

Vəfa H. Babayeva, Eldar H. Məmmədbəyli

**TSİKLİK KARBON TURŞULARININ
AZOTLU TÖRƏMƏLƏRİ**

Bakı – 2025

*AR ETN Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun Elmi Şurasının
qərarına əsasən dərc olunur
(protokol № 2 2025-ci il)*

UDK 547:544.

Elmi redaktor: **İ.H. Əyyubov**
k.e.d., dosent

Rəyçilər: **A.H. Talıbov**
k.e.d., dosent
Ö.Ə. Sadıqov
k.e.d., dosent

Texniki redaktorlar: **N.M. Məmmədova**
k.ü.f.d.
S.V. İsmayılova

Babayeva V.H. , Məmmədbəyli E.H. Tsiklik karbon turşularının azotlu törəmələri. – Bakı: Savad, – 2025. – 208 səh.

ISBN 978-9952-435-66-0

Monoqrafiya azot tərkibli tsiklik karbon turşularının funksional əvəzlənmiş törəmələrinin sintezinə, xassələrinin və tətbiq sahələrinin tədqiqi sahəsində aparılan tədqiqatlara həsr edilmişdir.

Monoqrafiya neft-kimya və üzvi kimya, sintez sahəsində çalışan mütəxəssislər, o cümlədən doktorantlar, dissertantlar və magistrantlar üçün nəzərdə tutulmuşdur.

© Babayeva V.H., Məmmədbəyli E.H., 2025

MÜNDƏRİCAT

İXTİSARLARIN SİYAHISI	5
ÖN SÖZ	6
GİRİŞ	8
GİRİŞ ÜÇÜN ƏDƏBİYYAT SİYAHISI	44
I FƏSİL. TSİKLİK KARBON TURŞULARININ AZOTLU TÖRƏMƏLƏRİNİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI	46
1.1. Amidlərin əsas sintez üsulları və kimyəvi xassələri	46
1.2. İmidlərin əsas sintez üsulları və kimyəvi xassələri	57
1.3. Nitrillərin əsas sintez üsulları və kimyəvi xassələri	63
1.4. Hidrazidlərin əsas sintez üsulları və kimyəvi xassələri	71
I FƏSİL ÜÇÜN ƏDƏBİYYAT	74
II FƏSİL. C₃ -C₈ SIRASI TSİKLİK KARBON TURŞULARININ AZOTLU TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ	75
2.1. Tsiklopropan karbon turşularının azotlu törəmələri.....	75
2.2. Tsiklobutan karbon turşularının azotlu törəmələri.....	86
2.3. Tsiklopentan karbon turşularının azotlu törəmələri.....	92
2.4. Tsikloheksan (en) sırası karbon turşularının azotlu törəmələri.....	106

2.5. Bitsiklo[2.2.1]-hept-2-en karbon turşularının azotlu törəmələri..... 118

2.6. Bitsiklo[2.2.2]-oktan karbon turşularının azotlu törəmələri..... 138

II FƏSİL ÜÇÜN ƏDƏBİYYAT..... 145

III FƏSİL. BİTSİKLO[2.2.1]-HEPT-5-EN-2-KARBON TURŞUSUNUN AMİD VƏ İMİDAZOLİN TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ 161

3.1. Bitsiklo[2.2.1]-hept-5-en-2-karbon turşusu və trietilen-tetraamin əsaslı amidin pentilbromidlə kompleksinin sintezi, onların neftıyıcı və neftdispersləyici reagent kimi tətbiqi 162

3.2. N'-(2,2-bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-il-4,5-dihidro-1-H-imidazolin-1-iletil)etan-1,2-diaminin heksilbromidlə kompleksinin yağlayıcı-soyuducu mayelərdə antimikrob aşqar kimi fungisid xassələrinin tədqiqi..... 171

3.3. 5-Norbornen-2-karbon turşusu və dietilentriamin əsaslı amidin qeyri-üzvi anionlu komplekslərinin sintezi, onların yağlayıcı-soyuducu mayelərdə antifunqal xassələrinin tədqiqi 179

3.4. Norbornen karbon turşusu əsasında alınmış amidin bromidli kompleksinin biokorroziyaya qarşı bakterisid xassəsinin tədqiqi..... 185

3.5. Norbornen karbon turşusu və dietilentriamin əsaslı imidazolinin allilbromid kompleksinin mikrobioloji korroziya prosesinə qarşı bakterisid-inhibitor xassəsinin tədqiqi..... 192

III FƏSİL ÜÇÜN ƏDƏBİYYAT..... 196

İXTİSARLARIN SİYAHISI

İQ	İnfraqırmızı spektroskopiya
NMR	Nüvə maqnit rezonans
UB	Ultrabənövşəyi spektroskopiya
NKT	5-Norborn-2-en-karbon turşusu
NTA	Norbornen karbon turşusu və trietilentetraamin əsasında alınmış amid
NTİ	Norbornen karbon turşusu və trietilentetraamin əsasında alınmış imidazolin
YSM	Yağlayıcı-soyuducu maye
SAM	Səthi aktiv maddələr
DMFA	Dimetilformamid
ATK	1-Aminotsiklopropan-1-karbon turşusu
GLR	qlutamat reseptorları
ATK	Aminotsiklokarbon turşusu
ATKO	ATK-oksidaza
di-ATK	Dipeptid-ATK
AKS	ATK-sintaza fermentləri
BTB	Bitsiklo[1.1.0]butan
ROMP	Halqaaçma metatezi polimerləşməsi (ring-opening metathesis polymerization)
ATPKT	2-Aminotsiklopentankarbon turşusu
ATPKT	1-Amino-1,3-tsiklopentan dikarbon turşusu
NMDA	<i>N</i> -metil-D-aspartat
ABOK	Aminobitsiklo[2.2.2]oktan-2-karbon turşusu
DABO	1,2-Diaminobitsiklo[2.2.2]oktan
NAMPT	Nikotinamidfosforiboziltransferaza inhibitoru
DMAP	4-dimetilaminopiridin

ÖN SÖZ

Təbii və sintetik mənşəli üzvi maddələr aləmində azot tərkibli birləşmələr xüsusi yer tutur. Tərkibində azot atomları saxlayan üzvi maddələr bütövlükdə üzvi birləşmələrin geniş bir sinfini təşkil edir. Bu sinfə həm amin turşuları, nuklein turşuları, zülallar, hemoqlobin, xlorofil, hormonlar və alkaloidlər kimi təbii azotlu birləşmələr, həm də dərman vasitələri, gübrələr, boyalar və polimerlər kimi sintetik azotlu birləşmələr daxildir. Tərkibində azot saxlayan üzvi birləşmələrin müxtəlif çevrilmələri və bioloji molekulyar struktur əmələ gətirmə qabiliyyəti cansız maddədən canlıya və materiyanın kimyəvi hərəkət formasından bioloji hərəkət formasına keçidi müəyyən edir.

Azot tərkibli üzvi birləşmələr kənd təsərrüfatı, texnika, tibb və məişətdə geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Bir çox dərman vasitələri, üzvi gübrələr, boyalar, polimer materialları və bir çox dəyərli məhsullar tərkibində azot saxlayan birləşmələrə aiddir.

Azot üzvi birləşmələr azotun daxil olduğu funksional qruplara görə təsnif edilir. Bunlara aminlər $R-NH_2$, $R-NH-R'$, $R-N(R')-R''$, nitrobirləşmələr $R-O-N=O$, nitrillər $R-CN$, amidlər $R-CONH_2$, amin turşuları $NH_2-CHR-COOH$, peptidlər $R(C=O)(NH)R'$ və digər birləşmələr daxildir.

Təbiətdə mühüm rol oynayan azot tərkibli heterotsiklik birləşmələrdə azot atomu karbon atomları ilə halqada birləşir. Azot tərkibli heterotsikllərin ən vacib nümayəndələri alkaloidlər, azinlər (piridin, pirimidin), pirrol, purin və digərləri hesab olunur.

Azot tərkibli aldehid və ketonun analoqlarına iminlər deyilir. İminlərin N-oksidləri isə nitronlar adlanır.

Bundan əlavə, yuxarıda sadalanan birləşmələrlə yanaşı, azot tərkibli üzvi birləşmələrə azobirləşmələr, amidinlər, hidrazidlər, hidrazinlər, quanidinlər, diazobirləşmələr, enamidlər, izonitrillər, izosianatlar, izotiosianatlar, nitrozobirləşmələr, oksimlər, semikarbazonlar, formazanlar və digər birləşmələr daxildir.

Azot tərkibli üzvi maddələrin öyrənilməsi azot atomlarının digər atomlarla birləşərək müxtəlif xassələrə malik molekul və birləşmələr yaratdığını anlamağa imkan verir. Azot tərkibli üzvi birləşmələr dərman, pestisid və gübrə istehsalı kimi müxtəlif sahələrdə geniş tətbiq olunur. Bu birləşmələrin öyrənilməsi kimyəvi reaksiyaların mexanizmlərini, xüsusiyyətlərini və onların elm və sənayenin müxtəlif sahələrində istifadəsini daha dərinədən başa düşməyə imkan verir.

Məmmədbəyli E.H.

*Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi
NKPI-nin "Antimikrob təsirli reagentlər və
biozədələnmələrin tədqiqi" laboratoriyasının müdiri
kimya elmləri doktoru, prof.*

GİRİŞ

Azot tərkibli üzvi birləşmələri tərkibində azot atomu da olan funksional qruplara görə aşağıdakı cədvəl 1-də göstərilən siniflərə bölmək olar:

Cədvəl 1.

Tərkibində azot saxlayan üzvi birləşmələrin funksional qruplara görə siniflərə ayrılması

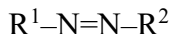
Funksional qrup	Birləşmələrin sinfi	Ümumi formul
-NO ₂	nitrobirləşmələr	R-NO ₂
-ONO ₂	Nitratlar	R-ONO ₂
-O-N=O	Nitritlər	R-O-N=O
-CONH ₂	Amidlər	R-CONH ₂
-C≡N	Nitrillər	R-C≡N
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	Aminlər	R-NH ₂ , NHR ₂ , -NR ₃
-NH ₂ -R-COOH	Amin turşuları	-NH ₂ -R-COOH
-C=N-R	İminlər	R ₂ -C=N-R
-C=N-OH	Oksimlər	R ₂ -C=N-OH
-C=N-NH ₂	Hidrazonlar	R ₂ C=N-NH ₂
-C=N-N=C-	Azinlər	R ₂ C=N-N=R
-N=N-	Azobirləşmələr	R-N=N-R

Bu cədvəl azot tərkibli üzvi birləşmələrin funksional qruplara görə təsnifatını əks etdirir. Ancaq bu, üzvi kimyada məlum olan funksional qruplu azot tərkibli birləşmələrin tam siyahısı deyil.

Bu bölmədə azot tərkibli üzvi birləşmələrin əsas sinifləri haqqında məlumat verilmişdir.

Azobirləşmələr, ümumi formulu R¹—N=N—R² olan üzvi birləşmələr sinfini təşkil edir. Formal olaraq, bu birləşmələr qeyri-sabit diazenin (diimidin) HN=NH törəmələridir ki, burada hər

iki hidrogen atomu üzvi radikallarla əvəz olunmuşdur. Ən sadə alifatik azobirləşmə azometan ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$), ən sadə aromatik azobirləşmə isə azobenzoldur ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$). Aromatik azobirləşmələr intensiv rəngə malik olub, əsasən boya və piqment kimi istifadə olunur.



Azobirləşmələrin adlandırılması beynəlxalq nomenklaturaya əsasən aparılır. Azoqrup $-\text{N}=\text{N}-$ üçün adlandırmada *-azo-* hissəciyindən istifadə olunur. Simmetrik azobirləşmələri ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$) adlandırılarkən *azo-* prefiksi radikal R-in başlanğıc birləşməsinin adına əlavə edilir. Məsələn: əgər R metil qrupudursa (yəni, radikalın başlanğıc birləşməsi metandır), bu azobirləşmə azometan adlanır. Əgər R^1 naftil qrupudursa, uyğun azobirləşmə 1,1-azonaftalin adlanır. Əgər azoqrupa birləşən əvəzedicilər müxtəlifdirsə, adlandırma “böyük” əvəzedicinin adı, *-azo-* hissəciyi və “kiçik” əvəzedicinin adı əsasında qurulur. Məsələn: Naftalin-1-azobenzol (burada naftalin üstünlük təşkil edən əvəzedicidir).

Azobirləşmələrdə azot atomları sp^2 -hibridləşmə vəziyyətindədir. π -rabitə p^2 -orbitallarının iştirakı ilə əmələ gəlir. Bu səbəbdən, əgər sterik maneələr yoxdursa, $-\text{N}=\text{N}-$ azoqrupunun bütün rabitələri bir müstəvidə yerləşir. Alkenlərdə olduğu kimi, azobirləşmələr də həndəsi izomerlik göstərə bilər. Ən stabil formalar *trans*-izomerləridir, lakin bu izomerlər görünən işıq və ya ultrabənövşəyi şüalanma ilə işıqlandırıldıqda *sis*-formaya keçə bilər. Bu keçid $n \rightarrow \pi^*$ udma keçidi bölgəsinə uyğun dalğa uzunluqlarında baş verir. Belə izomerlik xüsusiyyəti azobirləşmələrin fotokassələrinə əsaslanan müxtəlif tətbiq sahələrində, məsələn, optik materiallarda və fotokimyəvi proseslərdə istifadə olunur. $\text{N} \rightarrow \pi^*$ keçidinin baş verməsi, azot atomlarında olan cütləşməmiş elektron cütləri ilə əlaqədardır. Bu keçid simmetriya ilə məhdudlaşdırıldığından zəif udulma zolağı yaradır.

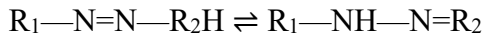
Alifatik azobirləşmələrdə udulma zolağı $160\text{--}300 \text{ nm}^{-1}$ dalğa uzunluğu intervalında müşahidə edilir.

Sis- və *trans*-azobenzollar üçün bu zolaqlar müvafiq olaraq 432 nm^{-1} və 450 nm^{-1} bölgələrində yerləşir.

Bu xüsusiyyətlər azobirləşmələrin optik xassələrini müəyyən edir və onların spektral analizlərində və fotofiziki tətbiqlərində mühüm rol oynayır.

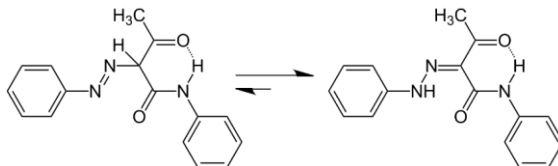
$N \rightarrow \pi^*$ keçidi azoqrupunda elektronların həyəcanlanması nəticəsində yaranır və aromatik azobirləşmələrin UB-spektrində 280–320 nm^{-1} aralığında intensiv udulma zolağı ilə özünü göstərir. Əgər azoqrupa elektrondonor əvəzedicilər əlavə edilərsə, bu batoxrom yerdəyişməsinə (udulma zolağının daha uzun dalğa uzunluqlarına doğru sürüşməsi), udulmanın intensivliyinin artmasına səbəb olur. Bu xüsusiyyətlər aromatik azobirləşmələrin parlaq rəngə malik olmasını təmin edir və onları boya maddəsi kimi tətbiq etməyə imkan verir. Belə materiallar toxuculuq sənayesi, rəngləmə texnologiyaları və fotokimyəvi proseslərdə istifadə olunur.

Azobirləşmələrdə, əgər əvəzedici qrupda azoqrup ilə birləşmiş mütəhərrik hidrogen atomu mövcuddursa, azo- və hidrazon formaları arasında tautomerləşmə müşahidə olunur. Bu birləşmə azo-hidrazon tautomerləşməsi adlanır və aşağıdakı ümumi reaksiyanı əhatə edir:



Burada: Azo-forma: Azoqrup ($-N=N-$) strukturunda hidrogen əvəzedicilərə birləşmiş vəziyyətdədir. Hidrazon forma: Hidrogen atomu azoqrupun radikala yaxın olan azot atomuna köçür və struktura $-NH-N=$ keçidini verir.

Bu tautomerləşmə aromatik azobirləşmələrdə daha çox müşahidə olunur və birləşmələrin rəng xassələrinə, fotokimyəvi xüsusiyyətlərinə və stabilliyinə təsir göstərə bilər. Sistemdə protonun dinamik paylanması bəzən molekulyar mühitdən, həlledicinin təsirindən və ya temperaturdan asılı olaraq tarazlıq vəziyyətini dəyişir.



Azoboyalar — tərkibində bir və ya bir neçə azoqrup — $N=N$ — olan üzvi birləşmələrdir. Məşhur nümunələri Konqo qırmızısı, metil narıncı, α -naftol narıncı və digər birləşmələrdir. Xüsusiyyətləri:

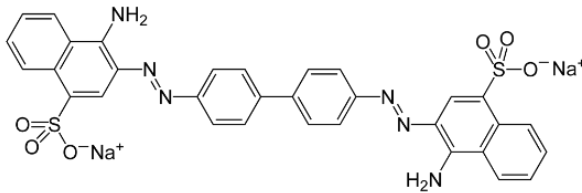
1. Azoboyalar rəng baxımından çox müxtəlifdir, lakin onların əksəriyyəti yüksək dərəcədə davamlı deyil.

2. Parlaq rənglərə malik olmaları və müxtəlif substratlara yapışma xüsusiyyətləri onların geniş tətbiqinə səbəb olur.

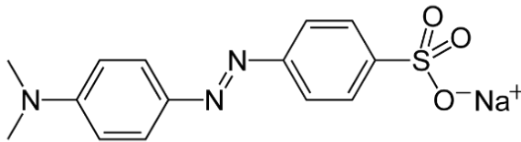
Tətbiq sahələri:

- Toxuculuq sənayesi: Parça boyanması
- Dəri sənayesi: Dəri məmulatlarının rənglənməsi
- Kağız və rezin sənayesi: Bu materialların boyanması
- Lak və boya sənayesi: Parlaq pigmentlərin hazırlanması
- Poliqrafiya: Çap boyaları
- Analitik kimya: Azoboyalar indikatorlar kimi istifadə olunur (məsələn, metil narıncı turşu-əsas titrləmələrində).

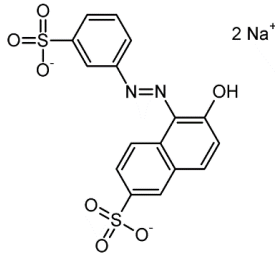
Azoboyaların kimyəvi tərkibinin və molekulyar quruluşunun dəyişdirilməsi onların rəng xüsusiyyətlərini və stabilliyini tənzimləməyə imkan verir, bu da onları sənaye boyalarının ən çox istifadə olunan sinfinə çevirir.



konqo qırmızısı



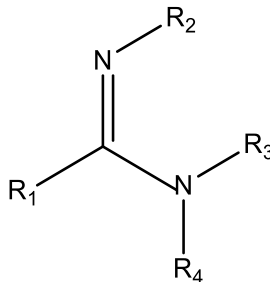
metil narıncı



α-nafil narıncı

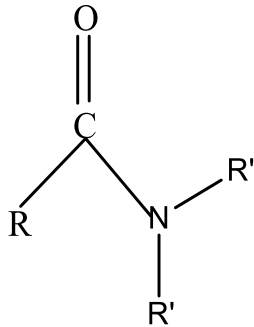
Amidinlər (və ya karboksamidinlər) karbon turşularının azotlu törəmələri olub, ümumi formulu $R_1C(=NR_2)NR_3R_4$ olan birləşmələrdir. Nomenklaturaya görə amidinlər yalnız karbon turşularının deyil, həm də qeyri-üzvi oksoturşuların $R_nE(=O)OH$ törəmələrini əhatə edir. Bu turşularda oksoqruplar $=O$ iminqrupla $=N-R_1$ əvəzlənmiş və hidrosil qrupu ($-OH$) amin qrupları ($-NR_2R_3$) ilə əvəz edilmişdir. Beləliklə, bu ümumi formula malik birləşmələrə aşağıdakılar daxildir: karboksamidinlər $-RC(=NR)NR_2$, sulfınamidinlər $-RS(=NR)NR_2$, fosfınamidinlər $-R_2P(=NR)NR_2$.

Üzvi kimyada “amidinlər” termininin istifadəsi daha çox karboksamidinlərə aiddir. Bu birləşmələr üzvi azotlu birləşmələr kimyasında mühüm rol oynayır və müxtəlif sintez reaksiyalarında əhəmiyyətli ara maddələr kimi istifadə olunur.



Amidlər — oksigenli turşuların (karbon və ya qeyri-üzvi) törəmələrdir, burada turşu qalığının hidrosil qrupu amin qrupu ilə əvəz edilmişdir. Amidlər, həmçinin, aminlərin turşu törəmələri

olaraq da qəbul edilə bilər. Tərkibində bir, iki və ya üç turşu qrupları olan amid birləşmələri birli, ikili və üçlü amidlər adlanır. İkili amidlər, həmçinin imidlər kimi də tanınır. Karbon turşularının amidləri — karboksamidlər — ümumiyyətlə sadəcə amidlər olaraq adlandırılır və ümumi formulu $\text{RCO-NR}_1\text{R}_2$ şəklindədir (burada R_1 və R_2 hidrogen və ya başqa bir qalıq ola bilər). Başqa turşularla əlaqədar olaraq, nomenklatura qaydalarına görə, amidin adlandırılmasında turşunun sinifinin adı prefiks kimi istifadə edilir. Məsələn, sulfoturşuların amidləri — sulfamidlər — RSO_2NH_2 şəklində adlandırılır. Amidlərə bənzəyən, formal olaraq oksigenin xalkogenlə əvəzlənməsi nəticəsində yaranan analoqlar isə tioamidlər, selenoamidlər və teluramidlər adlanır.



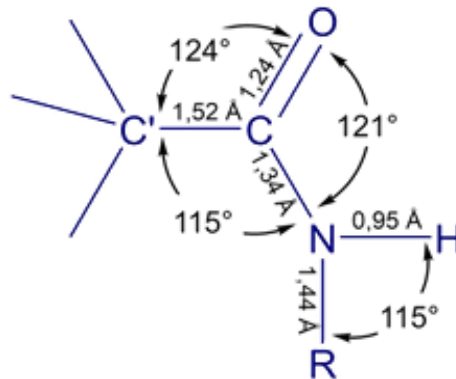
Amidlər sinfinin adı ammoniyak sözündən yaranmışdır. Nomenklaturada amidlər onların azot atomunda olan turşu qruplarının sayına görə birli, ikili və üçlü olaraq təsnif edilir (turşu qrupu — karbonil ($>\text{C}=\text{O}$) və alkil (R) qruplarını ehtiva edən hissə, yəni $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ şəklində). Əgər qalıqlar turşu qruplarından deyil, hər hansı bir üzvi qrupdan ibarət olarsa yenə də eyni təsnifat tətbiq edilir: RCONH_2 — birli amidlər, RCONHR' — ikili amidlər, $\text{RCONR}'\text{R}''$ — üçlü amidlər

Əgər azot atomu iki və ya üç turşu qrupu ilə əvəzlənibsə, belə birləşmələr müvafiq olaraq imidlər və üçəsash aminlər adlanır. Tsiklik quruluşlu amidlər — laktamlar adlanır. Bu tip birləşmələr amidlərdə olan azot atomunun karbonil qrupuna birləşərək halqa əmələ gətirməsi ilə yaranan birləşmələrdir. Laktamlar bioloji aktiv birləş

mələr kimi çox mühüm rol oynayır. Məsələn, bəzi dərman maddələri və təbii maddələr.

Birli amidlərin adlandırılması müvafiq karbon turşularının adlarına “-amid” əlavə edilərək aparılır. Nümunələr: CH_3CONH_2 — asetamid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CONH}_2$ — heksanamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ — benzamid.

Əgər azot atomu əlavə bir əvəzləyici ilə əvəzlənibsə, bu əvəzləyicilər adın əvvəlində “N” prefiksi ilə göstərilir, məsələn, N,N-dimetilformamid. Dikarbon turşularının monoamidləri adlandırılarkən “-amovaya turşu” sonluğu istifadə olunur. Məsələn, ftal turşusunun monoamidi ftalamovaya turşu olaraq adlandırılırla bilər. Birli və ikili amidlər kristallik maddələrdir (formamid və N-metilformamid istisna olmaqla, onlar maye halda olur). Üçlü amidlər isə mayelərdir. Alifatik amidlər suda yaxşı həll olur.



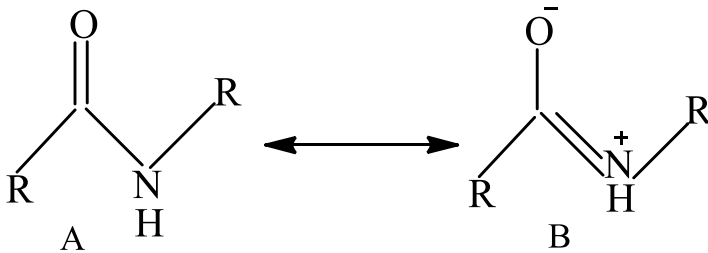
Kristallik amidlərdə amid qrupunun quruluşu

Amid qrupunun quruluşu rentgen struktur təhlili metodu ilə öyrənilmişdir. Bu təhlil nəticəsində göstərilmişdir ki, kristallik amidlərdə amid qrupunun quruluşu təxminən eynidir. Amid qrupu xətti quruluşdur, burada C' , C , O və N atomları bir müstəvidə yerləşir, lakin azot atomundakı hidrogen atomları bu müstəvidə yerləşmir. Karbon atomunun ətrafındakı bucaqlar belədir: $\alpha(\text{C}'-\text{C}=\text{O}) = 124^\circ$, $\alpha(\text{C}'-\text{C}-\text{N}) = 115^\circ$, $\alpha(\text{N}-\text{C}=\text{O}) = 121^\circ$. Rabitə uzunluqları: $l(\text{C}'-\text{C}) = 1.52 \text{ \AA}$, $l(\text{C}=\text{O}) = 1.24 \text{ \AA}$, $l(\text{C}-\text{N}) = 1.34 \text{ \AA}$.

İkili amidlərdə N—H—R bucağı da müəyyən edilmişdir və bu bucaq 115°-dir. Azot atomundakı rəbitə uzunluqları isə belədir: $l(\text{N—H}) = 0.95 \text{ \AA}$, $l(\text{N—R}) = 1.44 \text{ \AA}$.

Qaz fazasında amidlərdə C=O rəbitəsinin uzunluğu bir qədər azalır (1.24 Å-dan 1.19-1.21 Å-ə qədər), amma C—N rəbitəsinin uzunluğu artır (1.34 Å-dan 1.36-1.37 Å-ə qədər). Rəbitə bucaqları isə təxminən eyni qalır.

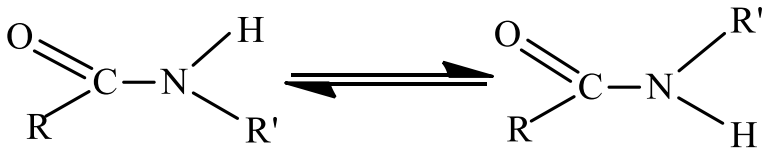
Həm bərk, həm də qaz fazasında aparılan bir sıra tədqiqatlar onu göstərir ki, amidlərdə C=O və C-N rəbitə uzunluqları arasında tərs əlaqə mövcuddur: birinin uzunluğu artdıqda, digərinin uzunluğu azalır. Bu vəziyyət, amid qrupundakı azot atomunun karbon qrupu ilə soprasyon (həllin eyni zamanda bir neçə elektron düzümünü mə-nimsəməsi) vəziyyətində olmasından qaynaqlanır. Amiddəki real struktur, iki rezonans strukturu A və B-nin qarışığından ibarətdir. B strukturunun polyar xarakterinin artması ilə, C=O rəbitəsinin uzunluğu artır və C-N rəbitəsinin uzunluğu isə azalır. Bu qarşılıqlı təsir, amidlərin molekulyar quruluşunun dəyişməsinə və rəbitələrin gücünün nizamlanmasına səbəb olur. Bu rezonans effekti amidlərdə rəbitələrin uzunluğuna və reaksiyaya girmə qabiliyyətinə təsir edən mühüm faktordur.



Amidlərin rezonans strukturu

Amidlərdə C-N rəbitəsinin qismən ikili xarakterli olması səbəbindən, bu rəbitə ətrafında dönmə çətinləşir, bu da amidlərin *sis/trans*-izomerlər kimi mövcud olmasına imkan yaradır. İkili amidlərdə *trans*-izomer quruluşu üstünlük təşkil edir. Yalnız karbonil qrupuna birləşən R hidrogen olduğu hallarda *sis*-

izomerlər müşahidə edilir. Hətta *üçlü-butil* kimi böyük bir əvəzləyici olan R' qrupunun oksigenə daha yaxın yerləşməsi hidrogen atomundan daha çox üstünlük təşkil edir. Üçlü amidlərdə isə üstünlük verilən konfigurasiya daha çox sterik maneələr ilə əlaqələndirilir. Bu o deməkdir ki, *üçlü-butil* kimi böyük qruplar, daha kiçik qruplardan daha çox sterik uyğunsuzluq yaradır və nəticədə müəyyən bir konfigurasiyanı üstün tuturlar. Bu mövqə amidin *sis* və ya *trans* formalarının stabilləşməsinə müəyyən edir.



NMR spektrlərində amid qrupunun protonları 5–8 Hs sahəsində siqnal verir. Amid rabitəsi ətrafında fırlanma çətin olduğuna görə, RCONH₂ tipli amidlərdə azot atomuna bağlı iki hidrogen atomu otaq temperaturundan yuxarı temperaturda belə, orta hesabla aparmadan iki ayrı siqnal verir. Məsələn, formamid (HCONH₂) molekulunda C=O qrupunun oksigen atomuna *sis* vəziyyətdə olan proton daha çox əks olunur.

N,N-dialkilamidlərdə iki alkil qrupu da fərqli maqnit sahəsinə malikdir və ayrı-ayrı siqnal verir. Məsələn, dimetilformamid (HCONMe₂) molekulunda oksigen atomuna daha yaxın olan metil qrupu daha çox əks olunur. Bu əvəzedicilərin kimyəvi yerdəyişməsi güclü şəkildə həlledicidən asılıdır; aromatik həlledicilərdə onların mövqeyi əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə bilər.

İQ spektrlərində amidlər iki tip deformasiya rəqsləri ilə xarakterizə olunur: 3000 sm⁻¹-dən yuxarı olan N-H rabitəsinin və 1700–1600 sm⁻¹ sahəsində olan C=O rabitəsinin deformasiya rəqsləri.

Cədvəl 2.

Amidlərin İQ spektrinin xarakteristikası.

Amid	Amid zolağının İQ spektrinin zolaqlarının xarakteristikası	
	N-H rəbitəsinin rəqsləri	C=O rəbitəsinin rəqsləri
Birli amid	Bir zolaq: 3500-3400 sm^{-1}	İki zolaq: 1690-1630 sm^{-1} birinci amid zolağı 1620-1690 sm^{-1} ikinci amid zolağı
İkili amid	Bir zolaq: 3400-3420 sm^{-1}	İki zolaq: 1690-1630 sm^{-1} birinci amid zolağı 1550-1510 sm^{-1} ikinci amid zolağı
Üçlü amid	-----	Bir zolaq: 1670-1630 sm^{-1} birinci amid zolağı

Sənayedə amidlər kağızın və süni dərinin plastifikatorları, radioaktiv metalların ekstraksiyası, polimerlərin sintezi üçün başlanğıc birləşmələr, boyaların və sulfanilamid preparatlarının istehsalında ara məhsullar kimi istifadə olunur.

Aminlər ammoniyakın törəmələri olan üzvi birləşmələrdir; onların molekulunda bir və ya bir neçə hidrogen atomu karbohidrogen radikalları ilə əvəz olunur. Əvəz olunmuş hidrogen atomlarının sayına görə, aminlər birli (bir hidrogen atomu əvəz olunmuşdur), ikili (üçdən iki atom əvəz olunmuşdur) və üçlü aminlərə (üç atomun hamısı əvəz olunmuşdur) ayrılır. Bundan əlavə, $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ tipli dördlü ammonium birləşmələri də mövcuddur.

Azota bağlı olan üzvi qrupun xarakterinə görə aminlər alifatik, aromatik və ya həm aromatik, həm də alifatik radikalları ehtiva edən yağ-aromatik aminlərə bölünür. Aromatik aminlərə anilinlər deyilir. Molekulunda olan NH_2 qruplarının sayına əsa-

sən aminlər monoaminlər, diaminlər, triaminlər və ya poliaminlər kimi təsnif edilir.

Nomenklaturada aminlərin adlandırılması üçün aşağıdakı qaydalar təklif edilir. Birli aminlər üçün üç üsuldən biri tətbiq olunur:

1. Əsas karbohidrogenin adına “-amin” suffiksi əlavə edilir (üstünlük verilir).

2. “Azan” kökünə əvəzedicinin adı əlavə edilir.

3. “Amin” kökünə əvəzedicinin adı əlavə edilir.

Məsələn: CH_3NH_2 — metanamin, CH_3NHCH_3 — metilazan, $\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$ — metilamin.

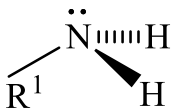
İkili və üçlü aminlər üçün oxşar qaydalar tətbiq edilir:

1. “-Amin” suffiksli əvəzedici ad yaradılır və azot atomundakı digər əvəzedicilər göstərilir (üstünlük verilir).

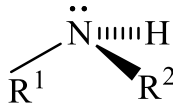
2. Əvəzedicilər əlifba sırasına uyğun olaraq “azan” kökünə perefiks kimi əlavə edilir.

3. Əvəzedicilər əlifba sırasına uyğun olaraq “amin” kökünə perefiks kimi əlavə edilir.

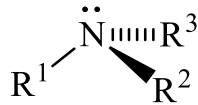
Məsələn: $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ — N,N-dietiletanamin, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ — trietilazan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ — trietil amin.



birli amin



ikili amin



üçlü amin

Daha mürəkkəb strukturlarda, amin qrupu əsas qrup olmadıqda, o, “amino-“ perefiksi şəklində göstərilir: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ — 3-aminopropan turşusu. Əgər amin qrupu əlavə olaraq əvəz olunmuşdursa, əvəzedicinin adı onun qarşısında perefiks kimi yazılır: $(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ — 4,4-bis(metilamino)butan turşusu. Diaminlər, triaminlər və s. adlandırılarkən “-amin” suffiksindən əvvəl çoxaltma perefiksləri “di-“, “tri-“,

“tetra-“ və s. əlavə edilir. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ — etan-1,2-diamin, etilendiamin.

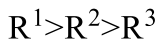
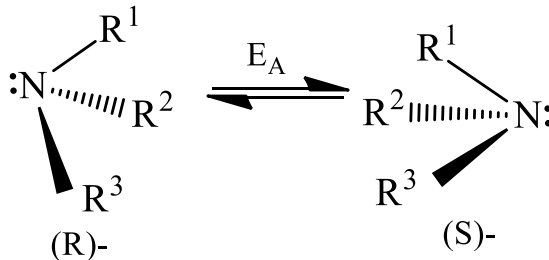
Bir çox aromatik aminlər trivial adlarını saxlayır:

- Anilin (PhNH_2),
- Toluidinlər ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$),
- Anizidinlər ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$).

Aşağı molekül kütləli aminlər — metilamin, dimetilamin, trimetilamin və etilamin — otaq temperaturunda qaz halındadır. 12 karbon atomuna qədər olan ali aminlər maye halında olur. Daha uzun əvəzediciləri olan aminlər isə bərk maddələrdir. Aşağı molekül kütləsinə malik aminlər suda həll olur. Tributilamin suda az həll olur.

Aminlərin özlərinə xas olan balıq iyi vardır və bu qoxu aminlərin qatılığı 0,1 mq/l olduqda hiss edilə bilər.

Amin qrupu piramidal quruluşa malikdir: azot atomunun üç əvəzedicisi piramidanın zirvələrini təşkil edir, dördüncü zirvədə isə bölüşdürülməmiş elektron cütü yerləşir. Metilaminin N–H rabitəsinin uzunluğu 1,011 Å, C–N rabitəsinin uzunluğu isə 1,474 Å-dır. H–N–H bucağı 105,9°, C–N–H bucağı isə 112,9°-dir.



Azot atomunun çevrilməsi

Tetraedr quruluşa malik olan sp^3 hibridləşmiş azot atomu aminlərdə daim sp^2 hibrid vəziyyətinə keçərək çevrilməyə məruz qalır. Alkilaminlərdə çevrilmə üçün enerji maneəsi 16-40 kC/mol arasındadır. Otaq temperaturunda çevrilmə sürəti 10^3 –

10^5 Hz təşkil edir. Bu, o deməkdir ki, əgər amin azotu atomunda üç fərqli əvəzedici varsa, nəzəri olaraq onun enantiomerlərini göstərmək olar, lakin praktikada onları ayırmaq mümkün deyil, çünki inverziya nəticəsində onlar bir-birinə sürətlə çevrilir. İstisna təşkil edən hal Tröqer əsasıdır, burada azot atomlarının konfigurasiyası sabitləşdirilib və o, iki stereoizomer şəklində mövcuddur. Həmçinin, dördlü ammonium duzları da stereokimyəvi baxımdan sabitdir.

Aminlərin İQ spektrləri, N-H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə uyğun zolaqların mövcudluğu ilə xarakterizə olunur. Birli aminlərdə bu rəqslər, $3400-3380\text{ sm}^{-1}$ və $3340-3320\text{ sm}^{-1}$ sahələrində iki zolaq şəklində görünür (zolaqlar simmetrik və qeyrisimmetrik N-H deformasiya rəqslərə uyğun gəlir). İkili aminlərdə isə yalnız $3360-3310\text{ sm}^{-1}$ sahəsində bir zolaq müşahidə edilir. Üçlü aminlərdə bu sahədə heç bir udulma zolağı yoxdur. Aromatik aminlərdə isə, müvafiq olaraq, $3500-3300\text{ sm}^{-1}$ sahəsində eyni sayda zolaqlar müşahidə olunur.

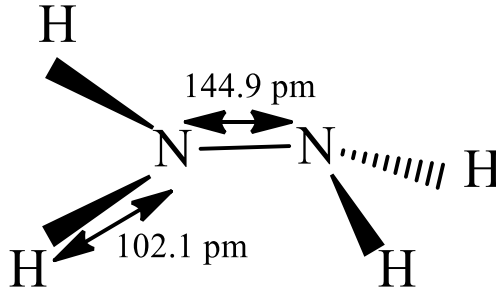
Alifatik aminlər üçün görünən və ultrabənövşəyi (UB) sahələrdə udulma müşahidə edilmir. Aromatik aminlər isə iki udulma zolağına malikdir, bu zolaqlar $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidləri ilə əlaqəlidir.

Aminləri identifikasiya etmək üçün bir neçə keyfiyyət reaksiyasından istifadə olunur. Birli aminlər xloroformlu mühitdə qızdırılır: bu zaman onlar izonitrillərə çevrilir və xoş olmayan qoxu verir. İkili aminlər nitrat turşusu ilə işlənir, sonra alınan çöküntü fenol ilə əridilir və turş mühit yarıdır, nəticədə yaşıl rəngin dəyişməsi müşahidə edilir. Kəmiyyət təyini üçün bir neçə metod mövcuddur: Keldal metodu, Van Slik metodu, bromometriya və xromatoqrafiya. Birli aminlər həmçinin, azo-birləşmələrə və ya Şiff əsaslarına çevrilərək fotometrik olaraq analiz edilir.

Alifatik aminlər sinir sisteminə və qan damarlarına mənfi təsir göstərir, hüceyrə membranlarının keçiriciliyini pozur, qaraciyərin fəaliyyətini əngəlləyir və distrofiyanın inkişafına səbəb olur. Aromatik aminlər methemoqlobinin istehsalını

artırır; bəzi aromatik aminlər isə kanserogen xüsusiyyətə malikdir.

Hidrazin (diamin, diamid) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ şəffaf, son dərəcə toksik, güclü hiqroskopik və xoşagəlməz qoxusu olan maye maddədir.

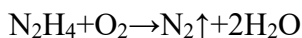


Hidrazin molekulu iki NH_2 qrupundan ibarətdir, bu qruplar bir-birinə nisbətən dönmüş vəziyyətdə olur ki, bu da hidrazin molekulumun polyarlığını təmin edir (dipol momenti $\mu = 0,62 \cdot 10^{-29}$ Kl·m). Hidrazin hər hansı nisbətdə su, maye ammonyak və etanolda həll olur; qeyri-polyar həlledicilərdə isə zəif həll olur. O, alkilhidrazinlər və arilhidrazinlər kimi üzvi törəmələr yaradır.

İlk hidrazin törəməsi, yəni hidrazobenzol, 1845-ci ildə Nikolay Zinin tərəfindən əldə edilmişdir. O, azobenzolu natrium sulfidlə birləşdirmişdi. Əldə olunan maddə -NH-NH- fragmentini ehtiva edirdi. Otuz il sonra, alman kimyaçıları Emil və Otto Fişerlər fenilhidrazini ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$) ayırdılar, lakin onlar bu birləşmədə fenil qrupunu hidrogen ilə əvəzləyə bilmədilər. Məlumatlara görə, hidrazinin ilk kəşfçisi Teodor Kurtsiy (1887) hesab olunur. Bu məlumat Dmitri Mendeleeyevin «Kimyanın əsasları» və Mişel Jua'nın «Kimyanın tarixi» əsərlərində qeyd olunmuşdur. Kurtsiy hidrazin sulfatı ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$) əldə etmişdi, lakin təmiz hidrazin yalnız 1894-cü ildə fransız kimyaçı Lobre de Brin tərəfindən alınmışdır.

