

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

КАМАЛЯ ОСМАН КЫЗЫ ИСКЕНДЕРОВА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРИЛУРЕТАН- И
ТИОУРЕТАНПРОИЗВОДНЫХ СЕРО- И
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АЛКАНОЛОВ**

2306.01 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

Баки – 2016

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI
TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

Əlyazması hüququnda

KƏMALƏ OSMAN QIZI İSGƏNDƏROVA

**KÜKÜRD VƏ AZOT TƏRKİBLİ ALKANOLLARIN
ARİLURETAN VƏ TİOURETAN TÖRƏMƏLƏRİNİN
SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ**

2306.01 – Üzvi kimya

Kimya elmləri üzrə fəlsəfə doktoru
alimlik dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2016

Dissertasiya işi Sumqayıt Dövlət Universiteti və Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetində yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

Kimya üzrə elmlər doktoru, professor D.Ə.Aşurov

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent V.S.Həsənov

Rəsmi opponentlər: k.ü.e.d., professor A.M.Mustafayev

k.ü.f.d., dosent A.B.Əsgərov

**Aparıcı təşkilat: AMEA-nın Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar
Kimyası İnstitutunun "Aşqarların sintezinin
nəzəriəsasları və təsir mexanizmi" laboratoriyası**

Müdafiə « 05 » fevral 2016-cı il saat 13⁰⁰ da Bakı Dövlət

Universiteti nəzdində D 02.011 şifrli Dissertasiya Şurasının iclasında olacaqdır.

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat « 05 » yanvar 2016-cı ildə göndərilmişdir.

D 02.011 Dissertasiya

Şurasının Elmi katibi

k.ü.e.d., professor

M.Ə.Allahverdiyev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində tətbiq olunan kükürd və azottərkibli üzvi birləşmələrə olan tələbat son illərdə sintetik üzvi kimyanın yeni, çoxfunksiyalı kükürd və azottərkibli birləşmələrə aid istiqamətinin inkişafına təkan vermişdir. Yarımsintetik antibiotiklərin, antiseptik, antimikrob maddələrin tərkib hissəsi olan bu üzvi birləşmələrin yeni nümayəndələrinin alınmasına diqqət xüsusilə artmışdır. Həmçinin, müasir ximotologiya elminin ən mühüm məsələlərindən biri mühərrik yağlarını, yanacaqları və digər neft məhsullarını uzun müddət saxladıqda və ya istismar etdikdə onları oksidləşmə, mikrobioloji dağılma prosesindən qorumaqdan ibarətdir ki, bu funksiyanı kükürd və azottərkibli üzvi birləşmələr yüksək səviyyədə yerinə yetirir. Belə ki, bu birləşmələr yüksək absorbsiya aktivliyinə malik olub, metalla təmasda ona passivləşdirici xüsusiyyət verir və sərt istismar şəraitində effektiv mühafizəedici xassə göstərilir.

Bu sahədə aparılan tədqiqat işlərinin tarixi uzaq illərə getsə də, hal-hazırda da elmi və praktiki cəhətdən öz aktuallığını qoruyub saxlayır və yeni kükürd və azottərkibli üzvi birləşmələrin sintezi və tətbiqinə dair tədqiqatlar intensiv şəkildə davam etdirilir.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alaraq, kükürd və azot-tərkibli aminalkanollardan ilkin maddə kimi istifadə etməklə, onların ariləvəzli izosianat və izotiosianatlarla qarşılıqlı reaksiyasından funksionaləvəzli ariluretanların (karbamatların) və tiouretanların (tiokarbamatların) yeni nümayəndələrinin alınması, kimyəvi quruluşla funksional xassələri arasında asılılığın öyrənilməsi, həm nəzəri, həm də praktiki cəhətdən mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Dissertasiya işi SDU-nun "Neft kimyası və kimya texnologiyası" və ADPU-nun "Üzvi kimya və kimya texnologiyası" kafedrasında və bu kafedranın nəzdində olan "Yeni bioloji aktiv birləşmələr" Elmi-tədqiqat laboratoriyasında aparılan elmi tədqiqat işlərinin (Dövlət Qeydiyyatı № 01.10.017239) planına müvafiq yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi. Kükürd və azottərkibli aminalkanolların sintezi və onların əsasında funksionaləvəzli ariluretanların və tiouretanların törəmələrinin yeni nümayəndələrinin sintezi, onların quruluşlarının təsdiqi və faydalı xassələrinin öyrənilməsidir.

Elmi yeniliyi.

- Aparılan sistemli tədqiqatlar nəticəsində ilk dəfə olaraq morfolin və piperidin tərkibli alkiltiopropənollarla, eləcə də ariloksivəzli pentiltiopropənollarla funksionaləvəzli arilizosianatların və arilizotiosianatların qarşılıqlı reaksiyasından ariluretanların və ariltiouretanların funksionaləvəzli törəmələrinin yeni nümayəndələri işlənib hazırlanmışdır.
- Bu tədqiqatların tərkib hissəsi olaraq, kükürd və azot tərkibli aminalkanolların alınması üçün sinton kimi istifadə olunan bəzi alkiltioəvəzli xlorhidrinlərin sintez üsulları təkmilləşdirilmiş və onların çıxımı artırılmışdır.
- Sintez edilmiş birləşmələrin müxtəlif təyinatlı birləşmələr kimi tədqiqi aparılmışdır. Məlum olmuşdur ki, onların molekullarında morfolin və piperidin fragmentlərinin, eləcə də uretan və tiouretan qruplarının olması bu birləşmələrin aktivliyini artırır və kompleks əhəmiyyətə malikdirlər.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Kükürd və azottərkibli aminalkanolların, ariloksipentiltiopropənolların və onların əsasında yeni ariluretanların və ariltiouretanların törəmələrinin preparativ alınma üsulları işlənib hazırlanmışdır. Onlardan səkkiz birləşmə nümunəsi (birləşmə 18,24,28,36,48,55,58,66) müxtəlif bakteriya və göbələklərə qarşı antimikrob maddə kimi sınaqdan keçirilmişdir. Bu maddələr tibbdə tətbiq olunan preparatlara nisbətən yüksək təsir effektivinə malikdir və onları xarici antiseptik maddə kimi tövsiyə etmək olar. Sintez olunmuş 1-Etiltio-3-(N-piperidino-2-feniltiouretanoiloksipropan (68) antimikrob aşqar kimi laboratoriya sınağından keçirilmiş və müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmə praktikada tətbiq olunan 8-oksixinolinə nisbətən daha effektiv təsirə malikdir. Sintez olunan birləşmə 1-n-pentiltio-

3-ariloksi-2-N-ariluretanoiloksi- və ariltiuretanoiloksipropenların korroziya əleyhinə xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, molekulunda ariltiuretan fragmenti olan birləşmələrin (100,101,104, 105) korroziya əleyhinə xassələri molekulda ariluretan fragmenti olan birləşmələrə (80,83,86,87) nisbətən daha yüksək üstünlüyə malikdir.

Dərc olunmuş əsərlər. Dissertasiya materiallarına dair 20 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 6 məruzələrin tezisi, 14–ü Azərbaycan Respublikası AAK-ın siyahısına daxil olan respublika və xarici jurnallarda nəşr edilmiş məqalələr və bir ədəd Azərbaycan patentinə verilmiş sifarişin müsbət rəyidir.

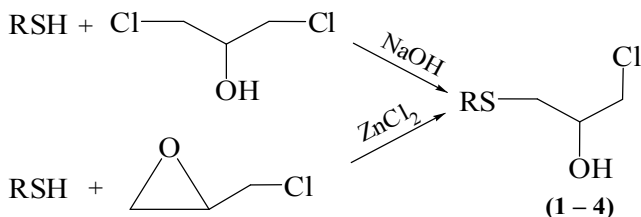
İşin aprobeasiyası. Təqdim edilən dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı Beynəlxalq və Respublika konfranslarında məruzə edilmişdir. "Aspirantların və gənc tədqiqatçıların elmi konfransı" BDU-80 (Bakı, 2000), ADPU-nun professor-müəllim heyətinin elmi konfransı (Bakı, 2003), akademik M.F.Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransı (Bakı, 2008), ADPU-nun professor-müəllim heyətinin X elmi konfransının materiallarına (Bakı, 2012), Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 89-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual Problemləri" VII Respublika elmi konfransı (Bakı, 2012), Azərbaycan xalqının ümumimilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş I Beynəlxalq Kimya və Kimya mühəndisliyi konfransı (Bakı, 2013), professor A.Ə. Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Üzvi reagentlər analitik kimyada" II Respublika konfransı (Bakı, 2014) akademik Ə.M. Quliyev adına Aşqarlar kimyası İnstitutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş "Sürtgü materialları, yanacaqlar xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər" mövzusunda Respublika elmi konfransı (2015)

İşin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi giriş, ədəbiyyat icmal (I fəsil), alınmış nəticələrin müzakirəsi (II fəsil), təcrübi hissə (III fəsil), ümumiləşdirilmiş nəticələr, 185 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiyanın həcmi 10 şəkil və 20 cədvəl daxil olmaqla kompüterdə yığılmış 152 səhifədən ibarətdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

