

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**SPIROASETALLARIN C₁-C₇ ALKİLTSIKLOPENTANON
VƏ C₂-C₄ ÇOXATOMLU SPİRTLƏRDƏN ALINMASI**

İxtisas: 2314.01-Neft Kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Nərmin Sahib qızı Abbaszadə**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

Bakı – 2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun "Alitsiklik birləşmələr kimyası" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: texnika elmləri doktoru, dosent
Məhəddin Fərhad oğlu Abbasov

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor
Eldar Hüseynqulu oğlu Məmmədbəyli

kimya elmləri doktoru, professor
Sevinc Əbdülhəmid qızı Məmmədخانova

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Misir Əhməd oğlu Cavadov

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının 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 Məcid oğlu Fərzəliyev

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. Son illərdə üzvi sintezin və eləcə də sintez üçün xammal bazasının inkişafı onların səmərəli sintez üsullarının kəşfi, yeni tətbiq sahələrinin və asetallar əsasında çoxsaylı sintezlərin aparılmasına imkan vermişdir. Bu da asetalların nadir və az əhəmiyyətli məhsuldan qiymətli sintetik məhsulların alınmasına və sənayenin müxtəlif sahələrində tətbiqinə səbəb olmuşdur.

Buna baxmayaraq bu günə kimi asetallar haqqında toplanmış materiallar istər üzvi sintez sahəsində, istərsə də üzvi kimyanın nəzəri əsaslarının işlənməsində yetərinə istifadə edilməmişdir.

Təqdim olunan dissertasiya işi asetalların yeni nümunələrinin sintezinin kimyəvi aspektlərini əks etdirdiyinə və yeni tətbiq sahələrinin tapılmasına yönəldiyinə görə aktualdır.

Sintez olunmuş birləşmələrin molekulu müxtəlif növ pestitsid aktivliyinə malik olan maddələrin struktur fraqmentinin tərkibinə daxil olduğuna görə hal-hazırda bu birləşmələr insektitsid kimi test sınaqlarından keçirilir.

Asetalların kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi onların əsasında mürəkkəb efirlərin, qlikolların, dien karbohidrogenlərinin, oliqomerlərin və başqa birləşmələrin alınma üsullarının yaradılmasına səbəb olmuşdur. Ona görə də asetalların sənayenin müxtəlif sahələrində tətbiqi əsaslı surətdə genişləndirilmiş və nəticədə bu birləşmələrdən bəziləri effektiv həlledicilər kimi qatran, lak, boya və eləcə də texniki-rezin məmulatların və süni liflərin istehsalında işlənir¹.

Texniki baxımdan asetalların həlledici kimi tətbiq edilməsinin əsas səbəbi onların alışma və buxarlanma temperaturunun aşağı olması, az toksiki və ucuz olmasıdır.

Asetallar həm də yanacaq, sürtkü yağları və hidravlik mayelər üçün komponent kimi geniş istifadə olunur².

¹ Богомазова, А.А. Современная химия циклических ацеталей. Получение. Реакции. Свойства / А.А. Богомазова, Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский, – Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, – 2012. 87 с.

² Максимов, А.Л. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья / А.Л. Максимов, А.И. Нехаев, Д.Н. Рамазанов // Нефтехимия, – Москва: – 2015. т. 55. № 1, – с. 3-24.

Müxtəlif quruluşlu asetalların alınması və tətbiqi işləri nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, onlar mineralların-kömürün, duzun və metalların ayrılmasında flotasiya reagenti kimi və hətta dərman preparatlarının hazırlanmasında geniş tətbiq olunur.

Qısa şəkildə verilmiş analitik şərhdən göründüyü kimi geniş tətbiq sahəsinə malik spiroasetalların yeni nümunələrinin alınmasının kimyəvi aspektlərini əks etdirdiyinə və müvafiq sahələrdə yoxlanmasına ehtiyac olduğuna görə aktualdı və bu istiqamətdə tədqiqatların aparılması vacibdir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. C_1 - C_7 alkilsiklopentanondan və C_2 - C_4 çoxatomlu spirtlərdən sintez edilmiş spiroasetallar və onların tətbiq sahələridir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Tsiklopentanon və onun C_1 - C_7 alkil-, C_5 - C_7 tsiklo- və bitsikloalkil törəmələrinin C_2 - C_4 çoxatomlu spirtlərlə katalitik kondensləşməsi ilə spiroasetalların yeni nümayəndələrini almaq və onların əsasında yeni sabun kompozisiyalarını hazırlamaq, mühərrik yanacaqlarına əlavə və bioloji aktiv maddə kimi yoxlamaqdır.

Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələləri həll etmək lazımdır:

- sərbəst radikal inisiatorlarının iştirakında tsiklopentanonun C_3 - C_7 α -olefinlərlə və C_5 - C_7 tsikloolefinlərlə alkilləşməsi ilə C_3 - C_7 -alkil və C_5 - C_6 -tsiklo- və bitsikloalkilsiklopentanonların alınması;

- spiroasetalların yeni nümunələrini almaq üçün C_1 - C_7 -alkil, C_5 - C_7 -tsikloalkil tsiklopentanonların çoxatomlu spirtlərlə katalitik kondensləşməsi reaksiyalarının tətbiqi;

- Doymamış ketonların – 2-alkiliden- və 2-tsiklopentilidentsiklopentanonların, 2-alkil- və 2-tsiklopentilsiklopent-2-en-1-onların sintezi və onların 1,2-etan- və 1,2-propandiollarla katalitik kondensləşməsi ilə doymamış spiroasetalların yeni nümayəndələrinin alınması üsullarının tədqiqi;

- kondensləşmə reaksiyalarını aparmaq üçün təbii perlit əsasında müxtəlif modifikatorlardan istifadə etməklə yeni katalizatorlar nümunələri hazırlamaq;

- reaksiya məhsullarının çıxımına müxtəlif amillərin (katalizatorun təbiətinin, miqdarının, temperaturun, reagentlərin mol

nisbətinin, azeotropəmələgətiricinin, reaksiyanın aparılma müddətinin və s.) təsirinin öyrənilməsi;

- yeni spiroasetalların orqanoleptik xassələrinin öyrənilməsi, yeni kompozisiyaların hazırlanması və qiymətləndirilməsi;

- spiroasetalların yeni sintetik ətirli maddə, mühərrik yanacağına əlavə bioloji aktiv maddə kimi və digər tətbiq sahələrinin araşdırılması.

Tədqiqatın metodları. İnisiator iştirakında olefinlərlə tsiklopentanonun alkilləşməsilə müvafiq alkiltsiklopentanonların və qələvi iştirakında tsiklopentanonun C₅-C₇ alifatik aldehidlərlə və öz-özülə kondensləşməsi ilə doymamış ketonların sintezi. Tsiklopentanonun və onun alkil törəmələrinin çoxatomlu spirtlərlə kondensləşmə reaksiyasını aparmaq üçün təbii perlit müxtəlif modifikatorlarla modifikasiya etməklə katalizator nümunələri hazırlanmış və spiroasetalların birmərhələli alınma prosesi həyata keçirilmişdir.

Nəticələrin dürüstlüyü. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində alınan məhsulların keyfiyyətinin göstəriciləri və təmizlik dərəcələri QMX, İQ-, ¹H, ¹³C-NMR spektlləri vasitəsilə müvafiq ГОСТ və ASTM standartları ilə təsdiqlənmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar. Dissertasiya işinə aid müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar aşağıdakılardır:

- doymuş və doymamış spiroasetalların yeni nümayəndələrinin sintezi üçün tsiklopentanon və onun alkil və tsikloalkil törəmələrinin alınması və diollarla kondensləşmə reaksiyasının aparılması üçün ilk dəfə olaraq təbii perlit əsasında dəyişkən valentli metallardan və mineral turşulardan istifadə edərək yüksək effektiv katalizatorlar hazırlanmışdır.

- kondensləşmə reaksiyasında yüksək aktivliyə malik effektiv katalizator sistemi seçilmişdir.

- tsiklopentanon və onun alkil- və tsikloalkil törəmələrinin çoxatomlu spirtlərlə kondensləşməsi reaksiyasına təsir edən faktorların (katalizatorun təbiətinin, miqdarının, reagentlərin molyar nisbətinin, temperaturun, reaksiya müddətinin, azeotrop əmələgətiricinin təbiətinin) reaksiyanın çıxımına və istiqamətinə təsirini öyrənməklə optimal şərait tapılmışdır.

– sintez edilmiş spiroasetalların ayrılması, təmizlənməsi fiziki-kimyəvi və orqanoleptik xassələrini təyin etmək və tətbiq sahələri haqqında tövsiyyələr verilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq tsiklopentanonun və onun C₁-C₇-alkil və C₅-C₇-tsikloalkil törəmələrinin C₂-C₄ çoxatomlu spirtlərlə katalitik kondensləşmə reaksiyaları tədqiq edilərək spiroasetalların yeni nümayəndələri sintez edilmişdir.

Alınmış spiroasetalların fiziki-kimyəvi göstəriciləri, orqanoleptik xassələri, tərkibi və quruluşları müasir üsullarla tədqiq edilmişdir.

İlk dəfə olaraq təbii perlit tsiklopentanon və onun alkil- və tsikloalkil törəmələrinin çoxatomlu spirtlərlə kondensləşmə reaksiyaları üçün heterogen katalizator kimi tətbiq edilmiş və yüksək çıxımla spiroasetalların alınması təcrübi yolla sübut edilmişdir.

Təbii perlit mineral turşularla (H₂SO₄, H₃PO₄) və ya sink, dəmir və sirkonium duzları ilə modifikasiya edilərək heterogen katalizatorlar hazırlanmış və kondensləşmə reaksiyasının çıxımına və istiqamətinə təsiri öyrənilmişdir.