Keyfiyyət reaksiyası olaraq hidrazin və bəzi aldehidlərdən, xüsusən də 4-dimetilaminobenzaldehyddən rəngli hidrazonların əmələ gəlməsində istifadə olunur. Hidrazin üzvi sintezdə, plas-

tiklər, rezin, insektisidlər, partlayıcı maddələr istehsalında, raket yanacağında, qızılın məhlullardan çıxarılması zamanı reduksiyaedici kimi tətbiq edilir. Hidrazin həmçinin, aşağı temperaturda işləyən yanacaq elementlərində yanacaq kimi istifadə olunur. Hidrazin və ammonium nitrat qarışığı oksigen balansı sıfır olan güclü partlayıcı vasitə olan astroloit kimi istifadə olunur, lakin hazırda praktiki əhəmiyyəti yoxdur. Hidrazin oksigenin udulması ilə əlaqəli korroziyanın qarşısını almaq üçün də korroziya əleyhinə agent kimi tətbiq edilir. Bu, suya əlavə edilərək istilik və enerji avadanlıqlarının və neft daşıma gəmilərinin korroziyadan qorunmasına kömək edir. Eyni məqsədlə, məsələn, natrium sulfid kimi reduktor duzları da istifadə edilə bilər, lakin hidrazinin üstünlüyü ondan ibarətdir ki, onun oksidləşmə məhsulu, natrium sulfidən fərqli olaraq, duz olmadığından suyun içində duzların qatılığının artmasına səbəb olmur. Hidrazin, həmçinin, kimya sənayesində minerallaşdırılmış suda olan oksigeni azaltmaq üçün də geniş istifadə olunur (elə sular buxar qazanları, ammoniyak istehsalı, zəif azot turşusu alınması və digər məqsədlər üçün istifadə olunur).



Hidrazin vasitəsilə metal örtüklər, tozlar və bəzi maddələrin zollarını əldə etmək mümkündür. Metal örtüklərinin bu üsulla alınması kimyəvi metodlar sinfinə aiddir. Bu metodun üstünlüyü, metalın mürəkkəb formaya malik əşyalar, kiçik hissələr və metal olmayan səthlər üzərinə bərabər şəkildə çökdürülməsi imkanındır. Həmçinin, örtük təbəqəsi elektrokimyəvi üsulla nisbətən mexaniki cəhətdən daha az gərgin olur və minimum miqdarda çirkləndirici maddələrdən olur. Bundan əlavə, hidrazin, qalvanik örtüklərin keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq məqsədilə elektrolitlərə əlavə olaraq istifadə edilir.

1960-cı illərdə hidrazin sulfatın dərman xüsusiyyətləri aşkar edilmişdir və o vaxtdan bəri bu maddə əsasında olan preparatlar onkologiya xəstələrinin müalicəsində tətbiq olunur. Xərçəng xəstəlikləri süd turşusunun maddələr mübadiləsinin pozul-

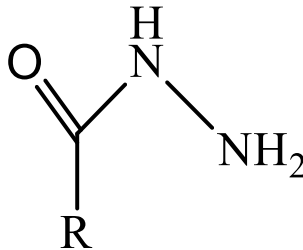
ması ilə müşayiət olunur, nəticədə süd turşusu karbon dioksida çevrilir, əksinə, qlukozaya çevrilə bilir ki, o da əvvəlcə süd turşusuna çevrilir. Karbohidrat mübadiləsinin pozulması hüceyrələri enerji ilə təmin etmir və bu, xərçəng xəstələrində çəki itkisinə və zəifləməyə gətirib çıxarır. Araşdırmalar göstərmişdir ki, hidrazin-sulfat süd turşusunun qlükoza çevrilməsinə cavabdeh olan fermenti inhibə edir. Həmçinin, hidrazin sulfatın şişlərin böyüməsini dayandıрмаğa və hətta onların parçalanmasına səbəb ola biləcəyi bildirilir.

Hidrazin sulfat əməliyyatla müalicə olunmayan, vaxtı ötmüş, yayılmış xərçəng formaları, xərçəngin təkrarı və metastazları olan – ağciyər xərçəngi (xüsusilə kiçik hüceyrəli olmayan), süd vəzləri, mədə, pankreas, boğaz, endometriya, uşaqlıq boynu, desmoid xərçəngi, yumşaq toxuma sarkoması, fibrosarkom, neyroblastoma, limfoqranulomatoz, limfosarkoma (monoterapiya və ya poliximoterapiya tərkibində) xəstəliklərin müalicəsində istifadə olunur. İkinci Dünya Müharibəsi zamanı, hidrazin Almaniyada “Messerschmitt Me-163” reaktiv təyyarələrinin yanacağına əlavə komponentlərdən biri kimi istifadə edilirdi (C-Stoff, hidrazin hidratının 30%-ə qədərini ehtiva edirdi). Hidrazin və onun törəmələri (metilhidrazin, qeyri-simmetrik dimetilhidrazin və onların qarışıqları (aerozin)) geniş şəkildə raket yanacağı olaraq istifadə olunur. Onlar müxtəlif oksidləşdiricilərlə birgə istifadə edilə bilər, bəzi hallarda isə tək komponentli yanacaq kimi tətbiq olunur. Bu halda mühərrikin işçi korpusu, onların katalizator üzərində parçalanma məhsulları olur. Bu yanaşma az güclü mühərriklər üçün əlverişlidir.

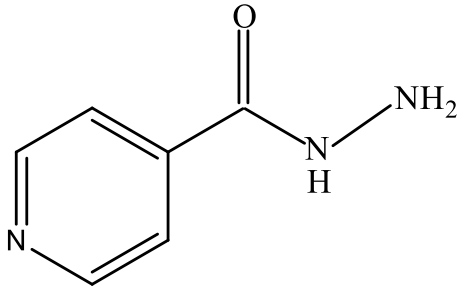
Hidrazin və onun əksər törəmələri məməlilər üçün çox toksik xassə daşıyır. Canlı orqanizmlərə hidrazin ümumi toksik təsir göstərir. Hidrazinin kiçik qatılıqları gözlərin, tənəffüs yollarının qıcıqlanmasına səbəb olur. Qatılığın artması ilə baş gicəllənməsi, baş ağrısı və ürəkbulanma başlayır. Sonra şiddətli ağrı, toksik ağciyər ödemi və koma nəticəsində isə ölümə səbəb ola

bilər. Hidrazinin mövcud havadakı uyğun maksimal qatılığı $0,1 \text{ mq/m}^3$ -dən çox olmamalıdır. Hidrazin və onun əsasında hazırlanmış dərmanlar insan üçün 1-ci və 2-ci təhlükə sinfinə aiddir.

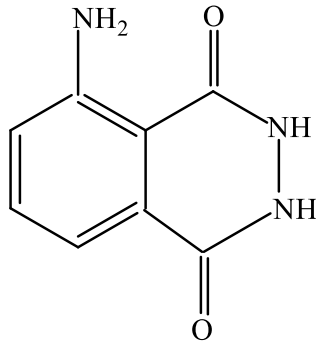
Hidrazidlər — oksoturşuların törəmələri (həm karbon turşuları, həm də digər üzvi turşular) ümumi formulu $R_kE(=O)_l(OH)_m$, ($l \neq 0$) olan, rəsmi olaraq turşu qalığının –OH hidroksil qrupunun hidrazin –NRNR₂ qalığı ilə əvəzlənmə məhsullarıdır, burada R — hidrogen (əvəz olunmamış hidrazidlər) və ya alkil, aril və ya digər hidrokarbon radikalıdır. Karbon turşularının hidrazidləri — karbohidrazidlər RCO-NRNR₂ adətən hidrazidlər adlanır, digər turşularla isə nomenklatura tələblərinə uyğun olaraq hidrazid adlandırılarkən turşu qalığının adı prefiks olaraq əlavə edilir. Məsələn, sulfo turşu hidrazidləri R-SO₂-NHNH₂ sulfonohidrazidlər kimi adlandırılır.



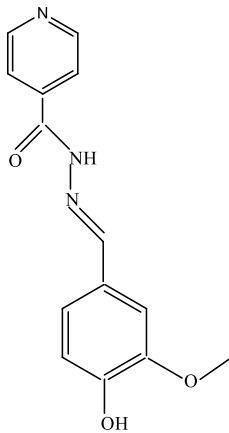
Bir çox karbon turşularının hidrazidləri bioloji fəallıq göstərir, bunlardan bəziləri tüberkloz əleyhinə vasitələr kimi tətbiq olunur (ATC qrupu J04AC: izoniazid, ftivazid), malein turşusunun hidrazidi isə bitkilərin böyüməsini tənzimləyən (retardant) maddə kimi istifadə edilir. Aminoftal turşusunun tsiklik hidrazidi — luminal — analitik kimyada hidrogen peroksidi və onun parçalanmasını sürətləndirən metal ionlarını (Cu(II), Co(II)) müəyyənləşdirmək, eləcə də kriminalistik qan (hemoqlobin) izlərini aşkar etmək üçün indikator kimi istifadə olunur.



(isoniazid)



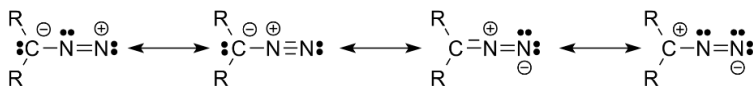
(luminal)



(ftivazid)

Diazobirləşmələr – ümumi formulu $R^1R^2C=N^+=N^-$ olan üzvi birləşmələrdir, burada R^1 və R^2 , hidrogen (H), hər hansı bir alkil və ya aril radikalı ola bilər. Bu sinfin ən sadə nümayəndəsi diazometan CH_2N_2 -dir.

Diazobirləşmələr, adətən, sarıdan bənövşəyi-qırmızıya qədər olan rənglərlə səciyyə olunur. Bu maddələrin rəngi, azot qrupunun elektron cütlərinin delokalizasiyası ilə şərtlənir və bu delokalizasiya müxtəlif rezonans strukturunun birləşməsi kimi təmsil edilə bilər.

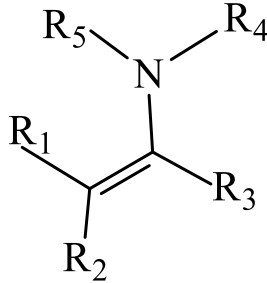


Ən yüksək keyfiyyət birinci və ikinci strukturlarda müşahidə edilir və bu diazo əlaqələri 1,3-dipolyar əlavə reaksiyalarına girmə meyli ilə və N-N rabitəsinin uzunluğunun $\sim 0,113$ nm olması ilə təsdiq edilir ki, bu da üçqat rabitəyə daha yaxındır.

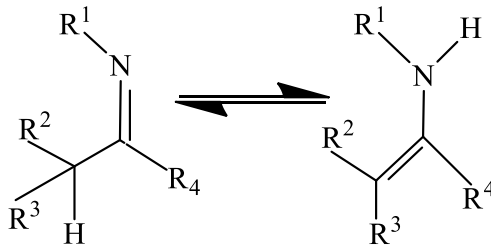
Diazobirləşmələrin İQ-spektrində $2000\text{—}2200\text{ sm}^{-1}$ bölgəsində N-N rabitəsinin valent rəqslərinə aid xarakterik bir zolaq mövcuddur.

Aşağı molyar çəkili diazobirləşmələr — partlayıcı qazlardır, yüksək molyar çəkili diazobirləşmələr isə maye və ya bərk maddələrdir.

Enaminlər (və ya vinilaminlər) — alkenilaminlər, ümumi formulu $R_2NCR=CR_2$ olan birləşmələrdir, burada amin qrupu ikili karbon-karbon rabitəsinin yanında yerləşir. Enaminlər aldehidlərin və ya ketonların ikili aminlərlə qarşılıqlı təsirindən əmələ gəlir. «Enamin» sözü iki hissədən ibarətdir: «en», bu üzvi kimyada ikinci rabitəyə sahib birləşmələri göstərmək üçün istifadə olunan bir sufiksdir; «amin» isə üzvi birləşmələrin amin qrupunu bildirən adıdır.



Birli və ikili enaminlər üçün enamin-immin tautomeriyası səciyyəvidir. Bu tautometriya prosesi enamin və immin formalarının qarşılıqlı çevrilməsindən ibarətdir. Enamin formasında amin qrupu (-NH₂) karbohidrogenlərlə ikiqat rabitə ilə bağlanmış karbon atomuna bağlıdır, immində isə azot atomu karbonla ikiqat rabitə vasitəsilə birləşir və amin qrupunun hidrogeni karbon atomuna köçür. Bu tautometriya iki formanın bərabərliyi ilə baş verir və mühit şərtlərindən (məsələn, həlledici, temperatur və s.) asılıdır. Bu proses xatırladılan birləşmələrin reaksiya qabiliyyətinə və xassələrinə təsir edə bilər.

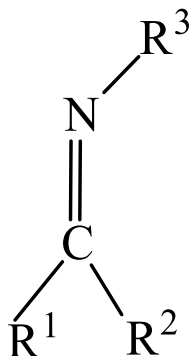


İminlər — $R^1R^2C=NR^3$ ümumi formuluna malik olan üzvi birləşmələrdir, burada R^1, R^2 — H, Alk, Ar və R^3 — H, Alk, Ar, tərkibi NR^3 fragmentinin ikiqat rabitə ilə karbon atomuna birləşməsi ilə səciyyəlidir. İminlər, aldehydlərin (əgər R^2 — H, bu halda aldiminə) və ketonların (əgər R^1, R^2 — Alk, Ar, bu zaman ketiminlər) azotlu analoglarıdır. Bu birləşmələrdə azot atomu karbonla ikiqat rabitə və amin qrupunun hidrogeni isə aldehyd və ya keton funksional qrupları vasitəsilə birləşir. İminlər müxtəlif

reaksiyalarda iştirak edir və çox vaxt kimyəvi sintezlərdə ara məhsullar kimi istifadə olunur.

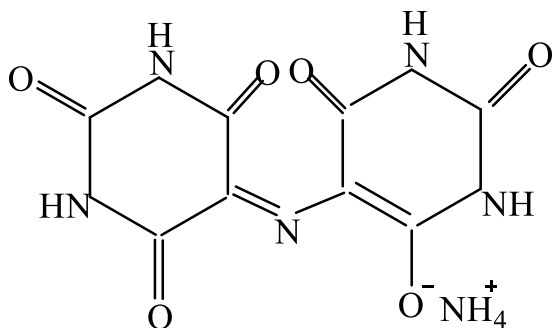
İminlərə həmçinin, azometinlər (Şiff əsasları) də aiddir. Azometinlər, tərkibində $-C=NR$ (burada R — alkillər, arillər və ya hidrogen) olan birləşmələrdir və adətən, aldehidlər və ketonlarla aminlərin reaksiyasından alınır. Bu birləşmələr Şiff əsasları adlanır və xüsusilə qeyri-sabit, lakin kimyəvi sintezlərdə geniş istifadə olunan maddələrdir. Azometinlər çox vaxt katalizator, kompleks və reaksiya qabiliyyətinə malik birləşmələr kimi istifadə olunur. Onlar müxtəlif analiz və reaksiyalarda, məsələn, redoks reaksiyaları və kompleks quruluşlarının hazırlanmasında iştirak edə bilər.

Sistemli nomenklaturaya görə, -imin sonluğu yalnız iminoqrupa (yəni, R^3-H olduğu halda) malik birləşmələri göstərmək üçün istifadə olunur. Bu halda, iminin birləşmələri, azot atomunun karbonla ikiqat rəbitədə birləşdiyi və digər bir radikalın (R^1 və ya R^2) hidrogen (H) ilə əlaqəli olduğu birləşmələrdir. Məsələn, $R^1R^2C=NH$ formullu birləşmələr iminlər adlanır. Bu sistemlik adlandırma həmçinin, bu birləşmələrin kimyəvi xüsüsələrini və strukturunu əks etdirir.



İminlər, adətən, suda həll olmayan və üzvi həlledicilərdə həll olan yağlı və ya kristal maddələrdir. Ayrı-ayrı birləşmiş iminlər rəngsiz olur, lakin aromatik sistemlə və ya ikiqat rəbitənin sistemində amin qrupunun qoşulması ilə onlar rənglənir, boya

maddələri (azometin boya maddələri) və indikatorlar kimi istifadə olunur. Mureksid bunlara nümunədir. Mureksid, ammonium duzlarının, xüsusilə də metal ionlarının mövcudluğunda pH dəyişikliklərini göstərə bilən bir indikator kimi istifadə olunur və həm də kiçik miqdarda metalların müəyyən edilməsi üçün istifadə edilir. Bundan başqa, bu rəngli iminlər, analitik kimyada və müxtəlif sənaye sahələrində, o cümlədən boyaların istehsalında geniş tətbiq olunur.



İmin qruplarının İQ spektrinə xarakterik olan udulma zolağı alifatik iminlər üçün 1690-1640 sm^{-1} , aromatik iminlər (məsələn, N-benzilidenanilinlər) üçün isə 1631-1613 sm^{-1} intervalında yerləşir. Bu zolaqlar, C=N rabitəsinin udulma zolaqlarına uyğun gəlir və bu zolaqların mövqeyi rabitənin təbiətinə və molekulyar mühitə görə dəyişə bilər.

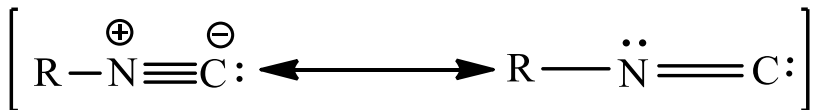
İzonitrillər (və ya izosianidlər, karbilaminlər) $\text{—R—C}^+\equiv\text{N}^-$ ümumi formula malik olan üzvi birləşmələrdir. Onlar nitrillərlə ($\text{R—C}\equiv\text{N}$) izomerdir. Nomenklatura sistemində belə birləşmələr üçün “izosianid» adının istifadəsi tövsiyə olunur. İzonitrillər zəhərli və güclü, kəskin pis bir qoxuya malikdir. Aşağı molekulyar kütləli izonitrillər maye şəkildə olur, amma molekulyar kütlə artdıqca izonitrillər bərk maddələrə çevrilir. Bu birləşmələr mühüm kimyəvi xassələrə malikdir və müxtəlif üzvi birləşmələrin sintezində istifadə oluna bilər.

İzonitril qrupunun strukturunu iki qrup hibridi kimi təqdim etmək olar:

1. Bipolyar forma: Bu strukturda karbon atomu mənfi yükə (C^-), azot atomu isə müsbət yükə (N^+) malikdir, bu da molekulu yüksək polyar olduğunu və kimyəvi reaksiyalara qarşı yüksək aktivliyini izah edir.

2. Karben forması: Bu strukturda karbon atomu iki valent elektronuna (karben kimi, $C:$ malikdir, azot isə mənfi yükə malik olur (N^-).

Bu iki forma izonitril qrupunda elektronların paylanması müxtəlif yollarını təmsil edir və onun yüksək reaksiyagagirmə qabiliyyətini izah edir.



İzonitril qrupunun, nitril qrupuna bənzər şəkildə, düz xətti olduğunu qeyd etmək olar ($C-N-C$ bucağı 180° -dir). İzonitrillərdə $C=N$ rabitəsinin uzunluğu $0,117$ nm-dir, bu da nitril rabitəsinin uzunluğuna ($0,116$ nm) çox yaxındır. İzonitrillərin İQ-spektroskopik parametrləri də nitrillərə oxşardır. İzonitrillərin xarakterik zolağı $2100-2200$ sm^{-1} aralığındadır, nitrillərin isə $2200-2250$ sm^{-1} aralığında olduğundan, bu, ümumi strukturda bipolyar strukturun daha böyük pay sahibi olmasını göstərir.

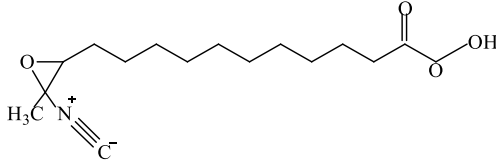
İzonitril qrupunun karbonu, ^{13}C NMR spektrində $150-160$ Hs. aralığında siqnal verir. Bu, izonitrilin karbon atomunun yüksək elektronegativliyini göstərən və təcrid olunmuş bir vəziyyətdə olduğunu göstərir, çünki bu karbon atomu ikiqat rabitə ilə azotla birləşmişdir. Bu aralıq izonitril qrupunun xassələrinə uyğun gəlir.

İzonitril qrupu, karbensiz rezonans formasında ikivalentli karbonu ehtiva edən yeganə sabit funksional qrupdur. Buna görə də, izonitrillər 1,1-birləşmə reaksiyalarına meyillidir, çünki bu reaksiyalar karbon atomunun daha sabit dördvalentli vəziyyətə keçməsinə təmin edir. Bu, nitrillərə xas olan izonitril qruplarının 1,2-birləşmə reaksiyalarından fərqlənməsini təmin edir. Başqa bir xüsusiyyət, bipolyar rezonans formasında karbon atomunda

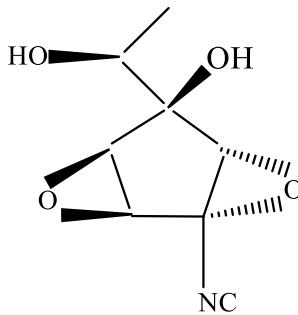
mənfi yükün toplanmasıdır, bu da izonitrillərin elektrofil agentlərə qarşı yüksək reaksiya qabiliyyətini təmin edir və buna görə də, nitrillərdən fərqli olaraq, onların nukleofillərə qarşı aşağı reaksiya qabiliyyəti göstərir.

İzonitrillər güclü kəskin pis bir qoxuya malik olduğundan, bu xüsusiyyət Hofmann üsulu ilə ilkin aminlərin izonitril sınağında keyfiyyətin aşkarlanmasında istifadə olunur: tədqiq edilən maddənin xloroformdakı məhlulu spirt məhluluna əlavə edilir və ilkin amin izonitrili asanlıqla güclü xarakterik qoxu ilə aşkar edilir; izonitrillərin güclü qoxusuna görə, sınaq çox yüksək həssaslığa malikdir.

İzonitrillər təbiətdə nisbətən nadir hallarda rast gəlinir, ilk təbii qaynaqlarda tapılan izonitril *Kszantotsillin* olmuşdur, bu, *Penicillium notatum* göbələyi tərəfindən ifraz olunur və 1957-ci ildə alınmışdır. Sonrakı dövrlərdə bioloji aktivliyə malik bir sıra digər izonitrillər, xüsusilə *Chromobacterium violaceum* bakteriyalarından alınan aerosianidin antibiotiki hazırlanmışdır.



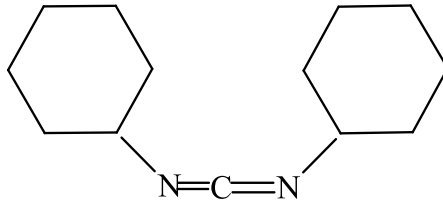
Aerosianidin və mikotoksin trixoviridin göbələyi



Mikotoksin

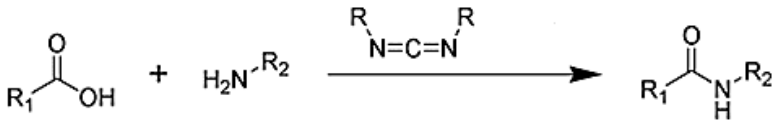
Dəniz onurğasız canlıları–süngərlər və qılafli molyuskalarda izonitrillər və biogenetik olaraq onlarla yanaşı formamidlər, izotiosianatlar və bəzi hallarda hətta imino-karbonildixloridlər tapılmışdır.

Karbodiimidlər — $RN=C=NR'$ ümumi formuluna malik üzvi birləşmələrdir. Ən çox öyrənilən nümunə 1,3-ditsikloheksil-karbodiimiddir. Bu birləşmə, üzvi sintezdə, xüsusilə peptid rabitələrinin qurulması, mürəkkəb efir və amidlərin sintezində aktivləşdirici kimi geniş istifadə olunur.

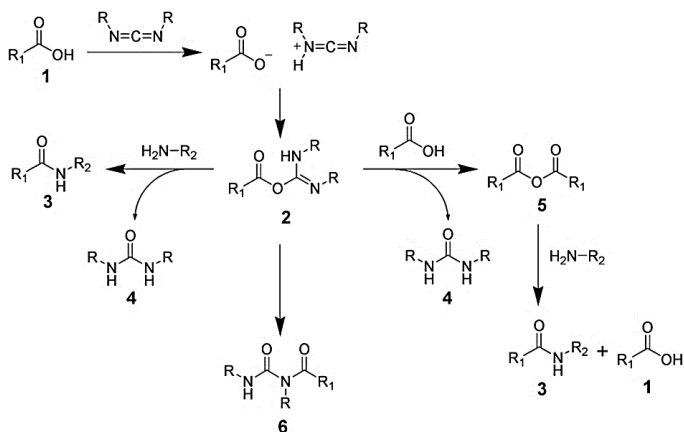


Karbodiimidlər — maye və ya bərk maddələrdir. Onların stabilliyi, molekulda alkili radikalların uzadılması ilə, həmçinin ikili, üçlü və aromatik radikalların mövcudluğu ilə artır. Bu birləşmələr peptid və amid rabitələrinin sintezində, xüsusilə kimyəvi aktivatorlar və katalizatorlar kimi istifadə edilir.

Suda həll olan karbodiimidlər, karboksil qruplarını ($-CO-OH$) aktivləşdirərək amidlərin sintezində istifadə olunur. Bu proses, xüsusən peptidlər və amidlər hazırlamaq üçün mühüm bir addımdır. Karbodiimidlər, bu sintezlərdə karbonil qrupuna yaxınlaşaraq, amid rabitəsinin yaranmasına kömək edən bir elektrofil aktivləşdirirlər.



Aktivləşdirilmiş karboksil komponenti asanlıqla aminlərlə reaksiyaya girə bilər, nəticədə amid və onun müvafiq birləşməsi yaranır. Reaksiya adətən pH 4,5-5-də aparılır.



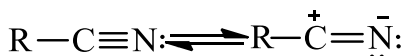
Bu üsul peptidlərin sintezində geniş tətbiq olunur.

Nitrillər — ümumi formulu R—C≡N olan üzvi birləşmələrdir və formal olaraq sinil turşusunun (HC≡N) C-əvəzlənmiş törəmələri hesab olunur. Birləşmələrin —C≡N qrupu nitril qrupu adlanır.

Nitrillər həmçinin, karbon turşularının törəmələri kimi nəzərdən keçirilir (amidlərin dehidratlaşma məhsulları) və müvafiq karbon turşularının törəmələri kimi adlandırılır, məsələn, CH₃C≡N — asetonitril (sirkə turşusunun nitrili), C₆H₅CN — benzonitril (benzoy turşusunun nitrili). Sistematik nomenklaturada nitrillər adlandırılarkən “karbonitril” suffiksi istifadə olunur, məsələn, pirrol-3-karbonitril. Nitrillər, əgər nitril qrupu hərəkətlidirsə və ya halogen xassələrinə malikdirsə, adətən sianidlər olaraq adlandırılır, məsələn, C₆H₅CH₂CN — benzilsianid, C₆H₅COCN — benzoilsianid, (CH₃)₃SiCN — trimetilsililsianid.

Nitril qrupundakı azot və karbon atomları sp hibridləşmə vəziyyətindədir. C≡N üçqat rabitəsinin uzunluğu 0,116 nm-dir, R-CN rabitəsinin uzunluğu isə 0,1468 nm-dir (məsələn, CH₃CN üçün). Nitril qrupu mənfi mezomer və induktiv effektlərə malikdir, onlar üçün Hammet sabitləri: σ_M = 0,56; σ_N = 0,66; σ_N⁻ = 1,00; σ_N⁺ = 0,659 və induktiv Taft sabiti σ* = 3,6-dır. Bu xüsusiyyətlər nitril qrupunun yüksək elektron qəbuletmə və yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olmasını göstərir.

Nitrobirləşmələrin elektron quruluşunu iki rezonans strukturu vasitəsilə təsvir etmək olar.



Bu rezonanslı strukturlar, nitrillərin həm induktiv, həm də mezomerik təsirlərini izah edir və onların kimyəvi reaksiya qabiliyyətinə təsir göstərir.

Bu birləşmələrin İQ spektrlərində və kombinə edilmiş spektrlərində nitril qrupu 2220—2270 sm^{-1} bölgəsində udulma zolağına malikdir. Bu, karbon və azot arasındakı üçqat rabitə rəqsləri ilə əlaqəlidir. Udulma uzunluğu qrupun ətrafında olan funksional qruplardan və ya həlledicinin polyarlığından asılı olaraq bir az dəyişə bilər.

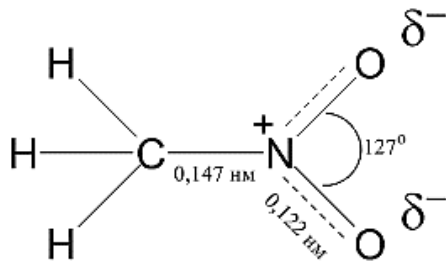
Nitrillər maye və ya bərk maddələrdir. Onlar üzvi həlledicilərdə həll olur. Aşağı molekulyar kütləli nitrillər suda yaxşı həll olur, lakin onların molekul kütləsi artdıqca suda həllolma qabiliyyəti azalır.

Nitrobirləşmələr — NO_2 nitroqrupu ehtiva edən üzvi birləşmələrdir. Nitrobirləşmələr, ümumiyyətlə, C-nitrobirləşmələri kimi başa düşülür, burada nitroqrup karbon atomu ilə əlaqələndirilir (nitroalkanlar, nitroarenlər, nitroalkenlər). O- və N-nitrobirləşmələr ayrıca siniflərə ayrılır — mürəkkəb efirlər (üzvi nitratlar) və nitraminlər.

R radikalının quruluşuna əsasən, nitrobirləşmələr aşağıdakı tiplərə bölünür:

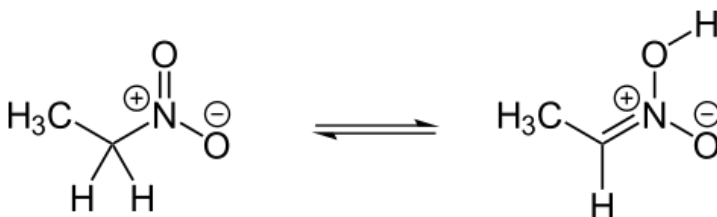
1. Alifatik nitrobirləşmələr (sadə alifatiklər, mürəkkəb alifatiklər)
2. Aromatik nitrobirləşmələr.
3. Heterotsiklik nitrobirləşmələr.

Nitrobirləşmələr karbon atomunun nitro qrupu ilə birləşməsinə əsasən, aşağıdakı tiplərə də bölünür: birli nitrobirləşmələr, ikili nitrobirləşmələr, üçlü nitrobirləşmələr. Bu qruplaşdırma nitro birləşmələrin kimyəvi və fiziki xüsusiyyətlərini təyin etməyə kömək edir.



Nitrobirləşmələr azotun NO₂ qrupunu ehtiva edən üzvi bir-
ləşmələrdir. Nitrometanın molekulunda nitro qrupu düz konfiqurasiyaya malikdir. Azot və oksigen atomları sp² hibridləşmə vəziyyətindədir və N-O rabitələri bərabərdir. Bu rabitələr 0,122 nm uzunluğundadır. O-N-O bucağı 127°-dir və C-N rabitəsinin uzunluğu 0,147 nm təşkil edir. C, N və O atomları bir planda yerləşir.

A-Hidrogen atomlarının mövcudluğunda (birli və ikili alifatik, nitro birləşmələrdə) nitrobirləşmələr və nitron turşular (nitrobirləşmələrin açıq-formaları) arasında tautometriya mümkündür.



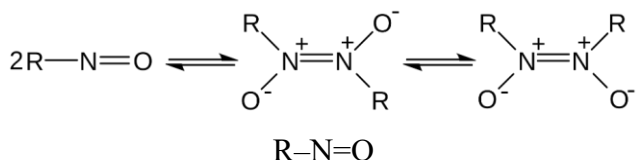
Aşağı molekulyar kütləli nitroalkanlar rəngsiz mayelərdir, aromatik nitroalkenlər isə rəngsiz və ya sarımtıl, asanlıqla əriyən bərk maddələrdir və müəyyən bir qoxuya malikdirlər, suda həll olurlar.

Alifatik nitrobirləşmələrin UB spektrlərində intensiv bir zolaq 200-210 nm-də və zəif bir zolaq 270-280 nm-də müşahidə olunur. Aromatik nitrobirləşmələrə məxsus zolaq isə təxminən 250-300 nm diapazonundadır.

¹H NMR spektrlərində α -mövqeyində hidrogen atomu üçün kimyəvi sürüşmələr 4-6 Hs bölgəsindədir.

Nitrobirləşmələrin ən vacib nümayəndələri tetranitrometan, nitrotsikloheksan, nitrobenzol, trinitrotoloul, nitronaftalinlərdir. Onlar boya, dərman və partlayıcı maddələrin istehsalında istifadə olunur.

Nitrozobirləşmələr — bir və ya bir neçə nitroz qrupu — N=O olan üzvi birləşmələrdir, bunlarda karbon (C-nitroz birləşmələri), azot (N-nitroz birləşmələri — nitrozaminlər, R₂N-N=O), oksigen (O-nitroz birləşmələri — üzvi nitritlər, azot turşusunun mürəkkəb efirləri), kükürd (nitrootiollar, RS-N=O) ilə birləşmişdir. Nitroz birləşmələri adətən C-nitroz birləşmələri kimi başa düşülür. Bu birləşmələri, nitrozil qrupunun hidrokarbon törəmələri kimi də nəzərdən keçirmək olar. Həmçinin, həm metallar (M-N=O), həm də qeyri-metallarla (məsələn, Cl-N=O, NO-ClO₄) əlaqəli qeyri-üzvi nitrozil birləşmələri də məlumdur.



Nitrozobirləşmələr dimerləşmə qabiliyyətinə malikdir və məhlul və ərintilərdə monomer və dimerlərin tarazlıq qarışığı şəklində mövcuddur. Fərdi halda əksər nitrozobirləşmələr dimer formasında olur və bu dimerlər üçün *sis-trans*-izomerlik mümkündür. Elektron qəbul edən əvəzedicilər daxil edildikdə dimerləşmə meyli azalır: trixlor- və triflornitrozometanlar əsasən monomer formasında mövcuddur. *Trans*-izomerlər *sis*-izomerlərdən daha sabitdir. Məhlullarda və qızdırıldıqda dimerlərin dissosiasiya dərəcəsi artır.

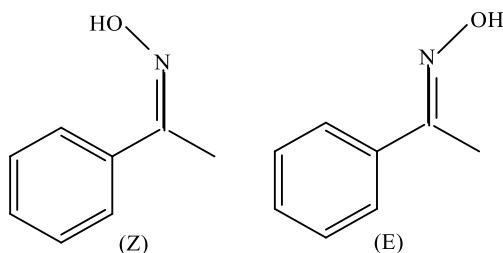
Üzvi nitrozobirləşmələr metal ionları ilə qarşılıqlı təsirə malikdir. Monomer nitrozobirləşmələr yaşıl və ya mavi rəngdə olur. Monomer nitrozobirləşmələrin spektrlərində maksimum üç zolaq müşahidə edilir: görünən diapazonda 630—790 nm ($\epsilon \sim 45\text{--}60$, $n\pi$ -keçidi zolağı), ultrabənövşəyi diapazonda 270—290 nm ($\epsilon \sim 80$, $\sigma\pi^*$ -keçidi zolağı) və 220 nm ($\epsilon \sim 5 \cdot 10^3$, $\pi\pi^*$ -keçidi zolağı). Dimer nitrozobirləşmələr rəngsizdir. *Trans*-izomerlərin

UB-spektrində 280—300 nm-də ($\epsilon \sim 5 \cdot 10^3 - 12 \cdot 10^3$, $\pi\pi^*$ -keçidi zolağı) udulma zolağı müşahidə edilir, *sis*-izomerlərdə isə bu zolaq 10-15 nm qısdalğalı sahəyə doğru yerini dəyişir.

Monomer nitrozobirləşmələrin İQ spektrində nitrozoqrupunun valentlik rəqsləri üçün 1540—1620 sm^{-1} (alifatik nitrozobirləşmələr) və ya 1500—1512 sm^{-1} (aromatik nitrozobirləşmələr) diapazonunda xarakterik zolaq müşahidə edilir. Alifatik və aromatik nitrozobirləşmələrin *trans*-dimerlərində bu zolaq müvafiq olaraq 1176—1290 və 1253—1299 sm^{-1} -də görünür. *Sis*-dimerlərdə isə bu zolaqlar dublet formasında meydana çıxır: alifatik nitrozobirləşmələr üçün 1323—1344 sm^{-1} və 1330—1420 sm^{-1} , aromatik nitrozobirləşmələr üçün isə 1389 sm^{-1} və 1409 sm^{-1} -də.

Kütlə spektrlərində (o cümlədən dimerlər üçün) molekulyar ionların pikləri və xarakterik parçalanma pikləri müşahidə olunur. Bu birləşmələrin ümumi xüsusiyyətlərdən biri NO qrupunun asanlıqla ayrılmasıdır.

Oksimlər (və ya izonitrozobirləşmələri) — tərkibində bir və ya bir neçə izonitrozoqrup ($\text{RR}_1\text{C}=\text{N}-\text{OH}$) olan üzvi birləşmələrdir. Adətən, aldehidlərin ($\text{R}_1=\text{H}$) törəmələri — aldoksimlər və ketonların törəmələri — ketoksimlər kimi nəzərdən keçirilir. Aldoksimlər və asimmetrik ketonların oksimləri üçün $\text{C}=\text{N}$ rabitəsində *sis-trans* izomerlik səciyyəvidir.



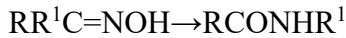
Oksimlər adətən aşağı ərimə temperaturuna malik bərk maddələrdir, təmiz halda ağ rəngdə olur. Suda pis, lakin üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur. *Sis*- və *trans*-izomerlər fiziki xassələrinə (ərimə temperaturu, spektrlər) görə fərqlənir. Stereoizo-

merlərin bir-birinə çevrilməsi turşuların təsiri və ya şüalandırma zamanı baş verir.

Oksimlərin İQ spektrlərində aşağıdakı rəqslər müşahidə olunur:

- O-H rabitəsinin valent rəqslərinin zəif udulma zolaqları $3650-3500\text{ sm}^{-1}$ intervalında;
- C=N rabitəsinin valentlik rəqsləri $1690-1650\text{ sm}^{-1}$ intervalında;
- N-O rabitəsinin valentlik rəqsləri isə güclü udulma zolaqlarında və $960-930\text{ sm}^{-1}$ intervalında müşahidə olunur.

Ketoksimlər turşu və ya asilləşdirmə agentlərinin təsiri altında amidlərə çevrilir (Bekman qruplaşması). Bu qruplaşma stereospesifikdir — hidrosilə *trans*-vəziyyətdə yerləşən radikal azota miqrasiya edir:



Mexanizm:

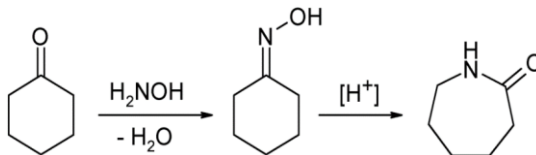
1. Protonlaşma nəticəsində oksim hidrosil qrupu daha asan ayrılan qrup halına gəlir.

2. *Trans*-formada yerləşən radikal (R və ya R') karbon atomundan ayrılaraq azota miqrasiya edir.

3. Nəticədə amid əmələ gəlir.

Bu reaksiya kimyada çox vacibdir və amidləri sintez etmək üçün geniş istifadə olunur.

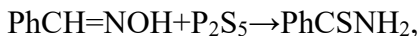
Tsikloheksanonoksimin Bekman qruplaşması kapro-laktam–kapronun (neylon-6) monomerinin istehsalının sənaye üsuludur. Bu üsul kimya sənayesində əhəmiyyətli bir yer tutur və neylon-6 istehsalı üçün geniş şəkildə istifadə olunur. Neylon-6, toxuculuq və avtomobil sənayesində, eləcə də qablaşdırma materiallarının istehsalında tətbiq olunur.



Bekman qruplaşması zamanı həmçinin, O-əvəzlənmiş ketoksimlərin (oksimlərin mürəkkəb efirləri, Bekman-Cepmen yenidənqruplaşması) əmələ gəlməsi baş verir.



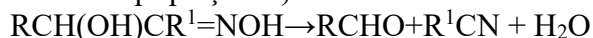
Bekman qruplaşması P_2S_5 təsiri altında da baş verə bilər, bu, həm qruplaşma katalizatoru, həm də sulfidləşdirici kimi çıxış edir. Bu halda reaksiya məhsulu tiolamidlər olur. Beləliklə, benzaldoksim bu şəraitdə tiobenzamid əmələ gətirir.