I. İlkin məhsulların sintezi

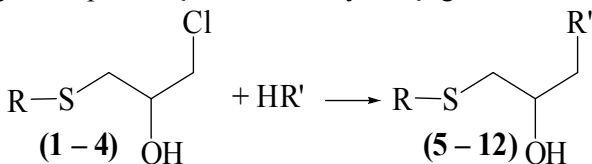
1-Xlor-3-alkiltio-2-propanolların sintezi. İlkin məhsul kimi istifadə olunan 1-xlor-3-alkiltio-2-propanollar aşağıdakı reaksiyalar əsasında sintez edilmişdir:



$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (1); $\text{n-C}_3\text{H}_7$ (2); $\text{n-C}_4\text{H}_9$ (3); $\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ (4)

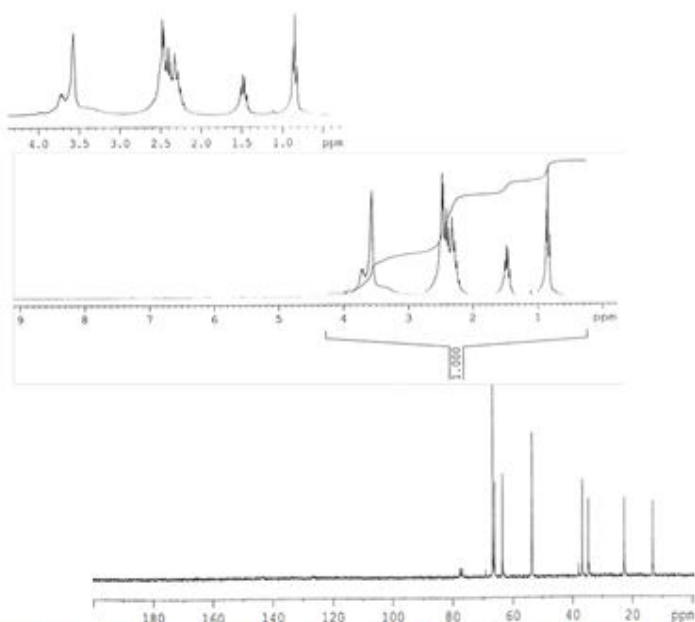
Müəyyən edilmişdir ki, hər iki üsulla sintez edilmiş 1-xlor-3-alkiltio-2-propanolların fiziki-kimyəvi sabitləri bir-birinin üzərinə düşür və ədəbiyyat məlumatlarına uyğun gəlir. Ədəbiyyatda məlum olan üsulla sintez olunmuş xlorhidrinlərin (1-4) fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və quruluşları element analizi, İQ-, ^1H NMR spektroskopiyaya üsulları ilə təsdiq edilmişdir.

1-(N-Amino)-3-alkiltiopropən-2-olların sintezi. İlkin maddə kimi həmçinin tərkibində eyni vaxtda kükürd və azot atomları olan alkanollar sintez edilmişdir. Bu məqsədlə 1-xlor-3-alkiltio-2-propanollarla (1-4) ikili heterotsiklik aminlər (morfolin və piperidin) arasında gedən qarşılıqlı təsir reaksiyası aparılmışdır. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə aparılır:



$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (1, 5, 9); C_3H_7 (2, 6, 10); C_4H_9 (3, 7, 11); C_5H_{11} (4, 8, 12)

$\text{R}' = -\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{O} \quad (5-8); -\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \quad (9-12)$

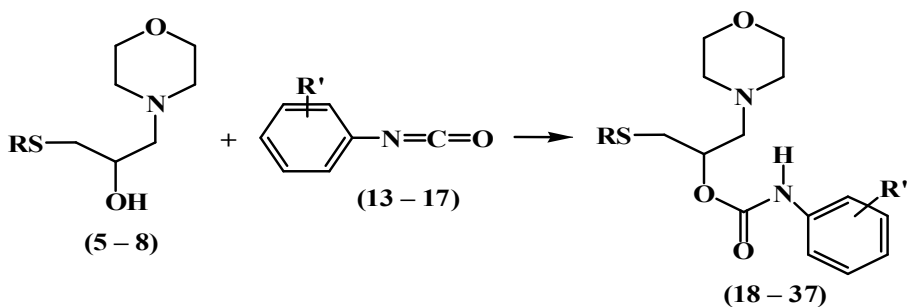


1-Etiltio-3-(N-morfolino)-2-propanolun ^1H və ^{13}C NMR spektri

1-Xlor-3-alkiltio-2-propanolların (1-4) ikili heterotsiklik aminə (müvafiq olaraq morfolinə və ya piperidinə) olan 1:2 molyar nisbətində, 115-120°C temperaturda 3-4 saat müddətində aparılmışdır. Alınmış maddələrin (5-12) çıxımı 65-75% təşkil edir, quruluşları İQ- və ^1H NMR və ^{13}C NMR spektroskopiya üsulları ilə, təmizliyi isə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

1-Alkiltio-3-(N-morfolin)-2-N-ariluretanoiloksipropanların bəzi törəmələrinin sintezi. Xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində tətbiq olunan üzvi maddələrin çox hissəsi tərkibində eyni zamanda kükürd və azot atomları saxlayan üzvi birləşmələrdir. Bu birləşmələrin bir çoxu dərman preparatları, antibiotiklər, pestisidlər, plastik materiallar, aşqarlar, korroziyaya qarşı tətbiq olunan inhibitorlar kimi istifadə olunan üzvi maddələrdir. Həyat davam etdikcə yeni-yeni daha faydalı xassələrə malik birləşmələrin sintezinə ehtiyac da artır, əvvəllər müvəffəqiyyətlə tətbiq olunan bir çox birləşmələr zərurət üzündən istehsalıdan çıxarılır, onları yeniləri əvəz edir.

Tərkibində azot və kükürd atomları saxlayan üzvi birləşmələrə uretanların və tiouretanların törəmələrini misal göstərmək olar. Bu sinif birləşmələrin yeni nümayəndələrini sintez etmək üçün 1-(N-morfolin)-3-alkiltio-2-propanolla müxtəlifəvəzli aromatik izosianatların (13-17) qarşılıqlı reaksiyası əsasında 1-alkiltio-3-(N-morfolin)-2-N-ariluretanoiloksipropənlər (18-37) sintez edilmişdir:

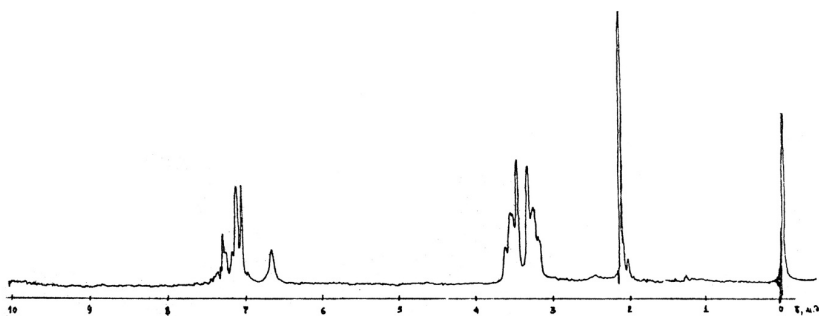


$R = C_2H_5$ (5, 18-22); $n-C_3H_7$ (6, 23-27); $n-C_4H_9$ (7, 28-32); $n-C_5H_{11}$ (8, 33-37)

$R' = H$ (13, 18, 23, 28, 33); *o*- CH_3 (14, 19, 24, 29, 34);

m- CH_3 (15, 20, 25, 30, 35); *p*- CH_3 (16, 21, 26, 31, 36);

p-Cl (17, 22, 27, 32, 37)



Şək. 3. 1-Propiltio-3-(N-morfolino)-N-2'-toliluretanoiloksipropən (24) ¹H NMR spektri

Sintez olunmuş birləşmə nümunələrinin (34-37) fiziki-kimyəvi sabitləri və İQ, ^1H NMR spektr göstəriciləri

Cədvəl 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
34	n-C ₄ H ₉	H	87-88	55.7	0.53	58.11	7.47	7.35	17.20	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ S ₂ O ₂	0.90 (CH ₃), 2.48-2.81 (CH ₂), 7.45-7.61 (arom.), 8.90 (NH)	3270-3300 (NH), 2950 (CH₃), 2870 (CH₂), 1200 (C – N), 1560 (CSNH), 730 (C = S)
35	n-C ₄ H ₉	o-CH ₃	91-92	52.4	0.56	59.48	7.63	7.16	16.58	C ₁₉ H ₃₀ N ₂ S ₂ O ₂	0.91 (CH ₃), 2.48 (CH ₂), 2.67 (N – CH ₂), 3.65 (CH ₂ – O), 3.55 (CH), 6.9-7.2 (5H, C ₆ H ₅), 8.92 (NH)	3240-3290 (NH), 1540-1560 (CSNH), 1210 (C – S)
36	n-C ₅ H ₁₁	H	85-86	57.7	0.51	57.09	7.31	6.84	15.78	C ₁₉ H ₃₀ N ₂ S ₂ O ₂	0.90 (CH ₃), 2.48-2.81 (CH ₂), 7.43-7.61 (arom.), 9.15 (NH)	3240-3290 (NH), 2910 (CH ₃), 2850 (CH ₂), 1540-1560 (CSNH), 1210 (C – S)
37	n-C ₅ H ₁₁	o-CH ₃	82-83	56.5	0.47	60.44	7.82	6.82	15.85	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ S ₂ O ₂	0.90 (CH ₃), 2.48-2.67 (CH ₂), 3.55 (CH), 6.90 və 7.2 (C ₆ H ₅), 8.92 (NH)	3275-3320 (NH), 2950 (CH ₃), 2870 (CH ₂), 1540-1560 (CSNH), 730 (C – S)
						60.61	8.07	7.07	16.16			

1-(N-morfolin)-3-alkiltio-2-propanolla (5-8) arilizosianatların (13-17) qarşılıqlı reaksiyası quru benzol mühitində, 75-80°C temperaturda, 8-10 saat müddətində, komponentlərin stexiometrik nisbətində aparılır.