Tsiklopentanonun C₅-C₇ aldehidlərlə və özü-özüylə kondensləşməsilə doymamış ketonlar alınmış və onların əsasında doymamış spiroasetalların yeni nümayəndələri alınmışdır.

Sintez edilmiş spiroasetalların bir sıra nümayəndələri sabun kompozisiyalarının hazırlanmasında sintetik ətirli maddə kimi tətbiq edilmiş və müsbət qiymətləndirilmişdir.

İlk dəfə olaraq tsiklopentanonun və onun alkiltörəmələrinin diollarla və triolla kondensləşməsindən alınan spiroasetallar və onların sadə və mürəkkəb efirləri benzin fraksiyalarında oksigenat kimi tətbiq edilmişdir.

Spiroasetalların bəzi nümayəndələri bioloji aktiv maddə kimi sınaqdan keçirilmiş və müsbət nəticələr alınmışdır.

Spiroasetalların alınma prosesinin prinsiplial texnoloji sxemi verilmiş və maddi balansı tərtib edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Tsiklopentanonun C₁-C₇-alkil və C₅-C₇-tsikloalkil törəmələri əsasında spiroasetallarının yeni nümayəndələrinin alınması üsulu və prosesinin işlənib hazırlanması üzvi sintez sənayesində yeni sintonların, sintetik-ətirli maddələrin, dərman prepatlarının, bakterisid və xüsusi növ

həllədicilərin və s. məhsulların alınmasına imkan yaradır.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinə aid tədqiqatların nəticələri əsasında xarici və Respublika jurnallarında və konfrans materiallarında 20 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 8-i məqalə (2-si mono məqalədir və 2-si xaricdə nəşr edilmişdir), 9-u tezis materialları, 3-ü isə patentdir, bunlardan biri Avrasiya patenti, ikisi isə Azərbaycan patentidir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri bir çox Respublika və beynəlxalq konfranslarda müzakirə edilmişdir: S.C. Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Neft-Kimya sintezi üzrə Respublika elmi praktik konfransının məruzələrinin tezisləri, Bakı, 2014; Azərbaycan Respublikası Təhsil nazirliyi Gəncə Dövlət Universiteti. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş elmi praktik konfrans, Gəncə, 5-6 may 2015; Azərbaycan Xalqının Ümummilli lideri H. Əliyevin anadan olmasının 93 illiyinə həsr edilmiş gənc tədqiqatçıların IV beynəlxalq elmi konfransın materialları, Qafqaz Universiteti, Bakı, 29-30 aprel 2016; Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажная химия», посвященная памяти академика Д.Л. Рахманкулова, Уфа, 14-16 noyabr 2016; Akademik V.S. Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi-texniki konfrans, Bakı, 9-10 oktyabr 2018; Akademik Y.H. Məmmədəliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Müasir kimyanın aktual problemləri Beynəlxalq elmi konfrans, Bakı, 2-4 oktyabr 2019.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. İş AMEA Y.H. Məmmədəliyev adına Neft Kimya Proseləri İnstitutu 5/2014, qeydiyyat nömrəsi 0113Az2035 olan iş proqramına uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Tədqiqat işinin mövzusunə dair aparılan elmi araşdırmaların istiqamətlərinin təyin edilməsi, təcrübələrin aparılması, alınan nəticələrin təhlili və ümumiləşdirilməsi, təcrübə sınaqlarının aparılması müəllifin iştirakı ilə yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi 156 səhifədən, girişdən, 29 cədvəl, 10 şəkil və 4 qrafikin daxil

olduğu 5 fəsildən, əlavələrdən, 191 adda ədəbiyyat siyahısından, cədvəlsiz, şəkilsiz və ədəbiyyat siyahısız 169547 (giriş 10785, I fəsil 52765, II fəsil 5272, III fəsil 44017, IV fəsil 28223, V fəsil 28485) işarədən ibarətdir.

Girişdə qoyulan problemin aktuallığı və işlənmə dərəcəsi əsaslandırılmış, tədqiqatın obyektı, predmeti, məqsədi və vəzifələri, tədqiqat metodları, nəticələrin dürüstlüyü, müdafiəyə çıxarılacaq əsas müddəalar, işin elmi yeniliyi, tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti, aprobeasiyası və tətbiqi, dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı, müəllifin şəxsi iştirakı, dissertasiya işinin işarə ilə ümumi həcmi haqqında məlumatlar qeyd olunmuşdur.

I fəsildə ədəbiyyat icmalı olmaqla asetalların katalitik kondensləşmə üsulu ilə alınması prosesinin müxtəlif mexanizmləri müzakirə edilmiş, bu prosesin qanunauyğunluqları araşdırılmış və tətbiqi sahəsində əldə edilmiş nəaliyyətlərin sistemli təhlili verilmişdir.

II fəsildə tsiklopentanon və onun C_1 - C_7 -alkil- və C_5 - C_7 tsikloalkil törəmələrinin C_2 - C_4 çoxatomlu spirtlərlə katalitik kondensləşməsi üçün lazım olan ilkin maddələr, katalizatorlar, avadanlıq, təcrübələrin aparılması və reaksiya məhsullarının analizi verilmişdir.

III fəsildə tsiklopentanon və C_1 - C_7 alkilsiklo-pentanonların C_2 - C_4 çoxatomlu spirtlərlə katalitik kondensləşmə reaksiyasının tədqiqi və analiz üsulları verilmişdir.

IV fəsildə doymamış ketonların – 2-alkiliden- və 2-tsiklopentilidensiklopentanonun, 2-alkil- və 2-tsiklopentilsiklopent-2-en-1-onlarının sintezi və onların 1,2-etan- və 1,2-propandiollarla katalitik kondensləşməsi ilə doymamış spiroasetalların yeni nümayəndələrinin alınması üsulları tədqiq edilmişdir.

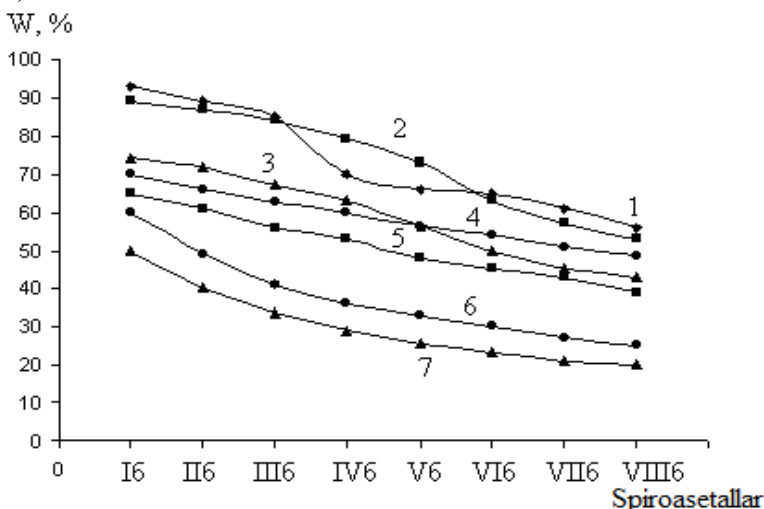
V fəsildə alkil- və tsikloalkilsiklopentanonların çoxatomlu spirtlərlə katalitik kondensləşməsi ilə doymuş və doymamış spiroasetalların alınma prosesinin prinsipal texnoloji sxemi verilmiş, prosesin aparılma qaydası şərh edilmiş, maddi balans verilmişdir.

Dissertasiya işi əsas nəticələr və istinad edilmiş ədəbiyyat mənbələrinin siyahısı ilə başa çatdırılmışdır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

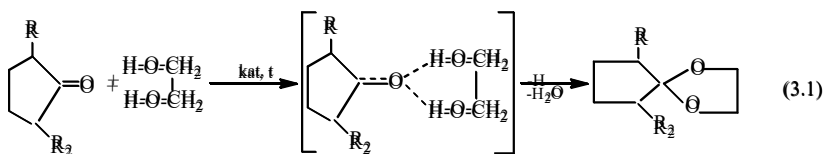
Spiroasetalların alınma üsulu və prosesinin yaradılması məqsədilə tsiklopentanon və onun C_1 - C_7 alkiltörəmələrinin 1,2-etandiolun katalitik kondensləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir. Katalizator kimi mineral turşularla (HCl , H_2SO_4 və H_3PO_4) və ya Zn , Fe , Zr duzları ilə modifikasiya olunmuş təbii perlit götürülmüşdür.

Qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif modifikatorlarla işlənmemiş ilkin təbii perlit üzərində tsiklopentanonla 1,2-etandiolun kondensləşmə reaksiyasının çıxımı qənaətbəxş deyil (20-25 %) (qrafik1).