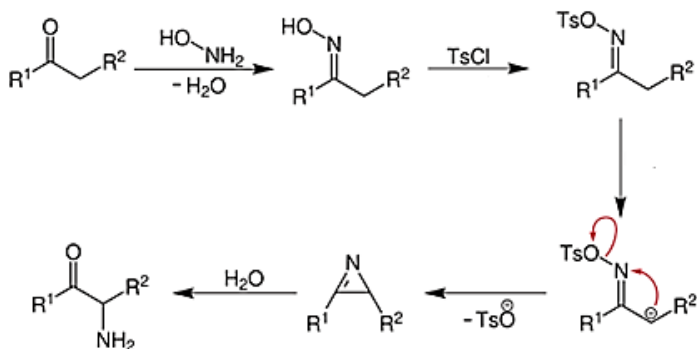
Benzofenonoksim P_2S_5 təsiri altında tiobenzanilidə yenidən qruplaşır.



α -Hidroksiketoksimlər Bekman qruplaşması şəraitində aldehid və nitrilin əmələ gəlməsi ilə parçalanır (Bekman parçalanması və ya Verner qruplaşması).



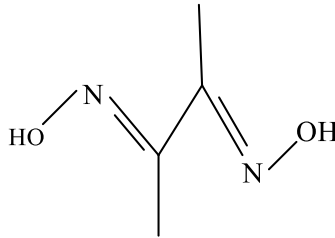
O-sulfonatlar-oksimlər alifatik ketonların əsaslarının təsiri altında yenidən qruplaşmağa məruz qalır və sonradan α -aminoke-tonlara hidroliz olunan azirinlər əmələ gətirir (Neberin qruplaşması). Bu reaksiya ketonların α -aminləşməsinin sintez üsuludur.



Bəzi oksimlər (alloksim, dietiksim, dipiroksim, izonitrozin, pralidoksim) fosfor-üzvi birləşmələr ilə zəhərlənmələrdə antidot olaraq istifadə olunur.

Tsikloheksanonun oksimi böyük miqdarda istehsal olunan bir məhsuldur və kaprolaktam istehsalında istifadə olunur.

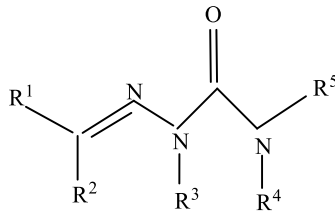
Dimetilqlioksim analitik kimyada nikeli təyin etmək və miqdarını müəyyənləşdirmək üçün istifadə olunur (Çuqayev reaktivi). Bu maddənin nikellə kompleksləşmiş forması (nikelin dimetilqlioksimatı) qırmızı pigment kimi istifadə edilir.



Çuqayev reaktivi

Semikarbazonlar (semikarbazid və hidrazon) uyğun quruluşa malik birləşmələrdir ($R_2C=N-NH-CO-NH_2$). Bu birləşmə semikarbazidlərin karbonilli birləşmələrlə - aldehyd və ketonların kondensləşməsi nəticəsində yaranan məhsullardır.

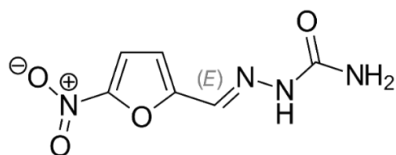
Semikarbazonlar bərk, asan kristallaşan və adətən, dəqiq ərimə temperaturuna malik maddələrdir. Semikarbazonlar demək olar ki, suda həll olmur, lakin aşağı molekullu spirtlərdə, polyar üzvi həlledicilərdə və güclü turşuların sulu məhlullarında həll olurlar.



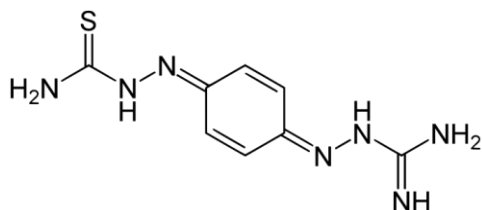
Semikarbazonların əmələ gəlməsi analitik kimyada aldehydlərin və ketonların identifikasiyası üçün istifadə olunur,

çünkü bu, onların əmələ gətirdiyi semikarbazonların ərimə temperaturuna əsaslanır. Bu metod həmçinin, aldehidlərin və ketonların təmiz şəkildə ayrılmasında tətbiq olunur (semikarbazonların əmələ gəlməsi, təkrarlanan kristallaşma və hidroliz yolu ilə).

Bəzi semikarbazonlar dərman vasitəsi kimi tətbiq edilir. Məsələn, 5-nitrofurfuril semikarbazonu (furasilini) yerli təsirli antiseptik kimi, ambazon (fərinqosept) isə yerli bakteriostatik olaraq istifadə olunur.

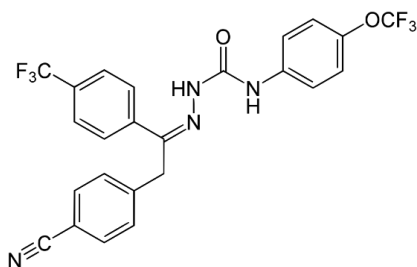


furasilin (nitrofuril)



fərinqosept (ambazon)

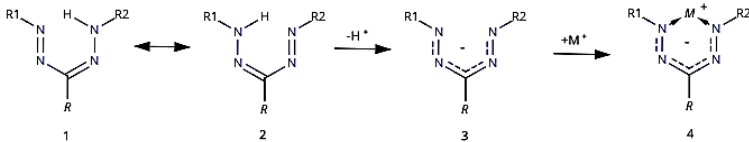
Bəzi semikarbazonlar keyfiyyətli insektisid (metaflumizon) və herbisid (diflufenzopir) kimi istifadə olunur.



Metaflumizon

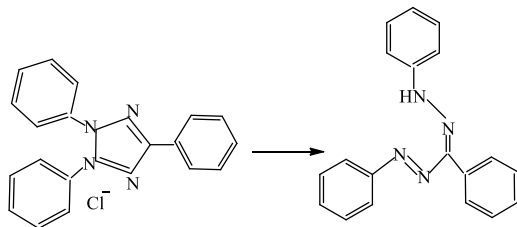
Formazanlar (azohidrazonlar) — $R_1N=N-CR_2=N-NHR_3$ ümumi formuluna malik olan birləşmələrdir və formal olaraq sərbəst şəkildə mövcud olmayan formazan $H_2NN=CHN=NH$ (qarıışqa turşusunun azohidrazonu) törəmələridir. Formazanlarda atomların nömrələnməsi və əvəzləyicilərin yerləşməsi azoqrupların azot atomundan başlayır, ən çox araşdırılan 1,5-di- və 1,3,5-triəvəzlənmiş formazanlardır. Bir çox aril və heteroaril əvəzlənmiş formazanlar parlaq rəngə malikdir.

Formazanların N-H rabitələri asanlıqla dissosiasiya olur və buna görə də formazanlar üçün tautometriya xarakterikdir: 1,5-əvəzlənmiş formazanlar iki tautomer 1 və 2 şəklində mövcud ola bilər. Deprotonlaşma zamanı yaranan anion 3 rezonansla stabilləşir. Formazanlar keçid metal ionları (Cu^{2+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Zn^{2+} və s.) ilə parlaq rəngli xelat kompleksləri əmələ gətirir (4).



Formazanlar amfoter birləşmələrdir, azotun azoqrupunun atomu ilə protonlaşır (beləliklə, 1,5-difenilformazanın pKa dəyəri təxminən 16,5-dir), 1,3,5-yerləşdirilmiş formazanlar da azot atomları ilə alkilləşir.

Tiazolium duzlarından alınan rəngli formazanlardan histoloji kimyada geniş istifadə olunur. 1941-ci ildə müəyyən edilmişdir ki, hüceyrələrdəki mövcud birləşmələrin (aldozalar, qlutation, askorbin turşusu, sistin) təsirindən tetrazolium duzları canlı hüceyrələr tərəfindən mənimsənilir. 1942-ci ildə G. Lakon tərəfindən tetrazolium duzları ilə toxumanın rənglənməsi, toxuma sağ qalma qabiliyyətinin müəyyən etmək üçün metod kimi təklif edilmişdir (topoqrafik tetrazol metodunda). 2,3,5-trifeniltetrazolium xloridinin həll edilməsi ilə rənglənmə zamanı, formazanın əmələ gəlməsindən irəli gələn qırmızı rəng yalnız canlı toxuma sahələrində, fermentativ aktivlik göstərən bölgələrdə müşahidə olunmuşdur.

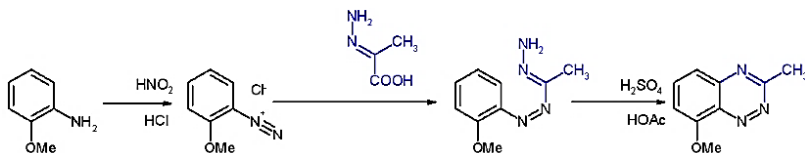


Tetrazolium nüvəsinin əvəzləyicilərinin dəyişdirilməsi bu redoks-boyalarındakı xüsusiyyətləri modifikasiya etmək üçün istifadə olunur. Aşağıda biokimyəvi tədqiqatlarda tez-tez istifadə olunan və rənglənmiş formazanlara çevrilən bəzi tetrazolium duzları barədə məlumat əks etdirilmişdir:

- INT—2-(4-yodofenil)-3-(4-nitrofenil)-5-fenil-2H-tetrazolium xlorid
- MTT—3-(4, 5-dimetil-2-tiazolil)-2, 5-difenil-2H-tetrazolium bromid
- XTT—2,3-bis-(2-metoksi-4-nitro-5-sulfofenil)-2H-tetrazolium-5-karboksanilid
- MTS—3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-karboksimetoksi-fenil)-2-(4-sulfofenil)-2H-tetrazolium
- TTC—2,3,5-trifenil-2H-tetrazolium xlorid

Keçid metal və duzları ilə formazanların xelat duzları (ümumiyyətlə, mis və kobalt kompleksləri) toxuculuq liflərinin rənglənməsi üçün boyalar kimi istifadə olunur.

Arilformazanlarının asidlərin təsiri ilə benzo-1,2,4-triazinasına bağlanması 1,2,4-triazinasın sintezinin ilk metodlarından biri olub (Bamberger sintezi), hal-hazırda da sintez baxımından öz əhəmiyyətini qoruyub saxlayır. Bu ilkin formazanlar, klassik metodda, diazonium duzlarının hidrazonlarla qarşılıqlı təsiri nəticəsində sintez edilir.



GİRİŞ ÜÇÜN ƏDƏBİYYAT

1. Галочкин А.И., Ананьина И.В. Органическая химия. Книга 3. Азотсодержащие и карбонильные соединения. Карбоновые кислоты и их производные. Учебное пособие для ВУЗов. Москва. 2022, 432 с.

2. Навроцкий М.Б., Брунилина Л.Л. Азотсодержащие органические соединения. Издво Волгоградского Государственного Технического Университета. Учебное пособие. Волгоград. 2019, 96 с.

3. Вострикова Н.М. Азотсодержащие органические соединения. Учебное пособие. Изд-во СФУ. Красноярск. 2012, 83 с.

4. Макарова Н.И. Кислород и азотсодержащие органические соединения. Учебно-методическое пособие Кубанского Государственного Аграрного Университета. Краснодар. 2015, 174 с.

5. Менделеева Е.А., Морозова Н.И. Органическая химия. Часть III: Кислород- и азотсодержащие органические соединения. Учебное пособие. Москва. 2001, 56 с.

6. Сидорова Е.Ф., Зимняков А.М., Лепилина М.Б. Разработка тестовых заданий по теме: «Азотсодержащие органические соединения». Известия Пензенского Государственного Педагогического Университета им В.Г. Белинского. 2006, № 5. С. 225-231.

7. Огородник В.Э., Аршанский А.Я. Методика изучения азотсодержащих органических соединений. Лабораторный практикум по методике преподавания химии: практикоориентированный подход. Биология и Химия. 2013, № 4. С. 1-8.

8. Абакаров Г.М., Гаджимурадов Р.М. Полициклические азотсодержащие гетероциклические соединения. Монография. Махачкала: Изд-во ДГТУ. 2018, 105 с.

9. Поллодек-Фабини Р., Бейрих Г. Органический анализ. 1981, Л: Химия. 624 с.

10. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. Учебник для студентов фармацевтических факультетов. Харьков. Изд-во Основа. 2007, 776 с.

11. Бартон Д., Оллис У.Д. Под ред. Н.К. Кочеткова Общая органическая химия. Том 3. Азотсодержащие соединения. Москва. Изд-во Химия. 1982, 736 с.

12. Карцев В.Г., Толстикова Г.А. Азотистые гетероциклы и алкалоиды. Книга в 1-х томах. Москва. 2001, 601 с.

13. Юровская М.А., Куркин А.В., Лукашев Н.В. Химия ароматических гетероциклических соединений. Методическое пособие для студентов. Москва. 2007, 51 с.

14. Дерябина Г.И., Нечаева О.Н., Потапова И.А. Органическая химия. Часть 2. Азотсодержащие соединения. Учебное пособие. Самара. 2007, 171 с.

15. Берестовицкая В.М., Липина Э.С. Химия гетероциклических соединений. Учебное пособие. Санкт – Петербург. Издво «Лань». 2023, 256 с.

16. Глинка Н.Л. Общая химия. Учебник для ВУЗов. Изд-во «Юрайт». Москва. 2024, 717 с.

17. Ким А.М. Органическая химия. Учебное пособие для ВУЗов. Москва. 2004, 127 с.

18. Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Москва. 2003, 641 с.

19. Нейланд О.А. Органическая химия. Москва. 1990, 325 с.

20. Реутов О.А., Куртц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Москва. 2021, Т. 1, 567 с.

21. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Москва: Мир. 1974, 1132 с.

22. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. – М., Изд-во «Просвещение», 1987, с. 816.

23. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия [Текст]: учебное пособие. Москва: Бином, 1999, 2292 с.

24. Петров А.А., Трощенко А.Т. Органическая химия. Санкт – Петербург. 2002. 624 с.

I FƏSİL

TSİKLİK KARBON TURŞULARININ AZOTLU TÖRƏMƏLƏRİNİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

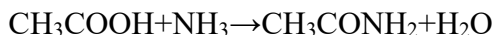
Tsiklik karbon turşularının azotlu törəmələrinin əsas nümayəndələri amidlər, hidrazidlər, nitrillər, imidlər və başqa birləşmələrdir [1-3]. Bu fəsildə tərkibində azot saxlayan tsiklik karbon turşularının törəmələrinin əsas və ümumi sintez üsulları, habelə onların kimyəvi xassələri haqqında ətraflı məlumat verilmişdir [4, 5]:

1.1. Amidlərin əsas sintez üsulları və kimyəvi xassələri

Karbon turşularından istifadə etməklə amidlərin əsas alınma üsulları aşağıdakılardır [6]:

1. Karbon turşuları və aminlər əsasında sintez

Amidlər karbon turşularının ammonyak və ya birli və ikili aminlərlə qarşılıqlı təsirindən alınır. Bu prosesin digər üsullardan üstün cəhəti ammonyak və aminlərin su və spirtlərdən daha güclü nukleofil xassəyə malik olmalarıdır. Bəzi sənaye əhəmiyyətli amidlər, məsələn, suksinimid və ftalimid, məhz bu şəkildə əldə edilsə də, bəzi karbon turşuları bu reaksiyaya daxil olmur.

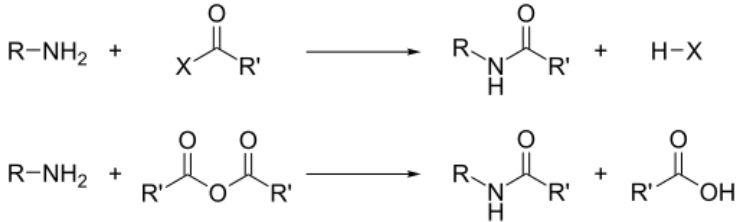


Dikarbon turşuları üçün aralıq məhsul olaraq onların anhidridləri alınır. Amidlər karbon turşusu ilə sadə qızdırılma yolu ilə parçalanmır. Amin turşuları üçün bu reaksiya molekullarası şəkildə həyata keçir: bu zaman onlar tsiklik amidlərə — laktam-

lara çevrilirlər. Məsələn, 180°C-yə qədər qızdırılarkən gamma-aminoyağ turşusu gamma-butirolaktama çevrilir.

2. Asetilləşdirmə reaksiyaları ilə sintez

Amidlərin alınması üçün universal üsullardan biri, ammoniyak, birli və ikili aminlərin xloranhidridlər, karbon turşularının anhidridləri, keton və mürəkkəb efirlərlə asetilləşdirilməsidir.



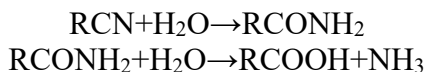
Əksər belə reaksiyalar birləşmə və ayırma mexanizmi üzrə baş verir. Bu mexanizmə görə, karbonil atomundakı qismən müsbət yük nə qədər yüksəkdirsə, reaksiyanın sürəti də o qədər yüksək olur. Buna uyğun olaraq, asetilləşdirici reagentləri aşağıdakı aktivlik sırası üzrə yerləşdirmək olar: $\text{RCOR} < \text{RCONR}_2 < \text{RCOOR} < (\text{RCO})_2\text{O} < \text{RCOHal} < \text{RCOBF}_4$. Eyni zamanda, reaksiyanın sürəti aminlərin nukleofilliyindən asılıdır və bu, şərti olaraq aminin əsaslılığı ilə əlaqələndirilə bilər: $\text{alkilaminlər} > \text{arilaminlər} > \text{amidlər}$. Molekul daxili asetilləşdirmə molekullarası asetilləşdirmədən daha asan baş verir.

Xloranhidridlərlə reaksiya zamanı xlorid turşusu ayrılır, buna görə də reaksiya üçün aminlərin ikiqat miqdarı istifadə edilə bilər ki, ikinci ekvivalenti bu xlorid turşusunu həll edə bilsin. Yaranan ammonium duzu çökür və süzülür. Nəticədə, amidin maksimum çıxımı aminin 50%-ni təşkil edir. Digər bir variant olaraq, üzvi və qeyri-üzvi əsaslardan istifadə etməklə çıxımı artırmaq mümkündür. Məsələn, Şotten-Bauman reaksiyasında natrium və ya kalium hidrosiddən istifadə olunur. Üzvi əsaslardan isə piridin, dimetilamin, trietilamin və s. istifadə edilir.

3. Nitrillər əsasında sintez

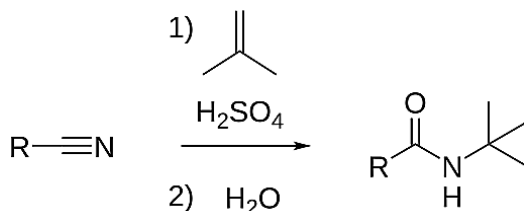
Nitrillər nəzarət altında amidlərə hidroliz edilə bilər. Hidroliz həm turş, həm də qələvi mühitdə baş verir. Məsələn, aroma-

tik amidlər və sterik maneəli karbon turşularının amidləri, karbon turşusunun hidroliz prosesinin keçid mərhələsi yavaş getdiyindən sulfat turşusu ilə əldə edilir. Lakin bu metod, bir çox maneəsiz nitrillər üçün uyğun deyil, çünki amid asanlıqla yenidən hidrolizə uğrayır. Həmçinin, turşu katalizatorları olaraq xlorid turşusu, fosfat turşusu və bor triflüoriddən istifadə olunur.



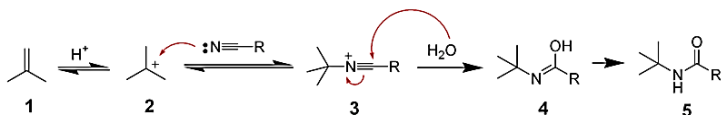
Əsas katalizator bu reaksiyalar üçün daha az istifadə olunur, çünki amidin daha da çox hidrolizi baş verir. Bu qrupdan daha etibarlı bir metod hidrogen peroksidin qələvi məhlulu ilə istifadə edilməsidir.

Həmçinin, nitrilləri Ritte reaksiyası ilə ikili amidlərə çevirmək mümkündür. Bu halda, nitrillər alkenlərdən və qatı sulfat turşusundan alınan karbokationlar vasitəsilə azot atomu ilə alkilləşir və ikili amid əmələ gətirir. Bu reaksiyanı alkenlər yerinə uyğun spirtlərdən istifadə edərək də həyata keçirmək olar.



Turşu mühitdə ikili karbokationlar əmələ gətirən alkenlər və spirtlər Ritte reaksiyasına üçlü karbokationlara nisbətən daha yavaş daxil olur. Biratomlu spirtlər bu reaksiyaya yalnız çox sərt şərtlərdə girir. Həmçinin, karbokationların yaradılması üçün şaxəli alkanlar, tsikloalkanlar, alkilhalogenidlər və karbon turşuları istifadə edilir. Ritter reaksiyası (ya da Ritter-Qraf reaksiyası) — karbon turşularının N-əvəzlənmiş amidlərinin sintezi üçün nitrilin karbokationlarla alkilləşməsi metodudur. Karbokationların əvvəlcədən əldə edilməsi üçün alkenlər və onların törəmələri (məsələn, α , β -doymamış turşular, onların efirləri və ya amidlər,

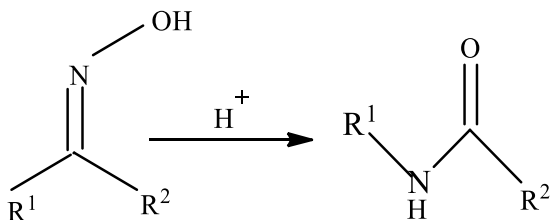
α -halogenli alkenlər), spirtlər, oksiranlar və s. kimi maddələr istifadə oluna bilər. Bu reaksiya turşu katalizatorlarının iştirakında baş verir. Reaksiya 1940-cı ildə P. Qraf tərəfindən kəşf edilmiş, 1948-ci ildə isə C. Ritter tərəfindən ətraflı tədqiq olunmuşdur. Reaksiyanın mexanizmi üç mərhələdən ibarətdir və aşağıdakı kimidir:



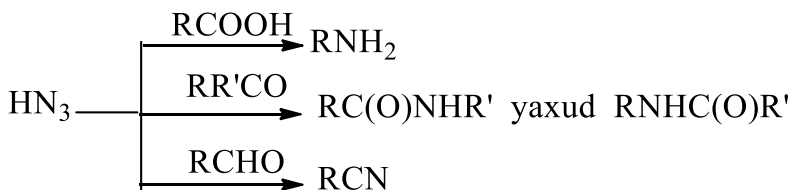
İlk növbədə alken (1) protonlaşaraq karbokation (2)-ni əmələ gətirir. Sonra nitrilin N-alkilləşməsi baş verir və nitril duzu (3) əmələ gəlir. Son mərhələdə nitril duzu su ilə reaksiyaya girərək amid tautomerini (4) əmələ gətirir, daha sonra isə N-əvəzlənmiş amid (5)-ə izomerləşir. Nitrillə reaksiya həlledicisiz aparılır, digər hallarda isə üzvi həlledicilər — sirkə və ya propion turşuları, dibutil efiri və s. istifadə olunur. Katalizator kimi 85-100%-lik sulfat turşusu və ya 85-95%-lik fosfat turşusu, xlorid-, flüorid turşuları, bor triflüorid və sulfat turşusunun qarışığı və s. istifadə olunur. Sintez prosesi iki mərhələdən ibarətdir: əvvəlcə 25-50°C-də olefinin nitril ilə reaksiyası aparılır, sonra isə reaksiya qarışığına su əlavə edilir. Amidlərin çıxımı 50-80% təşkil edir.

4. Yenidən qruplaşmalar vasitəsilə sintez

Sənayedə amidlərin alınması üçün Bekman yenidən qruplaşma üsulundan istifadə olunur. Bu reaksiyada oksimlər mineral turşular, Luis turşuları və ya polifosfor turşusu ilə reaksiyaya girir. Laboratoriya şəraitində bu üsul tətbiq olunmur, lakin praktiki olaraq, bu üsul yağlı aromatik ketonların yenidən qruplaşması üçün əlverişlidir, bunlar Friedel-Krafts asetilləşmə reaksiyası ilə alınır, həmçinin bu üsuldan laktamların alınması üçün istifadə olunur.



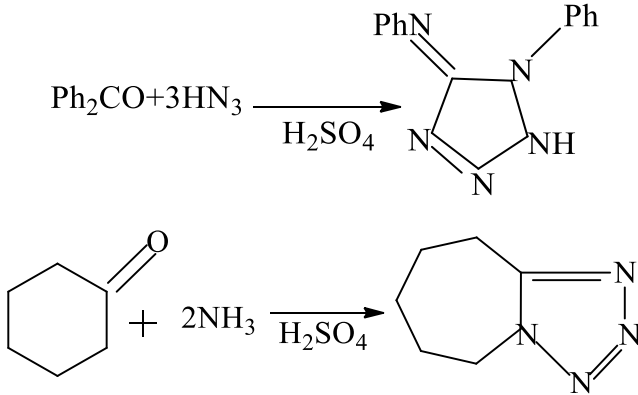
Mövcud bir sıra digər yenidən qruplaşmalar vasitəsilə də amidlər alınır. Bunlara Şmidt yenidən qruplaşması, Vildqerodt reaksiyası və s. aiddir. Şmidt yenidən qruplaşmasında (Şmidt reaksiyası) karbonil birləşmələr HN_3 və güclü turşuların qarşılıqlı təsir reaksiyası əsasında alınır. Bu reaksiyada nəticə olaraq aminə (karbon turşularından), amidə (ketonlardan) və ya nitrilə (aldehidlərdən) çevrilmə hadisəsi baş verir.



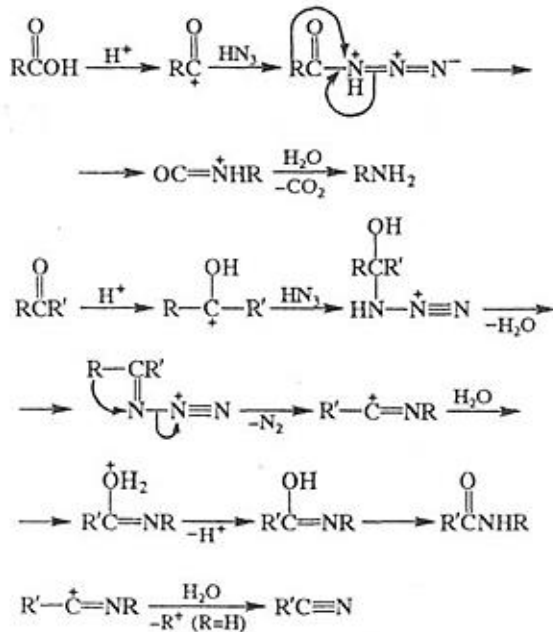
Adətən, bu reaksiya həlledici mühitdə (məsələn, CHCl_3 , C_6H_6) karbonil birləşməsinin H_2SO_4 -lə qarışığına NaN_3 və ya HN_3 məhlulu əlavə etməklə aparılır (bəzən onların yerinə HCl , CF_3COOH , Luis turşuları və s. istifadə edilir). Çıxım çox geniş diapazonda dəyişir, yaxşı nəticə verən karbon turşuları və ketonlar üçün isə məhsul çıxımı yüksək çıxıma yaxınlaşır.

Şmidt reaksiyasında daha aktiv olanlar alifatik və alitsiklik birləşmələrdir, həmçinin aldehidlər və ketonlar turşulardan daha asan reaksiyaya girir (bu səbəbdən ketokarbon turşularından yalnız ketonqrupa görə reaksiya məhsulları əldə etmək mümkündür). Bu reaksiyada tsiklik ketonlardan laktamlar, alkilaril ketonlardan isə əsasən N-arilamidlər alınır. Bir çox α -əvəzlənmiş karbon turşuları (məsələn, qlisin, α -alanin, purin turşusu, fenilsirkə turşusu və s.) Şmidt reaksiyasına daxil olmur. Aldehidlər və ketonlar Şmidt yenidən qruplaşma reaksiyasının şərtləri altın-

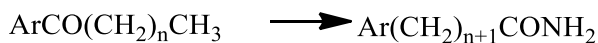
da tez-tez tetrasol məhsulları əmələ gətirir. Bu məhsullar, artıq miqdarda HN_3 istifadə edildikdə əsas məhsul olaraq əmələ gəlir. Məsələn, HN_3 keton və aldehidlərlə bu şəkildə reaksiyaya girərək, tetrazol birləşmələri əmələ gətirir.



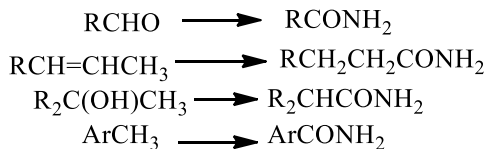
Şmidt yenidən qruplaşmasının modifikasiyalarına HN_3 -ün bəzi karbon turşularının törəmələri ilə, məsələn, anhidridlər, xloranhidridlər, mürəkkəb efirlərlə qarşılıqlı təsiri daxildir. Bu reaksiyalar aşağı çıxımla aminlər əmələ gətirir. Şmidt reaksiyası həmçinin, xionlarla (aromatik aminlər, bəzən azidlər və ya azot tərkibli heterotsikllər verir), HCN , sianidlər, oksimlər, amidoksimlər, laktamlar, xloranhidridlər və hidrosam turşularının imidoxlorid və imidoefirləri ilə də baş verir, bunların hamısı yüksək çıxımla tetrazollar əmələ gətirir. Spirtlər və alifatik doymamış birləşmələr isə HN_3 ilə Şiff əsasları əmələ gətirir. Bu metodun çatışmazlığı, çox hallarda onu güclü turşulu mühitdə həyata keçirmək zərurətidir, bu isə əlavə yan proseslərin baş verməsinə səbəb ola bilər. Eyni zamanda, Şmidt reaksiyası aminlərin sintezində Kurtsius reaksiyası və Hofmann yenidən qruplaşması ilə müqayisədə üstünlüklərə malikdir, çünki eksperimentin sadəliyi və son məhsulun yüksək çıxımı ilə fərqlənir. Şmidt reaksiyası preparativ praktika və mürəkkəb üzvi birləşmələrin strukturunun araşdırılması üçün istifadə olunur. Bu reaksiya 1923-cü ildə K. Şmidt tərəfindən kəşf edilmişdir.



Vilqerodt-Kindler reaksiyası – alkilarilketonların ammonium polisulfidin təsiri altında karbon turşularının amidlərinə çevrilməsidir.



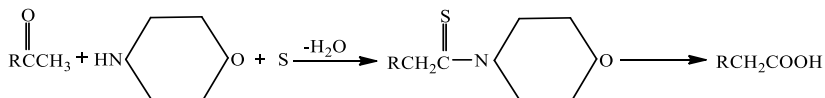
Bu reaksiya həmçinin dialkilketonlara, aldehidlərə, tioketonlara, aldehyd və keton törəmələrinə (oksimlər, iminlər və s.), olefinlərə, asetilenlərə, spirtlərə, tiollara və s. tətbiq edilmişdir.



Adətən, başlanğıc maddə sarı ammonium polisulfidin sulu məhlulu ilə təxminən 200°C-də təzyiqlik altında qızdırılır. Üzvi həlledicinin (məsələn, dioksan, piridin) əlavə edilməsi, reaksiya-

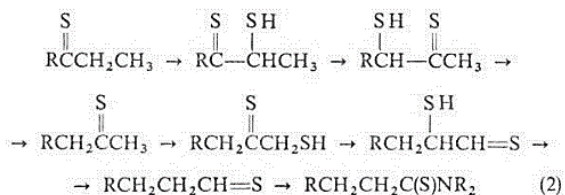
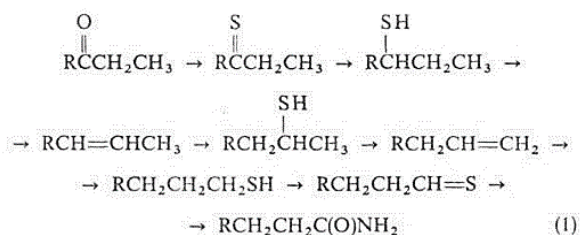
nın temperaturunu 150-160°C-ə endirməyə imkan verir. Amidlər daha sonra müvafiq karbon turşularına hidroliz olunur.

Kindler modifikasiyasından geniş istifadə olunur — bu, başlanğıc maddəni kükürd və amin (adətən morfolin) qarışığı ilə 130-150 °C-də qızdırmaqla tioamidlərin alınmasıdır. Bu metod tioamidlərin sintezində təsirli bir üsuldür və müxtəlif üzvi reaksiyalarda istifadə olunur.



Metilarilketonlardan arilsirkə turşularının çıxımı adətən, 50-80% təşkil edir; alifatik zəncirin uzadılması və yalnız alifatik ketonların istifadəsi ümumiyyətlə çıxımın azalmasına səbəb olur. Stirol və fenilasetilen müvafiq olaraq 64% və 80% çıxımla fenilasetamid əmələ gətirir.

Vilqerodt reaksiyasının mexanizmi hələ tam olaraq müəyyən edilməyib. Ehtimal ki, funksional qrupun zəncirin ortasından sonuna keçirilməsi bir sıra ardıcıl reaksiyalarla əlaqəlidir, bunlara hidrogen sulfidin ayrılması və qoşulması (reaksiya 1) və ya tiollaşdırma reaksiyaları, "dithioasilsiolinlər"-in izomerləşməsi və desulfolaşma (reaksiya 2) daxildir.

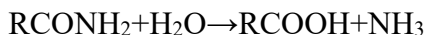


Vilqerodt reaksiyası arilalifatik karbon turşularının alınması üçün istifadə olunur və bu turşular, Fridel-Krafts reaksiyası ilə əldə edilən alkilarilketonlarından hazırlanır. Reaksiya 1887-ci ildə K. Vilqerodt tərəfindən kəşf edilmişdir.

Kimyəvi xassələri:

Hidroliz

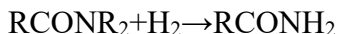
Amidlər isti su və ya su buxarının təsiri altında hidrolizə uğrayır [7]. Reaksiya zəif gedir, çünki suyun amidlərə qarşı reaksiyaya girmə qabiliyyəti aşağıdır: bəzi amidlər hətta suda kristallaşır. Hidroliz qələvi və ya turş mühitdə sürətlənir: birinci halda, amidə təsir daha güclü nükleofil olan hidroksid ionu OH^- tərəfindən edilir, ikinci halda isə amid, oksigen atomu üzrə protonlaşır, nəticədə isə amid qrupu təsirə daha həssas olur.



Demək olar ki, bütün amidlər qələvi mühitdə hidrolizə uğrayır. Əgər amiddə elektron qəbul edən qruplar varsa, reaksiya sürətlənir və mühit çətinlikləri olduğu üçün zəifləyir.

Reduksiya

Amidlər reduksiyaya qarşı davamlıdır və yalnız güclü reduksiyaedici maddələr onlarla reaksiyaya girir. Birli amidlər, litium alüminiumhidrid ilə dietil efirində və ya tetrahidrofuranda işləndikdə birli aminlərə reduksiya olunur. Eyni şəkildə, ikili amidlər ikili aminlərə və üçlü amidlər isə üçlü aminlərə reduksiya olunur. Laktamlar bu şərtlərdə tsiklik aminlərə çevrilir.



N,N-Dialkilamidlər nəzarət altında aldehidlərə reduksiya oluna bilər: bu halda litium alüminiumhidrid əvəzinə daha zəif reduksiyaedici vasitə olan, LiAlH_4 və etanoldan əldə edilən litium trietoksialüminiumhidrid ($\text{LiAlH}(\text{OEt})_3$) istifadə etmək daha əlverişlidir. bu, Həmçinin, bu cür reduksiya diizobutilalüminium hidridin təsiri altında da həyata keçirilə bilər.

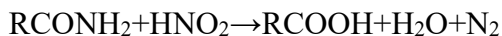


Dehidratlaşma

Birli amidlər tionil xloridin, oksalilxloridin və ya fosfor oksixloridin təsiri altında suyu ayıraraq nitrillər əmələ gətirir. Ən yaxşı variant olaraq, DMFA (dimetilformamid) mühitində tionil xloridin istifadə edilməsi hesab olunur. Həmçinin, bu məqsədlə triflüorsirkə anhidrid və piridin də istifadə edilə bilər.

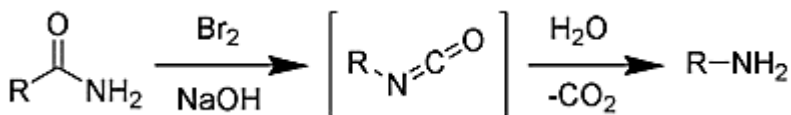
Nitrolaşma

Birli amidlər nitrit turşusu məhlulunda asanlıqla parçalanır, nəticədə azot ayrılır və müvafiq karbon turşusu əmələ gəlir. Praktikada üstünlük təşkil edənlər arasında alkilnitritlər və tetraflüoroborat nitrolaşması (NO^+BF_4^-) var. İkili amidlər isə, aminlərə bənzər şəkildə, N-nitroamidlər əmələ gətirir. Bu reaksiyalar, nitro qrupu əlavə edərək, amidlərin və aminin strukturlarını dəyişdirir.



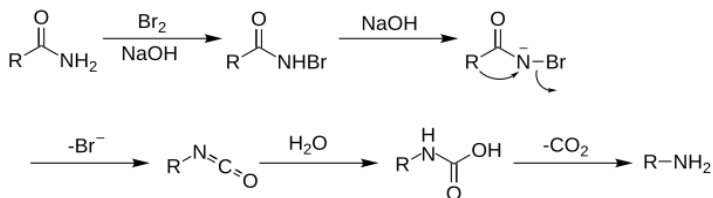
Halogenləşmə və Hofman yenidən qruplaşması

Birli və ikili amidlər NaOCl və NaOBr ilə reaksiyaya girərək müvafiq N-xloramid və N-bromamidlər əmələ gətirir. Bu birləşmələr selektiv halogenləşmə reagentləri kimi fəaliyyət göstərir (tipik nümunə N-bromsüksinimid). Həmçinin, N-halogenamidlər artıq qələvi mühitdə Hofman yenidən qruplaşmasına daxil olaraq, CO_2 molekulunun ayrılmasına və amidin başlanğıc strukturundan bir karbon atomu az olan amin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Hofman yenidən qruplaşması, üzvi reaksiyadır ki, burada əvəzlənməmiş birli amid birli aminə çevrilir və karbon zəncirində bir atom qısalır. Bu reaksiya, onu ilk dəfə kəşf edən, alman kimyaçısı Avqust Vilhelm fon Hofmanın adını daşıyır.



Qələvi mühitdə, dibrom, hipobromidin bir növünü əmələ gətirir və əvəzlənməmiş amid funksional azot atomu, hidrogen

atomlarından birini itirir və mənfi yüklə yüklənmiş olur. Hipobromidin müsbət qismən yüklü olan brom azotun bu qismən yüklənmiş formalarına təsir edir və N-bromamid əmələ gətirir. Sonra azot atomu ikinci hidrogeni verir. Əlaqədar reaksiyalardan (məsələn, Kurçius qruplaşması, Lossen qruplaşması və ya Şmidt reaksiyası) fərqli olaraq, burada bromun vasitəçi olaraq izosianata çevrilməsi müşahidə edilmir. Bunun əvəzinə, reaksiya birbaşa uyğun qruplaşma ilə gedir və birbaşa izosianat əmələ gəlir. İzosianat, su mühitində qeyri-sabitdir və dərhal karbamatla reaksiyaya girir. Karbamat daha sonra dekarboksilləşir, amin və karbon qazı əmələ gəlir.



Metal üzvi reagentlərlə reaksiyalar

Qrinqnard və alkil litium reagentləri kimi üzvimetallik birləşmələr amidin karbonil qrupuna əlavə edilə bilər. Lakin birli və ikili amidlərlə belə reaksiyalar faydasızdır, çünki reaktiv azot atomundakı turşu protonu ilə reaksiyaya girir və müvafiq alkani əmələ gətirir. Üçlü amidlər, Qrinqnard reaktivləri ilə möhkəm əlavə məhsullar əmələ gətirir və bu məhsullar, su mühitində turşu ilə təsir edildikdə, ketonlara çevrilir. Dimetilformamid isə müvafiq aldehid əmələ gətirir.



Qrinqnard reaktivinin istifadə edilməsi zamanı, karbonil oksigeninin atomu formaca iki alkil qrupu ilə əvəz olunur [8]. Bu, karbonil qrupunun karbon atomuna iki alkil qrupunun birləşməsi ilə baş verən bir reaksiya növüdür. Nəticədə karbonil qrupu strukturunu dəyişərək, yeni alkilkarbonil birləşməsi əmələ gəti-

rir. Bu tip reaksiyalar, üzvimetallik reaktivlərin amidlərə qarşı xüsusi reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik olduğu və qeyri-adi alküllənmiş birləşmələrin sintezində istifadə edildiyi hallarda müşahidə edilir.



Turşu və əsasi xassələri

Amidlər çox zəif turşu və əsasi xassələrə malikdirlər. Onlar qələvi metallar ilə reaksiyaya girərək, su ilə asanlıqla parçalanan duzlar əmələ gətirirlər. Lakin bəzi duzlar dayanıqlıdır (məsələn, asetamidin civə duzu toxumların inkişaf etdirilməsində istifadə olunur). Amidlər güclü turşunun iştirakında duzlar əmələ gətirə bilirlər.