İzosianatların spirtlərlə qarşılıqlı reaksiyası zamanı iki prosesin eyni vaxtda baş verdiyini ehtimal etmək olar. Beləki, əvvəlcə spirtdəki oksigenin sərbəst elektronları izosianatdakı karbona tərəf yönəlir və eyni vaxtda izosianat molekulundakı azot atomundakı elektronlar hidroksil qrupundakı hidrogen atomuna yönəlir. Ehtimal etmək olar ki, izosianatla spirtlərin qarşılıqlı reaksiyası əsasında uretanların

əmələ gəlmə mexanizminin əsasını karbon və azot atomları arasındakı ikiqat rabitənin qırılması və yeni N – H və C – O rabitələrinin -

Sintez edilmiş 1-alkiltio-3-(N-morfolin)-2-N-ariluretanoiloksipropanlar (18-37) ağ kristallik birləşmələr olub, xarakterik iyə malikdirlər, asetonda, xloroformda, benzolda yaxşı həll olur, suda isə həll olmurlar.

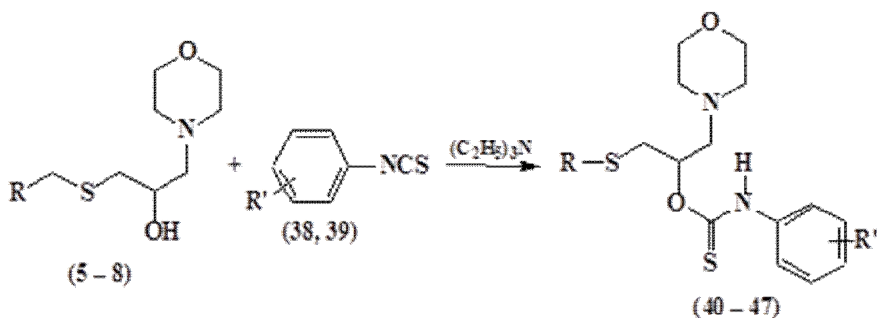
Sintez olunmuş maddələrin (18-37) quruluş və tərkibləri element analizi, İQ-, ^1H NMR və ^{13}C spektroskopiyası ilə təsdiq olunmuş, təmizliyinə isə nazik təbəqəli xromatoqrafiya (NTX) üsulla nəzarət edilmişdir. 1-alkiltio-3-(N-morfolin)-2-N-ariluretanoiloksipropanların (18-37) İQ spektrində hidroksil qrupuna (ν_{OH}) (ilkin birləşmələr 5-8) xarakterik olan $3430\text{--}3470\text{ sm}^{-1}$ udulma zolağı müşahidə olunmur. $1710\text{--}1730\text{ sm}^{-1}$ sahəsində karboniluretan qrupuna (ν_{CONH}) xarakterik olan intensiv zolaq və ν_{NH} qrupunun valent rəqslərinə uyğun gələn $3270\text{--}3310\text{ sm}^{-1}$ zolaq özünü biruzə verir.

Maddələrin (18-37) ^1H NMR spektrləri onlar üçün xarakterikdir və quruluşlarını təsdiq edir. Alkiltio (R – S –) fraqmentinin CH_3 qrupunun protonları 0.9 m .h. sahəsində triplet şəkilində siqnallar verir. SCH_2 , OCH_2 , NCH_2 qrupların protonlarının siqnalları 2.6-2.8 m.h. sahəsində multiplət şəkilində meydana çıxır. – OCH – qrupunda yerləşən proton 3.7 m.h. sahəsində pentet şəkilində siqnal verir. Aromatik nüvədə olan qeyri-ekvivalent protonlar 6.8-7.1 m.h. sahəsində iki sinqlet şəkilində siqnal verir. Aromatik nüvədə yerləşən o-, m- və p- CH_3 qrupları (18-37) sinqlet şəkilində 2.2-2.4 m.h. sahəsində siqnallar verir. Sintez edilmiş 1-alkiltio-3-(N-morfolin)-2-N-ariluretanoiloksipropanların (18-37) quruluşu həmçinin ^{13}C NMR ilə də təsdiq edilmişdir. Ön zəif sahədə metil, metilen və metin qruplarının karbonları öz elektron sıxlıqlarına görə 14.7, 25.8, 39.1, 74.7 m.h. sahəsində müşahidə olunur. Aromatik halqada olan karbonların sıxlığı isə 114.6 və 130.7 m.h. uyğun gəlir.

1-Alkiltio-3-(N-morfolin)-2-N-ariltiuretanoiloksipropanların bəzi törəmələrinin sintezi. Tiuretanların törəmələri arasında insektisid, fungisid, herbisid xassəsi göstərən çoxlu sayda birləşmələr mövcuddur. Bəzi sinif birləşmələrin içərisində antimikrob və antiseptik xassəli maddələrə, korroziya əleyhinə inhibitorlara rast gəlinir.

Göstərilənləri nəzərə alaraq, 1-(N-morfolin)-3-alkiltiopropən-2-ol-larla (5-8) arilizotiosianatların (38, 39) qarşılıqlı reaksiyası əsasında 1-alkiltio-3-(N-morfolin)-2-N-ariltiuretanoiloksipropənlər (40-47) sintez edilib öyrənilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, arilizotiosianatlarla 1-(N-morfolin)-3-alkiltio-2-propanolların qarşılıqlı reaksiyası quru benzol mühitində təzə qovulmuş trietilamin iştirakında baş tutur:



R = C₂H₅ (5, 40, 41); n-C₃H₇ (6, 42, 43); n-C₄H₉ (7, 44, 45); n-C₅H₁₁ (8, 46, 47)
 R' = H (38, 40, 42, 44, 46); o-CH₃ (39, 41, 43, 45, 47)

1-Alkiltio-3-(N-morfolin)-2-N-ariltiuretanoiloksipropənlərin

(40-47) sintezi 80-85°C-də 8-10 saat müddətində ilkin komponentlərin bərabər molyar nisbətində aparılır. Sintez olunan birləşmələr sarımtıl rəngli kristallardır, spesifik iyə malikdirlər, üzvi həlledicilərdə (aseton, xloroform, benzol və s.) yaxşı həll olurlar.

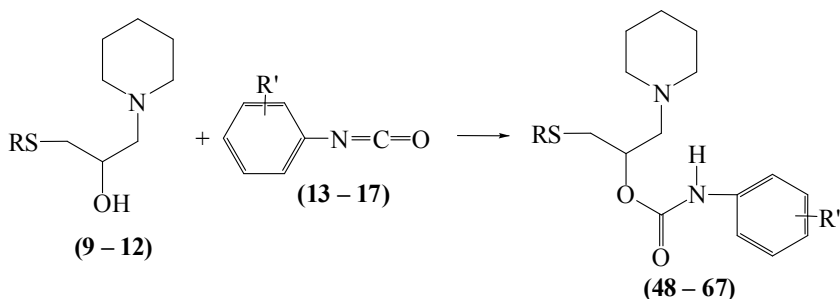
Sintez olunmuş maddələrin quruluşu İQ-, ¹H NMR spektroskopiya üsulları ilə təsdiq edilmişdir. İQ spektrdə hidrosil və izosianat qrupları üçün xarakterik olan 3500-3900 və 1990-2140 sm⁻¹ zolaqları müşahidə olunmur. Lakin sintez edilmiş feniləvəzli tiouretanların İQ spektrində NH rabitəsinin valent rəqsləri 3240-3290 sm⁻¹ sahəsində müşahidə edilir. Həcmnin – NHCS fraqmentinin valent rəqsləri 1540-1560 sm⁻¹ sahəsində, C = S rabitəsinin valent rəqsləri 730-735 və 1220-1240 sm⁻¹ sahəsində aşkar olunur.

Alınmış maddələrin (40-47) ¹H NMR spektrləri onlar üçün xarakterik olmaqla quruluşlarını təsdiq edir. Tərkibində olan metil qruplarının protonları 0.9-1.25 m.h. sahəsində triplet şəkilində siqnallar verir. Metilen qruplarında olan protonların siqnalları 2.56-2.81 m.h. sahəsində multiplet

şəkilində müşahidə edilir. Aromatik nüvədə meta- və para-vəziyyətdə olan protonlar 7.0 m.h. sahəsində, orto-vəziyyətdə olan protonları isə $\delta = 7.34$ m.h. sahəsində multiplet şəkilində siqnal verir.

Benzol halqasının orto-, meta- və para- vəziyyətində yerləşən metil qrupunun protonları 2.12-2.4 m.h. sahəsində sinqlet şəkilində müşahidə edilir.

