

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**POLİFUNKSIONAL KARBONİL BİRLƏŞMƏLƏRİN
SİNTEZİ VƏ ONLARIN ÇEVİRİLMƏLƏRİ**

İxtisas: 2306.01 – Üzvi Kimya

Elmi sahə: Kimya

İddiaçı: **Gözəl Hüseyn qızı İbrahimova**

Fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKİ – 2021

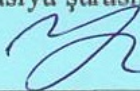
Dissertasiya işi Gəncə Dövlət Universitetinin Biologiya-kimya fakültəsinin Kimya kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: – kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Valeh Mehralı oğlu İsmayilov.

Rəsmi opponentlər: – kimya elmləri doktoru, professor
Elman İdris oğlu Məmmədov;
– kimya elmləri doktoru, professor
Ağa Məmməd oğlu Mustafayev;
– kimya elmləri doktoru, professor
Məlahət Müsrət qızı Qurbanova.

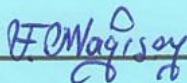
Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən ED 2.16 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:



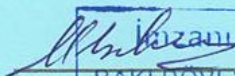
kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Üliyyə Əliməmməd qızı Həsənova

Dissertasiya şurasının elmi katibi:



kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Fərid Nadir oğlu Nəziyev

Elmi seminarın sədri:



kimya üzrə elmlər doktoru, professor
İbrahim Qərib oğlu Məmmədov

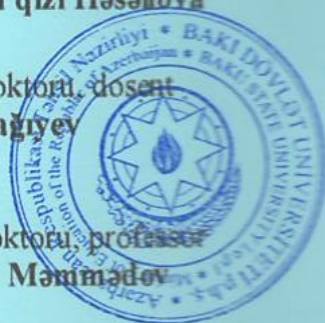
BAKİ DÖVLƏT UNIVERSİTETİNİN



ELMI KATIBİ

prof. V.M.SALMANOV

« 10 » 09 2021 il



İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Mürəkkəb quruluşlu üzvi maddələrin alınmasında geniş istifadə edilən β -dikarbonilli birləşmələrin alkilləşmə reaksiyaları üzvi sintezin inkişaf edən istiqamətlərindən biridir. Qeyd olunan istiqamətdə istifadə olunan β -dikarbonilli birləşmələrin fosforlu analoqlarının sintezi və çevrilmələri xüsusilə aktual olaraq qalır. Onların əsasında az mərhələli reaksiyalar vasitəsi ilə funksionaləvəzli karbo- və heterotsiklik birləşmələrin sintezinin həyata keçirilməsi bioloji aktiv və optiki fəal materialların əldə edilməsində xüsusilə böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Təqdim olunan dissertasiya işi polikarbonilli birləşmələrin və onların fosforlu analoqlarının halogenalkanlarla kondensləşmə reaksiyaları əsasında furan, rezorsin, tsikloheksa-2,5-dion, fosfonasetaldehyd, fosfonasetat törəmələrinin və s. sinif birləşmələrin əldə edilməsi, onların quruluşlarının, reaksiyaların getmə mexanizmlərinin öyrənilməsinə həsr olunmuş elmi-tədqiqat işidir.

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin üzvi kimya kafedrasında plan üzrə aparılan elmi tədqiqatların bir hissəsi olub (Dövlət qeydiyyat № 0112Az 2041) «Funksionaləvəzli üzvi birləşmələrin sintezi və tədqiqı» mövzusu üzrə yerinə yetirilmişdir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Polifunksional karbonil birləşmələrin, eləcə də onların fosforlu analoqlarının və aromatik karbonilli birləşmələrin sintezi. Sintez edilmiş maddələrin çevrilmələri əsasında müxtəlif sinif (furan, rezorsin, oksimlər, hidrazonlar, hidroksixinon törəməsi, laktonlar və s.) funksional əvəzli birləşmələrin alınması.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya işində aşağıdakı hədəflərin həlli istiqamətində işlər aparılmışdır:

a) Sadə preparativ üsulla karbonilli birləşmələrin mono- və polihalogenli reagentlərlə reaksiyalarından müxtəlif heterotsiklik birləşmələr əldə edilməsi;

b) Alkilləşmə reaksiyalarının verdiyi imkanlardan istifadə edərək ilkin karbonilli maddələrin tərkibinə yeni karbonil fraqmenti daxil etməklə zərif üzvi sintezdə tələb olunan polikarbonilli birləşmələr sintez edilməsi;

c) Ayrı-ayrılıqda müxtəlif faktorların (temperatur, həlledici, substrat, reagent, katalizator) qarşılıqlı münasibətlərini incələməklə

alkilləşmə reaksiyalarında çıxımın az olmasının səbəblərini müəyyən edilməsi;

d) Asilləşmə reaksiya əsasında aromatik nüvədə iki asetil qrupu saxlayan fenolların törəmələrini əldə etmək və onların bəzi kimyəvi çevrilmələrini araşdırması olmuşdur.

Tədqiqat metodları. Sintez olunmuş maddələrin quruluşu İQ, ^1H və ^{13}C NMR spektroskopiya və RQA üsulu ilə tədqiq olunmuşdur. α -Fosforil karbonilli birləşmələrin müxtəlif mühitdə (turş, əsasi və neytral) konformasiyası ^1H NMR spektroskopiya üsulu ilə öyrənilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. Dimetilasetondikarboksilatın mono- və polihalogenli birləşmələrlə reaksiyası əsasında polifunksional furan və benzol birləşmələrinin sintezi.

2. Metil-4-xlorasetoasetatın $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMSO}$ mühitində di- və trihalogenalkanlarla kondensləşməsindən 1,4-dimetildikarboksilat-2,5-tsikloheksadionun enol efirlərinin alınması.

3. Aktiv metilen qrupu saxlayan karbonilli birləşmələrin α -brompropionat və bromasetalla qarşılıqlı təsirindən funksional əvəzli birləşmələrin sintezi.

4. Asetil qrupu saxlayan hidroxinon birləşmələrinin sintezi, onların əsasında karbonil qrupunda və nüvədə bəzi əvəzlənmə reaksiyalarının həyata keçirilməsi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Dimetilasetondikarboksilatın mono- və polihalogenli birləşmələrlə bir mərhələli reaksiyasından polifunksional furanlar sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ilkin keton alkilləşmə reaksiyasından əlavə kalium karbonat və dimetilsulfoksidin təsirindən rəqabətli öz-özünə kondensləşmə reaksiyasında iştirak edərək rezorsin törəmələrini əmələ gətirir.

Metil-4-xlorasetoasetatın di- və trihalogenalkanlarla kondensləşməsinin çox mərhələli bir proses olduğu təcrübi yolla təsdiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmə kalium karbonat və dimetilsulfoksid mühitində asanlıqla yüksək çıxımla 1,4-dimetildikarboksilat-2,5-tsikloheksadiona çevrilir. Sonrakı mərhələdə isə sonuncunun O-alkilləşməsi nəticəsində enol efirləri əldə olunur. Digər tərəfdən, göstərilmişdir ki, metil-4-asetoasetat yalnız kalium karbonat üzərində birbaşa aromatik birləşməyə çevrilir.

Fosfonatların konformerlərinin sabilliyi və reaksiyaya girmə qabi-

liyyəti müxtəlif mühitlərdə ^1H NMR metodu ilə analiz edilmişdir.

Fosfonasetatin, fosfonasetonitrilin, fosfonsirkə aldehidinin qələvi metal iştirakında bromasetalla alkilləşməsindən formil fraqmentinin göstərilən birləşmələrin tərkibə daxil edilməsinə nail olunmuşdur.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Karbonilli birləşmələrin və onların fosforlu analoqlarının alkilləşməsindən yeni tip polifunksional birləşmələrin əldə olunmasına, onların əsasında bioloji aktivliyə malik olan furan və digər heterosiklik sistemlərin yaranmasına imkan yaradır.

Araşdırmadan alınan nəticələr zərif üzvi sintezin fosforüzvi- və heteroaromatik birləşmələr kimyası sahəsində çalışan elmi-pedaqoji işçilər üçün faydalı ola bilər.

Aparılan tədqiqatlarda iddiaçının şəxsi töhfəsi. İddiaçı dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində və tərtib olunmasında bilavasitə iştirak etmişdir. Polikarbonilli birləşmələrin sintezi və onların çevrilmələrinə dair son dövrün dünya ədəbiyyatını əldə edərək xülasə halına salmış və ədəbiyyat icmalında öz müəlliflik yanaşmasını göstərmişdir. Laboratoriya təcrübələrinin yerinə yetirilməsində: birləşmələrin sintez edilməsində və saflaşdırılmasında (vakuum distillə, kristallaşdırma metodları ilə), hər birinin quruluşunun fiziki-kimyəvi tədqiqat üsullarından (NMR, RQA) istifadə edərək öyrənilməsində iddiaçı aktiv iştirak etmişdir. Aparılan reaksiyaların mexanizmləri haqqında təkmüəllifli məqalələrində öz mülahizələrini irəli sürmüşdür.

Aprobasiyası və təbiiqi. Dissertasiya işinin mövzusunə aid 15 elmi əsər, o cümlədən 9 məqalə (6-sı xarici jurnallarda), 6 tezis (1-i beynəlxalq konfransda) çap olunmuşdur. İşin əsas hissələri Rusiyada, Azərbaycanda keçirilən respublika konfranslarında məruzə edilmişdir:

–Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının il dönümünə həsr olunmuş konfranslar (Bakı, 2014, 2015, 2016; Gəncə, 2015),

–Heterotsiklik birləşmələr kimyası və texnologiyası; Ümumrusiya konfransı (Ufa-2017);

–Gənc tədqiqatçıların respublika konfransı (Bakı, 2013);

–Beynəlxalq Ümumrusiya konfransı (Moskva, 2015).

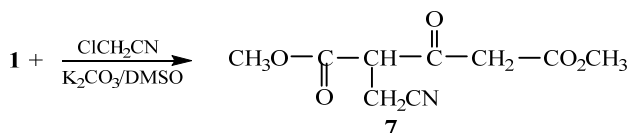
Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Tədqiqat işi Gəncə Dövlət Universitetinin Biologiya-kimya fakültəsinin Kimya kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd

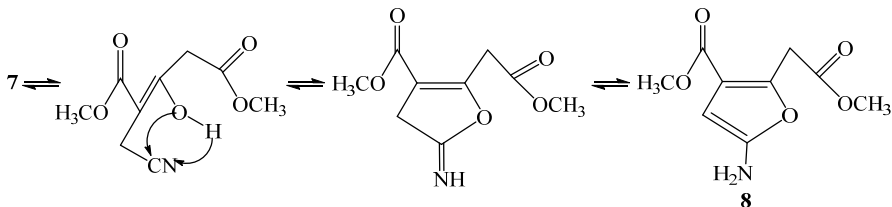
Nəzəri və praktiki cəhətdən, birləşmə (1)-in halogenid asetatlarla alkilləşmə reaksiyasının öyrənilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Məqsəd iki aktiv metilen qrupu saxlayan, üç karbonili birləşmələr sinfinə aid olan, maddə (1)-in strukturuna daha bir aktiv metilen və karbonil qrupunu daxil etməklə dörd karbonilli birləşmə sintez etmək olmuşdur. Maddə (1)-in bromsirkə aldehidinin dietilasetalı ilə reaksiyası K_2CO_3 iştirakında, DMSO mühitində aparılmışdır. Yuxarıda göstərilən reaksiyalardan fərqli olaraq keton (1)-in bromasetalla alkilləşməsi əsasən oksigen atomunda baş verir və O-alkilləşmə məhsulu (5) alınır. Sonuncunun iki həndəsi izomerin qarışığından ibarət olmasını NMR ^1H və ^{13}C spektrləri təsdiq etmişdir.

Maddə (5)-də asetal fraqmentinin yaratdığı fəza çətinliyinə görə ehtimal etmək olar ki, metilen qrupunun karboaniona yaxınlaşmasına mane olduğundan oxşar izomerləşmə baş vermir. Ancaq həmin birləşmənin hidrolizindən alınan formil metilenol efiri turş mühitdə asanlıqla izomerləşərək C-formil metil asetondikarboksilata və sonradan furan (6) törəməsinə çevrilir.