İstehsalatda amidlərin istifadəsi

Amidlər sənayedə bir sıra məqsədlər üçün istifadə olunur. Onlar kağız və süni dərinin plastifikatorları kimi, radioaktiv metalların ekstraksiyası üçün, polimerlərin sintezində başlanğıc maddələr kimi, boyaların və sulfanamid dərmanlarının istehsalında aralıq məhsullar kimi istifadə edilir. Bu, amidlərin çoxsaylı tətbiq sahələrində mühüm rol oynadığını göstərir.

1.2. İmidlərin əsas sintez üsulları və kimyəvi xassələri

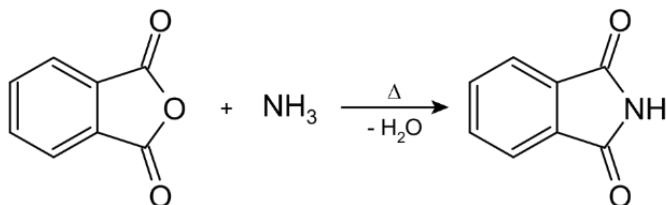
İmidlər – karbon turşusu birləşmələri olub, -CO-NR-CO- qrupu ehtiva edən, ammoniyak ($\text{R} = \text{H}$) və ya aminlərin diasil törəmələridir [9]. Atsiklik imidlər – bir diasilaminin mono-karbon turşularının törəmələri kimi tanınır. Karbon turşularının törəmələri olan tsiklik imidlər üzvi kimyada böyük əhəmiyyətə malikdir.

Üzvi kimyada imidlər aşağıdakı üsullarla alınır:

Ammoniyak və aminlərin asetilləşməsi ilə

Birli aminlərin, ammoniyakın və ya ammonium duzlarının asetilləşməsi, ikiəsaslı turşuların anhidridlərindən tsiklik imidlərin sintezi klassik və ilk tarixi metoddur. Məsələn, ftal turşusu-

nun anhidridinin ammoniyak məhlulu ilə reaksiyası ftal turşusunun amonium duzunun əmələ gəlməsi ilə başlayır və ftalimid ilə nəticələnir, bu proses 95-97% çıxımla ilə başa çatır.

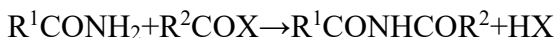


Eynilə, suksinimidin sintezi də kəhrəba turşusunun anhidridindən, həmçinin N-alkilftalimidlər və N-suksinimidlər ilə bənzər şəkildə aparılır. Sintez kifayət qədər sərt şərtlərdə, 100-200 °C arasında olan temperaturda son mərhələlərdə həyata keçirilir. Aminlərin anhidridlərlə asetilləşdirilməsi üçün daha yüngül şərtlərdə Luiz turşuları katalizator kimi istifadə olunur. Tsiklik imidlərin sintezində ammoniyakın ekvivalentləri kimi formamid və karbamid istifadə edilə bilər.

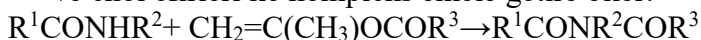
Dikarbon turşularının tsiklik anhidridlərinin və turşuların özlərinin N-metil-2-pirolidonda formamidlə qarşılıqlı təsiri imidlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur, ammoniyakın sintetik analoqu kimi sidik cövhəri halında reaksiya davam edir, reaksiya xolin xlorid və karbamidin evtektik qarışığında aparılır.

Amidlərin asetilləşdirilməsi yolu ilə

Monokarbon turşularının amidləri müxtəlif asetləşdirici maddələrlə — xloranhidridlər və karbon turşularının anhidridləri ilə imidlərə asetilləşdirilə bilər.



və enol efirləri ilə kompleks əmələ gətirə bilər:



N-asetoasetilkarboksamidlər, asilləşdirici agent kimi fəaliyyət göstərən *in situ* O-trimetilsilil enol efiri əmələ gətirən trimetilsilil yodidin iştirakı ilə amidlərin diketonla asilasiyası yolu ilə sintez edilə bilər.

Amidin azotunun aminin azotu ilə müqayisədə daha az nukleoofilliyi səbəbindən, anhidridlərlə birbaşa asetilləşdirmə sərt şərtlərdə katalizator iştirakı ilə həyata keçirilir. Lakin, maqnezium bromidinin ($MgBr_2 \cdot Et_2O$) efinin aktivator kimi istifadə edilməsi asetilləşdirmənin daha yüngül şərtlərdə həyata keçirilməsinə imkan verir.

Mumman qruplaşması ilə

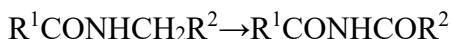
İmidlər izomerləşmiş asetilimidatlardan (izoamidlərdən) qruplaşma nəticəsində əmələ gəlir.



İlkin asetilimidatlar müxtəlif üsullarla sintez edilə bilər — xüsusən, karbon turşularının gümüş duzlarını imidoilxloridlərlə asetilləşdirmə yolu ilə, nitril və diazobirləşmələrin karbon turşuları ilə *in situ* reaksiyası nəticəsində əmələ gələn nitrillidlər vasitəsilə.

N-alkilamidlərin oksidləşməsi ilə

İmidlər N-alkil və N-benzilamidlərin müxtəlif oksid-ləşdirici maddələrlə oksidləşdirilməsi yolu ilə sintez edilir:



Oksidləşmə kalium peroksimonosulfat və kalium bromid mövcudluğunda, işıq altında aparıla bilər. Reaksiyanın radikal mexanizmə uyğun olaraq baş verdiyi güman edilir, burada bromid oksidləşdikcə yaranan Br_2 -nin fotokimyəvi yolla brom radikalını əmələ gətirdiyi ehtimal olunur.

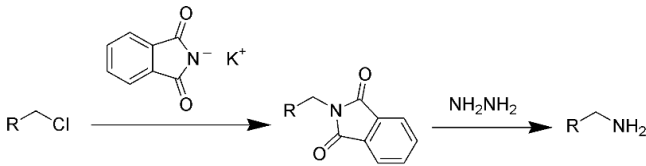
İmidlərin reaksiyaya girmə qabiliyyəti və kimyəvi xassələri

İmidlərin xassələri və reaksiyaya girmə qabiliyyəti karbon turşularının amidlərinin xassələrinə bənzəyir. Azot atomunda iki asil əvəzləyicinin induktiv effekti, NH-qrupunun hidrogen atomunun daha yüksək turşuluğunu təmin edir, azot və karbonil ok-

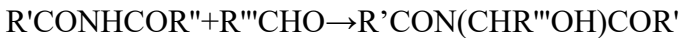
sigen atomlarının nukleofilliyini azaldır, həmçinin asil qruplarının karbonil karbon atomlarının elektrofilliyini amidlərlə müqayisədə artırır.

NH-qrupunun reaksiyaları

İmidlər qələvi metallar ilə sabit duzlar əmələ gətirir və bunlar spirtli məhlullarda asanlıqla alkilləşir. Bu üsul kalium ftalimidinin alkilhalogenidləri ilə alkilləşməsi və yaranan N-alkilftalimidinlərin hidrolizi nəticəsində əldə olunan birli aminlərin sintezinin (Qabriel üsulu) klassik metodudur.



İmidlər aldehidlər və ketonlarla reaksiyaya girərək müvafiq aminokarbinolların əmələ gəlməsini təmin edir. Bu reaksiyada imid və karbonil birləşməsi arasında kondensasiya prosesi baş verir, nəticədə aminokarbinol (amin və hidroksil qruplarını daşıyan birləşmə) yaranır. Bu tip reaksiyalar, xüsusən üzvi sintez və kataliz proseslərində mühüm rol oynayır



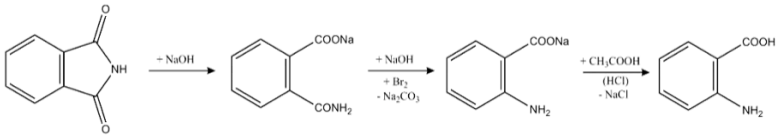
və imidlər, aminlər mövcud olduqda, Manix reaksiyasına daxil olaraq "turşu" komponenti kimi iştirak edirlər.



İmidlər, eynilə amidlər kimi, halogenlər və ya hipohalogenidlər ilə reaksiyaya girərək N-halogenimidlərinin əmələ gəlməsinə səbəb olurlar, bu birləşmələr N-halogenamidlərlə müqayisədə daha sabitdir. Ən sabit olanlar tsiklik N-halogenimidlərdir, bunlardan bəziləri (məsələn, N-bromsuksinimid) üzvi sintezdə halogen mənbəyi olaraq istifadə olunur.

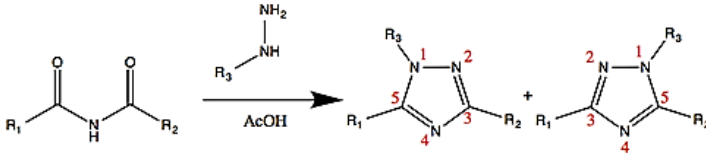
Tsiklik N-halogenimidlər, əsasların təsirindən Hofmann reaksiyası ilə izosianatların əmələ gəlməsinə səbəb olurlar. Məsə-

lən, ftalimidin hipoxlorit ilə qələvi mühitdə reaksiyası antranil turşusunun sənaye üsulunda sintezinin bir metodudur.



Karbonil qrupuna aid reaksiyalar

Üzvi imidlər, aminlər, aminturşular, peptidlər, hetero-tsiklik birləşmələr, məsələn, Eynxorn-Brunner üsulu ilə triazolların sintezində geniş şəkildə istifadə olunur. Bu reaksiyalar, karbonil qrupunun reaksiyaya girmə qabiliyyətini nəzərə alaraq, müxtəlif funksional qrupların əlavə edilməsinə imkan verir. Eynxorn-Brunner sintezi, triazol halqasının əldə edilməsi üçün imidlərin və digər reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik birləşmələrin reaksiyaya girməsini təmin edən bir üsuldür.



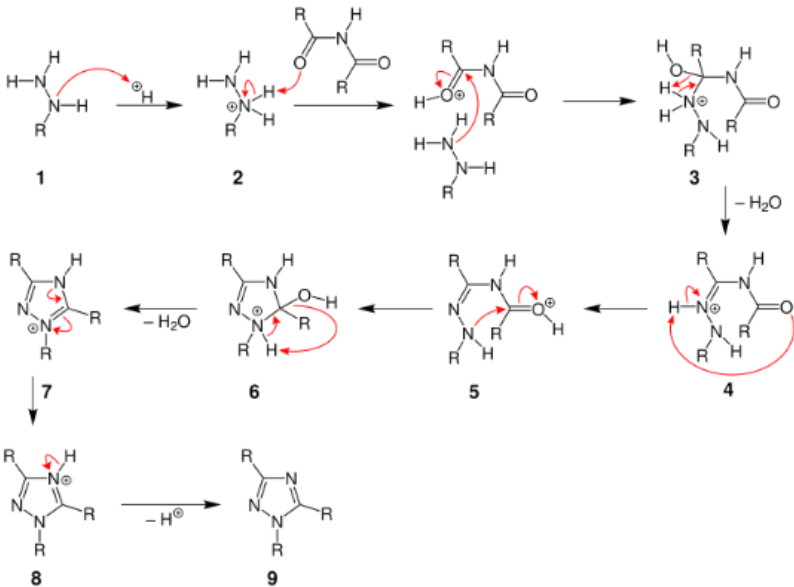
Eynxorn-Brunner reaksiyası imidlərin alkilhidrazinlərlə reaksiyaya girərək 1,2,4-triazol izomer qarışığının əmələ gəlməsini təmin edən kimyəvi bir reaksiyadır. İlk olaraq alman kimyaçısı Alfred Eynxorn tərəfindən 1905-ci ildə yayımlanan məqalədə N-metilol amid birləşmələrini təsvir edərkən bu reaksiya izah edilmişdir. 1914-cü ildə kimyaçı Karl Brunner, Eynxorn bu tədqiqatları ətraflı şəkildə təqdim edən bir məqalə dərc etdirmiş və nəticədə bu reaksiya "Eynxorn-Brunner reaksiyası" adlandırılmışdır. Bu reaksiya əsasında müxtəlif imidlər və hidrazinlərdən əvəzlənmiş 1,2,4-triazollar əldə edilmişdir. Əgər imidlərin R qrupları fərqli olarsa, reaksiya regiosektivlik göstərəcəkdir. 1,2,4-triazolların sintezi üzrə tədqiqatlar aparan zaman Potts müəyyən etmişdir ki, imidin tərəfindəki ən güclü turşu qrupunun mövcudluğu, triazol halqasının 3-cü mövqeyinə əlavə olunmanı

təmin edir. Aşağıdakı diaqramda, əgər mavi R qrupu yaşıl R qrupundan daha çox turşu hesab olunursa, bu halda sağdakı izomer üstünlüyü təşkil edəcəkdir. Bu regiosektivlik müxtəlif R qruplarının müxtəlif elektron təsirlərinə əsaslanır və triazol halqasının strukturunu müəyyən edir.



Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimidir:

Mexanizmin elektron axınına daha aydın göstərmək üçün aşağıdakı şəkildə yalnız Eynxorn-Brunner reaksiyası nəticəsində əldə olunan izomerin biri göstərilmişdir.



Mexanizmin birinci addımı, hidrazin (1)-in əvəzlənmiş azotun protonu ilə protonlaşmasını əhatə edir, bu da kation (2)-ni yaradır. Protonlaşmış hidrazin (2), imidin karbonil qruplarından birinin oksigenini protonlaşdırır. Bu, hidrazin birli amin qrupu ilə protonlaşmış karbonil qrupunun elektrofobik karbonuna təsir

etməyə imkan verir və nəticədə (3) əmələ gəlir. Su ayrılması və azot-karbon arasındakı yeni yaranmış sigma rabitəsində ikiqat rabitənin formalaşması ilə imin ionu (4) yaranır. (4) azotdan karbonil oksigeninə doğru 1,5-proton dəyişikliyinə uğrayır ki, bu da (5)-də göstərilir. Molekuldaxili təsir, elektrofob karbonil karbonu üzərində azot tərəfindən, nəticədə (5) üzvi həlqənin müsbət yüklü (6) ilə bağlanmasına gətirib çıxarır. Suyun çıxarılması və sonra protonun itirilməsi nəticəsində müvəqqəti birləşmələr olan (7) və (8) əmələ gəlir və nəticədə (9), 1,2,4-triazol izomerinin biri yaranır. Məlum olub ki, triazolların antibakterial agentlər kimi bir sıra praktik tətbiqləri vardır. Eynxorn-Brunner reaksiyası 1,2,4-triazolların istehsalında elmi əhəmiyyətini və aktuallığını qorumaqda davam edir, çünki bu birləşmələr tibbi dəyəri səbəbindən əlavə dəyişdirilə bilər. Pattan və digər tədqiqatçılar tərəfindən aparılan araşdırmalar, xüsusilə 1,2,4-triazollar üzrə, müxtəlif əvəzlənmiş birləşmələrin antibakterial, antifungal, antitüperküloz və iltihab əleyhinə fəaliyyətini aşkar etmişdir. Mütəxəssislər həmçinin 1,2,4-triazolların tüberküloz əleyhinə antimikobakterial fəaliyyətini bildirmişlər, çünki bunlar aşağı toksiklik səviyyəsinə malikdir.

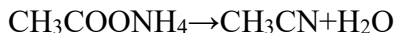
1.3. Nitrillərin əsas sintez üsulları və kimyəvi xassələri

Nitrillər aşağıdakı üsullarla əldə edilir [10, 11]:

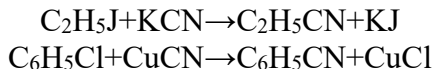
Amidlərin, aldoksimlərin, karbon turşusunun ammonium duzlarının dehidratlaşması ilə

Bu reaksiyada suyun ayrılması yolu ilə nitrillər əldə edilir. Ən çox istifadə olunan katalizator fosfor (V) oksidi olur, bu isə reaksiyanın sürətini artırır və nəticədə amidlərdən, aldoksimlərdən və ammonium duzlarından nitrillərin sintezini təmin edir.

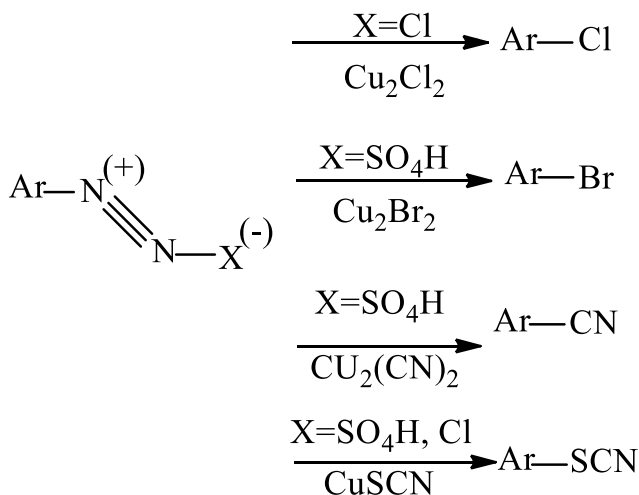
Nitrillər karbonla əlaqəli yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik birləşmələrdir və müxtəlif sənaye tətbiqləri üçün istifadə olunur. Onların kimyəvi xassələri, xüsusilə nukleofilik təsirlərə qarşı yüksək həssaslıq göstərmələri ilə səciyyə olunur.



Sianid turşusunun duzlarının alkilləşməsi — nitrillərin sintezi üçün digər bir üsuldür.



Zandmeyer reaksiyası — bu, diazonium qrupunun halogen anionu (xlorid və ya bromid) və ya halogen birləşmələri (sianid, tiosianat, azid və s.) ilə əvəzlənməsi nəticəsində əvəzlənmiş arenlərin əmələ gəldiyi bir əvəzetmə reaksiyasıdır. Reaksiyanın katalizatoru və bəzən mübadilə edilən qrupun mənbəyi müvafiq bivalentli mis duzudur. Reaksiya 1884-cü ildə T. Zandmeyer tərəfindən kəşf edilmiş və bu barədə ilk dəfə onun işləri dərc edilmişdir. Reaksiyanın sxemləri:



Bu reaksiyalar əvəzlənmiş arenlərin sintezi üçün geniş istifadə olunur və xüsusilə aromatik birləşmələrdə müxtəlif funksional qrupların əlavə edilməsi üçün faydalıdır.

Politsiklik birləşmələrində (naftalin, fenantren, bifenil və s.) elektron sıxlığının benzol törəmələrindən yüksək olduğu halda, Zandmeyer reaksiyası şəraitində arilhalogenidlərinin alınması az

olur. Bu halda, birvalentli mis duzları ilə kataliz yerinə, Şvexten reaksiyası tətbiq olunur, burada arildiiazoniya duzlarının ikili halogenidlərinin civə (Hg) ilə termik parçalanmasından istifadə edilir:

Digər bir Zandmeyer reaksiyası variantı isə Şıman reaksiyasıdır ki, burada tetraflüorborat arildiiazoniya duzlarının parçalanması ilə flüoroarenlər sintez edilir və bu reaksiya katalitik maddə tələb etmir.

Bundan əlavə, sianid turşusu ilə birləşmə də sənayedə istifadə olunan bir üsuldür, burada sianid turşusu nitrolar və digər reaksiyaların təkmilləşdirilməsi üçün tətbiq edilir. Ondan nitril sintezində və müxtəlif digər üzvi birləşmələrin hazırlanmasında geniş istifadə olunur.



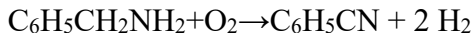
Ammonyak və hidrokarbonların birgə oksidləşməsi ilə

Reaksiya 400-500 °C temperaturda baş verir, katalizator kimi bismutun molibdatları və fosfomolibdatlar, molibdatlar və volframatlardan istifadə olunur və s.



Aminlərin oksidləşməsi ilə

Reaksiya 300-350°C temperaturda NiO₂ katalizatorunun iştirakı ilə aparılır və bu, aşağıdakı sxem üzrə baş verir.

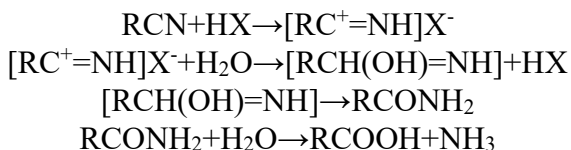


Nitrillərin kimyəvi xassələri

Nitrillər həm azot atomu ilə elektrofil reaksiyaya girmə qabiliyyətli birləşmələrlə, həm də karbon atomu ilə nukleofil reaksiyaya girmə qabiliyyətli birləşmələrlə reaksiyaya girə bilirlər [12]. Bu, nitril qrupunun rezonans quruluşu ilə əlaqədardır. Azot atomundakı qeyri-paylanmış elektron cütü nitrillərin metal duzları ilə komplekslər əmələ gətirməsinə kömək edir, məsələn, CuCl₂, NiCl₂, SbCl₅ ilə. Nitril qrupunun mövcudluğu α-karbon atomunda C-H rabitəsinin di-

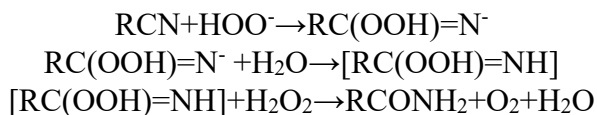
sosiasiya enerjisinin azalmasına səbəb olur. $C\equiv N$ rabitəsi digər atomlar və qruplar ilə birləşə bilər.

Nitrillərin turş mühitdə hidrolizi əvvəlcə amidləri, sonra isə müvafiq karbon turşularını əmələ gətirir.

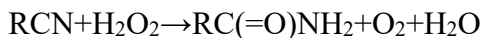


Nitrillərin hidrolizi qələvi mühitdə karbon turşularının duzlarını əmələ gətirir.

Nitrillərin hidrogen peroksidlə reaksiyası (Radjişevski reaksiyası) nəticəsində amidlər əmələ gəlir. Bu reaksiyada peroksid (H_2O_2) nitril qrupuna təsir edərək əvvəlcə amid əmələ gətirir, sonra isə digər funksional qrupların əlavəsi ilə daha mürəkkəb birləşmələrə çevrilir.

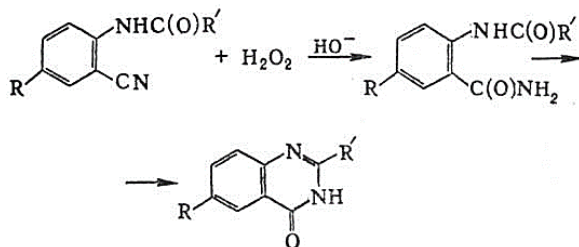


Nitrillərin spirtlə reaksiyası və turşu katalizatorların iştirakı ilə Pinner reaksiyası imidofirlerin hidrohlogenidlərini əmələ gətirir, sonra isə bunlar kompleks efirlərə hidroliz olunur. Bundan əlavə, tiollarla reaksiyası isə müvafiq olaraq tioimidat duzlarını və tiokarboksilat efirlərini əmələ gətirir.

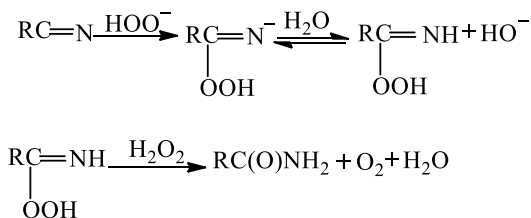


Reaksiya metanol və ya etanolun su məhlulunda 40-70°C temperaturda, hidrogen peroksidin qatılığı 3-6% və qələvinin qatılığının 1-20% arasında həyata keçirilir. Bu reaksiya ekzotermik xarakter daşıyır, yəni prosesin gedişində enerji ayrılır. Zəif reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik nitrillər üçün hidrogen peroksidinin qatılığını 10-30% arasında artırmaq lazımdır.

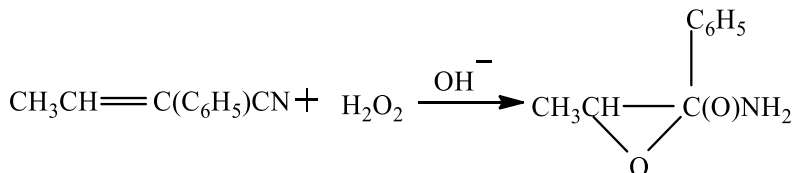
Aromatik amidlər 80-90% arasında çıxımla, alifatik amidlər isə 40-60% çıxımla əldə edilir. Bu reaksiya karbon turşularının amidləri və epoksi birləşmələrin sintezi üçün istifadə olunur.

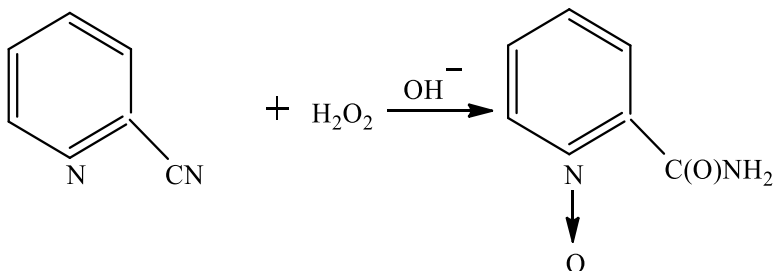


Radjişevski reaksiyasının mexanizmini aşağıdakı sxem şəklində təqdim etmək olar:



Əksər hallarda, reaksiya nəticəsində yaranan O_2 -nin sinqlet vəziyyətindən triplet vəziyyətinə keçməsi ilə əlaqədar kimilüminessensiya müşayiət olunur. Eyni zamanda, amid qrupunun əmələ gəlməsi ilə yanaşı, bəzi hallarda substratın funksional qruplarının oksidləşməsi də mümkündür. Məsələn, doymamış nitrillərdən epoksiamidlər yaranır və piridinkarbonitrillərdən isə amidlərin N-oksidləri əmələ gəlir.

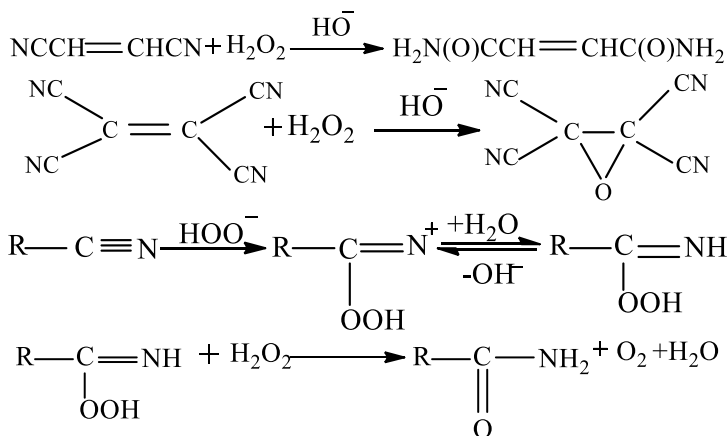




Bəzi α,β -doymamış nitrillər epoksiamidlər deyil, doymamış amidlər və ya epoksinitril əmələ gətirir. Məsələn:

α,β -doymamış nitril ($R-CH=CH-C\equiv N$) epoksinitrilə çevrilə bilər.

Bu reaksiyalar zamanı epoksi qrupu və ya doymamış amid qrupları yaranır ki, bu da struktur dəyişikliklərinə və yeni funksional qrupların əmələ gəlməsinə səbəb olur.



Nitrillərin müxtəlif reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik birləşmələrlə reaksiyaya girməsi nəticəsində müxtəlif funksional qruplar əmələ gəlir:

1. Hidrogen sulfid (H_2S) ilə reaksiyada tioamidlər əmələ gəlir: RC(S)NH_2

2. Ammonyak, birli və ikili aminlər ilə reaksiyada amidinlər əmələ gəlir: $\text{RC(NHR')}=\text{NH}$

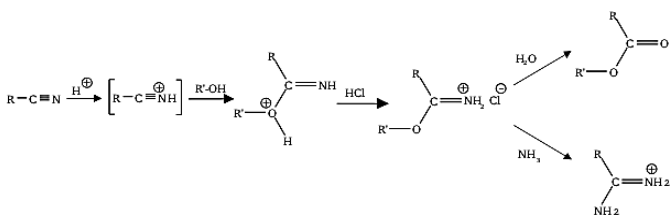
3. Hidroksilamin ilə reaksiyada amidoksimlər əmələ gəlir:
 $RC(NH_2)=NOH$

4. Hidrazon ilə reaksiyada amidohidrazonlar əmələ gəlir:
 $RC(NH_2)=NNH_2$

Bu reaksiyalarda nitril qrupu müxtəlif funksional qruplarla əlaqəyə girməklə yeni və mürəkkəb strukturların əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Pinner reaksiyası nitrilin spirtlə turşu katalizatoru iştirakında reaksiyaya girərək iminoefir duzu (alkilimidat duzu) əmələ gətirməsi prosesidir; bu duz bəzən Pinner duzu adlanır. Reaksiya ilk dəfə 1877-ci ildə Adolf Pinner tərəfindən təsvir edildiyi üçün onun adı ilə adlandırılmışdır. Pinner duzları öz-özlüyündə yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malikdir və müxtəlif faydalı məhsulların əmələ gəlməsi üçün əlavə nukleofil birləşmələrə çevrilir. Reaksiya müxtəlif şəraitlərdə aparıldıqda fərqli məhsullar əmələ gəlir:

1. Artıq spirtlə reaksiyada ortoefir əmələ gəlir.
2. Ammonyak və ya aminlə reaksiyada amidin yaranır (məsələn, dinitrillər imidin əmələ gətirə bilər; suksinonitrildən suksinimidin əmələ gəlir).
3. Su ilə reaksiyada efir yaranır.
4. Hidrogen sulfidlə reaksiyada tioefir əmələ gəlir.



Pinner duzu, adətən, ayrıca alınmır, əksinə, reaksiya birbaşa istənilən funksional qrupun (məsələn, ortoefir və s.) alınmasına qədər davam etdirilir. İmidium xlorid duzları termodinamik cəhətdən qeyri-sabitdir və aşağı temperatur onların amid və alkilxloridə çevrilməsinə mane olur.

Pinner reaksiyası konkret olaraq turşu katalizatoru iştirakı ilə aparılan prosesə aid edilir, lakin oxşar nəticələr çox vaxt əsas katalizatorlardan istifadə etməklə də əldə edilə bilər. Bu iki yanaşma bir-birini tamamlayır:

- Turşu mühitində nəticə verməyən nitrillər çox vaxt əsası iştirakı ilə yaxşı nəticə verir.

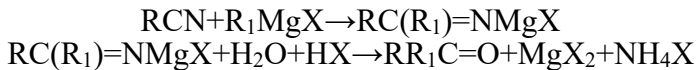
- Bunun əksi də mümkündür.

Nitrilin elektron baxımından zəngin və ya kasad olması həlledici faktordur. Məsələn:

- Elektronu az olan nitril yaxşı elektrofil kimi çıxış edir və al-koksidlər tərəfindən asanlıqla təsirə məruz qalır.

- Lakin zəif nukleofil daha asan protonlaşır və buna görə də qələvi mühitdə reaksiya daha yaxşı gedir.

Nitrillərin Qrinýar reaktivləri ilə reaksiyası nəticəsində N-maq-neziyum əvəz edilmiş ketiminlər əmələ gəlir. Bu aralıq məhsullar turşu mühitində hidroliz olunaraq ketonlara çevrilir:



Nitrillər doymamış birləşmələrlə Ritter reaksiyası çərçivəsində reaksiyaya girərək əvəz edilmiş amidləri əmələ gətirir.



Nitrillərin azalması ilkin aminlərin əmələ gəlməsinə qədər mərhələlərlə baş verir. Əksər hallarda reaksiya hidrogenlə platin, palladium (1-3 atm. 20-50°C) və ya nikel, kobalt katalizatorları və (100-250 atm., 100-200°C) ammonyakın iştirakı ilə aparılır.

Nitrillər dienlərlə reaksiyaya girərək (Dils-Alder) yeni tsiklik birləşmələr əmələ gətirir. Bu reaksiya mərhələli şəkildə gedərək birli aminlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Nitrillərin reduksiyası:

1. Müxtəlif katalizatorlarla reduksiya:

- Platin və ya palladium: Aşağı temperatur (20–50 °C) və təzyiqdə (1–3 atm) istifadə olunur.

- Nikel və ya kobalt: Daha yüksək temperatur (100–200°C) və təzyiqdə (100–250 atm) ammonyak iştirakında reaksiya həyata keçirilir.

2. Laboratoriyada reduksiya üsulları:

○ Natrium və etanol: Nitrilin birli aminə çevrilməsi üçün sadə və effektiv üsuldur.

○ Kalium alümohidrid ($KAlH_4$) və natrium borohidrid ($NaBH_4$): Zəif reduksiya şəraiti tələb edən reaksiyalar üçün istifadə olunur.

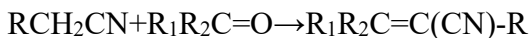
Reaksiya məhsulları:

• Bu üsullar nitrillərdən müxtəlif funksional aminlər sintez etmək üçün istifadə olunur və geniş sənaye tətbiqinə malikdir.

• Dils-Alder reaksiyası isə tsiklik məhsulların sintezində xüsusilə də üzvi kimyada struktur müxtəlifliyi yaratmaq üçün vacibdir.



Nitrillərin karbonil birləşmələri ilə Knoevenagel reaksiyası nəticəsində sianoalkenlər əmələ gəlir.

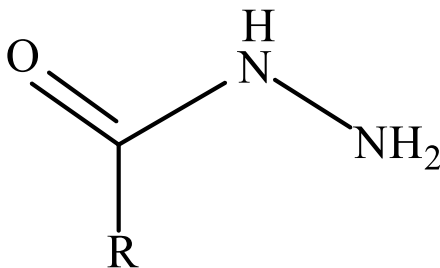


1.4. Hidrazidlərin əsas sintez üsulları və kimyəvi xassələri

Karbon turşularının hidrazidləri $RCO-NRNR_2$ ümumiyyətlə hidrazidlər adlanır. Digər turşuların törəmələri olan hidrazidlər üçün nomenklaturaya uyğun olaraq, turşu qalıqlarının adı prefiks kimi qeyd olunur. Məsələn:

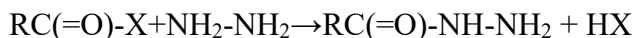
Sulfoturşuların hidrazidləri $R-SO_2-NHNH_2$ sulfohidrazidlər adlanır.

Məsələn, $CH_3-SO_2-NHNH_2$ metansulfohidrazid adlanır.



hidrazid karbon turşusu

Karbon turşularının hidrazidlərinin sintezində ən geniş yayılmış metod hidrazinin (və ya əvəzlənmiş hidrazinlərin, əgər əvəzlənmiş hidrazidlər sintez olunursa) karbon turşularının müxtəlif törəmələri ilə asetilləşdirilməsidir. Bu proses zamanı turşu törəmələri olaraq aşağıdakı maddələr istifadə edilə bilər: asetatlar, mürəkkəb efirlər (həm açıq zəncirli, həm də laktonlar); anhidridlər; xloranhidridlər.



Bu reaksiya, aminlərin asetilləşdirilməsi yolu ilə amidlərin sintezinə bənzərdir.

Hidrazinlərin yüksək nukleofil olması (α -effekt səbəbilə amin qruplarının təsiri altında) onların aminlərdən daha reaktiv olmasını təmin edir. Buna görə:

1. Karbon turşularının mürəkkəb efirlərinin (zəif asetilləşdirici agentlər) aktiv hidrazinlərdən hidrazidlərin sintezi üçün istifadə olunur.

2. Yüksək aktivliyə malik anhidridlər və ya halogenanhidridlər az aktiv hidrazinlərdən hidrazidlərin alınmasında tətbiq edilir.

Sulfo turşuların hidrazidlərinin sintezində əsasən sulfo turşuların xloranhidridlərindən istifadə olunur, çünki onlar daha asan əldə edilən reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik birləşmələrdir.

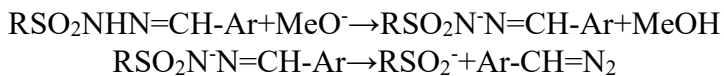
Hidrazidlərin kimyəvi xassələri

Hidrazidlərin amino qrupu, hidrazinlərin amino qrupuna bənzər nukleofil xassələr göstərir. Beləliklə, karbon və sulfo turşuların hidrazidləri aldehidlər və ketonlarla reaksiyaya girərək müvafiq azometinləri əmələ gətirir.

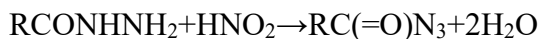


Belə kondensasiya məhsulları, karbon turşularının hidrazidləri ilə aromatik aldehidlərin güclü əsasların təsiri altında qızdı-

rılaraq reaksiyaya girməsi ilə arildiazometanları əmələ gətirir. Bu reaksiya sonuncuların əldə olunması üçün preparativ sintez metod kimi istifadə olunur.



Karbon turşularının hidrazidlərinin nitrolaşdırılması asilazidlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur.



I FƏSİL ÜÇÜN ƏDƏBİYYAT

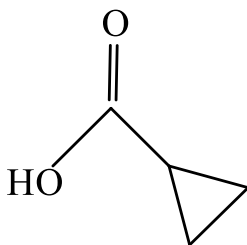
1. Резников В.А. Химия азотсодержащих органических соединений. Учебное пособие для студентов по специальности «Химия» и «Биология». Новосибирск. 2006, 130 с.
2. Бутлеров, А. Введение к полному изучению органической химии. – М.: Медиа, 1979, 457 с.
3. Хаханина Т.И., Осипенкова Н.Г. Органическая химия: учебное пособие для среднего профессионального образования. – М.: Издательство Юрайт, 2017, 396 с.
4. Meislich H., Nechamkin H., Sharefkin J. Schaums Outline of Theory and Problems of Organic Chemistry, 2-nd Edition, Springer, 2004, 186 p.
5. Болесов И.Г., Зайцева Г.С. Органические азотсодержащие соединения. Методические материалы по общему курсу органической химии. Москва. 1997, Вып. 7. 120 с.
6. Ким А.М. Органическая химия. – М., 2002, 175 с.
7. Carey F.A., Sundberg R.J. Advanced Organic Chemistry. Part A. Structure and mechanisms, Springer, 1996, 358 p.
8. Марч Дж. Органическая химия. – М.: Мир. 1987, 325 с.
9. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии, – М.: Мир. 1978, Т. 1. 842 с.
10. Тюкавкина Н.А. Органическая химия. – М., 2019, 242 с.
11. Шабаров Ю.С. Органическая химия, – М., 2011, 848 с.
12. Williams K. Organic spectroscopy, 3-rd. Edition. Edinburgh. 1991, 410 p.

II FƏSİL

C₃-C₈ SIRASI TSİKLİK KARBON TURŞULARININ AZOTLU TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

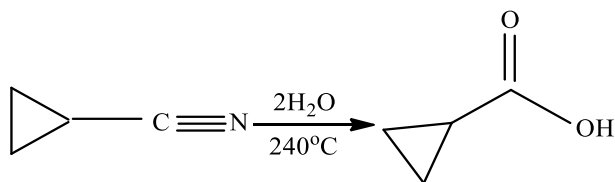
2.1. Tsiklopropan karbon turşularının azotlu törəmələri

Tsiklopropan karbon turşusu və tsiklopropan karbon turşusu məlum maddələrdir. Birinci turşu şəffaf maye olub, rəngi rəngsizdən solğun sarıya qədər dəyişir və kəskin, xoş olmayan qoxuya malikdir. Bu turşu əczaçılıq preparatları, pestisidlər və ətirli maddələrin alınması üçün sinton kimi istifadə olunur.

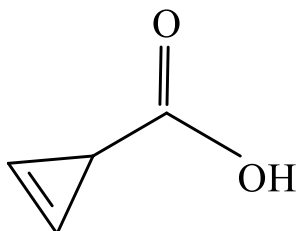


tsiklopropan karbon turşusu

Bu turşu aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrə malikdir: sıxlığı 1,085 q/sm³, ərimə temperaturu 17-19°C, qaynama temperaturu 182-184°C. Adətən bu turşu, tsiklopropan karbonitrilin tam hidrolizi reaksiyası ilə, sulfat turşusu katalizatorunun iştirakı ilə əldə edilir. Bu reaksiya zamanı aralıq mərhələdə karboksamid əmələ gəlir. Bu turşunun əldə edilməsinin biokimyəvi üsulu da mövcuddur ki, burada *Rhodococcus* bakteriya ştammları iştirak edir. Bu üsulda turşunun çıxımı 90%, birinci üsulda isə 74-79% təşkil edir.



Tsikloprop-2-en karbon turşusu *Russula subnigricans* kimi bəzi göbələklərdə aşkar edilmiş mikotoksindir. Məlumdur ki, bu maddə orqanizmə daxil olduqda rabdomiolizə səbəb olur.

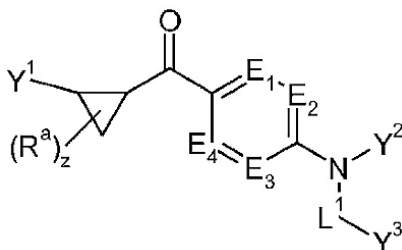


tsikloprop-2-en-karbon turşusu

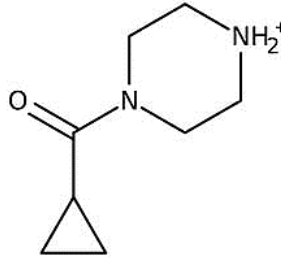
Bu maddə aşağıdakı fiziki-kimyəvi göstəricilərə malikdir: molekul kütləsi 84 q/mol, ərimə temperaturu 40-41°C.

