

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

Əlyazması hüququnda

YEGANƏ VAQİF QIZI MƏMMƏDOVA

**2-HİDROKSI-5-METİLASETOFENON ƏSASINDA FUNKSI-
ONALƏVƏZLİ BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI**

İxtisas: 2306.01- Üzvi kimya
2314.01- Neft kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKİ 2017

İş Bakı Dövlət Universitetinin "Neft kimyası və kimya texnologiyası"
kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: - akad. A.M.Məhərrəmov

- k.ü.e.d. prof. M.R.Bayramov

Rəsmi opponentlər: -k.ü.e.d. prof. M.Ə.Rüstəmov

-k.ü.e.d, prof. M.C.İbrahimova

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin "Üzvi kimya və kimya texnologiyası" kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi "18" may 2017-ci il saat "11⁰⁰"-da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdindəki D 02.011 dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az 1148, Bakı, Z. Xəlilov küçəsi, 23, əsas bina

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat "18" aprel 2017-ci ildə göndərilmişdir.

D 02.011 dissertasiya şurasının
elmi katibi k.ü.e.d., professor

İ. Q. Məmmədov

GİRİŞ

İşin aktuallığı: Asetofenonlar kimyası müasir üzvi sintezin intensiv inkişaf edən sahələrindən biridir. Bu sintezlərdən alınan reagentlər farmaseptik, tibbi, neft-kimyəvi, analitik və s. kimi tətbiq imkanına malikdirlər. Belə ki, onlardan xərçəngə, ürək xəstəliklərinə, beyin-damar problemlərinə, mədə xorasına, qan laxtalanmasına, spazmaya, şəkərə, və s. xəstəliklərə qarşı dərman vasitələrinin alınmasında geniş istifadə olunur. Eləcə də bu növ birləşmələr yağlara-yanacaqlara aşqarlar, antioksidantlar, korroziya inhibitorları, monomerlər və s. kimi geniş tətbiq sahələri tapmışdır.

Son dövrlər asetofenonlar əsasında xalkonlar, flavonlar kimyasına aid çoxsaylı işlərə rast gəlinir. Xalkonlar və onların müxtəlif flavon-xromen tipli törəmələri bitki mənşəli olub, onların tədqiqinə hələ XX əsrin əvvəllərindən başlanmışdır. Amma buna baxmayaraq bu gün də göstərilən sahəyə olan maraq azalmamış, əksinə üzvi və neft kimyəvi sintezdə mühüm istiqamətlərdən birinə çevrilmişdir.

Bunları nəzərə alsaq, 2-hidroksi-5-metilasetofenon əsasında sintezlər, sintez olunan birləşmələrin fəza quruluşlarının, reaksiyaların mexanizmlərinin öyrənilməsi, maddələrin müxtəlif sahələrdə tətbiqi, məhlul sistemlərinin tədqiqi, tədqiqatlardan əldə olunan nəticələr aktualdır, üzvi kimya, neft kimyası, kimya, biokimya, biofizika və s. elmlər üçün xüsusi əhəmiyyətə malikdir.

İşin məqsədi: p-Krezol əsasında alınmış 2-hidroksi-5-metilasetofenonun müxtəlif aldehidlərlə (benzaldehyd, nitrobenzaldehyd, 4-bromalliloksibenzaldehyd, darçın aldehidi və s.) Klayzen-Şmidt kondensləşməsinin aparılması, kondensləşmə məhsulu olan müxtəlif xalkonların, flavanonların hidrosilamin hidroxlorid, tiosemikarbazid, asetilaseton, asetosirkə efiri və s. ilə qarşılıqlı təsirindən tsikloheksenon, oksim, izoksazol, pirazol, indazol, benzooksazepin və s. sinif birləşmələrin əldə edilməsi, onların quruluşlarının, reaksiyaların getmə mexanizmlərinin, maddələrin tətbiq sahələrinin öyrənilməsi olmuşdur.

Təqdim olunan dissertasiya işi BDU-nun «Neft kimyası və kimya texnologiyası» kafedrasının mövzusuna uyğun yerinə yetirilmişdir (Dövlət qeydiyyat № 0106 Az 00477).

Elmi yenilik: 2-Hidroksi-5-metilasetofenon əsasında sintez olunmuş, praktiki əhəmiyyət daşıyan (*E*)-2-hidroksi-5-metilasetofenon tiosemikarbazonda ədəbiyyatda göstərilənlərdən fərqli olaraq dörd konformerin olması müəyyən edilmiş və onların bir-birinə çevrilməsinin aktivləşmə enerjiləri hesablanmışdır.

2-Hidroksi-5-metilasetofenon əsasında sintez olunmuş xalkonların stabil olmaması, onların molekul daxili tsikilləşmə nəticəsində uyğun flavanonlara keçməsi, nitroflavanon olduğu halda isə sulu məhlullarda piron halqasının yenidən açılması aşkar edilmiş, tsikilləşmənin baş vermə və halqanın açılma səbəbləri göstərilmişdir.

Qeyri-stabil nitroflavanon məhsulu olan (*E*)-3-hidroksi-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-(4-nitrofenil)propan-1-on oksimin məhlullarında üç tip konformerin əmələ gəlməsi aşkar edilmişdir.

(*E*)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)etanon oksimin nitrozolaşma prosesi zamanı nitrozolaşma əvəzinə aromatik nüvədə nitrolaşma reaksiyasının getməsi, eləcə də oksim yenidənqruplaşması nəticəsində yeni *Z*-oksimin əmələ gəlməsi müəyyən olunmuşdur.

2-Hidroksi-5-metilasetofenonun praktiki əhəmiyyət daşıyan xalkonları əsasında tsikloheksenon törəmələri sintez edilərək məhlulda və kristallik vəziyyətdə baş verə biləcək tautomer keçidlər NMR və RQA metodları ilə öyrənilərək maraqlı nəticələr alınmışdır.

2-Hidroksi-5-metilasetofenonun praktiki əhəmiyyət daşıyan xalkon törəmələri əsasında sintez olunmuş izoksazol və pirazol törəmələrində konformasiya keçidlərinin mövcudluğu aşkarlanmışdır.

2-Hidroksi-5-metilasetofenonun praktiki əhəmiyyət daşıyan xalkon törəmələri əsasında sintez olunmuş yeddi üzvlü benzooksazepin törəməsinin 3D quruluşu NMR və kvant-kimyəvi metodlarla tədqiq edilərək məhlulda deformasiyaya uğramış qayıq konformasiyanın mövcud olması isbat olunmuşdur.

Eləcə də sintez edilmiş birləşmələrin antikorroziya, antimikrob, antibakterial effektləri yoxlanılaraq tətbiq üçün qiymətli xassələri aşkarlanmışdır.

İşin təcrübə əhəmiyyəti: Tibbi-farmaseptik xassə daşıyan fizioloji aktivliyə malik tsikloheksen, oksim, izooksazol, pirazol, indazol, benzooksazepin və s. kimi maddələrin sintezi və tətbiq sahələrinin müəyyən edilməsi, yeni tip birləşmələrin alınması üçün əlverişli metodlar işləyib hazırlamağa imkan verir, tədqiqatlardan alınan nəticələr mühüm praktiki, nəzəri əhəmiyyət kəsb edir.

Sintez olunan bəzi birləşmələrin sınağı aparılmış, onların antimikrob, bakterisid, antikorroziya və s. kimi xassələrə malik olması müəyyən olunmuşdur.

Tədqiqatlardan alınan nəticələr elmi tədqiqat sahəsində çalışan əməkdaşlar, eləcə də tələbələr üçün də faydalı ola bilər.

Müəqəfəyə təqdim olunan əsas müddəalar:

2-Hidroksi-5-metilasetofenon əsasında yeni sintezlər həyata keçirilərək təcrübə əhəmiyyət daşıyan fizioloji aktiv birləşmələr əldə edilmişdir.

Reaksiya mexanizmlərinin və dinamik proseslərin araşdırılmasında 300 MHs tezlikdə işləyən müasir tipli NMR spektrometrinin, APEX II rentgen difraktometrinin imkanlarından və DFT, AM1, WINDNMR kvant-kimyəvi üsullardan istifadə olunaraq alınan nəticələrin müqayisəli təhlili aparılmışdır. Tədqiqatlar əldə olunan nəticələrin bir-birini təsdiq etməsini göstərmişdir.

2-Hidroksi-5-metilasetofenon əsasında alınan funksional əvəzli birləşmələrin məhlul sistemlərində baş verən tautomer-konformasiya keçidləri müxtəlif həlledicilərdə, müxtəlif temperaturalarda öyrənilmişdir. Əldə edilən birləşmələrdə molekul daxili hidrogen rabitələrinin enerjiləri hesablanaraq və 5.41-9.0 kkal/mol intervalda dəyişməsi müəyyən edilmişdir.

Sintez olunan birləşmələrin antimikrob, korroziya inhibitoru xassələri dəşması aşkar olunmuşdur.

