

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**TSİKLOOLEFİNLƏRƏ QLİSERİNİN
BİRLƏŞDİRİLMƏSİNDƏN QLİSERİD EFİRLƏRİNİN
SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI**

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası

Elmi sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Xəyalə Malik qızı Məmmədova**

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 Akademiyası akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun "Monomerlər, oliqomerlər və kataliz" şöbəsinin "Polifunksional monomerlər və oliqomerlər" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: **kimya elmləri doktoru, professor**
Mərkəz Kərəm oğlu Məmmədov

Elmi məsləhətçi: **kimya elmləri doktoru, professor**
Minavər Cəfər qızı İbrahimova

Rəsmi opponentlər: **kimya elmləri doktoru, professor**
Eldar Hüseynqulu oğlu Məmmədbəyli
kimya elmləri doktoru, professor
Niftalı Nadir oğlu Yusubov
kimya elmləri doktoru, professor
Əli Binnət oğlu Əliyev

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası 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. Qliserinin efirləri sənayenin, texnikanın, tibbin, məişətin 2000-dən artıq sahəsində tətbiq edilir¹. Bu efirlər neft-kimya sintezinin ucuz və asan əldə olunan məhsulları əsasında alınır. Qliserinin çoxsaylı törəmələrinin müxtəlif sintez üsulları işlənilib hazırlanmış və bu törəmələrin xassələri hərtərəfli öyrənilsə də bu qliserinin kimyəvi cəhətdən tam araşdırılması kimi başa düşülməməlidir. Qliserinin sadə və mürəkkəb efirlərinin sintezi sahəsində tədqiqatların çoxluq təşkil etməsinə baxmayaraq müəyyənləşdirmişik ki, tsiklik quruluşlu efirlərin sintezi tədqiqatçıların diqqət mərkəzində olmamışdır.

Qliserinin politsiklik quruluşa malik mürəkkəb efirlərinin sintezi, müxtəlif çevrilmələri, bu efirlərin xassələrinin öyrənilməsi, tərkibində karboksil qrupu olan tsiklik efirlərinin praktiki tətbiq sahələrinin araşdırılması olduqca aktualdır. Bunu həmçinin, qliserinin mono-, bi-, tri- və tetratsiklik quruluşlu mono efirləri əsasında sintez olunan sadə və mürəkkəb efir fraqmenti saxlayan diefirlərə də şamil etmək olar. Belə ki, bu efirlər kənd təsərrüfatında kartofda Kolorado böcəyinə qarşı istifadə olunan insektisid xassəli preparat kimi maraq doğurur.

Qliserin efirlərinin optimal sintez üsulunun seçilməsi, şəraitinin müəyyən edilməsi, efirlərin tərkibinə müəyyən funksional qrupların, tsiklik halqanın daxil edilməsi ilə onların reaksiya qabiliyyətinin, quruluşu ilə xassələri arasındakı asılılığın tədqiqi, praktiki tətbiq sahələrinin araşdırılması neft kimyasının həllini tələb edən ən ümdə məsələlərdən biridir. Dissertasiya işinin mövzusu məhz bu problemin həllinə, qliserinin mono-, bi-, tri-, tetratsiklik monoefirlərinin sintezi və bu efirlərin birəsaslı C₁-C₅ karbon turşuları ilə efirləşməsindən yeni quruluşlu diefirlərin alınması üsulunun işlənilib hazırlanması, alınan məqsədyönlü birləşmələrin xassələrinin tədqiqi, tətbiq sahələrinin araşdırılmasına həsr olunmuşdur.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Qliserinin politsiklik quruluşa malik monoefirlərinin BF₃·OEt₂ iştirakında birləşmə, KY 2-8 H⁺

¹ Pagliaro, M. The Future of Glycerol / M. Pagliaro, M. Rossi. – Cambridge: Royal Society Of Chemistry, -2010. -170 p.

iştirakında isə efirləşmə reaksiyası vasitəsilə sintezi və tədqiqi.

Bu monoefirlər əsasında qliserinin tərkibində sadə və mürəkkəb efir fraqmenti saxlayan diefirlərinin sintezi də tədqiqatın obyektidir.

Predmeti isə alınmış efirlərin elmi əsaslandırılmış sahələrdə tətbiqinin araşdırılmasıdır.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya üzrə aparılan tədqiqatlarda məqsəd tsikloheksen, norbornen, ditsiklopentadien, tetratsiklododesen əsasında qliserinin politsiklik quruluşa malik olan monoefirlərinin yeni funksional törəmələrinin- diefirlərin sintezi sahəsində yeni əlverişli üsulların işlənib hazırlanması və bu diefirlərin fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi, tətbiq sahələrinin müəyyənəşdirilməsidir. Qarşıya qoyulmuş məqsədə nail olmaq üçün dissertasiya işi aşağıdakı konkret məsələlərin həllini özündə əks etdirmişdir:

-Tsikloheksenə, onun metil, etil, propil əvəzli törəmələrinə $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizatorunun iştirakında qliserinin birləşdirilməsi reaksiyası əsasında monotsiklik qliserin monoefirlərin sintezi və xassələrinin tədqiqi;

-Norbornen halqasındakı ikiqat rabitənin aktivliyinə əsaslanaraq üçlü flüor bor efirə kompleksinin iştirakında norbornenə və onun alkil ($\text{C}_1\text{-C}_6$) törəmələrinə qliserinin birləşdirilməsi reaksiyasının tədqiqi və bitsiklik qliserin monoefirlərinin sintezi;

- C_5 fraksiyasının əlavə məhsulu olan ditsiklopentadienin ikiqat rabitəsinə üçlü flüor bor efirə kompleksinin iştirakında qliserinin katalitik birləşdirilməsi reaksiyasının tədqiqi və tritsiklik qliserin monoefirin sintezi;

-Tetratsiklododesenə və onun alkil ($\text{C}_1\text{-C}_6$) törəmələrinə üçlü flüor bor efirə kompleksinin iştirakında qliserinin birləşdirilməsi reaksiyasının tədqiqi və tetratsiklik qliserin monoefirlərinin alınması;

-Sintez olunmuş politsiklik monoqliserinlərin $\text{KU } 2\text{-}8 \text{ H}^+$ katalizatorunun iştirakında $\text{C}_1\text{-C}_5$ aproton birəsaslı karbon turşuları ilə efirləşmə reaksiyalarının tədqiqi, tərkibində sadə və mürəkkəb efir fraqmenti saxlayan politsiklik qliserid diefirlərinin sintezi.

Tədqiqatın metodları. Dissertasiya işi üzrə aparılmış tədqiqatların nəticələri qəbul olunmuş standart analiz üsullarından və alınmış maddələrin quruluş və tərkibinin İQ-, NMR ^1H və ^{13}C

spektroskopiya, element analiz üsulları ilə tədqiqinə əsaslanmışdır.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar. Qliserinin homogen və heterogen katalizatorlar iştirakında müxtəlif quruluşlu mono-, di-, tri-, tetratsiklik sadə efirlərinin və bu efirlərin birəsaslı turşularla efirləşmə reaksiyası əsasında diefirlərin sintez şəraitinin müəyyənləşdirilməsi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq:

-Tsikloheksen, norbornen, ditsiklopentadien və tetratsiklododesen karbohidrogenlərinin ikiqat π -rabitəsinə homo- və hetero- katalizatorların iştirakında qliserinin birləşdirilməsilə tsikloheksil-, norbornil-, ditsiklopentadienil-, tetratsiklododesil-qliserin monoefirlərinin texnoloji sadə üsulla sintezi işlənib hazırlanmışdır. Sübut olunmuşdur ki, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ sistemdə səmərəli katalizator rolunu oynayaraq yüksək çıxımla qliserinin mono-, bi-, tri-, tetratsiklik monoefirlərinin alınmasını təmin edir.

-Sintez edilmiş politsiklik qliserin monoefirləri ilə $\text{C}_1\text{-C}_5$ birəsaslı karbon turşularının efirləşmə reaksiyası əsasında politsiklik quruluşlu qliserid diefirlərinin sintezi üsulu işlənib hazırlanmış, xassələri tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, $\text{KU } 2\text{-}8 \text{ H}^+$ iştirakında doymuş turşular qliserinin politsiklik quruluşlu monoefirləri ilə tərkibi sadə və mürəkkəb efir fraqmentli diefirlər əmələ gətirir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Sintez edilmiş bitsiklik quruluşlu norbornilqliserin və tritsiklik quruluşlu ditsiklopentadienilqliserin monoefiri kənd təsərrüfatı bitkilərinin məhsuldarlığını aşağı salan zərərvericilərə qarşı insektisid preparat kimi tətbiqə tövsiyə olunur.

Tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]des-3-en-8-ilqliseridbutirat mürəkkəb efiri plastifikasiyaedici komponent kimi tədqiq olunmuş və PVX üçün səmərəli plastifikator olması müəyyən edilərək tətbiqə tövsiyə edilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. İddiaçı tərəfindən ədəbiyyat materialları araşdırılaraq tədqiqat işinin əsas istiqamətləri, məqsədi müəyyənləşdirilmiş, qoyulmuş məqsədə nail olmaq üçün problemin həlli göstərilmiş, alınan nəticələrin müzakirəsi aparılmışdır. İddiaçı eyni zamanda laboratoriya tədqiqatların aparılmasında, tezislərin, məqalələrin və dissertasiyanın yazılışı ilə bağlı hər bir mərhələdə

birbaşa iştirak etmişdir.

Nəticələrin dürüstlüyü. Tədqiqatların yerinə yetirilməsində müasir analiz üsullarından (NMR-, İQ-, element analizi, qaz-maye xromatoqramma) istifadə ilə müəyyənləşir.

Dərc olunma. Dissertasiya işinin materialları üzrə 17 elmi əsər, o cümlədən 8 məqalə və 9 Beynəlxalq və respublika səviyyəli konfranslarda məruzələrin tezisləri çap olunmuşdur.