Bu turşuların azot tərkibli törəmələri arasında ilk növbədə onların amid və nitrillərini qeyd etmək lazımdır.

Tsiklopropan turşularının azot tərkibli törəmələrinin əsas xassələri və tətbiq sahələri araşdırılmışdır. Belə ki, bir çox xəstəliklərin, xüsusilə tənəffüs xəstəlikləri və iltihabi xəstəliklərin müalicəsində faydalı olan müxtəlif funksional əvəz olunmuş tsiklopropan karbon turşuları təklif edilmişdir. Turşu törəmələrini ümumi formada aşağıdakı formul ilə təqdim etmək olar [1]:



Tsiklopropan karbon turşusunun tərkibində piperazin fraqmenti olan başqa bir azot tərkibli törəməsinin sintezi və tətbiqi təsvir edilmişdir [2].

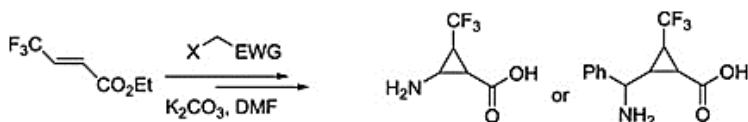


Bitkilər, inkişaf proseslərinin tənzimlənməsi və (a)biotik stressorlarla mübarizə üçün, uçucu hormon etilen ifraz edir. Toxumlu bitkilərdə etilen xüsusi ferment olan ATK-oksidaza (ATKO) vasitəsilə 1-aminotsiklopropan-1-karbon turşusundan (ATK) sintez olunur. Etilenin biosintezi ATK səviyyəsində sintez, konyuqasiya və daşınma yolu ilə ciddi şəkildə tənzimlənir. ATK həm də etiləndən fərqli müstəqil siqnal roluna malik qeyri-proteinogen amin turşusudur. Tədqiq olunmamış ATK dipeptidinin (di-ATK) bioloji funksiyası da araşdırılmışdır. Xüsusi sintez olunmuş di-ATK molekulu *Arabidopsis* tərəfindən ATK ilə eyni mexanizmlə, qismən lizin-histidin daşıyıcıları (məsələn, LHT1) vasitəsilə mənimsənilə bilər. Nano-PALDI texnikası ilə kütlə spektrometrik vizuallaşma vasitəsilə müəyyən edilmişdir ki, xaricdən verilən di-ATK əsasən damar toxumasında toplanır və nəzarət seqmentlərində aşkar edilmir. Mənimsənilədikdən sonra di-ATK, qaranlıqda yetişdirilmiş cavan bitkilərdə etilenin təsiri ilə yaranan üçqat cavab fenotipini ATK-ya bənzər şəkildə, lakin daha az effektivliklə induksiya edir. Di-ATK ATK siqnallaşma yolu ilə deyil, məlum etilen siqnal yolu ilə təsir göstərir. AKO fermenti üzərində *in vitro* aktivlik və molekulyar uyğunlaşma tədqiqatları göstərmişdir ki, di-ATK etilen əmələ gətirmək üçün AKO-nun alternativ substratı kimi istifadə oluna bilər. AKO-

nun di-ATK-ya qarşı qeyri-seçici xarakteri bu reaksiyanın ATK ilə müqayisədə daha az effektiv olmasına baxmayaraq, bitki daxilində etilenin yüksək sintez sürətlərini izah edir. Nəticədə, di-ATK, ATK ilə eyni şəkildə daşınır və etilenə çevrilir. O, *Arabidopsis* bitkilərində etilen istehsalını artırır və sonrakı etilen reaksiyalarını induksiya edir [3].

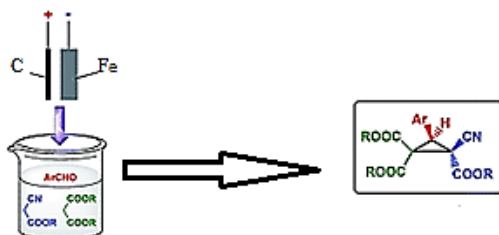
1-aril-2-(aminometil)tsiklopropankarbon turşusunun törəmələrindən ibarət birləşmələr sintez edilmiş və potensial antidepressant kimi qiymətləndirilmişdir. Z konfiqurasiyalı birləşmələr 1-aril-2-okso-3-oksabitsiklo[3.1.0]heksandan, E konfiqurasiyalı birləşmələr isə (E)-1-fenil-2-(hidroksimetil)-tsiklopropankarbon turşusundan sintez edilmişdir. Birləşmələr heyvanlar üzərində aparılmış potensial antidepressiv aktivlik və arzu olunmayan yan təsirlərin olub-olmamasını müəyyən etmək üçün nəzərdə tutulmuş testlərlə qiymətləndirilmişdir. Bir neçə törəmə imipramin və desipramindən daha yüksək aktivlik göstərmişdir. Farmakoloji testlərdə nümayiş etdirilən antidepressiv aktivliyinə və potensial yan təsirlərin olmamasına əsasən, 1-fenil-1-[(dietilamino)karbonil]-2-(aminometil)tsiklopropan hidroxlorid, midaltsipran (INN) daha da inkişaf etdirilməsi üçün seçilmişdir. Hal-hazırda bu birləşmə klinik qiymətləndirmənin III fazasındadır [4].

Yeni *regio*-izomerlər olan triflüor-metiltsiklopropanlar, Mikael əlavə etmə prosesi və nukleofil tsiklləşmə ilə sintez edilmişdir. Reaksiya, triflüormetilkrotonat və nukleofil reagentlərlə aparılmışdır. Flüorlu tsiklopropanlar yaxşı və ya mükəmməl diastereoselektivliklə əldə edilmişdir. Bundan əlavə, bu üsulla maraqlı tikinti blokları yaranmışdır [5].



Tək reaktorlu elektrokatalitik çevrilmə üsulu ilə aldehidlərin və iki müxtəlif C–H turşusunun — alkilsianoasetat və dialkilmalonat natrium bromid-natrium asetat cüt vasitəçi sistemi iş-

tirakı ilə spirtdə (sadə şüşə qab) reaksiyası həyata keçirilmişdir. Bu üsulla stereoselektiv olaraq *trialkil(2R,3R)*-3-aril-2-siano-tsiklopropan-1,1,2-trikarboksilat 52–87% çıxımla sintez edilmişdir. Metodun üstün cəhəti təmizləmə kimyasından (GAP) istifadə olunmasıdır, burada təmiz məhsullar reaksiya qarışığında sadəcə filtrasiya ilə ayrılır. Hazırlanan elektro-katalitik proses, *trialkil(2R,3R)*-3-aril-2-siano-tsiklopropan-1,1,2-trikarboksilatların çoxlu miqdarda sintez edilməsinə imkan verir [6].



Elektrostatik domino prosesində unikal stereoselektivlik

Tsiklopropan karbon turşusunun amidi 60-200°C temperaturda alkil- və ya tsiklopropilsiklopropan karbon turşusu efirinin spirtli ammoniyak ilə amidləşdirilməsindən alınmışdır. Bu prosesdə karbohidrogen əsaslı həlledicidən deyil, C₁-C₈ aralığındakı təkatomlu spirtlərdən əldə edilən alkonolyat katalizatorundan istifadə olunur [7].

Tsiklopropan karbon turşusunun törəmələrindən farmakoloji preparatlar kimi istifadəsi edilir [8].

Bundan əlavə, bir sıra tsiklopropan karbon turşusu N-alkil-naftiloksipropinilpiperidinin efirlərinin mikrob əleyhinə aktivliyi mikroorqanizm ştammlarına qarşı araşdırılmışdır. Bu dərmanların *in vitro* fəaliyyəti *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella enterica* ATCC 14028 və *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P ştammlarına qarşı qiymətləndirilmişdir. Ən yüksək aktivlik *Bacillus subtilis* ATCC 6633 ştammi üzərində 250 mq/ml qatılığında 1-metil-4-[3-(naft-1-iloksi)prop-1-in-1-il]-4-tsiklopropankarboniloksipiperidin hid-

roxloridində müşahidə edilmişdir. Tsiklopropan karbon turşusunun N-metilfenoksipropinilpiperidin və feniletinilpiperidin efrirləri isə eksperimentdə istifadə olunan yeddi mikroorqanizm ştammina qarşı *in vitro* antimikrob aktivliyi göstərmişdir: *Escherichia coli* ATCC 25922, *Escherichia coli* ATCC-BAA-196, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 10031, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P, *Staphylococcus aureus* ATCC-BAA-39, *Candida albicans* ATCC 10231. Tsiklopropankarbon turşusunun N-benzilpiperidin-4-ke-toksima efrinin hidroxloridi, *Escherichia Coli* 1257 və *Qızılı Stafilkokk* 209-P test kultura şammlarına qarşı bakterisid aktivlik göstərir [9].

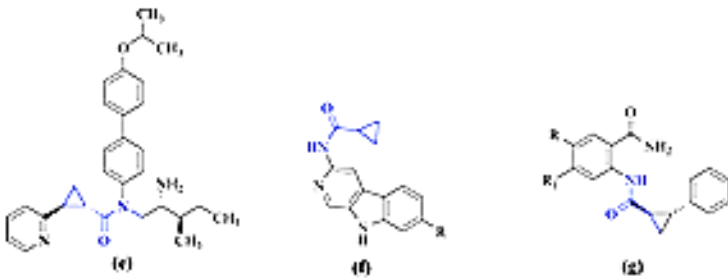
(2S, 3S)-1-Amino-2,3-difeniltsiklopropankarbon turşusunun daxili konformasional üstünlükləri - iki fenil qruplu fenilalaninin tsiklopropan analoqu - nəzəri olaraq öyrənilmişdir. Bu məqsədlə, onun N-asetil-N'-metilamid törəməsi olan Ac-(2S,3S)c(3)diPhe-NHMe *ab initio* HF və DFT metodları ilə tədqiq edilmişdir. Nəticələr, digər tsiklopropan fenilalanin analoqları üçün əvvəllər əldə edilən nəticələrlə və c(3)diPhe ehtiva edən peptidlər üçün mövcud olan eksperimental məlumatlarla müqayisə edilmişdir [10].

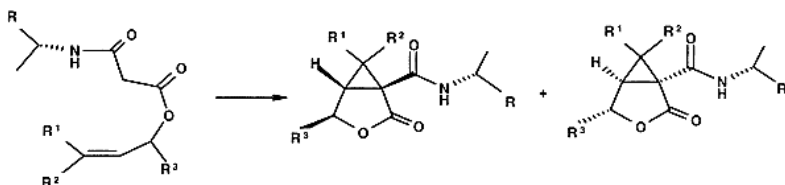
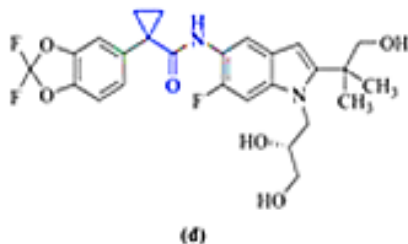
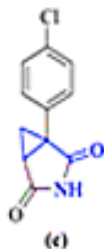
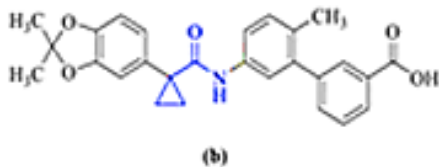
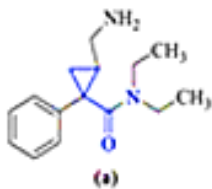
Faza keçid katalizatorunun iştirakı ilə optiki aktiv maddə allil efrin malon turşusu amidlərinin tsiklikləşməsi nəticəsində bitsiklik tsiklopropan karbon turşusunun amidlakton törəmələri alınır. Əldə edilən iki diastereomeri bəzi hallarda sadə sütun xromatoqrafiyası vasitəsilə ayırmaq mümkündür ki, bu da təmiz izomerlər əldə etməyə imkan verir [11].

Tərkibində *trans*-2-(piridin-3-il)tsiklopropankarboksiamid fraqmenti saxlayan nikotinamidfosforiboziltransferaza (NAMPT) inhibitoru skrining və struktur əsaslı dizayn metodlarından istifadə edilməklə identifikasiya edilmişdir. İlk fraqmentlərin çoxsaylı kristal strukturları əldə edilmiş və bu struktur məlumatları əlaqəli molekulların biokimyəvi və hüceyrəvi aktivliyini artırmaq üçün istifadə edilmişdir. Optimallaşdırılmış birləşmələrin çoxu insan şiş hüceyrə xətləri üzərində

də aparılmış *in vitro* hüceyrə kultura eksperimentlərində nanomolyar antiproliferativ aktivlik nümayiş etdirmişdir. Əsas nümunədə fraqment (13, KD = 51 mkM), güclü NAMPT inhibitoruna (39, NAMPT IC₅₀ = 0.0051 mkM, A2780 hüceyrə səviyyəsi IC₅₀ = 0.00049 mkM) çevrilmişdir və bu birləşmə, siçan HT-1080 şişi ksenotransplantat modeli üzrə *in vivo* ümidverici effektivlik göstərmişdir [12].

Kiçik, gərgin halqalı fenilsiklopropankarbonamid molekulları sərt, məlum konformasiyalara və unikal elektron xassələrə malikdir. Bu səbəbdən bir çox bu amillər bioloji aktiv birləşmələrin sintezi üçün istifadə edilir. 1-fenilsiklopropankarbonamid törəmələrinin alınması üçün geniş tətbiq olunan bir yanaşma mövcuddur. Bu yanaşma 2-fenilasetonitril törəmələrinin α -alkilləşdirilməsi yolu ilə həyata keçirilir bu reaksiya 1,2-dibromoetan ilə yüksək çıxımlı nəticə verir, daha sonra isə sianid qrupunun qatılaşdırılmış xlorid turşusu ilə reaksiyası vasitəsilə turşu qrupuna çevrilməsi baş verir. Alınmış turşu törəməsi müxtəlif metil-2-(aminofenoksi)asetatlarla amin turşusunun birləşməsi nəticəsində 1-fenilsiklopropankarbonamid əmələ gətirir. Bu birləşmələr U937 insan mieloid leykozunu effektiv şəkildə inhibə etmə xassəsinə malikdir, lakin bu hüceyrələrdə sitotoksik aktivlik göstərmir. Bu birləşmələrin struktur və aktivlik əlaqələrinin araşdırılması davam edir [13].

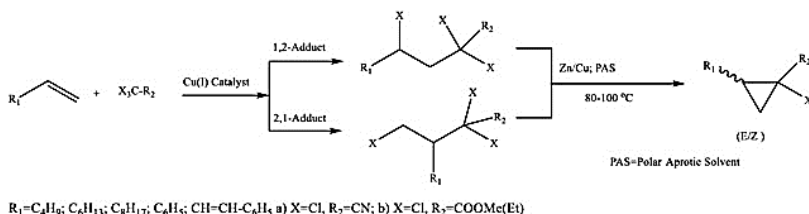




Tsiklopropan karbon turşusunun katalizatorsuz, molekulyar oksigendən istifadə edilməklə tsiklopropan karbon aldehydinə oksidləşdirilməsi prosesi həyata keçirilmişdir. Həmçinin, tsiklopropan karbon turşusundan amidlərin, efirlərin və xloranhidridlərin alınma proseslərindən də bəhs edilmişdir [14].

Kiçik karbotsikllərin (tsiklobutanlar və tsiklopropanlar) törəmələri bioloji aktiv maddələr kimi də tanınır. Onların həm təbii, həm də sintetik nümayəndələri bir çox tətbiq sahəsinə malikdir. Xüsusilə, 1-aminotsiklopropan-1-karbon turşusu (AKT) etilen biosintezinin yaxşı öyrənilmiş nümayəndəsi kimi xidmət edir. Yeni funksional əvəz olunmuş tsiklopropan karbon turşularının alınması bitkinin inkişaf dövrünün tənzimlənməsi və meyvə-tərəvəzin keyfiyyətinin qorunması üçün etilen biosintezinin effektiv inhibitorları kimi xüsusi əhəmiyyət

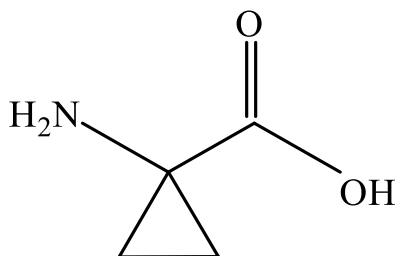
yət daşıyır. Yeni funksional əvəzlənmiş tsiklopropan karbon turşularının alınması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu tədqiqat *insilico* analizlərinə yönəldilmişdir və ATK-nın yeni analoqlarının sintezi üçün universal və əlverişli üsulların hazırlanmasını, həmçinin onların etilenin biosintezinə təsirini qiymətləndirməyi həyata keçirir. Tədqiqat zamanı effektiv katalitik sistem hazırlanmışdır: Cu(I) duzu/amin/DMSO kompleksindən istifadə edilərək, yumşaq şəraitdə model birləşmələr sintez edilmiş və məhsuldarlıq preparativ səviyyəsinə qədər artırılmışdır. Bioloji aktivliyi ilkin qiymətləndirmək üçün yeni sintez edilmiş (E)-2-fenil-1-xlor-tsiklopropan-1-karbon turşusuna dair *insilico* tədqiqatlar aparılmışdır. Bu tədqiqatda *Arabidopsis thaliana* bitkisdə 1-aminotsiklopropan-1-karboksilat-oksidaza-2 (ACO2) fermentini inhibə edən uyğun bir 1-aminotörəmə hazırlanmışdır. Molekulyar uyğunlaşma nəticələri yeni sintez edilmiş birləşmənin tanınmış etilen biosintez inhibitorları ilə müqayisədə üstünlüklərini göstərmişdir. Yeni texnologiya məhsuldarlığın effektiv qiymətləndirilməsini təmin etmişdir. *Insilico* tədqiqatlar göstərmişdir ki, sintez edilmiş birləşmələrin ACO2-yə yüksək dərəcədə yaxınlığı var. Bu maddələr etilen biosintezini tənzimləmək üçün hazırda sənayedə mövcud olan preparatlarla müqayisədə üstün xassələrə malikdir. Daha ətraflı *in-vitro* müqayisəli tədqiqatların aparılması planlaşdırılır [15].



10-(*p*-vinilfenil)-2-amid tsiklopropan karbon turşusunun metilmetakrilat ilə radikal kopolimerləşməsi ətraflı öyrənilmişdir. Monomerlərin kopolimerləşmə reaksiyasında reaksiyaya girmə qabiliyyətinə əvəzləyicilərin təsiri araşdırılmışdır. Kopolimerləşmə

merləşmə sabitləri tapılmış və Q-e sxem parametrləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunan kopolimerlər işıq həssaslığına malikdir [16].

Azot tərkibli tsiklopropan karbon turşusu törəmələri arasında 1-amino-tsiklopropan-1-karbon turşusu (ATK) xüsusilə qeyd olunmalıdır. Bu, α -amin turşusunun karbon atomuna qoşulmuş tsiklopropan halqası olan ikiəvəzlənmiş tsiklik α -amin turşusudur. Onun molekul kütləsi 101 q/mol, ərimə temperaturu isə 198-201°C intervalındadır. Bu, ağ rəngli bərk maddədir. Bir çox tsiklopropan törəməli amin turşuları məlumdur, lakin ATK təbiətdə rast gəlinən nadir birləşmələrdən biridir. ATK qlisinə bənzərsə də, əksər α -amin turşularından fərqli olaraq xiral deyil.



1-aminotsiklopropan karbon turşusu

ATK bitki hormonu olan etilenin əsas məhsuludur. Bu maddə metionindən ATK-sintaza fermenti vasitəsilə sintez olunur və daha sonra ATK-oksidaza ilə etilənə çevrilir. Maraqlıdır ki, ATK etilənə bağlı olmayan siqnal funksiyasına da malikdir və bu, tozlanma və toxum istehsalında vacib rol oynayır. O, insanların və heyvanların sinir sistemindəki reaksiyalarda iştirak edən zülallərə bənzər mexanizmləri aktivləşdirir. Daha spesifik olaraq, ATK siqnallaşması ovulyar sporofit toxumada LURE1.2 adlı çiçək borusunun kimyəvi cazibə faktorunun sekresiyasını stimullaşdırır və çiçək borusunun erkəkciyələri daha güclü cəlb etməsinə kömək edir. Bundan əlavə, ATK kök hüceyrələrinin protoplastlarındakı kalsium (Ca^{2+}) tərkibli ionların qlutamat reseptorlarına (GLR) bənzər kanallar vasitəsilə daşınmasını aktivləşdirir. ATK həm bakteriyalar, həm

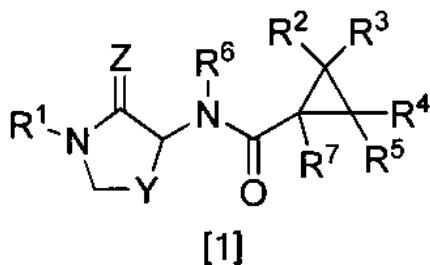
də göbələklər kimi torpaq mikroorqanizmləri tərəfindən azot və karbon mənbəyi kimi istifadə edilə bilər. Torpaqların ATK ilə inkubasiyası, bitki böyüməsini və stresə davamlılığını artıran ATK-deaminaz kodlayan genlərin çoxalmasını stimullaşdırdığı sübut edilmişdir. ATK-nı həmçinin, yosunlardan da almaq olar. Üstəlik, bu birləşmə məməlilərin (NMDA) reseptorlarının qismən ekzogen agonistidir, bu da onun siqnal mexanizmlərində çoxşaxəli rolunu göstərir. ATK bitkilərdə hormon olan etilenin birbaşa yaradıcısıdır. ATK S-adenozil-L-metionindən (SAM) ATK-sintaza fermentləri (AKS) vasitəsilə sintez olunur və daha sonra ATK-oksidaza (AKO) fermentlərinin iştirakı ilə oksidləşərək etilenə çevrilir. Ekzogen ATK tətbiqi etilenin əvəzedicisi kimi çoxsaylı tədqiqatlarda istifadə edilmişdir, çünki demək olar ki, bütün bitki toxumaları ATK-nı asanlıqla etilenə çevirə bilər. Lakin, son illərdə aparılmış tədqiqatlar göstərir ki, ATK, yalnız etilen biosintezindən asılı olmayaraq, müstəqil siqnal roluna da malikdir. Həmçinin, ATK siqnalizasiyasının etilenə alternativ təsir mexanizmləri bitkilərin böyüməsi və müdafiə cavablarının daha dərinədən öyrənilməsi üçün perspektivli bir tədqiqat sahəsidir. Bu istiqamət, həmçinin biotexnologiyaya tətbiqlər üçün yeni imkanlar açır [17].

1-Aminotsiklopropan-1-karbon turşusunun və onun (E)- və (Z)-2-yerləşdirilmiş analoqlarının ($R = CH_3$; *i*-Pr; C_6H_5) sintezi yeni üsul ilə aparılmışdır, başlanğıc material kimi N-(difenilmetilen)-2,3-dehidro-1-amino-1-karboksilat istifadə olunmuşdur. (E)- və (Z)-2-fenil və (Z)-2-metiltsiklopropanamin turşuları yüksək diastereospesifliklə alınmışdır. Alınan bütün tsiklopropanamin turşuları bəzi qlutamat reseptorları ilə əlaqələrinə görə test edilmiş və onların aktiv olmadıqları müəyyən edilmişdir [18].

Təkrarlanmış tsiklopropan karbon turşusu amidlərinin [$(Ph_3PAu)_3O$]BF₄ (I) ilə qarşılıqlı təsiri öyrənilmişdir. I-in *p*-nitroanilid tsiklopropan karbon turşusunun amid ilə reaksiyası nəticəsində Au-N rabitəsi olan qızıl törəməsi yaranır, kiçik halqa isə dəyişməz qalır. Litiumla işlənmiş N,N-dietilamidlərinin (I) ilə qarşılıqlı təsiri qızıl-üzvi amid törəmələrini, qızılın kiçik halqadakı karbon ilə əlaqəli olduğu birləşmələri verir. Əldə edilən bir-

ləşmələr İQ, ^1H və ^{13}C NMR spektral məlumatları ilə xarakterizə edilmişdir. Rentgen struktural tədqiqatlar aparılmışdır: [trifenilfosfinaurum(p-nitrofenil)-karbamoil]tsiklo-propan və 1-trifenilfosfinaurum-1-dietilkarbamoiltsiklopropan. Litiumla işlənmiş tsiklopropankarbon turşusu amidlərinin artıq (I) ilə qarşılıqlı təsiri gözlənilməz şəkildə stabilləşmiş anionlu qızıl(I) kompleksləri, məsələn, 1-dietilkarbamoiltsiklopropilaurat yaradır. $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C})\text{CONET}_2]_2\text{AuK}$ kalium duzu havada stabildir və bu, litium duzunun bis(dietilkarbamoil-tsiklopropil)auratının kalium karbonat ilə işlənməsi nəticəsində alınmışdır. Onun dimer təbiəti araşdırılmaqla təsdiqlənmişdir ki, burada Au_2K_2 fraqmenti əyilmiş tetraedr şəklini alır [19].

Aşağıda verilmiş ümumi formula malik (1) tsiklopropan karbon turşusunun amid törəməsi və onun duzları haqqında məlumat verilmişdir; bu birləşmələr herbisid kompozisiyasının tərkibinə daxildir və həmçinin herbisid kompozisiyasının tətbiqi ilə əlaqəli otlarına qarşı mübarizə üsulu kimi təklif edilmişdir [20].

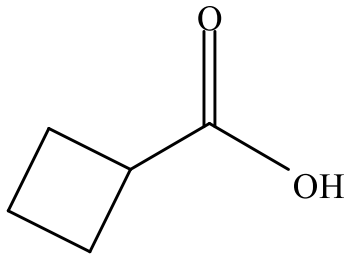


2.2. Tsiklobutan karbon turşularının azotlu törəmələri

Tsiklobutankarbon turşuları karboksil qruplarının sayına görə iki əsas növə bölünür: tsiklobutankarbon turşusu və tsiklobutandikarbon turşusu, həmçinin onların funksional olaraq əvəzlənmiş törəmələri. Bu birləşmələr bioloji aktiv maddələr kimi geniş istifadə olunur və əsasən əczaçılıq kimyası və əczaçılığın müxtəlif sahələrində tətbiq edilir. Bu işdə həmçinin, bu birləş-

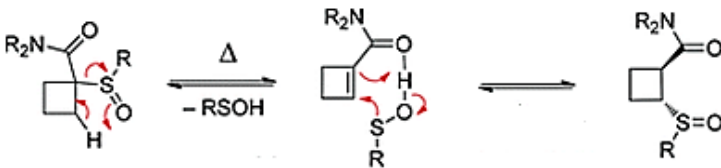
mələrin sintezi və tətbiq sahələrinin müəyyən edilməsi sahəsində ən əsas tədqiqat nəticələri nəzərdən keçirilmişdir.

Tsiklobutankarbon turşusu $C_4H_7CO_2H$ formullu üzvi birləşmədir. Bu, şəffaf, uçucu olmayan mayedir və molyar kütləsi 100 q/mol, ərimə temperaturu $-7,5^\circ C$, qaynama temperaturu isə $191-193^\circ C$ -dir. O, 1,1-tsiklobutandikarbon turşusunun dekarboksilləşdirilməsi ilə əldə edilə bilər. Bu turşu, üzvi sintezdə, məsələn, tsiklobutilaminin prekursoru olaraq aralıq məhsul kimi istifadə olunur.



tsiklobutan karbon turşusu

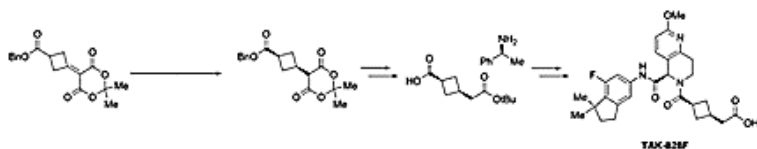
Yüksək əvəzlənmiş β -sülfiniltsiklobutankarbon turşusunun törəmələri izomer α -sülfinil törəmələrindən bir mərhələdə yüksək çıxımla və yüksək *trans*-diastereoselektivliklə əldə edilmişdir [21].



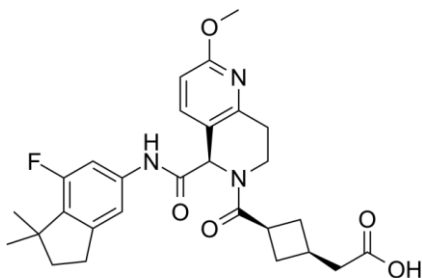
Elektrofil tiplərinin reaksiyaya girmə xassələrinin unikallığının genişləndirilməsi istənilən reaksiyaya girmə qabiliyyətli profilə sahib kovalent inhibitorların hazırlanmasını asanlaşdıracaqdır. Təqdim edilmiş yeni bir birləşmə olan karboksil amid bitsiklo[1.1.0]butan (BTB) tiol birləşmə elektrofil sinfin bir nü-

mayəndəsidir ki, bu da məqsədli zülalların selektiv və dönməyən şəkildə inhibə edilməsi üçün istifadə olunur. İlk növbədə müxtəlif BTB amidləri əldə etmək üçün sintez yollarının optimallaşdırılması həyata keçirilmişdir. BTB amidləri ilə nukleofillik reaksiyaları neytral su mühitində, sistein tiolları ilə kimoselektiv şəkildə baş vermiş və bunun sürəti akrilamidə nisbətən əhəmiyyətli dərəcədə aşağı olmuşdur. Bu reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik profilli BTB amidi uğurla, Brutonun tirozin kinazasına (BTK) yönəlmiş kovalent liqandların hazırlanmasında istifadə edilmişdir. BTB amidin reaksiyaya girmə qabiliyyətini tənzimləyərək və liqandın üzərindəki mövqeyini optimallaşdıraraq selektiv BTK kovalent inhibitoru əldə edilmişdir. Zülal profilləşdirmə aktivliyinə əsaslanan gellər və kütlə spektroskopik üsulla aparılan kimyəvi araşdırma göstərmişdir ki, seçilmiş BTB amidi insan hüceyrələrində BTK üçün daha yüksək hədəf selektivliyinə malikdir, həmçinin Mikhael qəbuledici zonduna nisbətən daha yüksəkdir. Sonrakı kimyəvi araşdırmalar göstərmişdir ki, müxtəlif elektrofil sinifləri daşıyan BTK zondları hədəfdən kənar müxtəlif profillər nümayiş etdirirlər. Bu nəticə göstərir ki, BTB amidi elektrofil kimi kovalent inhibitorların reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik profilinin inkişaf etdirilməsi imkanlarını genişləndirə bilər [22].

Sis-1,3-əvəz edilmiş tsiklobutan karbon turşusu TAK-828F tsiklinin sintezi işlənib hazırlanmışdır ki, bu da Meldrum turşusunun tsiklobutildien turşusu törəməsinin NaBH_4 ilə diastereoselektiv birləşməsinə əhatə edir. Bu üsulda turşu qalıqlarına nəzarət kristallaşdırma yolu ilə diastereomerik nisbətə yaxşılaşdırılması üçün əsas rol oynamışdır. Bundan əlavə, reaksiyanın optimallaşdırılması və bir neçə mərhələnin səmərəli təşkili, sütun xromatografiyasından təmizlənmədən sintez üsulunun yaradılmasına səbəb olmuş, ümumi çıxım isə 23%-dən 39%-ə qədər artırılmışdır [23].



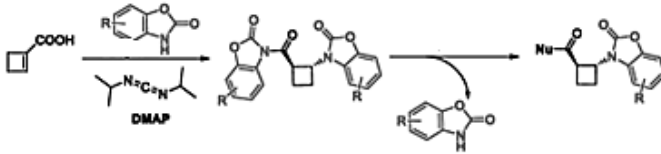
TAK-828F retinoik turşu reseptoru ($IC_{50})_{50}=1,9$ nM, gen-reporterı ($IC_{50})_{50}=6,1$ nM) ilə birləşdirilmiş güclü, seçici və asan əldə edilə bilən reseptorun γ t (ROR γ t) tərs agonistidir. TAK-828F, ROR γ t izoformalarına qarşı mükəmməl selektivlik nümayiş etdirir (insan ROR α və ROR β -a qarşı >5000 qat seçicilik) [24].



TAK-828F

Tsiklobutan β -amin turşuları faydalı tikinti bloklarıdır. Məsələn, peptidomimetiklərinin (peptidi təqlid etmək üçün nəzərdə tutulmuş kiçik zəncirlər) və spiral qatlayıcıların (məhlulda nizamlı vəziyyətdə qatlanan zəncirli molekullar) qurulmasında rol oynayır. Lakin belə molekulların alınması üçün sintez üsulları hələ də nisbətən məhduddur və daha çox [2+2] tsiklə qoşulma strategiyalarına əsaslanır. β -amin turşularının ümumi hazırlanma proseduru azot nukleofillərinin doymamış efiirlərə görə Maykl reaksiyasıdır, lakin tsiklobutan törəmələri üçün bu hələ inkişaf etdirilməmişdir. Benzooksazolon və tsiklobuten-1-karboksil birləşməsi üçün yeni bir üsul amidləşdirmə Maykl reaksiyaları metodu hazırlanmışdır ki, bu da *trans*-struktura malik β -N-heterotsiklik tsiklobutan karboksimid törəmələrini verir. Tsiklobuten-1-karbotsiklinin benzo[d]ok-sazol-2(3H)-on törəmələri və 4-dimetilaminopiridin (DMAP) ilə reaksiyaya girməsi ilə β -N-heterotsiklik tsiklobutan karboksimidləri əldə edilmişdir. Bu məhsul-

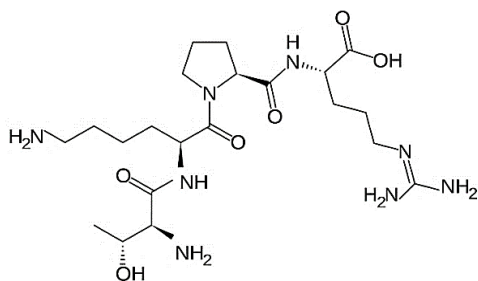
lar, müxtəlif nukleofillərlə asanlıqla reaksiyaya girərək əlavə dəyişikliklər üçün faydalı aralıq məhsullar olaraq istifadə oluna bilər. Bu, peptidomimetik strukturları daxil olmaqla, *trans*- β -N-heterotsiklik tsiklobutan karbon turşusunun müxtəlif törəmələrinə girişi təmin edir [25].



Karbamid, hidrazid və tsiklobutan karbon turşusunun amid törəmələri mərkəzi sinir sistemini depressiyaya salan, barbituratın səbəb olduğu yuxu gücləndirici, əzələ rahatladıcı, antitremorik və antikonvulsant xüsusiyyətlərini araşdırmaq üçün tədqiq edilmişdir. Karbamid törəmələri mərkəzi sinir sistemini depressiv etmə xüsusiyyətlərinə malikdir, hidrazinlər və heterotsiklik amidlər ya aktiv deyil, ya da mərkəzi sinir sistemini stimullaşdıran xüsusiyyətlərə malikdir. N,N'-o-metoksibenziliden-bitsiklobutankarboksamid və 1,3-ditsiklobutan-karboksil-2-tiokarbonil əzələ rahatlatıcıdır; 1-tsiklobutan-karboksil-3-allilkarbonil metrazolun yaratdığı tutmaları antaqonyasiya edir; 1,3-ditsiklobutankarboksil-2-tiokarbonil və N-tsiklobutankarbonilmorfolin tremorini antaqonyasiya edir [26].

Dörd yeni 2,4-metanoamin turşusu (MAT, 1-aminotsiklobutan-1-karbon turşuları) sintez edilmişdir. Bunlara lizin, ornitin və argininin əsas analogları, həmçinin prolinə yaxın neytral metanovalin daxildir. Yuxarıda göstərilən MAT-lar və homotreonin analogu bir neçə faqositik hüceyrə vasitəçiliyi ilə bioloji fəaliyyətləri gücləndirdiyi məlum olan taftsın immunomodulyator Thr-Lys-Pro-Arg peptid zəncirinə daxil edilmişdir. Sintez edilmiş metanotaftsın analogları, onların siçan peritoneal makrofaqlarından interleykin-6 (İL-6) ifrazını stimullaşdırma qabiliyyəti və fermentativ deqradasiyaya münasibətdə insan zərdabında sa-

bitliyi araşdırılmışdır. Məlum olmuşdur ki, $2 \times 10^{-7} \text{M}$ [MThr1] taftsın və izomer [MVal3]taftsın, orijinal peptiddən daha çox sitokininlərin sərbəst buraxılmasını gücləndirir. [MOrn2] taftsın də həmçinin, eyni aktivliyə sahib olmuşdur. Tuftsinin proteolitik cəhətdən həssas Thr-Lys əlaqəsi ilə əlaqəli olan [MThr1]tuftsın və [MOrn2]tuftsın analoqları tuftsınlə müqayisədə fermentativ hidrolizə yüksək müqavimət göstərmişdir. Rəqabətli fermentlə əlaqəli immunosorbent analizində (ELISA) tuftsinə qarşı spesifik dovşan anticisimlərinin istifadəsi göstərmişdir ki, MAA analoqlarından heç biri tuftsınlə çarpaz reaksiya verə bilməz. Bu, peptidlərin tuftsın quruluşundan fərqli qlobal strukturları qəbul etdiyini göstərə bilər [27].

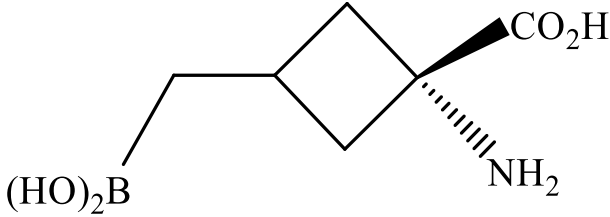


taftsın

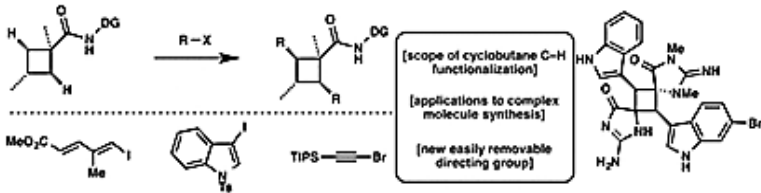
Dörd X1, X2-məhdudlaşdırılmış tsiklobutan mənşəli əsas amin turşularının — arginin, lizin və ornitinin konformasiyalı məhdudlaşdırılmış analoqlarının dörd-bərk fazalı peptid sintezi üçün uyğun şəkildə törəmələri hazırlanmışdır. Sintez edilmiş arginin analoqlarının dörd-bərk fazalı peptid sintezinin standart prosedurları ilə uyğunluğu, bu qalıqların arginin qalıqlarını əvəz edən kiçik tsiklik antimikrob peptidi c-(RRRWFw)-yə daxil edilmişdir. Bu əvəzləmələr peptidlərin antimikrob fəaliyyətinə çox da təsir etməmişdir [28].

Bor-neutron tutma terapiyasında potensial istifadə üçün yeni bir birləşdirilmiş aminotsiklobutan-karbon turşusu sintez edilmişdir. Asan əldə edilə bilən 3-(brommetil)tsiklobutanon ketalından başlanaraq, məqsədli məhsula yönəldilən bir neçə

sintez yolu qiymətləndirilmişdir. Bir neçə uğursuz cəhdlərdən sonra ənənəvi sintez üsulları ilə yeni sintez strategiyası hazırlanmışdır. Alkenil birləşmənin əldə edilməsi zamanı selenoksidin aradan qaldırılması ilə əlaqəli hidantoin qrupunun reaksiya şəraitinə qarşı dayanıqlılığı yeni strategiyanın əsas addımı olmuşdur [29].



C-H funksionallaşmasının hədəf sintezi tətbiqi, üzvi kimyada yeni və faydalı strategiyaların inkişafı üçün maraqlı bir yer təmin edir. Bu məqalədə C-H funksionallaşmasının reaksiyaları tsiklobutanın təbii məhsullarının dimerli nüma-yəndələrinə, məsələn, diktazola və piperarboreninə çatmağın alternativ bir yanaşması kimi araşdırılır. Bu strategiyaların müxtəlif mürəkkəb şəraitlərdə tətbiqi, tsiklobutanların köməkçi istiqamətli C-H funksionallaşmasında rol oynayan incə coğrafi, sterik və elektron təsirləri vurğulayır [30].