1-Alkiltio-3-(N-piperidin)-2-N-ariluretaniloksipropanların bəzi törəmələrinin sintezi. Bu bölmədə 1-alkiltio-3-(N-piperidin)-2-N-ariluretaniloksipropanların bəzi törəmələrinin sintezi şərh olunur. Əvvəlki bölmədə göstərilən birləşmələrin alınmasında olduğu kimi, burada da yeni çeşidli alkiltioəvəzli ariluretanların törəmələrinin sintezi üçün arilizosianatlardan istifadə olunmuşdur. İlkin xammal kimi 1-(N-piperidin)-3-alkiltiopropən-2-ollardan (9-12) və arilizosianatlardan (38, 39) istifadə edilmişdir. Göstərilən komponentlər əsasında birləşmə reaksiyası aparılaraq məqsədli maddələr olan S- və N-tərkibli yeni üzvi birləşmələr (48-67) sintez edilmişdir. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır:



R = C₂H₅ (9, 48-52); C₃H₇ (10, 53-57); C₄H₉ (11, 58-62); C₅H₁₁ (12, 63-67)

R' = H (13, 48, 53, 58, 64); o-CH₃ (14, 49, 54, 59, 64);

m-CH₃ (15, 50, 55, 60, 65); p-CH₃ (16, 51, 56, 61, 66);

p-Cl (17, 52, 57, 62, 67)

1-Alkiltio-3-(N-piperidin)-2-N-ariluretaniloksipropanların törəmələri 80-85°C temperaturda, 8-10 saat müddətində, ilkin komponentlərin ekvimolyar qarışığında sintez edilmişdir. Alınmış maddələr (48-67) ağ, spesifik iyə malik kristallardır, suda həll olurlar, üzvi həlledicilərdə (aseton, xloroform, benzol və b.) yaxşı həll olurlar. Sintez olunmuş birləşmələrin quruluşları İQ- və ¹H NMR spektroskopiyaya üsulları ilə, təmizliyi isə NTX üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

Birləşmələrin tərkibləri element analiz ilə, quruluşları isə – İQ- və ^1H NMR spektroskopiyaya ilə təsdiq edilmişdir. Maddələrin İQ spektrində, ilkin xammal kimi istifadə olunan 1-(N-piperidino)-3-alkiltiopropən-2-olların tərkibində olan OH qrupuna məxsus $3400\text{--}3450\text{ sm}^{-1}$ udulma zolaqları sintez olunan maddələrin tərkibində müşahidə olunmur. Karbon-kükürd rabitəsinə ($\nu_{\text{C-S}}$) məxsus valent rəqsi $730\text{--}735\text{ sm}^{-1}$ sahəsində, karbon-azot rabitəsinə ($\nu_{\text{C-N}}$) məxsus udulma zolağı isə $1220\text{--}1200\text{ sm}^{-1}$ sahəsində müşahidə olunur. Uretan qrupuna ($-\text{OCONH}-$) uyğun gələn udulma zolağı $1710\text{--}1730\text{ sm}^{-1}$ sahəsində müşahidə olunur. Metil (CH_3) və metilen (CH_2) qruplarının C – H rabitəsinə məxsus udulma zolaqları müvafiq olaraq $2920\text{--}2890$ və $2880\text{--}2840\text{ sm}^{-1}$ sahəsində meydana çıxır. ^1H NMR spektrlər sintez olunan maddələr (48-67) üçün xarakterik olub onların quruluş və tərkiblərini təsdiq edir. Metil qrupunun protonları 0.9-0.95 m.h. sahəsində triplet şəkilində siqnallar verir. SCH_2 , NCH_2 fraqmentlərinin metilen qrupunun protonları isə 2.65-2.85 m.h. sahəsində multiplət şəkilində siqnallar verir. OCH qrupunun protonu 3.45 m.h. sahəsində multiplət şəkilində siqnallar verir. Aromatik nüvədə olan protonlar 6.8-7.1 m.h. sahəsində iki sinqlet şəkilində 2.2-2.4 m.h. sahəsində siqnallar verir. Ariluretan fraqmentində olan NH qrupu 9.15 m.h. sahəsində sinqlet şəkilində müşahidə olunur.

Məqsədli maddələrin (48-67) quruluşu həm də ^{13}C NMR-lə də təsdiq edilmişdir. CH_3 , CH_2 , CH qruplarının karbonları öz elektron sıxlıqlarına görə 13.4, 21.6, 31.2, 32.9, 39.4, 74.7 m.h. sahəsində müşahidə olunur. Aromatik halqada olan karbonların sıxlığı isə 121.6-128.9 m.h. sahəsində müşahidə olunur.

1-(Etilitio)-3-(N-piperidin)-2-N-(tolil)uretanoiloksipropanların (41-45)

fiziki-kimyəvi sabitləri

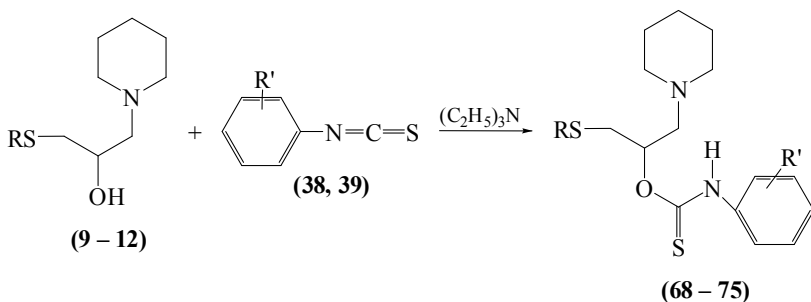
Cədvəl 2

№	R	T _{er.} , °C	Çıxım, %	Rf	Tapılmışdır, %				Formul	¹ H NMR spektrlər, δ, m.h.	İQ spektrlər, v, sm ⁻¹
					Hesablanmışdır, %						
					C	H	N	S			
41	H	54-55	73	0.60	63.20	7.83	8.54	9.81	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ S O ₂	1.25 (3H, CH ₃), 2.48-2.81 (16H, CH ₂), 4.47 (CH), 7.19-7.61 (5H, C ₆ H ₅), 9.15 (N – H)	2950 (CH₃), 2855 (CH₂), 3240-3290 (N H), 730 (C – S)
					63.35	8.07	8.69	9.73			
42	o-CH ₃	57-58	81.08	0.63	64.08	8.25	7.95	8.90	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ S O ₂	1.25 (3H, CH ₃), 2.48-2.81 (16H, CH ₂), 4.47 (CH), 7.07-7.38 (5H, C ₆ H ₄), 2.12 (o-CH ₃), 9.15 (N – H)	3275-3110 (N – H), 2920 (CH ₃), 2850 (CH ₂), 1200 (C – H), 730 (C – S), 1710-1730 (CONH)
					64.28	8.33	8.33	9.15			
43	m-CH ₃	59-60	74.4	0.58	64.11	8.20	8.10	8.95	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ S O ₂	1.25 (CH ₃), 2.48- 2.81 (16H, CH ₂), 4.47 (CH), 7.07-7.38 (C ₆ H ₄), 2.12 (CH ₃), 9.15 (N – H)	2920 (CH ₃), 2850 (CH ₂), 3270-3120 (N – H), 1200 (C – N), 730 (C – S)
					64.28	8.33	8.33	9.15			
44	p-CH ₃	61-62	89.3	0.56	64.17	8.18	8.14	8.94	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ S O ₂	1.25 (3H, CH ₃), 2.48-2.81 (16H, 8CH ₂), 4.47 (CH), 7.07-7.38 (4H, C ₆ H ₄), 2.12 (CH ₃), 9.15 (N – H)	2950 (CH₃), 2850 (CH₂), 1200 (C – N), 730 (C – S), 1710-1730 (CONH)
					64.28	8.33	8.33	9.15			
45	p-Cl*	111- 112	70.0	0.58	57.09	6.68	7.66	8.72	C ₁₇ H ₂₅ N ₂ SCl O ₂	0.95 (CH ₃), 2.60- 2.80 (CH ₂), 4.47 (CH), 7.07-7.35 (4H, C ₆ H ₄), 2.10 (CH ₃)	2950 (CH₃), 2850 (CH₂), 1200 (C – N), 730 (C – S), 715 (C – Cl)
					57.22	7.01	7.85	8.97			

* Tapılmışdır, %: Cl – 9.78

Hesablanmışdır, %: Cl – 9.95

1-Alkiltio-3-(N-piperidin)-2-N-ariltioureanoiloksipropanların bəzi törəmələrinin sintezi. Bu maddələr 1-(N-piperidin)-3-alkiltio-2-propanolların (9-12) və arilizotiosianatların qarşılıqlı reaksiyası əsasında sintez edilmişdir:



R = C₂H₅ (9, 68, 69); C₃H₇ (10, 70, 71); C₄H₉ (11, 72, 73); C₅H₁₁ (12, 74, 75)

R' = H (38, 68, 70, 72, 74); o-CH₃ (39, 69, 71, 73, 75)

Məqsədli maddələri sintez etmək üçün qeyd olunan ilkin komponentlər ekvimolyar nisbətdə götürülür və reaksiyalar 85-90°C temperaturda 8-10 saat müddətində aparılır.