Aprobasiya. Dissertasiyanın əldə olunmuş nəticələri aşağıdakı konfranslarda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur: H. Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş I Beynəlxalq Kimya və Kimya Mühəndisliyi konfransında (Bakı, 2013), akad M.F. Nağıyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransda (Bakı, 2013), akad. S.C. Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi-praktiki konfransında (Bakı 2014), H.Əliyevin 92 illik yubileyinə həsr olunmuş III Beynəlxalq Kimya və Kimya Mühəndisliyi konfransında (Bakı, 2015), “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri”–nə həsr olunmuş III Respublika konfransında (Sumqayıt-2015), IX Beynəlxalq Y.H. Məmmədəliyev adına elmi konfransda (Bakı, 2016), akad. B.K. Zeynalovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Mürəkkəb kondensləşmiş sistemlərdə Neft-kimya sintezi və kataliz” adlı Beynəlxalq elmi-texniki konfransda (Bakı, 2017), The International Scientific conference “Actual Problems of Modern Chemistry” Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes (2019), «Российская наука в современном мире» XXIII Международная научно-практическая конференция (2019), Sumqayıt şəhərinin 70 illik yubileyinə həsr olunmuş “Kimya texnologiyası və mühəndisliyinin innovativ inkişaf perspektivləri beynəlxalq elmi konfransın tezisləri və materialları” nda (Sumqayıt 2019).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi AMEA-nın akad. Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun elmi-tədqiqat iş planı (Dövlət qeydiyyatı № 0111 Az 2071) üzrə “Funksional oliqomerlər” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiya işinin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi 166

səhifə həcmində olub girişdən, 5 fəsildən, nəticələrdən, 243 adda ədəbiyyat siyahısından, əlavələrdən və ixtisarların təsvirindən ibarətdir. Dissertasiyaya 42 cədvəl və 25 şəkil daxildir. Dissertasiyanın strukturu mündəricat 5497, giriş 9840, birinci fəsil 40192, ikinci fəsil 6524, üçüncü fəsil 28711, dördüncü fəsil 24329, beşinci fəsil 45795, nəticələr 2711, ədəbiyyat siyahısı 43401, ixtisarların siyahısı 1542 işarədən ibarətdir. Dissertasiyanın ümumi həcmi 165532 işarəni (şəkillər, cədvəllər, qrafiklər, əlavələr və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) təşkil edir.

Girişdə işin aktuallığı, məqsədi, elmi və praktiki əhəmiyyəti açıqlanmış və əsaslandırılmışdır.

Birinci fəsildə verilmiş ədəbiyyat icmalında dissertasiyanın mövzusuna uyğun olaraq qliserinin sadə, mürəkkəb, eləcə də tsiklik, politsiklik quruluşlu efirlərinin alınması, tətbiq sahəsinə dair ədəbiyyat məlumatlarının geniş təhlili verilmişdir.

İkinci fəsildə işin təcrübi hissəsi verilmiş, ilkin birləşmələr, onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri, təmizlik dərəcəsi, eləcə də alınan əsas maddələrin tərkibinin, quruluşlarının müasir analiz üsulları ilə təyin və təsdiqi, təcrübələrin aparılması üçün istifadə olunan qurğular və onların iş üsullarının təsviri öz əksini tapmışdır.

Üçüncü fəsildə müxtəlif katalizatorların (homo- və hetero-) iştirakında tsikloheksənə və onun alkil törəmələrinə qliserinin birləşmə reaksiyaları geniş tədqiq olunaraq alkil tsikloheksilqliserin sadə efirlərinin sintezi şərh olunmuş, qarşılıqlı sintez reaksiyası vasitəsilə tsikloheksanolun qliserin ilə efirləşməsindən tsikloheksil qliserin sadə efirinin sintezi təsvir edilmişdir. Bu fəsildə həmçinin KU 2-8 H⁺ katalizatorunun iştirakında tsiklik quruluşa malik qliserin mono efirləri ilə aproton karbon turşularının efirləşmə reaksiyasından diefirlərin alınması və xassələrinin tədqiqi şərh olunmuşdur.

Dördüncü fəsildə BF₃·OEt₂ katalizatorunun iştirakında bitsiklo[2.2.1]hept-2-enə, onun alkil törəmələrinə qliserinin birləşdirilməsindən bitsiklik quruluşlu qliserin monoefirlərinin sintezi, reaksiyanın ehtimal olunan mexanizmi verilmiş, bu efirlərin qliserinin norborneol və metilnorborneol spirtləri ilə efirləşmə reaksiyasından qarşılıqlı reaksiya vasitəsilə sintezi öz əksini tapmışdır. Fəsildə həmçinin monoefirlərin KU 2-8 H⁺

katalizatorunun iştirakında aproton karbon turşuları ilə efirləşmə reaksiyası əsasında diefirlərin alınması və xassələrinin tədqiqi geniş yer almışdır.

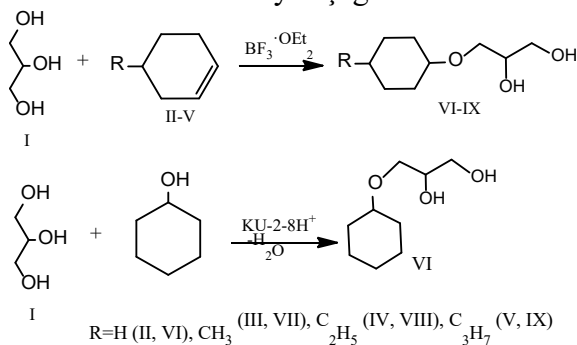
Beşinci fəsilə tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]deka-3-dienə, tetratsiklodode-senə və onun alkil törəmələrinə qliserinin həm birləşmə, həm də politsiklik spirtlərin qliserin ilə efirləşmə reaksiyası vasitəsilə tri- və tetratsiklik qliserin sadə efirlərinin sintezi geniş tədqiq olunmuşdur. KU 2-8 H⁺ katalizatorunun iştirakında politsiklik qliserin monoefirləri ilə aproton karbon turşularının efirləşmə reaksiyası əsasında diefirlərin alınması və xassələri tədqiq olunmuşdur.

Dissertasiya yerinə yetirilmiş elmi işin xülasəsi olaraq nəticələr, istinad olunmuş ədəbiyyat mənbələrinin siyahısı və əlavələr ilə yekunlaşır.

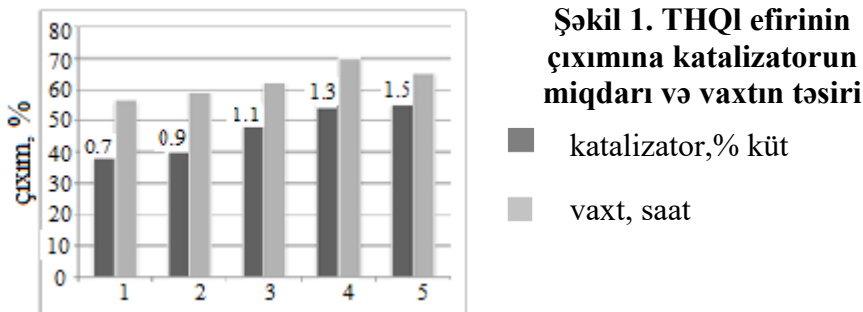
İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

1. Qliserinin tsiklik sadə efirlərinin və diefirlərinin sintezi

İş iki istiqamətdə: tsiklik, politsiklik olefinlərə qliserinin (QI) katalitik birləşdirilməsilə onun tsiklik, politsiklik quruluşlu sadə monoefirlərinin sintezi, həmçinin həmin efirlərlə doymuş birəsəşli karbon turşularının katalitik üsulla efirləşmə reaksiyalarının tədqiqi istiqamətinə yönəlmişdir. Birinci istiqamət üzrə QI-in tsiklik quruluşlu efirlərinin sintezi iki üsulla: tsiklik olefinlərə QI birləşmə reaksiyası əsasında və tsiklik spirt ilə QI efirləşmə reaksiyası əsasında həyata keçirilmişdir. Müəyyənləşdirilmişdir ki, BF₃·OEt₂ katalizatorunun iştirakı tsikloheksenin (TH) ikiqat rabitəsinə QI-in birləşdirilməsini və nəticədə tsikloheksilqliserin (THQI) sadə efirinin əmələ gəlməsini təmin edir. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



QI-in TH-lə qarşılıqlı təsir reaksiyası tədqiq olunaraq THQI monoefirinin optimal sintez şəraiti müəyyən edilmişdir (şəkil 1).



TH-nin QI-ə mol nisbəti- 1:1.2, temperatur- 90°C, katalizator $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ miqdarı- 1.3% küt. TH-ə görə, reaksiya müddəti- 4 saat, THQI efirinin çıxımı- 70%.

Nümunənin İQ- spektri 3408 cm^{-1} sahəsində müşahidə olunan udma zolağı (OH), $2872\text{-}2951 \text{ cm}^{-1}$ (-CH), 1407 cm^{-1} (-CH₂) qruplarını və 1232 cm^{-1} sahəsində (C-O-C) qrupuna xas udma zolaqları ilə xarakterizə olunur. Tədqiq olunan monoefir nümunəsinin NMR ^1H və ^{13}C spektrlər onun quruluşunu təsdiq edir. ^1H spektr, δ , m.h.: 1.25-1.70 (m, 10H, 5CH₂), 2.69 (m, H, CH-O), 3.48-4.40 (d, 4H, 2CH₂, J 10.9 Hz), 3.55-3.60 (s, 2H, 2OH), 3.64 (m, H, CH). ^{13}C spektr, δ_{C} , m.h.: 23.8 (C^{3,5}), 25.40 (C⁴), 31.10 (C^{2,6}), 62.7 (C⁹), 71.50 (C⁸), 71.92 (C⁷), 81.80 (C¹).