Çap olunmuş işlər: Dissertasiya işinin mövzusuna aid 30 elmi əsər, o cümlədən 10 məqalə (5-i xarici jurnallarda), 20 tezis (10-u beynəlxalq) çap olunmuşdur. İşin əsas hissələri Rusiyada, Azərbaycanda keçirilən beynəlxalq və respublika konfranslarında məruzə edilmişdir: Dahi Azərbaycan şairi N.Gəncəvinin 870 illik yubileyinə həsr edilmiş beynəlxalq konfrans- Gəncə (2011); Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının ildönümünə həsr olunmuş konfranslar- Bakı (2011-2015); Kimya və biotexnologiya sahəsində innovativ texnologiyalar, Ümumrusiya konfransı, Ufa- 2012, 2016; VIII beynəlxalq Y.Məmmədəliyev konfransı- Bakı (2012); I beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı- Bakı (2013); Gənc tədqiqatçıların I beynəlxalq konfransı- Bakı (2014); Beynəlxalq Ümumrusiya konfransı- Sankt-Peterburq (2014); Kimyada, biofizikada maqnit rezonansı və maqnit fenomeni beynəlxalq konfransı- Novosibirsk (2014).

Dissertasiya işinin quruluşu: Dissertasiya işi giriş hissədən, 4 fəsil, nəticələr, istifadə olunmuş 145 ədəbiyyat istinadından, 13 cədvəl, 29 şəkildən ibarət olub 141 kompüter səhifəsində yığılmışdır.

Giriş hissədə işin aktuallığı, məqsədi, elmi yeniliyi və təcrübi əhəmiyyəti əsaslandırılmışdır.

Birinci fəsildə asetofenonlar kimyası ilə tədqiqatlara aid əsasən son on ilin ədəbiyyat məlumatlarının şərhı verilmişdir.

İkinci fəsildə funksionaləvəzli fenol sıra birləşmələrinin sintezi zamanı əldə olunan nəticələrin müzakirəsi aparılmışdır.

Üçüncü fəsildə sintez olunan xalkon birləşmələrinin antimikrob, göbələk əleyhinə, eləcə də antikorroziya xassələrinin öyrənilməsindən əldə edilən nəticələr verilmişdir

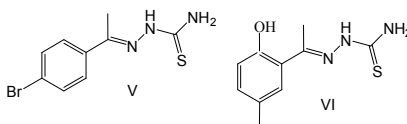
Dördüncü fəsil aparılan tədqiqat işlərinin təcrübi hissəsinin metodikalarına həsr olunmuşdur.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

2-Hidroksi-5-metilasetofenon tiosemikarbazonlarının tədqiqi

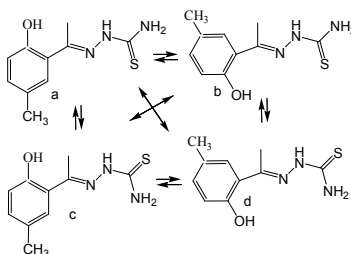
Məlum olduğu kimi semi- və tiokarbazonlar tibbdə xərçəngin, vərəmin və s. xəstəliklərin müalicəsində kimyəvi terapiya zamanı geniş istifadə edilir. Eləcə də bu birləşmələr analitik kimyada da geniş tətbiq sahəsinə malikdirlər. Belə ki, ağır metalların təyində və ayrılmasında bu birləşmələrin imkanlarından istifadə olunur.

Ədəbiyyatlarda bir qrup müəlliflər tiosemikarbazonlarda C-Ar rabitəsi ətrafında, digər qrup isə -N-C- birqat rabitəsinin qismən ikili xarakter daşması ilə əlaqədar tormozlanmış fırlanma nəticəsində konformerlərin olması haqqında məlumat verirlər^{1,2}. Göstərilən fikirlərin məhlulda hansının dominant olmasının öyrənilməsi məqsədilə tərəfimizdən ədəbiyyatda məlum olan (*E*)-4-bromoasetofenon tiosemikarbazonun (V), eləcə də (*E*)-2-hidroksi-5-metilasetofenon tiosemikarbazonun (VI) yenidən sintezi aparılmış və onların məhlul sistemləri müqayisəli şəkildə tədqiq edilmişdir.



(*E*)-2-hidroksi-5-metilasetofenon tiosemikarbazonun (VI) məhlul sistemlərinin tədqiqatı $+22 \div +95^{\circ}\text{C}$ intervalında 10% DMSO- d_6 məhlulunda aparılmışdır².

Tədqiqatlar (*E*)-2-hidroksi-5-metilasetofenon tiosemikarbazon (VI) məhlulunda 6 mümkün konformerdən 4 konformerin və konformerlərin birində isə molekul daxili hidrogen rabitəsinin olmasını göstərmişdir.



Məhlulda a və d, eləcə də c və b keçidlərinin birbaşa baş verməsi az ehtimal edilir. Ona görə ki, eyni zamanda C-Ar və -C-N- rabitəsi ətrafında tormozlanmış fırlanmaya çox enerji ($24 + 16 = 40$ kkal/mol) tələb olunur.

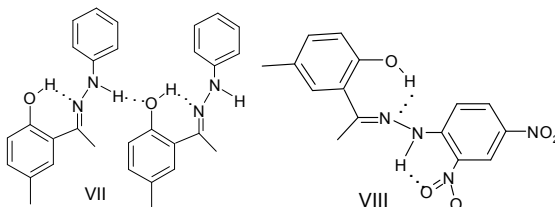
¹ Martines J.V, Rubio M, Rosado R.C, Loaiza J.S, Toscano R.A, Perez G.E, Ortega S.H, Ebert K, J. Chem. Crystal., 1997, 11, p. 627.

² NMR tədqiqatlarının yerinə yetirilməsində bizə yaxından köməklik etdiyinə görə BDU-nun kimya fakültəsinin professoru İbrahim Məmmədova təşəkkürümüzü bildiririk.

2-Hidroksi-5-metilasetofenon hidrazonlarının tədqiqi

Məlum olduğu kimi hidrazonlar ağır metalların tutulmasında, müxtəlif təbii sahələrinə malik indol törəmələrinin alınmasında və s. sahələrdə geniş tətbiq imkanlarına malikdirlər. Tədqiqatların davamı olaraq məlum (*E*)-2-hidroksi-5-metilasetofenon fenilhidrazon (VII) və (*E*)-2-hidroksi-5-metilasetofenon 2,4-dinitrofenilhidrazon (VIII) öyrənilmişdir. Araşdırmalar (*E*)-2-hidroksi-5-metilasetofenon fenilhidrazon (VII) molekulu üçün müsbət və mənfi temperaturlarda eyni zamanda O-H...N tipli molekul daxili (enerjisi 8.66 ± 0.2 kkal/mol) və N-H...O tipli molekullararası hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsini, eləcə də müstəvi quruluşun mövcudluğunu göstərmişdir.

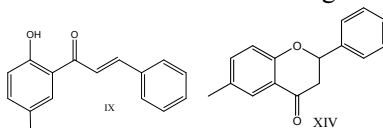
(*E*)-2-hidroksi-5-metilasetofenon 2,4-dinitrofenilhidrazon (VIII) molekulu üçün də müstəvi quruluşun mövcud olması, iki ədəd O-H...N (enerjisi 6.62 ± 0.2 kkal/mol) və N-H...O=N (7.21 ± 0.2 kkal/mol) tipli molekul daxili hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir.



2-Hidroksi-5-metilasetofenonun xalkon, xromen, flavanon törəmələrinin sintezi və tədqiqi

Qeyd edildiyi kimi xalkonlar və onların törəmələri bir çox tibbi-bioloji əhəmiyyətə malikdirlər. Ona görə də göstərilən sinif birləşmələrin sintezi, onların məhlul sistemlərinin NMR metodu ilə tədqiqi aktualdır, təcrübi və nəzəri əhəmiyyət daşıyır.

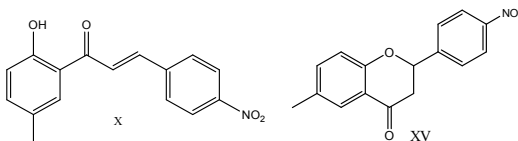
İlk olaraq ədəbiyyatda məlum olan (*E*)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-fenil-2-propen-1-on (IX) tədqiq olunmuşdur. Tədqiqatlar bu xalkonun əmələ gəlməsi zamanı onun bir hissəsinin heterotsiklik XIV maddəsinə çevrilməsini göstərmişdir. Nəticədə 33% IX və 67% XIV əmələ gəlir.



E, *sis*- xalkonun (IX) CCl₄ məhlulunun tədqiqi zamanı molekul daxili hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi aşkar edilmişdir. ¹H NMR spektroskopiyasından alınan nəticələrin köməyiylə molekul daxili hidrogen rabitəsinin enerjisi hesablanmış və 8.36 kkal/mol (yaxud 36.39 kC/mol) olması müəyyən edilmişdir.