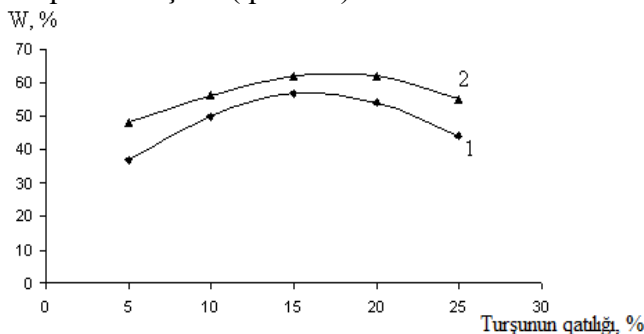
Qrafik 1. C_1 - C_7 alkilsiklopentanonların 1,2-etandiolla kondensləşmə reaksiyasında təbii perlit katalizatorunun aktivliyinə mineral və karbon turşularının təbiətinin təsiri: 1 – H_3PO_4 ; 2 – H_2SO_4 ; 3 – H_2CrO_4 ; 4 – HCl ; 5 – $HCOOH$; 6 – CH_3COOH (turşuların qatılığı – 15 kütl. %), 7 – işlənmemiş təbii perlit

Təcrübi olaraq göstərilmişdir ki, məqsədli asetalın ən yüksək çıxımına təbii perlitin ortofosfat turşusu ilə modifikasiya etdikdə nail olunur və istifadə olunan turşunun qatılığı katalizatorunun aktivliyinə əsaslı təsir edir (qrafik1) və asetalın çıxımı müvafiq olaraq 88-92%-ə çatır. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə aparılır:



burada $\text{R}=\text{R}_2=\text{H}$ (I a,b); $\text{R}=\text{H}$ (a) $\text{R}_2=\text{CH}_3$ (II b); $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$ (III b); $\text{R}_2=\text{C}_3\text{H}_7$ (IV b); $\text{R}_2=\text{C}_4\text{H}_9$ (V b); $\text{R}_2=\text{C}_5\text{H}_{11}$ (VI b); $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_{13}$ (VII b); $\text{R}_2=\text{C}_7\text{H}_{15}$ (VIII b).

2-heksilsiklopentanonun 1,2-etandiolla kondensləşmə reaksiyasında isə H_2SO_4 və H_3PO_4 turşularının qatılığını 5 %-dən 15 %-ə kimi artırıqda modifikasiya olmuş perlit katalizatorunun aktivliyi artaraq 61 %-ə çatır (qrafik 2).



Qrafik 2. 2-heksilsiklopentanonun 1,2-etandiolla kondensləşmə reaksiyasında təbii perlit katalizatorunun aktivliyinə H_2SO_4 (1) və H_3PO_4 (2) qatılığının təsiri

2-Heptilsiklopentanonun 1,2-etandiolla kondensləşmə reaksiyasına təsir edən amillərin təsiri öyrənilərək optimal şərait tapılmışdır (cədvəl 1).

Tsiklopentanonun $\text{C}_1\text{-C}_7$ alkil törəmələrinin 1,2-etandiolla katalitik kondensləşmə reaksiyaları tsiklopentanonla 1,2-etandiolun kondensləşməsi üçün tapılmış optimal şəraitdə aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, tsiklopentanon molekulunda karbonil qrupuna nəzərən 2-vəziyyətində alkil əvəzedicilərinin olması müvafiq spiroasetalların çıxımına əsaslı təsir edir. Alkil radikalının metildən-heptenə qədər dəyişməsi (keton : diol mol nisbətinin 1:3 olması şərtlə) spiroasetalın çıxımının 92 %-dən 56 %-ə düşməsinə səbəb olur ki, bu da fəza faktorlarının təsirindən asılıdır. Keton

molekunda nukleofil oksigenin 1,2-etandiolun hidrosil qrupları ilə təsiri aralıq mərhələdə hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsilə əlaqədardır.

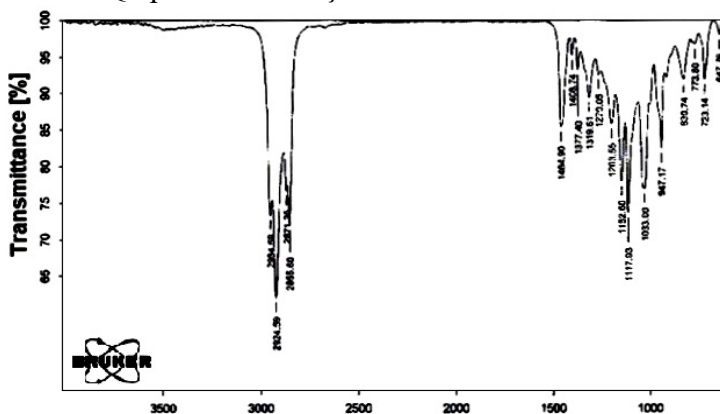
Cədvəl 1.

5-heptil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonanın çıxımının temperaturdan və reagentlərin mol nisbətindən asılılığı (katalizator fosfatlaşdırılmış təbii perlit – 15 % küt., reaksiya müddəti 6,5 saat)

2-heptilsiklopentanonun:etilenqlikolla mol nisbəti	Temperatur, °C			
	110	120	130	140
	Çıxım, %			
1 : 1	27	36	37	40
1 : 2	40	48	37	53
1 : 3	43	50	61	55

Reaksiyanın optimal şəraiti üçün temperatur 130 °C, keton:1,2-etandiol mol nisbəti = 1 : 3, reaksiyanın aparılma müddəti 6,5 saat, katalizatorun miqdarı 15-20 % (reaksiyaya götürülən reagentlərin kütlə payının) qəbul edilmişdir.

Sintez edilmiş spiroasetalların tərkibi və quruluşu QMX, İQ və ^1H NMR-spektroskopik üsullarla təyin edilmişdir. Şəkil 1-də tsiklopentanonla etilenqlikollun kondensləşməsindən alınan spiroasetalın İQ-spektri verilmişdir.



Şəkil 1. Heptilsiklopentanonun 1,2- etilenqlikolla kondensləşməsindən alınan spiroasetalın İQ-spektri

Bu birləşmələrin İQ-spektrlərində $>\text{C}=\text{O}$ karbonil qruplarına aid

olan 1660-1703 sm^{-1} valent rəqslərinin və 3400-3500 sm^{-1} sahələrində (asosilləşmiş OH qruplarının) enli udulma zolaqlarının itməsi və 950, 1060, 1150 sm^{-1} valent rəqslərinə aid olan udulma zolaqlarının əmələ gəlməsi sadə efir qrupunun olmasını göstərir ki, bu da alınmış birləşmənin spiroasetal quruluşlu olmasını sübut edir. Spektrdə olan CH, CH₂ və CH₃ qruplarında olan C-H rabitəsinin valent və radikallarındakı rəqslərini göstərir.

1. Mono- və dialkilsiklopentanonların 1,2-etandiolla katalitik kondensləşməsi ilə spiroasetalların sintezi

Tsiklopentanonun mono və dialkil törəmələrinin 1,2-etandiolla kondensləşmə reaksiyası xlorlaşdırılmış KY-23 (xlorun miqdarı 9,5 %) katalizatoru üzərində aparılmışdır. Burada məqsəd geniş tədqiqatlar nəticəsində ətriyyat və qida sənayesində sınaqdan keçirilərək həm ətirli, həm də qida aromatizatoru kimi tətbiq olunan dodekalaktonun alınmasında istifadə olunan 2-heptilsiklopentanonun 1,2-etandiolla kondensləşməsilə yeni törəmələrini almaq, reaksiyanın çıxımına və selektivliyinə təsir edən amillərin təsirini öyrənməklə optimal şərait tapmaq və orqanoleptik xassəsini öyrənilən yeni tətbiq sahələrini müəyyənləşdirməkdir. Təcrübələrin əsas nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.

2-heptilsiklopentanonun (A) 1,2-etandiolla (B) 6 % küt. xlorlaşdırılmış KY-23 katalizatoru iştirakında kondensləşdirilməsi reaksiyasının çıxımının şəraitdən asılılığı

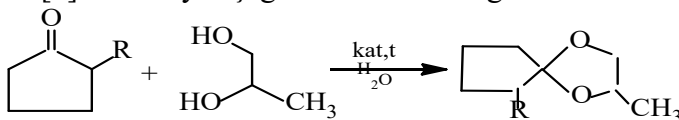
Götürülüb, q		Mol nisbəti A:B	Həllə-dici	Təc.şəraiti		Alınıb, q		Ketonun çevrilməsi, %	Asetalın çıxımı, %
Keton A	diol B			T, °C	τ, saat	asetal	qalıq		
18,2	6,2	1:1	Benzol	80	12	5,4	2,4	33,2	24,0
18,2	12,4	1:2	Benzol	80	12	6,9	2,7	40,7	30,6
18,2	18,6	1:3	Benzol	80	12	6,7	3,0	41,0	29,7
18,2	24,8	1:4	Benzol	80	12	6,3	3,6	41,4	27,8
18,2	12,4	1:2	Toluol	100	12	11,6	6,5	75,5	51,2
18,2	12,4	1:2	m-ksilol	120	12	13,4	8,6	91,3	59,3
18,2	12,4	1:2	m-ksilol	130	12	13,9	9,4	96,2	61,7
18,2	12,4	1:2	o-ksilol	140	12	13,6	10,1	98,0	60,4
18,2	12,4	1:2	m-ksilol	130	10	14,7	8,3	95,4	65,0
18,2	12,4	1:2	m-ksilol	130	8	15,2	6,7	92,0	67,2
18,2	12,4	1:2	m-ksilol	130	6	14,5	6,0	83,0	64,0
18,2	12,4	1:2	m-ksilol	130	4	10,5	2,4	54,5	46,5

Reaksiya azeotrop-həllədicisi kimi ksilol götürməklə aparılmış maksimal çıxım 67,2 % olmuşdur.

Tsiklopentanonun digər alkil-, tsiklo- və bitsikloalkil törəmələrinin 1,2-etandiolla xlorlaşdırılmış KY-23 katalizatoru iştirakında kondensləşmə reaksiyaları aparılmış və yüksək çıxımla müvafiq spiroasetallar alınmışdır.