Monotsiklik qliserin sadə efirin müəyyən edilmiş optimal sintez şəraitdə qliserin və tsikloheksenin C₁-C₃ alkil törəmələri əsasında müvafiq qliserin efirlərinin sintezi həyata keçirilmiş, alınmış monoefirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş, nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi tsikloheksen halqasına birləşmiş alkil radikalının uzanması ilə monoefirlərin çıxımı azalır, qaynama temperaturu isə nəzərə çarpacaq dərəcədə yüksəlir.

THQI-in KU 2-8 H⁺ katalizatoru iştirakında tsikloheksanolun (THol) QI ilə efirləşmə reaksiyası vasitəsi ilə sintezinin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir: THol:QI mol nisbəti 1:1.1, reaksiya temperaturu 110 °C, katalizatorun miqdarı 5.0 %; reaksiya müddəti 5 saat.

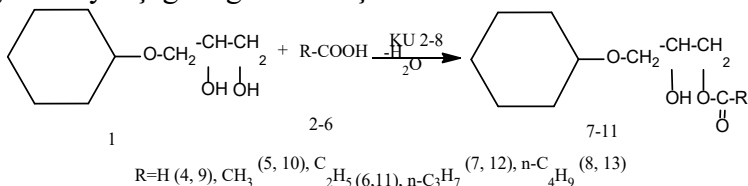
Cədvəl 1.

**Sintez olunmuş monotsiklik qliserin sadə efirlərin çıxımları
və fiziki-kimyəvi göstəriciləri**

Monotsiklik qliserin efirləri	Çıxım %	T _{qayn.} , °C/45 mm cv. st.	d_4^{20}	n_D^{20}
	70.0	180	1.0031	1.4608
	65.2	198	1.0189	1.4614
	59.8	223	1.0425	1.4626
	52.4	260	1.0713	1.4650

Bu üsulla sintez olunmuş qliserinin sadə efirinin efirləşmə üsulu ilə alınan efirin fiziki-kimyəvi göstəricilərinin, quruluşunun eyni olduğunu müəyyən edilmişdir.

İkinci istiqamət üzrə THQL monoefirinin birəsaslı doymuş C₁-C₅ sırası karbon turşuları ilə efirləşmə reaksiyası əsasında 1,3-qliserid diefirlərinin sintez prosesi tədqiq olunmuşdur. Aparılmış tədqiqatlarda KU 2-8 H⁺ katalizatorundan istifadə edilmişdir. Reaksiya tənliyi aşağıda göstərilmişdir:



Tsikloheksil-1-qliserid-3-formiat diefirinin alınması reaksiyasının optimal şəraitinin müəyyən edilməsi məqsədi ilə prosesə ilkin maddələrin mol nisbətlərinin, katalizatorun miqdarının, reaksiya müddətinin diefirin çıxımına təsiri öyrənilmiş və məqsədli məhsulun 91% kütlə çıxımla alınmasının optimal şəraiti müəyyən edilmişdir: THQL:qarışqa turşusu mol nisbəti 1:1, KU 2-8 H⁺ miqdarı 2.5 % kütlə, temperatur 80°C, reaksiya müddəti 3 saat.

KU 2-8 H⁺ katalizatorunun iştirakı ilə THQL-in doymuş

turşularla efirləşmə reaksiyası nəticəsində alınmış diefirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri öyrənilmiş və cədvəl 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 2.

THQI-ə C₁-C₅ birəsəslı doymuş karbon turşuları ilə efirləşmə reaksiyasının şəraiti və sintez olunan diefirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

THQI 87 q, KU 2-8 H⁺ 2.5% küt., reaksiya müddəti 3 saat

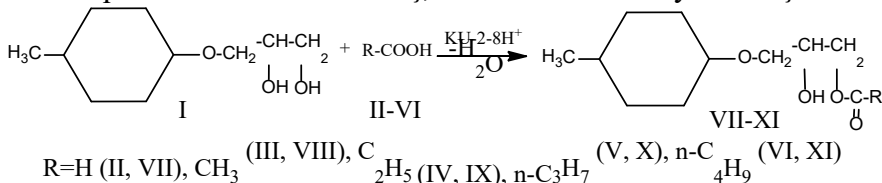
Reaksiyaya götürülmüşdür, q.	Tqay, °C/ 8 mm c.st.	d_4^{20}	n_D^{20}	Diefirlər	
				№	Çıxım %
QT – 23.0	145-146	1.1733	1.4685	9	91.0
ST -30.0	150-152	1.1356	1.4686	10	85.2
PT -37	159-161	1.0961	1.4687	11	80.8
n-YT-44	169-170	1.0735	1.4696	12	72.4
n-VT-51	178-179	1.0586	1.4709	13	70.6

Sintez olunan diefirlərin strukturu İQ-, NMR ¹H və ¹³C analiz üsulları ilə təsdiqlənmişdir və İQ- spektrdə 3414 sm⁻¹ (OH), 2857-2932 sm⁻¹ (-CH), 1448 sm⁻¹ (-CH₂) qrupuna xas, 1738 sm⁻¹ (C=O) və 1229 sm⁻¹ udulma zolaqları isə tərkibdə (-COO-) qrupunun olduğunu sübut edir.

NMR ¹H kimyəvi sürüşməsi δ. m.h.: 1.31-1.73 m (10H, 5CH₂), 2.88 m (H, CH-O), 3.59-4.15 d (4H, 2CH₂, J 10.9 Hs), 4.02 m (H, CH), 3.55 s (H, OH), 7.85 d (H, HCOO, J 8.3 Hs)

NMR ¹³C kimyəvi sürüşməsi δ. m.h.: 31.88 (C^{1,3}), 82.08 (C²), 23.7 (C^{4,6}), 23.97 (C⁵), 72.0 (C⁷), 68.40 (C⁸), 67.91 (C⁹), 159.7 (C¹⁰)

Diefirlərin yeni nümayəndələrini sintez etmək məqsədilə metilsikloheksilqliserinlə (MTHQI) birəsəslı doymuş turşuların efirləşmə reaksiyasının tədqiqi sahəsində araşdırmalar aparılmış və müvafiq diefirlər sintez olunmuş, onların xassələri öyrənilmişdir.



Diefirlərin alınması reaksiyasının optimal şəraitinin tapılması bu sinfin nümayəndəsi olan 4-metilsikloheksilqliserid-3-asetatın

(MTHQlAs) sintezi misalında öyrənilmiş, reaksiyanın gedişinə reaksiyaya daxil olan maddələrin mol nisbətinin, katalizatorun miqdarının təsiri araşdırılmış və MTHQlAs efirinin alınmasının optimal şəraiti tapılmışdır: temperatur 80°C, MTHQl:As mol nisbətləri 1:1.2, katalizatorun miqdarı- 2,5%, reaksiya müddəti 4 saat. Tapılmış optimal şəraitdə: qarışqa, propion, yağ və valerian turşularının MTHQL-lə də efirləşmə reaksiyası da aparılmış, alınan efirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri və element tərkibi müəyyən edilmişdir (cədvəl 3).

Cədvəl 3.

Tərkibi sadə və mürəkkəb efir fraqmentindən ibarət monotsiklik quruluşlu qliserid diefirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri və element tərkibi

Diefir-lərin №-si	T _{qay} , °C/ 8 mm c.st.	Efir-lərin çıxımı %	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Tapılmışdır, %		Hesablanmışdır, %	
					C	H	C	H
VII	154-156	86.4	1.1223	1.4786	60.47	9.81	60.69	9.92
VIII	166-168	80.0	1.0794	1.4774	62.39	9.43	62.58	9.63
IX	175-177	73.2	1.0635	1.4783	63.70	9.75	63.91	9.90
X	184-186	68.5	1.0412	1.4796	64.87	10.02	65.09	10.14
XI	190-192	63.1	1.0247	1.4813	66.05	10.25	66.14	10.36

Sintez edilmiş monotsiklik diefirlərin quruluşu İQ-, NMR ¹H və ¹³C müasir analiz üsulları ilə təsdiqlənmişdir. İQ- spektroskopik analizin nəticələri: CH, CH₂ və CH₃ qruplarının C-H rabitələrinin deformasiya və valent rəqsləri müvafiq olaraq 1374, 1448, 2837, 2921 sm⁻¹, OH qrupunun valent sürüşməsi 3416 sm⁻¹, mürəkkəb efirin COO- qrupunun udma zolağı 1740 sm⁻¹ və sadə efirin C-O-C qrupunun riyazi rəqsi 1223 sm⁻¹ sahəsində müşahidə edilir. MTHQlAs NMR ¹H və ¹³C kimyəvi sürüşmələri aşağıda göstərilmişdir:

¹H kimyəvi sürüşməsi δ. m.h.:

1.29-1.70 m (8H, 4CH₂), 1.59 22m (H, CH), 0.93 t (3H, CH₃), 2.80 m (H, CH-O), 3.67-4.37 d (4H, 2CH₂, J 10.9 Hs), 4.10 m (H, CH), 3.60 s (H, OH), 2.22 s (3H, CH₃), ¹³C kimyəvi sürüşməsi δ. m.h.: 32.01 (C^{1.3}), 81.98 (C²), 28.99 (C^{4.6}), 31.54 (C⁵), 19.58(C^{7.12}), 72.33 (C⁸), 68.93 (C⁹), 65.32 (C¹⁰). 176.5 (C¹¹)

Monotsiklik quruluşa malik qliserin diefirlərinin sintezi

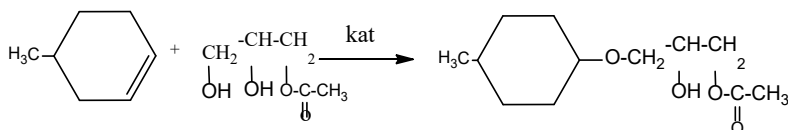
sahəsindəki tədqiqatlar tərəfimizdən genişləndirilərək onların alınması qarşılıqlı sintez reaksiyası vasitəsilə də həyata keçirilmişdir.