Apardığımız tədqiqatlara əsasən deyə bilərik ki, *E*, *trans*- IX maddəsində də molekul daxili hidrogen rabitəsi yaranır. Lakin C-Ar rabitəsi ətrafında fırlanma enerjisi daha çox olduğundan, reaksiya zamanı molekul daxili hidrogen rabitəsi qırılır və ikiqat rabitədə yükün paylanması nəticəsində fenol hidroksil qrupunun turş protonu qapanmaya səbəb olaraq əsas üstünlüklə (67%) XIV (flavanon) maddəsi əmələ gəlir.

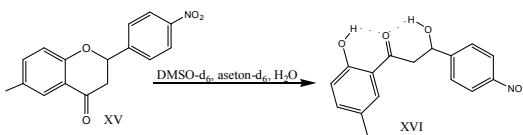
Eləcə də aromatik nüvədə nitroqrup olan *E*, *sis*- xalkonda da (X) molekul daxili hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi aşkar edilmiş və analogi olaraq onun enerjisinin 6.26 kkal/mol (yaxud 26.23 kC/mol) olması müəyyən olunmuşdur. Göründüyü kimi *E*, *sis*- xalkonla (IX) müqayisədə *E*, *sis*- X birləşməsində molekul daxili hidrogen rabitəsinin enerjisi ~2 kkal/mol azalmışdır. Nitroqrup hesabına ikiqat rabitənin reaksiya girmə qabiliyyətinin aşağı düşməsi *E*, *sis*- (X) xalkonunun çıxımına da təsir göstərmişdir (48%).

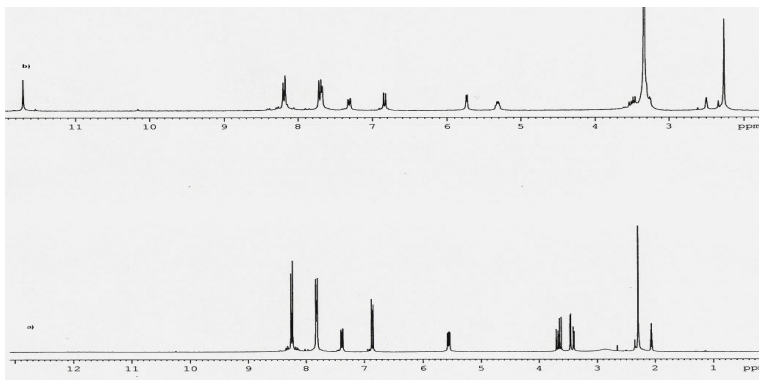


Lakin tədqiqatlar göstərmişdir ki, reaksiya zamanı yuxarıdakı kimi *E*, *trans*- (X) xalkonu da əmələ gəlir və bu maddə stabil olmayıb heterotsiklik 6-metil-2-(4-nitrofenil)-2.3-dihidro-4H-xromen-4-on (XV) birləşməsinə (52%) çevrilir.

Maraqlıdır ki, molekulda nitro qrupun olması səbəbindən XV maddəsinin özü də sulu mühitlərdə stabil deyildir. Belə ki, mütəmadi aparılan tədqiqatlar 10 gündən sonra DMSO- d_6 , aseton- d_6 məhlullarında (eləcə də maddənin özündə) olan hiqroskopik su hesabına XV birləşməsinin davamsız olmasını və piranon halqasının açılması hesabına quruluşu aşağıda göstərilən maddəyə (XVI) çevrilməsini sübut etmişdir (şəkil 1). 6-Metil-2-(4-nitrofenil)-2.3-dihidro-4H-xromen-4-onun (XV) davamsız olmasını aromatik nüvədə akseptor nitroqrupun olması ilə izah etmək mümkündür. Belə ki, nitroqrup piranon halqasındakı CH üzərində müsbətliyi artıraraq suyun həmləsinə imkan yaradır.

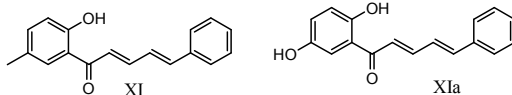
NMR tədqiqatları ilə XVI maddəsində 2 ədəd molekul daxili hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi müəyyən edilmiş və fenol hidroksilinə görə olan rabitənin enerjisi hesablanmışdır (7.81 kkal/mol, yaxud 32.72 kC/mol).





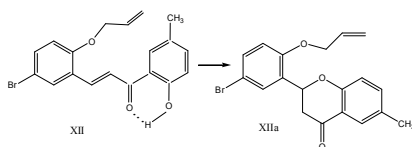
Şəkil 1. a) Alınan zaman 6-metil-2-(4-nitrofenil)-2,3-dihidro-4H-xromen-4-on (XV) və b) 10 gün sonra 3-hidroksi-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-(4-nitrofenil)prop-1-onun (XVI) ^1H NMR spektrləri.

Araşdırmaların davamı olaraq *2E*, *4E*-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on (XI) və (*2E*, *4E*)-1-(2,5-dihidroksifenil)-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on (XIa) birləşmələri öyrənilmişdir.



Birinci birləşmə üçün (XI) molekul daxili hidrogen rabitəsinin enerjisinin qiymətinin ≈ 9 kkal/mol (yaxud ≈ 37 kC/mol), ikinci birləşmə (XIa) üçün isə ≈ 8.5 kkal/mol (yaxud ≈ 35 kC/mol) olması müəyyən edilmişdir.

Daha sonra (*2E*)-3-[2-(alliloksi)-5-bromfenil]-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-2-propen-1-on (XII) tədqiq olunmuşdur. Yenidən hazırlanmış müxtəlif məhlul sistemlərindən (CCl_4 , DMSO, aseton) əldə edilmiş ^1H NMR spektrlərinin analizi göstərir ki, XII maddəsinin quruluşunda heç bir dəyişiklik baş verməmişdir. Lakin zamandan, eləcə də temperaturdan asılı olaraq (7-10 gün, $+25 \div +95$ °C) aparılan tədqiqatlar, yalnız DMSO- d_6 məhlulundan əldə edilmiş spektrlərdə bütün siqnalın ikiləşməsi və XII maddəsinin quruluşunda dəyişikliyin baş verməsini göstərmişdir. Bu nəticələr yalnız dimetil sulfoksid (DMSO- d_6) məhlulunda xalkon molekulunun (XII) stabil olmamasını və molekul daxili tsiklləşmə nəticəsində 2-[2-(alliloksi)-5-bromfenil]-6-metil-2,3-dihidro-4H-xromen-4-ona (XIa) çevrilməsini göstərir.



Əmələ gələn O-H...O tip molekul daxili hidrogen rabitəsinin enerjisi

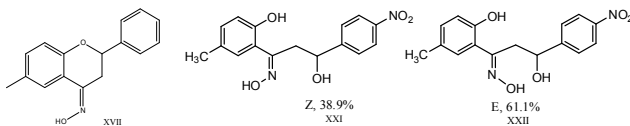
hesablanaraq ~8.66 kkal/mola (yaxud 36.3 kC/mol) bərabər olması müəyyən edilmişdir.

2-Hidroksi-5-metilasetofenonun benzoksazepin, pirazol, oksim və tiosemikarbazon törəmələrinin sintezi və tədqiqi

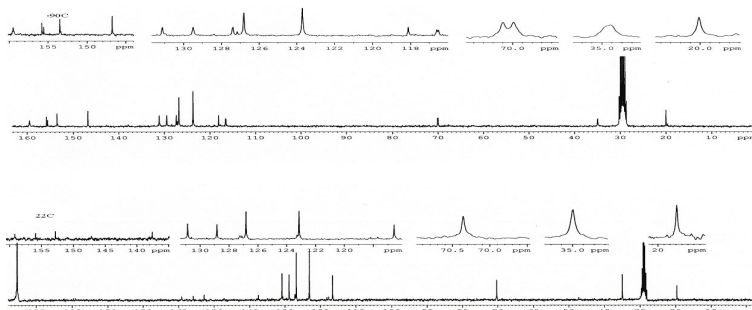
Təqdim olunan bu bölümdə 2-hidroksi-5-metilasetofenon əsasında ədəbiyyatda məlum olan benzoksazepin, pirazol, oksim və tiosemikarbazon törəmələri öyrənilmişdir. Bu birləşmələr ədəbiyyatda məlum olmasına baxmayaraq, göstərilən sistemlərin araşdırılması yeni maraqlı nəticələrin əldə olunmasına gətirib çıxarmışdır.

Əvvəlcə 6-metil-2-fenil-2.3-dihidro-4H-xromen-4-on (XIV) və 6-metil-2-(4-nitrofenil)-2.3-dihidro-4H-xromen-4-onun (XV) hidroksilamin hidroxloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, 6-metil-2-fenil-2.3-dihidro-4H-xromen-4-on (XIV) ilə hidroksilamin hidroxloridin qarşılıqlı təsiri zamanı piranon halqası açılır və reaksiya nəticəsində yalnız bir izomer- (4Z)-6-metil-2-fenil-2.3-dihidro-4H-xromen-4-on oksim (XVII) əmələ gəlir.