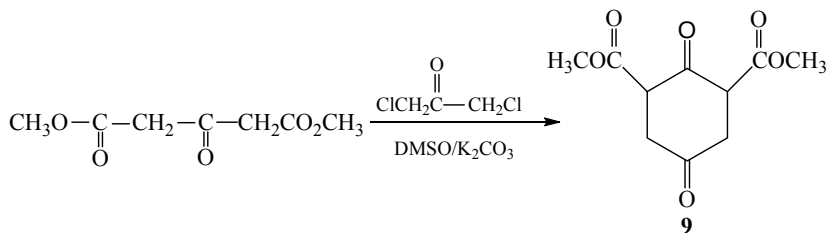
Triketonun (1) aktiv metilen qrupuna nitril fraqmentinin daxil edilməsi praktiki cəhətdən maraq doğurur. Bu məqsədlə birləşmə (1)-in xlorasetonitrillə reaksiyası tədqiq olunmuşdur. Reaksiya müxtəlif həlledicilər, eləcə də şəraitdə aparılmış və göstərilmişdir ki, kalium karbonat DMSO mühitində yalnız C-alkilləşmə birləşməsi alınır (7).



Əldə edilmiş nitril birləşmə (7) turş mühitdə prototrop izomerləşmə-birləşmə-prototrop izomerləşmə nəticəsində α-amin furan (8) törəməsinə çevrilmişdir.



Birləşmə (1)-in bielektrofil 1,3-dixlorasetonla alkilləşməsi hər iki aktiv metilen qruplarında gedir və 1,3-dimetildikarboksilat-tsikloheksadion-2,5 (9) alınır.



Dimetilasetondikarboksilatın (1) 1,2-dibrometanla reaksiyası K_2CO_3 iştirakında DMSO mühitində 50-60°C temperaturda, 6-8 saat müddə-

COC(=O)CCC(=O)COC(=O)C
 $\xrightarrow[\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMSO}]{\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}}$
COC(=O)C1(CCC1)C(=O)COC(=O)C
+
COC(=O)C1=CC2C(C1)OC(=O)C2

10
180-190°C

Maddə (10)-un 180°C-də retsikilləşmə-tsikilləşmə nəticəsində (11)-ə izomerləşməsi ^1H və ^{13}C NMR spektrləri ilə təsdiq olunmuşdur.

$\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$

$\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$

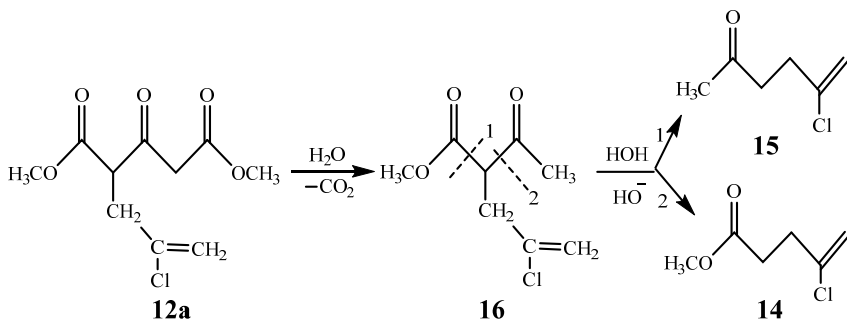
$\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$

$\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{DMSO}$

$\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$

$\text{12a-X} = \text{Br}, 70^\circ\text{C}$ $\text{12b-X} = \text{Cl}, 100^\circ\text{C}$

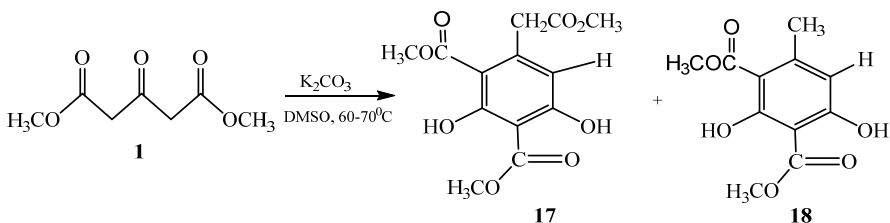
Maddə (1)-in 1,2,3-trixlorpropanla reaksiyasının 110-120°C-də ilkin alınmış alkilləşmə birləşməsinin (12a) məlum keton-turşu sxemi üzrə parçalanması baş verir və üç maddə alınır (14-16).



Yuxarıda göstərilən maddələrin alınmasının mexanizmi dissertasiyanın müvafiq bölməsində verilmişdir.

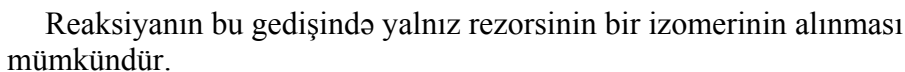
Aparılan təcrübələrdən alınan su fazasını xlorid turşusu ilə neytrallaşdırdıqda amorf kristallar çökmüşdür. Çöküntünün iki rezorsin törəməsinin qarışığından ibarət olduğu təsdiq olunmuşdur.

Yenidən kristallaşdırma yolu ilə həmin qarışıqdan 5-metoksi-karbonilmetil-4,6-di(metoksikarbonil) rezorsin (17) və 5-metil-4,6-di(metoksikarbonil)-rezorsin (18) əldə edilmişdir.



Alınan (17) və (18) maddələrin mexanizmini belə təsəvvür etmək olar. 1,3-Dimetildikarboksilatın tərkibinə aktiv metilen və mürəkkəb efir qruplarının olması ilk mərhələdə potaş iştirakında dimetilsulfoksid mühitində asanlıqla karbanion $\text{CH}_3\text{OCOCH}^-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ əmələ gəlməsi üçün şərait yaradır. Alınmış karbanionun sonradan bir və yaxud çox mərhələli reaksiya nəticəsində rezorsin törəməsinə çevrilməsini təsəvvür etmək olar.

Reaksiyanın bir mərhələli gedişi onun yalnız eyni zamanda (sinxron) Klayzen kondensləşməsi və aldol tipli mexanizmlə getməsi nəticəsində mümkündür.

COC(=O)C(C(=O)OCC(=O)OC)C(=O)C(=O)C(=O)OCC(=O)OC

Chemical structures of the two enolates, **A** and **B**, are shown below:

A

B

Chemical reaction scheme showing the synthesis of 2,4,6-trisubstituted phenol from a substituted cyclohexanone (A).

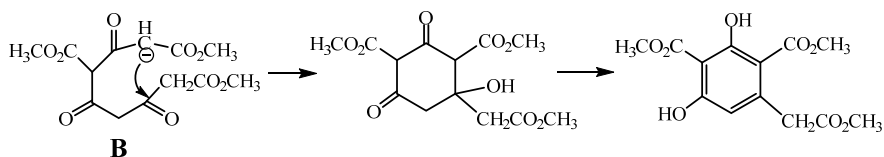
Structure A (Starting Material): A substituted cyclohexanone with a methoxycarbonyl group ($\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}$), a methyl ester group ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), and a methyl ester group ($\text{HC}-\text{CO}_2\text{CH}_3$).

Reaction 1: A $\rightarrow$ Intermediate 1

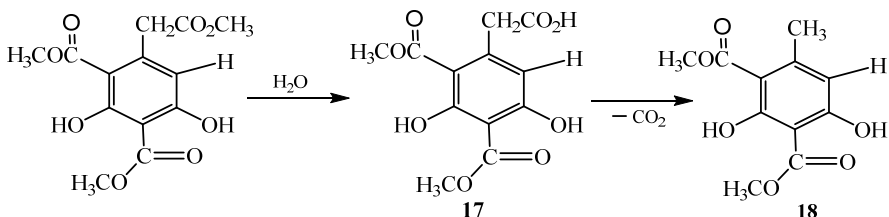
Intermediate 1: A substituted cyclohexanone with a hydroxyl group (HO), a methyl ester group ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), and a methyl ester group (CO_2CH_3).

Reaction 2: Intermediate 1 $\rightarrow$ Product

Product: 2,4,6-trisubstituted phenol, with a methoxycarbonyl group ($\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}$), a methyl ester group ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), and a methyl ester group (CO_2CH_3) at the 2, 4, and 6 positions.



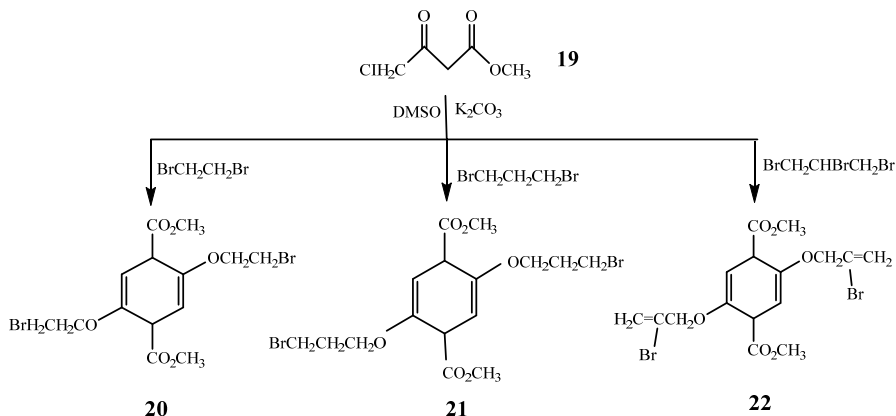
Karbanion **A**-dan alınan rezorsin birləşməsi simmetriyaya malik olduğundan OH-qrupları ekvivalentdir və NMR-spektrində bir signal verməlidir. Alınan NMR-spektrində OH-qruplarına məxsus iki rezonans signallarının olması alınan rezorsinin **B** anionundan əmələ gəlməsini təsdiq edir. Beləliklə, 1,3-dimetildikarboksilasetonun öz-özü ilə kondensləşməsindən 2,4-dihidroksi-6-(2-metil-2-oksetil)-ftalatın alınması çox mərhələli reaksiya nəticəsində baş verir. İlk mərhələdə Klayzen kondensləşməsi, sonradan isə **B** karbanionunun əsasında qeyd olunan rezorsin törəməsi alınır. Bir izomerin alınması onun energetik cəhətdən daha davamlı olması ilə izah oluna bilər. İkinci mümkün olan rezorsin izomerinin alınması müşahidə olunmamışdır. Birləşmə (**17**) bir hissəsinin reaksiya şəraitində hidrolizi və dekarboksilləşməsi nəticəsində maddə (**18**) alınır.



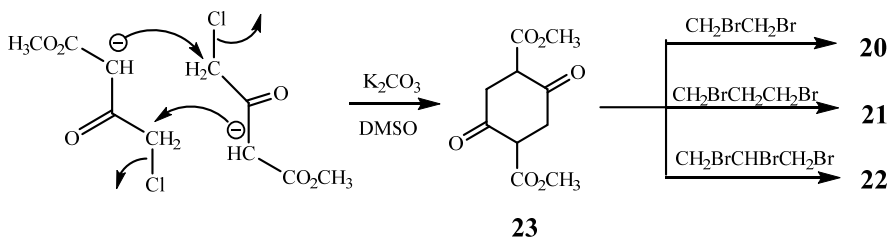
2. Metil 4-xlor-3-oksobutanoatın polihalogenalkanlarla qarşılıqlı təsiri. Metil 4-xlor-3-oksobutanoatın tərkibində α -vəziyyətdə aktiv xlor atomunun olması bu birləşməyə xüsusi funksional özəllik verir. Bu birləşmənin alkülləşmə zamanı özünü β -dikarbonilli birləşmələrdən fərqli aparmasını və reaksiyanın müxtəlif istiqamətlərdə getməsinə ehtimal etmək olar. Odur ki, metil 4-xlor-3-oksobutanoatın (**19**) di- və trihalogen alkanlarla reaksiyası nəzəri və sintetik cəhətdən maraqlıdır.