2. Tsiklopentanon və onun C₄-C₇ alkiltörəmələrinin 1,2-propandiolla modifikasiya olunmuş təbii perlit katalizatorları iştirakında kondensləşməsi ilə spiroasetalların alınması

Tsiklopentanonun və onun alkil törəmələrinin 1,2-propandiolla katalitik kondensləşməsi ilə yeni müxtəlif quruluşlu spiroasetallar alınmış və onların xoş ətrə malik olması göstərilmiş, nəticələri [1], [2] verilmişdir. Reaksiya sink, dəmir və sirkonium duzları ilə modifikasiya olunmuş təbii perlit iştirakında aparılmış və çap olunmuşdur [3]. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



burada: R=H; n-C₄H₉; n-C₅H₁₁; n-C₆H₁₃; n-C₇H₁₅.

Kondensləşmə reaksiyasında katalizatorun aktivliyinə və məqsədli məhsulun çıxımına təsir edən müxtəlif amillərin təsiri öyrənilməklə reaksiyanın optimal şəraiti tapılmışdır. Tədqiqat model reaksiya kimi tsiklopentanonla 1,2-propandiolun kondensləşməsi reaksiyası əsasında aparılmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, sirkonium metalı ilə modifikasiya edilmiş təbii perlit iştirakında aparılan reaksiyada spiroasetalın çıxımı götürülən metalın kütlə payından (0,5-3,5 kütl.%) asılı olaraq 76%-dən 96,4%-ə, sink metalı ilə modifikasiya edilmiş katalizator iştirakında spiroasetalın çıxımı müvafiq olaraq 66%-dən 90%-ə yüksəlirdi halda, dəmir metalı ilə modifikasiya edilmiş katalizator iştirakında məqsədli spiroasetalın çıxımı 64%-dən 81%-ə kimi yüksəlir (cədvəl 3).

Katalizatorun miqdarını reagentlərin kütlə payından 1-dən 6 %-ə qədər artırıqda alınan spiroasetalın çıxımı da müvafiq olaraq

yüksəlir və maksimal həddə çatır.

Reaksiyanın çıxımına reagentlərin mol nisbətinin və həlledicinin təbiətinin təsiri cədvəl 4-də verilmişdir.

Beləliklə, tsiklopentanonun 1,2-propandiolla katalitik kondensləşmə reaksiyası üçün optimal şərait ketonla:diolun mol nisbəti 1 : 3, temperatur 130 °C, katalizatorun miqdarı 6 % (reagentlərin kütlə payının), reaksiyanın aparılma müddəti 5 saat qəbul edilmişdir.

Cədvəl 3.

Tsiklopentanonla 1,2-propandiolun kondensləşməsindən alınan spiroasetalın çıxımının metalın təbiətindən və miqdarından asılılığı (T = 110 °C, keton : diol = 1 : 3, həlledici – toluol, reaksiyanın aparılma müddəti 5 saat)

Hopdurulmuş metalın miqdarı, % küt.	Götürülən metalın təbiətindən asılı olaraq asetalın çıxımı,%		
	sirkonium	sink	dəmir
0,5	76	66	64
1,0	79	69	67
1,5	85	74	69
2,0	88	78	73
2,5	92	83	77
3,0	96	89	79
3,5	96,4	90	81

Cədvəl 4.

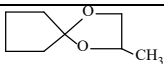
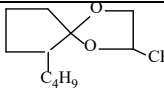
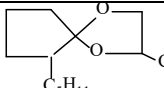
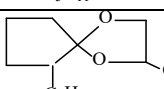
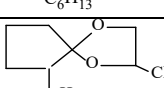
Tsiklopentanonla (I) 1,2-propandiolun (II) müxtəlif mol nisbətlərinin və həlledicinin təbiətinin sirkonium duzu ilə modifikasiya olunmuş təbii perlit katalizatoru iştirakında aparılan reaksiyaların çıxımına təsiri (katalizatorun miqdarı 6 % küt., 5 saat)

Mol nisbəti I:II	Azeotropəmələgətiricidən asılı olaraq, asetalın çıxımı,% küt.		
	benzol	toluol	ksilol
1:1	65	69	78
1:1,2	69	72	80
1:1,5	72	77	85
1:2,0	76	82	88
1:2,5	80	86	91
1:3	85	89	96

C₄-C₇ alkil və tsikloalkiltsiklopentanonların 1,2-propandiolla katalitik kondensləşmə reaksiyaları tsiklopentanonla 1,2-propandiolun kondensləşmə reaksiyası üçün tapılmış optimal şəraitdə aparılaraq müxtəlif quruluşlu yeni spiroasetallar sintez edilmiş, fiziki kimyəvi parametrləri və orqanoleptik xassələri öyrənilmişdir. Tədqiqatın nəticələri 5-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 5.

C₄-C₇ n-alkiltsiklopentanonların 1,2-propandiolla kondensləşmə reaksiyanın nəticələri (keton:diol 1:3, kat., 6 % küt., T – 130 °C, τ – 5 saat, həlledici – ksilol)

Spiroasetalın adı	Formulu	T _{qay} , °C/mm c.st	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Çıxım, %
2-Metil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan		114-118/18	0,9942	1,4420	96,4
2-Metil-5-n.-butil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan		116-118/8	0,9501	1,4520	91,5
2-Metil-5-n.-pentil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan		120-121/8	0,9506	1,4574	89,2
2-Metil-5-n.-heksil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan		131-132/10	0,9511	1,4596	85,7
2-Metil-5-n.-heptil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan		130-141/10	0,9420	1,4655	82,0

Tsiklopentanonun C₄-C₇ n-alkiltörəmələrinin 1,2-propandiolla katalitik kondensləşməsi göstərdi ki, alkil radikalının quruluşundan asılı olaraq alınmış spiroasetalın həm çıxımı, həm də ətri müxtəlif çalarlarla dəyişir.

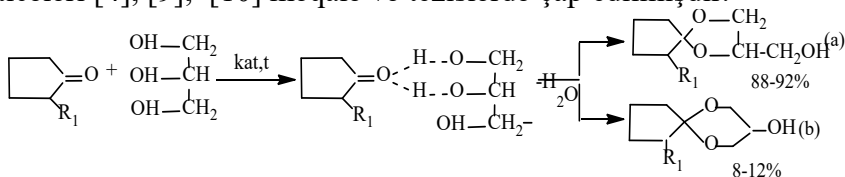
Ona görə də tsiklopentanon molekulunda karbonil qrupuna nəzərən 2-vəziyyətdə birləşmiş tsikloalkil və ya bitsikloalkil radikalı olan tsikloalkiltsiklopentanonların 1,2-propandiolla katalitik kondensləşmə reaksiyasına təsirini öyrənməklə 76,6-96,4 % çıxımla spiroasetalların yeni nümayəndələri alınmışdır.

3. Tsiklopentanonun və onun C₃-C₇ alkiltörəmələrinin 1,2,3-propantriolla katalitik kondensləşməsi ilə spiroasetalların alınması və tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsi

Tsiklopentanon və onun alkiltörəmələrinin əsasında molekulunda tsiklik efir qrupları ilə yanaşı hidroksil qrupu saxlayan yeni tsiklik asetallar alınmışdır.

Bu məqsədlə tsiklopentanon və onun alkiltörəmələrinin 1,2,3-propantriolla kondensləşmə reaksiyalarını aparmaq üçün təbii perlit müxtəlif təbiətli modifikatorlarla (sulfat və ortofosfat turşuları və eləcə də dəmir, sink və sirkonium duzları) modifikasiya edilməklə yeni nümunələr hazırlanmış və kondensləşmə reaksiyalarında yoxlanılmışdır.

Tsiklopentanon və onun alkiltörəmələrinin 1,2,3-propantriolla kondensləşmə reaksiyaları aşağıdakı sxem üzrə aparılmış və nəticələri [4], [9], [10] məqalə və tezislərdə çap edilmişdir.



burada $R_1 = \text{H}; \text{C}_3\text{H}_7; \text{C}_4\text{H}_9; \text{C}_5\text{H}_{11}; \text{C}_6\text{H}_{13}; \text{C}_7\text{H}_{15}$.

Kondensasiya məhsulunda beşüzvlü spiroasetalın 2-hidroksimetil-1,4-dioksaspiro[4.4]nonan (88-92 %) və altıüzvlü spiroasetalın 3-hidroksi-1,5-dioksaspiro[4.5]dekan (8-12 %) az əmələ gəlməsi onunla izah olunur ki, baxmayaraq ki, termodinamik cəhətdən altıüzvlü birləşmənin əmələ gəlməsi daha əlverişli olduğu halda alınan məhsulda beşüzvlü spiroasetalın miqdarı çoxdur. Belə hesab edirik ki, reaksiya başlanan anda katalizator səthindəki məsamələrə iki hidroksil qrupunun həmləsindən sonra üçüncü hidroksil qrupunun həmləsi çətinləşir və reaksiya əsasən beş üzvlü spiroasetalın alınması ilə nəticələnir.

Tədqiqat model reaksiya kimi tsiklopentanonla 1,2,3-propantriolun katalitik kondensləşmə reaksiyası üzərində aparılaraq optimal şərait tapılmışdır. Həmin şəraitdə tsiklopentanonun C₃-C₇ alkiltörəmələrinin 1,2,3-propantriolun kondensləşmə reaksiyası

aparılmışdır.

Tsiklopentanonun 1,2,3-propantriolla kondensləşmə reaksiyasının çıxımına modifikasiya üçün götürülən turşuların qatılığının təsiri 6-cı cədvəldə verilmişdir.

Alınmış nəticələrə əsaslanaraq demək olar ki, hər iki turşu ilə aparılan təcrübələrdə turşunun qatılığının 1-dən-15 %-ə qədər artırılması məqsədli məhsulun çıxımının müvafiq olaraq 55,1-dən 68,8 %-ə və 56,5-dən 72,5 %-dək artmasına, eləcə də qalıqın 0,6 %-dən 1,9 %-ə və 0,35 %-dən 1,4 %-ə qədər çoxalmasına səbəb olur.