Bu məqsədlə ilk mərhələdə QI-in asetat turşusu ilə efirləşməsi reaksiyasından 2,3-dihidroksipropilasetat (DHPA) efirini sintez etmişik. Efirləşmə reaksiyası QI:ST 1.2:1 mol nisbətində 80°C temperaturda, 3 saat müddətində, benzol mühitində aparılmışdır.

Reaksiyada heterogen katalizator olaraq 2.5% küt. (QI-in kütləsinə nəzərən) KU 2-8 H⁺ –dan istifadə olunmuşdur. Sintez olunan DHPA-nın çıxımı 65% təşkil etmişdir. Onun fiziki-kimyəvi xassələri aşağıdakılardır:

T_{qay} 129-130°C/3mm, d_4^{20} 1.206, n_D^{20} 1.4500, T_{alış.} 145°C, M=134q/mol

İşin ikinci mərhələsində sintez olunmuş DHPA-nın 4-metilsikloheksenə (MTH) birləşmə reaksiyası öyrənilmişdir. Reaksiyanın sxemi aşağıdakı kimidir:



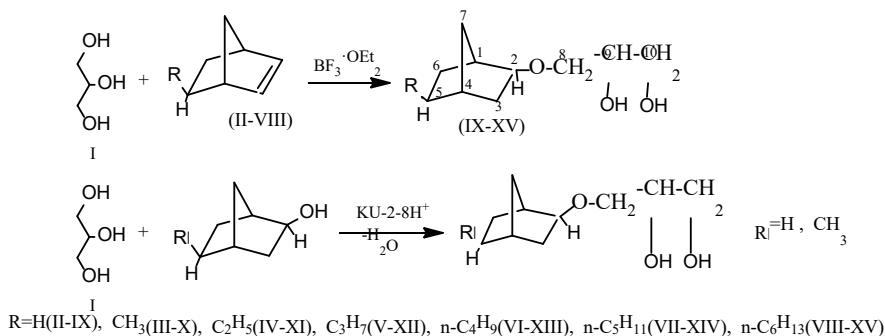
Metilsikloheksenin dihidropropilasetat ilə birləşmə reaksiyası əsasında MTHQIAs diefirinin müəyyən edilmiş optimal sintez şəraiti müəyyən olunmuşdur: MTH-nin DHPA-ya olan mol nisbəti 1:1.5, temperatur 120°C, katalizator BF₃·OEt₂ miqdarı 2% küt. MTH-ə görə, reaksiya müddəti 5 saat. Bu zaman sintez olunmuş diefirin çıxımı 74.2% olur.

Sintez olunmuş MTHQI-in strukturu İQ-, NMR ¹H və ¹³C analiz üsulları ilə təsdiqlənmişdir. Bu üsul ilə sintez olunan MTHQIAs-ın quruluşu digər üsul ilə alınan qliserid diefirinin fiziki-kimyəvi xassəsi və quruluşu ilə eynilik təşkil etmişdir. Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar əsasında qliserinin tsikloheksen və onun metil törəməsi ilə birləşmə, tsikloheksanolla efirləşmə, tsikloheksilqliserin və metilsikloheksil-qliserinin C₁-C₅ sırası doymuş karbon turşuları ilə efirləşmə reaksiyası əsasında qliserinin monotsiklik quruluşlu yeni tərkib sadə və mürəkkəb efirlərinin müxtəlif üsullarla sintez şəraiti işlənib hazırlanmışdır.

2. Norbornilqliserinlərin və onların doymuş turşularla reaksiyasından diefirlərin alınması

Dissertasiya işinin məqsədinə uyğun olaraq, QI-in bitsiklik efirlərini sintez etmək üçün, norbornen molekulunun tərkibində ikiqat rabitənin aktiv olmasını nəzərə alaraq NB və alkil törəmələrinin $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizatorlarının iştirakında QI-ə birləşdirilməsi, həm də norborneol və metilnorborneol spirtlərinin katalizator KU 2-8 H^+ iştirakında efirləşmə reaksiyası nəticəsində norbornilqliserin (NBQI) efirlərinin sintezi həyata keçirilmişdir.

Reaksiyanın tənliyi belədir:



Əldə olunan nəticələrə əsasən NB-in QI-ə katalitik birləşdirilmə reaksiyasının müəyyən edilmiş optimal şəraitində: temperatur, 80°C , NB:QI mol nisbəti 1:1.25, katalizatorun miqdarı % QI kütl. 1.25, reaksiya müddəti 4.0 saat, bitsiklik monoefirin çıxımı 86.5% təşkil edir. NBQI monoefirinin sintezi üçün müəyyən edilmiş optimal şəraitdə QI-ə NB-in $\text{C}_1\text{-C}_5$ alkil törəmələrinin birləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuş və alınmış nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir.

NB halqasında alkil zəncirinin uzunluğu artdıqca onlar əsasında alınan bitsiklik quruluşlu qliserinlərin çıxımı qismən azalır. Belə ki, metilbitsikloheksilqliserinin (MBHQI) çıxımı 84.6% olduğu halda heksilnorbornilqliserinin çıxımı 70.1% təşkil edir. Bunun izahı isə fəza konformasiyası ilə əlaqədardır. Belə ki, elektrodonor alkil radikalları NB halqasında olan ikiqat π rabitəsinin aktivliyini zəiflədir və nəticədə efirlərin çıxımı aşağı düşür.

Cədvəl 4.

**Sintez olunan bitsiklik quruluşlu qliserin monoefirlərin
element tərkibi və fiziki-kimyəvi göstəriciləri.**

Mono efirlər	Mol. küt.	Qaynama tem. °C/ 1mm c.st.	d_4^{20}	n_D^{20}	Tapılmışdır %		Hesablanmış %	
					C	H	C	H
IX	186.1	110-111	1.2556	1.4730	64.49	9.61	64.54	9.67
X	200.1	122-123	1.1816	1.4800	65.91	9.81	66.02	10.00
XI	214.1	131-133	1.1309	1.4818	67.26	10.21	67.31	10.28
XII	228.1	146-148	1.1209	1.4820	68.35	10.42	68.45	10.52
XIII	242.1	151-155	1.1190	1.4844	69.25	10.54	69.45	10.74
XIV	256.2	160-161	1.1065	1.4900	7.12	10.73	70.32	10.93
XV	270.2	169-170	1.1021	1.5051	70.92	10.91	71.12	11.10

Sintez edilmiş bitsiklik monoefirlərin quruluşu İQ-, NMR ^1H və ^{13}C analiz üsulları ilə təsdiqlənmişdir. Monoefirin İQ spektrində aşağıdakı udma zolaqları müşahidə olunmuşdur: molekulun tərkibində birli və ikili OH-qrupuna malik udulma zolaqları $3327\text{--}3378\text{ cm}^{-1}$, $2875\text{--}2943\text{ cm}^{-1}$ - CH, $1450\text{--}1453\text{ cm}^{-1}$ - CH_2 və sadə efir qrupuna xas $1182\text{--}1199\text{ cm}^{-1}$ —də müşahidə edilmişdir. İQ spektrdə bu udma zolaqlarının olması bitsiklik qliserinlərin quruluşunu birbaşa təsdiq edir.

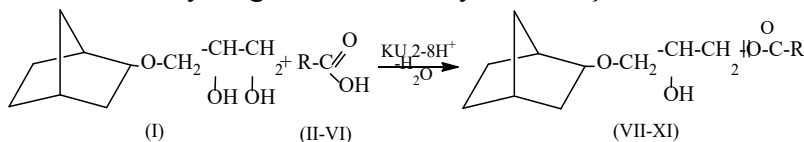
NBQI NMR ^1H və ^{13}C spektrlərdə kimyəvi sürüşmələr aşağıda göstərilmişdir: NMR ^1H kimyəvi sürüşməsi, δ , m.h.: H^1 - 2.23, H^2 - 2.80, H^3 - 1.49-1.83, H^4 - 1.43, H^5 - 1.49, H^6 -1.20-1.46, H^7 - 1.83-2.10, $\text{H}^{8,9}$ - 3.38-4.23, H^{10} - 3.62, OH - 3.50-3.61. NMR ^{13}C kimyəvi sürüşməsi, δ m.h.: 86.2 (C^2), 72.3 (C^9), 65.8 (C^{10}), 71.9 (C^8), 41.4 (C^1), 39.9 (C^4), 36.7 (C^3), 24.8 (C^6), 36.7 (C^7), 29.3 (C^5).

Efirləşmə yolu ilə alınan norbornil və metilnorbornilqliserinlərin çıxımı müvafiq olaraq 76.5% və 78.0% kütlə təşkil edir. Alınmış norbornil- və 5-metilnorborn-2-ilqliserin efirlərinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri NB və metilnorbornenə QI-in birləşmə üsulu ilə alınan efirlərin müvafiq göstəriciləri ilə müqayisə edilmiş və tam uyğunluq müəyyən edilmişdir.

Alınan NBQI-lərin quruluşu İQ- və NMR ^{13}C və ^1H analiz üsulları ilə tədqiq olunmuşdur.

Qliserid diefirlərinin yeni nümayəndələrini sintez etmək məqsədi ilə KU 2-8 H^+ katalizatorunun iştirakı ilə NBQI-ə doymuş turşuların

efirləşmə reaksiyası öyrənilmiş, müvafiq diefirlər sintez edilərək onların fiziki-kimyəvi göstəricilərini təyin edilmişdir:



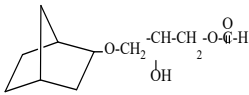
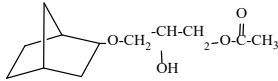
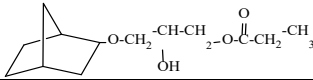
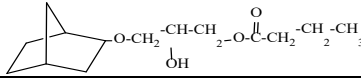
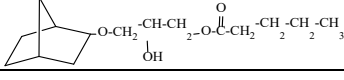
R=H(II, VII), CH₃(III, VIII), C₂H₅(IV, IX), C₃H₇(V, X), C₄H₉(VI, XI)

NBQI ilə qarışqa turşusunun efirləşmə reaksiyasının optimal şəraiti müəyyən edilmişdir: temperatur 80°C, NBQI:qarışqa turşusuna mol nisbəti 1:1, katalizatorun miqdarı 2.0% küt., NBQI-ə görə, reaksiya müddəti 3 saat. Sintez olunmuş norbornilqliseridformiat diefirinin çıxımı 87,4% təşkil etmişdir.

