair 21 elmi əsər dərc olunmuşdur, o cümlədən 9 məqalə, 4 konfrans materialı, 7 tezis çap olunmuş, 1 Azərbaycan patenti alınmışdır. Məqalələr “Russian Petroleum of Chemistry”, “Russian Journal of General Chemistry”, “Processes of petrochemistry and oil refining”, “Chemical problems”, “Молодой ученый”, “Azərbaycan kimya jurnalı”nda çapdan çıxmışdır.

**Aprobasiyası və tətbiqi.** Dissertasiya işi üzrə materiallar aşağıdakı konfranslarda dinlənilmiş və müzakirə edilmişdir: “Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublikanın elmi-praktiki konfransı” (Bakı 2014), Materials digest of the XI International scientific and practice conference “Trends of modern science” (Sheffield, 2014), Ümummillî lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş elmi-praktik konfransın materialları (Gəncə, 2015), “Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri. Beynəlxalq elmi konfrans” (Gəncə, 2016), “Химические реактивы, реагенты и процессы молотоннажной химии” Реактив-2016. XXX Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти академика АН РФ Дильюса Рахманкулова (г. Уфа, 2016), международная научная конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посв. 100-летию акад. Б.К.Зейналова, (Баку-2017), Международная научно-техническая конференция «Инновативные перспективы развития нефтепереработки нефтехимии», посвященная 110-летию академика В.С.Алиева (2018, Баку), Материалы XXXII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», посвященной 80-летию Академии наук Республики Башкортостан Дильюса Лутфуллича Рахманкулова, (г.Уфа, 2019), “Akademik Sahib Müseyib oğlu Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş konfrans” (Bakı 2023).

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.**

İş Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Y.N.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

**Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi.**

Dissertasiya giriş, 4 fəsil, istifadə edilmiş 220 ədəbiyyat mənbəyinin siyahısından, 32 şəkil və 38 cədvəldən ibarətdir və 171 səhifədə çap olunmuşdur. Bura giriş (11575 işarə), I fəsil (50876 işarə), II fəsil (21377 işarə), III fəsil (44969 işarə), IV fəsil (43872 işarə), nəticələr (3993 işarə) daxildir. Dissertasiyanın ümumi həcmi



176 662 işarə (şəkillər, cədvəllər, qrafiklər, əlavələr və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) təşkil edir.

**Girişdə** işin aktuallığı, dissertasiya işinin qarşıya qoyulmuş məqsədləri, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, alınan nəticələrin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti, dərc olunmuş elmi əsərlərin ümumi sayı haqqında məlumat verilmişdir.

**Birinci fəsilə** metalkompleks katalizatorların iştirakı ilə doymamış karbohidrogenlərin maye fazada oksidləşdirilməsi, bi-, tritsiklik körpü quruluşlu, kondensləşmiş və makrotsiklik doymamış karbohidrogenlərin epoksidləşdirilməsinə dair müasir ədəbiyyat məlumatlarının icmalı, kritik təhlili verilmişdir.

**İkinci fəsilə** tədqiqat prosesində istifadə edilən ilkin maddələrin sintezi, onların fiziki-kimyəvi xassələri, katalizatorların hazırlanması, tədqiqatların aparılması və əsas analiz üsulları, istifadə olunan fiziki aparatlar haqqında məlumatlar verilmişdir.

**Üçüncü fəsilə** tsiklopentadien, norbornen, 4-viniltsikloheksen və stiroil əsasında sintez edilmiş C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> tri- və tetratsiklik monoolefin və dienlərin epoksidləşdirilməsinin tədqiqatının nəticələri, müxtəlif amillərin reaksiyaların gedişinə təsiri, alınan məhsulların fiziki və kimyəvi göstəriciləri haqqında məlumatlar şərh edilmişdir. Alınan birləşmələrin quruluşu İQ, -NMR <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C spektroskopiyası metodları ilə öyrənilmiş və təsdiq edilmişdir.

**Dördüncü fəsilə** tsikloheksadien əsasında sintez edilmiş tritsiklik, habelə bəzi tetratsiklik doymamış karbohidrogenlərin epoksidləşdirilməsi və dihidroksilləşməsi, sintez olunmuş oksiranların və diolların bəzi amin birləşmələri ilə aminoliz reaksiyalarının nəticələri və alınan birləşmələrin yağlarda antimikrob xassələrinin öyrənilməsi istiqamətində aparılan tədqiqatlara həsr olunmuşdur.

Dissertasiya işi əsas nəticələr və istifadə edilmiş ədəbiyyat mənbələrinin siyahısı ilə tamamlanmışdır.

# DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU

## 1. Katalizatorlar və tədqiqatın metodları.

C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> politsiklik körpü quruluşlu doymamış karbohidrogenlərin epoksidləşdirilməsi və oksidləşdirici hidrosilləşməsi üçün CoBr<sub>2</sub> və Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilə modifikasiya olunmuş fosforpolioksomolibdat katalizatorlarından istifadə edilmişdir.

Katalizatorların effektivliyi standart şəraitdə tritsiklo [5.2.1.0<sup>2.6</sup>] desenin hidrogen-peroksidin sulu məhlulu və hidroperit (hidrogen-peroksidin karbamid ilə klatrat kompleksi) ilə epoksidləşdirilməsi reaksiyasında yoxlanılmışdır.

CoCO<sub>3</sub> və HBr, həmçinin Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilə modifikasiya olunmuş fosforpolioksomolibdatın ilkin və H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilə işlənmiş nümunələrinin səthinin morfoloqiyası SEM (skan elektron mikroskopu) vasitəsilə müəyyən edilmişdir. İQ spektrlər “Alpha” (Bruker) və Vertex (Bruker) spektrometrlərində müvafiq olaraq 400-4000 sm<sup>-1</sup> və 100-700 sm<sup>-1</sup> sahəsində alınmışdır.

Miniflex (Rigaku) difraktometrində rentgen-faza analizinə əsasən katalizatorun faza tərkibi öyrənilmiş və modifikatorların kompleksin xarici sferasında olması müəyyən edilmişdir.

Oksidləşmə prosesində H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin konversiyasına nəzarət permanqanatometriya üsulu ilə həyata keçirilmişdir.

İlkin karbohidrogenlərin təmizliyi və alınan oksidatın tərkibi QMX və İQ-spektroskopik üsulla müəyyən edilmişdir. QMX analizi “Svet-500” xromatoqrafında aparılmışdır. Xromato-kütlə spektrləri GC 7890 A-MSD 5975 C Agilent Technologies (kalonka HP5-MS, temperatur rejimi 40-dan 280°C-yə kimi, daşıyıcı qaz-helium) cihazında, NMR <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C-spektrləri isə “Bruker” firmasının spektrometrində 300,18 MHz tezliyində çəkilmişdir.

## 2. **Tsiklopentadien, tsikloheksa-1,3-dien, norbornen və 4-viniltsikloheksen əsasında alınmış C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> tri- və tetratsiklik mono- və diolefinlərin oksidləşdirilməsi**

Politsiklik körpü quruluşlu C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> doymamış karbohidrogenlərin epoksidləşdirilməsi üçün ilkin tədqiqatlar qarışıq turşusunun iştirakı ilə iki istiqamətdə aparılmışdır.

1) Tritsiklodesenin (TTDE) və tritsiklodekadienin (TTDD) 30-41%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sulu məhlulu və 85%-li HCOOH iştirakı ilə;

2) Bu karbohidrogenlərin hidroperitin HCOOH məhlulunda oksidləşdirilməsi yolu ilə.

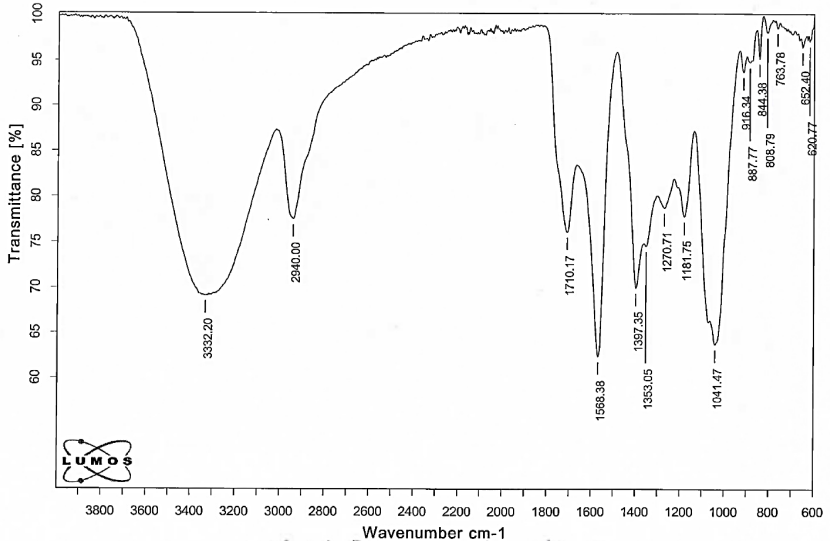
Hər iki halda epoksidləşmə reaksiyası zamanı “in situ” əmələ gələn peroksometan turşusunun iştirakı ilə gedir. Onun əmələ gəlməsi isə H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCOOH mol nisbətindən çox asılıdır. Bu nisbət 1:4-5 olduqda epoksidləşmənin kifayət qədər sürətlə getməsi müşahidə edilir.