Reaksiyaların nəticələrinin müqayisəsi göstərir ki, tsiklopentanonla 1,2,3-propandiolun katalitik kondensləşmə reaksiyasının sürəti, məqsədli məhsulun çıxımı və tərkibi katalizatorun hazırlanması zamanı işlədilən modifikatorun (bu halda turşunun) tərkibində olan anion qruplarının (PO_4^{3-} və SO_4^{2-}) termiki işləmədə daşıyıcının səthindən ayrılaraq katalizator səthində aktiv mərkəzlərin yaranmasına bu da öz növbəsində həm reaksiyanın sürətinə, həm də çıxımına və tərkibinə əsaslı surətdə təsir edir.

Cədvəl 6.

Tsiklopentanonun 1,2,3-propantriolla kondensləşmə reaksiyanın çıxımına modifikasiya üçün götürülən turşuların qatılığının təsiri (keton:propantriol 1 : 2,5 T = 140 °C, τ – 5 saat, azeotropəmələgətirici – m-ksilol)

Götürülən turşunun qatılığı, %	Çıxım, %		Qalıq, % küt.	
	H_2SO_4 olduqda	H_3PO_4 olduqda	H_2SO_4	H_3PO_4
1	55,1	56,5	0,6	0,35
3	58,6	60,7	0,75	0,52
5	60,9	62,9	0,82	0,63
7	63,4	65,6	1,0	0,83
9	65,1	67,4	1,2	0,91
11	67,4	69,8	1,4	1,00
13	69,7	71,3	1,6	1,2
15	68,8	72,5	1,9	1,4
16	66,2	70,8	2,5	1,8

Qeyd etmək lazımdır ki, mineral turşular əsasında hazırlanmış perlit katalizatorlarının iştirakında aparılan kondensləşmə

reaksiyalarının çıxımları nisbətən yüksək olsa da katalizatorun yuyulması nəticəsində aktivlik aşağı düşür və təkrar istifadə etdikdə çıxımın azalmasına səbəb olur.

Katalizatorda yaranan bu çatışmamazlığı aradan qaldırmaq məqsədi ilə modifikator kimi dəmirin, sinkin və sirkoniumun suda həll olan duzlarından istifadə etməklə təbii perlit əsasında yeni katalizator nümunələri hazırlanmış və kondensləşmə reaksiyasında istifadə edilmiş metalın təbiətinin kondensləşmə reaksiyasının çıxımına təsiri öyrənilmişdir. Nəticələr 7-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 7.

Tsiklopentanonla 1,2,3-propantriolun kondensləşmə reaksiyasında metalın təbiətindən asılı olaraq spiroasetalın çıxımının dəyişməsi (keton : 1,2,3-propantriolun mol nisbəti 1:2,5; T – 140 °C; τ – 5 saat, azeotropəmələgətirici – m-ksilol)

Metalın miqdarı, % küt.	Spiroasetalın çıxımı, % küt.		
	dəmirlə	Sinklə	sirkoniumla
0,5	46,2	49,3	51,8
1,0	43,6	52,1	53,2
1,5	51,3	54,6	57,4
2,0	54,7	56,8	60,5
2,5	56,4	59,9	66,9
3,0	59,1	63,7	70,9
3,5	62,3	69,5	75,7

Qeyd. Katalizator hazırlamaq üçün istifadə olunan metalların sulfat duzları götürülmüşdür.

Ən yüksək çıxım sirkonium əsasında alınmış katalizator nümunəsində əldə edilmişdir ki, bu da 75,7 % təşkil edir. Buna görə də bütün sonrakı tədqiqatlar sirkonium tərkibli katalizator iştirakında aparılmışdır.

Müxtəlif amillərin kondensləşmə reaksiyasının çıxımına təsiri cədvəl 8-də verilmişdir.

Beləliklə, tsiklopentanonun 1,2,3-propantriolla sirkonillə modifikasiya olunmuş təbii perlit katalizatoru iştirakında kondensləşmə reaksiyasına təsir edən amillərin təsiri öyrənilərək

optimal şərait: ketonun propantriola mol nisbəti 1 : 2,5 azeotropəmələgətirici – ksilol, temperatur – 130 °C, reaksiyanın aparılma müddəti 3,5 saat qəbul edilmişdir.

Tapılmış optimal şəraitdə C₃-C₇-alkilsiklopentanonların 1,2,3-propantriolla katalitik kondensləşmə reaksiyaları aparılmış, nəticələr cədvəl 9-da verilmişdir.

Cədvəl 8.

Tsiklopentanonla (a) 1,2,3-propantriolun (b) sirkoniumla modifikasiya olunmuş təbii perlit katalizatoru iştirakında kondensləşmə reaksiyasının çıxımının şəraitdən asılılığı (katalizatorun miqdarı reagentlərin kütlə payının 4 %)

Götürülüb		Mol nisbəti a :b	Həlledici	Təcrübənin şəraiti		Asetalın çıxımı, %	Qalıq, %
Keton(a)	Propantriol (b)			T, °C	Saat		
8,4	9,2	1:1	Benzol	80	6	39,8	6,7
8,4	18,4	1:2	Benzol	80	6	43,7	4,
8,4	23	1:2,5	Benzol	80	6	48,6	4,3
8,4	36,8	1:4	Benzol	80	6	59,5	4,0
16,8	18,4	1:2	Tsikloheksan	81	6	45,8	4,2
25,2	27,6	1:3	Tsikloheksan	81	6	50,4	5,9
16,8	18,4	1:2	Toluol	110	5	64,5	4,6
25,2	23	1:2,5	Toluol	110	6	65,9	7,0
25,2	23	1:2,5	Toluol	80	2	49,6	3,1
25,2	23	1:2,5	Toluol	80	4	57,4	3,6
25,2	23	1:2,5	Toluol	80	7	66,2	5,4
25,2	23	1:2,5	m-ksilol	130	3	69,5	3,0
25,2	23	1:2,5	m-ksilol	130	3,5	71,8	3,4

4. Tsiklopentanon və onun C₁-C₇ alkil- və C₅-C₇ tsikloalkil törəmələrinin 1,3- və 1,4-butandiollarla katalitik kondensləşməsi

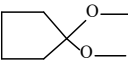
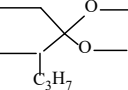
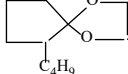
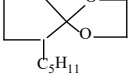
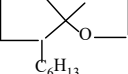
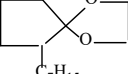
Yuxarıda göstərilən tədqiqatlara əsasən müəyyən edilmişdir ki, tsiklopentanon və onun alkiltörəmələrinin 1,2-etan- və 1,2-propandiollarla kondensləşmə reaksiyalarından alınan yeni spiroasetalların ətri incə çalarlarla dəyişir.

Başlanğıc ketonun quruluşundan asılı olaraq tsiklopentanon və

onun alkil- və tsikloalkil törəmələrinin müxtəlif quruluşlu diollarla (1,3- və 1,4-butandiollarla) katalitik kondensləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir. Tədqiqat model reaksiya kimi tsiklopentanonla 1,3-butandiolun kondensləşmə reaksiyası əsasında aparılaraq optimal şərait tapılmışdır və nəticələr 10-cu cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 9.

C₃-C₇ n-alkilsiklopentanonların 1,2,3-propantriolla katalitik kondensləşmə reaksiyalarının çıxımı və fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Spiroasetalın		Çıxım, %	T _{qay.} °C/mm.c.st	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
Adı	Formulu				
2-Hidroksimetil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan		71,8	109-110/5	1,1293	1,4721
2-Hidroksimetil-5-propil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan		70,3	115-118/5	0,9915	1,4521
2-Hidroksimetil-5-butil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan		69,2	120-124/5	0,9892	1,4560
2-Hidroksimetil-5-pentil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan		68,7	155-158/5	1,0192	1,4748
2-Hidroksimetil-5-hekstil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan		67,5	142-145/3	1,0108	1,4750
2-Hidroksimetil-5-heptil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan		65,4	160-162/5	1,0367	1,4753

Tapılmış optimal şəraitdə C₁-C₇ alkil- və tsikloalkilsiklopentanonların 1,3- və 1,4-butandiollarla kondensləşmə reaksiyaları tədqiq edilmişdir.

Kondensləşmə reaksiyası sirkonium sulfatla modifikasiya edilmiş təbii perlit iştirakında aparılmışdır. Alkil, tsikloalkil və dialkil radikalının kondensləşmə reaksiyasının çıxımına və orqanoleptik xassələrinin dəyişməsinə təsiri öyrənilmişdir.

C₁-C₇ alkilsiklopentanonla 1,4-butandiolun katalitik kondensləşmə reaksiyasında tsiklopentanondan onun alkiltörəmələrinə keçdikdə

alkil zəncirinin uzanması ilə alınan spiroasetalın çıxımı azalır. Tsiklopentanonla 1,4-butandiolun kondensləşməsində spiroasetalın çıxımı 97,2% təşkil etdiyi halda, 2-metiltsiklopentanonla çıxım 93,4 % olur. Bu da onunla izah olunur ki, katalizator üzərinə adsorbsiya olunmuş diol molekuluna karbonil qrupunun həmləsi karbonil qrupu ilə 2-vəziyyətdə yerləşən alkil radikalının yaratdığı fəza çətinliyinə görə müvafiq spiroasetalların çıxımının azalmasına səbəb olur.

Cədvəl 10.