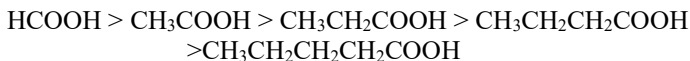
Formiat diefiri üçün tapılmış optimal şəraitdə NBQI-nə sirkə, propion, yağ və valerian turşuları birləşdirilmiş və turşuların müvafiq diefirləri sintez olunmuşdur. Sintez olunan bitsiklik qliserid diefirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri və çıxımı cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5.

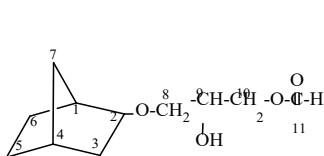
Sintez olunmuş bitsiklik qliserid diefirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Bitsiklik diefirlərin quruluşu	T _{qay} °C/ 1mm c.st.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Çıxım, %
	131-132	1.2647	1.4516	87.4
	148-149	1.2476	1.4533	84.1
	165-166	1.2281	1.4598	81.6
	182-183	1.2078	1.4621	79.1
	195-196	1.1905	1.4645	76.4

Diefirlərin çıxımı birəsaslı doymuş turşuların dissosasiya dərəcəsiindən asılıdır. Belə ki, turşuların molekulyar kütlələri formiat turşusundan n-valerian turşusuna qədər yüksəldikcə diefirlərin çıxımı 87.4%-dən 76.4% kütlə kimi azalır və aşağıdakı qanuna uyğunluq müşahidə edilir.

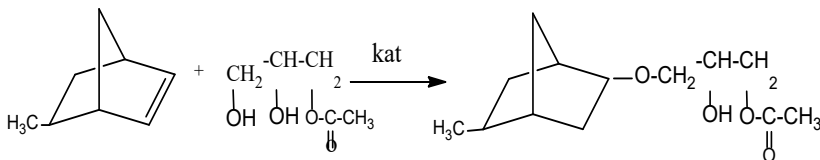


Sintez edilmiş bitsiklik diefirlərin quruluşu İQ-, NMR ^1H və ^{13}C spektral analiz üsulları ilə təsdiq edilmişdir. İQ spektrdə aşağıdakı udma zolaqları müşahidə edilmişdir: 705 cm^{-1} CH_2 qrupunun riyazi rəqsi, 1017 cm^{-1} , 1056 cm^{-1} , 1233 cm^{-1} , 1292 cm^{-1} sadə efirin C-O-C rabitəsinin valent rəqsi, 1440 cm^{-1} CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya rəqsi, 2938 cm^{-1} CH_3 qrupunun C-H rabitəsinin valent rəqsi, 1730 cm^{-1} mürəkkəb efirin C=O qrupu, 3414 cm^{-1} spirtin -OH qrupu.



^1H (δ , m.h.); H^1 -2.30; H^2 -2.75; H^3 -1.60-1.81; H^4 -1.45; $\text{H}^{5,6}$ -1.30-1.55; H^7 -1.86-2.15; H^8 -3.42-3.60; H^9 -4.12; H^{10} -4.15-4.40; OH-3.52; H^{11} -8.01. ^{13}C (δ , m.h.); C^1 -42.49; C^2 -86.94; C^3 -39.0; C^4 -34.5; C^5 -29.1; C^6 -24.8; C^7 -35.2; C^8 -72.56; C^9 -68.79; C^{10} -70.1; C^{11} -160.06.

DHPA-ın MBH-nin bitsiklik halqasındakı ikiqat rabitəyə birləşməsinin mümkünlüyü maraqlı doğurduğundan, tərəfimizdən tədqiqatlar genişləndirilmiş, bu sahədə müəyyən müsbət nəticələr əldə etməyə nail olunmuşdur. Reaksiyanın tənzimliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Reaksiyada katalizator kimi üçlü flüor bor efirat kompleksindən istifadə edilmişdir. DHPA-nın MBH ilə birləşmə reaksiyasından maksimal miqdarda metilnorbornilqliseridasetat sintez etmək

məqsədi ilə, reaksiyanın optimal şəraitinin tapılması istiqamətində bir sıra təcrübələr aparmış və məqsədli məhsulun çıxımına müxtəlif reaksiya faktorlarının təsiri tədqiq olunmuşdur. Bu faktorlardan: temperaturu, reaksiyaya girən ilkin birləşmələrin mol nisbətini, katalizatorun miqdarını, reaksiya müddətini misal göstərə bilərik. MBH-ə DHPA-nın birləşməsindən metilnorbornilqliseridasetatın sintezinin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir ki, o da aşağıdakı kimidir:

MBH-in DHPA-ya olan mol nisbəti	1:1.4,
reaksiya temperaturu	100°C,
katalizator $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	2% MNB küt. görə
reaksiya müddəti	4 saat.

Belə şəraitdə sintez olunmuş metilnorbornilqliseridasetat diefirinin çıxımı 77.4% təşkil etmişdir.

Alınan maddə vakuum şəraitində qovulmaqla ayrılmış və təmizliyi QMX-in köməkliyi ilə müəyyənləşdirilmişdir. Bu maddənin fiziki-kimyəvi göstəriciləri MNBQl-ə asetat turşusunun birləşməsi reaksiyasından alınan diefirin göstəriciləri ilə demək olar ki, eyni olmuşdur.

3. Tri- və tetratsiklik qliserinlərin və onlar əsasında diefirlərin sintezi

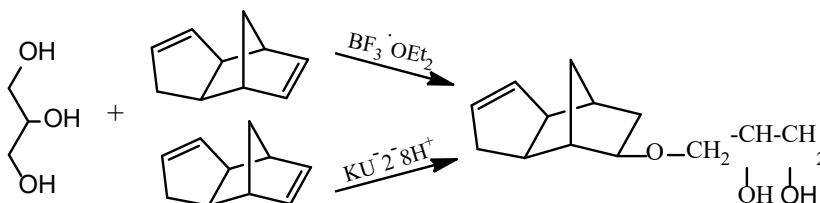
Bitki yağları əsasında dizel yanacaqlarının alınması prosesində yan məhsul kimi alınan Ql-in tətbiq sahələrini genişləndirmək məqsədi ilə EP-300 qurğusunda neftin piroliz prosesində yan məhsul kimi alınan tsiklopentadienin dimerinə Ql-in katalizatorun iştirakı ilə birləşdirilməsi reaksiyası öyrənilmiş və dihidroditsiklopentadienilqliserin sadə efirinin sintezi istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır. Katalizator kimi KU-2, KU 2-8, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, p-toluolsulfoturşu və naftalin-1,5-disulfoturşudan (NDST) istifadə olunmuşdur. Aparılan tədqiqatların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, katalizator KU 2-8 və NDST müvafiq olaraq 5.0%; 3.0% götürüldükdə nisbətən yaxşı nəticələr əldə edilir. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizatoru isə 1% miqdarında adı çəkilən katalizatorlardan daha yüksək nəticə (70.5%) göstərmişdir (cədvəl 6).

Cədvəl 6.

Müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə efirin çıxımı. Reaksiya temperaturu 100°C, vaxt 3 saat.

Reaksiyaya götürülmüşdür, q			TTDQI–in çıxımı, %
Katalizator,% QI-ə görə	TTD	QI	
p-TST -5.0%	132.0	92.0	35.5
KU-2 -6%	132.0	92.0	40.6
BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ -1%	132.0	92.0	70.5
KU 2-8 -5.0%	132.0	92.0	65.0
NDST -3.0%	132.0	92.0	58.4

Tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]deka-3.8-dienin (TTD) QI-ə birləşmə reaksiyası katalizator kimi BF₃·OEt₂, KU 2-8 H⁺ iştirakında tədqiq olunmuşdur. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



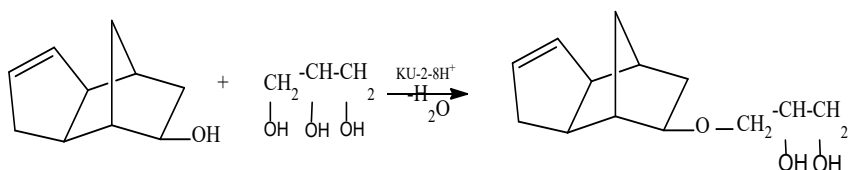
Tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]des-3-en-8(9)-ilqliserin (TTDQI) sintez reaksiyasının optimal şəraiti belədir: temperatur 100°C, ilkin maddələrin mol nisbəti TTD:QI 1:1.5, katalizatorun miqdarı 1.4 küt.%, reaksiyanın aparılma müddəti 4 saat. Bu şəraitdə TTDQI-in çıxımı 84.2% təşkil edir.

Sintez edilmiş qliserinin sadə efirinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri- qaynama temperaturu 165-166°C/2 mm.c. süt., d_4^{20} - 1.1429 q/sm³, şüasındırma əmsalı n_d^{20} -1.5138 təyin edilmiş, quruluşu İQ-, NMR ¹H və ¹³C spektral analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur. İQ- spektrdə 1158-1206 sm⁻¹ sahəsində C-O-C qrupuna xas, 3044-3396 sm⁻¹ birli və ikili –OH qruplarına xas, 2844-2946 sm⁻¹ halqadakı -CH- və 1636 sm⁻¹ sahəsində -CH=CH- ikiqat rabitə fraqmentinə xas udma zolaqları müşahidə edilmişdir.