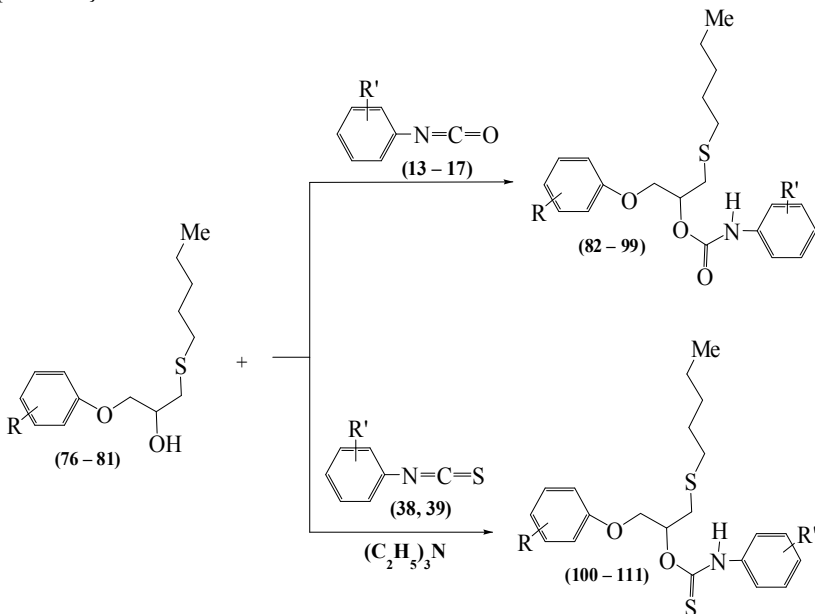
Sintez olunmuş maddələr sarımtıl rəngli, xarakterik iyə malik kristallardır. Sintez olunmuş digər N- və S-tərkibli maddələr kimi onlar da suda həll olmur, üzvi həlledicilərdə (aseton, xloroform, benzol və b.) yaxşı həll olur. Sintez olunan birləşmələrin (68-75) tərkib və quruluşları element analizi, İQ, ¹H NMR spektroskopiya üsulları ilə təsdiq edilmişdir.

Birləşmələrin İQ spektri onların quruluşunu təsdiq edir. Maddələrin CH₃ və CH₂ qrupları C – H rabitəsinin valentlik rəqslərinin (ν_{C-H}) udulma zolağı uyğun olaraq 2940-2920 və 2880-2840 sm⁻¹ sahəsində müşahidə olunur. C – N rabitəsinin valentlik rəqsinə uyğun gələn udulma zolağı (ν_{C-N}) 1230-1200 sm⁻¹ sahəsində müşahidə olunur. Karbon-kükürd rabitəsinin (ν_{C-S}) udulma zolağı isə 730-735 sm⁻¹ sahəsində meydana çıxır. Maddələrdə olan OCSNH fraqmenti 1540-1560 sm⁻¹ sahəsində özünü büürüzə verir.

Birləşmələrin (68-75) ¹H NMR spektrləri də onların quruluşlarını təsdiq edir. Bu maddələrin alkil zəncirinin əvvəlində yerləşən metil (CH₃) qrupunun protonları 0.9 m.h. sahəsində triplet şəkilində siqnallar verir. NCH₂ və SCH₂ fraqmentlərin metilen qrupunun protonları isə 2.55-2.65 m.h. sahəsində multiplət şəkilində, OCH₂N qrupunun protonları 4.25 m.h. sahəsində dublet-dublet şəkilində siqnallar verir. Aromatik halqanın orto-vəziyyətdə yerləşən metil qrupunun protonları 2.12 m.h. sahəsində sinqlət şəkilində meydana çıxır. Ariluretan fraqmentində olan N – H qrupu 9.15 m.h. sahəsində sinqlət şəkilində müşahidə olunur.

Ariloksiəvəzli uretanların və tiouretanların törəmələrinin sintezi

Ariloksiəvəzli uretanların və tiouretanların bəzi törəmələrini sintez etmək üçün ilkin xammal kimi 1-ariloksi-3-n-pentiltio-2-propanollardan (76-81) funksionaləvəzli arilizosinatlardan (13-17) və arilizotiosinatlardan (38, 39) istifadə edilmişdir. Məqsədli maddələri almaq üçün qeyd olunan ilkin komponentlər ekvimolyar nisbətdə götürülür və reaksiyalar 80-100°C temperaturda 8-10 saat müddətində aparılır. Reaksiyalar katalitik miqdarda təzə qovulmuş trietilaminin iştirakında aparılır. Reaksiyalar aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır:



R = H (76, 82, 88, 94, 100, 106); o-CH₃ (77, 83, 89, 95, 101, 107);
m-CH₃ (78, 84, 90, 96, 102, 108); p-CH₃ (79, 85, 91, 97, 103, 109);
o-Cl (80, 86, 92, 98, 104, 110); p-Br (81, 87, 93, 99, 105, 111);
R' = H (82-87; 100-105); o-CH₃ (88-93; 106-111); m-CH₃ (94-99)

Alınmış uretanlar (82-99) ağ rəngli, tiouretanlar (100-111) isə sarımtıl rəngli kristallik birləşmələrdir. Bunlar aseton, xloroform, benzol, suda həll olur, suda isə həll olmurlar. Birləşmələrin tərkib və quruluşları element analizi, İQ-, ¹H NMR spektroskopiyaya üsulları ilə təsdiq edilmişdir. Birləşmələrin İQ spektri onların quruluşunu təsdiq edir. Sintez olunan maddələrin (82-99) İQ spektrində izosianat, izotiosianat və

hidroksil qruplarına aid olan 2250-2390, 1990-2140 və 3400-3450 sm^{-1} sahəsində udulma zolaqlarının olmaması, əvəzində isə 1710-1720, 1480-1500 və 3280-3300 sm^{-1} sahədə müşahidə olunan udulma zolaqları uretan, tiouretan və N – H fraqmentlərinin olmasını təsdiq edir. C = S rabitəsinin valent rəqsləri isə 730-735 və 1220-1240 sm^{-1} sahəsində aşkar olunur.

1-Pentiltio-3-(ariloksi)-2-N-(tolil)uretanoiloksiopropanların(82-99) fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Cədvəl 3

№	R	R'	Çıxım %	Rf	T _{er.} °C	Tapılmışdır, %				Brutto formul	Hesablanmışdır, %			
						C	H	S	N		C	H	S	N
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
82	H	H	69	0.64	69-70	67.41	7.08	8.35	3.56	C ₂₁ H ₂₇ NO ₃ S	67.56	7.23	8.58	3.75
83	o-CH ₃	H	70	0.63	57-58	68.08	7.18	8.05	3.47	C ₂₂ H ₂₉ NO ₃ S	68.21	7.49	8.26	3.61
84	m-CH ₃	H	70	0.63	60-61	68.00	7.26	8.13	3.38	C ₂₂ H ₂₉ NO ₃ S	68.21	7.49	8.26	3.61
85	p-CH ₃	H	68	0.64	67-68	67.95	7.22	7.95	3.41	C ₂₂ H ₂₉ NO ₃ S	68.21	7.49	8.26	3.61
86	o-Cl ¹	H	66	0.54	75-76	61.68	6.28	7.71	3.34	C ₂₁ H ₂₆ ClNO ₃ S	61.84	6.38	7.85	3.43
87	p-Br ²	H	65	0.51	96-97	55.58	5.61	6.84	2.94	C ₂₁ H ₂₆ BrNO ₃ S	55.75	5.75	7.08	3.09
88	H	o-CH ₃	70	0.63	75-76	68.07	7.33	8.19	3.50	C ₂₂ H ₂₉ NO ₃ S	68.22	7.49	8.26	3.61
89	o-CH ₃	o-CH ₃	68	0.62	60-61	68.70	7.61	7.78	3.35	C ₂₃ H ₃₁ NO ₃ S	68.82	7.73	7.98	3.49
90	m-CH ₃	o-CH ₃	67	0.62	62-63	68.74	7.59	7.80	3.41	C ₂₃ H ₃₁ NO ₃ S	68.82	7.73	7.98	3.49
91	p-CH ₃	o-CH ₃	66	0.61	71-72	68.69	7.55	7.78	3.39	C ₂₃ H ₃₁ NO ₃ S	68.82	7.73	7.98	3.49
92	o-Cl ³	o-CH ₃	65	0.55	76-77	62.40	6.50	7.40	3.21	C ₂₂ H ₂₈ ClNO ₃ S	62.63	6.64	7.59	3.32
93	p-Br ⁴	o-CH ₃	65	0.54	100-101	56.41	5.95	6.70	2.89	C ₂₂ H ₂₈ BrNO ₃ S	56.65	6.01	6.87	3.00
94	H	m-CH ₃	69	0.62	70-71	68.09	7.21	7.87	3.50	C ₂₂ H ₂₉ NO ₃ S	68.21	7.49	8.27	3.61
95	o-CH ₃	m-CH ₃	70	0.61	61-62	68-67	7.60	7.83	3.22	C ₂₃ H ₃₁ NO ₃ S	68.82	7.73	7.98	3.49
96	m-CH ₃	m-CH ₃	70	0.64	64-65	68.70	7.64	7.75	3.10	C ₂₃ H ₃₁ NO ₃ S	68.82	7.73	7.98	3.49

Birləşmələrin ^1H NMR spektrində benzol həlqəsində meta-vəziyyətdə olan protonları (3H , CH_3 , $m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) $\delta = 7.0$ m.h. sahəsində, orto-vəziyyətdə olan protonları isə $\delta = 7.34$ m.h. sahəsində multiplet şəkilində siqnallar verir. Maddələrin benzol həlqəsində yerləşən dörd proton (4H , C_6H_4) $\delta = 6.85\text{-}7.1$ m.h. sahəsində multiplet şəkilində siqnallar verir. Həmin maddələrin benzol həlqəsində para-vəziyyətdə yerləşən metil qrupunun protonları $\delta = 2.3$ m.h. sahəsində sinqlet şəkilində siqnallar verir.