Metil 4-xlor-3-oksobutanoatın (**19**) 1,2-dibrometanla 1,3-dibrompropanla və 1,2,3 tribrompropanla reaksiyası 40-60°C temperaturda, K_2CO_3 iştirakında və DMSO mühitində baş verir və nəticədə enol efirləri: dimetil 2,5-bis(2-brometoksi)tsikloheksa-2,5-dien-1,4-dikar-

boksilat (**20**), dimetil 2,5-bis(3-brompropoksi) tsikloheksa-2,5-dien-1,4-dikarboksilat (**21**), dimetil 1,4-dimetildikarboksilat-2,5-bis(2-brompropen-2-iloksi)tsikloheksadien-2,4 (**22**) alınır.

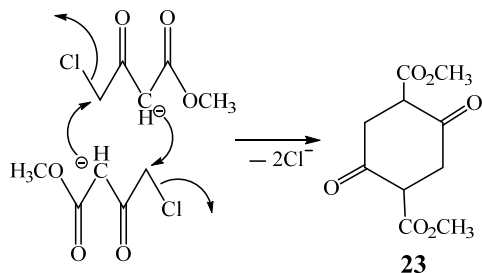


Güman etmək olar ki, ilk mərhələdə maddə (**19**)-un molekullararası kondensləşməsindən dimetil 2,5-dioksotsikloheksan-1,4-dikarboksilat (**23**) əmələ gəlir. Sonuncu isə qeyd olunan dihalogenalkanlarla *O*-alkilləşərək (**20-22**) birləşmələrinə çevrilir. Təcrübə irəli sürülən hipotezi təsdiq etmişdir. Belə ki, tərəfimizdən müəyyən olunmuşdur ki, **19**-cu birləşmədən otaq temperaturunda məlum şəraitdə 2,5-dimetoksikarbonil 1,4-tsikloheksandion (**23**) əmələ gəlir ki, bu intermediat **23** alkilhalogenidlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq (**20-22**) birləşmələrinə çevrilir.

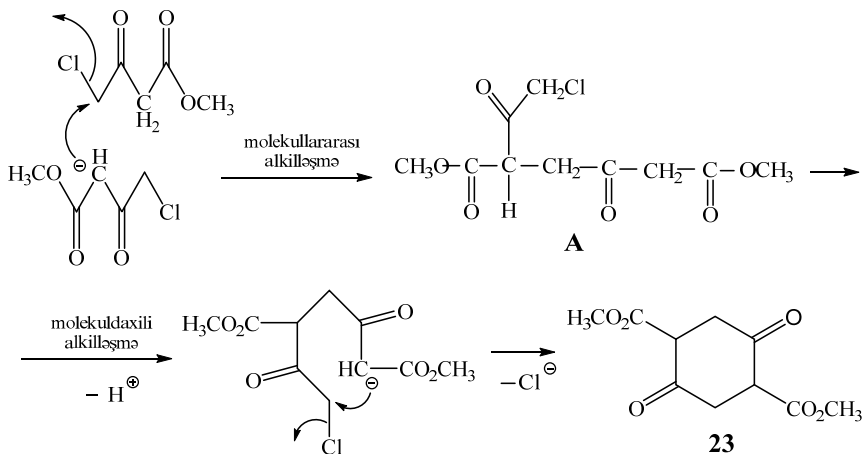


Tsikloheksadion birləşməsinin (**23**) əmələ gəlməsinin mexanistik nüanslarına toxunan zaman qeyd etmək lazımdır ki, aralarında struktur oxşarlıqlarına baxmayaraq, (**1**) substratından fərqli olaraq (**19**) substratının quruluşu imkan yaradır ki, reaksiyalarda xlormetil qrupu yeni reaksiya mərkəzi kimi çıxış etsin. Müəyyən edilmişdir ki, tsikloheksadionun (**23**) formalaşmasında (**19**) substratının öz-özünə kondens-

ləşməsi yalnız aktiv metilen qrupu CH_2 və CH_2Cl iştirakı ilə baş verir. Tsiklohesadion törəməsinin (**23**) əmələ gəlməsini bir və iki mərhələli mexanizmlə göstərmək mümkündür. Bir mərhələli reaksiya mexanizmini iki molekul karbanionun sinxron tsikilləşməsi kimi təsəvvür etmək mümkündür.



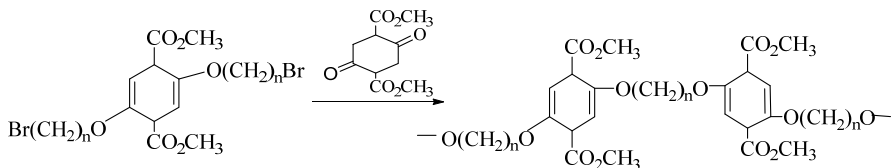
Reaksiya çox mərhələli yolla getdiyi halda isə birinci mərhələdə formalaşan molekullarası alkilləşmə intermediatının (A) eyni yolla molekul daxili tsikilləşməsi baş verir.



Nəzərdən keçirilən sxemlərdən aydın olduğu kimi, burada Klayzen kondensləşməsinin yer almamasını yalnız CH_2Cl fraqmentinin aktivliyi ilə izah etmək mümkündür.

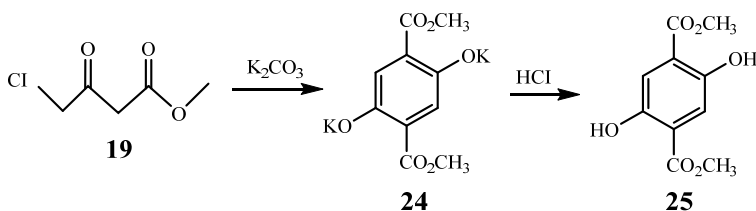
Bu reaksiya zamanı əsas məhsullarla yanaşı polimer xarakterli şüşəyəbənzər kristal halında əlavə məhsulların da əmələ gəlməsi müşahidə edilmişdir. Bu polimer xarakterli birləşmələrə (**20** və **21**) maddələrinin diketon (**23**) maddəsi ilə kondensləşməsi məhsulu kimi baxmaq olar. Alınan polimerin ətraflı öyrənilməsi ayrıca tədqiqatın

mövzusunur.

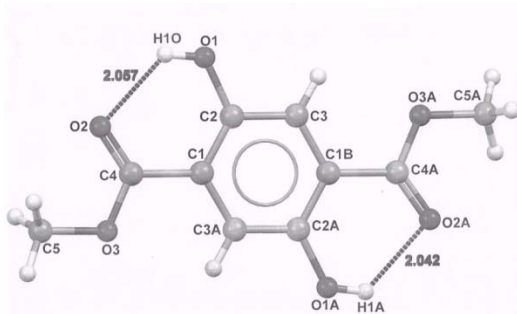


Qeyd etmək lazımdır ki, maddə (23)-ün 1,2,3-tribrompropanla alkil-ləşməsindən göstərilən tip polimer alınmamışdır. Belə ki, bu alınan maddə (22)-də brom atomunun passivliyi ilə izah olunur.

İlk dəfə olaraq bizim tərəfimizdən göstərilmişdir ki, birləşmə (19) potaşın təsirindən birbaşa aromatik birləşməyə çevrilir. Reaksiya ek-zotermik şəraitdə 1,4-dimetildikarboksilat hidroxinonun kalium bir-ləşməsinin (24) alınması ilə nəticələnmişdir. Sonuncu isə xlorid tur-şusu ilə işləndikdə 1,4-dimetildikarboksilat dihidroxinona (25) çev-rilmişdir.



Maddə (24) və (25)-in quruluşu ^1H və ^{13}C NMR spektroskopiyası ilə təsdiq edilmişdir. Əlavə olaraq maddə (25)-in molekulunun quruluşu RQA metodu ilə də tədqiq olunmuşdur.



Şəkil 1. Maddə (25)-in molekulyar quruluşu

Təsəvvür etmək olar ki, maddə (25) simmetrik quruluşa malik oldu-ğundan əmələ gətirdiyi molekul daxili hidrogen rabitələrinin uzunluğu

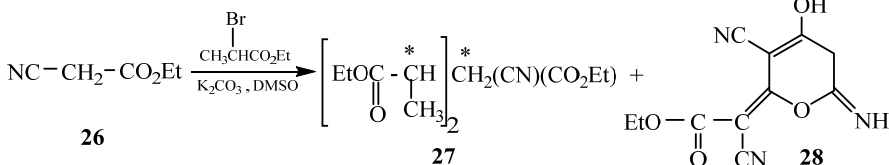
eyni olmalıdır. Ancaq (25) molekulunun RQA nəticəsindən aydın görünür ki, rabitənin birinin uzunluğu 2.042, o birinin isə 2.057 olub bir-birindən fərqlənir. Bunun səbəbini həmin rabitələrin müxtəlif mərhələdə alınması ilə izah etmək olar. Sintez edilmiş maddələrin quruluşu ^1H və ^{13}C NMR spektroskopiyaya üsulu ilə sübut olunmuşdur.

Baxmayaraq ki, metil 4-xlor-3-oksobutanoatın (19) β -dikarbonilli birləşmələr sinfinə aiddir, lakin özünü alkilləşmə reaksiyalarında fərqli apararaq C-alkilləşmə məhsulu və furan törəmələri əmələ gətirmir. Bu da, qeyd olunduğu kimi, (19) maddəsinin tərkibində olan aktiv xlor atomu ilə izah olunur.

3. β -Dikarbonilli birləşmələrin etil- α -brompropionatla və halloid asetallarla reaksiyaları. Ədəbiyyatda aktiv metilen qrupu saxlayan birləşmələrin alkilləşməsinə geniş yer ayrılmışdır. Təqdim olunan bu bölmədə asetilasetonun, asetosirkə efirinin, etilnitrilasetatın etil- α -brompropionatla və halloid asetallarla reaksiyaları öyrənilmişdir. Göstərilən reaksiyalarda istifadə olunan alkilləşdirici reagentin spesifik xassəyə malik olması yeni maraqlı nəticələrin əldə olunmasına gətirib çıxarmışdır.

Bu reaksiyanın öyrənilməsi sintetik və stereokimyəvi cəhətdən maraq doğurur. Nəzəri cəhətdən hər iki reaksiyada götürülən başlanğıc maddələrin K_2CO_3 mühitində karbanion əmələ gətirmə ehtimalı olduğundan və onların DMSO-da yaşama müddəti çox olduğundan alkilləşmə reaksiyasından əlavə, digər reaksiyaların da gedişinin mümkünlüyü nəzərdə tutulurdu.

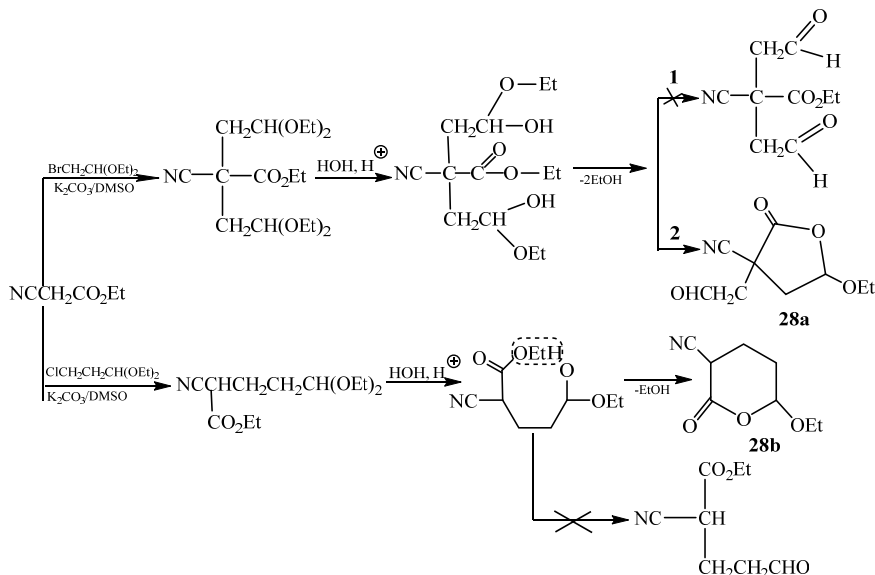
Etilnitrilasetatın (26) etil- α -brompropionatla reaksiyası K_2CO_3 iştirakında, DMSO mühitində, 60-70°C-də, 6-8 saat müddətində aparılıb və nəticədə yalnız C,C-dialkilləşmə məhsulu – 2,4-dimetil-3-siano-3-etoksi-karbonilpentadion turşusunun dietil efiri (27) əldə edilmişdir. Lakin reaksiya sisteminin daha sonralar əsaslı araşdırılması birləşmə 27 ilə yanaşı oksinan (28)-in (su fazasından ekstraksiya edilmişdir) əmələ gəldiyini müəyyən etməyə imkan vermişdir.