Yuxarıda XV maddəsində piranon halqasının açılması nəticəsində XVI maddəsinin əmələ gəlməsi haqqında məlumat verilmişdir. Bu nəzərə alınaraq tərkibimizdən yenidən sintez edilmiş XV ilə hidroksilamin hidroxloridin qarşılıqlı təsir reaksiyası öyrənilmişdir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, reaksiya şəraitində də piranon halqası açılır və bundan sonra reaksiya gedərək proses nəticəsində iki məhsulun qarışığı əmələ gəlir- (Z)-3-hidroksi-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-(4-nitrofenil)propan-1-on oksim (XXI)- 38.9% və (E)-3-hidroksi-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-(4-nitrofenil)propan-1-on oksim (XXII)- 61.1%).

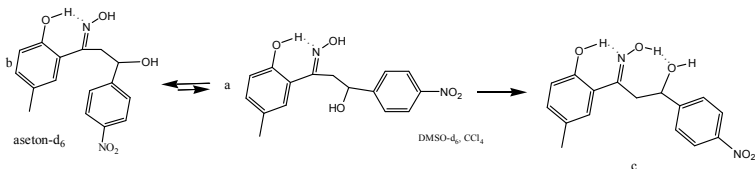


(Z)-3-hidroksi-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-(4-nitrofenil)propan-1-on oksimin (XXI) NMR spektrlərində dəyişiklik müşahidə olunmasa da, (E)-3-hidroksi-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-(4-nitrofenil)propan-1-on oksimin (XXII) aseton- d_6 -də -90°C -də çəkilən ^{13}C spektrində bəzi karbonlar üçün ikiləşmə qeyd olunmuşdur (şəkil 2).



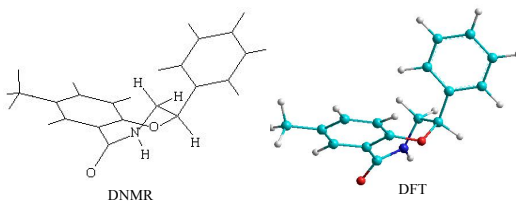
Şəkil 2. (*E*)-3-hidroksi-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-(4-nitrofenil)propan-1-on oksimin (XXII) +22⁰ və -90 C ¹³C NMR spektrləri.

Tədqiqatlar müxtəlif məhlul sistemlərində aşağıdakı konformerlərin olmasını göstərmişdir:



Araşdırmaların davamı olaraq (4*Z*)-6-metil-2-fenil-2.3-dihidro-4*H*-xromen-4-on oksimin (XVII) Bekman qruplaşma məhsulu olan 7-metil-2-fenil-3.4-dihidro-1.4-benzoksazepin-5(2*H*)-on (XVIII) öyrənilmişdir.

Yerinə yetirilən kvant-kimyəvi³ (DFT B3LYP/6-31G(d,p)) və NMR tədqiqatları yeddiüzlü benzoksazepin törəməsi üçün məhlulda deformasiya olunmuş qayıq konformasiyanın dominant olmasını təsdiq etmişdir (şəkil 3).

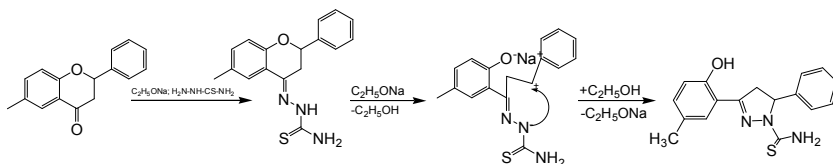


Şəkil 3. 7-Metil-2-fenil-3.4-dihidro-1.4-benzoksazepin-5(2*H*)-on (XVIII) üçün DFT və DNMR tədqiqatlarından əldə olunmuş deformasiya olunmuş qayıq konformasiyası.

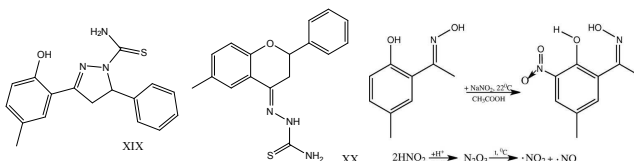
³ Kvant-kimyəvi hesablamaların aparılmasında verdiyi dəstəyə görə Türkiyə Qara Dəniz Texniki Universitetinin professoru, həmyerlimiz Rza Abbasoğluna təşəkkürümüzü bildiririk.

Prosesdə C_2H_5ONa iştirakında altıüzvlü pironon halqasının açılması ilə yeni beşüzvlü pirazol halqası saxlayan 3-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-karbotioamidin (XIX), qələvi metal iştirak etmədikdə isə piron halqasının qalması ilə (4*E*)-[(4-aminokarbonotioil)hidrazono]-3,4-dihidro-6-metil-2-fenil-2*H*-1-benzopiranın (XX) əmələ gəlməsi müəyyən olunmuşdur.

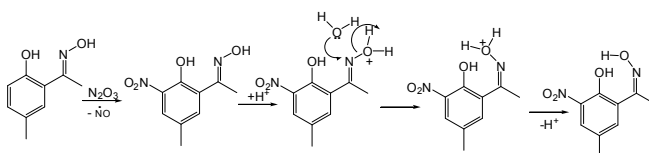
Alkoqolyat iştirakında altıüzvlü piron halqasının açılaraq müvafiq pirazola çevrilməsinin mexanizmini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



Sirkə turşusu məhlulunda (*E*)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)etanon oksimin $NaNO_2$ ilə reaksiyası aparılmış, (*E*)- nitrozooksim əvəzinə (*Z*)-1-(2-hidroksi-5-metil-3-nitrofenil)etanon oksimin (XXIII) alınması müəyyən edilmişdir.



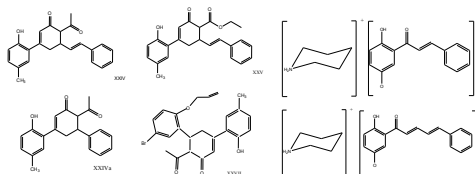
Turş mühitin təsirindən oksim yenidən qruplaşmasının ehtimal olunan mexanizmi aşağıda verilmişdir.



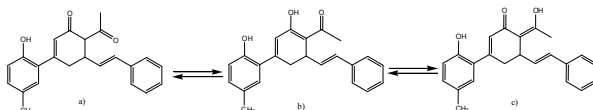
2-Hidroksi-5-metilasetofenonun tsikloheksenon, izoksazol, indazol törəmələrinin sintezi və tədqiqi

Məlum olduğu kimi Mixail reaksiyası üzvi sintezdə C-C rabitələrinin yaranmasını həyata keçirən ən fundamental metodlardan biridir. Göstərilənləri nəzərə alaraq tərəfimizdən yuxarıda qeyd edilən xalkonlardan bəzilərinin piperidin iştirakında asetilaseton və asetosirkə efiri ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları öyrənilmişdir.

Xalkonların (IX, X, XI, XIa, XII) asetilaseton, eləcə də asetosirkə turşusunun qarşılıqlı təsirindən tsikloheksenon törəmələri alınsa da, XIa və (*E*)-1-(2,5-dihidroksifenil)-3-(fenil)-2-propen-1-onla reaksiyanın getmədiyi, piperidinium duzlarının alınması müəyyən olunmuşdur.



(*E*)-6-Asetil-3-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-stirilsikloheks-2-en-1-on (XXIV) birləşməsinin yeni hazırlanmış aseton- d_6 məhlulunda yalnız keto (a) tautomerin mövcud olması müəyyən edilmişdir.

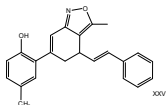


Lakin ^1H NMR spektrlərinin analizi bir neçə dəqiqədən sonra məhlulda (a) və (c) tautomerin əmələ gəlməsini göstərmişdir. Tədqiqatlardan əldə edilən nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. XXIV maddəsinin müxtəlif məhlullarında tautomerlərin vaxtdan asılı olaraq dəyişməsi

həllədiçi	qatılıq (%)	zaman (saat)					
		yeni məhlul		1 saat sonra		4 saat sonra	
		Enol	Keto	Enol	Keto	Enol	Keto
DMSO- d_6	5	50	50	50	50	50	50
aseton- d_6	5	0	100	38	62	48	52
CD_3OD	5	28	72	40	60	44	56
$CDCl_3$	5	0	100	1	99	3	97
CCl_4	5	0	100	0	100	0	100

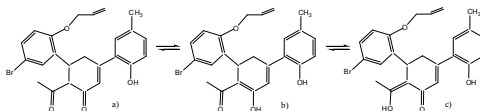
(*E*)-6-Asetil-3-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-stirilsikloheks-2-en-1-onun (XXIV) müxtəlif məhlullarında keto (a) və enol (c) tautomerin mövcudluğu kimyəvi yolla da isbat edilmişdir. Belə ki, XXIV maddəsi ilə hidroksilamin hidroxloridin qarşılıqlı təsirindən (a və c) enol tautomer məhsulu olan (*E*)-4-metil-2-(3-metil-4-stiril-4,5-dihidrobenezisoksazol-6-il)fenol (XXVI) əmələ gəlmişdir.