Sintez olunan ariloksiəvəzli uretanların və ariltiouretanların quruluşları ilə antimikrob effektivliyi arasındakı asılılığı öyrənmək üçün sintez etdilmiş yeni üzvi maddələrin bəzi nümunələrinin (ayrı-ayrı nümunələr kimi) ilkin sınaqları aparılmışdır.

Sintez edilmiş birləşmələrin antimikrob xassələrinin tədqiqi

Sintez edilmiş birləşmələrin bakterisid və fungisid xassələri V.Y.Axundov adına Milli Elmi-Tədqiqat Tibbi Profilaktika İnstitutunda sınaqdan keçirilmişdir. Bu məqsədlə sintez edilmiş birləşmələrdən səkkizi (18,24,28,36,48,55,58,66), test-kultura kimi bakteriyalardan *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* bakteriyaları və *Candida albicans* göbələyindən istifadə olunmuşdur. Bakteriyaları becərmək üçün Endo aqar, Duzlu-yumurtalı aqar, Plaskirov aqar və göbələkləri becərmək üçün Saburo mühitindən istifadə edilmişdir. Sintez olunmuş birləşmələrin antimikrob xassələrinin tədqiqi seriyalarla durulaşdırma üsulu ilə öyrənilmişdir. Bunun üçün hər bir birləşmənin etil spirtində hazırlanmış 1%-li məhlulunun steril distillə edilmiş suda aşağıdakı durulaşdırılması aparılmışdır: 1:1200, 1:1400, 1:1800, 1:1600.

Təcrübələrdə sınaq şüşələrinin hər birinə 1 ml-də 500 milyon mikrob hissəciyi olan emulsiyadan 1-2 damla damızdırılmışdır. Bütün sınaq şüşələrində müvafiq birləşmələrin uyğun durulaşdırılmış məhlulları olmuşdur. Sınaq şüşələrinin hər birindən hər 20 dəqiqədən bir əkmə aparılmışdır (bir saat ərzində). Əkmələr bakteriyalar üçün 37°C temperaturu termostatda 1 gün, göbələklər üçün isə 28°C -də 2 gün saxlanılmışdır.

Sintez olunmuş birləşmələrin bakterisid xassələrini müqayisəli şəkildə tədqiq etmək üçün hazırda tibbdə tətbiq olunan furasillin, rivanol və etanoldan kontrol kimi istifadə olunmuşdur. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olmuşdur ki, sintez edilmiş birləşmələr (18,24,28,36,48,58,66)bakterisid və fungisid xassələrinə görə qeyd olunan tibbi preparatlara nisbətən daha yüksək aktivliyə malikdirlər.

Müəyyən edilmişdir ki, molekulda morfolin və tiouretan fraqmenti olan birləşmələr (18, 24, 28, 31) yüksək bakterisid xassəyə malikdir. Molekulda piperidin və tiouretan fraqmentinin olması isə birləşmələrin (48, 55, 58, 66) yüksək fungisid xassələrə malik olduğunu göstərir.

1-Etiltio-3-(N-piperidin)-2-N-feniluretanoiloksipropanın və feniltiouretanoiloksipropanın sürtgü yağında antimikrob aşqar kimi tədqiqi

Sintez olunmuş birləşmə 1-Etiltio-3-N-piperidin-2-feniltiouretanoiloksipropan (68) antimikrob aşqar kimi «M-11» sürtgü yağında sınaqdan keçirilmişdir. Müqayisə üçün sürtgü yağlarına əlavə kimi geniş tətbiq olunan 8-oksixinolindən istifadə edilmişdir. Test-kultur kimi bakteriyalardan (*Preundomanas acriqnosa*, *Musabakterium laktikolum*) və göbələklərdən (*Asperiquilliusniger*, *Chactonium*, *Candida tropicalis*) istifadə olunmuşdur. Bakteriyaların yetişdirilməsində ət-peptonlu ƏPA aqarından, göbələklər üçün C/A suslo aqarından istifadə edilmişdir. Maddə (68), (48) «M-11» sürtgü yağına kütlə vahidi ilə əlavə edilmişdir. Onların mikrobəleyhinə fəallığı zona diffyziya üsulu ilə təyin edilmişdir.

Tədqiq olunan maddənin «M-11» yağında mikrobəleyhinə xassələrinin sınaq təcrübələrinin nəticələri cədvəl №4-də verilmişdir.

1-Etiltio-3-(N-piperidin)-2-N-feniluretanoiloksiopropanın və feniltio-uretaniloksiopropanın «M-11» yağının antimikrob xassələrinə təsiri.

Cədvəl 4

Sınaqdan keçirilən birləşmələr	Birləşmələrin «M-11» mühərrik yağında qatılığı,%-lə	Mikroorqanizmlərin artımının məhv edilməsi zonası(sm)	
		Bakteriyalar qarışığı	Göbələklər qarışığı
1-Etiltio-3-(N-piperidin)-2-N-feniltiouretano-iloksiopropan (68)	0,5	1,52	1,81
	1,0	2,13	2.95
Etiltio-3-(N-piperidin)-2-N-feniluretanil oksipripan (48)	0,5	1,12	1.23
	1,0	1.87	1.92
8-Oksixinolin	0,5	0,5	0,7
	1,0	0,9	0,4
Aşqarsız «M-11» yağı	0	+	+

Qeyd (+) Petri kasasında yuvalar ətrafında yetişən mikroorqanizmlərin artması bolluğu

Cədvəldən göründüyü kimi birləşmə (68) 0,5-1% qatılığında «M-11» yağını biozədələyən bakteriya, göbələk kimi orqanizmlərin artımını məhv edir. Etalon kimi götürülən 8-oksixinolinin 1%-li «M-11» yağındakı məhlulunun mikroorqanizmləri məhvetmə zonası bakteriyalar üçün 0,9 sm, göbələklər üçün 0,4 sm olduğu halda, 1-Etiltio-3-(N-piperidin)-2-N-feniltiouretanoil-oksiopropanın məhvetmə zonası bakteriyalar üçün 2,13 və göbələklər

üçün 2,95 sm-dir. Lakin aşqarsız nümunə zamanı mikroorqanizmlərin artması bolluğu yüksək olur. Maddə (68) sınaq nəticələrinə əsasən daxiliyanma mühərriklərində istifadə olunan sürtgü yağları üçün mikrob əleyhinə aşqar kimi tətbiq edilə bilər.

1-Pentiltio-3-ariloksi-2-N-ariluretanoil- və tiouretanoiloksi-propanların korroziya əleyhinə xassələrinin tədqiqi

Respublikamızın əsas iqtisadi bazalarından biri neft təsərrüfatıdır. neft və onlardan alınan sürtgü yağları və digər neft mənşəli məhsullar uzun müddət saxlandıqda, bir yerdən başqa yerə daşındıqda və istismar şəraitində müxtəlif mikroorqanizmlərin təsirinə məruz qalır, nəticədə onların tərkiblərinin dəyişilməsi baş verir. Bu proseslərin gedişində əmələ gələn maddələr neft məhsullarının ilkin fiziki-kimyəvi və istismar xassələrinə mənfi təsir göstərir. Belə dəyişikliyə uğramış məhsullar maşın və mexanizmlərin metal səthlərinə təsir edərək, onların vaxtından əvvəl yeyilməsini və korroziyaya uğramaqla sıradan çıxmasını sürətləndirir. Bu problemlərin həll yollarından ən əsası mühərrik yağlarının, yanacaqların konservasiya və işçi konservasiya xassələrini yaxşılaşdırma səmərəli, müxtəlif təyinatlı yeni aşqarların yaradılması və tədqiqi, sonra isə praktikada tətbiqidir.

Kükürd və azotərkibli üzvi birləşmələrin kənd təsərrüfatında pestisid kimi, neft sənayesində korroziya əleyhinə inhibitor kimi, tibdə mikrobəleyhinə dərman preparatları kimi, sürtgü yağlarını, yanacaqları, polimer materiallarını istismar şəraitində müxtəlif amillərin təsirindən qoruya bilən birləşmələr kimi tətbiq olunduqlarını nəzərə alaraq, sintez etdiyimiz yeni kükürd və azotərkibli üzvi birləşmələrin bəzi nümunələri korroziya əleyhinə aşqar kimi laboratoriya şəraitində sınaqdan keçirilmiş, onların arasında yüksək nəticə göstərənləri müəyyənləşdirilmişdir.