Şəraitdən asılı olaraq tsiklopentanonla 1,3-butandiolun kondensləşməsindən alınan spiroasetalın çıxımının dəyişməsi (katalizatorun miqdarı 6 %küt., həlledici toluol)

Götürülüb, q		Aparılma şəraiti			Alınıb, q		Asetalın çıxımı, %
Tsiklopentanon(a)	1,3-butandiol(b)	Mol nisbəti a:b	T, °C	müddət, saat	asetal	qalıq	
8,4	9,0	1:1	110	6	12,4	1,8	79,3
8,4	13,5	1:1,5	110	6	14,5	0,7	92,8
8,4	18,0	1:2	110	6	15,4	0,3	98,5
4,2	11,25	1:2,5	110	6	7,7	0,5	98,4
4,2	13,5	1:3	110	6	7,6	0,9	97,9
8,4	18,0	1:2	125	6	15,2	1,1	97,4
8,4	18,0	1:2	125	5	14,5	1,0	93,2
8,4	18,0	1:2	125	7	15,1	1,4	96,6

Qeyd etmək lazımdır ki, alkilsiklopentanonların diollarla katalitik kondensləşmə reaksiyasında spiroasetalların çıxımı yalnız reaksiyaya götürülən alkilketonun quruluşundan asılı olmayıb, eləcə də diolun quruluşundan, hətta molekulunda karbon atomlarının sayı eyni olan, lakin hidroksil qruplarının vəziyyəti müxtəlif olan diollardan da asılıdır.

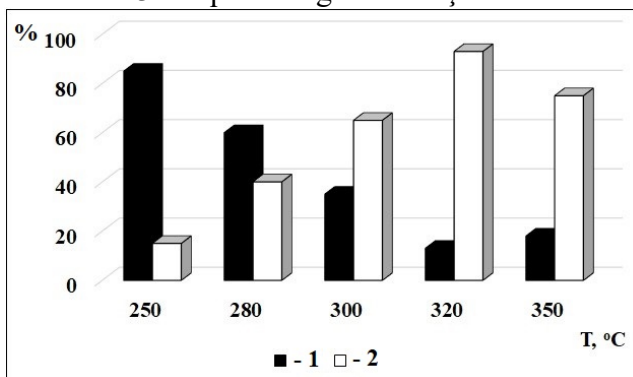
Təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki, molekulunda eyni alkil radikalı olan tsiklopentanonla eyni şəraitdə 1,3 və 1,4-butandiollarla aparılan katalitik kondensləşmə reaksiyasında alınan spiroasetalın çıxımı 1,4-butandiolla aparılan reaksiyalarda 97,2%; 1,3-butandiolla aparılan reaksiyalarda 96,6%, 2-metiltsiklopentanonla 1,3-butandiolda 92,5 %, 1,4-butandiolla 93,4 % olmuşdur.

5. Doymamış spiroasetalların alınması

Doymamış spiroasetalların yeni nümayəndələri tsiklopentanonun C₅-C₇ alifatik aldehidlərə və ya özü-özüylə qələvi mühitdə kondensləşməsilə alınan 2-alkilidentsiklopentanon və 2-alkilsiklopent-2-en-1-onun müvafiq diollarla kondensləşməsindən alınmışdır. Onlardan 2-pentilidentsiklopentanonun və 2-pentilsiklopent-2-en-1-on əsasında alınıb mühüm nəticələr [6] verilmişdir.

Kondensləşmə məhsulunda 2-alkilsiklopent-2-en-1-onun miqdarını artırmaq üçün kondensləşmə məhsulunun izomerləşmə reaksiyası aparılmışdır.

İzomerləşmə kondensləşmə məhsulunun (2-pentilidentsiklopentanonun) axar sistemdə γ -Al₂O₃ üzərində 0,5 saat⁻¹ verilmiş sürətilə 300-320 °C temperaturda aparılaraq 2-pentilsiklopent-2-en-1-onun yüksək çıxımla alınmasına nail olunmuşdur. İzomer qarışığı 94,0 % E maddəsindən və 6,0 % D maddəsindən ibarətdir. 2-pentilidentsiklopentanonun 2-pentilsiklopent-2-en-1-ona izomerləşməsinin dinamikası 3-cü qrafikdə göstərilmişdir.

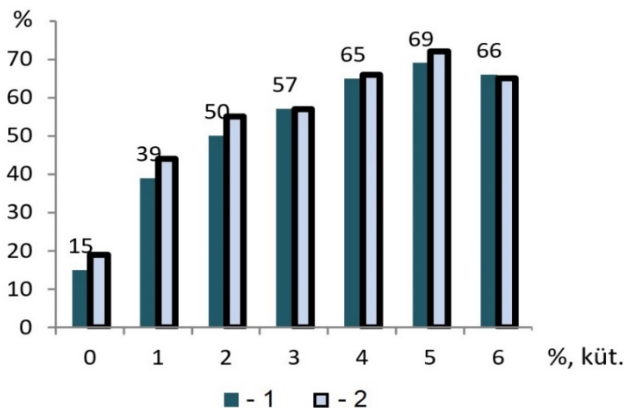


**Qrafik 3. Müxtəlif temperaturalarda γ -Al₂O₃ üzərində
1 – 2-pentilidentsiklopentanonun; 2 – 2-pentilsiklopent-2-en-
1-ona izomerləşməsinin nəticələri**

Doymamış ketonların 1,2-etandiolla kondensləşmə reaksiyası ZrOSO₄ modifikasiya edilmiş təbii perlit üzərində aparılmışdır. Perlit üzərinə hopdurulmuş ZrOSO₄ miqdarını 1-dən 5%-ə qədər artırıdıda

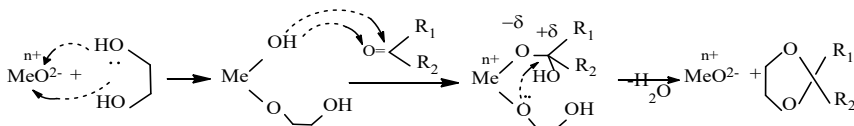
2-pentilidentsiklopentanonun və 2-pentilsiklopent-2-en-1-onun etilenqlikolla kondensləşmə reaksiyasında katalizatorun aktivliyi artır və spiroasetalın çıxımı müvafiq olaraq 69,8 % və 71,5 %-ə çatır. Sirkonil duzunun miqdarının sonrakı artımı kənar məhsulun artmasına və məqsədli məhsulun çıxımının azalmasına səbəb olur.

Təbii perlit üzərində $ZrOSO_4$ -ün miqdarının artırılması ilə doymamış spiroasetalın çıxımının dəyişməsinin dinamikaı 4-cü qrafikdə verilmişdir.



Qrafik 4. Spiroasetalın çıxımının təbii perlit üzərindəki $ZrOSO_4$ –miqdarından asılı olaraq dəyişməsi ($T=110^\circ C$, kat. 5 %küt., $\tau = 5$ saat), 1 – 5-pentiliden-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan; 2 – 5-pentil-1,4-dioksaspiro[4,4]non-5-endir

Perliti ardıcıl olaraq sirkonilnitratla və sulfat turşusu ilə işlədikdə sistemdə sirkonilsulfat alınır ki, bu da turşuluğun artmasına və aktivliyin yüksəldilməsinə səbəb olur. Məhz bu mərkəzlər doymamış ketonlarla etilenqlikolu kondensləşmə reaksiyasında yüksək aktivlik göstərir.



Spiroasetalın ən yüksək çıxımı 5 %küt. $ZrOSO_4$ ilə modifikasiya olunmuş perlit nümunələrində müşahidə olunur (69,8-71,5 %).

Fərz edilir ki, reaksiya qlikolla katalizatorun əsasi mərkəzinin

(O²⁻) protonlaşması ilə lyuis turşu mərkəzlərində hidroksietokso-anionun stabilləşməsi qlikolyat komplekslərinin əmələ gəməsinə və sonra ilkin ketonun karbonil qrupunun protonlaşması ilə gedir.

Asetalın bu mexanizm üzrə getməsinə həm də yan məhsul kimi müəyyən miqdar yarımasetalın və 1,4-dioksanın alınması göstərir.

Doymamış ketonun etilenqlikolla kondensləşmə reaksiyalarının əsas nəticələri [7], [17], [20] məqalə, tezis və patentdə verilmişdir.

Reaksiya həlledici mühitində, sirkonil sulfatla və ya sirkonil nitratla modifikasiya olunmuş təbii perlit katalizatoru iştirakında aparılmış, nəticələr cədvəl 11-də verilmişdir.

Cədvəl 11.

2-tsiklopentilidentsiklopentanonun (a) 1,2-etandiolla (b) kondensləşmə reaksiyasının çıxımının şəraitdən asılılığı (katalizator ZrO(NO₃)₂-lə modifikasiya olunmuş təbii perlit 6 %küt.)

Götürülüb, q		Reaksiyanın şəraiti			Həlledici	Asetalın çıxımı, %	
Doymamış keton(a)	1,2-etandiol,(b)	Mol nisbəti a:b	T,°C	τ, saat		modifikator	
						ZrOSO ₄	ZrONO ₃
15,0	6,2	1:1	80	5	benzol	37,3	39,1
15,0	12,4	1:2	80	5	benzol	40,7	42,9
15,0	18,6	1:3	80	5	benzol	44,6	46,8
15,0	18,6	1:3	110	5	toluol	68,1	69,9
15,0	18,6	1:3	130	5	m-ksilol	76,8	79,8
15,0	18,6	1:3	130	4	m-ksilol	72,4	73,7
15,0	18,6	1:3	130	3	m-ksilol	70,2	72,4
15,0	18,6	1:3	130	6	m-ksilol	74,3	75,6

6. Alkilsiklopentanonların çoxatomlu spirtlərlə katalitik kondensləşməsi ilə doymuş və doymamış spiroasetalların alınma prosesinin işlənməsi

Ətriyyat-kosmetika və məişət kimyəvi məhsullarının istehsalında, bioloji aktiv preparatların hazırlanmasında və eləcə də üzvi sintezdə yeni sintonlar, son illərdə isə daxili yanma mühərriklərində yanacağın istismar keyfiyyətini yaxşılaşdıran qatqılar kimi tətbiq sahəsi tapmış spiroasetallara olan tələbat günü-gündən çoxalsa da bu günə kimi spiroasetalların alınması üçün səmərəli proses yaradılmamışdır. Bu

tələbatı ödəmək məqsədilə tsiklopentanonun və C₁-C₇ alkilsiklopentanonların diollarla katalitik kondensləşməsilə spiroasetalların bir mərhələli alınma prosesi işlənmişdir.