Göstərilən peroksokompleks su fazasında yarandığından TTDE və TTDD-nin oksidləşməsinə təsir edən əsas amil reaksiyanın temperaturu və reagentlərin qarışdırılma sürətidir.

Yüksək çıxım 70-80°C temperaturda və qarışdırılma sürəti 600-700 dövr/dəq olduqda əldə edilir. 30-40°C temperatur intervalında reaksiyanın induksiya müddəti çox böyükdür və 24 saat müddətində karbohidrogenlərin çevrilməsi 2-3% təşkil edir. 70-80°C temperaturda TTDE-nin çevrilmə dərəcəsi 23,7-24,0%, monoepoksidə görə seçicilik 35%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin sulu məhlulunu istifadə etdikdə 71,8-78,7%, hidroperit olan halda isə 83,0-83,7% təşkil edir. TTDE-dən fərqli olaraq TTDD-nin epoksidləşdirilməsi onun oksioliqomerləşməsi ilə müşayiət olunur.

Reaksiya qarışığında epoksitritsiklodekanla yanaşı müvafiq diepoxid, diol, tetraolun güman edilən izomerləri, onların kondensləşmə məhsulu müəyyən edilmişdir. Alınan oliqomer fraksiyası termoreaktiv örtük materialı kimi sınaqdan keçirilmişdir.

TTDE və TTDD-nin epoksidləşməsi modifikasiya olunmuş fosforpolioksomolibdat katalizatorunun iştirakı ilə daha selektiv gedir.



**Şəkil 1. TTDD-nin hidrogen-peroksidlə oksidləşməsindən alınan oliqomer fraksiyasının İQ-spektri.**

### **3. Tritsiklo [5.2.1.0<sup>2.6</sup>]-desenin hidrogen-peroksidlə katalitik epoksidləşdirilməsi**

Tritsiklodesenin  $H_2O_2$  ilə epoksidləşdirilməsində  $CoCO_3+HBr$  və ya  $Ce(NO_3)_3+HBr$  ilə modifikasiya olunmuş fosforpolioksomolibdat və fosforpolioksovolframat katalizatorlarından istifadə edilmişdir. Katalizatorların aktivliyi substratın konversiyası və əsas oksidləşmə məhsulları-epoksid və diola görə selektivlik ilə müəyyən edilmişdir. İlkin nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Göstərilən katalizatorların iştirakı ilə tritsiklodesenin epoksidləşdirilməsi müəyyən induksiya (30-40 dəq) müddəti tələb edir. Lakin sistemin pH-nı aşağı saldıqda ( $pH \leq 3-4$ ) induksiya müddətini kəskin sürətdə azaltmaq mümkündür. Bu məqsəd üçün  $C_1-C_2$  karbon turşularından istifadə edilir.

## Cədvəl 1

**Trisiklodesenin 35%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> məhlulu ilə katalitik oksidləşməsinin nəticələri [T=70 °C, τ=6 saat, CMe=4·10<sup>-2</sup> q-ion/l, TTDE: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>COOH+ 1:2.0:0.1, TTDE-50 mmol] (Me=Mo,W)**

№	Katalizator	TTDE-nin çevrilməsi, %	Oksidatın tərkibi, %			Çıxım, %	
			Epoksid	Diol	Oliqomer	Epoksid	Diol
1.	P <sub>0,17</sub> Mo <sub>2,14</sub> CoBr <sub>0,27</sub> O <sub>6,8</sub>	88.4	79.2	13.2	7.6	70.0	11.7
2.	P <sub>0,22</sub> Mo <sub>2,67</sub> CoBr <sub>0,26</sub> O <sub>6,8</sub>	87.3	83.0	11.0	6.0	72.5	9.6
3.	P <sub>0,25</sub> Mo <sub>3,0</sub> CoBr <sub>0,25</sub> O <sub>10</sub>	90.2	85.0	6.6	8.4	76.7	6.0
4.	P <sub>0,28</sub> Mo <sub>3,43</sub> CoBr <sub>0,23</sub> O <sub>11,2</sub>	86.4	82.3	10.4	7.3	71.1	9.0
5.	P <sub>0,28</sub> Mo <sub>4</sub> CoBr <sub>0,2</sub> O <sub>11,2</sub>	87.0	83.0	8.1	8.9	72.2	7.0
6.	P <sub>0,17</sub> W <sub>2,14</sub> CeBr <sub>0,27</sub> O <sub>6,8</sub>	81.2	81.0	9.8	9.2	65.8	8.0
7.	P <sub>0,22</sub> W <sub>2,67</sub> CeBr <sub>0,26</sub> O <sub>6,8</sub>	76.4	78.3	11.7	10.0	59.8	8.9
8.	P <sub>0,25</sub> W <sub>3,0</sub> CeBr <sub>0,25</sub> O <sub>10</sub>	78.3	81.0	10.6	8.4	63.4	8.3
9.	P <sub>0,28</sub> W <sub>3,43</sub> CeBr <sub>0,23</sub> O <sub>11,2</sub>	85.4	82.4	5.9	11.7	70.4	5.0
10.	P <sub>0,28</sub> W <sub>4</sub> CeBr <sub>0,2</sub> O <sub>11,2</sub>	86.0	82.0	5.4	12.6	70.5	4.6

Cədvəl 1-də verilən məlumatlar istifadə edilən katalitik sistemlərin yüksək aktivliyə malik olduğunu göstərir. Lakin homogen katalizatorlar üçün ümumi olan çatışmayan cəhəti onların reaksiya məhsullarından ayrılmasının və regenerasiyasının çətinliyidir.

Bunu nəzərə alaraq daha yüksək aktivlik göstərən nümunə müxtəlif daşıyıcılar üzərində hopdurmaqla üsulu ilə heterogenləşdirilmiş və onların aktivliyi oksidləşmə reaksiyasında yoxlanılmışdır (cədvəl 2).

## Cədvəl 2

**Trisiklododesenin 35%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilə heterogenləşdirilmiş P<sub>0,25</sub>Mo<sub>3,0</sub>CoBr<sub>0,25</sub>O<sub>10</sub> katalitik sistemdə oksidləşdirilməsinin nəticələri [T=70°C, τ=6 saat, kat-2q (Mo<sup>n+</sup>- 15%), TTDE: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>COOH=1:2.0:0.1, TTDE-50 mmol]**

Daşıyıcı	TTDE-nin konv.sı, %	Oksidatın tərkibi, %			Çıxım, %	
		Epoksid	Diol	Oliqomer	Epoksid	Diol
HNaMor	67,2	58,3	36,9	4,8	39,2	24,8
HNa-YMS	42,3	65,7	31,3	3,0	27,8	13,2
TiO <sub>2</sub>	58,4	68,0	28,2	3,8	39,7	16,5
Mikrostrukturlu karbon materialı (MKM)	68,6	70,4	24,4	5,2	48,3	16,7

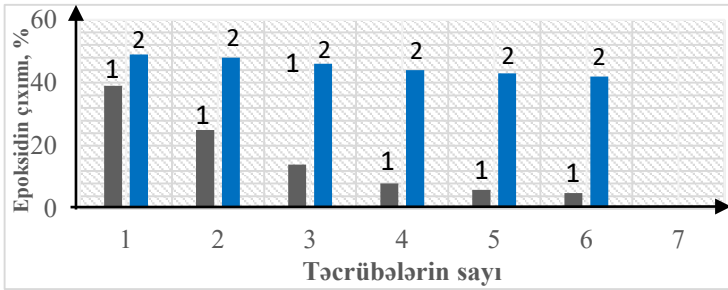
Cədvəl 1 və 2-ni müqayisə etdikdə heterogenləşdirilmiş katalizator nümunələrinin bu reaksiyada aktiv olduğu nəzərə çarpır.

Lakin HNaMor, HNa-YMS seolitləri və TiO<sub>2</sub> əsasında hazırlanmış katalizatorlar yüksək aktivlik göstərsələr də, onların

aktivliyi birinci təcrübədən sonra kəskin azalır. Seolitlərə və titan (IV) oksidinə hopdurulmuş aktiv kütlə reaksiya məhsulları ilə yuyulur və onlar məhlula keçirlər.