Nümunənin NMR ¹H spektrində endo-H izomerə xas olan udma zolağı 4.2 m.h.-də müşahidə olunmuşdur. Sintez olunmuş qliserin monoefirinin molekulunda 3.5-3.8 m.h.-də müşahidə olunan kimyəvi

sürüşmə isə ikinci hidrokسيل qrupunun protonlarına aiddir. İlk nəticələrə əsaslanaraq monoqliserin efirinin alınması prosesi katalizator kimi KU 2-8 H⁺ formadan istifadə edildiyi şəraitdə də tədqiq olunmuş, reaksiyanın optimal şəraiti müəyyən edilmişdir: TTD-in QI-ə mol nisbəti 1:1.2, katalizatorun miqdarı 5%, reaksiya temperaturu 120°C, reaksiya müddəti 5 saat. Optimal şəraitdə TTDQI-in çıxımı 70% təşkil edir.

TTDQI sadə efiri qarşılıqlı sintez reaksiyası ilə, tritsiklodesenol (TTDol) ilə QI-in efirləşməsi ilə də həyata keçirilmişdir.

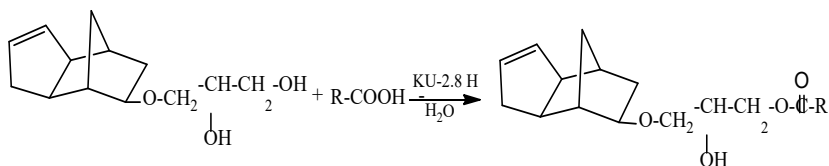


Müəyyən olunmuşdur ki, efirləşmə reaksiyasında sistemdən reaksiya zamanı alınan suyu kənarlaşdırmaq üçün toluol mühiti daha səmərəlidir, belə ki, bu zaman reaksiya temperaturu benzol mühitinə nisbətən yüksək olduğundan dihidroditsiklopentadienilqliserinin çıxımı daha yüksək olur. Alınan su reaksiya qarışığından azeotrop şəklində 4 saat müddətində ayrılır.

Beləliklə, TTDol:QI 1:1.2 mol nisbətində, 110°C temperaturda, 6% küt. miqdarında KU 2-8H⁺katalizatorunun iştirakında efirləşmə reaksiyası 4 saat müddətində başa çatır və məqsədli məhsul olan efirin çıxımı 64.7%-ə təşkil edir.

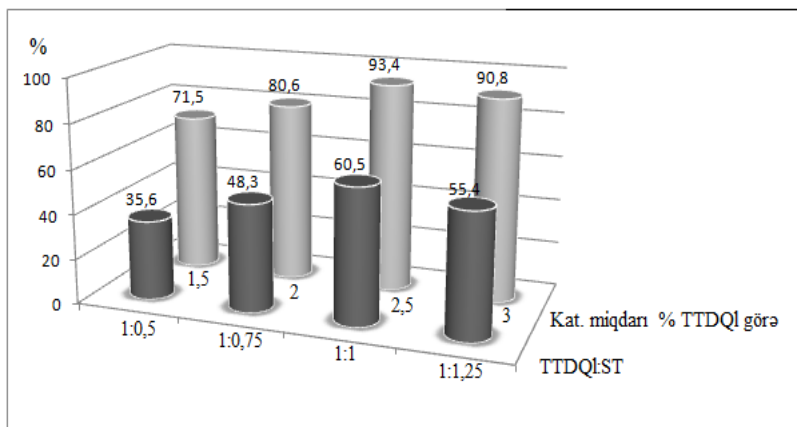
Sintez edilmiş bitsiklik quruluşlu norbornilqliserin və tritsiklik quruluşlu ditsiklopentadienilqliserin monoefirlərinin xassələri Azərbaycan Respublikası Kənd Təsərrüfatı Nazirliyinin Tərəvəzçilik Elmi-Tədqiqat İnstitutunda yoxlanılmış və kartof əkinlərində məhsuldarlığı aşağı salan zərərvericilərə qarşı mübarizədə insektisid preparatı kimi tətbiq edilməsi məqsəduyğun sayılmışdır.

TTDQI monoefirinə C₁-C₅ karbon turşularının birləşdirilməsi KU2-8 H⁺ heterogen katalizatorun iştirakında həyata keçirilmiş və qarışıq- mürəkkəb və sadə 1.3-qliserid diefirləri sintez olunmuşdur.



R = H(II-VII); -CH₃(III, VIII); -CH₃-CH₂(IV, IX); -CH₃-CH₂-CH₂(V, X); -CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂(VI-XI)

Ditsiklopentadienilqliserin monoefirinin C₁-C₅ karbon turşuları ilə efirləşmə reaksiyası nəticəsində diefirlərin yüksək çıxımla sintezinə nail olmaq məqsədi ilə prosesə müxtəlif amillərin- ilkin maddələrin mol nisbətlərinin, KU 2-8 H⁺ katalizatorunun miqdarının təsiri öyrənilmişdir (şəkil 2).



Şəkil 2. TTDQIAs diefirinin çıxımının ilkin maddələrin mol. nisbətindən katalizatorun miqdarından asılılığı

Müəyyən edilmiş optimal şəraitdə- temperatur 80-85°C, TTDQI:ST mol nisbəti 1:1, katalizator KU 2-8 H⁺ 2.5%, reaksiya müddəti 4 saat, TTDQIAs diefirinin çıxımı 93.4% təşkil edir.

Doymuş alifatik sırası turşuların digər nümayəndələrindən: formiat turşusu, propion turşusu, yağ turşusu, və valerian turşusunun TTDQI-ə birləşməsi reaksiyaları da müəyyən edilmiş optimal şəraitdə tədqiq olunmuş, müvafiq tritsiklik quruluşlu 1-3 qliserid diefirlərin yüksək çıxımla sintezi həyata keçirilmişdir. Aparılmış tədqiqatların nəticəsi cədvəl 7-də verilmişdir.

TTDQI-nın doymuş turşularla efirləşmə reaksiyasından mürəkkəb efirlərin sintezi

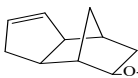
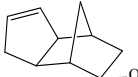
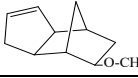
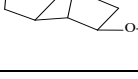
Reaksiyaya götürülmüşdür, q		Katalizator, KU 2-8 H ⁺ ,q	Vaxt, saat	Alınmışdır	
Doymuş turşu	TTDQI			Diefir	Çıxım %
QT – 46.0	224.3	5.6	4	VII	98.0
ST -60.0	224.3	5.6	4	VIII	93.4
PT -74.1	224.3	5.6	4	IX	89.6
n-YT-88.1	224.3	5.6	5	X	81.4
n-VT-100.1	224.3	5.6	5	XI	79.5

Tədqiqatların nəticələrindən görüldüyü kimi tritsiklik 1-3 qliserid diefirlərinin çıxımı birəsaslı doymuş karbon turşularından asılı olaraq dəyişir və qarışqa turşusundan valerian turşusuna keçdikdə molekul kütləsi artdıqca onların dissosiasiya dərəcəsinin azalmasına müvafiq olaraq diefirlərin çıxımı 98% -dən 79.5% -ə dək azalır.

Sintez olunmuş tritsiklik 1-3 qliserid diefirlərinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri tədqiq olunmuş və cədvəl 8-də verilmişdir.

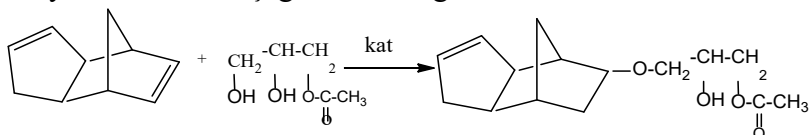
Cædvæl 8.

Tritsiklik quruluşlu sadə və mürəkkəb efir fraqmentli 1-3 qliserid diefirlərinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Diefirin quruluşu	Molekul kütləsi	T _{qay} °C/ 1mm. cv. st.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
 <chem>OCC1C(O)CC2C1CC3C2C=CNC3</chem>	252.3	126-127	1.2315	1.5069
 <chem>OCC1C(O)CC2C1CC3C2C=CNC3C</chem>	266.3	135-136	1.1377	1.5110
 <chem>OCC1C(O)CC2C1CC3C2C=CNC3C</chem>	280.3	140-141	1.1211	1.5165
 <chem>OCC1C(O)CC2C1CC3C2C=CNC3C</chem>	294.4	150-151	1.1190	1.5178
 <chem>OCC1C(O)CC2C1CC3C2C=CNC3C</chem>	308.4	158-160	1.0739	1.5198

Alınmış bütün diefir nümunələrinin İQ- spektrində aşağıdakı udma zolaqları müşahidə olunmuşdur: 698, 739 sm^{-1} $-\text{CH}_2$ qrupunun C-H rabitəsinə xas riyazi rəqsi əks etdirən udma zolaqları; 874, 946, 985 sm^{-1} $-\text{CH}=\text{CH}-$ qrupunun C-H rabitəsi; 1048, 1072, 1092 sm^{-1} $-\text{OH}$ qrupunun deformasiya rəqsi; 1158, 1234 sm^{-1} $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ efir qrupunun riyazi rəqsi; 1369 sm^{-1} CH_3- , 1440 sm^{-1} CH_2 – deformasiya və valent rəqsləri; 1740 sm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ karbonil qrupunun rəqsi; 2947, 2885 sm^{-1} $\text{CH}_2, \text{CH}_3-$ valent rəqsləri; 3418 sm^{-1} $\text{OH}-$ qrupunun valent rəqsi.