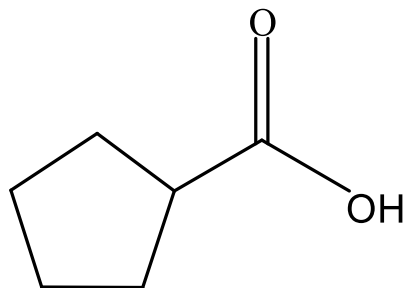


2.3. Tsiklopentan karbon turşularının azotlu törəmələri

Bu birləşmə, bir hidrogen qrupunun karboksil qrupuna (-COOH) dəyişdirildiyi tsiklopentan tərkibli, C₅H₉CO₂H formu-

luna malik birləşmədir. Tsiklopentan karbon turşusu, üzvi sintez və kimya sənayesində istifadə edilir və digər üzvi birləşmələrin alınması üçün başlanğıc maddə sayılır. O, aşağıdakı fiziki-kimyəvi göstəricilərə malik şəffaf, uçucu olmayan mayedir:

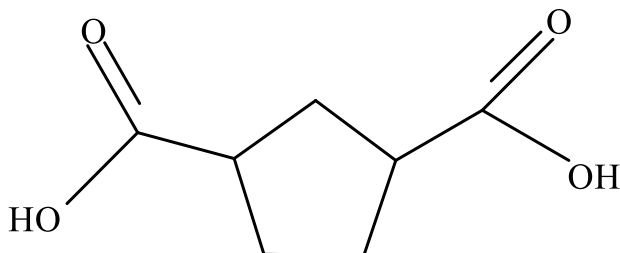
- Molekul kütləsi: 114 q/mol
- Sıxlıq: 1,0510 q/sm³
- Donma temperaturu: -70°C
- Qaynama temperaturu: 2160°C

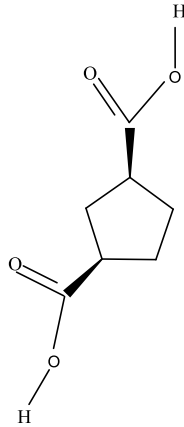


Tsiklopenteni palladium katalizatorunun iştirakı ilə hidrokarboksilləşdirmə reaksiyası üzrə, aşağıdakı sxemə əsasən əldə etmək mümkündür:



Alternativ yol, 2-xlorcikloheksanonun əsasi təsir altında metiltsiklo-pentankarboksilatın kompleks efirinin yaranmasını əhatə edir, sonra bu efir karbon turşusuna hidroliz olur. Bundan əlavə, tsiklopentan turşusu seriyasına aid olan, *sis*- və *trans*-formalarda həndəsi izomerlərə malik tsiklopentan dikarbon turşusu da mövcuddur.

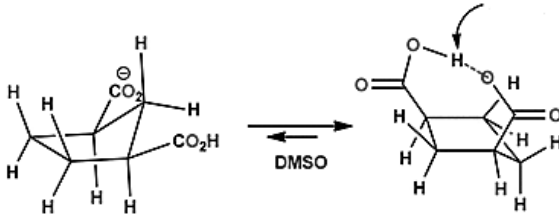




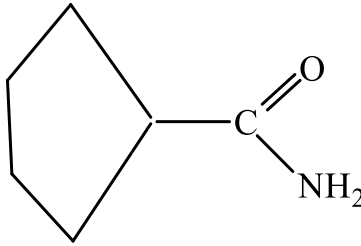
Sis-forma

Sis-1,3-tsiklopentan dikarbon turşusunun (1) və onun mono- və dianionlarının konformasiyalı izomerləri, DMSO həllində hidrogen-hidrogen rabitə sabitlərinin (3JHH) nəzəri analoqları ilə müqayisə edilərək müəyyən edilmişdir. 3JHH-in nəzəri qiymətləndirməsi üçün istifadə olunan həndəsi hesablamalar (Karpus tipli tənliklərdən istifadə etməklə) B3LYP/6-31G(2d,2p) səviyyəsində optimallaşdırılmış struk-turlardan əldə edilmişdir. Dikarbon turşu (1) bir çox konformasiyaları qəbul edərkən, ionlaşdırılmış növlərdə (mono- və dianion 1A) ayrı konformasiyalar müşahidə edilmişdir. -60°C -də müşahidə olunan zəif sahə tərəfdən 19,45 m.h. ($\Delta\delta\text{H}=7,43$ m.h.) kimyəvi dəyişiklik, 1A-də molekullarası hidrogen rabitəsinin olmasını göstərmişdir ki, bu da sonradan ionlaşma sabitlərinin birinci (K_1) və ikinci (K_2) nisbətinin müəyyən edilməsi ilə təsdiqlənmişdir. DMSO-da K_1/K_2 ($1,3 \times 10^7$) dəyəri suda olan (2×10) dəyərindən əhəmiyyətli dərəcədə yüksək olmuşdur. Bundan əlavə, $K_1/K_E=200$ (burada K_E — 1-in monometil efirinin turşuluq sabiti) hidrogen rabitələrinin içərisində olan həddən daha yüksək dəyərdə olmuşdur. Hesablanmış 1A-də molekullarası hidrogen rabitəsinin gücü təxminən 3,1 kkal/mol, bu isə *sis*-1,3-tsikloheksan dikarbon turşusunun (2A) dəyərlərindən təxminən 2,7 kkal/mol daha sabit olması

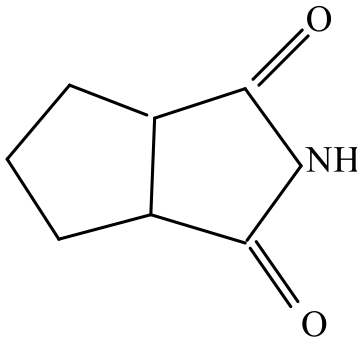
deməkdir. Beləliklə, 1A və 2A monoanionlarında molekul daxili hidrogen rabitəsinin nisbi enerjiləri tsikloheksan halqaları deyil, tsiklopentan üçün 1,3-diaksial konformerlərin üstünlük təşkil etdiyini göstərir [31].



Tsiklopentan karbon turşularının ən praktik və maraq doğuran azotlu törəmələri onların amidləridir.



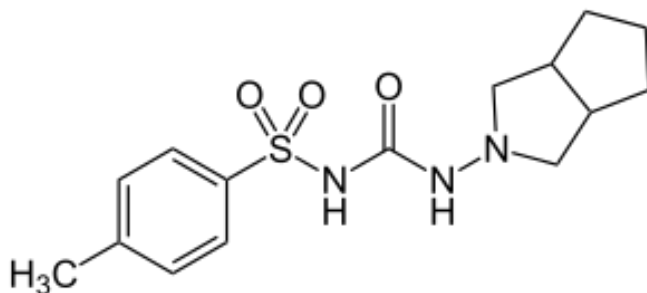
Tsiklopentan karbon turşusunun amidi



1,2- tsiklopentan dikarbon turşusunun imidi

1,2-Tsiklopentan dikarbon turşusunun imidini almaq üçün 1,2-tsiklopentan dikarbon turşusunun dietil efiri və 27%-li ammonyak 1:1 mol nisbətində avtoklava yerləşdirilir. Reaksiya qarışığı avtoklavda 130°C temperaturda ən azı 4 saat müddətində qızdırılır. 60°C-yə qədər soyudulub təzyiqli azaldıqdan sonra həlledici buxarlanır. Sonra qalıq 280°C-də 1 saat ərzində piroliz edilir. İmid vakuumda 200°C temperaturda distillə edilərək təmizlənir. Ayrılmadan sonra 1,2-tsiklopentan dikarbon turşusunun imidi 96% çıxımla alınır. Donma temperaturu: 89°C.

1,2-Tsiklopentan dikarboksimidini əldə etmək üçün aşağıdakı mərhələləri əhatə edən bir üsul müəyyən edilmişdir: başlanğıc alfa-bromtsikloheksanonformamidinin spirt və spirtin natrium duzu ilə aşağı temperaturda 0,5-1,5 saat müddətində qarşılıqlı təsiri, burada alfa-bromtsikloheksanonformamidi ilə spirtin natrium duzunun mol nisbəti 1:(1-2) və reaksiyanın bitməsindən sonra həlledicinin qovulması, kondensləşmə üçün 180-220°C-yə qədər qızdırılmanın davam etdirilməsi, spirt həlledicisinin qovulması və müvafiq həlledicidə təkrarlanan kristallaşdırma ilə 1,2-tsiklopentan dikarboksimidini əldə edilməsi. Bu üsulla əldə edilən 1,2-tsiklopentan dikarboksimid qlükozid üçün ara məhsul kimi istifadə oluna bilər və ənənəvi üsulla ammonyaklı su istifadə edərək əldə edilən 1,2-tsiklopentan dikarboksimidlə müqayisədə, bu üsulla əldə edilən 1,2-tsiklopentan dikarboksimid yüksək çıxım, az enerji sərfiyyatı, daha az tullantı suyu və s. üstünlüklərə malikdir və sənaye istehsalı üçün həyata keçirilə bilən texniki yol təmin edir [32].

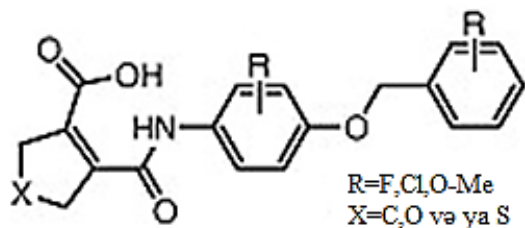


qlükozid

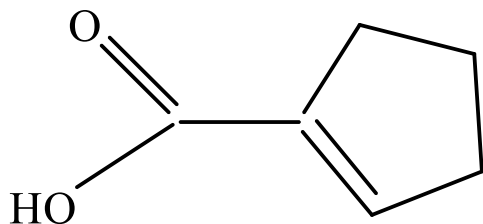
Zəncir və ya halqanın qısaldılması üsulu araşdırılıb işlənmişdir. Bu üsul, xüsusilə, tsikloheksan birləşmələrindən 2,2,5,5-tetrametiltsiklopentan karbon turşusunun əldə olunması üçün tətbiq edilir. Tsikloheksan diazeton amin (məsələn, alanin efiri) ilə reaksiyaya girərək müvafiq tsiklopentan karbon turşusunun amidini əmələ gətirir [33].

Bu yeni amidin [(1S,2R,3R,4R)-3-(fenilaminokarbamil) tsiklopentan-1,2,4-trikarbon turşusu] pH-a həssas məhsul kimi potensial faydalılığını qiymətləndirmək məqsədilə, pH-da selektiv aktivləşmə üçün reaksiya qabiliyyəti D₂O-də pD 5 ilə 6,5 arasında öyrənilmişdir. Ehtimal olunur ki, karbon turşularının neytrallaşmamış qrupları ilə amidin hidrolizini qonşu qrup sürətləndirəcək ki, bu proses neytral pH-a qədər davam edəcək və ionlaşma səviyyəsinin artması ilə azalacaq. D₂O-də 27°C-də UB istifadə edərək sürət ölçmələri pD 5,02-də $7,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (təxminən 2,5 saat) və pD 6,53-də $3,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (təxminən 6,5 saat) tapılmışdır. Lakin D₂O-də NMR monitorinqi göstərdi ki, pD 5 və ya daha yüksəkdə, 2,3- və 3,4-N-fenilimidlərinin tsiklopentan-1,2,3,4-tetrakarbon turşusunun əmələ gəlməsi amidin hidrolizindən gözlənilmədən üstünlük təşkil edir ki, bu da məhsulun potensial tətbiqinə mane olur. Sürətlər və məhsulların pD-yə görə nisbətlərindəki dəyişikliklər göstərir ki, bu birləşmələrin əmələ gəlmə sürəti pD 5 ilə 6,5 arasında yalnız azca azalır, eyni zamanda, sintonların və hidroliz məhsullarının əmələ gəlmə sürətləri kəskin şəkildə azalır. Amidin və yeni imidin sintezi, imidlərin rentgen kristal quruluşunun müəyyən edilməsi və müxtəlif ionlaşma səviyyələrində D₂O-də onların həllərində NMR məlumatları təqdim edilmişdir [34].

Tsiklopenten halqasına heteroatomların daxil edilməsi və ona birləşən hidroksil qruplarının əlavə edilməsi ilə yeni DHODH inhibitorları hazırlanmışdır. Əlavə olaraq, hidrofob bi-fenil yan zənciri benziloksi-fenil qrupları ilə əvəz edilmişdir. İnsan, siçan və gəmirici enzimləri üzərindəki fəaliyyət bu inhibitorların növ spesifikliyinə göstərir [35].



Tsiklopenten karbon turşusunun amidinin sintez üsulları araşdırılmışdır.

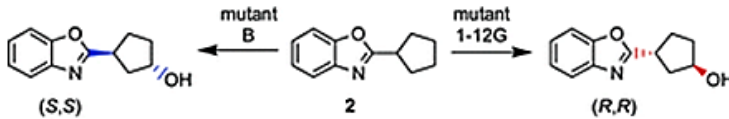


Tsiklopent-1-en karbon turşusu

Tsiklopenten dikarbon turşusunun amidlərinin DHODH inhibəedicilər kimi araşdırılması PRECLAV və DRAGON proqram təminatından istifadə edilərək aparılmışdır. İnhibəedici fəaliyyətin strukturdakı flüor atomu və hidrofob təsir ilə əlaqəli olduğu bildirilir. PRECLAV və DRAGON deskriptorları ilə yanaşı, onların kombinasiyaları ilə bir neçə model təklif edilir. Nəticələr, PRECLAV proqram təminatının DRAGON proqram təminatından üstün olduğunu göstərən statistik parametrlərlə müqayisə edilmişdir [36, 37].

Substrat, karbon turşusunun xiral törəməsi (2), müxtəlif P450 BM-3 mutantları tərəfindən bioloji hidrksilləşdirilmişdir ki, bu da dörd mümkün diastereoizomerin ikisini əldə etməyə imkan vermişdir. BM-3 mutantları, qoruyucu qrup olmadan bu ferment tərəfindən transformasiya edilməyən qurulmuş substratı

hidroksilləşdirmək üçün 9200-ə qədər tam dövr nümayiş etdirir [38].

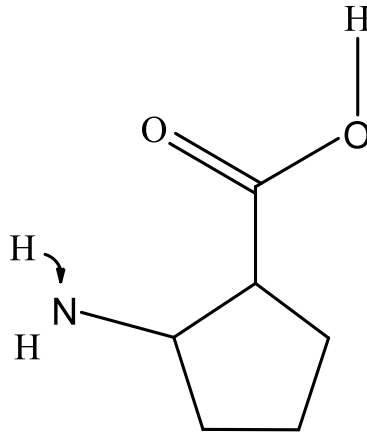
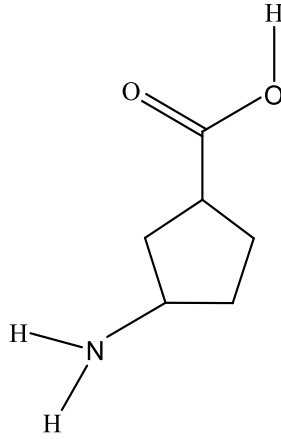


Yeni bir model hazırlanmışdır, bu tsiklopenten sırası dikarbon turşularının efirlərini qurmaq üçün dietilmalonatın *sis*-1,4-dixlorbuten ilə CH-alkilləşməsinə əhatə edir. Dietil-tsiklopent-3-en-1,1-dikarboksilat, dixlorkarbenlə qarşılıqlı təsirdə olmuşdur. Bundan sonra azotlu turşu törəmələri də əldə edilmişdir. Alınmış birləşmələrin strukturları ^1H , ^{13}C NMR və İQ spektroskopiyası ilə ətraflı şəkildə tədqiq edilmişdir [39].

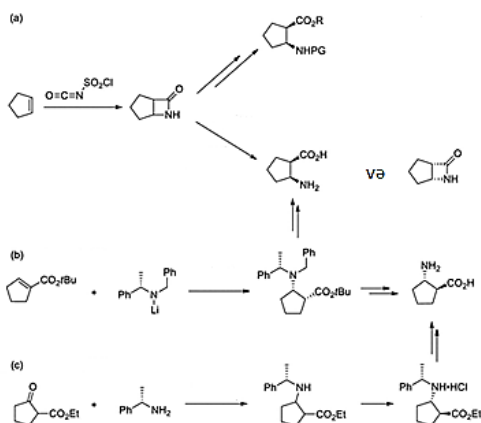
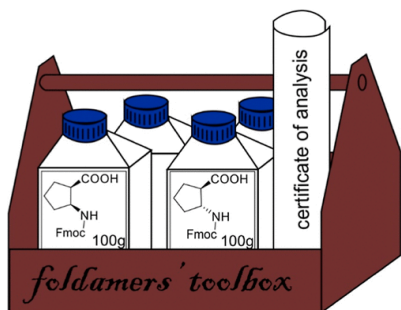
Tsiklopentan sırası karbon turşularının və onların funksional əvəzlənmiş törəmələrinin sintezinə dair müxtəlif tədqiqat işləri aparılmaqda davam edir [40].

Azot tərkibli tsiklopentan karbon turşularının arasında farmakokimya və farmaseptika baxımından onların amin turşusu törəmələri xüsusi maraq doğurur. Beləliklə, 2-amino- və 3-aminotsiklopentan turşuları əldə edilmiş və onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri müəyyən edilmişdir [41].

β,β -Diflüorlaşdırılmış 1-amino-1-tsiklopentan karbon turşusunun törəmələrinin alınması üçün effektiv bir metod işlənib hazırlanmışdır. 2,2-Diflüor-4-fenil-3-buten turşusu ilkin substrat kimi istifadə edilib, nəticədə ilkin vinil-diflüoriminofir əldə edilib. Bu üsulün əsas addımları imin funksionallığı vinil-diflüoriminofir və sonrakı RCM reaksiyası üçün allilsink bromidlərin kimyəvi və diastereosektiv əlavə edilməsinə əsaslanır. Bu sintez ardıcılığı uğurla flüorlanmış sintez üçün tətbiq edilmişdir



Müəyyən üçölçülü strukturları və proqnozlaşdırılan funksiyaları, o cümlədən bioloji aktivlikləri olan peptidlərin qurulması üçün konformasiyalı məhdudlaşdırılmış β -amino turşularından istifadə çox uğurlu bir strategiya olsa da, onların geniş tətbiqi müvafiq inşaat bloklarının əlçatanlığı ilə məhdudlaşır. Xüsusilə, *trans*- və *sis*-stereoizomerlik 2-amino tsiklopentan karbon turşuları (ATPKT) böyük maraq doğurur. (ATPKT)-nin törəmələrinin dörd stereoisozomerinin miqyaslına bilən sintezi, onların enantiomer təmizliyi üçün NMR əsaslı analiz metodları istifadə edilmişdir [42].



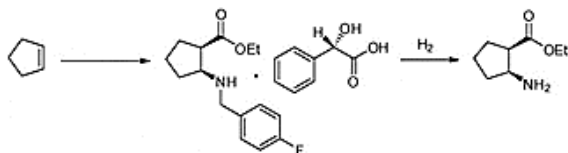
1-Aminotsiklopentan-1-karbon turşusunun (ATPKT) (Milli Xərçəng Kimyaterapiya Xidmət Mərkəzi tərəfindən NSC 1026 təyin edilmişdir) *Sarcoma-180*, *Karsinoma-7551*, *Walker 2562* siçovul karsinoması və *Novikoff 3* siçovul hepatomasının böyütməsinə maneə törətdiyi müəyyən edilmişdir. (ATPKT), adi α -hidrogen atomundan məhrum bir amino turşusu olaraq qəbul edilə və bu bir amin turşusunun antaqonisti kimi fəaliyyət göstərə bilər. Lakin bakterial analizdən istifadə edərək amin turşularının antaqonizmi ilə bağlı heç bir sübut tapılmamışdır. Siçanlarda bu birləşmə asanlıqla udulur, amma metabolizmə uğramır və çətin xaric olur [43].

Yeni effektiv üsul müəyyən edilmişdir ki, bu üsul sinir sistemi reseptorlarının, məsələn, qlutamat kimi neyrocanlandırıcı

amin turşularına həssas effektorları olan birləşmələrin, eləcə də bu birləşmələrin sintezinin başlanğıc maddələrinə və ya ara məhsullarına aiddir. Xüsusilə, bu üsul sintez strategiyalarını təmin edir ki, bunlar da müvafiq olaraq stereoselektiv sintezdə tətbiq oluna bilər, bu da aminotsiklopentan trikarbon turşularına aid olan birləşmələri əhatə edir [44].

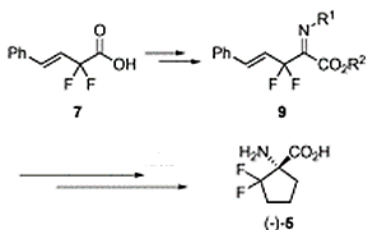
Sintez edilmiş 1-aminotsiklopentankarbon turşusu (ATPKT) *Novikoff* qaraciyər xərçəngi, *Walker 256 2* xərçəngi, *Sarkoma 180* və *755* xərçəngi kimi heyvanlarda böyüməni inhibə edir. Son zamanlarda bu bu amin turşunun normal siçanlarda heç bir metabolik dəyişikliyə uğramadığı müəyyən edilmişdir, lakin onun təsir mexanizmi hələ də məlum deyil [45].

Optiki aktiv ara maddənin (1R,2S)-2-(4'-florbenzilamin) tsiklopentan karbon turşusunun etil efiri kompleksinin (S)-(+)-mandel turşusu ilə sintezinin 4 mərhələli üsulu müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmə >99% de-yə malikdir və Hepatit C virusunun NS5B polimerazasının perspektiv inhibitorunun hazırlanması üçün zəruridir. Bu prosesdə ayırıcı agent kimi sadə ekstraksiya ilə yüksək çıxımla alınan mandel turşudan istifadə olunur. Təsvir olunan kimyanın bu optimallaşdırılmış versiyasında, xromatoloji təmizləmələrdən istifadə etməyə ehtiyac olmur, bu da onu irimiqyaslı tətbiqlər üçün uyğun edir. Bundan əlavə, bu birləşmənin birbaşa (1R,2S)-2-aminotsiklopentan karbon turşusunun etil efinə və uyğun Boc və Cbz törəmələrinə çevrilir. Həmçinin, bu birləşmənin enantiomeri optik olaraq təmiz formada alınır və bu birləşmənin (1S,2R)-2-aminotsiklopentan karbon turşusunun etil efinə uyğun Boc və Cbz törəmələrinə çevrilir [46].



Heksozlardan polihidroksilləşdirilmiş tsiklopentan β -amin turşularının stereoselektiv sintezi həyata keçirilir. Reaksiya ardıcılığı əsas addımlar olaraq, polimerləşdirilmiş dien ara birləş-

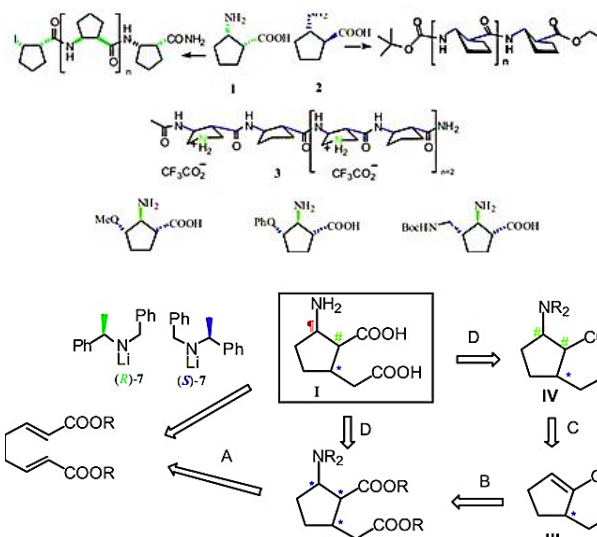
məsinin halqasının bağlanması ilə metatezi və əldə olunan tsiklopent-1-en-1-karbon turşusunun efinin stereosektiv Maykl funksionallaşmasını əhatə edir. Müəyyən nümunələr polimerləşdirilmiş 2-aminotiklopentan karbon turşusunun törəmələri sintez edilmişdir və burada başlanğıc olaraq D-mannoza və D-qalaktozadan istifadə olunmuşdur. Həmçinin, bu yüksək funksionallaşdırılmış alitsiklik β -amin turşuların peptidlərinə də daxil edilir [47].



ATPKT-nin meymunlar üzərində sınaqdan keçirilməsinin nəticələri digər canlılar üzərində aparılan təcrübələrin nəticələrindən fərqli olmuşdur. Təcrübə zamanı birləşmə qaraciyərdə yüksək miqdarda, pankreasda isə az toplanmışdır. Beləliklə, ATPKT-nin pankreasa daxil edilməsi onda heç bir dəyişikliyə səbəb olmur [48].

Mikrob və məməli mənşəli bir sıra esterazalar (EC 3.1.1.1) və lipazalar (EC 3.1.1.3), 4-aminotsiklopentan karbon turşusunun metil efinin rasemik törəmələri karboksil nukleozidlərin istehsalı üçün potensial aralıq məhsullar olaraq ayırmaq qabiliyyətinə görə yoxlanılmışdır. Çıxarılan amin qrupunun funksionallaşması metil efinin həm sürətinə, həm də enantiosektivliyinə dərindən təsir göstərmişdir. 4-(Benzoyamin)-2-tsiklopenten karbon turşusunun metil efiri (V) donuz qaraciyəri esterazası ilə ən yüksək enantiosektivliyi göstərmişdir. Qalan efir [(+) 1S, 4R] olan karboksil nukleozidlərin sintezi üçün yüksək optik təmizliyə malik olaraq əldə olunmuşdur. pH, həlledici növü və qatılığın optimallaşdırılması prosesin enantiosektivliyini daha iki dəfə artırmışdır [49].

Asimmetrik sintez üçün ortoqonal funksionalizə olunmuş birləşmələr olan üçlü-butil-2-N-benzil-N-alfa-metilbenzilamin-5-metoksikarbonilmetilsiklopentan-1-karboksilat və metil 2-N-benzil-N-alfa-metilbenzilamin-5-karboksimetilsiklopentan-1-karboksilat, *üçlü-butil* metil (E,E)-okta-2,6-diendioatın litium N-alfa-metilbenzil-N-benzilamid sintez edilmişdir. Bu reaksiyanın başlanğıcı Maykl əlavəsi ilə, ardınca 5-ekzo-triq molekuldaxili tsiklləşmə və sonra triflüoroasetat turşusu ilə selektiv hidroliz həyata keçirilir [50].



Amin tsiklopentan karbon turşularının müxtəlif istehsal sahələrində sintezi və tətbiq sahələri araşdırılır [51].

Aziridinləşmə reaksiyaları aziridin sintezində güclü bir vasitədir. Son onilliklərdə bu sahədə mühüm irəliləyiş əldə edilmişdir, yüksək funksionallaşdırılmış aziridinlər, o cümlədən 3-arilatlanmış aziridin-2-karbonil birləşmələri həm tibbi, həm də sintetik kimyada mühüm rol oynayır. Sadalanan səbəblərə görə, 3-arilatlı aziridinlərin əldə edilməsi yollarına və aziridinləşdirmə yolu ilə bu birləşmələrin sintezi metodologiyasındakı son nailiyyətlərə (əsasən 2000-ci ildən) daha çox diqqət yetirilir [52].

Tsikloleysin (1-aminotsiklopentan karbon turşusu) böyrək kanalları absorbsiyası, fərdi siçovulların proksimal borularının davamlı mikroperfuziyası ilə *in vivo* və *in situ* öyrənilmişdir. Nəticələr göstərir ki: a) tsikloleysin digər amin turşularına nisbətən daha sürətlə absorbsiya edir; b) bu absorbsiyanın doyma xassiyəti var və oliqomisin ilə inhibə oluna bilər; c) tsikloleysin L-arginin, qlisin və L-fenilalaninin borularda absorbsiyasını inhibə edir. Qarşılıqlı təsir inhibisiyası yalnız L-fenilalanin ilə (və bəlkə də qlisnlə) baş verir. Tsikloleysin üçün maksimal mümkün keçiricilik əmsalı ($6 \times 10^{-5} \text{sm/s}$) hesablanmışdır. Sadə 2-parametrik kinetika nəzərə alınmaqla, tsikloleysinin borularda absorbsiyası üçün V_{max} və K_m qiymətləri qiymətləndirilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, tsikloleysin iki əsaslı amin turşuları vasitəsilə deyil L-fenilalanin daşıyan mexanizm vasitəsilə absorbsiya olur [53].

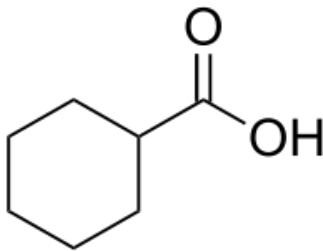
Siçovul beynində metabotropik həyəcanlandırıcı amin turşusu reseptorunun funksiyası daha ətraflı öyrənilmişdir. *Trans*- və *sis*-izomer (+)-1-amino-1,3-tsiklopentan dikarbon turşusu (ATPDKT) ionotropik və metabotropik həyəcanlandırıcı amin turşusu reseptorlarına olan nisbətinə görə *in vitro* səciyyə olunmuş, həmçinin siçovullarda *in vivo* həyəcanlandırıcı və ya toksik təsirlər yaratma qabiliyyəti araşdırılmışdır. *Trans*-ATPDKT *in vitro* olaraq metabotropik həyəcanlandırıcı amin turşusu reseptorlarının agonisti kimi *N*-metil-D-aspartat (NMDA) reseptoru ilə bağlanması əvəzetmə qabiliyyətindən 12 dəfə daha güclü olmuşdur. *Sis*- ATPDKT isə, [3H]CGS-19755 bağlanması əvəzetmə qabiliyyətinə görə 30 dəfə daha güclü olmuşdur. Yeni doğulmuş siçovullara intraperitoneal tətbiq edildikdə, həm *sis*-, həm də *trans*- ATPDKT tutmalar yaranmışdır, tutmaların qarşısı NMDA reseptorunun rəqabətli antagonistləri olan LY233053 və LY274614 ilə alınmışdır. *Sis*- ATPDKT *trans*-ATPDKT -yə nisbətən tutma vasitəsi kimi altı dəfə daha güclü idi. Hər iki birləşmə, siçovulun yetkin və ya yeni doğulmuş formalarına inyeksiya edildikdən sonra eksatotoksik təsirlər üçün araşdırılmışdır. *Trans*- ATPDKT -nin 5000 və ya 1200 nmol dozaları yetkin və ya yeni doğulmuş formalarında beyində sırasıyla neyron degenerasiyası əla-

mətləri yaratmışdır. Lakin *sis*- ATPDKT 100–1000 nmol dozalarında yetkin beyində və 50–200 nmol dozalarında yeni doğulmuşun beyində doza ilə əlaqəli geniş neyron degenerasiyası yaratmışdır. Bu tədqiqatlar göstərir ki, ionotropik həyəcanlandırıcı amin turşusu reseptorlarından fərqli olaraq, metabotropik həyəcanlandırıcı amin turşusu reseptorlarının aktivləşdirilməsi birbaşa olaraq eksatotoksiklik təsirlər kimi həyəcanlandırıcı effektlərə səbəb olmur [54].

Tsiklopentan- və ya tsiklopenten amin turşuları və onların duzları, *S. aureus*, *Candida* və *Trichophyton* ştammlarına qarşı aktiv olan bir kompozisiyada sınaqdan keçirilmişdir. Bu birləşmələr bioloji aktiv birləşmələrdir və *S. aureus*, *Candida* və *Trichophyton* ştammlarına qarşı aktiv kompozisiyada istifadə oluna bilər [55].

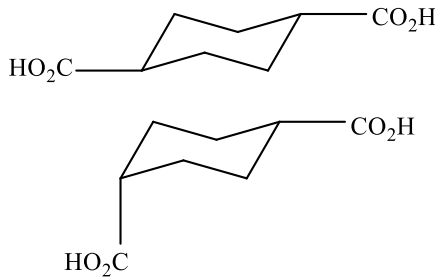
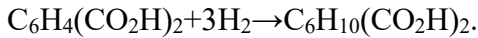
2.4. Tsikloheksan(en) sırası karbon turşularının azotlu törəmələri.

Tsikloheksan karbon turşusu üzvi birləşmə olub, formulu $C_6H_{11}CO_2H$ -dir. Bu, rəngsiz mayedir və otaq temperaturuna yaxın bir temperaturda kristallaşır. O, benzoil turşusunun hidrogenləşdirilməsi yolu ilə əldə edilir. Tsikloheksan karbon turşusu, neylon-6 (kaprolaktam) istehsalının ilkin maddəsidir, bununla bağlı onun nitrozilsulfat turşusu ilə reaksiyası baş verir. Tsikloheksan karbon turşusu karbon turşularına xas tipik reaksiyalar, o cümlədən, tsikloheksankarbonilxlorid adlanan xloranidridə çevrilməsi reaksiyası göstərir.



Tsikloheksan karbon turşusu

1,4-Tsikloheksan karbon turşusu, $C_6H_{10}(CO_2H)_2$ formula malik iki üzvi birləşməni əhatə edir. CO_2H qrupları, tsikloheksan halqasının qarşı tərəflərindəki karbon atomlarına birləşir. Bu qruplar *sis*- və ya *trans*-formada ola bilər. Başqa tsikloheksan-karbon turşusu izomerləri də məlumdur, lakin ən çox maraqlı doğuran 1,4-izomerləridir, çünki bu birləşmələr, sənayedə əldə edilə bilər. Xüsusilə, tereftal turşusunun hidrogenləşdirilməsi nəticəsində yuxarıda adı çəkilən birləşmə alınır.



1,4- Tsikloheksan karbon turşusu

Trans-izomer daha ətraflı araşdırılmışdır. O, polikar-bonatların ilk nümayəndəsi və üzvi tsikllər üçün "tikinti" bloku rolunu oynayır.

Nomenklatura adları və ümumi qəbul olunmuş adları, müvafiq karbon turşuların «oik acid» və «ic acid» sonluqlarının «amide» ilə əvəzlənməsi yolu ilə əldə edilir. Məsələn, etanamid etan turşusundan alınmışdır, ümumi qəbul olunmuş ad isə aseta-middir, o da asetat turşusundan alınmışdır.

Ammonyakla bağlı alkil qrupları "N-alkil" və ya "N,N-dialkil" olaraq adlandırılır və qruplar əlifba sırasına görə sıralanır. Məsələn, əgər azot atomu metil qrupu ilə bağlıdırsa, nomenklatura adı "N-metiletanamid" olacaq, ümumi qəbul olunan ad isə "N-metilasetamid"dir. Əgər azot atomu iki eyni qrupa bağlıdırsa, məsələn, iki metil qrupuna, onda nomenklatura adı "N,N-dimetiletanamid", ümumi qəbul olunan adı isə "N,N-dimetilasetam-

mid" olacaq. Lakin bu iki qrup fərqli olduqda, məsələn, metil və etil qrupları, nomenklatura adı "N-etil-N-metiletanamid", ümumi qəbul olunan adı isə "N-etil-N-metilasetamid" olacaq.

Əgər amid qrupları halqa üzərinə bağlanarsa, "karboksiasid" suffiksi "karboksamid" ilə dəyişdirilir. Məsələn, əgər amid qrupu tsikloheksana bağlanarsa, əldə olunan birləşmə "tsikloheksankarboksamid" adlanır və bu, orijinal tsikloheksankarbon turşusundan əldə edilir.

2-Aril-1-aminoalkiltsikloheksan karbon turşusu və onun törəmələrinin nitril və ya amidlərinin alınma üsulları öyrənilmiş və bunlar antiaritmik vasitə kimi tətbiq edilmişdir. Bu maddələr ürək aritmiyalarının geniş spektrini asanlaşdırmağa kömək edən dərmanların geniş kateqoriyasını təşkil edir, ürəkdə normal ritmin və keçiriciliyin saxlanılmasına kömək edir [56].

Metil efirlərinə və tsikloheksan karbon turşusunun amid törəmələrinə əsaslanan müxtəlif izomerli soyuducu mayelərin alınması üçün yeni sintez üsulları öyrənilmişdir ki, bunlar, xüsusən amid azotunda, məsələn, aromatik halqa və ya aril qrupu ilə əvəzlənmişdir. Belə strukturlar yüksək soyutma qabiliyyətinə və uzunmüddətli sensor təsirə malikdir, bu da onları geniş istehlak məhsulları sahəsində faydalı edir. Bir sintez üsulu, mis katalizatorunun iştirakında birli metankarbsamidinin arilhalogenid ilə reaksiyasını əhatə edir, belə bir reaksiya ən yaxşı şəkildə kalium fosfat və suyun iştirakı ilə aparılır [57, 58].

4-(4-Xlorfenil)-tsikloheksan karbon turşusundan alınan yeni hidrazon törəmələrinin sintezi və antibakterial aktivliyi araşdırılmışdır. Hidrazonların ümumi forması belə təqdim oluna bilər: $R_1R_2C=NNR_3R_4$, burada R_1 , R_2 , R_3 və R_4 — üzvi radikal və ya hidrogen atomudur. Sintez edilən doqquz yeni hidrazon törəməsi *Staphylococcus aureus* və *S. pyogenes* (gramm-müsbət bakteriyalar) və *Escherichia coli* və *Pseudomonas aeruginosa* (gramm-mənfi bakteriyalar) üzərində *in vitro* antibakterial aktivliklərinə görə qiymətləndirilmişdir. Antibakterial aktivlik məlumatları göstərmişdir ki, əsas karkas ilə R = azot heterotsiklik halqası, məsələn, piridin, kinolin, imidazol və indol, əhəmiyyətli

antibakterial aktivlik (yüksək aktivlik) göstərir, halbuki heterotsiklik halqalar, məsələn, benzo[b]furan, furan, tiofen daha yaxşı antibakterial aktivlik göstərmişdir [59].

Amin mənbəyi kimi formaldehid, N-fenetilformamid, tsikloheksan karbon turşusu və kreatinin iştirak etdiyi dördkomponentli reaksiya ilə heterotsiklik amid törəməsinin (tsikloheksan-karboksamid) sintezi təsvir edilmişdir. Bu reaksiya Ugi reaksiyasının praktik davamıdır. Törəmələr digər katalitik agentlərlə - 10°C-də alınmışdır və üzvi sintezə NTX (nazik təbəqə xromatografiyası) ilə nəzarət edilmişdir. Son məhsulun quruluşu ¹H NMR, ¹³C NMR BRUKER (500 MHz, CDL₃), (125 MHz, CDL₃) və İQ infraqırmızı spektrləri ilə təsdiq edilmişdir [60].

Tsikloheksan seriyasına aid polikarbon turşularının, məsələn, heksahidroftal, heksahidroizofтал, heksahidrotereftal, heksahidrotrimellit və heksahidropiromellit turşularının alınması üsulu işlənib hazırlanmışdır. Sintez üçün maye fazada katalitik hidrogenləşmədən istifadə olunmuşdur. Heksahidroftal anhidridi tsikloheksan-karbon turşusunun N-əvəzlənmiş monoamidləri və N-ariltsikloheksan karboksamidlərinin alınması üçün tətbiq olunmuşdur [61, 62].

Endo-3-(3-metiltio-1,2,4-triazol-5-il)bitsiklo-[2.2.1]hept-5-en-2-karbon turşusu və 1-(5-metiltio-1,2,4-triazol-3il)tsikloheksan-2-karbon turşusunun N-əvəzlənmiş amidləri endo-S-metil-N¹-(bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarbonil)izotiosemikarbazid və S-metil-N¹-(tsikloheksan-2,3-dikarbonil)izotiosemikarbazid ilə ilkin aminlərin kondensləşməsi reaksiyası ilə əldə edilmişdir. Alınan birləşmələr mikrobioloji və farmakoloji fəaliyyətinə görə yoxlanılmışdır [63].

1-(3-etiltio-1,2,4-triazol-5-il)-4-tsikloheksen-2-karbon turşusunun (IIIe) N-fenilamidinin strukturu ¹H NMR spektroskopiyası və rentgen şüaları ilə müəyyən edilmişdir (C₁₇H₂₀N₄OS). Triazol qrupu və N-fenilamid tsikloheksen halqasının *sis*-orientasiya edilmiş əvəzediciləridir. Tsikloheksenin asimmetrik mərkəzlərindəki nisbəti (C(1') və C(2')) rasemik kristalla (1SR, 2RS) eynidir. Kristal quruluşundakı molekullar N-H...O və N-

H \cdots N molekullarası hidrogen rabitəsi vasitəsilə zəncir əmələ gətirir. Triazol-triazol və amid-amid fraqmentləri arasında alternativ olaraq yerləşən (R,S) və (S,R) enantiomerləri arasında selektiv qarşılıqlı əlaqələr müşahidə olunur [64].

Bəzi yeni üzvi birləşmələr, məsələn, *sis, sis*-1,3,5-tris(X) tsikloheksan, burada X= -CONH(CH₂)₂NH₂, -CONH-(CH₂)₃ NH₂, -CONH(CH₂)₂NCH-C₆H₄OH, CONH(CH₂)₃NCH -C₆H₄ OH, 1,3,5-benzoltrikarbon turşusundan çoxsəviyyəli reaksiyalar vasitəsilə sintez edilmişdir ki, bunlar da gələcəkdə potensial polidentat xelatorlar kimi fəaliyyət göstərəcək. 1,3,5-benzoltrikarbon turşusundan *sis, sis*-1,3,5-tris(etilkarboksilat)tsikloheksan alınmış, daha sonra sonuncunun 1,2-diaminoetan və 1,2-diaminopropan ilə reaksiyasından iki yeni birləşmə alınmışdır. Alınan məhsulların kondensasiyası ilə üç ekvivalent salisildehid ilə iki yeni Şiff əsaslı birləşməsi əldə edilmişdir. Bütün birləşmələr elementar analiz, kütlə spektroskopiyası, İQ-, UB-görünür, ¹H NMR və ¹³C NMR spektroskopiyası vasitəsilə xarakterizə edilmişdir [65].