Mikrostrukturlu karbon materialı üzərində hazırlanmış katalizator nümunələrinin aktivliyi uzun müddət sabit qaldığından aparılan sonrakı tədqiqatlarda onlardan istifadə edilmişdir. Daha yüksək nəticələr 7,5-10,0 kütlə %  $Mo^{n+}$  (və ya  $W^{n+}$ ) saxlayan nümunələrdə əldə edilmişdir. (şəkil 2)

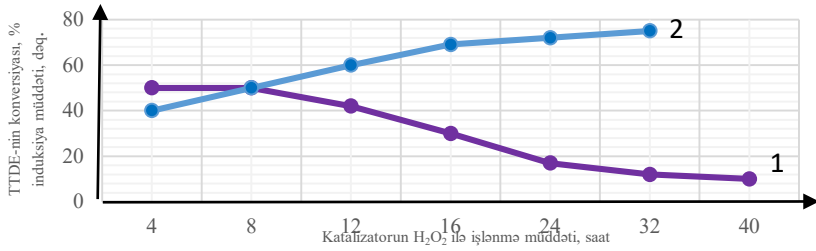
Bu katalizatorların iştirakı ilə TTDE-nin epoksidləşdirilməsi reaksiyasına təsir edən bir sıra amillər: oksidləşdiricinin təbiətinin və qatılığının, temperaturun, reaksiyanın aparılma müddətinin, məhlulun pH göstəricisinin təsiri öyrənilmişdir.



**Şəkil 2.**  $P_{0,25}Mo_{3,0}CoBr_{0,25}O_{10}/HNaMo$  (1) və  $P_{0,25}Mo_{3,0}CoBr_{0,25}O_{10}/MKM$  (2) sistemlərinin TTDE-nin 35%-li  $H_2O_2$  məhlulu ilə oksidləşməsində stabilliyinin dəyişməsi ( $T=70^\circ C$ , hər təcrübə müddəti  $\tau=6$  saat) olaraq dəyişmir.

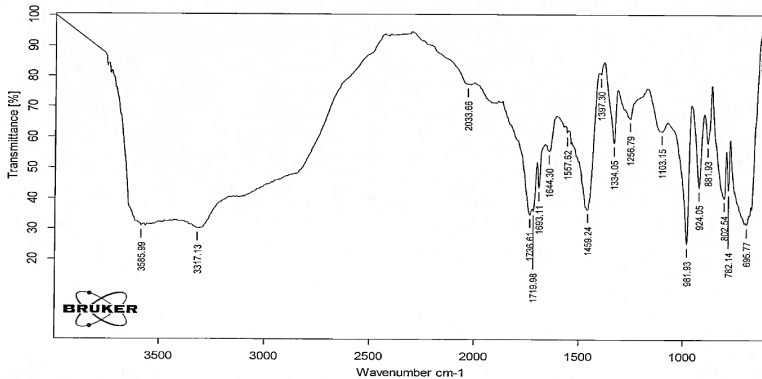
### 3.1. Kobalt və serium kationları ilə modifikasiya olunmuş fosforpolioksomolibdat iştirakında $C_{10}$ - $C_{12}$ tri- və tetratsiklik doymamış karbohidrogenlərin epoksidləşdirilməsi

TTDE-nin hidrogen-peroksidlə katalitik epoksidləşdirilməsi 50-60 dəqiqəyə qədər induksiya müddətindən keçir. Lakin katalizatorun əvvəlcədən  $H_2O_2$  ilə işlənməsi induksiya müddətini kəskin azaltmağa imkan verir (şəkil 3).



**Şəkil 3.  $P_{0,25}Mo_{3,0}CoBr_{0,25}O_{10}/MKM$  katalizatorunun 35%-li  $H_2O_2$  ( $Mo^{n+}:H_2O_2=1:100$ ) ilə işlənməsinin induksiya müddətinə (1) və katalizatorun aktivliyinə (2) təsiri**

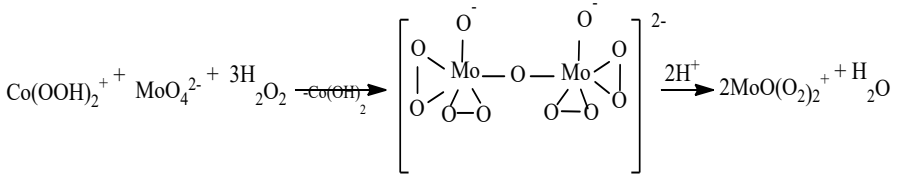
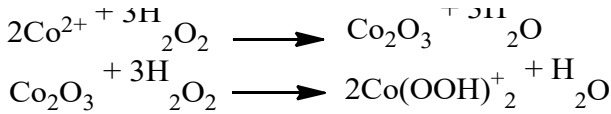
Katalizatorun  $Mo^{n+}: H_2O_2=1:100$  mol nisbətində 24-48 saat ərzində işlənməsi ilə induksiya müddəti 50 dəq.-dən 10-15 dəqiqəyə qədər azalır. Bu katalizatorun iştirakı ilə TTDE-nin konversiyası 75,4%-ə çatır.



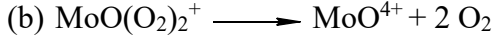
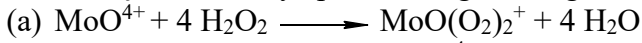
**Şəkil 4. Hidrogen-peroksiddə işlənmiş  $P_{0,25}Mo_{3,0}CoBr_{0,25}O_{10}$  nümunəsinin İQ-spektri.**

Alınan katalizatorun İQ-spektrində  $Mo-OOH$  ( $3587,7$  və  $3306,1$   $sm^{-1}$ ) və  $\begin{matrix} O \\ | \\ Mo < \\ | \\ O \end{matrix}$  rabitəsinin ( $869, 781, 706$   $sm^{-1}$ ) simmetrik və asimmetrik rəqs zolaqlarının olduğu müəyyən edilmişdir.

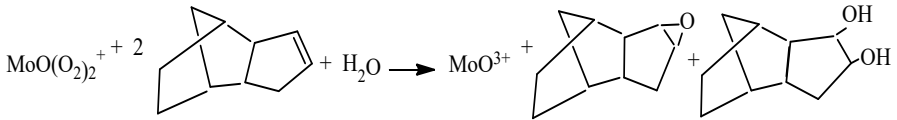
Hidrogen-peroksidin iştirakı ilə oksoperoksokompleksin induktiv əmələ gəlməsi aşağıdakı reaksiyalar üzrə getməsi güman edilir:



Alınan qızılı-sarı rəngli molibden-peroksokompleksi qızırdırıqda o, yaşılımtıl-mavi rəngli kütləyə çevrilir. Bu zaman, aşağıdakı oksidləşmə-reduksiya prosesinin getməsi güman edilir:



TTDE-nin oksidləşməsi prosesində (b) mərhələsinin substratın iştirakı ilə getdiyindən



peroksidin qeyri-məhsuldar parçalanması müvafiq epoksid və diolun əmələ gəlməsi ilə əvəz olunur. TTDE-nin konversiyası və oksidatın tərkibi substrat:oksidləşdirici mol nisbətindən (cədvəl 3) və temperaturdan asılıdır.

**Cədvəl 3**

**TTDE ilə hidrogen-peroksidin mol nisbətinin oksidatın çıxımına və tərkibinə təsiri (T=70°C, τ=8saat, katalizator-P<sub>0,25</sub>Mo<sub>3,0</sub>CoBr<sub>0,25</sub>O<sub>10</sub>/MKM=2 qr (Mo<sup>n+</sup>-15%) C<sub>TTDE</sub>=50mmol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-35%-li sulu məhlul, TTDE:CH<sub>3</sub>COOH=1:0,1)**

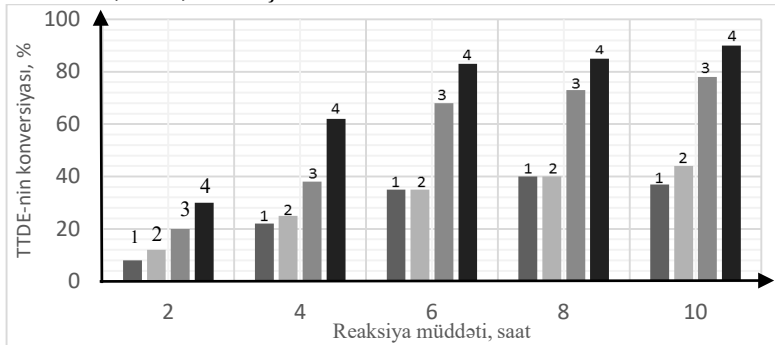
TTDE: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> nisbəti	TTDE-nin konversiyası, %	Oksidatın tərkibi, %			
		Epoksid	Diol və monoefiri	Digər oksidləşmə məhsulları	Oksiliqomerlər
1:1	33,4	78,3	18,6	-	3,1
1:2	68,6	70,4	24,4	-	5,2
1:3	75,0	61,5	27,0	4,5	7,0
1:4	81,8	42,0	38,0	8,0	12,0
1:5	87,3	30,4	44,3	10,4	14,9
1:6	92,6	22,3	47,6	10,9	19,2



Belə ki, TTDE:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mol nisbəti 1:1-3 intervalında dəyişdikdə əsas oksidləşmə məhsulu epoksitritsiklodekan olduğu halda, bu nisbət 1:4-6 intervalında dəyişdikdə oksidatın tərkibində müvafiq qlikolun izomerləri və digər oksidləşmə məhsulları (α-oksiketon, dikarbon turşusu, oksioliqomerlər) üstünlük təşkil edir. Oksidləşdirici kimi 35,0%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dən istifadə etdikdə epoksidin çıxımı 48,3%, hidroperit götürüldükdə 74,5% təşkil edir.