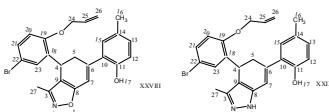
Tərəfimizdən (2*E*)-3-[2-(alliloksi)-5-bromfenil]-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-2-propen-1-onun (XII) da piperidin iştirakında asetilasetonla Mixail reaksiyası aparılmış, əldə olunan 6-asetil-5-[2-(alliloksi)-5-bromfenil]-3-(2-hidroksi-5-metilfenil)-2-tsikloheksen-1-onun (XXVII) məhlullarında və kristallik vəziyyətdə

baş verə biləcək tautomer kecidlər NMR və RQA metodlarının müasir imkanları tətbiq edilməklə daha ətraflı tədqiq edilmişdir.

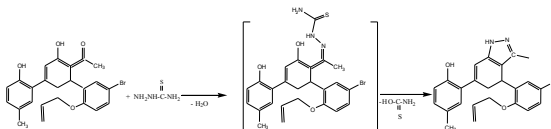
6-Asetil-5-[2-(alliloksi)-5-bromfenil]-3-(2-hidroksi-5-metilfenil)-2-sikloheksen-1-on (XXVII) məhlulunda nəzəri olaraq aşağıdakı tautomerlərin olması gözləniləndir.



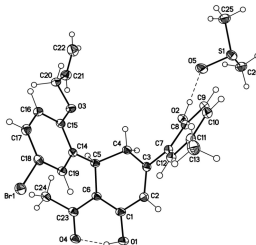
Müxtəlif həlledicilərdə zamandan asılı olaraq qeyd edilmiş NMR spektrlərində (a) və (b) tautomerliyi müşahidə edilmişdir. Tautomerliyin aradan qaldırılması üçün XXVII birləşməsinin hidroksilamin hidroxlorid və tiosemikarbazidlə reaksiyası aparılmışdır və maraq doğuran nəticələr əldə edilmişdir. Belə ki, hidroksil aminlə reaksiyadan gözlənilən izoksazol (XXVIII) törəməsi alınsa da, tiosemikarbazidlə müvafiq tiosemikarbazon deyil, əvəzinə indazol (XXIX) alınmışdır.



Tiosemikarbazidlə reaksiyada müvafiq tiosemikarbazonun alınmamasını, etanolun qaynama temperaturunda və turş mühitdə molekuldan tiokarbamid turşusunun qopması ilə izah etmək mümkündür.

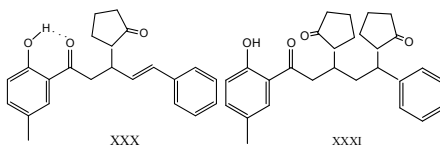


Bərk halda XXVII maddəsi üçün hansı tautomerin stabilliyini öyrənmək məqsədilə göstərilən birləşmənin monokristalının alınmasına nail olunmuş və onun RQA aparılmışdır (şəkil 4). Şəkildən görüldüyü kimi XXVII maddəsinin kristal quruluşunda (b) tautomeri daha stabildir. Beləliklə də NMR, RQA və kimyəvi metodlardan əldə edilən nəticələr üst-üstə düşmüşdür.



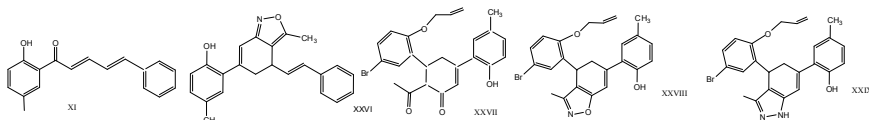
Şəkil 4. XXVII maddəsinin DMSO-d₆ məhlullarından əldə edilmiş monokristalın RQA.

Eləcə də əsasi mühütdə (2*E*, 4*E*)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-fenil-2,4-pentadien-1-onun (XI) tsiklopentanon ilə 1:1, 1:2 nisbətlərində C-C alkilləşmə reaksiyası tədqiq edilmiş və müvafiq XXX və XXXI alınmışdır.

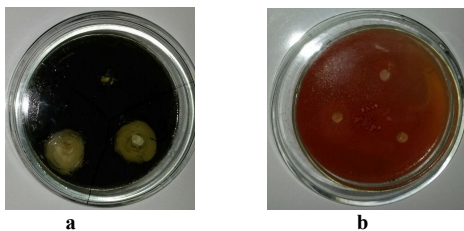


2-Hidroksi-5-metilasetofenon törəmələrinin antibakterial və göbələk əleyhinə xassələrinin tədqiqi

Qeyd edildiyi kimi xalkon törəmələri bioloji aktivliyə malik olub geniş spektrli tətbiq sahəsi ilə xarakterizə olunurlar. Bunu nəzərə alaraq tərəfimizdən XI, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX maddələrinin antibakterial və göbələk əleyhinə xassələri tədqiq olunmuşdur (bakteriya kimi- *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Coliform bacteria*, göbələk kimi isə- *Candida albicans* götürülmüşdür).



Tədqiqatlar nəticəsində XI, XXVI maddələrinin DMSO məhlulunda 1 mq/ml qatılığının ümumiyyətlə göbələk əleyhinə xassə göstərmədiyini, *P. aeruginosa*, *C. bacteria*-a qarşı pis, *E. Faecalis*, *S. aureus*-a qarşı isə yüksək antibakterial xassə göstərməsi aşkar edilmişdir. Belə ki, XI, XXVI maddələri *E. Faecalis* bakteriyasının çoxalmasının qarşısını uyğun olaraq 70 və 80% almış, *S. aureus*-a qarşı inhibitor zonası isə 32 və 28 mm olmuşdur (şəkil 5).



Şəkil 5. XI, XXVI maddələrinin 1 mq/ml DMSO məhlullarının *S. aureus* (a) and *E. faecalis*-e (b) qarşı antibakterial aktivliyinin inhibitor zonası

Qeyd etdiyimiz kimi, zamandan asılı olaraq aparılan NMR tədqiqatları məhlulda XXVII maddəsinin iki (a və b) tautomerin qarışığından, X-Ray tədqiqatları isə bərk halda isə yalnız b tautomerindən ibarət olması haqqında birmənalı fikir söyləməyə imkan vermişdir.

Bu maraqlı nəticənin bioloji aktivliyə necə təsir göstərməsini öyrənmək məqsədilə XXVII maddəsinin DMSO-da 30 mq/ml qatılıqda məhlulunun, eləcə də bərk halda özünün göbələk əleyhinə və antibakterial xassələri araşdırılmışdır. Tədqiqatlar nəticəsində məhlulda mövcud olan a, b tautomer qarışığının da ümumiyyətlə göbələk əleyhinə xassə göstərmədiyi, *S. aureus*-a qarşı yüksək antibakterial aktivlik göstərdiyi (bakteriyasının çoxalmasının qarşısı 80% alınmışdır), *C. bacteria*-a qarşı isə inhibitor zonasının 21 mm olması aşkar edilmişdir.

Bərk halda isə XXVII maddəsinin (yalnız b tautomer) göbələk əleyhinə xassə göstərmədiyi, *S. aureus*-a qarşı pis antibakterial, *C. bacteria*-a qarşı isə yüksək sorbsiya xassəsi göstərməsi müəyyən olunmuşdur. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, *S. aureus*-a qarşı a, *C. bacteria*-a qarşı isə b tautomer forma aktivdir.

Seriyalı durulaşdırma (DMSO-da 3.75, 7.5, 15, 30 mq/ml) metodu ilə XXVII maddəsinin xəstənin yarasından açılmış sarğıdan götürülmüş *P. aeruginosa* bakteriyası əsasında hazırlanmış mühütdə antibakterial aktivliyi öyrənilmişdir. Tədqiqatlar 15 mq/ml-dən sonra mühütün rənginin mavi-yaşıldan sariyə keçməsinə, başqa sözlə yüksək antibakterial aktivlik göstərməsini müəyyən etmişdir.