Prosesin xammal mənbəyi:

1. Sərbəst radikal vasitəsilə (sənaye katalizatoru olan üçlübutil peroksid, üçlübutil perbenzoat və ya olefinin öz hidroperoksidi ilə) doymamış karbohidrogenlərin (C₂-C₇ olefinlərin və C₅-C₇ tsiklo- və bitsikloolefinlərin) fasiləsiz qurğuda axar sistemdə tsiklopentanonla alkilləşmə məhsulu olan C₂-C₇ alkil-, tsikloalkil- və dialkil-tsiklopentanonlar AMEA NKPI-nun “Alitsiklik birləşmələr kimyası” laboratoriyası tərəfindən yaradılmış alkil-dialkilsiklanonların alınması prosesi əsasında alınmış ketonlar;
2. Sənaye məhsulu olan- 1,2-etan-, 1,2-propan-, 1,3; 1,4-butandiollar və 1,2,3-propantriol;
3. Azeotropəmələgətiricilər–benzol, toluol, tsikloheksan və ksilollar;
4. Katalizator – sirkonil duzları ilə modifikasiya olunmuş təbii perlit (katalizatorun hazırlanması üsulu dissertasiyada səh.48-də ətraflı verilmişdir).

Prosesin texnoloji parametrləri:

Ketonların diollarla katalitik kondensləşmə reaksiyası atmosfer təzyiqində, 80-130 °C temperaturda, Din-Stark qurğusu və mexaniki qarışdırıcısı olan, paslanmayan poladdan hazırlanmış köynəkli reaktorda aparılır.

Spiroasetalın sintezi alkil ketonların diollarla katalitik kondensləşməsi üçün laboratoriya qurğusunda aparılan tədqiqatlar əsasında tərtib edilmiş ilkin şərtlər əsasında yerinə yetirilir.

Alkilsiklopentanonla diolların katalitik kondensləşmə prosesinin prinsipal texnoloji sxemi şəkil 2 də verilmişdir.

Prosesin maddi balansı tərtib edilir.

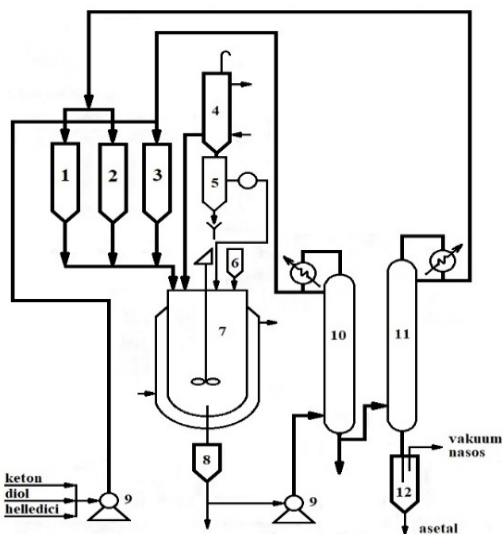
2-pentilsiklopentanonla 1,2-etandiolun katalitik kondensləşməsi ilə alınan 5-pentil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonanın alınması prosesinin maddi balansı:

Götürülür:	q	%
2-Pentilsiklopentanon	15,4	21,63

1,2-Etandiol	12,4	17,42
Katalizator	0,05	0,07
Toluol	43,35	60,88
Cəmi	71,2	100,00

1. Alınır:

5-Pentil-1,4-dioksaspiro[4,4]nonan reaksiyaya girməyən	13,0	18,75
2-Pentiltsiklopentanon	4,8	6,74
1,2-Etandiol	7,9	11,10
Toluol	42,2	59,27
Katalizator	0,05	0,07
Ayrılan su + toluol	1,48	2,08
İtki	1,77	2,49
Cəmi	71,2	100,0



Şəkil 2.
Alkiltsiklopentanonlarla
diolların katalitik
kondensləşmə prosesinin
prinsipial texnoloji
sxemi. 1, 2, 3, 6 –
dozator; 4 – soyuducu; 5
– suayırıcı; 6 –
katalizator tutumu; 7 –
kondensləşmə reaktoru;
8 – filtr; 9 – nasos; 10, 11
– rektifikasiya kalonları;
12 – hazır məhsul üçün
tutum

7. Spiroasetalların tövsiyyə olunan praktiki tətbiq sahələri

Asetallar digər oksigenli birləşmələrlə müqayisədə qələvilərin və oksigenin təsirinə məruz qalmır. Bunu nəzərə alaraq onlar əsasında yeni sabun kompozisiyaları hazırlanmış və yeni sabun nümunələri

alınmış istismar göstəriciləri təyin edilmiş və göstərilmişdir ki, bu kompozisiyalar əl-üz sabunları və yuyucu tozların istehsalında tətbiq oluna bilər.

Spiroasetalların bəzi nümayəndələri (tsiklopentanon və tsikloheksanonun qliserinlə asetalları və eləcə də onların sadə və mürəkkəb efirləri) əsasında katalitik krekinq benzin və ilkin emal benzini ilə kompozisiyalar hazırlanmış Heydər Əliyev adına Neft və Yanacaq zavodunda mühərrikdə yanma və hesablama üsulları ilə oktan ədədi təyin edilmiş və göstərilmişdir ki, KKB-də 0,7-3,5 vahid, İEB-də isə 5 vahid artmışdır.

Spiroasetalların bioloji aktiv xassələri ATU-nin “Tibbi mikrobiologiya və immunologiya” kafedrasında yoxlanılmışdır. Sınaqlar müxtəlif qatılıqlı asetal spirt və asetal yağ (Ağ naftalan yağı, Limon, Razyana və Şanı yağları) nümunələri üzərində aparılmış və bu maddələrin antibakterial və antifunqsid xassələri müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu maddələrin spirtli çıxarışları güclü və effektiv təsirə malik olmuşdur.

NƏTİCƏLƏR

1. Tsiklopentanon və C_1 - C_7 alkil-, dialkil- və C_5 - C_7 tsikloalkiltsiklopentanonların çoxatomlu spirtlərlə bir mərhələli katalitik kondensləşmə reaksiyaları tədqiq edilmişdir. İlk dəfə olaraq təbii perlit ketonların çoxatomlu spirtlərlə kondensləşmə reaksiyaları üçün katalizator kimi tətbiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, təbii perliti mineral turşularla, dəmir, sink və sirkonium duzları ilə modifikasiya etməklə hazırlanmış katalizator nümunələri yüksək aktivliyə malik olub ketonlarla spirtlərin kondensləşmə reaksiyasının selektiv getməsinə və yüksək çıxımla (90-95 %) spiroasetalın alınmasına səbəb olur [1, 2, 3, 4, 5, 6, 19].
2. Model reaksiya kimi tsiklopentanonun C_2 - C_4 çoxatomlu spirtlərlə katalitik kondensləşmə reaksiyaları aparılaraq müvafiq spiroasetalların yeni nümayəndələrinin yüksək çıxımla alınması üçün optimal şərait tapılmışdır. Tapılmış optimal şəraitdə tsiklopentanonun və onun alkil törəmələrinin 1,2-

etandiolla katalitik kondensləşmə reaksiyasında spiroasetalın çıxımı 92 %, 1,2-propandiolla 96,4 %; 1,3-butandiolla 98,5 % və 1,4-butandiolla 97,2 %; 1,2,3-propantriolla 71,8 % olmuşdur.

Tsiklopentanonun və C₅-C₇ tsikloalkilsiklopentanonların C₂-C₄ çoxatomlu spirtlərlə katalitik kondensləşməsində alınan spiroasetalın çıxımı 1,2-etandiolla apardıqda müvafiq olaraq 55-59 %, 1,2-propandiolla 76,6-86,4 %; 1,3-butandiolla 74,5-76,4 % olmuşdur [5].

3. Müəyyən edilmişdir ki, C₁-C₇ alkilsiklopentanonların və C₅-C₇ tsikloalkilsiklopentanonların C₂-C₄ çoxatomlu spirtlərlə katalitik kondensləşməsi reaksiyasında alınan spiroasetalların çıxımı göstərir ki, C₁-C₇ alkilsiklopentanonla aparılan təcrübələrdə 56-92 % olduğu halda C₅-C₇ tsikloalkilsiklopentanonla aparılan təcrübələrdə çıxım 55-59 % təşkil edir [4].
4. Müəyyən edilmişdir ki, alkilsiklopentanonların əsasında alınmış spiroasetalların ətri ilkin ketonların ətrinə bənzəsə də onlara nisbətən incə çalarlarla dəyişir [18].
5. Tsiklopentanonun qələvi mühitində C₅-C₇ alifatik aldehidlərlə və özü-özülə kondensləşməsindən doymamış ketonlar alınmış və onların diollarla katalitik kondensləşməsi ilə 79,8 % çıxımla doymamış spiroasetalların yeni nümunələrinin alınmış, fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmişdir [6, 20].
6. Alkilsiklopentanonlar əsasında spiroasetalların yeni nümunələrinin alınması prosesinin prinsipal texnoloji sxemi tərtib edilmiş və prosesin maddi balansı hesablanmışdır.
7. 2-pentil, 2-heksil, 2-heptilsiklopentanonların 1,2-etandiolla katalitik kondensləşməsindən alınan yeni spiroasetallar sabun kompozisiyalarının hazırlanmasında istifadə edilmiş və göstərilmişdir ki, bu kompozisiyalar əl-üz sabunlarının istismar xassələrini yüksəldir.
8. Yeni alınmış spiroasetalların – 1,4-dioksaspiro[4.4]nonan və 2-metil-1,4-dioksaspiro[4.4]nonanın antibakterial və antifunqal xüsusiyyətləri müqayisəli şəkildə öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, bu spiroasetalların spirtli ekstraktları daha güclü

təsirə malikdir.

9. Təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki, katalitik krekinq və ilkin emal benzinlərinə eyni miqdarda asetal əlavə etməklə hazırlanmış kompozisiyaların oktan ədədi mühərrik üsulu ilə yoxlamada katalitik krekinq benzinində 3,5 vahid artdığı halda, ilkin emal benzinində 5 vahid yüksəlmişdir. Hesab edirik ki, bu benzinlərlə asetal arasında sinergetik effekt yaranır və nəticədə oktan ədədi yüksəlir.

Beləliklə, sınaq təcrübələrindən alınan nəticələrə əsaslanaraq istər katalitik krekinq benzinində, istərsə də ilkin emal benzinində oktan ədədini yüksəldən əlavə kimi C₅-C₆ tsiklanonların qliserinlə asetalını və onun sadə və mürəkkəb efirini tövsiyə edə bilərik.

DİSSERTASIYA MATERIALLARI ÜZRƏ AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏR ÇAP EDİLMİŞDİR:

1. Алимарданов, Х.М. Синтез ацеталей алкил- и циклоалкилциклопентанонов и применение их в качестве отдушек мыл / Х.М. Алимарданов, Э.Т. Сулейманова, Н.С. Юнусова, С.М. Аббасова // Химические проблемы, – Баку: – 2012. № 3, – с. 332-339.
2. Садыгов, О.А. Синтез диоксоланов конденсацией C₁-C₇ алкилциклопентанонов с этиленгликолем в присутствии природного перлита, модифицированного минеральными кислотами / О.А. Садыгов, Н.С. Юнусова, С.М. Аббасова, Н.А. Джафарова, Х.М. Алимарданов // Азербайджанский Химический Журнал, – Баку: – 2013. № 3, – с.68-73.
3. Abbasov. M.F. Synthesis of spiroacetals by condensation of cyclopentanone and C₄-C₇ alkylsubstituted derivatives with 1,2-propandiol in the presence of modified perlite / M.F. Abbasov, H.M. Alimardanov, N.S. Abbaszade // Proceses of petrochemistry and oil refininc, – Bakı: – 2016. v. 17, № 3, – p. 256-261.
4. Abbasov. M.F. Sunthesis Cyclic Acetals On The Basis Of Cyclopentanone And Its C₃-C₇ Alkyl Derivatives / M.F.

- Abbasov, N.S. Abbaszadeh, S.M. Abbasova, F.A. Guseinova, A.M. Yusifli, H.M. Alimardanov // *Processes of petrochemistry and oil refininc*, – Baku: – 2018. v. 19, № 4, – p. 397-404.
5. Аббасзаде, Н.С. Синтез ацеталей циклопентанона и его C_1 - C_3 н-алкилзамещенных производных с 1,3-бутандиолом в присутствии природного перлита с различными модификаторами // – Казань: Молодой Учёный. Международный Научный Журнал, – 2019. часть 49, – с. 4-7.
 6. Аббасов, М.Ф. Синтез непредельных спироацеталей, производных циклопептанона в присутствии природного алюмосиликата, модифицированного катионами циркония / М.Ф. Аббасов, Х.М. Алимарданов, Н.С. Аббасзаде, Ф.А. Гусейнова, А.М. Азимли // *Нефтехимия*, – Москва: – 2019. т. 59, № 6, выпуск 2, – с. 775-780.
 7. Abbaszadeh N.S. Synthesis of unsarated spiroacetals with catalytic condensation of cyclopentanone derivatives with 1,2-ethanediol // – Baku: *Processes of petrochemistry and oil refining*, – 2019. v. 20, № 4, – p. 500-505.
 8. Аббасов, М.Ф. Синтез ненасыщенного ацеталя конденсацией 2-пентилиденциклопентанона с этиленгликолем в присутствии природного перлита / М.Ф. Аббасов, Х.М. Алимарданов, Н.С. Аббасзаде, С.М. Аббасова, А.М. Юсифли // *Нефтепереработка и нефтехимия*, – Москва: – 2018, № 7, – с. 16-20.
 9. Аббасов, М.Ф., Аббасзаде, Н.С, Алимарданов, Х.М. Конденсация циклопентанона и его C_5 - C_7 алкилпроизводных с пропантриолом в присутствии модифицированных соединениями циркония и цинка природных алюмосиликатов // *Azərbaycan Respublikası Təhsil nazirliyi Gəncə Dövlət Universiteti. Konfrans Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş elmi praktik konfrans*, – Gəncə: – 5-6 may, – 2015, II hissə, – s. 110-114.
 10. Аббасов, М.Ф., Алимарданов, Х.М., Аббасзаде, Н.С.,

Гусейнова, Ф.А., Аббасова, С.М. Оксиметил-1,3 диоксаланы и их ацилпроизводные в качестве ароматизирующих соединений // Реактив-2016. XXX Межд. научн.-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннаж. химии, посв. памяти акад. Д.Л. Рахманкулова, – Уфа; – 14-16 ноября, – 2016, – с. 5-6.

11. Алимарданов, Х.М., Юнусова, Н.С., Джафарова, А.А. Получение спироацеталей конденсацией C₅-C₁₂ алициклических кетонов и глицерина с участием природных алюмосиликатов // S.C. Mehdiyev 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Neft-Kimya sintezi üzrə Respublika elmi praktik konfransının məruzələrinin tezisləri, – Bakı: – 2014, I том, – с. 12.
12. Юнусова, Н.С., Халилова, А.Ш., Алимарданов, Х.М. Синтез спироацеталей некоторых непредельных алициклических кетонов с участием кислотных катализаторов // S.C. Mehdiyev 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Neft-Kimya sintezi üzrə Respublika elmi praktik konfransının məruzələrinin tezisləri, – Bakı: – 2-3 декабрь, – 2014, т. I, – с. 66-68.
13. Abbasov, M.F., Yunusova, N.S., Rəhimova, F.A., Əlimərdanov, H.M. Alkilsikloheksanonla çoxatomlu spirtlərin kondensləşmə reaksiyasının tətbiqi // Azərbaycan Xalqının Ümummilli lideri H. Əliyevin anadan olmasının 93 illiyinə həsr edilmiş gənc tədqiqatçıların IV beynəlxalq elmi konfransı materialları. Qafqaz Universiteti, – Bakı: 29-30 aprel, – 2016, – s. 161-162.
14. Abbaszadə, N.S., Abbasova, S.M., Əzimli, A.M., Abbasov, M.F., Əlimərdanov, H.M. Tsiklododekanonun 1,3-butandiolla katalitik kondensləşdirilməsi ilə spiroasetalların sintezi // Akademik V.S. Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi-texniki konfrans, – Bakı: – 9-10 oktyabr, – 2018, – s. 50.
15. Abbaszadə, N.S., Abbasova, S.M., Əzimli, A.M., Abbasov, M.F., Əlimərdanov, H.M. Tsiklopentanon və onun C₃-C₇ alkil

- törəmələrinin 1,3-butandiolla katalitik kondensləşməsi ilə spiroasetalların sintezi // Akademik V.S. Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi-texniki konfrans, – Bakı: – 9-10 oktyabr, – 2018, – s. 127.
16. Abbaszadə, N.S., Abbasov, M.F., Əlimərdanov, H.M. Tsiklopentanon və onun C₁-C₇ alkiltörəmələrinin 1,3-butandiolla asetallaşma reaksiyasında katalizatorun aktivliyinə modifikatorların təsiri // Delicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, The International Scientific Conference «Actual Problems of Modern Chemistry», – Bakı: – 2-4 oktyabr, – 2019, – s. 136.
17. Abbaszadə, N.S., Abbasov, M.F., Əlimərdanov, H.M. Tsiklopentanonun normal- və izovalerian aldehidləri ilə katalitik kondensləşmə reaksiyalarının tədqiqi // Delicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, The International Scientific Conference «Actual Problems of Modern Chemistry», – Bakı: – 2-4 oktyabr, – 2019, – s. 143-145.
18. Аббасов, М.Ф., Спироацетали в качестве душистого вещества как компонент композиций для мыла, Патент на полезную модель № 023967, Евразийская патентная организация Евразийское патентное ведомство / Юнусова Н.С., Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Садыгов О.А., Дадашова Л.А., Аббасова С.М. – 2016.
19. Abbasov, M.F., Spiroasetalların alınma üsulu, İxtira i 2017 0002, Azərbaycan Respublikası / Əlimərdanov H.M., Yunusova N.S., Süleymanova E.T., Rəhimova F.A.
20. Əlimərdanov, H.M., Doymamış spiroasetalların alınması üsulu, İxtira i 2020 0034, Azərbaycan Respublikası / Abbasov M.F., Abbaszadə N.S., Hüseynova F.A., Əzimli A.M. Dövlət rəyəstrində qeyd olunub: 15.07.2020

Dissertasiyanın müdafiəsi «19» noyabr 2021-ci il tarixində saat 10⁰⁰-da AMEA-nın Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

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

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

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

Avtoreferat «12» oktyabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 07.10.2021
Kağızın formatı: 60×90 1/16
Həcm: 38958
Tiraj:100 nüsxə