Sonuncu halda oksidatın tərkibi istifadə olunan sirkə turşusunun qatılığından asılıdır. 40-60%-li turşunun iştirakında TTDE-nin çevrilməsi 9,7-67,6%, epoksid və diolun oksidatdakı miqdarı praktiki olaraq bərabər olur.

Substratın çevrilməsinin aşağı düşməsi sistemdə peroksokompleksin azalması və əksinə, qeyri-aktiv molibden və ya volfram akvakompleksinin artması ilə izah edilir. 90-95%-li turşudan istifadə etdikdə TTDE-nin çevrilmə dərəcəsi 82,8-83,5%, epoksidin çıxımı isə 85,4-89,2%-ə çatır.



**Şəkil 5. TTDE-nin müxtəlif oksidləşdiricilər iştirakında katalitik oksidləşdirilməsinin nəticələri. 1. Üçlü-butil hidroperoksid; 2. Kumil-hidroperoksid; 3. 35%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin suda məhlulu; 4. Hidroperit [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

Oksidləşdiricinin təbiətinin təsirini daha ətraflı öyrənmək üçün TTDE-nin oksidləşdirilməsində üçlübutilhidroperoksid (ÜBHP) və kumil-hidroperoksiddən (KHP) də istifadə edilmişdir. (şəkil 5)

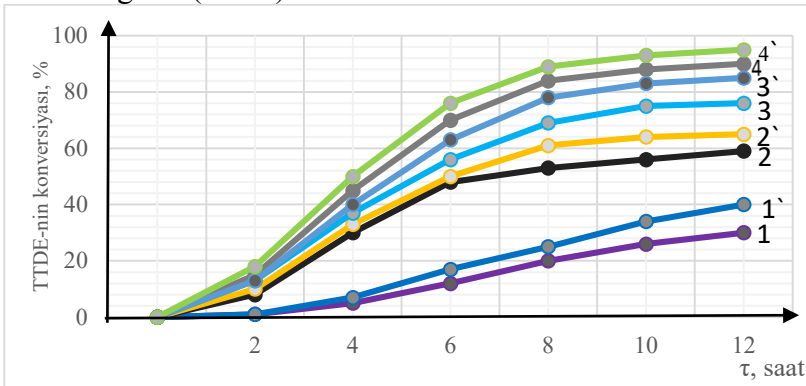
Həlləddici kimi hər iki halda toluol və izopropil spirtinin qarışığı (1:1) götürülmüşdür.

### 3.2. Müxtəlif amillərin TTDE-nin epoksidləşdirilməsi və dihidroksilləşməsinə təsiri

TTDE-nin katalitik oksidləşməsinə təsir edən əsas amillərdən biri katalizatorun miqdarının və temperaturun dəyişməsidir. Oksidləşmə katalizatorsuz praktiki olaraq getmir. Məhlulda katalizatorun miqdarını 15,0 q/l-ə qədər artırıqda reaksiyanın sürəti xətti olaraq artır. 15,0-17,0 q/l intervalında isə sürətin artımı azalır. Bu intervalda reaksiyanın katalizatora görə tərtibi sıfır ilə vahid arasında dəyişir. 17,0 q/l-dən yuxarı reaksiyanın katalizatora görə tərtibi sıfıra yaxındır.

Temperaturun reaksiyanın istiqamətinə təsiri 40-80 °C intervalında nəzərdən keçirilmişdir. (şəkil 6)

40-60 °C intervalında TTDE-nin oksidləşməsi böyük induksiya müddəti ilə gedir (2 saat).



**Şəkil 6. Müxtəlif temperaturlarda TTDE-nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin 35%-li sulu məhlulu və hidroperitlə oksidləşməsinin dinamikası. Temperatur, °C: 1,1'-40; 2,2'-60; 3,3'-70; 4,4'-80; 1,2,3,4-oksidləşdirici- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin 35%-li məhlulu, 1',2',3',4'-hidroperit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + karbamidin adduktu)**

7 saat ərzində çevrilmə dərəcəsi 12,0-15,5%, reaksiyanın əsas məhsulu-endo-4-oksa-ekzotetratsiklo [6.2.1.0<sup>3.5</sup>.0<sup>2.7</sup>] undekanın çıxımı 9,3-10,5% təşkil edir.

Bu şəraitdə H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin çevrilməsi 72,0-83,5% olmuşdur. Bu, reaksiya nəticəsində əmələ gələn molibden oksoperoksokompleksin substrat ilə üçlü kompleks yaratmasının energetik çətinliyi ilə izah

edilə bilər. Temperatur 60°C-dən 80°C-yə qədər qaldırıldıqda TTDE-nin çevrilmə dərəcəsi kəskin şəkildə artır. Oksidatın tərkibi istifadə olunan oksidləşdiricinin təbiətindən çox asılıdır (cədvəl 4).

**Cədvəl 4**  
**TTDE-nin P<sub>0,25</sub>Mo<sub>3,0</sub>CoBr<sub>0,25</sub>O<sub>10</sub>/MKM iştirakı ilə oksidləşməsinə oksidləşdiricinin təbiətinin təsiri (TTDE:[O-oksigen]:CH<sub>3</sub>COOH=1:2:0,1, τ=8 saat, C<sub>TTDE</sub>=50mmol)**

T, °C	TTDE-nin çevrilməsi	Oksidatın tərkibi, %				Çıxım, %	
		Epoksid	Diol və onun monoefiri	Digər oksidləşmə məhsulları	Oliqomer	Epoksid	Diol
<b>35%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin sulu məhlulu</b>							
60	47,8	77,4	22,6	-	-	37,0	10,8
70	68,6	70,4	24,4	-	5,2	48,3	16,7
80	78,0	66,5	27,0	1,3	5,2	51,9	21,0
<b>30%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin dioksan məhlulu</b>							
60	32,6	81,7	18,3	-	-	26,6	6,1
70	53,4	74,0	16,5	2,8	6,7	39,5	8,8
80	70,6	72,4	14,0	3,9	9,7	51,1	9,9
<b>Hidroperit [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]+CH<sub>3</sub>COOH</b>							
60	61,5	89,4	10,6	-	-	55,0	6,5
70	70,3	68,9	24,4	-	6,7	48,5	17,2
80	89,4	79,4	28,9	4,7	7,0	71,0	8,0
<b>Üçlübutilhidroperoksid</b>							
60	16,6	91,6	-	3,1	5,3	15,2	-
70	21,7	84,2	1,3	6,1	8,4	18,3	0,3
80	48,4	82,0	2,0	6,3	9,7	39,7	1,0
90	65,7	71,7	5,2	8,8	14,3	47,1	3,4

TTDE-nin maksimal çevrilmə dərəcəsi oksidləşdirici kimi hidroperitdən istifadə etdikdə əldə edilir. 80°C-də 8 saat ərzində çevrilmə dərəcəsi 89,4%-ə çatır. Epoksidə görə daha yüksək seçicilik isə H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin 30%-li dioksan məhlulunda və hidroperit olan halda (72,4-79,4%) əldə edilir.

Epoksidləşmə reaksiyasını zəif polyar həlledici iştirakında apardıqda reaksiyanın əsas məhsulu endo-4-oksa-ekzo-tetratsiklo [6.2.1.0<sup>3.5</sup>.0<sup>2.7</sup>] undekan olur. Həlledicinin polyarlığı artdıqca, epoksidin çıxımı azalır, əksinə onun hidroliz (asetoliz) məhsulları olan diol və onun monoasetatının çıxımı artır. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində TTDE-nin epoksidləşdirilməsi üçün optimal olaraq aşağıdakı şərait götürülmüşdür: temperatur 80°C, reaksiya müddəti 7-

8 saat, TTDE:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>COOH=1:2:0,1-0,3; kat. P<sub>0,25</sub>Mo<sub>3,0</sub>CoBr<sub>0,25</sub>O<sub>10</sub>/MKM. Bu şəraitdə 35%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin sulu məhlulundan istifadə etdikdə TTDE-nin çevrilməsi 78%, epoksidin çıxımı 59,8%, hidroperitdən istifadə etdikdə isə müvafiq olaraq 89,4 və 71,0% təşkil edir.

### **3.3. Alkil-, tsikloheksenil- və feniləvəzli bi-, tri- və tetratsiklik doymamış karbohidrogenlərin katalitik oksidləşdirilməsi**

Tədqiqat üçün istifadə edilən karbohidrogenlər tsiklopentadienin dimerinin monomerləşməsi şəraitində (160-180°C, HNa-mordenit) 4-vinilsikloheksen, stiroil və norbornenin müxtəlif alkil törəmələri ilə tsiklopentadienin [4+2] kondensləşməsi yolu ilə əldə edilmişdir.