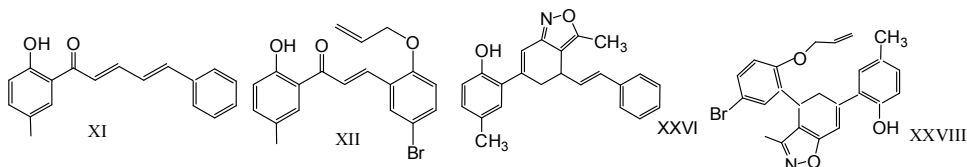
Tədqiqatlar XXVIII, XXIX maddələrinin də 30 mq/ml qatılıqda göbələk əleyhinə xassə göstərmədiyini, *S. aureus*-a qarşı yüksək antibakterial aktivlik göstərdiyini (bakteriyasının çoxalmasının qarşısı uyğun olaraq 80 və 100% alınmışdır), *C. bacteria*-a qarşı isə inhibitor zonasının uyğun olaraq 32 və 18 mm olmasını müəyyənləşdirmişdir.

Əldə olunan nəticələrin təhlili tədqiq olunan xalkon törəmələrinin göbələk əleyhinə ümumiyyətlə xassə göstərmədiyini, lakin yüksək antibakterial xassə göstərməsini deməyə əsas vermişdir. XXIX maddəsinin 30 mq/ml qatılıqda *S. aureus*-a qarşı 100% öldürücü təsir göstərməsini isə indazol halqasında iki azot atomunun olması ilə izah etmək mümkündür.

2-Hidroksi-5-metilasetofenon törəmələrinin dəniz suyu mühütündə “St. 3” markalı polad nümunələri üzərində korroziya inhibitoru kimi tədqiq

Məlum olduğu kimi hər il yüz min tonlarla metal ətraf, eləcə də istismar mühütün təsirindən sıradan çıxır, sənayenin və təsərrüfatının müxtəlif sahələrinə külli miqdarda iqtisadi itki verir. Korroziyanın baş verməsi həm də ekoloji problemlərin də yaranmasına səbəb olur. Bu səbəbdən alimlər daim effektiv korroziya inhibitorlarının yaradılması istiqamətində araşdırmalar apararaq müxtəlif sinif maddələrin sintezini həyata keçirirlər. Bu səbəbdən tərəfimizdən yeni sinif xalkon törəmələrinin sintezi aparılaraq onların kerosin və duz əlavə edilmiş suda (dəniz suyunun tərkibinə uyğun) “St. 3” markalı polad nümunəsinin korroziyasına qarşı xassələri tədqiq olunmuşdur.

Korroziya inhibitoru kimi XI, XII, XXVI, XXVIII götürülərək dəniz suyunda polad nümunəsinin korroziyasına qarşı xassələri öyrənilmişdir.



Tədqiqatlar 5 saat müddətində, 25°C-də yerinə yetirilmiş və alınan nəticələr (korroziya sürəti- KS, inhibitor effekti- İE) cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. XI, XII, XXVI, XXVIII maddələrinin duzlu su-kerosin məhlullarında, müxtəlif qatılıqlarda, 5 saat müddətində, 25°C-də korroziya sürəti* (KS, mq/sm²·saat) və inhibitor effekti (% İE)

C_{inh}, q	XI		XII		XXVI		XXVIII	
	KS	İE	KS	İE	KS	İE	KS	İE
0.005	$4.99 \cdot 10^{-5}$	7.76	$4.94 \cdot 10^{-5}$	8.69	$4.87 \cdot 10^{-5}$	9.98	$4.56 \cdot 10^{-5}$	15.71
0.01	$2.32 \cdot 10^{-5}$	57.10	$3.94 \cdot 10^{-5}$	27.7	$6.95 \cdot 10^{-6}$	87.15	$3.72 \cdot 10^{-5}$	31.24
0.03	$2.10 \cdot 10^{-5}$	61.28	$2.86 \cdot 10^{-5}$	47.13	$2.63 \cdot 10^{-6}$	95.14	$1.39 \cdot 10^{-5}$	74.31

test nümunənin duzlu su-kerosin məhlullarında, 5 saat müddətində, 25°C-də korroziya sürəti (KS, mq/sm²·saat) $5.41 \cdot 10^{-5}$ olmuşdur.

Cədvəldən göründüyü kimi yeni sintez olunmuş XII xalkonunun göstəriciləri, məlum XI xalkonunun göstəricilərindən aşağıdır. Bu avtoreferatın əvvəlki bölmələrində şərh edilən molekul daxili tsikilləşmə ilə izah oluna bilər.

Ümumiyyətlə xalkonlarla müqayisədə izoksazolların daha yaxşı korroziya inhibitoru xassəsi göstərməsinin səbəbini, izoksazol halqasında metalla asan koordinasiya olunma qabiliyyətinə malik azot atomunun olması ilə izah etmək mümkündür. Metal səthində adsorbsiyanın termodinamik parametrləri tapılmış və cədvəl 3-də verilmişdir.

Cəvəldən göründüyü kimi XXVI izoksazolu üçün yuxarı qatılıqlarda ΔG_{ads}^0 -nin qiyməti -40.54 və -40.45 kC/mol-dur. Bu həmin qatılıqlarda metal ilə maddə arasında kimyəvi adsorbsiyanın getməsinin göstəricisidir. Məhz bu səbəbdən XXVI izoksazolu daha yüksək korroziya inhibitoru xassəsinə malik olmuşdur.

XI, XII xalkonu və XXVIII izoksazolu üçün bu göstərici $-30.75 \div -36.39$ kC/mol intervalında dəyişir. Bu isə metal səthi ilə maddə arasında iki təbiətli, yəni həm fiziki, həm də kimyəvi adsorbsiyanın baş verməsinin göstəricisidir.

Cədvəl 3. XI, XII, XXVI, XXVIII maddələrinin duzlu su-kerosin məhlullarında, müxtəlif qatılıqlarda (380 ml-də 0.005, 0.01, 0.03 q), 5 saat müddətində, 25°C-də metal səthində adsorbsiyasının termodinamik parametrləri

C_{inh} , q (yaxud q/mol)	K_{ads} (l/mol)	ΔG_{ads}^0 kJ/mol	C_{inh} , q (yaxud q/mol)	K_{ads} (l/mol)	ΔG_{ads}^0 kJ/mol
0.005 ($1.89 \cdot 10^{-5}$)	$4.45 \cdot 10^3$	-30.75	0.005 ($1.46 \cdot 10^{-5}$)	$7.6 \cdot 10^3$	-32.07
XI 0.01 ($3.79 \cdot 10^{-5}$)	$35.1 \cdot 10^3$	-35.87	XXVI 0.01 ($2.92 \cdot 10^{-5}$)	$232.26 \cdot 10^3$	-40.54
0.03 ($1.14 \cdot 10^{-4}$)	$13.9 \cdot 10^3$	-33.57	0.03 ($8.75 \cdot 10^{-5}$)	$223.73 \cdot 10^3$	-40.45
0.005 ($1.34 \cdot 10^{-5}$)	$7.10 \cdot 10^3$	-31.91	0.005 ($1.11 \cdot 10^{-5}$)	$16.79 \cdot 10^3$	-34.04
XII 0.01 ($2.68 \cdot 10^{-5}$)	$14.3 \cdot 10^3$	-33.64	XXVIII 0.01 ($2.22 \cdot 10^{-5}$)	$20.47 \cdot 10^3$	-34.53
0.03 ($8.04 \cdot 10^{-5}$)	$11.1 \cdot 10^3$	-33.01	0.03 ($6.65 \cdot 10^{-5}$)	$43.5 \cdot 10^3$	-36.39

Eləcə də (2E)-3-[2-(alliloksi)-5-bromfenil]-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-2-propen-1-on (XII) ilə malein anhidridinin katalizator kimi KOH iştirakında ion sooliqomerləşməsindən alınan sooliqomerin də göstərilən şəraitdə korroziyaya qarşı effektivliyi öyrənilmişdir (cədvəl 4).

Cədvəl 4. XII maddəsinin malein anhidridi ilə sooliqomerinin duzlu su-kerosin məhlullarında, müxtəlif qatılıqlarda, 5 saat müddətində, 25°C-də korroziya sürəti* (KS, mq/sm².saat) və inhibitor effekti (% IE)

C_{inh} , q			C_{inh} , q		
	KS	IE		KS	IE
0.005	$5.05 \cdot 10^{-5}$	6.65	0.05	$2.09 \cdot 10^{-5}$	61.36
0.01	$4.79 \cdot 10^{-5}$	11.4	0.1	$2.32 \cdot 10^{-6}$	95.71
0.03	$3.55 \cdot 10^{-5}$	34.38			

test nümunənin duzlu su-kerosin məhlullarında, 5 saat müddətində, 25°C-də korroziya sürəti (KS, mq/sm².saat) $5.41 \cdot 10^{-5}$ olmuşdur.