Yeni seriya C₂-simmetrik (1S,2S)-tsikloheksan-1,2-dikarboksamidlər (1S,2S)-tsikloheksan-1,2-dikarbonildixlorid və N-benzil əvəzlənmiş aromatik aminlərdən sintez edilmişdir. 2-Aminopiridin, 2-xloranilin və 2-aminofenol benzaldelhid ilə iminin əmələ gətirərək və sonra NaBH₄ ilə reduksiya olunmuşdur. (1S,2S)-N,N'-Dibenzil-N,N'-bis[2-(benziloksi)fenil]-tsikloheksan-1,2-dikarboksamid Pd(OH)₂ aktivləşdirilmiş karbon tozu mövcudluğunda (1S,2S)-N,N'-dibenzil-N,N'-bis(2-hid-roksifenil)tsikloheksan-1,2-dikarboksamiddə çevrilmişdir [66].

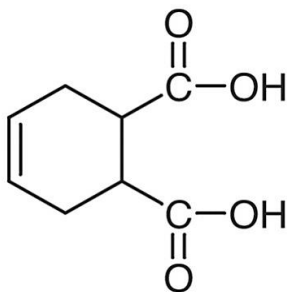
Açıq zəncirli amidlə bağlı strukturlar araşdırılmışdır: *rac-sis*-2-[(2-metoksifenil)karbamoil]-tsikloheksan-1-karbon turşusu, C₁₅H₁₉NO₄ (I), tsiklik imidləri olan *rac-sis*-2-(4-metoksifenil)-3a,4,5,6,7,7a-heksahidroizoindol-1,3-dion, C₁₅H₁₇NO₃ (II), xiral *sis*-3-(1,3-diokso-3a,4,5,6,7,7a-heksahidroizoindol-2-il) benzoy turşusu, C₁₅H₁₅NO₄ (III) və monohidrat *rac-sis*-4-(1,3-diokso-3a,4,5,6,7,7a-heksahidroizoindol-2-il)benzoy turşusu, C₁₅H₁₅NO₄·H₂O (IV). Amid turşusunun

da (I) fenilkarbonil qrupu əslində düz və pilyonkanın maksimum əyilməsi 0,060 (1) Å (amid O atomu üçün) olaraq ölçülüb, molekullar arasında əlaqə karboksil-karboksil O-H...O hidrogen rabitəsi ilə simmetrik mərkəzli dimerlər əmələ gətirir [qrafik işarəsi R(2)(2)(8)]. Tsiklik imidləri (II)-(IV) konformasiyalı olaraq oxşardır, imid rabitəsində N-C(ar) ətrafında bənzər benzol halqasının fırlanması ilə [benzoil və izoindol halqası arasındakı ikiqat bucaqlar = 51,55 (7)° (II), 59,22 (12)° (III) və 51,99 (14)° (IV)]. (II)-dən fərqli olaraq, yalnız zəif molekullarası hidrogen rabitəsi olan C-H...O(imid) mövcud olan halda, imidlərin kristal quruluşu (III) və (IV) karboksil turşusunun O-H...O hidrogen rabitəsi ilə güclü molekullarası assosiasiyalar göstərir. (III)-də, onlar imid atomlarının O akseptorları ilə birləşərək, təkölçülü ziqzaq zəncirlərini [C(9) qrafik dəstini] əmələ gətirir, halbuki monohidratda (IV) hidrogen rabitəsi həm imid atomlarının O akseptorları, həm də karboksil O atomlarının akseptorları vasitəsilə tsiklik assosiasiyada birləşən qismən qarışıqlı su molekulunu da əhatə edir, bu da ikiölçülü yarpaq strukturu əmələ gətirir. Burada təqdim olunan strukturlar, sadə *sis*-tsikloheksan-1,2-dikarbon turşusunun anilinlər ilə dəyişdirilmiş anhidrid reaksiyasından alınmış bu sıra birləşmələrinin struktur məlumat bazasını genişləndirir, burada amidli karbon turşularına nisbətən tsiklik imidlərin çox daha yüksək tezliklə müşahidə edildiyi görünür [67].

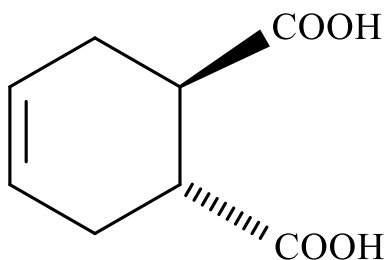
Sis-tsikloheksan-1,2-dikarbon turşusunun anhidridinin 4-xloranilin[*rac*-2-[(4-xlorfenil)karbamoil]-*sis*-tsikloheksan-1-karbon turşusu] (1), 4-bromanilin [2-(4-bromfenil)-3a,4,5,6,7,7a -heksahidroizoindol-1,3-dion] (2) və 3-karboks-4-hidroksianilin (5-aminosalisil turşusu) [2-(3-karboks-4-hidroksifenil)-3a,4,5,6,7,7a-heksahidroizoindol-1,3-dion] (3) ilə reaksiyası nəticəsində alınan birləşmələrin strukturları müəyyən edilmişdir. Molekullar 1, karbon turşusunun hidrogen rabitəsi ilə tsiklik dimerlərini əmələ gətirir [qrafik dəsti R 22(8)], ki bunlar amid qruplarının assosiasiyası vasitəsilə ikiölçülü təbəqə strukturlarına geniş-

lənir; 3, karbon turşusunun O atomu ilə imid arasında hidrogen rabitəsi vasitəsilə təkölçülü ziqzaq zəncirləri əmələ gətirir, 2 isə əsasən assosiasiya olunmur. Həm 2, həm də 3 tsiklik imidlərdə fırlanma müşahidə olunur ki, bu da *sis*-1,2-əvəzlənmiş tsikloheksan halqa sistemlərində qismən enantiomerli əvəzləmə mövcudluğunu göstərir. Açıq zəncirli amid-karbon turşusunun və iki tsiklik imidin strukturları sadə *sis*-tsikloheksan-1,2-dikarbon turşusunun anhidridinin 4-xlor-, 4-brom- və 3-karboks-4-hidroksianilinlə reaksiyası nəticəsində alınmış və onların hidrogen rabitələrinin modelləri müəyyən edilmişdir [68].

Tsikloheksen sırası dikarbon turşular üçün də *trans*- və *sis*-izomerlik xarakterikdir [69].

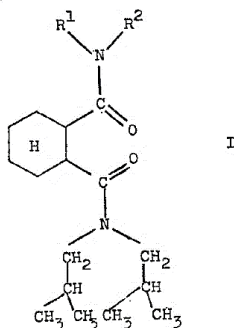


Sis-tsikloheksen-1,2-dikarbon turşusu



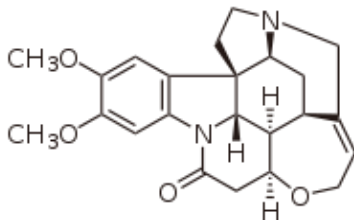
Trans- 4-tsikloheksen 1,2-dikarbon turşusu

Aşağıda göstərilən (I) formuluna malik tsikloheksankarboksamidlər haqqında məlumat verilir.



Onlar litium ionları ilə lipofil komplekslər yaradır və digər qələvi metal ionları və qələvi torpaq metal ionları ilə müqayisədə litium ionlarına qarşı yüksək selektivlik göstəririlər. Bunlar, litium ionlarını aşkar etmək üçün test cihazlarında iona həssas komponentlər olaraq və iona selektiv komponentlər olaraq iona həssas membranlarda istifadə oluna bilər. Bu membranlardan istifadə edərək, orqanizm mayələrində, təxminən 140 mmol natrium duzları və əlavə olaraq digər qələvi metal duzları və qələvi torpaq metal duzları üçün kifayət edəcək miqdarda olan litium ionlarını bir mmol-dan az qatılıqda müəyyən etmək olar [70].

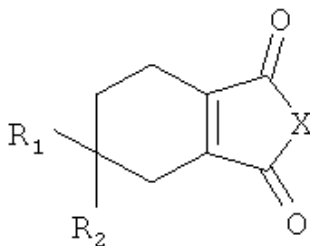
Həmçinin, buna bənzər başqa tədqiqatlar da aparılmışdır. 1:1 nisbətində alınmış brusinin sis-tsikloheksan-1,2-dikarbon turşusunun duzunun 2,3-dimetoksi-10-oksostrixnidinium (1R, 2S)-2-karboksi-tsikloheksan-1-karboksilat dihidratının struktur quruluşu turşunun ayrılmış (1R, 2S) enantiomeri olduğunu ortaya qoyur.



Brusin

Asimmetrik vahid brusin kationu, *sis*-tsikloheksan-1, 2-dikarboksilat anionundan və iki su molekulundan təşkil olunmuşdur. Brusin kationunun klassik dalğa şəkilli altstrukturları anion və su molekulları ilə birgə interstisial boşluqları doldurur və bunlara ikiözlü şəbəkə quruluşunda hidrogen birləşir. *Sis*-tsikloheksan-1, 2-dikarbon turşusunun proton ötürülməsi ilə 1:1 nisbətində brusinlə hidrat duzunun strukturu və bu strukturda hidrogen rabitəsi ilə (1R, 2S) enantiomer formasının olduğu müəyyən edilmişdir [71].

1-Tsikloheksan-1,2-dikarbon turşularının ümumi formulu (I) olan törəmələrinin alınması üsulu təklif edilmişdir.



I

burada: $R_1, R_2 = H, CH_3, C_6H_5$; $X = O, NH$

Təklif olunan metodda, müvafiq tsikloheksan-1,2-dikarbon turşusunun törəməsi əridilib brom ilə işlənir və bu zaman katalizator olaraq karbon turşusunun amidi, yəni N,N-dimetilformamid və ya N-metil-2-pirrolidon istifadə olunur. 1 mol başlanğıc birləşməsi üçün 100-120°C-yə qədər qızdırılmış əridilmiş müvafiq tsikloheksan-1,2-dikarbon turşusunun törəməsinə 1,04-1,10 mol brom əlavə edilir və katalizatorun iştirakı ilə 0,045-0,051 molu ilə reaksiya 145-200°C temperaturda saxlanılır [72].

Yeni reaksiyalar araşdırılmışdır ki, bunlar dietil-4-hidroksi-4-metil-2-aril-6-okso-tsikloheksan-1,3-dikarbon turşularının s və onun törəmələrinin azot nukleofilləri ilə reaksiyalarını əhatə edir. Bu dikarboksilatların tiosemikarbazid və fenasilbromid ilə çoxkomponentli kondensləşməsi əsasında müvafiq tiazol törə-

mələrinin alınması üçün üsul işlənib hazırlanmışdır. 4-hidroksi-4-metil-2-aril-6-okso-tsikloheksan-1,3-dikarbon turşusu ilə 2-sianasetohidrazid reaksiyasının nəticələrinə əsasən yeni amin törəmələrinin əmələ gəlməsi müşahidə olunmuşdur. Etil-3,6-dihidroksi-6-metil-4-fenil-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol-5-karboksilatının fenasilbromid ilə, K_2CO_3 iştirakında, isti asetonda reaksiyası nəticəsində etil-6-hidroksi-6-metil-3-(2-okso-2-fenil-etoksi)-4-fenil-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol-5-karboksilatı alınmışdır. Reaksiyaların region-selektivliyi və xemoselktivliyi ilə əlaqədar qanuna-uyğunluqlar aşkar edilmişdir [73].

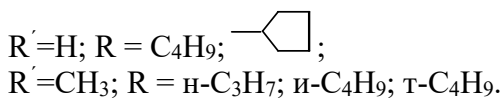
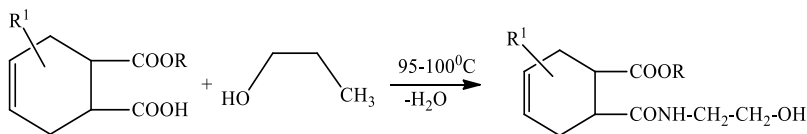
1-Aminotsikloheksan-1-karbon turşusu (H-ATHK6-OH) və onun altı törəməsinin (o cümlədən dipeptidlərin) kristal quruluşları müəyyən edilmişdir. Tsikloheksan halqaları bütün quruluşlarda demək olar ki, ideal kreslo konformasiyasını qəbul edir. Amin qrup hər altı quruluşda akseyal mövqedə yerləşir; sərbəst amin turşusu, karbonil qrupunun akseyal mövqedə yerləşdiyi yeganə nümunədir. N-C α (φ) və C α -CO (ψ) rabitələri ətrafındakı torsional bucaqlar üçün müəyyən edilən dəyərlər, ATHK6 qalınması üçün mümkün spiral konformasiyaları göstərir [74].

Asimmetrik katalitik hidrogenləşmə üsulu 2-[N-(4-diflorometoksi)benzoilamin]tsikloheksan karbon turşusunun törəmələrinin sintezi üçün tətbiq edilmişdir. Optimallaşdırma zamanı məlum olmuşdur ki, Ru(II) dikarboksilatının xiral kompleksləri turşu əlavəsi olaraq HBF_4 -ün sulu məhlulunu effektiv şəkildə istifadə edir. Xiral liqandla bağlı olaraq, DTBM-BINAP ən yaxşı nəticəni göstərmiş, tam çevrilmə və ən yüksək stereoselektivlik əldə edilmişdir. Həmçinin, asimmetrik hidrogenləşmə üçün praktiki şərtlər müəyyən edilmiş və katalizator miqdarını azaldaraq, nisbətən çox miqyasda sintez uğurla həyata keçirilmişdir [75].



Tsikloheksen karbon turşularının azot tərkibli törəmələrinin sintezi və xassələrinin öyrənilməsi sahəsində geniş tədqiqatlar aparılmışdır. Bu məqsədlə tsikloheksendikarbon turşuları efiirlərinin monoetanolaminlə reaksiyası araşdırılmışdır. N-(β-hidroksietilamido)-tsikloheks-4-en və 3(4)-metiltsikloheks-4-en-1,2-dikarbon turşularının monoefirlərinin alınması üçün aşağıdakı ümumi üsuldən istifadə olunmuşdur [76]:

Şüşə balona mexaniki qarışdırıcı, su tutucu ilə geri soyuducu və termometr yerləşdirilmiş və uyğun tsikloheksen- və metiltsikloheksen-dikarbon turşularının müvafiq monoefirlərinin hesablanmış miqdarı əlavə olunmuş, bunlar ərimə temperaturuna qədər qızdırılmışdır. Sonra 0.5 q monoetanolamin əlavə edilərək reaksiya 2 saat davam etdirilmişdir. Soyudulub, asetondan kristallaşdırıldıqdan sonra müvafiq N-(β-hidroksietilamido)-tsikloheksen və 3(4)-metiltsikloheksen-dikarbon turşularının monoefirləri alınmışdır. Fiziki-kimyəvi göstəricilər təyin olunaraq, onların quruluşu İQ və NMR spektroskopiyası üsulları ilə təsdiq edilmişdir. N-(β-hidroksietilamido)-tsikloheks-4-en və N-(β-hidroksietilamido)-3(4)-metiltsikloheks-4-en-1,2-dikarbon turşularının monoefirlərinin sintezi aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır:



N-(β-hidroksietilamido)-tsikloheks-4-en-1,2-dikarbon turşusunun n-butil monoefirinin sintezi:

1.85 q n-butil monoefiri və 0.5 q monoetanolamin götürüüb. 1.7 q məhsul alınıb, çıxım 84%, M = 269, ərimə temperaturu = 100°C. Analiz edilən, %: 61.87 C; 8.13 H. C₁₄H₂₃O₄N. Hesablanan, %: 62.45 C; 8.55 H.

N-(β-hidroksietilamido)-tsiklopentil monoefirinin sintezi:

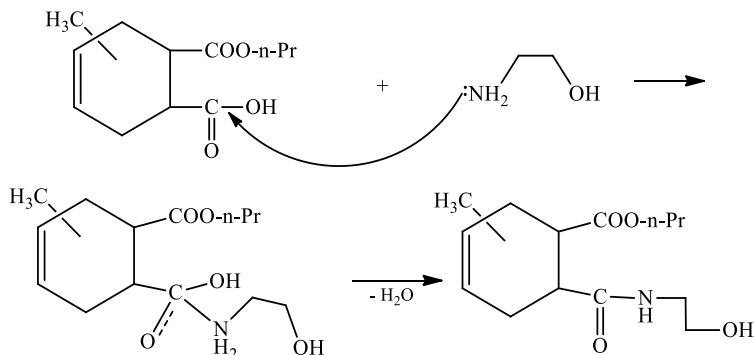
1.9 q tsiklopentil monoefiri və 0.5 q monoetanolamin götürülüb. 2.1 q məhsul alınıb, çıxım 87%, $M = 283$, ərimə temperaturu = $137\text{--}139^\circ\text{C}$. Analiz edilən, %: 62.50 C; 8.13 H. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$. Hesablanan, %: 63.60 C; 8.83 H.

N-(β -hidroksietilamido)-3(4)-metilsikloheks-4-en-1,2-dikarbon turşusunun n-propil monoefirinin sintezi:

1.8 q n-propil monoefiri və 0.5 q monoetanolamin götürülüb. 1.8 q məhsul alınıb, çıxım 86%, $M = 269$, ərimə temperaturu = 155°C . Analiz edilən, %: 62.13 C; 9.15 H. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$. Hesablanan, %: 62.45 C; 8.55 H.

Sintez edilmiş birləşmələr müvafiq ərimə temperaturuna malik kristal maddələrdir və bu birləşmələrin çıxımı 84–87% arasında dəyişir. Əldə olunan birləşmələrin quruluşu İQ- və ^1H NMR spektroskopiyası üsulları ilə təsdiq edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələrin İQ spektroskopiyası n-propil monoefiri N-(β -hidroksietilamido)-3(4)-metilsikloheks-4-en-1,2-dikarbon turşusunun nümunəsi ilə öyrənilmişdir. Əldə olunan birləşmələrin İQ spektroskopiyalarında karbonil qrupu $1725\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ aralığında, amid qrupu $1650\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ aralığında zolaq şəklində müşahidə olunur, ikili $\text{C}=\text{C}$ rabitələri $1480\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında zolaq şəklində təqdim olunur, hidroksil OH qrupu isə müvafiq olaraq $1050\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ aralığında müşahidə edilir.

N-propil monoefiri 3(4)-metilsikloheks-4-en-1,2-dikarbon turşusunun monoetanolaminlə reaksiya mexanizmini aşağıdakı şəkildə təqdim etmək olar:

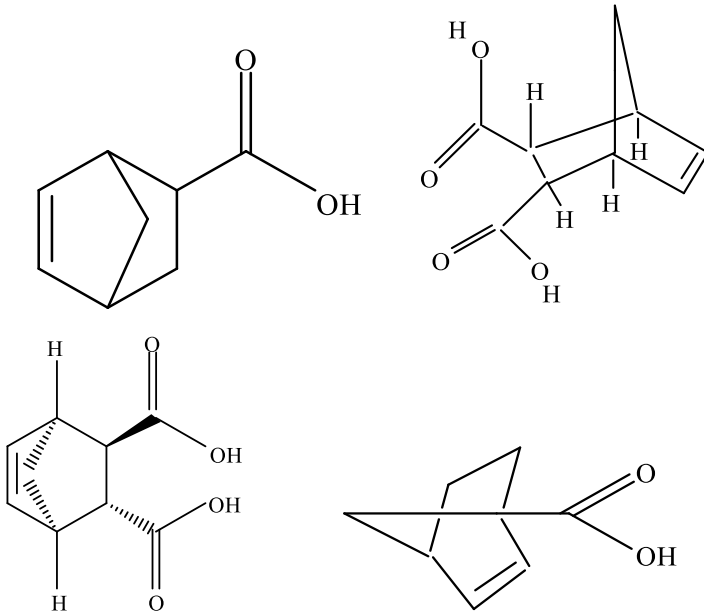


3(4)-Metilsikloheks-4-en-1,2-dikarbon turşusunun n-propil monoefirinin monoetanolaminlə qarşılıqlı təsirinin reaksiya mexanizmini üzvi kimyanın nəzəri əsasları nöqtəyi-nəzərindən yuxarıda göstərilən sxem vasitəsilə izah etmək olar. N-propil monoefirinin karboksil qrupunda, oksigen atomunun karbon atomundan daha elektrofil olması səbəbindən elektron sıxlığı karbon atomundan oksigen atomuna doğru hərəkət edir, bu da karbon atomunda qismən müsbət yük σ^+ və oksigen atomunda müvafiq olaraq qismən mənfi yük σ^- yaranmasına səbəb olur. Monoetanolamin molekulunda azot atomunda sərbəst elektron cütü mövcuddur, bu da elektronların donoru olaraq çıxış edə bilər və karboksil qrupunun karbon atomunun müsbət yüklü mərkəzinə hücum edərək nukleofil hissəcik kimi fəaliyyət göstərir. Nukleofil rolunu karboksil qrupunun karbon atomu oynayır. Bu, göstərilən atomlar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsirə və yeni C-N rabitəsinin yaranmasına, eyni zamanda C=O rabitəsinin qismən qırılmasına səbəb olur. Nəticədə, bipolyar ion şəklində ara kompleks yaranır. Aydın olur ki, belə bir kompleks sabit deyil və onun stabilləşməsi üçün su molekulunun ayrılması baş verir, burada hidroksil qrupu karboksil qrupunun karbon atomundan ayrılır, proton isə azot atomundan ayrılır. Beləliklə, reaksiya nəticəsində amid törəməsi yaranır və su molekulu ayrılır. Aydın olur ki, hidroksil qrupunun amin qrupuna əvəzlənməsi nukleofil əvəzləmə mexanizmi ilə baş verir. Bu halda, iki molekuldu SN2 tipli nukleofil əvəzlənməsi baş verir, bu, bir mərhələdə və intermediatın formalaşması olmadan keçir. Bu zaman nukleofillə hücum və çıxan qrupun ayrılması eyni zamanda sinxron formada baş verir [77, 78].

2.5. Bitsiklo[2.2.1]-hept-2-en karbon turşularının azotlu törəmələri

Üzvi kimyada həmçinin bitsiklo[2.2.1]-hepten sırasına aid karbon turşuları böyük maraq doğurur. Bitsiklo[2.2.1]-hepten (norbornen) sırasına aid törəmələr, norbornen halqasının müstəvisinə nisbətən əvəzləyicilərin yuxarıda və ya aşağıda yerləşmə-

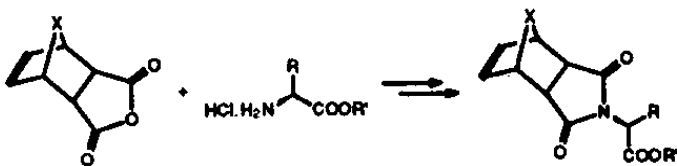
sindən asılı olaraq, endo-ekzo izomerlik yaranması ilə bağlı həndəsi izomer tədqiqi üçün klassik model birləşmələrdir.



Bitsiklo[2.2.1]-hept-2-en-dikarbon turşusu 185-189°C ərimə temperaturuna malik bərk maddədir (endo-izomer).

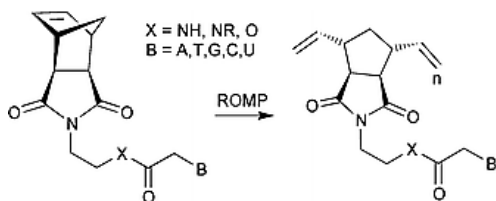
Azot tərkibli törəmələr geniş praktik əhəmiyyətə malikdir, çünki bu birləşmələrin əksəriyyəti yüksək bioloji aktivlik göstərir.

Norbornen tərkibli müxtəlif amin turşusu törəmələrinin sintezinin iki üsulu təsvir edilmişdir. Bu üsul həmçinin, 7-oksonorbornen analoqlarının əldə edilməsinə imkan verir və monomerlərdən birinin rasemikləşmə prosesinin kinetik tədqiqatı təqdim olunur [79].

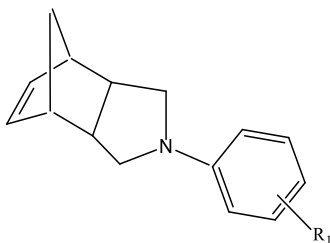


Norbornen tərkibli sintetik polimerlər, hüceyrə adgeziyası üçün qlisin-arginin-qlisin-aspargin turşusu (GRGD) və serin-arginin-aspargin (SRN) ilə birgə, metatez reaksiyası ilə halqa açılma polimerləşməsi (ROMP) üsulu ilə, yeni hazırlanmış rutenium inisiatorlarından istifadə edilərək sintez edilmişdir. Əvvəlcə daha sadə polimerlər, məsələn, qlisin, alanin və ya penta(etilenqlikol) vahidlərini birbaşa və ya etil və propil speyserlər vasitəsilə müxtəlif norbornen skeletlərinə birləşdirərək $\text{RuCHPh}(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)_2$ (1) inisiatoru ilə sintez edilmişdir. Bu polimerlər üçün molekulyar kütlə, PDI, polimerləşmə vaxtı, çıxım və şüşə keçid temperaturları müqayisə olunmuşdur. Müqayisənin nəticəsində poli(5-norbornen-2-karboksil) daha mürəkkəb polimerlərin, məsələn, oliqopeptid tərkibli polimerlərin əsası kimi seçilmişdir. EO5, GRGD və SRN yan qrupları olan norbornen monomerləri sintez edilmiş və bu monomerlər 1 inisiatoru vasitəsilə 9,2 mol% GRGD ehtiva edən poli(norbornen) əldə etmək üçün kopolimerləşdirilmişdir. Lakin GRGD-nin yüksək miqdarda daxil edilməsi polimer çıxımının aşağı düşməsinə və molekulyar kütlənin bimodal paylanmasına səbəb olmuşdur. Daha yüksək çıxım (32–92%) və monomodal molekulyar kütlə paylanması ilə homopolimerlər, GRGD və SRN-in yüksək miqdarda tərkibli kopolimerləri daha aktiv, 2,3-dihidroimidazolidin əsaslı rutenium inisiatorları $\text{RuCHPh}(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)(\text{DHIMes})$ və $\text{RuCH-CHC}(\text{CH}_3)_2(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)(\text{DHIMes})$ istifadə edilərək sintez edilmişdir. Beləliklə, EO5 ilə 49 mol% GRGD, 53 mol% SRN və ya 32 mol% GRGD və 21 mol% SRN, həmçinin 53 mol% GRGD və 47 mol% SRN ehtiva edən kopolimerlər əldə edilmişdir [80].

Bir sıra norbornen törəmələri, tərkibində nuklein turşusu əsasları (timin, adenin, sitozin, qvanin və ya urasil) olan birləşmələr, halqa açılma-metatez polimerləşməsi (ROMP) üçün monomer kimi sintez edilmişdir. Əvvəlcə hazırlanmış monomerlərin bir çoxu zəif həllolma qabiliyyətinə malik olsa da, lakin norbornen ilə əsas vahidlər arasında uyğun seçim bu problemi aradan qaldırmağa imkan vermişdir. Bu monomerlərdən bəziləri uğurla polimerləşdirilmiş və nuklein turşusu əsaslarından əldə edilmiş homopolimerlər yaradılmışdır [81].



Elektron donor/akseptor tipli norbornen monomeri, bu monomerdən əldə edilən polimer və onun alınma üsuluna aiddir. Elektron donor/akseptor tipli norbornen monomerindən Grubbs rutenium katalizatorunun iştirakı ilə halqa açılma-metatez polimerləşmə vasitəsilə əldə edilən norbornen polimeri yüksək stereorequlyarlığa malikdir, molekulyar zəncirlər arasında güclü π - π rabitəsi qarşılıqlı təsiri təmin edir və yük ötürülməsini asanlaşdırır. İxtirada nəzərdə tutulmuş sintez üsulu sadə və asan həyata keçiriləndir. Yan zəncir əvəzedici qrupu çevik şəkildə dəyişdirilməklə müəyyən xüsusiyyətlərin tənzimlənməsinə və idarə olunmasına imkan verir. Bu səbəbdən sintez metodu fotoelementlər, elektrik elementləri, biomakromolekullar və digər sahələrdə geniş tətbiq perspektivinə malikdir [82].

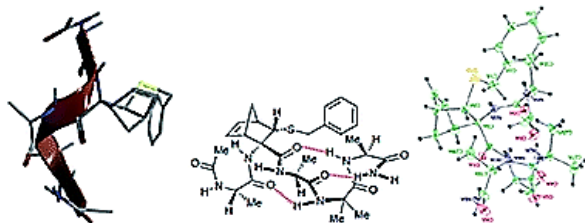


Burada, $R_1 = \text{OH, OR, NH}_2, \text{NHR}$

Endo-norborn-5-en-2,3-dikarbon anhidridin prolindən alınan efirlərlə desimmetrikləşmə, bir-birinə paralel olan iki peptid zəncirindən ibarət konformasiya məhdudlaşdırılmış psevdopeptidlərin sintezi üçün istifadə edilmişdir. Desimmetrikləşmə nəticəsində alınan addukta tətbiq olunan Kurtius çevrilməsi ilə müvafiq izosianat əmələ gəlmişdir. Bu izosianat, həm endo-2-amino-3-karboksi-norborn-5-eni ehtiva edən peptidlərin, həm də

karbamid vahidinin iştirakı ilə kompensasiya olunan paralel iki peptid zəncirinə malik psevdopetidlərin alınması üçün istifadə edilmişdir. Alınmış peptidlərin konformasiya analizi aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, norbornen vahidi β -dönmələr və paralel β -qatların yaranmasına səbəb olur [83, 84].

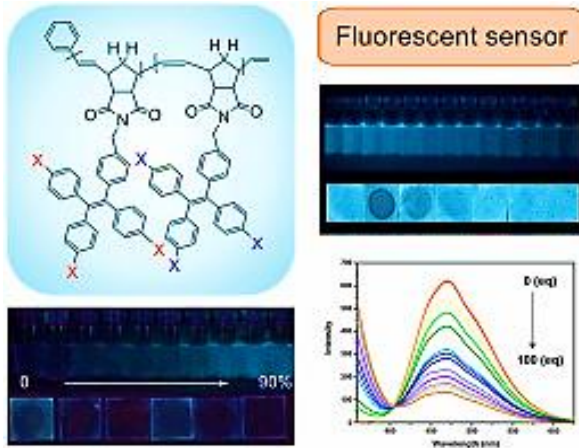
Ala-Aib peptid modelinə daxil edildikdə məhdudlaşdırılmış tetraəvəz edilmiş amin turşusu 3-sulfanilnorbornenin (NRB) xassələri geniş şəkildə tədqiq edilmişdir. Bu modellərin konformasiya davranışı nəzəri hesablamalar, spektroskopik analiz və rentgen kristalloqrafiyası vasitəsilə qiymətləndirilmişdir. Tədqiqat nəticələri göstərmişdir ki, hər iki enantiomer – (R,R,R,S)- və (S,S,S,R)-NRB, qısa Ala-Aib ardıcılıqlarına daxil edildikdə güclü helikogen effekt nümayiş etdirir. Bu nəticə göstərir ki, norbornan skeletinin sərtliyi spiralvari ikili strukturların sabitləşdirilməsinə müsbət təsir göstərir. Bu məlumatlar, gələcəkdə protein-protein qarşılıqlı təsir səthlərini (PPI) hədəfləyən konformasiya baxımından stabil peptidlərin rəasional dizaynında əhəmiyyətli rol oynayacaqdır [85].



Ekzo,ekzo-N,N'-heksilen-di(5-norbornen-2,3-dikarboksimid) maddəsinin polimerlərin şəbəkələşmə dərəcəsinə və şüşə keçid temperaturuna təsiri tədqiq edilmişdir. Bu polimerlər, ekzo, ekzo- və endo, endo-5-norbornen-2,3-dikarbon turşusunun dimetil efirləri qarışığından əldə edilmişdir. Tədqiqat göstərmişdir ki, ekzo,ekzo-N,N'-heksilen-di(5-norbornen-2,3-dikarboksimid) ROMP prosesində şəbəkələşdirici agent kimi istifadə edilə bilər. Şəbəkələşdirici agentin əlavə edilməsi polimerlərin şəbə-

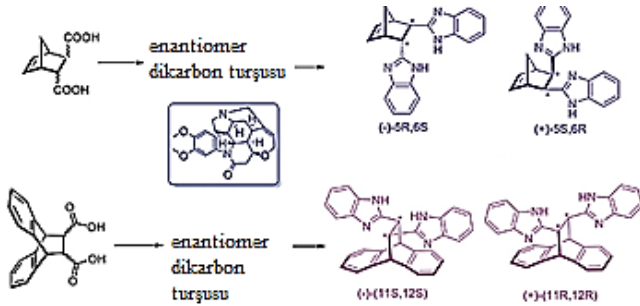
kələşmə dərəcəsinin artmasına səbəb olur. Bundan əlavə, şəbəkələşdirici agentin qatılığı artdıqca poli-merlərin şüşə keçid temperaturu da yüksəlir [86].

Yaxşı təriflənmiş homopolimerlər və blok-kopolimerlər, tetrasifeniletən və ya flüorlaşdırılmış tetrasifeniletən fraksiyalarını ehtiva edən, müvafiq monomerlərin metatez halqa açılma polimerləşməsi ilə, üçüncü nəsill Grubbs inisiatoru istifadə edilərək sintez edilmişdir. Polimerlərin molekulyar kütləsi nəzəri molekulyar kütləyə yaxın olub, polidisperslik indeksi yalnız 1,01–1,07 arasındadır. Bütün polimerlər, aqreqatlaşma nəticəsində yaranan emissiya xüsusiyyətləri nümayiş etdirir, bərk və aqreqat halında yüksək emissiya göstərir. Ümumilikdə, polimerlərin aqreqat vəziyyətindəki kvant çıxımı, həll olunan vəziyyətdən 100 dəfədən çox yüksəkdir. Polimerlərin aqreqatlaşmış vəziyyətdə anilinə olan həssaslığı, $5 \times 10^{-6} \text{M}$ qatılığının aşkarlanması həddini nümayiş etdirir. Bundan əlavə, flüoresan test kağızları ilə müəyyən edilən minimal anilin qatılığı yalnız $10^{-3} - 10^{-4} \text{M}$ təşkil edir [87].

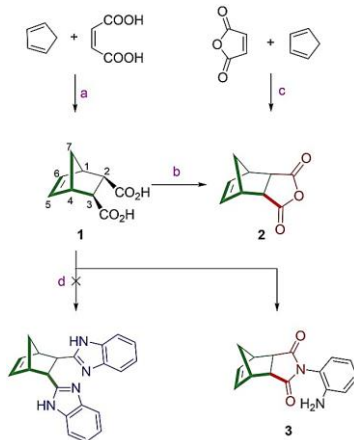


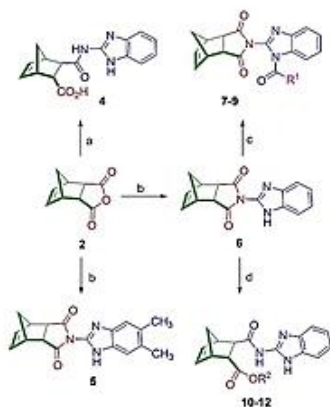
Rasemik dikarbon turşuları Diels-Alder reaksiyaları nəticəsində sintez edilmişdir, bu reaksiyalar dibenzobarrelele və norbornen skeletlərini formalaşdırmışdır. Bu birləşmələrin təmiz enantiomerləri, xiral köməkçi maddə olaraq brusin istifadə edilərək əldə edilmişdir. Yeni C2-simmetrik xiral benzimidazol törəmələri, diaminobenzol və

enantiomerlə dikarbon turşularının bor turşusunun iştirakı ilə reaksiya verməsi nəticəsində sintez edilmişdir [88].



İki fərqli anhidrid (norbornen və dibenzobarrelen skeletləri ehtiva edən) Diels-Alder reaksiyaları vasitəsilə sintez edilmişdir. Bu reaksiyalar üçün antrasen və tsiklopentadien kimi dienlər, malein turşusu və malein anhidridi kimi dienofillər istifadə edilmişdir. Bu anhidridlərdən tərkibində karboksamid, quanidin və tsiklik imid funksional qrupları olan yeni benzimidazol törəmələri alınmışdır. Birləşmələrin MTT analizindən istifadə edərək MDA-MB-231 (insan döş xərçəngi), A549 (ağciyər xərçəngi), Ovcar3 (insan yumurtalıq xərçəngi) və Panc1 (insan mədəaltı vəzi xərçəngi) hüceyrə xətlərinə təsiri sınaqdan keçirilmişdir. 4–8 nömrəli birləşmələr bütün hüceyrə xətləri üzərində kritik sitotoksik təsir göstərmişdir [89].



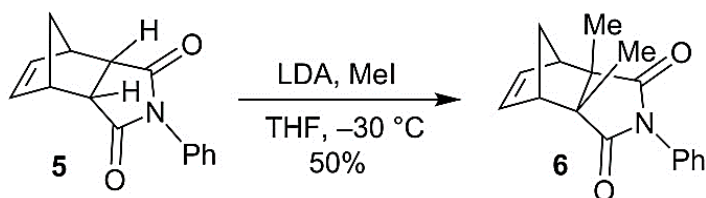


N-hidroksi-5-norbornen-2,3-dikarboksimidin və N,N'-bis-(5-norbornen-2,3-dikarboksiimidil)karbonatın stereokimiyasına dair qeyri-müəyyənliklər və bu birləşmələrin adlandırılmasında mövcud olan qarışıqlıqlar araşdırılmışdır. Həm stereokimyanı, həm də onun təsvirini əhatə edən bu məsələlər, elmi müzakirələr və praktiki, nəzəri eksperimentlərlə aydınlaşdırıla bilər. İlk dəfə N,N'-bis-(5-ekzonorbornen-2,3-dikarboksiimidil)karbonat sintez edilmiş və N-hidroksi-5-norbornen-2,3-dikarboksimidin və N,N'-bis-(5-endo-norbornen-2,3-dikarboksiimidil)karbonatın ekzo və endo-izomer cütləri müqayisə üçün hazırlanmışdır. N-hidroksi-5-endo-norbornen-2,3-dikarboksimidin və N,N'-bis-(5-endo-norbornen-2,3-dikarboksiimidil)karbonatın molekulyar strukturları rentgen kristalloqrafiyası ilə araşdırılmışdır. Ekzo-endoizomer cütlərinin stereokimyəvi təyinatları müxtəlif NMR eksperimentləri ilə öyrənilmiş və onların termodinamik formasiya istilikləri nəzəri üsullarla hesablanmışdır. Ekzo və endo izomerlər, xüsusi atomların kimyəvi sürüşmələri ilə asanlıqla fərqlənir. ^{13}C -NMR eksperimentində bu diqqətəlayiq atom metilen körpüsünün karbonudur, ^1H -NMR eksperimentində isə bu rolunu, ekzo-endo-izomeriliyi təyin edən protonlar yerinə yetirir. Nəzəri yanaşmalarla ekzo-karbonatın termodinamik olaraq endo-izomerindən daha sabit olduğu müəyyən edilmişdir. N-hidroksi-5-norbornen-2,3-

dikarboksimidin və onların müvafiq anhidridləri üçün ekzo və endo-izomerlər arasında ekzo-izomerlər yalnız azca üstünlük təşkil edir. Bu nəticələr, bu izomerlərin balanslaşmasının təxminən 50:50 nisbətində tamamlanır [90, 91].

İnsan adrenokortikotrop hormonu (α -AKTH) H-Ser-Tyr-Ser-Met-Glu-His-Phe-Arg-Trp-Gly-Lys-Pro-Val-Gly-Lys-Lys-Arg-Arg-Pro-Val-Lys-Val-Tyr-Pro-Asn-Gly-Ala-Glu-Asp-Glu-Ser-Ala-Glu-Ala-Phe-Pro-Leu-Glu-Phe-OH) N-hidroksi-5-norbornen-2,3-dikarboksimid (HONB) və N,N'-ditsikloheksil-karbodiimid (DCC) istifadə edilərək, fragmentlərin mərhələli uzadılması və kondensləşməsi yolu ilə sintez edilmişdir. Sintetik α -AKTH, karboksimetilsellüloza, Amberlite XAD-2 və Bio-Gel P-6 kolonları üzərində təmizlənərək müxtəlif meyarlara görə homogen olmuş və *in vitro* steroidogen analizində tam bioloji aktivlik (təxminən 145 vahid/mq) nümayiş etdirmişdir [92].

Norbornen törəmələri körpü funksionallaşmasında, məsələn, endo-5-norbornen-2,3-dikarboksimid (5)-dən, körpü alkil daxil edilmiş birləşmə (6) konfigurasiyanın saxlanılması ilə sintez edilmişdir. Bu tədqiqat əsasında alkilləşmə ardıcılığı vasitəsilə əlavə olunan allil qruplarının ekzo-vəziyyəti tutacağı ehtimal olunur, çünki D-A adduksundakı körpü hidrogenləri ekzo-konfigurasiyada yerləşir [93].



N-tsikloheksil-ekzo-norbornen-5,6-dikarboksimiidinin halqasını açan metatez polimerləşmə aşağıdakı 4 təşviqatçı ilə öyrənilmişdir: Grubbs 1, Grubbs 2, Hoveyda-Grubbs 1 (HG1) və Hoveyda-Grubbs 2 (HG2). Yalnız Grubbs 1 polimerin molekulyar kütləsini dəqiq şəkildə idarə etməyə qadir olmuşdur. HG1, Grubbs 2 və HG2 ilə başlanan polimerləşmə yaxşı idarə oluna bilməmişdir. Həm Grubbs 1, həm də HG1 yüksək trans % (85-98%) olan polimerlər

verərkən, Grubbs 2 və HG2 daha aşağı trans % (50-52%) ilə polimerlər vermişdir. Dörd təşviqatçı üçün molekulyar kütlənin idarə olunması səviyyəsi aşağıdakı sıra ilə Grubbs 1>HG1>HG2>Grubbs 2 olaraq azalmışdır. Grubbs 1 istifadə edilərək əldə edilən polimerlərdə qırılma göstəriciləri (QG) polimerlərin molekulyar kütləsinin 6700-dən 26400-ə qədər artması ilə 1,539-dan 1,534-ə qədər idarəolunan şəkildə azalmışdır. Bu dəyişiklik, QG-də 0,005-lik bir azalma təşkil etmişdir [94].