Qeyd etmək lazımdır ki, reaksiyanın su fazasından əldə edilmiş oksinan törəməsinin (**28**) alınmasını etilnitrilasetatın üç molekulunun molekullarası kondensləşməsi (Klayzen) alınan kondensləşmə məhsulunun enol formasının molekul daxili nitril qrupuna birləşməsindən əmələ gəlməsi kimi təsəvvür etmək olar.

Maddə (**27**)-də üç xiral mərkəz olduğundan reaksiya məhsulunda 8 fəza izomerinin olması labüddür və tərkibin öyrənilməsi üçün ^1H və ^{13}C NMR spektrlərindən istifadə olunmuşdur. Qeyd etmək lazımdır ki, enantiomerlərin NMR spektrləri eyni olduğu halda, diasteromerlərin spektrləri fərqlənir. Diasteromerlərin spektrində bəzi «xarakteristik» siqnalların vəziyyətinin dəyişməsi və onların integral intensivliklərinə əsasən qarışıqın tərkibi haqqında fikir söyləmək mümkündür. Beləliklə, maddə (**23**)-ün ^1H NMR spektrində 1.28 d, 1.25 d, 1.37 d və 3.0 k, 3.1 k və 3.2 k m.h. sahələrində siqnalların olması alınan qarışıqın tərkibində üç diasteromerin 1:2:3 nisbətində olmasını göstərir.

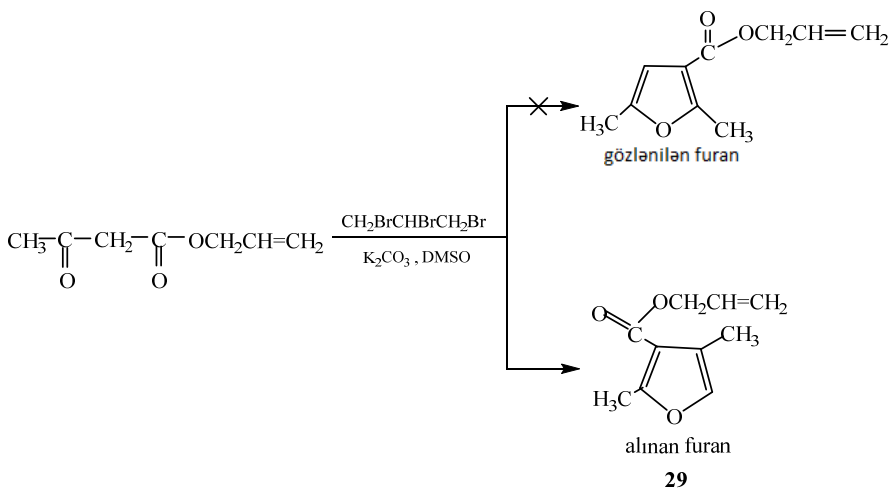
Etilnitrilasetatın bromsirkə aldehidinin dietilasetatı ilə alkilləşməsindən $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMSO}$ şəraitində dialkilləşmə birləşməsi sintez edilmişdir. Bu reaksiyanı xlorpropion aldehidinin dietilasetatı ilə aparıldıqda yalnız mono alkilləşmə məhsulu formalaşmışdır. Alınmış asetatların hidrolizindən polifunksional γ -butirolakton (**28a**) və δ -vale-riolakton (**28b**) alınmışdır.



Bu reaksiyaların qeyri-adi gedişinin izahı aralıq intermediantın fəzadə əmələ gətirdiyi konformasiya ilə təsəvvür etmək olar.

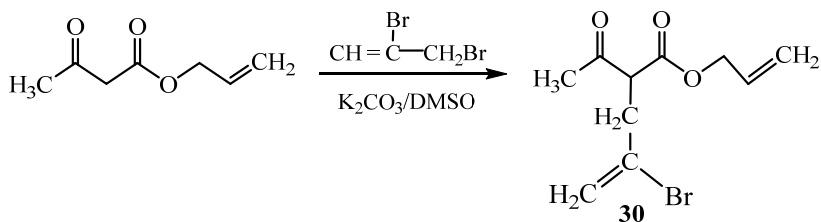
4. β-Dikarbonilli birləşmələr əsasında funksionaləvəzli furanların sintezi. Furan və onun törəmələrinin sintezi həmişə tədqiqatçıların maraq dairəsindədir. Bu birləşmələr üzvi sintezdə müxtəlif sintetik yanaşmalarla və 1,3-dikarbonilli birləşmələr əsasında sintez oluna bilər. Furanlar üzvi sintezdə qiymətli sinton olmaqla yanaşı, tətbiq sahələrinin genişliyinə görə sənaye miqyasında strateji əhəmiyyət daşıyan birləşmələrdir.

BDU-nun Üzvi kimya kafedrasında aparılan tədqiqatların davamı olaraq allil asetilasetatın 1,2,3-tribrompropanla reaksiyası öyrənilmişdir. Reaksiya 60-70°C-də, K₂CO₃ iştirakında, DMSO mühitində 6-8 saat müddətində aparılmış və nəticədə 60% çıxımla 2,4-dimetil-3-alliloksikarbonil furan (29) sintez edilmişdir.



Maddə (29)-un alınması ardıcıl alkilləşmə, ayrılma, yenidənqruplaşma molekul daxili O-alkilləşmə və prototrop izomerləşmə mərhələlərindən keçir.

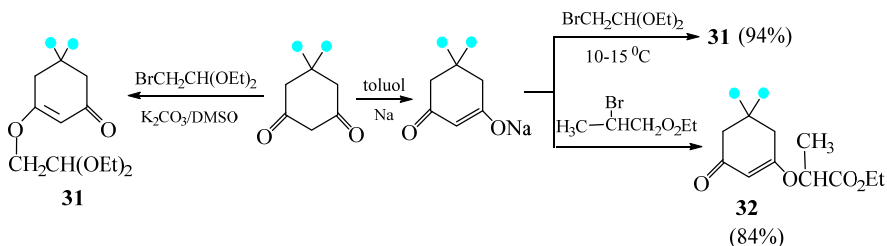
Son araşdırmalar nəticəsində məlum olur ki, bu reaksiya sisteminə reagent kimi 2,3-dibrompropen-1 və ya tribrompropan gətirdikdə C-alkilləşmə məhsulu olan 2-brompropen-2-il allilasetat əmələ gəlir (30). Qeyd olunan reaksiya 3-4 saat müddətində K₂CO₃/DMSO sisteminə 30-40°C-də aparılmışdır.



Əldə olunan furan törəməsinin əmələ gəlmə mexanizminə aydınlıq gətirmək üçün C-alkilləşmə məhsulu olan intermediant **(30)**-un reaksiya sistemindən izolə edilərək quruluşunun tədqiqi və onun birləşmə **(29)**-a yenidən qruplaşması tərəfimizdən öyrənilmişdir. Çox maraqlıdır ki, intermediant **(30)**-un gözlənilən furana qapanması üçün sadəcə HBr-un eliminləşməsinin kifayət etdiyinə baxmayaraq, reaksiya daha mürəkkəb çevrilmələr sxemi ilə gedərək birləşmə **(29)**-un əmələ gəlməsi ilə yekunlaşmışdır.

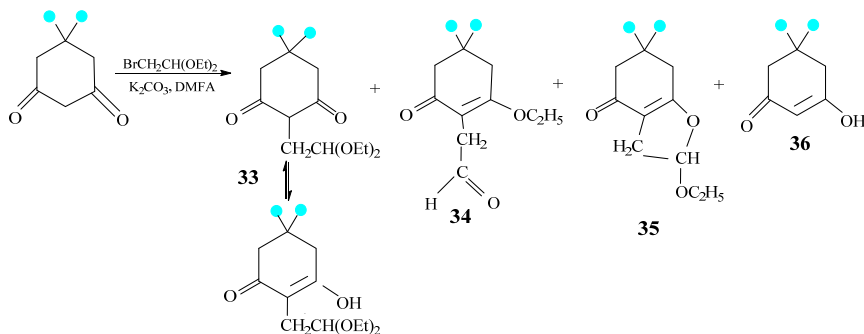
Formil fraqmentini aktiv metilen qrupuna alkilləşmə yolu ilə daxil etmək üzvi sintezdə bir problem kimi qalmaqdadır. Bu problemin həll yollarından biri də istifadə olunan halogenaldehydlərin formil qrupunun asetal şəklində «mühafizəsidir».

İlk dəfə olaraq dimedonun dietilbromasetalla reaksiyası DMSO və DMFA-də K_2CO_3 iştirakında və Na iştirakında toluolda aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanı dimetilsulfoksidlə və natrium iştirakında toluolda apardıqda yalnız O-alkilləşmə məhsulu **(31)** alınır. Dimedondan natrium iştirakında toluol mühitində alınan enolyat bromsirkə aldehydinin dietilasetal qarşılıqlı təsirdə olduqda yüksək çıxımla O-alkilləşmə məhsulu **(31)** alınır. Sintez olunmuş enolyatdan alkilləşmə reaksiyalarında geniş istifadə etməklə dimedonun müxtəlif enol efirlərini əldə etmək mümkündür.



Göstərilən reaksiya oxşar şəraitdə dimetilformamiddə (DMFA) də aparılmışdır. Yuxarıda göstərilən reaksiyadan fərqli olaraq burada bir

çox maddələrin qarışığı alınmışdır. Əsas reaksiya məhsulu C-alkilləşmə məhsulu və onun çevrilmələri: enol efiri, bitsiklik furan və dimedon (enol formasında) alınmışdır.



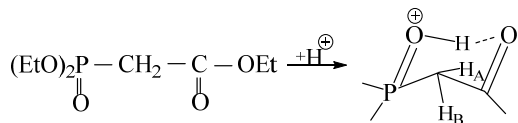
İlk alkilləşmə məhsulunun enolyatından (33-35) maddələrinin alınmasını belə təsəvvür etmək olar, qələvi mühitdə əmələ gəlmiş enolyat anionunun iki mümkün olan istiqamətdə molekul daxili O-alkilləşmə nəticəsində (34) və (35) birləşmələri alınır.

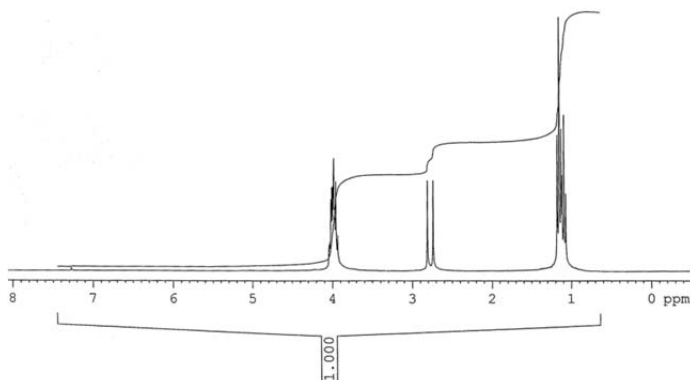
5. Müxtəlif mühitlərdə fosfonatlarda konformasiya keçidləri.

Kimyəvi tədqiqat işlərində istifadə olunan birləşmələrin konformasiyası haqqında məlumatlı olmaq önəmlidir, çünki reaksiyaya daxil olmaq qabiliyyətinin həm də konformasiyadan asılı olduğu məlumdur.