Tədqiqatlar müəyyən edilmiş standart şəraitdə H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin 30%-li dioksan və hidroperitin HCOOH-da məhlulları iştirakında, 80°C temperaturda, substart:oksidləşdirici:HCOOH =1:(1-2):(0,2-0,4)mol nisbətində, P<sub>0,25</sub>Mo<sub>3,0</sub>CoBr<sub>0,25</sub>O<sub>10</sub>/MKM-dan katalizator olaraq istifadə etməklə aparılmışdır. Tritsiklodesen molekuluna metil qruplarının daxil edilməsi substratın oksidləşmə qabiliyyətini kəskin surətdə azaldır, induksiya müddətini isə iki dəfəyə qədər artırır. Güman ki, ikiqat rabitə saxlayan karbon atomunda metil qrupunun olması ekranlaşdırıcı təsir edərək “in-situ” əmələ gələn oksoperoksokompleksin substratla üçlü kompleks əmələ gətirməsini çətinləşdirir. Tritsiklodesenə nisbətən dimetiltritsiklodesenin çevrilmə dərəcəsi eyni şəraitdə 68,6%-dən 36,4%-ə qədər enir.

QMX analizi reaksiyaya götürülən və reaksiyadan qayıdan dimetiltsiklodesenin izomer tərkibinin kəskin fərqləndiyini göstərir. Metil qrupu bilavasitə ikiqat rabitəli karbon atomunda olan izomerlər epoksidləşmə reaksiyasına çətin daxil olduğundan reaksiyadan qayıdan izomer qarışığında onların miqdarı faizlə artır.

Tsikloheksenil- və fenilnorbornen molekulalarında göstərilən radikallar ikiqat rabitədən endo- metilen qrupu ilə ayrıldığından reaksiyanın gedişinə praktiki olaraq təsir etmirlər. Alkil qrupları ikiqat rabitədən daha uzaqda yerləşən tetratsiklododesen molekulalarının oksidləşmə dərəcəsi daha yüksəkdir (cədvəl 5). Qeyd etmək lazımdır ki, di-, tri və tetratsiklik doymamış karbohidrogenlər sırasında

oksioliqomerləşmə sürəti azaldığından epoksid və diola görə seçicilik artır.

### Cədvəl 5

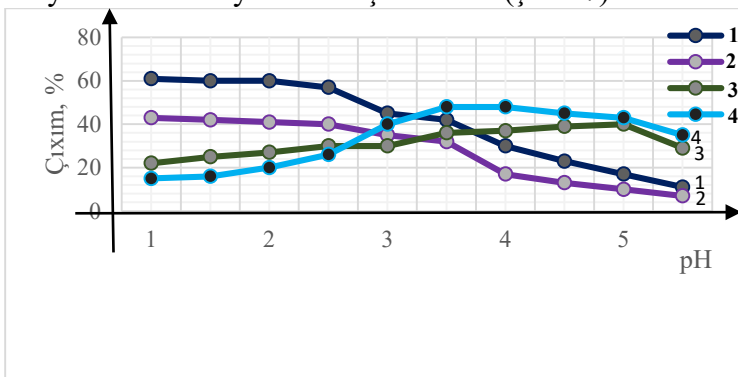
**Alkil-, tsikloheksenil- və feniləvəzli bi-, tri- və tetratsiklik doymamış karbohidrogenlərin hidroperit ilə oksidləşdirilməsinin nəticələri (T=70°C, τ=8s, substrat:[O]:HCOOH mol nisbəti1:2:0,4, kat.- P<sub>0,25</sub>Mo<sub>3,0</sub>CoBr<sub>0,25</sub>O<sub>10</sub>/ MKM)**

Karbohidrogenlər	Karb.çevrilmə dərəcəsi, %	Çıxım, %	
		Epoksid	Diol
2-tsikloheksenilbitsiklo [2.2.1] hept-5-en	47,8	39,2	7,0
2-fenilbitsiklo [2.2.1] hept-5-en	43,6	32,2	9,4
Dimetiltritsiklo [5.2.1.0 <sup>2.6</sup> ] desen (izomer qarışığı)	36,4	29,1	6,6
Tetratsiklo [6.2.1.1 <sup>3.6</sup> .0 <sup>2.7</sup> ] dodes-4-en	87,0	72,5	13,0
9-metiltetratsiklo [6.2.1.1 <sup>3.6</sup> .0 <sup>2.7</sup> ] dodes-4-en	89,0	76,5	12,0
9-etiltetratsiklo [6.2.1.1 <sup>3.6</sup> .0 <sup>2.7</sup> ] dodes-4-en	86,0	76,0	9,0
9-propiltetratsiklo [6.2.1.1 <sup>3.6</sup> .0 <sup>2.7</sup> ] dodes-4-en	83,0	69,0	7,0
9-feniltetratsiklo [6.2.1.1 <sup>3.6</sup> .0 <sup>2.7</sup> ] dodes-4-en	78,2	63,5	10,2
9-tsiklohekseniltetratsiklo [6.2.1.1 <sup>3.6</sup> .0 <sup>2.7</sup> ] dodes-4-en	79,5	66,3	11,3

#### 4.1. Tritsiklo [5.2.2.0<sup>2.6</sup>] undes-3-en və tritsiklo [6.2.2.0<sup>2.7</sup>] dodes-3-enin hidrogen-peroksidlə katalitik epoksidləşdirilməsi və dihidroksilləşdirilməsi

İlkin tədqiqatlar göstərdi ki, tsiklopentadien əsasında alınmış tri- və tetratsiklik doymamış karbohidrogenlərdən fərqli olaraq tsikloheksa-1,3-dien əsasında alınan müvafiq doymamış karbohidrogenlərin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilə katalitik oksidləşdirilməsi daha turş mühitdə (pH=2-3) selektiv gedir. Bu səbəbdən reaksiyalarda CH<sub>3</sub>COOH daha qüvvətli olan HCOOH ilə əvəz edilmişdir. Güman edilir ki, HCOOH qüvvətli turş mühit yaratmaqla yanaşı asanlıqla “in-

situ” peroksometan turşusu əmələ gətirməklə aktiv katalitik kompleksin yaranmasında yaxından iştirak edir (şəkil 7).



**Şəkil 7. Tritsiklo [5.2.2.0<sup>2.6</sup>] undes-3-en (1,4) və tritsiklo [6.2.2.0<sup>2.7</sup>] dodes-3-enin (2,3) 35%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilə katalitik oksidləşdirilməsinin məhlulun pH-ından asılılığı. Katalizator P<sub>0,25</sub>Mo<sub>3,0</sub>CoBr<sub>0,25</sub>O<sub>10</sub> T=70°C, τ=6 saat, 3,4-diol və onun monoformiatı, 1,2-epoksid.**

Göründüyü kimi, oksidləşdirici kimi 35%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> məhlulundan istifadə etdikdə reaksiyanın istiqamətində təsir edən əsas amillərdən biri mühitin pH-nın qiymətidir. pH-ın qiyməti 1-3 intervalında dəyişdikdə hər iki karbohidrogenin əsas oksidləşmə məhsulu qlikol və ya onun monoefiridir (çıxım 38,2-48,3%). Epoksidin çıxımını xarakterizə edən əyriyənin ekstremal şəkildə olması qlikolların paralel-ardıcıl sxem üzrə əmələ gəldiyini göstərir. pH-ın 3,5-6,0 qiymətində qlikolun çıxımı ilk 1,5-2 saat ərzində 3,5-5,0% olur. Bu zaman güman edilir ki, əsasən sis-izomer əmələ gəlir.

Dihidroksilləşmənin regiosektiv gətməsini müəyyən etmək üçün alınan qlikolun İQ-spektrində O-H rabitəsini xarakterizə edən 1050-1080 (trans-izomer) və 1110-1125 sm<sup>-1</sup> (sis-izomer) zolaqlarının nisbəti götürülmüşdür.

İQ- və QMX analizlərinin nəticəsində sis- və trans- izomerlərin nisbətinin 8-12:88-92 olduğu müəyyən edilmişdir. Oksidləşmə prosesində reaksiya məhsullarının çıxımı və onların tərkibi temperatur, reaksiya müddəti, substrat:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mol nisbəti ilə yanaşı götürülən karbohidrogenin təbiətindən də asılıdır (cədvəl 6).