N Ə T İ C Ə L Ə R

1. Ədəbiyyatda göstərilənlərdən fərqli olaraq (E)-2-hidroksi-5-metilasetofenon tiosemi-karbazon məhlullarında C-Ar, C-N rabitəsi ətrafında tormozlanmış fırlanma hesabına dörd, eləcə də 3-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-fenil-4.5-dihidro-1H-pirazol-1-karbotioamid, (4E)-[(4-aminokarbonotioil)hidrazono]-3.4-dihidro-6-metil-2-fenil-2H-1-benzopiran üçün iki konformerin olması müəyyən edilmiş və onların bir-birinə çevrilməsinin aktivləşmə enerjiləri hesablanmışdır.
2. (E)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-fenil-2-propen-1-on, (E)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-p-nitrofenil-2-propen-1-on, (2E)-3-[2-(alliloksi)-5-bromfenil]-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-2-propen-1-on xalkonlarının stabil olmaması, onların fenolun turş xassəyə malik hidroksil qrupunun təsirlə molekul daxili tsikilləşməyə məruz qalaraq uyğun flavanonlara keçməsi, əmələ gələn nitroflavanonun sulu məhlullarında isə aromatik halqada olan akseptor nitroqrup hesabına piranon halqasının yenidən açılması aşkar edilmişdir.
3. (Z)-3-hidroksi-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-(4-nitrofenil)propan-1-on oksim məhlullarında konformer keçidlərin olmaması, (E)-3-hidroksi-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-(4-nitrofenil)propan-1-on oksim məhlullarında isə üç tip konformerin, eləcə də 7-

metil-2-fenil-3.4-dihidro-1.4-benzoksazepin-5(2H)-on üçün məhlulda deformasiya olunmuş qayıq konformasiyanın əmələ gəlməsi aşkar edilmişdir.

4. (E)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)etanon oksimin nitrozolaşma prosesi zamanı nitrozolaşma əvəzinə aromatik nüvədə nitrolaşma reaksiyasının getməsi, eləcə də oksim yenidənqruplaşması nəticəsində yeni (Z)-1-(2-hidroksi-5-metil-3-nitrofenil)etanon oksimin əmələ gəlməsi müəyyən olunmuşdur.
5. (E)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-fenil)-2-propen-1-on, (2E, 4E)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-fenil-2.4-pentadien-1-on, (2E)-3-[2-(alliloksi)-5-bromfenil]-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-2-propen-1-onun asetilaseton ilə qarşılıqlı təsirindən tsikloheksenon törəmələri sintez edilərək məhlulda, eləcə də kristalda baş verə biləcək tautomerlik NMR və RQA metodları ilə öyrənilmiş, məhlulda iki, kristallik halda isə bir tautomerin mövcud olması aşkar olunmuşdur.
6. İlk dəfə tədqiq edilən sistemlərdə bifurkasion və qeyri-klassik tip hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi müəyyən edilmiş və molekul daxili hidrogen rabitələrinin enerjiləri hesablanaraq 5.41-9.0 kkal/mol intervalda dəyişməsi aşkar olunmuşdur.
7. Sintez olunan, tərkibində fenol hidroksil qrupu, ikiqat rabitə, azot, oksigen olan bəzi birləşmələrin sınağı aparılmış, onların antibakterial, antigöbələk, antikorroziya kimi xassələrə malik olması müəyyən olunmuşdur. Ən yüksək nəticəni XXVI maddəsi 78.95 mq/l qatılıqda, dəniz suyunda St. 3" markalı polad nümunələrinin korroziyasının qarşısını 95.14% almaqla, XXIX maddəsi isə 30 mq/ml qatılıqda *S. aureus*-a qarşı 100% öldürücü təsirə malik olması ilə göstərmişdir.

Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir.

1. M.Məhərrəmov, M.R.Bayramov, İ.Q.Məmmədov, R.Ə.Hüseynova, Ş.Z.Qasımova, Y.V.Məmmədova, 2-Hidroksi-5-metilasetofenon əsasında alınmış bəzi birləşmələrin məhlul sistemlərinin NMR metodu ilə tədqiqi/ Dahi Azərbaycan şairi N.Gəncəvinin 870 illik yubileyinə həsr edilmiş beynəlxalq konfrans, 2011, s. 15-17
2. İ.Q.Məmmədov, S.S.Tağıyeva, R.Ə.Hüseynova, A.M.Məhərrəmov, Y.V.Məmmədova, (E)-1-(2-Hidroksi-5-metilfenil)etanon fenilhidrazon və (E)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)etanon 2,4-dinitrofenilhidrazonun NMR metodu ilə tədqiqi/ Ümummilli Lider H.Əliyevin 88 illik yubileyinə həsr olunmuş V Respublika elmi konfransı, Bakı, 2011, s. 3
3. M.R.Bayramov, İ.Q.Məmmədov, S.S.Tağıyeva, Ş.Z.Qasımova, Y.V.Məmmədova, (Z)-1-(2-Hidroksi-5-metil-3-nitrofenil)etanon oksimin NMR metodu ilə tədqiqi/ Ümummilli Lider H.Əliyevin 88 illik yubileyinə həsr olunmuş V Respublika elmi konfransı, Bakı, 2011, s. 27
4. Y.V.Məmmədova, İ.Q.Məmmədov, M.R.Bayramov, 5-Metil-2-hidroksiasetofenon törəmələrinin NMR metodu ilə tədqiqi/ Azərbaycan Texniki Universiteti, Elmi əsərlər-fundamental elmlər, 2011, VII (26), №3, c. 117-121
5. A.M.Məhərrəmov, M.R.Bayramov, İ.Q.Məmmədov, Y.V.Məmmədova, 3-Hidroksi-6-metil-2-fenil-4H-, 6-metil-2-fenil-2,3-dihidro-4H-xromen-4-on molekullarının NMR metodu ilə tədqiqatı/ Ümummilli Lider H.Əliyevin 89 illik yubileyinə həsr olunmuş VI Respublika elmi konfransı, Bakı, 2012, s. 4-5
6. Y.V.Məmmədova, G.V.Hacıyeva, G.M.Bayramova, R.Ə.Hüseynova, Ş.Z.Qasımova, S.Q.Əliyeva, 2-Hidroksi-5-metilasetofenon əsasında alınmış xalkon molekullarında hidrogen rabitəsinin NMR metodu ilə tədqiqi/ Ümummilli Lider H.Əliyevin 89 illik yubileyinə həsr olunmuş VI Respublika elmi konfransı, Bakı, 2012, c. 76-77

7. A.M.Məhərrəmov, M.R.Bayramov, İ.Q.Məmmədov, Y.V.Məmmədova, 6-Metil-2-fenil-2,3-dihidro-4H-xromen-4-onun oksim və tiosemikarbazon törəmələrinin məhlul sistemlərinin NMR metodu ilə tədqiqi/ VIII Бакинский Международной конференции по нефтехимии, 2012, с. 436
8. И.Г. Мамедов, Е.В.Мамедова, М.Р. Байрамов, А.Э. Гусейнзаде, А.М. Магerramov, Изучение молекулы (E)-6-ацетил-3-(2-гидрокси-5-метилфенил)-5-стирил циклогексен-1-она методом ЯМР/ Инновационные технологии в области химии и биотехнологии, Всероссийская конференция, Уфа, 2012, с. 159
9. A.M.Məhərrəmov, İ.Q.Məmmədov, M.R.Bayramov, Y.V.Məmmədova, 2-Hidroksi-5-metilxalkon törəmələrinin sintezi və onların məhlul sistemlərinin nmr metodu ilə tədqiqi/ Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2012, № 4, s. 13-17
10. I.G.Mamedov, U. Eichhoff, A.M.Magerramov, M.R.Bayramov, Y.V.Mamedova, Molecular dynamics of (Z)-1-(2-hydroxy-5-methyl-3-nitrophenyl)ethanone oxime and (E)-2-hydroxy-5-methylacetophenone thiosemicarbazone in solution studied by NMR Spectroscopy// Central European Journal of Chemistry, 10 (1), 2012, p. 241-247
11. И.Г. Мамедов, Е.В.Мамедова, М.Р. Байрамов, Р.А. Гусейнова, Ш.З.Касимова, Изучение молекул 6-фенил-2-(4-нитрофенил)-2,3-дигидро-4H-хромн-4-она (флаваноны) методом ЯМР/ Инновационные технологии в области химии и биотехнологии, Всероссийская конференция, Уфа, 2012, с. 160
12. Y.V.Məmmədova, Fenol xalkonu, asetosirkə efiri və asetilaseton əsasında sintez olunmuş molekulların tədqiqi/ Azərbaycan Texniki Universiteti, Elmi əsərlər, №2, Bakı 2013, s. 287-289
13. A. M.Məhərrəmov, M.R.Bayramov, Y.V.Məmmədova, İ.Q.Məmmədov, Ş.Z.Qasımova, R.Ə.Hüseynova, Bəzi fenol xalkonları və asetilaseton əsasında sintez olunmuş molekulların məhlul sistemlərinin nmr metodu ilə tədqiqi/ 1st international chemistry and chemical engineering conference, 2013, Baku, Azerbaijan, p. 30
14. İ.G.Mamedov, A. M.Maharramov, M.R.Bayramov, Y.V.Mamedova, Molecular dynamics of 6-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-, 6-methyl-2-(4-nitrophenyl)-2,3-dihydro-4H-chromen-4-one (flavanone) derivatives in solution studied by NMR spectroscopy// Magnet. Reson. In Chem., 2013, №51, p. 234-239
15. İ.G.Mamedov, M.R. Bayramov, A. M. Maharramov, Y.V.Mamedova, Molecular dynamics of (E)-6-acetyl-3-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-5-styryl cyclohex-2-en-1-one and (E)-6-ethylcarboxylate-3-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-5-styryl cyclohex-2-en-1-one in a solution studied by NMR spectroscopy// Magnet. Reson. In Chem., 2013, №51, p. 600-604
16. A.M.Məhərrəmov, M.R.Bayramov, Y.V.Məmmədova, G.V.Hacıyeva, S.Q.Əliyeva, 6-Metil-2-fenil-2,3-dihidro-4H- və 6-metil-2-(4-nitrofenil)-2,3-dihidro-4H-xromen-4-on molekullarının NMR ilə tədqiqi/ Ümummilli Lider H.Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş VII Respublika Elmi konfransın materialları, Bakı-2013, s. 10-11
17. Y.V.Məmmədova, A.İ.Mirzəyeva, G.M.Bayramova, R.Ə.Hüseynova, Ş.Z.Qasımova, (2E, 4E)-1-(2-hidroksimetilfenil)- və (2E, 4E)-1-(2,5-dihidroksifenil)-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on molekullarının NMR metodu ilə tədqiqi/ Ümummilli Lider H.Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş VII Respublika Elmi konfransın materialları, Bakı-2013, s. 58-59
18. A.M.Məhərrəmov, İ.Q.Məmmədov, M.R.Bayramov, Y.V.Məmmədova, (2E, 4E)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-fenil-2,4-pentadien-1-on əsasında sintez olunmuş molekulların tədqiqi/ Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2014, №2, s. 16-20