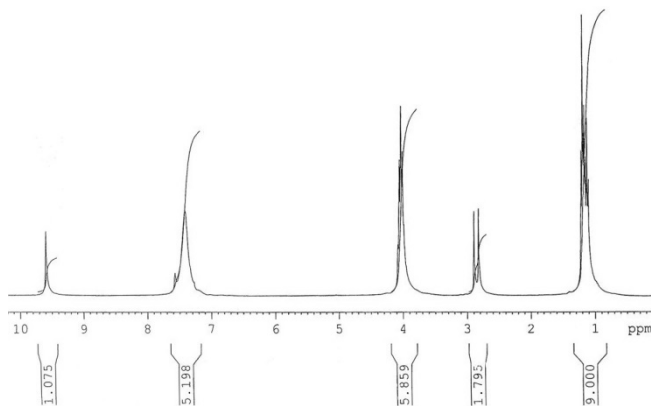
Bu məqsədlə NMR ^1H metodundan istifadə edərək α -fosforil- α -karbonilli birləşmələrin nümayəndəsi kimi fosfonasetatın neytral, turş və əsasi mühitdə konformasiyası öyrənilmişdir. Xarakteristik parametr kimi spektrində P-CH₂ qrupunun siqnalları əsaslıq təşkil etmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, neytral mühitdə fosfonasetatın P-CH₂ fraqmentı dublet şəkilində çıxır bu da fəza izomerlərinin sərbəst bir-birinə keçməsindən xəbər verir (şəkil 2).

Sistemə protonun daxil edilməsi sərbəst fırlanmanın qarşısının alınması ilə nəticələnir. Protonlaşmış fosforil qrupu karbonil oksigeni ilə hidrogen rabitəsi hesabına altıüzvlü tsiklik birləşmə verir ki, onu «kreslo» konformer şəklində təsəvvür etsək aydın görünür ki, P-CH₂ qrupunda hidrogenlər kimyəvi ekvivalent olmadığından spektrdə iki dublet verir (şəkil 3):



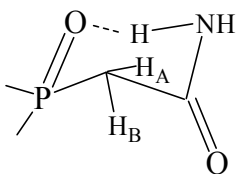


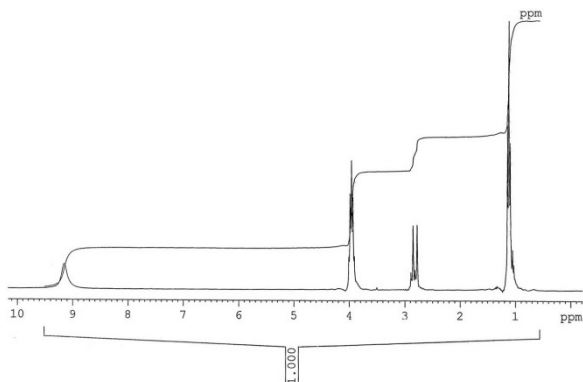
Şəkil 2. Trietilfosfonasetatın ^1H NMR spektri



Şəkil 3. Protonlaşmış trietilfosfonasetatın ^1H NMR spektri

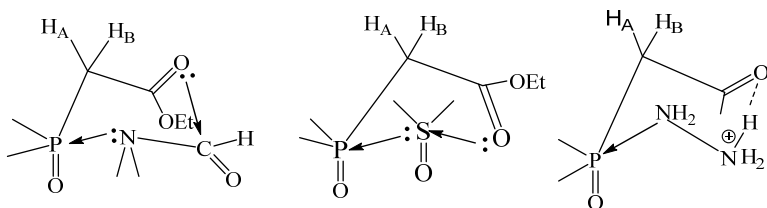
Protonlaşma hesabına əmələ gələn «bağlanmış» konformer vəziyyəti substratın fosforil-, karbonil- və aktiv metilen qruplarının nukleofil reagentlərə qarşı aktivləşməsini təmin etməklə yanaşı, bu reaksiya mərkəzlərini tsiklik quruluşun verdiyi sterik əlverişlilik nöqtəyi-nəzərindən xarici reagentlərin həmləsi üçün asan hədəfə çevirir. Qeyd etmək lazımdır ki, fosfonamidlərdə neytral mühitdə «bağlanmış» konformer fosforil qrupun amidin N–H rabitəsinin hesabına əmələ gəlir və spektrdə eyni intensivlikdə iki dublet müşahidə olunur (şəkil 4):





Şəkil 4. Fosfonasetatının amdinin ^1H NMR spektri

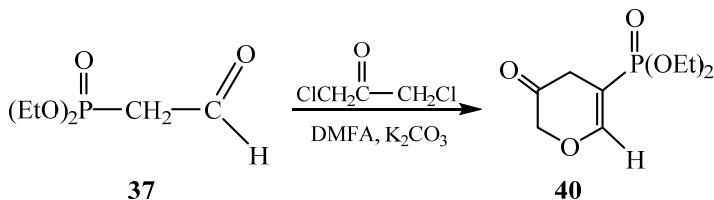
Binukleofil xarakterli birləşmələr, o cümlədən həlledicilərdə «bağlanmış» konformerlərin əmələ gəlməsi də istisna olunmur. Ekvivalent miqdarda götürülmüş fosforasetat dimetilformamid və yaxud dime-tilsulfoksid, hidrazinhidrat koordinasiya rabitə hesabına tsiklik quruluşa malik olan davamlı molekulyar addukt verməsindən $\text{P}-\text{CH}_2$ qrupunu xarakterizə edən dublet kvartetə keçir.



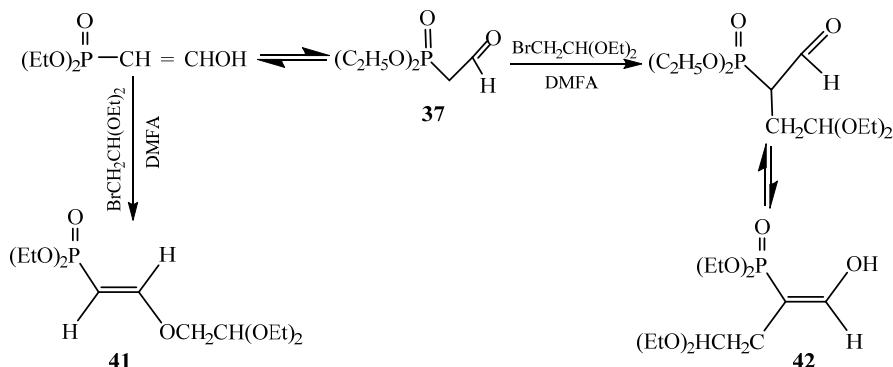
Bu tipli alınan «bağlanmış» konformerlər nukleofil reagentlərə qarşı aktivliyinin azalması təbiidir. Beləliklə, yekun olaraq qeyd etmək lazımdır ki, α -fosforil- α -karbonilli birləşmələri mühitdən asılı olaraq davamlı «bağlanmış» konformerlərə çevrilməklə onların nukleofil və elektrofil reagentlərə qarşı kimyəvi aktivliyinin dəyişməsinə nail olmaq olar.

6. Tərkibində α -fosforil qrupu saxlayan karbonilli substratların funksionaləvəzli halogenli reagentlərlə reaksiyaları. Baxmayaraq ki, aktiv metilen qrupu saxlayan fosforüzvi birləşmələrin alkil-ləşməsi uzun müddətdir ki, tədqiqatçılar tərəfindən öyrənilməkdədir, lakin bir sıra problemlər hələ də öz həllini tapmamışdır. Elə bu səbədən bizim tərəfimizdən alkilləşmə reaksiyalarında aktivlik göstərən fosfonsirkə aldehidinin (37) və bu reaksiyalarda nisbətən

passiv sayılan fosfonasetatın (**38**) və fosfonnitrilin (**39**), müxtəlif funksional əvəzli halogensaxlayan alkilləşdirici reagent sayılan bromasetalla reaksiyaları öyrənilmişdir. Fosfonsirkə aldehydinin (**37**) K_2CO_3 /DMFA sistemində bis(xlormetil) ketonla (60-70°C-də üç saat müddətində) reaksiyasından 30% çıxımla yan zəncirdə fosforil qrupu saxlayan oksinan (**40**) törəməsi sintez edilmişdir.



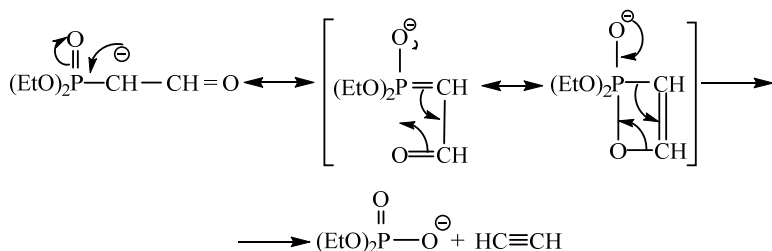
Çox güman ki, substratın bis(xlormetil)ketonla C-alkilləşməsindən ilkin mərhələdə alınan intermediat sonradan prototrop izomerləşmə və O-alkilləşməyə uğrayaraq (**40**) birləşməsini əmələ gətirir. Fosfonsirkə aldehydinin (**37**) bromsirkə aldehydinin dietilasetalı ilə reaksiyası kalium karbonat iştirakında dimetilformamid mühitində aparıldıqda nəticədə iki məhsul – O-alkilləşmə məhsulu (əsas məhsul) (**41**) və az miqdarda C-alkilləşmə məhsulu (**42**) əldə edilmişdir. Ümumi çıxım bu reaksiyada 20 %-dən yuxarı olmamışdır.



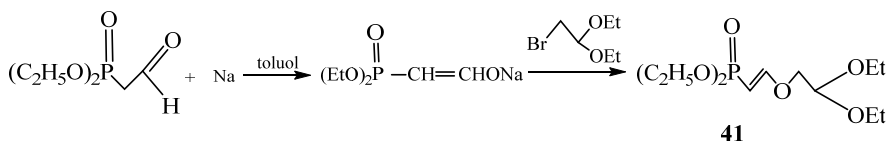
Katalitik sistemdə fosfonsirkə aldehydi ambident ion əmələ gətirdiyindən, proses hər iki mərkəzin alkilləşmədə iştirakı nəticəsində, O- və C-alkilləşməsi ilə yekunlaşır.

Ehtimal olunur ki, nəzərdən keçirilən prosesdə alkilləşmə məhsullarının ümumi çıxımın az olma səbəbi substratın əmələ gətirdiyi ara- lıq karbanionun fosforlu ilidə keçməsi, sonuncunun isə molekul daxili

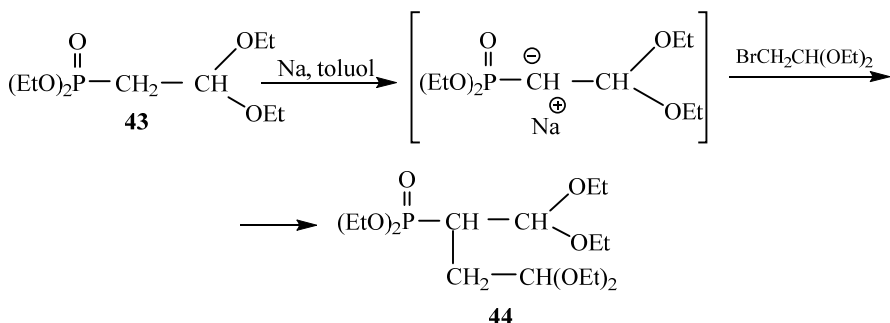
Vittiq reaksiyası nəticəsində fosfata və asetilenə parçalanması ilə əlaqədardır.



İkinci səbəb kimi dimetilsulfoksidin fosforil qrupuna nukleofil həmləsi nəticəsində alternativ reaksiyaların baş vermə ehtimalını göstərmək olar. Fosfonsirkə aldehidinin toluol mühitində, mülayim temperaturda (30-40°C) natrium ilə reaksiyasından onun enolyatı alınır ki, sonuncunu bromasetalla alkilləşdirdikdə yüksək çıxımla yuxarıda nəzərdən keçirilən enolyat efiri (**41**) sintez olunur.