**Cədvəl 6**

**Substrat:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mol nisbətinin tritsikloundesen və tritsiklododesenin 35 %-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilə oksiləşməsinə təsiri [kat-P<sub>0,25</sub>Mo<sub>3,0</sub>CoBr<sub>0,25</sub>O<sub>10</sub> /MKM, T=70°C, τ=6 saat, substrat:HCOOH=1:0,1)**

Substrat: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mol nisbəti	Çevrilmə dərəcəsi, %	Oksidatın tərkibi, %				
		Epoksid	Diol	Mono formiat efiri	α-oksi keton	Oksi- oliqomer
<b>Tritsiklo [5.2.2.0<sup>2,6</sup>] undes-3-en</b>						
1:1	48,3	77,3	11,0	6,8	1,4	3,5
1:1,5	52,4	68,4	17,0	5,1	2,0	7,5
1:2	67,8	53,1	18,1	8,7	6,4	13,7
1:3	70,0	44,7	29,4	8,0	8,3	9,6
1:4	73,	26,0	40,3	4,3	12,4	17,0
1:6	80,6	19,0	36,4	4,6	15,0	25,0
<b>Tritsiklo [6.2.2.0<sup>2,6</sup>] dodes-3-en</b>						
1:1	41,6	79,0	13,7	4,2	-	3,1
1:1,5	44,2	72,6	15,0	4,2	-	8,2
1:2	58,3	58,4	19,2	3,4	1,2	17,8
1:3	64,0	45,0	31,6	4,8	3,7	14,9
1:4	68,3	34,0	46,4	4,7	2,8	12,1
1:6	75,2	21,3	41,7	5,0	4,0	28,0

Belə ki, tritsiklodesen, tritsikloundesen və tritsiklododesen sırasında olefinlərin çevrilmə dərəcəsi azaldığından epoksidlə diolun çıxımı da azalır (cədvəl 2 və 6). NMR <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C analizinə əsasən epoksidləşmə və dihidroksilləşmə tsiklopenten fraqmentindən daha asan gedir. Tritsiklo [5.2.2.0<sup>2,6</sup>] undes-3-endən (TTUE) epoksidə görə yüksək seçicilik TTUE:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mol nisbəti 1:1-3 intervalında dəyişdikdə əldə edilir (53,1-77,3%). Bu mol nisbətini 1:4-6 intervalında dəyişdikdə epoksidin miqdarı azalır, əksinə, diol və onun monoefirinin çıxımı isə artır (cədvəl 6). Eyni zamanda, substratın oksioliqomerləşmə sürəti də artır.

Oksidləşdirici kimi hidroperitdən istifadə etdikdə reaksiyaya götürülən qarışqa turşusunun qatılığı böyük rol oynayır. 85%-li HCOOH-dan istifadə etdikdə H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:HCOOH mol nisbəti 1:1-1,5 olduqda epoksidə görə selektivlik 71,5-87,4%-ə qədər yüksəlir. Turşunun qatılığı 50-55% intervalında dəyişdikdə,

katalizatda epoksidin miqdarı azalır (44,8-52,5%-ə qədər), əksinə, qlikola və onun monoformiatına görə seçiciliyi artır. Epoksid, diol və monoefirin məcmu çıxımı  $H_2O_2$ -nin sulu məhlulu ilə alınan nəticələrdən yüksəkdir.

Tritsiklo [5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undesenin hidrogen-peroksidin sulu məhlulu və hidroperit ilə katalitik oksidləşdirilməsinin optimal şəraiti aşağıdakılardır:

- temperatur 70-80°C, reaksiya müddəti 6-8 saat, TTUE:[O]:HCOOH-1:2:0,1-1, katalizator  $P_{0,25}Mo_{3,0}CoBr_{0,25}O_{10}$  /MKM. Bu şəraitdə epoksid və diolun daha yüksək çıxımı hidroperit iştirakı ilə əldə edilmişdir (54,4%-75,8%).

Oksidatda olan qlikolun monoformiat efiri 40%-li KOH məhlulu ilə 70-80 °C temperaturda 2 saat müddətində hidroliz edildikdən sonra etilasetatla oksidləşmə məhsulları ekstraksiya olunmuş və heksan məhlulundan tritsiklo [5.2.2.0<sup>2,6</sup>] undekan-3,4-diol çökdürülmüşdür.

Alınan diolun İQ-spektrində ikiqat rabitə üçün xarakter olan 1620-1640 və 3030-3050  $sm^{-1}$  zolaqlarının itməsi, əksinə, 3420-3580  $sm^{-1}$  sahəsində O-H rabitəsinin valent rəqsi, habelə 1165-1120  $sm^{-1}$  sahəsində üç zəif, 1100-1032  $sm^{-1}$  sahəsində isə üç güclü udma zolağının olması alınan diolun bir neçə izomer əmələ gətirdiyini göstərir. Yəqin ki, alınan diol ekzo-; endo-; endo-, endo- və ekzo-, ekzo- olmaqla izomer qarışığından ibarətdir. NMR  $^1H$  və  $^{13}C$ , habelə kütlə-spektri alınan birləşmələrin quruluşunu təsdiq edir.

#### **4.2. Tritsiklo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undesenin metil törəmələrinin hidrogen-peroksid vasitəsilə oksidləşdirilməsi**

Tritsiklik monoolefinlərin oksidləşdirilməsi yuxarıda göstərilən amillərlə yanaşı molekulda əvəzedici qrupların olmasından da çox asılıdır. Bu məqsədlə tritsiklo [5.2.2.0<sup>2,6</sup>] undesenin metil törəmələrinin tapılmış optimal şəraitdə  $H_2O_2$ -nin sulu məhlulu və hidroperitlə reaksiyalarını tədqiq etmək, onların reaksiyayagirmə qabiliyyətini müqayisə etmək nəzəri və praktiki cəhətdən maraq doğurur.

Tədqiqatları aparmaq üçün ilkin maddə kimi metilsikloheksa-1,3-dienin izomerləri ilə tsiklopentadienin və metilsiklopentadienin izomerləri ilə tsikloheksa-1,3-dienin [4+2] kondensləşməsindən



alınmış və axar sistemdə atmosfer təzyiqində hidrogenləşməsindən əldə edilmiş metiltritsiklo[5.2.2.0<sup>2.6</sup>] undesendən istifadə edilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 7-də verilmişdir. Substratın izomer tərkibi QMX, NMR <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C-analizlərinə əsasən müəyyənləşdirilmişdir.

### Cədvəl 7

**Metiltritsikloundesenin 35%-li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> məhlulu və hidroperit ilə katalitik oksidləşməsinin izomer tərkibindən asılılığı. (T=70°C, τ=8 saat, kat. P<sub>0,25</sub>Mo<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub>CoBr<sub>0,25</sub>O<sub>10</sub> /MKM, MTTU:[O]:HCOOH =1:2:0,1-1)**

Reaksiyaya götürülən MTTU-nun izomer tərkibi, %	MTTU-nun çevrilmə dərəcəsi, %	Reaksiyadan qayıdan MTTU-nun izomer tərkibi, %
35 %-li H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilə		
1-metil-45,1 9-metil-47,5 10-metil-7,4	52,4	1-metil-39,7 9-metil-51,4 10-metil-8,9
3-metil-48,5 4-metil-50,8 5-metil-0,7	43,6	3-metil-46,4 4-metil-53,4 5-metil-0,2
Hidroperit ilə		
1-metil-45,1 9-metil-47,5 10-metil-7,4	55,8	1-metil-37,3 9-metil-53,6 10-metil-9,1
3-metil-48,5 4-metil-50,8 5-metil-0,7	45,7	3-metil-45,3 4-metil-54,6 5-metil-0,1

Cədvəl 7-də verilən məlumatlara əsasən metil qrupunu bitsikloktan fraqmentində saxlayan tritsikloundesenin istər H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin sulu məhlulu, istərsə də hidroperit ilə oksidləşdirilməsi, bu qrupun tutduğu mövqedən praktiki olaraq asılı deyildir. Başqa sözlə, metil qrupu tsiklopenten fraqmentindəki ikiqat rabitədən uzaq yerləşdiyindən onların ekranlaşdırma qabiliyyəti (E-effekt) praktiki olaraq sifra bərabərdir. Əksinə, metil qrupunu tsiklopenten fraqmentində saxlayan izomerlərin reaksiyaya girmə qabiliyyəti onlardan nəzərə çarpacaq dərəcədə fərqlənir.

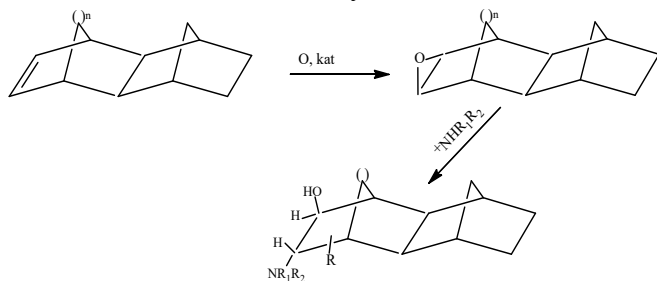
Metil qrupu ikiqat rabitəli karbon atomunda olduqda bu fərq daha çox nəzərə çarpır. Belə ki, eyni şəraitdə 3-, 4- və 5- vəziyyətində metil qrupu saxlayan izomerlərdən ibarət MTTU-nun çevrilməsi 1-, 9- və 10- vəziyyətlərində metil qrupu olan izomer qarışığına nisbətən azdır (43,6-45,7 və 52,4-55,8%). Oksidləşdiricinin dəyişdirilməsi oksidləşmə prosesinə praktik olaraq təsir etmir.

Alınan nəticələr ikiqat rabitənin və alkil qruplarının mövqeyindən asılı olaraq körpü quruluşlu olefinlərin reaksiyaya girmə və alkil qrupunun ekranlaşdırma qabiliyyətini qiymətləndirməyə imkan verir.