19. A.M.Məhərrəmov, İ.Q.Məmmədov, M.R.Bayramov, Y.V.Məmmədova, Bəzi funksionaləvəzli fenol sıra birləşmələrin sintezi və tədqiqi// Bakı Universiteti Xəbərləri, 2014, №2, s. 16-20
20. A.M.Maharramov, M.R.Bayramov, İ.G.Mamedov, Y.V.Mamedova, Synthesis of chalcone derivatives and investigation their molecular dynamics in a solutions using nmr/ Всероссийская конференция с международным участием, Санкт-Петербург, 2014, с. 210
21. A.M.Maharramov, M.R.Bayramov, Y.V.Mamedova, A.E.Huseynzada, İ.G.Mamedov, Investigation of some acetophenone derivatives in solution by nmr/ Magnetic resonance and magnetic phenomena in chemical and biological physics, Novosibirsk, 2014, p. 36
22. Y.V.Məmmədova, A.İ.Mirzəyeva, G.M.Bayramova, R.Ə.Hüseynova, Ş.Q.Qasımova, M.R.Bayramov, (2E)-3-[2-(alliloksi)-5-bromfenil]-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-2-propen-1-on xalkonunun sintezi və nmr metodu ilə tədqiqi/ Ist international scientific conference of young researchers, Baku, Caucasus University, 2014, p. 121-122
23. A.İ.Mirzəyeva, Y.V.Məmmədova, M.R.Bayramov, S.Q.Əliyeva, Ş.Q.Qasımova, İ.Q.Məmmədov, Hidroksiasetofenon xalkonlarının bəzi çevrilmələri/ Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş konfrans, Bakı, BDU, 2014, s. 21
24. Y.V.Məmmədova, 2-Hidroksi-5-metilasetofenon xalkon əsasında heterotsiklik birləşmələrin sintezi/ Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş konfrans, Bakı, BDU, 2014, s. 22
25. İ.G.Mamedov, M.R.Bayramov, A.M.Maharramov, Y.V.Mamedova, New synthesis on the basis 2-allyloxy chalcone and NMR studies its some derivatives// Magnetic Resonance in Chemistry, 2015, 53, p. 147-153
26. M.Məhərrəmov, Y.V.Məmmədova, M.R.Bayramov, Ş.Z.Qasımova, G.M.Həsənova, V.N.Xrustalev, İ.G.Məmmədov, 6-Asetil-5-[2-(alliloksi)-5-bromfenil]-3-(2-hidroksi-5-metilfenil)-2-tsikloheksen-1-on maddəsinin tədqiqi/ Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş konfrans, Bakı, BDU, 2015, s. 7-8
27. Y.V.Məmmədova, Ə.E.Hüseynzadə, M.R.Bayramov, Ş.Z.Qasımova, R.Ə.Hüseynova, İ.Q.Məmmədov, A.M.Məhərrəmov, Bəzi 2-hidroksi-5-metilasetofenon xalkon törəmələrinin bioloji aktivliyinin tədqiqi/ Gənc tədqiqatçıların IV beynəlxalq konfransı, Qafqaz Universiteti, Bakı, 2016, s. 231
28. Y.V.Məmmədova, Ş.Z.Qasımova, R.Ə.Hüseynova, İ.Q.Məmmədov, Yeni izoksazol törəməsinin inhibitor kimi tədqiqi/ Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş konfrans, Bakı, BDU, 2016, s. 84
29. E.B.Мамедова, М.Р.Байрамов, И.Г.Мамедов, А.М.Маггеррамов, Некоторые производные халконов как коррозионные ингибиторы/ Интеграции науки и образования в вузах нефтегазового профиля, Уфа, 2016, с. 139
30. I.G.Mamedov, Y.V.Mamedova, V.N.Khrustalev, M.R.Bayramov, A.M.Maharramov, Dependence of biological activities of some chalcone derivatives from the molecular structure// Indian Journal of Chemistry, 2017, 56B, p. 192-196

ЕГ АНА ВАГИФ КЫЗЫ МАМЕДОВА

Синтез и исследование функциональнoзамещенных соединений на основе 2-гидроксн-5-метилацетофенона

РЕЗЮМЕ

Химия ацетофенонов одна из интенсивно развивающихся областей современного органического синтеза. В последние годы на основе ацетофенонов очень часто встречаются работы, относящиеся к химии халконов и флавонов. Реагенты, получаемые на основе этих синтезов, обладают фармацевтическими, медицинскими, нефтехимическими, аналитическими и другими свойствами. Так, их широко применяют для получения лекарств против рака, сердечных заболеваний, язвы желудка, спазмы, диабета, свертываемости крови, проблем нервно-сосудистого типа и других заболеваний. Также соединения такого типа могут находить применение в качестве присадок к маслам и топливам, антиоксидантов, коррозионных ингибиторов, мономеров и других.

Основная цель данной работы является синтез, изучение механизма реакций на основе 2-гидроксн-5-метилацетофенона, так же структуры полученных продуктов (являющиеся производными циклогексенона, оксима, изоксазола, пиразола, индазола, бензооксазепина) и поиск областей применения.

Как известно из литературных данных, халконы и их производные, обладая биологической активностью, характеризуются широким спектром областей применения. Были проведены исследования синтезированных соединений и выявлено, что они обладают бактерицидными, антимикробными, антикоррозионными и другими свойствами.

Учитывая выше перечисленное, можно сказать, что синтезы на основе 2-гидроксн-5-метилацетофенона, применение синтезированных продуктов, изучение пространственных структур, исследование их растворов являются актуальными и имеют важное значение в химии, биохимии, биофизике, нефтехимии и в других областях науки.

YEGANA V. MAMEDOVA

Synthesis and investigation of functionally substituted compounds on the
based 2-hydroxy-5-methylacetophenone

SUMMARY

The chemistry of acetophenones is one of the rapidly developing area of modern organic synthesis. In the last years, interesting works are devoted to chemistry of chalcones and flavones obtained on the basis of acetophenones. Reagents obtained from these syntheses have pharmaceutical, medicinal, petro-chemical, analytical and another significances. Indicated compounds widely used as drugs against cancer, heart diseases, gastric ulcers, cramps, diabetes, blood coagulation problems, neurovascular and other types of diseases. Also the compounds of this type may find use as additives for fuels and lubricants, antioxidants, corrosion inhibitors, polymer monomers etc.

The main aims of this study are synthesis, investigation mechanism of reaction based on 2-hydroxy-5-methylacetophenone, structure identification of the obtained products (cyclohexenone, oxime, isoxazole, pyrazole, indazole, benzooksazepina derivatives) and searching of application areas.

As is known from the literature, chalcones and their derivatives have biological activity and have a wide range of application areas. Our studies have been revealed that, the synthesized compounds have good antibacterial, antimicrobial, anti-corrosion and other properties.

Obtained results showed that, the syntheses on based 2-hydroxy-5-methylacetophenone, application of synthesized products, study of the conformational structure, study of their solutions is relevant and are important in chemistry, biochemistry, biophysics, petrol chemistry and in other fields of science.