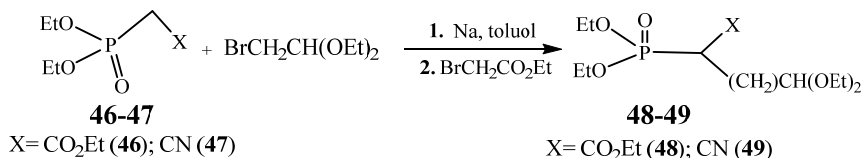
Fosfonsirkə aldehidinin bromasetalla reaksiyasının aparılmasında məqsəd C-alkilləşmə məhsulunu əldə etmək və sonuncunun əsasında polikarbonilli fosforsaxlayan heterotsiklik birləşmələr və digər törəmələr sintez etmək olmuşdur. Bunun üçün Na iştirakında toluol mühitində fosfonsirkə aldehidinin dietilasetalının bromsirkə aldehidinin dietilasetalı ilə reaksiyası aparılmış və ~43% çıxımla *mono*-C-alkilləşmə məhsulu (**44**) əldə edilmişdir.



Proton spektrində asetal fraqmentlərindəki etoksi radikalların CH₂

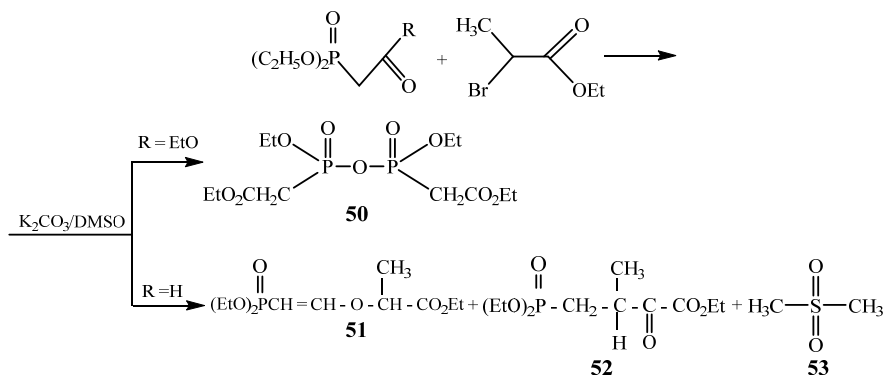
qrupları anizotrop xarakterə malik olduğundan ayrı-ayrı rezonans siq-nallarla xarakterizə olunurlar.

Eyni şəraitdə fosfonatlar (46) və (47) bromasetalla alkilləşərək yalnız C-alkilləşmə məhsulu verir.



Fosfonasetatın (46) etil α -brompropionatla reaksiyasından (K_2CO_3 , DMSO-da, 60-70°C, 8 saat) heç bir alkilləşmə məhsulunun alınması müşahidə olunmamışdır. Reaksiya mühitində dərin vakuumda fos-fonsirkə turşusunun efirinin anhidridi (50), dimetilmalein və dimetil-fumar turşularının etil efirləri əldə edilmişdir.

Fosfonsirkə aldehidinin və α -brompropionatın alkilləşmə reaksiyasında hər birinin aktivliyini nəzərə alsaq, onların kondensləşmə reaksiyasının öyrənilməsi sintetik və nəzəri cəhətdən önəm kəsb edir. Bu reaksiyanın nisbətən mülayim temperaturda (40-50°C) aparılması aşağı çıxımla O-alkilləşmə (51), Darzan reaksiyası məhsulu (52), dimetilsulfon (53), malein və fumar turşularının dietil efirlərinin qarışığının əmələ gəlməsi ilə nəticələnmişdir.

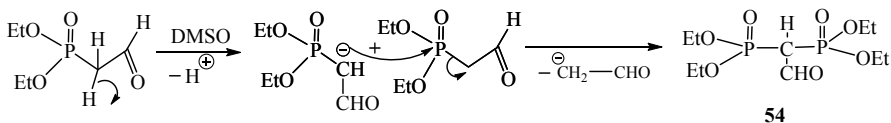


Bu reaksiya nəticəsində çoxlu sayda alınan birləşmələrin əmələ gəlməsi prosesdə bir neçə alternativ reaksiyanın getməsilə əlaqədardır. Bu səbəbləri araşdırmaq məqsədi ilə fosfonsirkə aldehidi və α -brompropionatın hər birinin ayrılıqda dimetilsulfoksid və kalium karbonatla qarşılıqlı təsiri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir α -

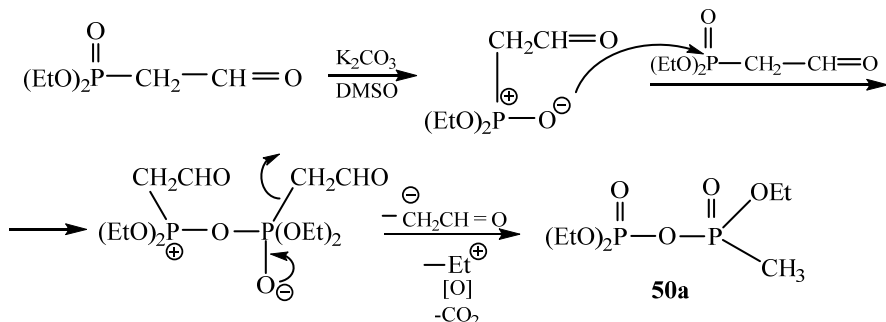
brompropionat K_2CO_3 /DMSO sistemində $CH_3Br\bar{C}-CO_2Et$ karbanionunu generasiya edir, sonuncunun digər brompropionat molekulu ilə nukleofil əvəz olunma reaksiyasına daxil olması malein- və fumar turşularının etil efirlərinin əmələ gəlməsilə nəticələnir. Həmin karbanionun karbonil qrupuna birləşməsi və yenidənqruplaşması nəticəsində isə Darzan reaksiyası məhsulu (**52**) alınır. Dimetilsulfonun (**53**) alınması isə yalnız fosfonsirkə aldehidinin dimetilsulfoksidlə reaksiyası nəticəsində alınmış məhsul kimi təsəvvür etmək olar. Çünki dimetilsulfoksid əsasi-nukleofil xassəyə malik olduğundan bu reaksiya şəraitində özünü həm də reagent kimi aparır.

Beləliklə, aparılan araşdırmalar deməyə əsas verir ki, fosfonsirkə aldehidinin α -brompropionatla reaksiyasının DMSO/ K_2CO_3 sisteminə aparılması bu sistemin hər iki komponentinin təsirindən müxtəlif rəqəbətli reaksiyaların baş verməsinə və nəticədə alkilləşmə məhsulunun çıxımının azalmasına səbəb olur.

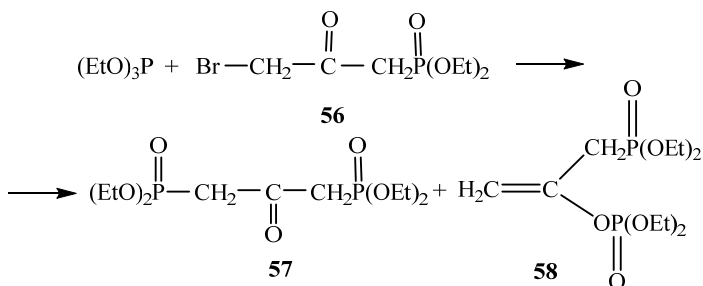
Fosfonsirkə aldehidinin DMSO mühitində 60-80°C temperaturda (8 saat) öz-özünə kondensləşməsi *hem* dietoksifosforil sirkə aldehidini (**54**) əmələ gətirir. Bu reaksiyada dimetilsulfoksid əsasi xassə göstərərək aktiv metilen qrupunun protonunun ayrılmasına səbəb olur və alınmış anion ikinci aldehid molekulu ilə kondensləşərək maddə (**54**)-ü verir.



Göstərilən reaksiyada kalium karbonat iştirak etdikdə kondensləşmə fosfat qrupunun alınması ilə başa çatır.



Göründüyü kimi, Arbuzov sxemi üzrə alınan məhsulda ikinci brom atomu saxlanılmışdır. Qaynama temperaturları fərqli olduğundan distillə yolu hər iki birləşməni əldə etmək mümkün olmuşdur. Bu birləşmənin (**56**) fosfitlə reaksiyasından tərəfimizdən difosfonat (**57**) və fosfat (**58**) birləşmələri sintez olunmuşdur.

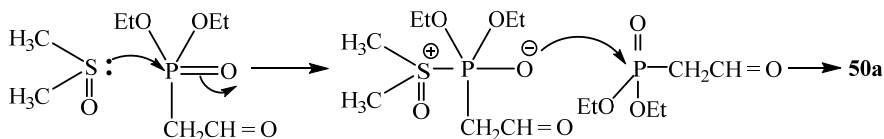


Sintez olunmuş birləşmələrdə aktiv metilen qrupunun olması onlardan üzvi sintezdə istifadə olunmasına imkan verir.

6.2. α -Fosforlaşmış karbonill birləşmələrin alkilləşməsinə təsir edən faktorlar. Karbonilli birləşmələrin alkilləşdirilməsi reaksiyaları bir qayda olaraq K_2CO_3 iştirakında dimetilsulfoksid və yaxud dimetilformamid mühitində aparılır. Məlumdur ki, dimetilsulfoksid əsasi (eyni zamanda nukleofil) xassəyə malik olduğundan reaksiyada iştirak edən aktiv metilen qrupu saxlayan karbonilli birləşmələrə təsirsiz olmayacaq. α -Fosforlaşmış karbonilli birləşmələrin fosforil-, karbonil- və aktiv metilen qrupları dimetilsulfoksidlə əsasi və nukleofil xarakterli reaksiyalara daxil ola bilər. Dimetilsulfoksidin fosforil- və CH_2 qruplarına həmləsi fosfor atomunda əvəz olunma reaksiyası ilə tamamlanar ($\text{P}-\text{C}$, $\text{P}-\text{O}$ rabitələrinin qırılması hesabına), karbonil qrupuna həmləsi $\text{C}-\text{C}$ rabitəsinin qırılmasına səbəb olar.

Fosforsirkə aldehidinin dimetilsulfoksidlə reaksiyasından alınan dimetilsulfon dimetilsulfoksidin karbonil qrupuna nukleofil həmləsi nəticəsində baş verir.

Birləşmə (**50a**)-nın alınması dimetilsulfoksidin fosforil qrupuna həmləsi ilə baş verir və katalitik xarakter daşıyır.

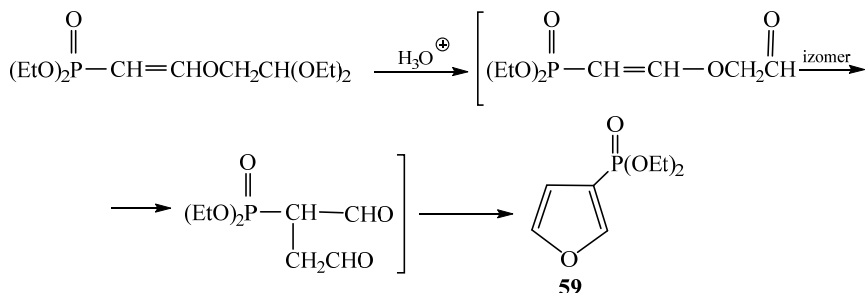


Reaksiyanın istiqamətini və sürətini müəyyən edən amillərdən biri də birləşmənin fəzada əmələ gətirdiyi davamlı konformerlərdir və onların reaksiya mərkəzlərinin nə dərəcədə reagent üçün sterik cəhətdən əlverişli olması reaksiyanın gedisinə təsir göstərir.