### 4.3. C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> makrotsiklik körpü quruluşlu epoksid və diollar əsasında aminspirtlərin alınması və tədqiqi

Aminspirtlərin O- və N- törəmələrinin təbii və sintetik bioloji aktiv birləşmələrinin hazırlanmasında “tikinti blokları” kimi geniş istifadə edilməsi ədəbiyyatdan məlumdur. Politsiklik körpü quruluşlu karbohidrogen fraqmentli aminspirtlər haqqında praktiki olaraq məlumat yoxdur.

Bu bölmə C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> politsiklik körpü quruluşlu doymamış karbohidrogenlərdən iki mərhələdə visinal aminspirtlərin alınmasına və onların antimikrob xassələrinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur:



Burada  $n=1$ ,  $R_1=R_2=C_2H_5$  (I)  $n=2$ ,  $R_1=R_2=C_2H_5$  (II)  $n=1$ ,  $R_1+R_2=(CH_2-CH_2)_2O$  (III);  $n=2$ ,  $R_1+R_2=(CH_2-CH_2)_2O$  (IV);  $n=1$ ,  $R_1+R_2=(CH_2)_5$  (V);  $n=2$ ,  $R_1+R_2=(CH_2)_5O$  (VI)

Aminoliz mərhələsinin getməsi götürülən həlledicinin təbiətindən və reagentlərin mol nisbətindən asılıdır. Reaksiya həlledicisiz və ya qeyri-polyar həlledici (benzol, CCl<sub>4</sub>) iştirakında getmir. Müvafiq aminspirtlərin yüksək çıxımı güclü polyar həlledicilərin (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkanollar, su+spirt) iştirakı ilə əldə edilir (cədvəl 8).

## Cədvəl 8

### 4 (5)-N<sub>1</sub>N dietilamin-(I) və 4 (5)-morfoliltetratsiklo [6.2.1<sup>1.8</sup>.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>] dodekan-5 (4)-olun (II) alınmasına həlledicilərin təsiri

Həlledici	ε-dielektrik nüfuzluğu	Həlledicinin miqdarı, mol	Çıxım, %	
			I	II
Karbon-4-xlorid	2,3	1,0	-	-
Benzol	2,27	1,0	2,5	1,8
Toluol	2,38	1,0	3,8	4,0
Üçlü-butanol	12,3	2,0	32,4	27,8
Propanol-2	18,3	2,0	49,6	45,4
Etanol	25,2	2,0	62,3	55,8
Metanol	32,65	2,0	67,8	60,4
Propanol-2+H <sub>2</sub> O (1:1)	-	3,0	79,3	76,4
Etanol+H <sub>2</sub> O (1:1)	-	3,0	80,5	82,3

Qeyd: epoksid:amin=1:2, T=50 °C, τ=8 saat, katalizator K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Sintez olunmuş aminspirtlər kristal quruluşlu sarımtıl-ağ rəngli maddələrdir. Onların quruluşu İQ-, NMR <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C-spektroskopik üsullarla təyin edilmişdir. Aminoliz prosesində oksiran həlqəsi regiosektiv açıldığından alınan birləşmələr bir neçə izomerin qarışığından ibarət olur. Bu izomerlər həm –OH və amin qruplarının molekuldakı mövqeyi ilə, həm də endometilen (və ya endo-etilen) qrupuna görə ekzo-endo vəziyyətləri ilə fərqlənirlər.

## NƏTİCƏLƏR

1. Ditsiklopentadien və tsikloheksa-1,3-dienin, 4-viniltsikloheksen, norbornen və onun alkil törəmələri əsasında ilk dəfə təbii mordenit və ya klinoptilolitin HNa-forması iştirakında (dekationlaşdırılması dərəcəsi 75% ekv.) [4+2] katalitik sokondensləşmə yolu ilə 180-220°C temperaturda tri- və tetratsiklik körpü quruluşlu mono- və diolefinlərin selektiv alınma üsulu işlənib hazırlanmış və bu birləşmələrin quruluşu İQ-, NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$ -spektral üsullarla müəyyən edilmişdir [1, 4, 9].
2. Sintez olunmuş  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{13}$  körpü quruluşlu monoolefinlərin katalitik epoksidləşdirilməsi üçün polioksometalat ( $\text{P}_{0.25}\text{Mo}_{3.0}\text{CoBr}_{0.25}\text{O}_{10}$ /MKM və ya  $\text{P}_{0.25}\text{W}_{3.0}\text{CoBr}_{0.25}\text{O}_{10}$ /MKM tərkibli) nümunələri hazırlanmış, onların faza tərkibi öyrənilmiş və bu katalitik sistemlərin iştirakında göstərilən karbohidrogenlərin 35-41 %-li  $\text{H}_2\text{O}_2$  sulu məhlulu və hidroperit [ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ] ilə induktiv epoksidləşmə və dihidroksilləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir. 4-oksatetratsiklo [6.2.1 $^{1.8}$ .0 $^{3.5}$ .0 $^{2.7}$ ] undekanın, 4-oksatetratsiklo [6.2.2.0 $^{3.5}$ .0 $^{2.7}$ ] dodekanın, 5-oksapentatsiklo [7.2.1 $^{1.9}$ .1 $^{3.7}$ .0 $^{2.8}$ .0 $^{4.6}$ ] tridekanın, 5-oksapentatsiklo [7.2.2 $^{3.7}$ .1 $^{1.9}$ .0 $^{2.8}$ .0 $^{4.6}$ ] tetradekanın optimal alınma şəraiti müəyyən edilmişdir: substrat:  $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{CH}_3\text{COOH}$  mol nisbəti 1:2-3:0,1-0,2; reaksiya müddəti 7-8 saat; temperatur 70-80°C. Bu şəraitdə oksidləşdirici 35-41%-li  $\text{H}_2\text{O}_2$  olduqda epoksidlə yanaşı müvafiq diol (ümumi çıxım 71.0 %), hidroperit olduqda isə yalnız epoksid (çıxım 59.8 %) alınır [1-3, 5, 6].
3.  $\text{C}_{11}$ - $\text{C}_{13}$  körpü quruluşlu tri- və tetratsiklik dien karbohidrogenlərinin  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  və  $\text{HBr}$  ilə modifikasiya olunmuş və mikrostrukturlu karbon materialına hopdurulmuş polioksovolfram və polioksoمولibdat katalizatorları iştirakında 35-41 %-li  $\text{H}_2\text{O}_2$  -nin suda məhlulu ilə 80-90°C temperaturda epoksidləşmə reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Bu karbohidrogenlərin hidrogen-peroksidin sulu məhlulu ilə epoksidləşmə reaksiyası ardıcıl-paralel marşrutlar üzrə gedir. Birinci mərhələdə əmələ gələn epoksitritsiklododesen və epoksitetratsiklotetradesenlər reaksiyanın gedişində hidrolizə uğramaqla müvafiq doymamış

visinal diolların və sərbəst ikiqat rabitədən epoksidləşməklə diepoksidlərin alınması istiqamətində çevrilirlər. Daha sərt şəraitdə-90°C temperaturda və 12 saat reaksiya müddətində, oksidləşmə politsiklik oksioliqomerlərin əmələ gəlməsi istiqamətində gedir [7, 8, 10].

4. C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> körpü quruluşlu ikiqat rabitəsi müxtəlif fraqmentlərdə olan dien karbohidrogenlərindən müvafiq mono- və diepoksidlərin selektiv alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, serium və ya qadolinium oksidləri ilə modifikasiya olunmuş H<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] tərkibli sistem iştirakında oksidləşdirici kimi hidroperitdən (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin karbamid ilə klatrat birləşməsi) istifadə etdikdə 50-70°C temperaturda 2-4 saat müddətində 78,0-82,0% çıxımla diepoksid alınır [11-15].
5. Norbornenin C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkil və vinil törəmələri ilə tsiklopentadien və tsikloheksa-1,3-dienin metil törəmələrinin [4+2] kondensləşməsindən alınan tri- və tetratsiklik körpü quruluşlu monoolefinlərin epoksidləşmə qabiliyyəti ilə əvəzedici qrupların molekuldakı mövqeyi arasında korrelyativ asılılıq müəyyən edilmişdir. Alkil (metil) qrupların bilavasitə ikiqat rabitəli karbon atomunda olması substratın epoksiləşmə qabiliyyətini kəskin azaldır. Alkil qrupu ikiqat rabitədən uzaqlaşdıqca onun induktiv və ekranlaşdırıcı təsiri azalır və əksinə, substratın epoksiləşmə qabiliyyəti artır. İkiqat rabitə və alkil qrupları bu molekulların müxtəlif fraqmentlərində olduqda, karbohidrogenlərin epoksidləşmə dərəcəsi əvəzedicisiz analoqlardan praktik olaraq fərqlənir [16].
6. Tsiklopentadien və tsikoheksa-1,3-dien əsasında sintez olunmuş tritsiklik dien karbohidrogenlərindən-tritsiklo [5.2.2.0<sup>2.6</sup>] undekadien, tritsiklo [6.2.2.0<sup>2.7</sup>] dodekadienin oksidləşməsindən alınan oksioliqomerlər fraksiyası örtük materialı kimi sınaqdan keçirilmişdir. İlkən nəticələrə görə bu oliqomerlər termoreaktiv örtük materialı kimi istifadə oluna bilər [17, 20].
7. Tri- və tetratsiklik monoolefinlər əsasında alınan oksidat qarışığının dietilamin, morfolin və piperidin ilə kondensləşmə reaksiyasından müvafiq aminospirotlər sintez olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, morfolil və piperidinil fraqmentli tri- və tetratsiklik

aminospirtlərdən M-10 motor yağına 0,25-1,0% miqdarında əlavə etdikdə, onun fungisid və bakterisid aktivliyi yüksəlir. Bu birləşmələrdən motor yağlarında bakterisid aşqarlar kimi istifadə edilməsi tövsiyə edilir [18, 19].

**Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı  
elmi əsərlərdə dərc edilmişdir:**

1. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Гарибов, Н.И., Агабейли, Г.Б., Дадашова, Н.Р., Алмарданова, М.Б. Индуцированное окисление тетрагидроиндена и 5-винилнорборнена кислородом воздуха в присутствии металлсодержащих углеродных материалов // Materials Of the X International scientific and practical conference “Trends of modern science 2014”, -Sheffield: Science and education LTD, - May 30 -June 7, - 2014, Vol.23, - p. 20-29.
2. Алимарданов, Х.М., Гарибов, Н.И., Дадашова, Н.Р., Садыгов, О.А., Агабейли, Г.Б., Алмарданова, М.Б. Окисление трициклических олефинов кислородом воздуха с участием металлсодержащих высокодиспергированных углеродных материалов // Материалы Респ. научн. практ. конф. посвященной 100-летию акад. С.Д.Мехтиева, - Баку, -2-3 декабря, - 2014, - с. 35-41.
3. Алимарданов, Х.М., Гарибов, Н.И., Садыгов, О.А., Алмарданова, М.Б., Рагимова, Ф.А., Шафиева, Р.Н. Эпоксидирование полициклических непредельных углеводородов пероксидом водорода в присутствии оксопероксокомплексов переходных металлов // Материалы Респ. научн. практ. конф. посвященной 100-летию акад., С.Д.Мехтиева, - Баку, - 2-3 декабря, - 2014, - с. 27-34.
4. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Алмарданова, М.Б., Джалилова, А.А., Мамедов, А.М. Каталитическая содимеризация циклопентадиена, циклогексадиена-1,3 их метил- и винилпроизводных с участием H-форм морденита и цеолита NaY // Ümumilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş elmi-praktik konfransın materialları, - Gəncə, - 2015, - с. 185-188.

5. Алимарданов, Х.М. Синтез C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> циклоолефинов каркасной структуры с участием Н-форм природного и синтетического морденита / О.А.Садыгов, А.А. Джалилова, М.Б. Алмарданова // Азерб.хим.журнал, - 2015. №3, - с. 67-74.
6. Alimardanov, Kh. Epoxidation of the products of codimerization of cyclopentadiene and cyclohexadiene hydrocarbons catalyzed by lanthanide-molybdenum polyoxometalates / N.I.Garibov, N.R.Dadashova, O.A.Sadygov, A.D.Kuliev, M.B. Almardanova // Russian Journal of General Chemistry, - 2015. Vol.85, №5, - p. 1025-1033.
7. Алимарданов, Х.М., Мусаева, Э.С., Бабаев, Н.Р., Дадашова, Н.Р., Алмарданова, М.Б. Эпоксидирование тетрацикло-[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>] додец-4-ена и его алкил-производных пероксидом водорода в присутствии полиоксопероксометаллатных катализаторов // Реактив-2016. XXX Межд.научн.-техн.конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннаж. химии, посв. Памяти акад. Д.Л.Рахманкулова, - Уфа: Реактив, - 14-16 ноября, - 2016, - с. 39-40.
8. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Алмарданова, М.Б., Джалилова, А.А., Мамедов, А.М. Электрофильное оксигенирование непредельных тетрациклических углеводородов пероксидом водорода в присутствии РЗЭ-содержащих гетерополикислот // Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri. Beynəlxalq elmi konfrans. - Gəncə, - 12-13 may, - 2016, T.1, - s. 135-139.
9. Alimardanov, Kh. Epoxidation and oxidative dihydroxylation of C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> unsaturated bridged hydrocarbons involving hydrogen peroxide and modified forms of heteromolybdc compounds / O.A.Sadygov, N.I.Garibov, N.R.Dadashova, M.B. Almardanova [et. al] // Petroleum Chemistry, -2017. 57, №3, - p. 415-423.
10. Alimardanov, Kh. Epoxidation of tetracyclodecene hydrocarbons with the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> adduct in the presence of heteropoly compounds containing rare-earth metal cations / O.A.Sadygov, N.I.Garibov, E.S.Musaeva, N.R.Dadashova & M.B.

Almardanova // Russian Journal of General Chemistry, - 2017. Vol.87, issue 2, №5, - p. 208-214.

11. Alimardanov, Kh. Liquid phase oxidative functionalization of organic compounds by hydrogen peroxide in a system inducing electrophilic reagents / O.A.Sadygov, N.I.Garibov, N.R.Babayev, M.B. Almardanova // Processes of petrochemistry and oil refining, - 2017. №2, - p. 89-143.

12. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Гарибов, Н.И., Бабаев, Н.Р., Алмарданова, М.Б. Жидкофазная окислительная функционализация органических соединений пероксидом водорода в системе, индуцирующей электрофильные реагенты // Межд. научн. конф. «Нефтехим. синтез и катализ в сложных конденсированных системах» посв. 100-летию ак.Б.К.Зейналова, - Баку, - 29-30 июня, - 2017, с. 18-21.

13. Əlimərdanov, H.M., Ələsgərova, M.B. Tsiklododesenin hidrogen-peroksid və polioksi-peroksi-volfromat iştirakı ilə epoksidləşməsi [Mətn] // Международная научно-практическая конференция «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», посвященная 110-летию академика В.С.Алиева, - 9-10 октября, - 2018, - s. 119.

14. Əlimərdanov, H.M., Tsikloolefinlərin epoksidinin alınma üsulu, İxtira İ20200028 İlkinlik tarixi 18.10.2016; Qərarın verildiyi tarix 10.05.2018 / Sadıqov, Ö.Ə., Abbasov, M.F., Qəribov, N.İ., Musayeva, E.S., Ələsgərova, M.B.

15. Алимарданов, Х.М., Бабаев, Н.Р., Садыгов, О.А., Алескерова, М.Б. Синтез мостиковых полициклических эпоксидов и / или полиолов с участием модифицированного катионами церия полиоксвольфромата // Реактив-2019, Материалы XXXII Международной научно-технической конференции «химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», посвященной 80-летию академика Академии наук Республики Башкортостан Дилюса Лутфуллича Рахманкулова, - 2019, -с.12-13.

16. Алескерова, М.Б. Эпоксидирование некоторых полициклических мостиковых олефинов в присутствии модифицированного полиоксомолибденового соединения //



Молодой ученый, Меж.научный журнал, - Казань, - 2021. №40 (382), - с. 1-4.

17. Алескерова, М.Б. «Получение аминоспиртов на основе оксиранов с C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub> полициклическими мостиковыми фрагментами и их антимикробные свойства» // Молодой ученый, Меж.научный журнал, - Казань, - 2021. №44 (386), -с. 1-4.

18. Alaskarova, M.B. Preparation of hydroxyamino derivatives of polycyclic bridging hydrocarbons and their antimicrobial properties // Chemical problems, - 2022. №3 (20), - Pp. 271-276.

19. Aleskerova, M.B. Mono- and diepoxidation of tricyclo [5.2.2.0<sup>2.6</sup>]undeca-3,8-diene and tricyclo [6.2.2.0<sup>2.7</sup>]dodeca-3,9-diene with hydrogen peroxide // Processes of Petrochemistry and oil Refining, - 2022. Vol.23, №3, - Pp. 419-425.

20. Алескерова, М.Б., Мусаева, Э.С., Алимарданов, Х.М. Жидкофазная функционализация C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> полициклических непредельных углеводородов с участием пероксида водорода и аминов // Akademik Sahib Müseyib oğlu Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş konfrans, - Bakı, - 23 iyun, - 2023, s. 24.

21. Alimardanov H.M., Garibov N.I., Musaeva E.S., Aleskerova M.B. Epoxidation of mono- and polycyclic unsaturated hydrocarbons with organic and inorganic oxidizing agents // Azerbaijan Oil Industry Journal, - August, - 2023, - p. 46-51.



Dissertasiyanın müdafiəsi «21» noyabr 2023-cü il tarixində saat 10<sup>00</sup>-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 ş, Xocalı pr., 30

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

Avtoreferatın elektron versiyası [www.nkpi.az](http://www.nkpi.az) rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat «18» oktyabr 2023-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 17.10.2023

Kağızın formatı: A5

Həcm: 39795

Tiraj: 100