Sintez edilən birləşmələrin (80,83,86,87,100,101,104,105) "M-11" markalı sürtgü yağının korroziya əleyhinə xassələrinə təsirini öyrənmək üçün onların yağda 0.5-1%-li məhlulu hazırlanmışdır. Korroziya əleyhinə xassə "DK-NAMİ" aparatında, 140°C-də, 25 saat müddətində (DÜİST202502.75) təyin edilmişdir. Alınan nəticələr 4-cü cədvəldə verilmişdir.

"M-11" markalı sürtgü yağının korroziyası 180-200 q/m²-dir. Aparılan sınaq təcrübələrindən məlum olmuşdur ki, qeyd edilən birləşmələrdən 0.5-1.0% qatılıqda yağın tərkibində istifadə etdikdə onun korroziyası aşağı düşür. Müəyyən edilmişdir ki, molekulda ariltiouretan fraqmenti

olan birləşmələrin (100,101,104,105) korroziya əleyhinə xassələri
1-n-Pentiltio-3-ariloksi-2-N-ariluretanoiloksi-və tiouretanoiloksi-
propanların korroziya əleyhinə xassələri *Cədvəl 5*

Birləşmənin №	Birləşmələrin formulu	Birləşmənin M-11 yağında qatılığı, %	Korroziya, q/m ²
1	2	3	4
80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{SC}_5\text{H}_{11}$	0.5	79.8
	$\text{OCONHC}_6\text{H}_5$	1.0	60.6
83	$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{SC}_5\text{H}_{11}$	0.5	69.8
	$\text{OCONHC}_6\text{H}_5$	1.0	59.9
86	$2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{SC}_5\text{H}_{11}$	0.5	71.4
	$\text{OCONHC}_6\text{H}_5$	1.0	63.7
87	$4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{SC}_5\text{H}_{11}$	0.5	72.0
	$\text{OCONHC}_6\text{H}_5$	1.0	65.0
100	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{SC}_5\text{H}_{11}$	0.5	62.0
	$\text{OCSNHC}_6\text{H}_5$	1.0	48.0
101	$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{SC}_5\text{H}_{11}$	0.5	64.0
	$\text{OCSNHC}_6\text{H}_5$	1.0	51.0
104	$2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{SC}_5\text{H}_{11}$	0.5	63.5
	$\text{OCSNHC}_6\text{H}_5$	1.0	48.9
105	$4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{SC}_5\text{H}_{11}$	0.5	63.3
	$\text{OCSNHC}_6\text{H}_5$	1.0	48.8
	M-11 mühərrik yağı	—	180-200
	M-11+İNXP-21	0.5	61.2
		1.0	48.7

molekulunda ariluretan fraqmenti olan birləşmələrə (80,83,86,87)

nisbətən xeyli üstünlüyə malikdir. Məsələn, 1-n-Pentiltio-3-ariloksi-2-N-ariluretanların (80,83,86,87) korroziyası 0.5%-li məhlulda 79-69 q/m² olduğu halda, 1-Pentiltio-3-ariloksi-2-N-ariltiuretanın (100,101,104,105) korroziyası 0.5%-li məhlulda 62 q/m² və 1%-li məhlulda 48.0 q/m² olur. Alınan nəticələrə əsasən həmçinin müəyyən olunmuşdur ki, fenoksi radikalında olan metil qrupunun müxtəlif vəziyyətdə yerləşməsi "M-11" yağının korroziyasına əhəmiyyətli dərəcədə təsir etmir, lakin molekulda xlor və brom atomunun olması sürtgü yağının korroziyasını aşağı salır.

Sintez edilən birləşmə nümunələrinin korroziya əleyhinə xassələrini müqayisəli şəkildə tədqiq etmək üçün sənayedə istifadə olunan İNXP-21 aşqarından istifadə olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, 1-n-Pentiltio-3-ariloksi-2-N-ariluretanların və ariltiuretanların bəzilərinin korroziya əleyhinə xassələri İNXP-21 aşqarı ilə təxminən eyni səviyyədədir. Odur ki, sintez edilmiş birləşmələrdən bəzilərinə sənayedə istifadə olunan "M-11" markalı sürtgü yağında korroziya əleyhinə aşqar kimi tövsiyə etmək olar.

Beləliklə, dissertasiyanın alınmış nəticələrinin təhlilinə aid olan ikinci fəsil yeni azot və kükürd tərkibli üzvi maddələrin sintezinə və xassələrinə həsr olunmuşdur.

NƏTİCƏLƏR

1. Sinton kimi istifadə olunan 1-xlor-3-alkiltio-2-propanollar alkantiolların qələvi iştirakında 1,3-dixlor-2-propanolla və 1-xlor-2,3-epoksiopropanın ZnCl₂ iştirakında qarşılıqlı reaksiyasından məlum və ya təkmilləşmiş iki bir-birindən fərqli üsullarla alınmış və 1-xlor-3-alkiltio-2-propanollara ikili heterotsiklik aminlərlə (morfolin və piperidin) təsir etməklə tərkibində eyni vaxtda kükürd və azot atomları olan aminalkanollar sintez və xarakterizə edilmişdir.
2. Aparılan sistemli tədqiqatlar nəticəsində ilk dəfə olaraq 1-(N-morfolin)-3-alkiltio-2-propanollarla arilizosianatların və trietilamin iştirakında arilizotiosianatların qarşılıqlı reaksiyasından 1-(N-morfolin)-3-alkiltio-2-N-ariluretanoiloksipropanların və 1-(N-morfolin)-3-alkiltio-2-N-ariltiuretanoiloksipropanların bəzi törəmələri

- sintez və xarakterizə edilmişdir..
3. 1-(N-piperidin)-3-alkiltio-2-propanollarla arilizosianatların və trietilamin iştirakında (reagentlərin ümumi kütləsinin 5% miqdarında) arilizotiosianatların kondensləşmə reaksiyasından 1-(N-piperidino)-3-alkiltio-2-N-ariluretanoiloksiopropanların və 1-(N-piperidin)-3-alkiltio-2-N-ariltiourethanoiloksiopropanların bəzi törəmələri sintez edilib öyrənilmişdir.
 4. Pentantiola qələvi iştirakında 1-xlor-3-ariloksi-2-propanollarla təsir etməklə ilk dəfə 1-pentiltio-3-ariloksi-2-propanollar sintez edilmiş, sonuncuların arilizosianatlarla və trietilamin iştirakında arilizotiosianatlarla kondensləşmə reaksiyasından 1-Pentiltio-3-ariloksi-2-N-ariluretanların və 1-pentiltio-3-ariloksi-2-N-ariltiourethanoiloksiopropanların törəmələri sintez və xarakterizə edilmişdir.
 5. Sintez olunmuş maddələrin bakterisid, fungisid və korroziya əleyhinə xassələri tərkibində bu elementlərin ayrı-ayrılıqda olduğu maddələrə nisbətən daha yüksək olduğu və bu maddələrin tərkibinə heterotsiklik radikallar yerləşdirildikdə onların faydalı xassələrinin daha da artdığı müəyyənləşdirilmişdir.
 6. Sintez olunmuş birləşmələrin quruluşu ilə konservasiya xassəsi arasındakı əlaqə öyrənilmişdir. Belə ki, onların bəzi nümunələrinin mikrob əleyhinə və korroziya əleyhinə aşqar kimi xassələrinin «M-11» markalı sürtgü yağında sınaqdan keçirilməsi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 1-etiltio-3-(N-piperidin)-2-N-feniltiourethanoiloksiopropan sənayedə mikrob əleyhinə aşqar kimi tətbiq olunan 8-oksixinolinə nisbətən daha yüksək aktivlik göstərir, həmçinin məlum olmuşdur ki, 1-n-pentiltio-3-(o-toliloksi)-2-feniltiourethanoiloksiopropan, 1-n-pentiltio-3-(o-xlorfenoksi)-2-feniltiourethanoiloksiopropan, 1-n-pentiltio-3-(p-brom-fenoksi)-2-feniltiourethanoiloksiopropan korroziya əleyhinə aşqar kimi praktikada istifadə olunan İNXP-21 aşqarı ilə eyni səviyyədədir.

7.