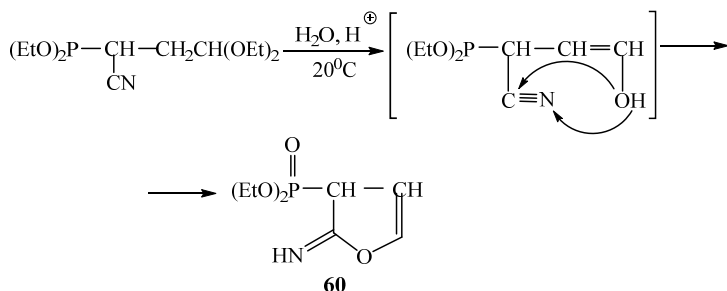
7. Fosfonatlar əsasında alınan birləşmələrin bəzi çevrilmələri.

Fosfor üzvi birləşmələrin aktiv metilen qrupunun alkiləşdirilməsindən alınan asətlər aldehydlərin, heterotsiklik birləşmələrin, hidrazonların və oksimlərin sintezində geniş istifadə olunur ki, bunun bəzi nümunələrini bizim sintez etdiyimiz substratların əsasında aşağıda nəzərdən keçirəcəyik.

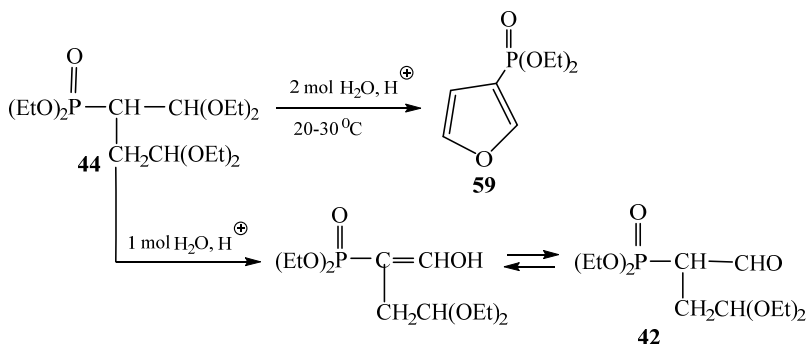
Sintez edilmiş fosforlaşmış asətlərin hidrolizindən müxtəlif aldehydlərin və furanların alınmasına nail olunmuşdur.



α -Sianofosfonsirkə aldehydinin dietilasetalının hidrolizindən alınan aldehyd enolaşma və nitril qrupuna birləşmə nəticəsində əvəz olunmuş furana çevrilir.

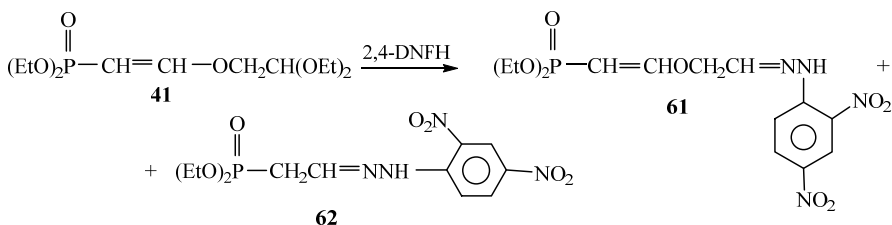


Diasetalın (44) hidrolizindən bir başa β -fosforil furan alınır. Suyun miqdarını 1:1 götürdükdə hidroliz fosforil qrupuna yaxın olan asetal fraqmentində baş verir və uyğun asetal-aldehyd birləşməsi alınır və sonuncu aldo-enol tautomer şəklində olur.

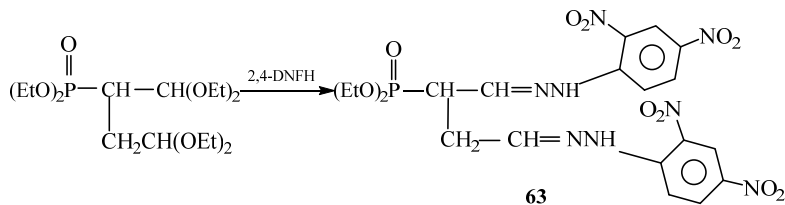


Məlumdur ki, indol və onun çeşidli törəmələrini Fişer reaksiyasından istifadə edərək hidrazonlar əsasında almaq mümkündür. Reaksiyada çeşidli karbonilli birləşmələrdən və hidrazonlardan istifadə etdikdə həm pirrol, həm də benzol halqasında funksional qruplar saxlayan indol törəmələri əldə etmək mümkündür.

Bu baxımdan, müxtəlif funksional qruplar saxlayan hidrazonların sintezi öz aktuallığını saxlamaqdadır. Tərəfimizdən hidrazonların alınmasında sintez olunmuş asetallardan istifadə edilmişdir. Asetal (**41**)-in 2,4-dinitrofenilhidrazinlə reaksiyasından iki hidrazonun qarışığı alınmışdır.

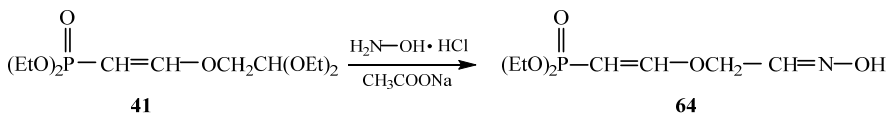


Diasetallardan istifadə etdikdə dihidrazonların alınmasına nail olunmuşdur:

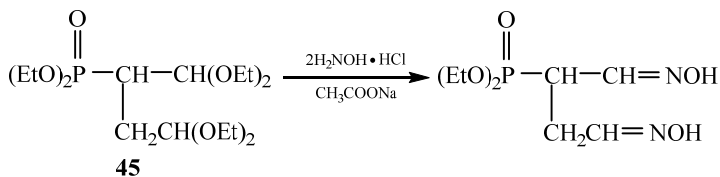


Oksimlərin sintezində asetallardan istifadə etmək daha yararlıdır, çünki aldehidlər (ketonlar) turş və ya qələvi mühitdə əlavə kondensləşmə reaksiyalarına daxil olur. Asetallardan istifadə etdikdə nə-

zərə alınmalıdır ki, asetalların hidrolizi yalnız turş mühitdə mümkündür. Odur ki, asetallar əsasında oksimlərin sintezində, zəif də olsa turş mühit yaranmalıdır ki, asetallar qısa zamanda hidroliz nəticəsində aldehidə çevrilsin və hidroksil aminlə reaksiyada oksimə keçsin:



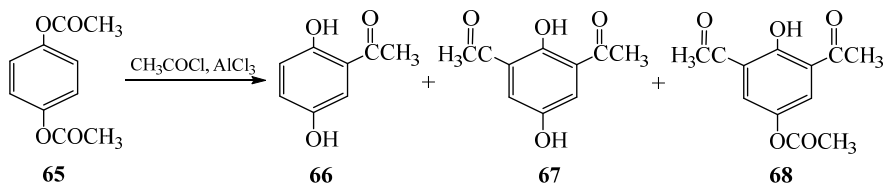
Oksimin sintezində asetal (**41**) istifadə olunmuşdur və alınmış maddənin (**64**) iki izomerdən ibarət olduğu NMR spektrlərində özünü göstərir. *Sin*- və *anti*-izomerlərin NMR spektrləri fərqli olduğundan qarışıqda onların nisbəti haqqında fikir söyləmək mümkündür. Bu reaksiyada diasetalıdan istifadə etdikdə isə dioksimin alınmasına nail olunmuşdur.



Oksimin çıxımı bir çox faktordan, o cümlədən reagentlərin reaksiya daxil olma ardıcılığından da asılıdır. Sintez edilmiş oksimlər yüksək temperaturlarda ($>200^\circ\text{C}$) destruksiyaya məruz qalırlar. Bu sıra oksimlər kompleks kimi metallurgiyada geniş istifadə oluna bilər.

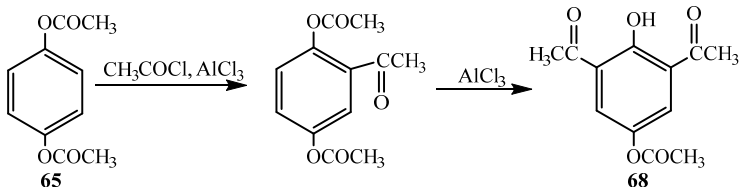
8. 1,4-Diasetilhidroksinonun asilləşmə reaksiyası. Yüksək sintetik potensiala malik olan aromatik diketonların sintezi və onların kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi problem kimi qalmaqdadır.

Bu baxımdan 4-asetooksifenilasetatın (**65**) AlCl_3 iştirakında di-xlorektan mühitində asilləşmə reaksiyası öyrənilmişdir. Reaksiya nəticəsində 2-asetil-1,4-hidroksinon (**66**), 2,6-diasetil-1,4-hidroksinon (**67**) və 2,4,6-triasetil hidroksinon (**68**) əldə edilmişdir.

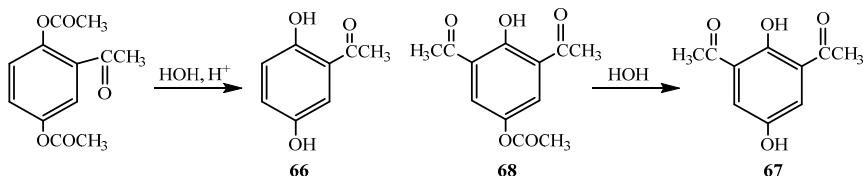


Alınan birləşmələrin çıxımının reaksiyanın aparıldığı şəraitdən,

reaksiya müddətindən və alınan aralıq kompleksin parçalanma temperaturundan asılı olduğu müəyyən edilmişdir. Burada birləşmə (68)-in alınmasını ilk asilləşmə məhsulunun AlCl_3 iştirakında yenidən qruplaşması (Fris qruplaşması) kimi qəbul etmək olar.

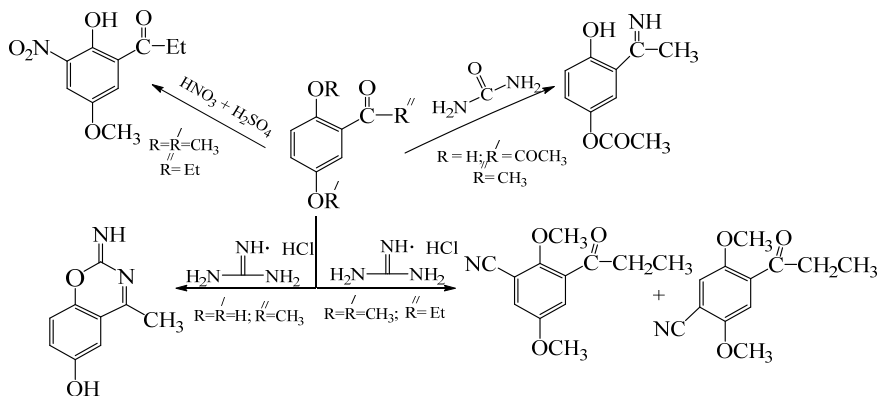


Maddə (66) və (67)-in alınmasına ilkin və son asilləşmə məhsullarının hidrolizindən əmələ gəlməsi kimi baxmaq lazımdır.



1,4-Dimetoksibenzolun asilləşməsindən 2,6-diasetil-4-metoksifenol sintez edilmişdir və onun quruluşu ^1H və ^{13}C NMR spektroskopiyası və RQA metodu ilə təsdiq edilmişdir.

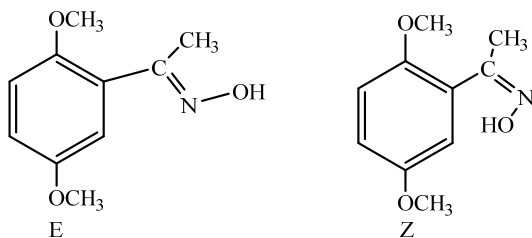
Müxtəlif hidroxinonun asilləşmiş törəmələrindən istifadə edərək karbonil qrupunda və aromatik nüvədə elektrofil və nukleofil reagentlərlə reaksiyalar apararaq yeni tip hidroxinonun törəmələri sintez edilmişdir.