Qliserinin tritsiklik quruluşa malik asetat diefiri qarşılıqlı sintez reaksiyası vasitəsilə qliserinin monoasetat efirinin DTPD-ə katalizator iştirakında birləşmə reaksiyası əsasında alınmışdır. Reaksiyanın sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Katalizator kimi təcrübələrdə $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -dən istifadə edilmişdir. Tədqiqatlarımızın nəticələrindən bəlli olmuşdur ki, adı çəkilən katalizator qliserinin monoasetat efirinin ditsiklopentadienin tritsiklik halqasındakı ikiqat rabitəsinə birləşməsinə təmin edir. TTDQİAS-ın sintezi reaksiyası üçün optimal şərait müəyyənləşdirilmişdir: temperatur 110°C, ilkin komponentlərin mol nisbəti DTPD:DHPA 1:1.5, katalizatorun miqdarı 1.5%, reaksiyanın davam etmə müddəti 3 saat. Tapılan optimal şəraitdə qliserinin tritsiklik diefirinin çıxımı 78.7 % təşkil edir.

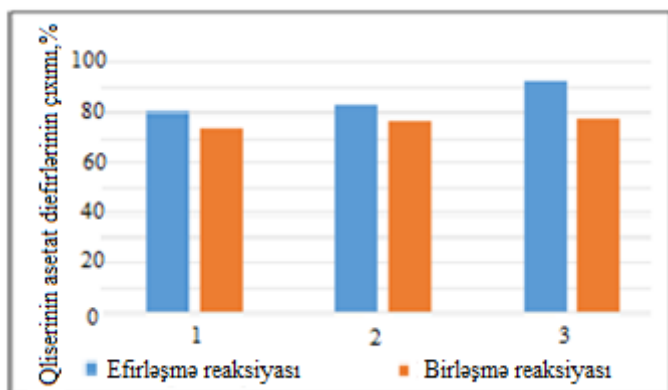
Bu üsul ilə sintez edilmiş qliserinin tritsiklik diefirinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri aşağıdakı kimidir: T_{qay} 135-136°C, d_4^{20} 1.1377, n_D^{20} 1.5110. Bu göstəricilər efirləşmə reaksiyası əsasında alınmış diefirin göstəricilərinə uyğundur.

Son zamanlar polimerlərə plastifikator kimi ftalatları əvəz edə biləcək plastifikatorlar sırasında Qliserin efirləri də istifadə olunur. Bu efirlər müxtəlif polimerlərə qatıldıqda ftalatla eyni, bəzən daha üstün plastifikator effekti göstərilir.

AMEA Polimer Materialları İnstitutunda qliserinin tritsiklik quruluşlu 1,3 sadə və mürəkkəb efir fraqmentli diefirlərindən tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]des-3-en-8-ilqliseridbutirat mürəkkəb efirinin

plastifikator xassələri ətraflı öyrənilmiş və sınaqdan keçirilmişdir. Nəticədə onun PVX üçün səmərəli plastifikator olması müəyyən edilmiş və tətbiqə tövsiyə edilmişdir.

QI-in efirləşmə, eləcə də birləşmə reaksiyaları vasitəsilə sintez olunan mono-, bi-, tritsiklik diefirlərinin çıxımları müqayisə edilərək çıxımları şəkil 3-də verilmişdir. Şəkildən aydın görünür ki, QI-in politsiklik quruluşlu asetat diefirinin çıxımı efirləşmə reaksiyası vasitəsilə daha yüksək olur. Bu nəticələri həm də homogen və heterogen katalizatorlar iştirakında sintezin müqayisəsi kimi dəyərləndirmək olar. Efirləşmə reaksiyasında istifadə olunan heterogen ion mübadilə qatranı olan KU 2-8 H⁺ formada katalizatorunun regenerasiya olunaraq dəfələrlə istifadəsi bu üsulun üstünlüyünü bir daha təsdiq edir.



1. Qliserinin monotsiklik asetat diefiri
2. Qliserinin bitsiklik asetat diefiri
3. Qliserinin tritsiklik asetat diefiri

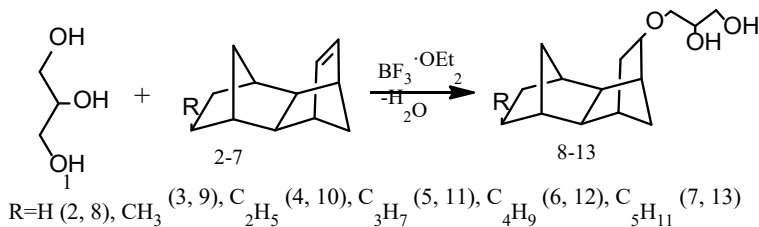
Şəkil 3. Qliserinin mono-, bi-, tritsiklik quruluşlu asetat diefirlərinin efirləşmə və birləşmə reaksiyaları vasitəsilə sintezi.

Tetratsiklik quruluşa malik qliserinlərin sintezi.

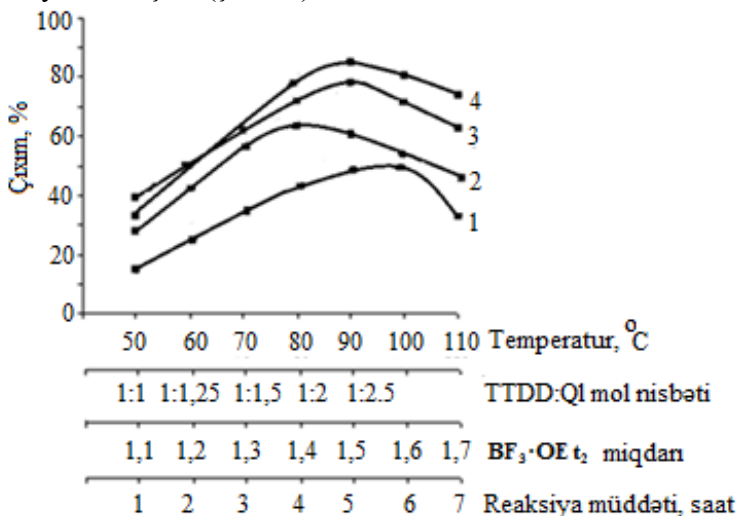
Qliserin molekulunun tərkibində bir sadə efir qrupu saxlayan yeni, tetratsiklododesilqliserid (TTDDQI) sadə efirini sintez etmək məqsədilə tetratsiklik karbohidrogenlərə QI-nin birləşmə reaksiyası tədqiq olunmuşdur.

Aparılmış tədqiqatlarda katalizator kimi BF₃·OEt₂ üçlü flüor bor

efirat kompleksindən istifadə edilmişdir. Ql-in müvafiq tetratsiklododesil monoefirlərinin alınması aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Müxtəlif amillərin: temperaturun ($50-110^{\circ}C$), ilkin komponentlərin mol nisbətinin (1:1-2.5), katalizatorun miqdarının (1.1-1.7% Ql-in kütləsinə görə), reaksiyanın aparılma müddətinin (1-7 saat) TTDDQl çıxımına təsiri Ql-in TTDD-ə birləşməsi reaksiyası misalında öyrənilmişdir (şəkil 4).



Şəkil 4. TTDDQl-in çıxımının temperaturdan(1), TTDD:Ql mol nisbətindən (2), $BF_3 \cdot OEt_2$ katalizatorunun miqdarından (3), reaksiya müddətindən(4) asılılıq ayrılır.

Əldə edilmiş nəticələr əsasında TTDDQl-in sintez reaksiyasının müəyyən edilmiş optimal şəraiti belədir: reaksiya temperaturu $100^{\circ}C$, TTDD:Ql mol nisbəti 1:2, $BF_3 \cdot OEt_2$ miqdarı

1.5% QI-nın küt. görə, reaksiya müddəti 5 saat. Sintez olunan efirlərin quruluşu İQ, NMR ^1H və ^{13}C spektral analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur. Qeyd edilmiş optimal şəraitdə QI-in TTDD-nın alkil törəmələrinə birləşməsi prosesi həyata keçirilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 9-da öz əksini tapmışdır.

Cədvəl 9.

Sintez olunmuş tetratsiklik qliserin monoefirlərinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri və çıxımı

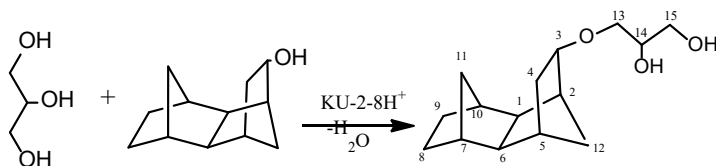
Tetratsiklik qliserin efirlərinin №-si	Temperatur °C/1 mm.c.süt.	d_4^{20}	n_D^{20}	Çıxım %
8	155-156	1.1358	1.5235	83.7
9	165-166	1.1337	1.5248	80.4
10	172-173	1.1311	1.5259	77.5
11	190-191	1.1286	1.5267	74.2
12	196-197	1.1264	1.5274	64.4
13	210-211	1.1242	1.5283	68.4

Sintez olunan efirlər şəffaf maye olub xarakterik iyə malikdirlər.

Bu efirlərin quruluşu İQ və NMR ^1H , ^{13}C analiz üsulları ilə tədqiq olunmuş və spektrlərdə aşağıdakı qeyd edilmiş udma zolaqları müşahidə olunmuşdur.

İQ- spektr ν , sm^{-1} : 1210 (C-O-C), 1417 (CH_2), 2879-2932 (CH), 3278 (OH).

Tetratsiklik quruluşa malik sadə qliserin efirinin sintezi qarşılıqlı sintez reaksiyası vasitəsilə tetratsiklik spirt olan tetratsiklodekanol (TETDoI) ilə qliserinin efirləşmə reaksiyası vasitəsi ilə də həyata keçirilmişdir.