Sintez edilmiş birləşmələrin bakterisid və fungisid fəallığının öyrənilməsi nəticəsində müəyyənləşdirilmiş - dir ki, sintez olunmuş maddələrin molekulunda piperidin fraqmentinin olması birləşmələrə yüksək fungisid, morfolin fraqmentinin olması isə bakterisid xüsusiyyətlər verir. Uretan və tiouretan fraqmentinin olması isə birləşmələrə həm bakterisid, həm də fungisid aktivlik verir.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı əsərlərdə dərc olunmuşdur:

1. İsgəndərova K.O., Həsənov V.S. Fenilizotiosianat əsasında yeni tiouretanların sintezi və tədqiqi / Aspirantların və gənc tədqiqatçıların elmi konfransının tezisləri, I hissə, BDU – 80, Bakı, 2000, s. 68-69

2. Гасанов В.С., Искендерова К.О., Курбанова В.А., и др. Синтез и исследование 1-пентилтиометил-2-арилоксиэтил-N-арилуретанов и тиоуретанов // Журн. Орг. химии, 2000, т. 36, вып. 10, с. 1807-1809

3. Гасанов В.С., Искендерова К.О., Диярова М.Р., и др. Синтез и исследование новых производных 1-(о-бромфенокси)-3-этилтио-2-пропанола в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам // Pedaqoji Universitetin Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, 2003, № 4, s.345-350

4. Həsənov V.S., İsgəndərova K.O., Babayeva G.V., Qəhrəmanova S.N. 1-Ariloksi-3-alkoksi-2-propanların bəzi törəmələrinin sintezi və xassələrinin tədqiqi / Akademik M.F.Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri, Bakı- 2008, s. 272

5. Гасанов В.С., Искендерова К.О. Бабаева Г.В., Диярова М.Р., //Синтез и исследование новых производных 1-(п-бромфенокси)-3-этилтио-2-пропанола в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам // Pedaqoji Universitetin Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, Bakı- 2004, № 4, s.82-87

6. Həsənov V.S, Cəfərov İ.A. İsgəndərova K.O.,və b., //1-alkiltio-2-alkanolların sintezi// Kimya problemləri, Bakı-AMEA-2008, №2, s.265-268
7. Həsənov V.S., Aşurov D.Ə., İsgəndərova K.O. və b. 1-(N-morfolin)-3-etiltio-2-propanolun bəzi törəmələrinin sintezi və xassələrinin tədqiqi // Pedaqoji Universitetin Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, Bakı-2008, № 6, s. 33-38
8. Həsənov V.S., Aşurov D.Ə., İsgəndərova K.O. və b. 1-(N-piperedin)-3-etiltio-2-propanolun bəzi törəmələrinin sintezi və xassələrinin tədqiqi // Azərbaycan kimya jurnalı, Bakı-2009, № 1, s. 186-189
9. Həsənov V.S., Aşurov D.Ə., İsgəndərova K.O. və b. 1-(N-morfolin)-3-n-propiltio-2-propanolun bəzi törəmələrinin sintezi və xassələrinin tədqiqi // Azərbaycan Texniki Uni-versiteti, Elmi əsərlər, Fundamental elmlər, Bakı-2010, c. IX (36), № 4, s. 130-134
10. Həsənov V.S., Aşurov D.Ə., İsgəndərova K.O. və b.// 1-Butoksi-3-(N-morfolin)-2-propanolun bəzi törəmələrinin sintezi və xassələrinin tədqiqi // Azərbaycan Texniki Universiteti, Elmi əsərlər, Fundamental elmlər, Bakı-2011, c. X(39), № 3, s. 157-161
11. Həsənov V.S., Aşurov D.Ə., İsgəndərova K.O., 1-(N-morfolin)-3-n-butiltio-2-propanolun bəzi törəmələri mineral yağlarda mikrob əleyhinə aşqar kimi / Heydər Əliyevin anadan olmasının 89-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" VI Respublika Elmi konfransının materialları, Bakı, 2012, s. 112
12. Həsənov V.S., Aşurov D.Ə., İsgəndərova K.O., 1-(N-morfolin)-3-butiltio-2-propanolun bəzi efirlərinin sintezi və tədqiqi./Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin Professor-müəllim heyətinin X elmi konfransının materialları//, Bakı- 2012, s. 136-137
13. Həsənov V.S., Aşurov D.Y., İsgəndərova K.O., Həsənxanova N.V. 1-(N-morfolin)-3-n-butiltio-2-propanolun bəzi törəmələrinin sintezi və xassələrinin tədqiqi. // Pedaqoji Universitetin Xəbərləri, Humanitar elmlər bölməsi, Bakı-2012, № 2, s. 50-54
14. İsgəndərova K.O, İ.A.Cəfərov, E.H.Məmmədbəyli, T.Q.Kazımova Синтез и свойства аминотокси производных 1-(этилсульфанил)алканов, Журнал «Прикладной.химии», Санкт-Петербург-2013, т.86, вып.8, 1208-1213
15. Гасанов В.С., Искендерова К.О., Бабаева Г.В., и др. Синтез

и исследование 1-этилтиометил-2-арилоксиэтил-N-арилкарбама-
тов и тиокарбатов // Химия и химическая технология, Издание
Ивановского Государственного Химико-технологического
Университета, 2014, т. 57, № 1, с. 32-35

16. Həsənov V.S., Aşurov D.Y., İsgəndərova K.O., N.V. 1-(N-morfolin)-3-p-amilltio-2-propanolun bəzi törəmələrinin sintezi və xassələrinin tədqiqi. Pedaqoji universitet xəbərləri, Bakı-ADPU-2014, №2, s.47-51

17. Həsənov V.S., İsgəndərova K.O. //1-Fenoksi-3-propiltio-2-propanol əsasında yeni bioloji aktiv birləşmələrin sintezi və tədqiqi.// Professor A.Ə.Verdzadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II Respublika konfransının materialları. Bakı-ADPU-2014, s.152

18 İsgəndərova K.O., Aşurov D.Ə., Həsənov V.S. 1-Pentiltio-3-ariloksi-2-N-ariluretanoiluksi və ariltiuretanoiloksipropanların mikrob əleyhinə xassələrinin tədqiqi. /akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş «Sürtgü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayələr, aşqar və reagentlər» mövzusunda Respublika elmi konfransı (2015), cəh.67

19. İsgəndərova K.O., Aşurov D.Ə., Həsənov V.S., Mirzəyeva M.Ə. 1- Alkiltiometil-2(N-morfolin)-etil-N-feniluretanların antimikrob xassələri V.Y.Axundov adına Milli Elmi-Tədqiqat Tibbi Profilaktika İnstitutunun elmi əsərləri, VIII cild, Bakı-2015, s.111-114

20. İsgəndərova K.O., Allahverdiyev M.Ə., Həsənov V.S., Mirzəyeva M.Ə. AzPatent № 2015 0035 //1-(N-Piperidin)-3-etitio-2-fenilkarbomoiloksipropan sürtgü yağlarına antimikrob aşqar kimi// Bakı-2015

К.О.Искендерова

Синтез и свойство арилуретан и тиоуретанпроизводных серо- и азотсодержащих алканолов

Р Е З Ю М Е

Осуществлен целесообразный синтез производных карбаминowych и тиокарбаминowych кислот и определена зависимость между их структурой и функциональными свойствами.

В качестве синтонов синтезированы 1-алкилтио-3-хлор-2-пропанолаы и использованы в синтезе серо- и азотсодержащих алканолов и арилоксизамещенных спиртов. Взаимодействием 1-алкилтио-3-хлор-2-пропанолаов с пиперидином и морфолином были синтезированы 1-(N-пиперидино)-3-алкилтио-2-пропанолаы и 1-(N-морфолино)-3-алкилтио-2-пропанолаы, а также взаимодействием 1-пентилтио-3-хлор-2-пропанола с различно замещенными фенолаами были синтезированы арилоксизамещенные спирты.

При конденсации синтезированных пропанолаов с ароматическими изоцианатами и изотиоцианатами с участием триетиламина были получены сооответствующие арилуретаны и тиоуретаны, у которых были исследованы физико-химические, антимикробные и антикоррозионные свойства.

Синтезированные арилуретаны и тиоуретаны испытаны в качестве антикоррозионной и антимикробной присадки для масла «М-11». Сравнительные исследования указанных соединений с используемым в настоящее время на практике ИНХП-21 и 8-оксихинолином подтвердили их высокие антикоррозионные и антимикробные свойства.

Исследование антимикробных свойств синтезированных арилуретаноов и тиоуретаноов показывают, что они проявляют более эффективные антимикробные действия, чем применяемые медицинской практике препараты (риванол, етанол, фурациллин)

Структура и строение синтезированных соединений доказаны при помощи современных физико-химических методов анализа ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

K.O.İsgenderova

Synthesis and properties of arylurethan and thiourethan derived sulfur and nitrogen-containing alkanols

SUMMARY

Expedient synthesis of carbamic and thiocarbamic acids derivatives has been implemented and the relationship between their structure and functional properties has been defined. 1-alkylthio-3-chloro-2-propanols have been synthesized as synthons and used in the synthesis of sulfur and nitrogen containing alkanols and aryloxyde displaced spirits. 1-(N-piperidino)-3-alkylthio-2-propanols and 1-(N-morpholino)-3-alkylthio-2-propanols have been synthesized by the reaction between 1-alkylthio-3-chloro-2-propanols and piperidine and morpholine as well as aryloxyde displaced spirits have been synthesized with the reaction 1-pentilio-3-chloro-2-propanols and various displaced phenols.

Appropriate urethans and thiourethans at the expense of condensing synthesized propanols with aromatic isocyanates together with triethylamine, whose physicochemical, antimicrobial and anticorrosion qualities have been analyzed.

Synthesized arylurethans and thiourethans have been tested as anticorrosion and antimicrobial supplement for oil "M-11". Comparative analyses of the abovementioned components with ИХХП-21 and 8-oxychnoline which are currently used in practice have justified their high antimicrobial and anticorrosion qualities.

Analyses of antimicrobial qualities synthesized urethans and thiourethans indicates that they demonstrate more effective antimicrobial influence than the preparations (rivanol, ethanol, furatsilin) applied in the medical experience.

The structure and construction of the synthesized components have been confirmed by the assistance of the modern physicochemical methods of analysis IR-, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.