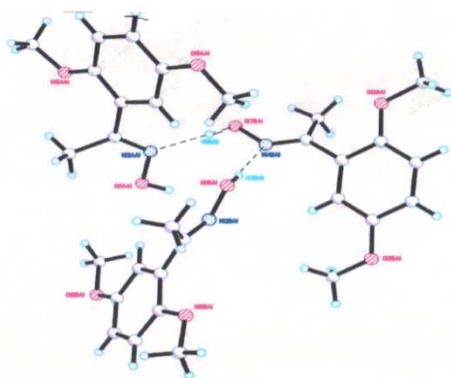
9. Aromatik ketonlar əsasında oksimlərin sintezi və onların quruluşunun NMR spektroskopiyaya üsulu ilə tədqiqi. Ketoksim-

lərin sintezi, xassələri və stereokimyasının araşdırılmasında müxtəlif fiziki və kimyəvi metodların tətbiqinə dair ədəbiyyatda işlər və yanaşmalar mövcuddur. Bunlardan ən müasiri və əlverişlisi ^{13}C və ^{15}N NMR məlumatlarından istifadə olunmasıdır. Bir sıra ketoksimlərin ^{13}C NMR spektrlərindən aydın görünür ki, OH- qrupuna *sin*-orientasiya olunan metil qrupunun siqnalı antiorientasiya olunana nisbətən daha güclü sahədə çıxır və bu fərq $\Delta\delta$ (*sin-anti*) metilfenil ketoksimlərin E və Z izomerlərində 5-7 m.h. təşkil edir. Beləliklə, müəlliflər CH_3 qrupunun ekranlaşma ədədini əsas götürərək hesab edirlər ki, bu ədəddən istifadə etməklə ketoksimlərin E və Z izomer olduğunu təyin etmək olar. E-izomerin ^{13}C NMR spektrində metil qrupunun siqnalı 10-14 m.h.-də müşahidə olunur, Z-izomerdə isə bu rəqəm 15-21 m.h. təşkil edir.

Bu üsulun nə qədər universal olduğuna aydınlıq gətirmək üçün bizim tərəfimizdən 1,4-dimetoksi-2-asetil benzol əsasında ketoksim sintez edilmişdir və quruluş tədqiqatları aparılmışdır. Maraq doğuran məqam ondan ibarətdir ki, bu reaksiya nəticəsində yalnız bir izomer əldə edilmişdir və bu izomerdə metil qrupunun siqnalı ^{13}C NMR spektrində 18 m.h. sahəsində müşahidə olunmuşdur. Ədəbiyyatda göstərilən rəqəmə əsaslanaraq bu izomeri Z-konfigurasiyaya aid etmək olar, ancaq RQA tədqiqatları tam əksinə olaraq bu oksimin E-konfigurasiyaya malik olduğunu göstərmişdir (şəkil 6):

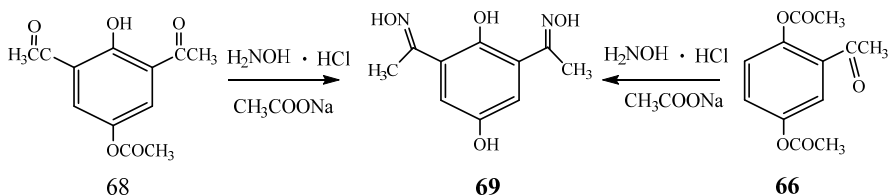


Bu səbəbdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, ədəbiyyatda metil qrupu üçün göstərilən rəqəmi bütün hallar üçün konstant saymaq doğru deyil, çünki onun ekranlaşmasında aromatik nüvədə olan digər qrupların təsiri mövcuddur. Məhz buna görə də bu yanaşmanı oksimlərin quruluşunun tədqiqində istifadə etmək səmərəli deyildir, çünki metil qrupunun ekranlaşmasına aromatik nüvədə olan qrupların təsirini nəzər almaq lazımdır.



Şəkil 6. 1,4-Dimetoksiasetil-2-asetilbenzol əsasında alınmış oksimin molekulyar quruluşu

İlk dəfə olaraq maddə (**54**) və 4-asetiloksi-2-asetilfenilasetat əsasında 2,6-diasetilhidroksinon dioksimi (**69**) sintez edilmişdir. Alınmış dioksim tünd boyaq rəngli maddədir, bu da onun quruluşunda asan elektron keçidləri ilə əlaqədardır.



Qeyd etmək lazımdır ki, hidroksinon əsasında alınmış karbonilli birləşmələrin bəzi nukleofil və elektrofil reagentlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları öyrənilmiş və elmi maraq doğuran nəticələr əldə edilmişdir.

NƏTİCƏ

1. Dimetilasetondikarboksilatın və digər metilen aktiv birləşmələrin mono- və polihalogenli birləşmələrlə alkülləşmə reaksiyalarının tədqiqi göstərmişdir ki, reagentin təbiətindən, həlledici və temperaturdan asılı olaraq proses *O*-, *C*-, *C*-*C*-alkülləşmə məhsullarının və ya onların (*O*- və *C*-alkilatların) qarışığının əmələ gəlməsi, habelə *O*-alkülləşmə məhsullarının *C*-alkülləşmə məhsullarına çevrilməsi və əksinə istiqamətdə gedə bilər.
2. Metil-4-xlorasetoasetatın di- və trihalogenalkanlarla reaksiyaları-

nın iki mərhələli proses olduğu və nəticədə 1,4-dimetildikarboksilat tsikloheksadion-2,5-in enol efirlərinin əmələ gəldiyi təsbit edilmişdir.

3. α -Fosforil- α -karbonilli birləşmələrin α -brompropionatla və bromsirkə aldehinin dietilasetalı ilə K_2CO_3 /DMSO və natrium/toluol mühitində reaksiyaları öyrənilmişdir. Sintez olunmuş birləşmələrin furan-, hidrazon və oksimlərin sintezində əhəmiyyətli olduqları göstərilmişdir.
4. α -Fosforil- α -karbonilli birləşmələrin konformasiyasına təsir edən amillər araşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, polyar həlledicilər (DMSO, DMFA) və binukleofil xassəli birləşmələrin (hidrazin hidroxlorid və s.) təsirindən α -fosforil- α -karbonilli birləşmələr davamlı «bağlanmış» konformerlər əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir.
5. Alkilləşmə reaksiyaları mühitində hər bir komponent və intermediatların ayrılıqda tədqiqi, həmçinin reaksiya mexanizmlərinin araşdırılması göstərmişdir ki, bir qayda olaraq, substratların və reagentlərin real zamanda rəqabətli öz-özünə kondensləşmə reaksiyalarına daxil olması prosesin xemoselektivliyini aşağı salır.
6. 1,4-Diasetilhidroxinonun asilləşməsindən tərkibində bir- və iki asetil qrupu saxlayan hidroxinon törəmələri sintez edilərək onların asetil qrupunda və nüvədə gedən reaksiyaları tədqiq edilmişdir.

Dissertasiyanın əsas müddəaları və alınmış nəticələr aşağıdakı elmi işlərdə dərc edilmişdir.

1. Ибрагимова, Г.Г. Ацилирование 1,4-дигидрохинона // XVIII Республиканская конференция докторантов и молодых исследователей, – Баку: – 19 декабря, – 2013, – s.59-61.
2. Исмаилов, В.М., Ибрагимова, Г.Г., Мамедов, И.А., Садыхова, Н.Д., Юсубов, Н.Н., Москва, В.В. Конформационные характеристики фосфонацетатов и их производных // Вестник Бакинского Университета, Серия естественных наук, – 2014. №2, – с. 34-42.
3. Ибрагимова, Г.Г., Исмаилов, В.М., Нагиев, Ф.Н. и др. Алкилирование диметилацетондикарбоксилата диэтилбромацеталем уксусного альдегида и 1,2-дибромэтаном // «Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri» Elmi-praktik kon-

- frans, – Gəncə: – 5 – 6 may, – 2015, – s.179-182.
4. İbahimova, G.G., İsmailov, V.M., Yusubov, N.N. [və s.] 3,5-Dihidroksi-2,4-dimetoksikarbonilfenilsirkə turşusunun metil efirinin sintezi // IX Respublika elmi konfrans «Kimyanın aktual problemləri» materialları, – Bakı: – 14-16 may, – 2015, – s.36.
 5. Исмаилов, В.М., Садыхова, Н.Д., Ибрагимова, Г.Г., Юсубов, Н.Н., Зубков, Ф.И. Синтез производных фурана на основе 1,3-диметилацетондикарбоксилата / Международная конференция по гетероциклическим соединениям «Кост-2015», – Москва: – 18 – 23 октября, – 2015, – с. 437.
 6. Исмаилов, В.М., Садыхова, Н.Д., Ибрагимова, Г.Г., Гасымов, Р.А., Юсубов Н.Н. Алкилирование этилцианоацетата этил- α -бром-пропионатом / X Научная конференция «Актуальные проблемы химии». – Баку: – 4 – 5 мая, – 2016, – с. 51-52.
 7. Исмаилов, В.М. Алкилирование соединений с активной метиленовой группой галогенацетальными и гидролиз продуктов алкилирования / В.М.Исмаилов, Н.Н.Юсубов, Г.Г.Ибрагимова [и др.] // Журнал Органической Химии, – 2016, 52(10), – с.1402-1405.
 8. Исмаилов, В.М. Алкилирование триэтилового эфира фосфон-уксусной кислоты и диэтоксицианометилфосфоната галлоид ацетальными и продукты их превращения / В.М.Исмаилов, Г.Г.Ибрагимова, Н.Д.Садыхова [и др.] // Высшая школа, Химия и химическая технология, – 2017, 60(2), – с.13-16.
 9. Исмаилов, В.М. Синтез функционально замещенных производных фурана и резорцина на основе диметил-3-оксопентадиоата / В.М.Исмаилов, Г.Г. Ибрагимова, Н.Д. Садыхова [и др.] // Журнал Органической Химии, – 2017. 53(6), – с. 933-935.
 10. Исмаилов, В.М. Реакция алкилирования метил 4-хлорацетата ди- и трибромалканами / В.М.Исмаилов, Г.Г. Ибрагимова, Н.Н. Садыхова [и др.] // Журнал Органической Химии, – 2017, 53(7), – с.1084-1086.
 11. Исмаилов, В.М., Ибрагимова, Г.Г., Садыхова, Н.Д., Мамедов И.А., Юсубов, Н.Н. Функционально замещенные фураны // Всероссийская конференция молодых ученых «Химия и технология гетероциклических соединений», – Уфа: – 21 –

24 ноября, – 2017, – с. 18-19.

12. Исмаилов, В.М. Ацилирование эфиров гидрохинона и продукты их превращения / В.М.Исмаилов, Г.Г.Ибрагимова, Н.Д.Садыхова [и др.] // Химия и химическая технология, – 2019, 62(6), – с.29-35.
13. Исмаилов, В.М. Алкилирование диэтилфосфонуксусного альдегида и триэтил-фосфонацетата α -бромэтилпропионатом / В.М.Исмаилов, Г.Г.Ибрагимова, Г.Э.Аллахвердиева [и др.] // Журнал Органической Химии, – 2019, 89(7), – с. 1394-1397.
14. Ибрагимова, Г.Г. Механизм образования производного резорцина на основе 1,3-диметилкарбоксилата // Сборник извещий Гянджинского отделения НАНА, – 2019. 3(77), – с.91-95.
15. İbrahimova, G.G. The self-condensation reaction of methyl-4-chloroacetylacetate in the presence of potassium carbonate // Journal «Chemical problems», – 2020, №1, – p. 92.

Dissertasiyanın müdafiəsi 15 oktyabr 2021-ci il tarixində saat 11:00-da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən ED 2.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1148, Bakı ş., akad. Z. Xəlilov küç. 23, Əsas bina.

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin Elmi kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Bakı Dövlət Universitetinin rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 13 sentyabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanmışdır: 23.06.2021

Kağızın formatı: 60×90 1/16

Həcm: 38 483

Tiraj: 100 nüsxə