Efirləşmə reaksiyası ilə sintez olunan QI-in sadə efirinin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş və bu göstəricilərin TTDD-in QI ilə birləşmə reaksiyasından alınan TTDQI sadə efirinin göstəricilərinə uyğun olması müəyyən edilmişdir: qaynama temperaturu 186-187°C/40 mm c. süt., d_4^{20} 1.0033, n_D^{20} 1.4602. Bu üsul ilə alınan

qliserin efinin İQ spektri digər üsul ilə alınan efinin quruluşu ilə eyni olmuşdur.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar əsasında geniş xammal bazasına malik qliserin və tsikloheksen, norbornen, ditsiklopentadien, tetratsiklododesen əsasında tərkibində müxtəlif fraqmentlər saxlayan yəni tsiklik, politsiklik monoefirlərin və onlar əsasında sadə və mürəkkəb efir fraqmentlərinə malik diefirlərin sintezi şəraitləri işlənilib hazırlanmış, təbiiq sahələri müəyyənləşdirilmişdir.

NƏTİCƏLƏR

1. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -in katalizatorunun iştirakı ilə tsikloheksenə qliserinin birləşdirilməsi nəticəsində 70% çıxımla monotsiklik qliserin sadə efiri sintez olunmuşdur. Sübut edilmişdir ki, göstərilən katalizatorun iştirakı ilə optimal şəraitdə qliserin tsikloheksenin $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkil törəmələrinə birləşərək 52.4-65.2% çıxımla alkilsikloheksil qliserin sadə efirlərinə çevrilir. Tsikloheksanolun qliserin ilə KU 2-8 H^+ iştirakında efirləşmə reaksiyasından tsikloheksil qliserin efinin 63.8% çıxımla sintezi həyata keçirilmişdir [15].
2. Tsikloheksil-, metilsikloheksilqliserin sadə efirlərinə $\text{C}_1\text{-C}_5$ doymuş birəsaslı turşuların birləşdirilməsini katalizator KU 2-8 H^+ iştirakında həyata keçirməklə 86.4-91% çıxımla monotsiklik qliserid diefirləri sintez olunmuşdur [13].
3. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -in katalizatorunun iştirakı ilə norbornenə və onun $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkil törəmələrinə qliserinin birləşdirilməsi nəticəsində 86.5 %, 70.1-84.6% çıxımla bitsiklik qliserin efirləri sintez olunmuş, norborneolun və metilnorborneolun qliserin ilə efirləşməsi nəticəsində norbornilqliserin sadə efinin 76.5-78% çıxımla sintezi yerinə yetirilmişdir. Norbornil- və metilnorbornilqliserin sadə efirlərinə KU 2-8 H^+ iştirakında $\text{C}_1\text{-C}_5$ doymuş birəsaslı turşuların birləşdirilməsi nəticəsində müvafiq olaraq 76.4-87.4%, 75.5-85.6% çıxımla bitsiklik quruluşlu qliserid diefirlərinin sintezi olunmuş, xassələri öyrənilmiş, quruluşları təsdiq olunmuşdur [6, 10, 11, 12].

4. İlk dəfə olaraq $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -in və KU 2-8 H^+ iştirakı ilə ditsiklopentadienə qliserinin birləşdirilməsindən 84.2% və 70% çıxımla ditsiklopentadienilqliserin sadə efiri sintez olunmuş, quruluşu müasir üsullarla təsdiq edilmişdir. Qarşılıqlı sintez reaksiyası vasitəsilə efirləşmə reaksiyasından ditsiklopentadienilqliserin sadə efinin çıxımı 64.7% təşkil etmişdir [1, 2, 3, 5, 7].
5. Ditsiklopentadienilqliserinə KU 2-8 H^+ iştirakı ilə $\text{C}_1\text{-C}_5$ doymuş birəsaslı turşuların birləşdirilməsi nəticəsində 79.5-98% çıxımla tritsiklik qliserid diefirləri sintez olunmuşdur [8, 9].
6. Katalizator $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ iştirakı ilə tetratsiklododesenə və onun $\text{C}_1\text{-C}_5$ alkil törəmələrinə qliserinin birləşdirilməsi nəticəsində müvafiq olaraq 83.7% və 68.4-80.4% çıxımla tetratsiklik quruluşa malik qliserin diefirləri sintez olunmuşdur. Efirləşmə reaksiyasından tetratsiklododesilqliserin efinin sintezi 60.9 % çıxımla həyata keçirilmişdir [4, 14, 15, 16].
7. Sintez olunmuş norbornilqliserin və dihidroditsiklopentadienil monoqliserinlər Kolorado böcəyinə qarşı insektisid kimi Azərbaycan Respublikasının Kənd Təsərrüfatı Nazirliyinin Tərəvəzçilik Elmi-Tədqiqat İnstitutunda sınaqdan keçirilmişdir. Sınaqlar etalon preparat kimi Almaniya istehsalı olan «Konfidor» insektisidi ilə müqayisəli aparılmış, eyni səmərəlilik (97.5%) göstərmişdir.
8. Tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]des-3-en-8-ilqliseridbutirat mürəkkəb efinin plastifikator xassələri AMEA Polimer Materialları İnstitutunda sınaqdan keçirilmişdir. Sınaqlar dioktilftalat plastifikatoru ilə müqayisəli aparılmış, nəticələr eyni, bəzi xassələrə görə daha yaxşı olduğundan PVX kompozisiyaları üçün plastifikator kimi tətbiqə tövsiyə edilmişdir.

DİSSERTASIYA MATERIALLARI ÜZRƏ AŞAĞIDAKI ELMI ƏSƏRLƏR ÇAP EDİLMİŞDİR:

1. Məmmədov, M.K., Məmmədova, X.M., Pirəliyev, A.Q. Ditsiklopentadien əsasında qliserid monoefirinin sintezi // H.Əliyev 90 illiyinə həsr olunmuş I Beynəlxalq Kimya və Kimya Mühəndisliyi konfransı, -Bakı: -17-21 aprel, -2013. -s.153.
2. Мамедов, М.К. Синтез трицикло[5.2.1.0^{2.6}]дец-3-ен-8(9)-илглицерида/ М.К. Мамедов, Х.М. Мамедова // Химические проб., -2013. №1, -с. 59-63.
3. Məmmədov, M.K., Məmmədova, X.M., Pirəliyev, A.Q. Tritsiklodetsenilqliserid efirinin sintezi // Akademik M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları, -Bakı: -2013. -s. 59-61.
4. Мамедов, М.К. Синтез тетрациклододецена и его метилзамещенного производного / М.К.Мамедов, Х.М. Мамедова, Э.Г.Махмудова, В.С.Кадырлы // Азербайджанский хим. жур., Баку: -2013. № 4, - с. 96-100.
5. Мамедов, М.К. Оптимизация процесса получения трицикло[5.2.1.0^{2.6}]дец-3-ен-8(9)-илглицерида/ М.К. Мамедов, Р.П. Джафаров, Х.М. Мамедова // Труды молодых ученых, - 2013. №8, - с.120.
6. Мамедов, М.К. Синтез бициклогептиловых моноэфиров глицерина / М.К. Мамедов, Х.М. Мамедова, А.Г. Пиралиев, Г.Н. Мехтиева // Elmi əsərlər, - 2014. № 1, - s.124-128.
7. Məmmədov, M.K., Məmmədova, X.M., Qurbanova, X.Q. Ditsiklopentadienə qliserinin birləşdirilməsi reaksiyasının tədqiqi // Akademik S.C. Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi-praktiki konfransı, -Bakı: -2014. c.1, - s.6.
8. Мамедов, М.К, Мамедова, Х.М., Юсифли, В.С. Синтез смешанных диэфиров глицерина // III International scientific conference of young researchers, - Baku: - 17-18 aprel, - 2015. - p. 272-274.
9. Мамедов, М.К. Синтез смешанных диэфиров трицикло[5.2.1.0^{2.6}]дец-3-ен-8-ил насыщенных C₁-C₅ кислот 1.3-глицерида / М.К. Мамедов, Х.М. Мамедова, В.С. Юсифли

- // Международный научный институт «EDUCATIO», №4 (11), - 2015. ч. 3, - с. 154-157.
10. Məmmədov, M.K., Məmmədova, X.M. Qliserin əsasında yeni monomerin sintezi // Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri III respublika konfransının materialları, - Sumqayıt: - 2015. - s. 16-18.
 11. Məmmədova, X.M. Qliserin əsasında bitsiklik sadə və mürəkkəb dieflərlərin sintezi // Neftkimya üzrə Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransının materialları, - Bakı: - 4-5 oktyabr, - 2016. - s. 63.
 12. Мамедов, М.К, Мамедова, Х.М., Кадырлы, В.С., Исмаилова, Дж.Г., Юсифли, В.С. Синтез бициклических моноэфиров глицерина // Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К. Зейналова, -Баку: - 29-30 июня, - 2017. - с. 117.
 13. Məmmədova, X.M. Monotsiklik qarışıq dieflərlərin sintezi // The International Scientific conference “Actual Problems of Modern Chemistry” Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.N. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, - 2-4 october, - 2019. - p.127.
 14. Мамедова, Х.М. Синтез простых эфиров глицерина на основе тетрациклических олефинов // «Российская наука в современном мире» XXIII Международная научно-практическая конференция, - 15 июля, - 2019. - с. 39-40.
 15. Mamedova, Kh.M. Preparation of monocyclic diesters of glycerol // Chemical problems, - 2019. 4(17), - p.546-550.
 16. Mamedova, Kh.M. Synthesis of tetracyclic ethers of glycerine // Processes of petrochemistry and oil refining, - 2020. Vol. 21, № 1, - p. 45-52.
 17. Ибрагимова, М.Д. Использование глицерина при синтезе полициклических глицеридов / М.Д.Ибрагимова, Х.М.Мамедова, Р.А.Расулова, В.С.Кадырлы, Э.Г. Махмудова // Химия в интересах устойчивого развития, - 2020. т. 28, № 2, - с. 165-170.

Dissertasiyanın müdafiəsi 12 10 2021 il tarixində saat 10⁰⁰ Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

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

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

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları www.nkpi.az rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 14 iyul 2021 il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 05.07.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm: 39662

Tiraj: 100