Ekzo-N-fenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimidin sintezi və onun norbornen ilə metatez polimerləşməsi nəticəsində 50/50 molyar nisbətində poli(ekzo-N-fenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimidsonorbornen) əldə edilməsi haqqında məlumat verilir. Sopolimerin şüşə keçid temperaturu 125°C-dir. Fərqli qazların (hidrogen, azot, oksigen, karbon oksidi, karbon dioksidi, metan, etilen və etan) keçiricilik və sorbsiya prosesləri polimerin xloroformda həllindən əldə edilən membranlarda ölçülmüşdür. Qazların Lenqimur tutumu, polimerin şüşə keçid temperaturunun işləmə temperaturuna yaxın olması səbəbindən nisbətən aşağıdır. Polimerin-yüngül həll olan qarışıqları üçün qazların həll olma prosesi, əslində, Flori-Haggins nəzəriyyəsi ilə təsvir edilə bilər. Ümumiyyətlə, membranlar hidrogenin etan, etilen, azot və metanla müqayisədə kifayət qədər yüksək ayırma əmsalına malik olduğunu göstərir. O₂/N₂ nisbətinin otaq temperaturunda α dəyəri təxminən 5-ə yaxın olur [95].

Fərqli yer dəyişdirilmiş yan imid qrupları (N-yer dəyişdirilmiş imid qrupu = adamantil, tsikloheksil, toloul və fenil) ilə funksionallaşdırılmış polinorbornenlər dəstəsi- aşağı dielektrik keçirmə qabiliyyətinə malik materialların inkişafı məqsədilə di- μ -xlor-bis-(6-metoksi-bisiklo[2.2.1]-hept-2-en-endo-5 σ ,2 π)-palladium(II) katalizatoru istifadə edilərək sintez edilmişdir. Yer dəyişdirilmiş norbornen-5,6-dikarboksimidinin polimerləşdirilməsi zamanı monomer və katalizator arasındakı molyar nisbət, həlledicinin polyarlığı, reaksiya müddəti və temperaturun təsiri araşdırılmışdır. İstifadə olunan monomerlər arasında ekzo-N-tsikloheksil-norbornen-5,6-dikarboksimid ən yüksək aktivlik

göstərmiş, 30 dəqiqə ərzində 90% çıxım təmin etmişdir. Əldə edilən bütün funksionallaşdırılmış polinorbornenlər yaxşı termal xüsusiyyətlərə (440°C-də təxmi-nən 5% ağırlıq itkisi) və aşağı dielektrik sabitliklərinə (2,26–2,53) malikdir, bu da növbəti nəsil mikroçip və kompüter yaddaşı üçün arzuolunandır, çünki bu xüsusiyyətlər daha kiçik ölçülü, daha sürətli mikroçip elementlərində izolyasiyanı təmin edir [96].

Poli(N-adamantil-exo-norbornene-5,6-dikarboksimid) halqa açılma metatez polimerləşməsi ilə əldə edilmişdir. Bu, xlorofomda həll edilib Grubbs-in 1-ci nəsil inisiatoru ilə həyata keçirilmiş və fenilvinil efiri ilə söndürülmüşdür. Polimerin orta molekulyar çəkisi 27,000 q/mol, polidisperslik indeksi 2.19, yüksək şüşə keçid temperaturu 281°C və yüksək istiliklə çürümə temperaturu 385°C (10% ağırlıq itkisi) olmuşdur. *Trans:sis* vinil əlaqəsinin nisbəti 1.00:0.19 olmuş və bu polimeri amorf vəziyyətinə salmışdır. Xromoforun quruluşu ilə elektro-optik əmsal arasında əlaqə tədqiq edilmişdir. Xromoforun qatılıq aralığı qiymətləndirilmiş və xromoforun quruluşunda böyük tərəfli üçlü-butildifenilsilan qrupları olması aşkar edilmişdir. Maksimum r33 80 pm/V dəyəri xromofor qatılığı 45 kütlə faizində və polyarlaşma temperaturu 160°C-də əldə edilmişdir. 35 kütlə faizi üçlü-butildifenilsilanla əvəz edilmiş xromofor olan sistem 85°C-də 500 saat ərzində 85% sabitlik nümayiş etdirmişdir. 105°C-də sabitlik 72% olmuşdur. Müqayisə üçün, amorf polikarbonat eyni şərtlərlə 85°C-də yalnız 58% sabitlik əldə etmişdir, o zaman polimetilmethakrilat 85°C-də 0% sabitlik göstərmişdir [97].

Yüksək halqa açılması metatez polimerləşməsi ilə Grubbs-in birinci nəsil inisiatoru istifadə edilərək, norbornen dikarboksimidini ilə həm tsikloheksil, həm də oktil əvəzlənmiş monomerlərin mükəmməl birləşməsi nəticəsində bir sıra kopolimerlər alınmışdır. Bu, kopolimerdə oktil fraqmentinin faizə əsaslanan şüşə keçid temperaturunu 215°C-dən 126°C-yə qədər mükəmməl şəkildə idarə etməyə imkan vermişdir. İlk olaraq, kopolimerin alınması üçün istənilən şərtləri müəyyən etmək məqsədilə iki homo-polimer – poli(N-tsikloheksil-ekso-norbornen-5,6-dikar-

boksimid) və poli(N-oktil-ekso-norbornen-5,6-dikarboksimid) alınmışdır. Hər iki homopolimerin kinetikasi, proton nüvə maqnit rezonansı spektral analizləri və xarici eksklüziya xromatoqrafiyası ilə idarə olunmuş və monomerin çevrilməsi hər iki halda 120 dəqiqədə əldə edilmişdir [98].

Ekzo-N-3,5-bis(triflüorometil)fenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid (TFMPHONDI), ekzo-N-4-flüorofenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimidlərin (FPhONDI) və ekzo-N-pentaflüorofenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimidlərin (PFPhONDI) sintezi həyata keçirilmişdir. Poli(norbornen dikarboksimidlər) ROMP üsulu ilə bis(tritsikoheksilfosfin)benzilidin rutenium (IV) dixlorid (I) və tritsikoheksilfosfin [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazolidin][benzilidin] rutenium dixlorid (II)–dən istifadə edilərək əldə edilmişdir. Poli-TFMPHONDI triflüorometil aril fraqmentini daşıyan, poli-FPhONDI və poli-PFPh ONDI ilə müqayisədə daha yüksək Tg (şüşə keçid temperaturu) və yaxşılaşdırılmış mexaniki xüsusiyyətlər göstərmişdir [99].

N-əvəzlənmiş 2,3-dixlorbitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboksim turşularının heksaxloritsiklopentadienlə dien kondensləşməsi, regiosektiv şəkildə dienofilin cüt rəbitəsindən keçir və nəticədə müvafiq polixlorlanmış tsiklik aduktların endo-konfigurasiyası ilə əmələ gəlir [100].

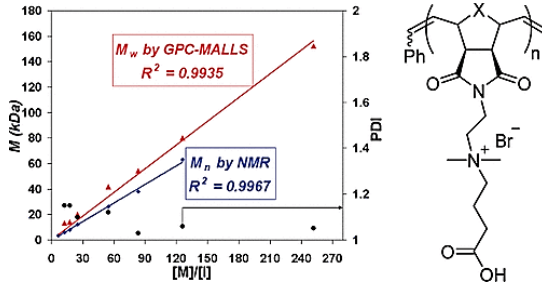
Yeni oleanol turşusunun törəmələrinin sintez və (8a-c və 9a-c) sitotoksik aktivliyi tədqiq olunmuşdur. Alınan birləşmələr, oleanol turşusunun oksimləri ilə qısa alkil zəncirlərini ehtiva edən karbon turşularının hibridləridir və bu zəncirlər norbornen-2,3-dikarboksimid fraqmentləri ilə azot atomu vasitəsilə birləşdirilmişdir. Alınan yeni birləşmələrin (8a-c və 9a-c) strukturları spektral məlumatlarla təsdiqlənmişdir. 8a-c və 9a-c törəmələri, HeLa, KB, MCF-7, HepG2 və HDF-in hüceyrə səviyəsində sitotoksik aktivliyinin qiymətləndirilməsi məqsədilə MTT testində sınaq edilmişdir və bu, ana birləşmə ilə (oleanol turşusu, 1) müqayisə edilmişdir. Norbornenimid fraqmentlərini ehtiva edən karbon turşuları ilə asillənmiş oksimlər arasında, propionoksiiminolinker ilə 8b törəməsi ən yaxşı sitotoksiklik səviyyəsini göstərmişdir və IC50 dəyərləri MCF-7 hüceyrələri üçün 2,75 pM-dən HDF hüceyrələri üçün 4,36 pM-ə qədər dəyişmişdir [101-105].

Yeni əvəzedici birləşmələr almaq üçün yeni effektiv və sadə stereonəzarət yolu hazırlanmışdır. Bu törəmələr bir neçə stereogenetik mərkəzə malikdir və β -laktam norborneninə əldə edilir. Sintez, olefin rabitəsinin funksionallaşmasını dihidroksiləşmə yolu ilə həyata keçirir, ardıcıl olaraq halqanın oksidləşdirici parçalanması və intermediat dialdehidin Vitting reaksiyası vasitəsilə transformasiyası baş verir [106, 107].

Yeni norbornen əsaslı polikviterionların metatez polimerləşmə ilə sintezi həyata keçirilmişdir (ROMP). Triflüoroasetat turşusu (TFA) reaksiya mühitinin homogenliyini təmin etmək üçün həlledici kimi istifadə olunmuşdur və bu, sənaye baxımından əlçatan Hoveyda-Grubbs təşviqedici ilə sulfobetainin polimerləşmə reaksiyası üçün müvafiq şərait yaratmışdır. Karboksilat funksional qrupu ilə rəqabətli kompleks quruluşunun qarşısını almaq üçün etil qorunmuş karboksibetain monomerlərinin nəzarətli polimerləşməsi həyata keçirilmişdir [108].

Metatez polimerləşmə ilə halqa açılaraq (ROMP) yeni polikarboksi- (d-Poly 3a və d-Poly 3b) və polisulfobetainlər (Poly 3c) norbornen əsaslı birləşmə sintez edilmişdir, burada G3 üçüncü nəsil Grubbs katalizatoru təşviqedici kimi istifadə olunmuşdur. Polikarboksibetainlərin hidrofobluğu norbornenin əsas zəncirinin körpü qrupunun dəyişdirilməsi ilə dəyişdirilmişdir. Qoruma qrupundan istifadə edilməsi karboksilat funksionallığının katalizatorla qarşılıqlı təsirindən yaranan hər hansı bir polimerləşmənin ləngiməsinin qarşısını almaq və səciyyə etmənin asanlığını təmin etmək məqsədilə həyata keçirilmişdir. Tert-butil efiri ilə qorunan polimerlər (Poly 3a və Poly 3b) turşu mühitdə bloklanmış və çox dar polidisperslik indeksi olan müvafiq polikarboksibetainlərə çevrilmişdir, bu zaman indekslər 1,03-dən 1,15-ə qədər dəyişir. Bu üsul, birbaşa polimerləşmə yanaşması ilə müqayisədə molekulyar kütlə paylanmasını mükəmməl şəkildə idarə etməyə imkan vermişdir. Molekulyar kütləni nəzəri polimerləşmə dərəcəsi (DP) ilə qarşılaşdıraraq qrafik qurularkən, həm ^1H NMR, həm də GPC-MALLS məlumatları üçün xətti əlaqələr

əldə edilmişdir. Okzanorbornen əsaslı polikarboksibetain (d-Poly 3a) NaBr-in 0,1 M suda məhlulunda dinamik işıq saçılması (DLS) üsulu ilə öyrənilmiş və əhəmiyyətli birləşmə müşahidə edilməmişdir. Karboksilat qrupunun turşu ionlaşma sabitliyini (K_a) müəyyən etmək üçün edilən cəhdlər, bu xüsusi monomerin tsiklik imidinin asanlıqla əsasi şəraitdə açılmasına səbəb olduğunu ortaya çıxarmışdır [109].



Təsvir edilən sintez prosesi və yeni piperazin və ya morfolin asetamidlərinin nümayəndələri 2-(1,3-dioksizindolin-2-il)-, 2-(1,3-dioks-3a,4,5,6,7,7a-heksahidroizindol-2-il-) və (3,5-dioks-4-azatripsiklo[5.2.1.0^{2,6}]deks-8-en-4-il)-asetat turşusu əsasında əldə edilmişdir. İlk öncə, qarşılıq dərmanların skriningi maksimum elektroşok (MES) və subkutan penti-lentetrazol (scPTZ) testləri ilə aparılmışdır. Neyrotoksiklik testlərdə minimum motor pozulmalarını müəyyən etmək üçün fırlanan çubuq testi istifadə olunmuşdur. *In vivo* nəticələr MES skriningində bir çox birləşmənin effektiv olduğunu göstərmişdir. Ən aktiv olanı 2-{2-[4-(4-flüorofenil)piperazin-1-il]-2oksoetil}-izoin-dolin-1,3-dion (12) olmuşdur, bu, elektroinduksiyalı tut-malarda 30 mq/kq və 100 mq/kq dozalarında 0,5 saat və 4 saat sonra heyvanlara verilmiş peritoneal tətbiq nəticəsində mühafizə etmişdir. Bu molekul siçanlara 30 mq/kq dozada ağızdan verilmiş və referans antikonvulsant olan fenitoin ilə müqayisədə daha güclü təsir göstərmişdir [110].

Stereokimyəvi təmiz bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-ekzo- və -endo-2-ilmetilaminlərinin bitsiklo[2.2.1]hept-2-en-5-karbonil-xlo-

ridlər ilə reaksiyaları müvafiq karboksamidlərin alınmasına səbəb olmuşdur. Bu birləşmələrdə iki norbornen fraqmenti mövcuddur. Onların konformasiyaları və sterik gərginlikləri MM2 molekulyar mexanika metodu ilə tədqiq edilmiş, molekulardakı elektron sıxlığının paylanması isə PM3 kvant kimyəvi hesablamaları ilə müəyyən edilmişdir. Dienlərin qaz fazasında və məhlulda epoksidləşməsinin aktivləşmə enerjisinin hesablamaları (COSMO) göstərmişdir ki, onların yalnız bir cüt rabitəsini selektiv oksidləşdirmək mümkün deyil. Müvafiq diepoksidli törəmələr dienləri peroksiasetat turşu ilə oksidləşdirməklə sintez olunmuşdur; endo-formalı karbonil qrupunun oksidləşməsi heterotsikllə nəticələnmiş və ekzo-2-hidroksi-4-oksatripsiklo[4.2.1.0^{3,7}] nonan-5-onanın əmələ gəlməsinə səbəb olmuşdur. Amidlərin və onların epoksidli törəmələrinin litium tetrahidroaluminat ilə reduksiyası müvafiq ikili aminlərə gətirib çıxarmışdır ki, bu da iki karkas fraqmenti ilə təchiz olunmuşdur; reduksiya məhsulları azot atomu ilə *p*-nitrobenzolsulfonilxlorid və *p*-toluolsulfonilizosianat ilə funksionallaşdırılmışdır. Alınan birləşmələrin strukturu İQ və ¹H və ¹³C NMR spektroskopiyası ilə təsdiqlənmişdir [111, 112].

Norbornan və norbornen karbon turşularının amidləri və onların fizioloji cəhətdən qəbul edilən duzları tromboksan antaqonisti kimi fəaliyyət göstərir [113, 114].

Yeni bir səthi aktiv maddənin sintezi üçün başlanğıc mərhələdə norbornen karbon turşusundan və trietilen-tetraamindən amid sintez edilmişdir, sonra isə N-alkilləşmə reaksiyası əsasında əldə edilmiş amidin pentilbromid ilə reaksiyasından qeyri-üzvi anionlu kompleksi (NTA+C₅H₁₁Br) sintez edilmişdir. Sonra, əldə edilmiş kompleksin səth aktivliyi təyin edilmiş, kompleksin səth gərginliyini 72,1±0,2 mN/m-dən 40,0 mN/m-ə qədər azaltdığı və 0,025-0,6% qatılıqlar diapazonunda səth aktivlik göstərdiyi təsdiqlənmişdir.

Sintez edilmiş kompleks neftiyyəci və neftdispersləyici reagent kimi də sınaqdan keçirilmişdir. Təcrübələrə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, 3 tip suda minerallaşma dərəcəsi artdıqca reagentin neft-

yığma qabiliyyəti dispersləmə qabiliyyəti ilə əvəz olunur. Belə ki, reagent (kompleks) distillə suyunda 3–5%-li sulu məhlul və durulaşdırılmamış halda güclü neftiyığma, içməli su və dəniz suyunda isə dispersləmə qabiliyyəti göstərir. Distillə suyunda 3%-li sulu məhlulda təsir müddəti $\tau \sim 23.0-80.0$ saatda neftiyığma əmsalı-K-nın maksimal qiyməti $K_{\text{maks.}}=71.39$ -a, 5%-li sulu məhlulda $K_{\text{maks.}}=77.44$ -ə, 100%-li məhsul şəklində $K_{\text{maks.}}=79.30$ -a bərabərdir. Dispergent içməli su və dəniz suyunda dispersləyici xassəyə malik olmaqla güclü dispersləmə qabiliyyəti nümayiş etdirir. Reagentin 3%-li sulu məhlulu içməli suda $\tau \sim 23.0-62.0$ saat müddətində $K_D=95.0\%$, $\tau \sim 80.0-152.0$ saatda $K_D=93.5\%$, dəniz suyunda $\tau \sim 80.0-152.0$ saat müddətdə $K_D=94.5\%$ dispersləyici, 5%-li sulu məhlulu içməli suda $\tau \sim 23.0-62.0$ saat müddətində $K_D=97.0\%$, $\tau \sim 80.0-152.0$ saatda $K_D=95.5\%$, dəniz suyunda $\tau \sim 80.0-152.0$ saat müddətdə $K_D=95.5\%$ dispersləyici təsir göstərir. 100%-li durulaşdırılmamış reagent şəklində içməli suda $\tau \sim 23.0-62.0$ saat müddətində $K_D=98.0\%$, dəniz suyunda isə $\tau \sim 80.0-152.0$ saat müddətdə $K_D=97.5\%$ dispersləyici təsir göstərir.

Reagentin 2%-li sulu məhlululundan istifadə zamanı neftiyığma və dispersləmə qabiliyyəti kifayət dərəcədə aşağı nəticə göstərmişdir. 6%-li sulu məhlululun nəticələri 3–5%-li sulu məhlulun nəticələrinə yaxın nəticələr olmuşdur. Məhz bu səbəbdən 6%-li sulu məhlul və durulaşdırılmamış reagentin tətbiq edilməsi iqtisadi cəhətdən, yəni reagent artıq miqdarda sərf edildiyindən əlverişli sayılır [115].

Strukturun müəyyən edilməsi, bitsiklo[2.2.1]hept-2-en-endo-5, endo-6-dikarbon (endo) turşusundan alınan hidrazinoliz məhsulunun, alternativ şərtlərdə birləşmənin alınması ilə həyata keçirilmişdir. Bu, əldə edilmiş maddələrin xassələrinin və spektral parametrlərinin müqayisəsi, həmçinin müxtəlif reaksiya məhsullarının ^1H və ^{13}C NMR spektrlərində kimyəvi shiftlərin sıxlıq funksionallığı ilə kvant kimyəvi hesablamalar vasitəsilə müəyyən edilmişdir. Eyni zamanda, hidrazidin rentgenostruktur analizi aparılmışdır. Əldə edilən birləşməyə əsasən N-aminobitsik-

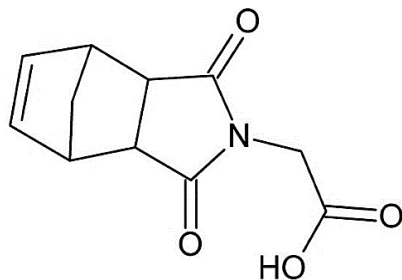
lo[2.2.1]hept-2-en-endo-5, endo-6-dikarboksimid strukturunun təyin edildiyi qeyd olunmuşdur. Məhsullar, arilsulfonilxlorid, benzoilxlorid, m-tolil və p-toluolsulfonilizoizosianatlar, fenilizoizosianat, o-nitrobenzaldehyd və oksiranlarla (1,2-epoksi-1-tsikloheksan və 2,3-epoksi-propilkarbazol) reak-siyaya daxil olaraq əldə edilmişdir. Aromatik sulfonamidlər, karboksamidlər və karbamidlər *in situ* olaraq qarışdırılmış qarışqa turşusu və hidrogen peroksid ilə epoksidləşdirilmişdir. [3 2]-əlavə olunmuş reaksiya məhsulları N-aminobitsiklo-[2.2.1]hept-2-en-endo-5, endo-6-dikarboksimidinin və onun törəmələrinin reaksiyası ilə əldə edilmişdir. Əldə olunan birləşmələrin strukturları onların İQ, ¹H və ¹³C NMR spektrləri ilə təsdiqlənmişdir [116].

Əldə edilən 4-oksatritsiklo[5.2.2.0^{2,6}]undek-8-en-3,5-dionun əsasında yeni 2-(3,5-dioksa-4-azatritsiklo-[5.2.2.0^{2,6}]undek-8-en-4-il)propion turşusu sintez edilmişdir. Sonra bu turşunun karbon turşuları üçün standart reaksiya şərtlərində aşağıdakılara təsiri öyrənilmişdir: turşunun xloranhidridinin sintezi, sadə amid törəmələrinin alınması, karbonil qrupunun izosianat qrupuna çevrilməsinin mümkünlüyü, həmçinin yeni karkas karbomitləri sintez edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu seriyanın azidlərinin, eləcə də əvvəllər endik anhidrid əsasında əldə edilənlərin istiliklə yenidən qurulması gərgin ikiqat rabitənin qorunması ilə davam edir. Sintez edilmiş birləşmələrin strukturları İQ spektrləri və ¹H NMR spektrləri ilə təsdiq edilmişdir [117].

4-izosianatmetil-4-azatritsiklo[5.2.1.0^{2,6}-endo]-dek-8-en-3,5-dion əsasında yeni karbamidlər, karboksamidlər və karbamatlar seriyası sintez edilmiş və onların müxtəlif elektrofillərlə reaksiyaları öyrənilmişdir. Alınan birləşmələrin quruluşu İQ və ¹H NMR spektroskopiyası ilə təsdiq edilmişdir [118, 119, 120].

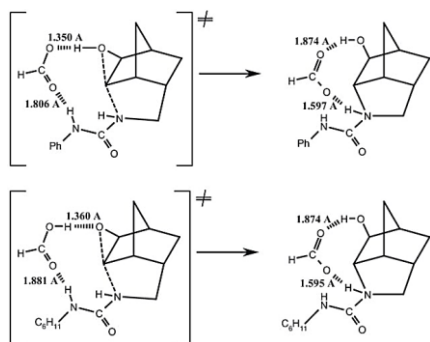
C₁₁H₁₁NO₄ birləşməsinin asimmetrik vahidi müxtəlif konformasiyaya sahib olan iki molekuldan ibarətdir: A və B molekulları. A molekulunda norbornen və karboksil qrupları heterotsiklin bir tərəfində yerləşir, B molekulunda isə bunlar fərqli tərəflərdə yerləşir. Kristalda A molekulları, karboksil qrupunun R2 2(8) invertasiya dimerlərini əmələ gətirərək O—H...O hidro-

gen rabitələri ilə birləşirlər. B molekulları A molekulunun keton O atomlarından biri ilə O—H···O rabitəsi quraraq tetramerlər (iki A və iki B molekulu) əmələ gətirir. Tetramerlər, zəif C—H···O qarşılıqlı təsirləri ilə birləşərək üçölçülü şəbəkə əmələ gətirir [121].



Bitsiklo[2.2.1]hept-2-en-ekzo(endo)-5-sianidlərlitium alüminiumhidrid ilə reduksiya olunmasından əldə olunan aminlərlə aril(benzil və ya tsikloalkil) izosianatlarının reaksiyası nəticəsində yeni stereoisomer quruluşlu mürəkkəb birləşmələr (N-[aril(benzil və ya tsikloalkil) karbamid]-ekzo(endo)-5-aminometilbitsiklo-[2.2.1]-hept-2-en) sintez edilmişdir. Stereo-izomer mürəkkəb birləşmələrin reğio-selektiv alkilləşməsi benzil xloridinin maye-bərk fazalı kataliz şəraitində aparılmışdır. Karbamid və peroksi turşuları ilə reaksiyaların nəticəsi bitsiklik fraqmentindəki substituentlərin orientasiyasından asılıdır. Ekzo-izomer karbamidlər müvafiq epoksi məhsullara çevrilir, endo-izomerlərin reaksiyaları isə molekul daxili tsikilləşməyə səbəb olur, bu da azatritsiklonan törəmələrinin yaranmasına gətirib çıxarır. Kvant kimyəvi hesablamalarla bu karbamid heterotsiklləşmə reaksiyalarında keçid vəziyyətlərinin stabilləşdirilməsində əlavə hidrogen rabitələrinin mühüm rolu müəyyən edilmişdir. Məhsulların strukturları və stereokimyəvi bərabərliyi ^1H və ^{13}C NMR spektroskopiyası və korrelyasiya spektroskopiyası ilə təsdiqlənmişdir [122].

Endo-5-aminometil-ekzo-2,3-epoksibitsiklo[2.2.1]-heptan seriyasının karboksamid və karbomidin molekul daxili heterotsiklləşmə reaksiyasının mexanizmi BHandHLYP/6-31G(d) nəzəriyyəsi səviyyəsində öyrənilmişdir [123].



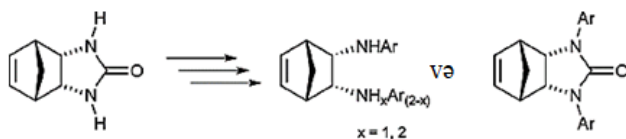
Ekzo-5-aminometil-endo-5-metilbitsiklo[2.2.1]hept-2-en və onun 2,3-epoksi məhsulu sintez edilmişdir. Bu birləşmələrin həndəsi parametrləri və konformasiya xassələri, xüsusən də aminometil fraqmentinin C5C ətrafında ekzotsiklik rabitə ilə fırlanma baryerləri molekulyar mexanika (MMX) metodu ilə öyrənilmiş və struktura yaxın olan ekzo-5-amino-metilbitsiklo[2.2.1]hept-2-en ilə müqayisə edilmişdir. Həmin birləşmələr elektrofil reagentlərlə: aren sulfonil xloridləri, izosianatlar və izotioanatlarla reaksiyaya girir [124].

Adenin nukleotidi 3',5'-bisfosfat P2Y1 reseptor antaqonistlərinin riboza hissəsi uğurla sərt metanokarbo halqa sistemi ilə əvəz olunaraq müəyyən edilmişdir ki, reseptorların bağlanması üçün Şimal (N) halqa konformasiyasına üstünlük verilir. Eynilə, P2Y2 və P2Y4 reseptorlarında, konformasiyada məhdudlaşdırılmış (N) nukleotidlər müvafiq ribozidlər ilə bərabər şəkildə qarşılıqlı əlaqəyə girir. Daha sonra P2Y reseptorunun liqandları kimi iki yeni halqa sistemi ilə əvəzlənmiş nukleotid analoqları sintez edilmiş və araşdırılmışdır: (1) oksabitsiklo[2.2.1]heptan sistemini ehtiva edən (N) karbotsiklik kilid (cLNA) törəməsi və (2) l- α -treofuranosil törəmələri. Bu nukleotidlərin P2Y1 reseptorunun tanınmış antaqonisti olan anhidroheksitol MRS2283 ilə olan effektivliyi və üstün konformasiyaları müqayisə edilmişdir. Bisfosfatlı cLNA MRS2584 21 insan P2Y1 reseptoru ilə bağlanma zamanı 22,5 nM Ki dəyərini göstərmiş və P2Y1 reseptorunun

güclü agonisti olan 2-metiltio-ADP (30 nM) ilə PLC stimulyasiyasına qarşı 650 nM IC_{50} ilə müqavimət göstərmişdir. Əsas nukleozid cLNA (A3) adenozin reseptoruna yalnız zəif rabitə ilə bağlanmışdır. Beləliklə, bu halqa sistemi P2Y reseptorunun müəyyən selektivliyini təmin etmişdir. Bisfosfatlı törəməsi 1- α -treofuranosil, 2-metiltio-ADP ilə stimullaşdırılan PLC fəaliyyətinin inhibə edilməsi üçün 15,3 mkM IC_{50} göstərmişdir. 1- α -Treofuranosil-UTP 13, P2Y2 reseptorları ($EC_{50} = 9,9$ mkM) P2Y4 reseptorlarına nisbətən üstünlük təşkil edərək, P2Y reseptorunun agonisti olmuşdur. P2Y1 reseptorunun bağlanma rejimləri, o cümlədən fırlanma bucaqları, molekulyar modelləşdirmə və reseptor uyğunluq üsulları ilə qiymətləndirilmişdir [125].

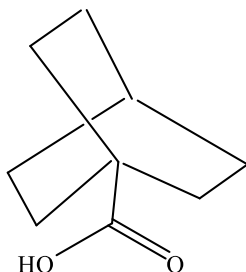
Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboksimid və 2-alkiltio-6-aminobenziazoldan istifadə edərək Mannix birləşmələri sintez edilmişdir. Bu maddələr, tuberkulyoz (vərəm) mikobakteriyalarına qarşı antivirus və antibakterial birləşmə kimi sınaqdan keçirilmişdir. Nəticələrdən məlum olmuşdur ki, bu birləşmənin antibakterial təsiri, başlanğıc 2-alkiltio-6-aminobenziazol və eyni zamanda 2-alkiltio-6-(bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboksimidobenziazol) ilə müqayisədə daha zəifdir [126].

2,3-Əvəzolunmuş-endo,sis-norbörn-5-en törəmələri sintez edilmişdir. Nəticədə *p*-tolil və perflüorfenil halqaları ilə əvəz olunmuş tsiklik karbamidlər və *sis*-visinal diaminlər əldə edilmişdir. Sintez prosesində tsiklik karbamidin əmələ gəlməsi üçün zərərsiz CO mənbəyi kimi kalium karbonatdan istifadə edilmişdir [127, 128].



2.6. Bitsiklo[2.2.2]oktan turşularının azotlu törəmələri

Bitsiklo[2.2.2]oktan turşuları, bitsiklik karbon turşularının vacib nümayəndələridir. Bu birləşmələr öz unikal struktur xüsusiyyətləri ilə seçilir və özlərinin bitsiklik halqa quruluşları sayəsində üzvi sintez, farmaseptika və kimya sənayesində geniş istifadə olunur.

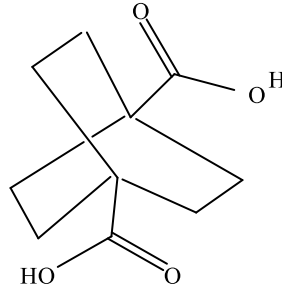


bitsiklo[2.2.2]-oktan-1-karbon turşusu

Sintez edilmiş 3- və 4-əvəzlənmiş bitsiklooktan-1-karbon turşuları və 3-əvəzlənmiş bitsiklo[1.1.1]pentan-1-karbon turşularının turşuluğu MP2/6-311++G nəzəri səviyyəsi əsasında hesablanmışdır. Hesablanmış və müşahidə olunan turşuluqlar arasında yaxşı uyğunluğun olması müəyyən edilmişdir. 4-əvəzlənmiş bitsiklooktan turşularının turşuluğunun C-X rabitəsinin dipolları ilə xətti əlaqədə olduğu aşkar edilmişdir, bu da sahə təsirindən gözlənilən nəticədir. Əvəzedicilər C1-də elektron sıxlığına az təsir göstərmişdir. 4-xlorbitsiklo [2.2.2]-oktan-1-karbon turşusu ilə əsas turşu arasındakı turşuluq fərqi (6,2 kkal/mol) əvəzedicilərin turşuluğa təsiri yalnız bitsiklooktan halqasına effektiv dielektrik keçiriciliyi 1-ə bərabər olaraq təyin edildikdə Kirkvud-Vesthaymer üsulu ilə təkrarlanır. 3-Əvəzlənmiş bitsiklooktan turşularının turşuluqları mailliyi 0,9 olan müvafiq olaraq 4-əvəzlənmiş turşularla xətti şəkildə bağlıdır. 3-Əvəzlənmiş bitsiklo[1.1.1] pentan-1-karbon turşularının turşuluqları bu halqalı sistem üçün C-X rabitəsinin dipolları ilə (bitsiklooktanlarınkindən fərqlənir) xətti olaraq əlaqəlidir və həmçinin, 4-əvəzlənmiş bitsiklo[2.2.2] oktan-karbon turşularının turşuluqları ilə maillik 1,34 olduğu halda xətti olaraq əlaqəlidir. Mailliyin daha böyük olması bitsiklopentan halqasında bisiklo[2.2.2]oktanla

müqayisədə körpüdən körpüyə qədər məsafənin daha kiçik olması ilə əlaqədardır [129, 130].

Bu turşunun azot tərkibli törəmələri, məsələn, amidlər, keçən əsrin ortalarında sintez edilmişdir. Həmçinin, bitsiklooktan seriyasına aid dikarbon turşusu da məlumdur [131].



bitsiklo[2.2.2]-oktan-1,4-dikarbon turşusu

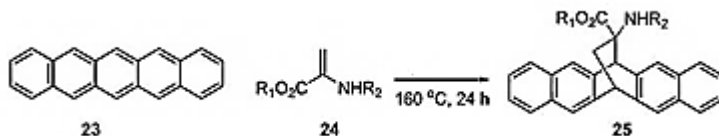
Bitsiklo [2.2.2]-oktan-1,4-dikarbon turşusunun törəmələri şəffaf məsaməli materialların hazırlanması zamanı sərt məhdud məkanlarda molekulların öyrənilməsi üçün yeni yanaşma olaraq təklif olunmuşdur. Metal-üzvi çərçivələr tənzimləyə bilən məsamə ölçüsü ilə unikal imkanlar təqdim edir, lakin aromatik birləşmələr güclü udma göstərir və şəffaflığı azaldır. Bitsiklik üzvi dikarboksilat bağlayıcıları olan MOF-un ilk nümunəsi və onun bərk həlledici kimi istifadəsi ətraflı araşdırılmışdır [132].



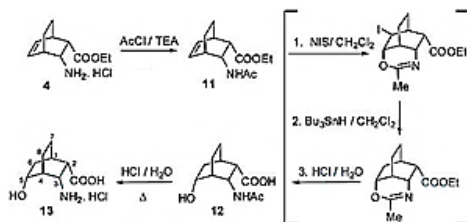
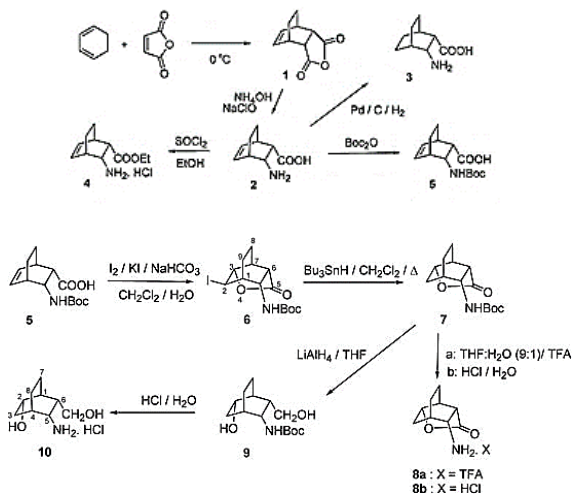
Molekulyar müxtəlifliyin təkmilləşdirilməsi kimyaçıların əsas problemlərindən biridir, çünki yeni sintez olunan molekulların davamlı inkişafı üzvi və bioüzvi kimyada onların unikal istifadəsini təmin edir. Çətin idarə olunan xirallıq və konformasiya məhdudiyyətləri səbəbindən yüksək idarə olunan kimyəvi üçölçülü məkanla universal platformalar hazırlanmışdır. Bu baxımdan, tsiklik β -amin turşular müxtəlif kimya sahələrində tətbiq baxımından böyük maraq doğurur. Daxili bioloji xüsusiyyətlərindən əlavə, onlar antibiotiklər, ferment inhibəedicilər və xərçəng əleyhinə agentlər kimi yeni nəsil bioaktiv birləşmələrin sintezi üçün vacib başlanğıc maddələrdir. Onlar həmçinin, asimmetrik sintezdə sərbəst formada və törəmələr olaraq effektiv üzvi-katalizatorlar kimi istifadə edilir. Nəhayət, məhdudlaşdırılmış tsiklik β -amin turşular oliqomerlərə daxil edilmiş və son dövrlərdə səhiyyə, materialşünaslıq və kataliz sahələrində uğurlu nəticələrin əldə olunmasını təmin etmişdir. Son ~10 ildə tsiklik β -amin turşularına, xüsusən də bitsiklo [2.2.2]oktan strukturuna malik olan nümayəndələrinə xüsusi diqqət yetirilmişdir. Bu birləşmə bioloji aktiv təbii və sintetik məhsulların çoxsaylı nümayəndələrinin strukturunun əsas elementi olub, asimmetrik sintez üçün maraqlı bir şablon təşkil edir. Lakin bəhs edilən tsiklik karbon körpülü birləşmələr üzrə tədqiqatlar qapalı kondensə olunmuş və hetero-körpülü törəmələrlə müqayisədə olduqca məhduddur. Xüsusilə ABOC adlanan 1-aminbitsik-lo[2.2.2]oktan-2-karbon turşusu və onun törəmələrinin sintezi və tətbiqi öyrənilmişdir. Bu yüksək dərəcədə məhdudlaşdırılmış tsiklik β -amin turşular sterik olaraq maneə törədilən əsas amin körpüsü və endotsiklik xirallıq mərkəzi ilə kəskin şəkildə məhdudlaşdırılmış konformasiyalı sərbəstlik nümayiş etdirir. Üstəlik, onun yüksək həcmi əlavə funksional qrupların məkan oriyentasiyasına və qonşu tikinti bloklarının konformasiyasına böyük təsir göstərir. ABOC qalıq daxil olan müxtəlif sabit peptid/peptidomimetik spirallı strukturların işlənilməsində foldamerlər sahəsində geniş miqyaslı tədqiqatlar vasitəsilə ilk dəfə olaraq fundamental sintez işi yerinə yetirilmişdir. Bundan əlavə, belə bir tsik-

lik qalıq tamamilə kanonik oliqokarbamid spirali ilə uyğundur və çox az sayda tsiklik β -amin turşular oliqokarbamidlərə əlavə edilsə də, onu stabilləşdirir. Həmçinin, bəzi ABOC törəmələrinin sintezi davam etdirilmiş, xüsusilə 1,2-diaminobitsiklo[2.2.2]oktan xiral diamini (DABO) alınmış və onun xiral katalitik sistemində tədqiqi həyata keçirilmişdir. ABOC tərkibli tripeptid katalizatorlardan istifadə edilərək aldol reaksiyasının kovalent üzvi-katalizinin yüksək enantiosektivlik ilə bir sıra aldol məhsulları təmin etdiyi müəyyən edilmişdir. Bundan əlavə, DABO-nun müxtəlif aldehidlərlə ikiqat kondensləşməsi yeni xiral liqandlarının yaradılmasına imkan vermişdir ki, bu da onun mis ilə kataliz edilən asimmetrik Henri reaksiyasında effektivliyini sübut etmişdir [133].

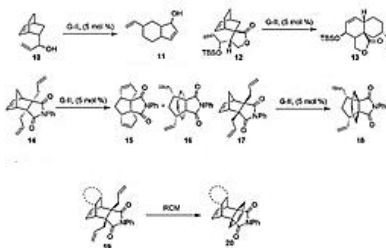
Bitsiklo[2.2.2]oktan vahidini ehtiva edən müxtəlif qeyri-adi amin turşusu törəmələri sintez edilmişdir ki, burada Diels-Alder reaksiyası (D-A) əsas addım olaraq istifadə olunmuşdur. D-A reaksiyası dien kimi pentasənle aparılmış və burada istifadə edilən müxtəlif dinenofillər serin törəmələrinin dehidratlaşması yolu ilə əldə olunmuşdur [134].



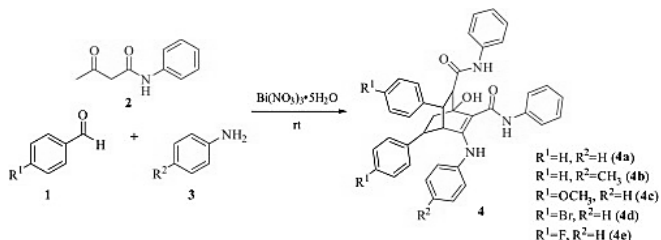
All-endo-3-amino-5-hidroksibitsiklo[2.2.2]oktan-2-karbon turşusu (13) və all-endo-5-amino-6-(hidroksimetil)bitsiklo-[2.2.2]oktan-2-ol (10) dihidro-1,3-oksazin və ya γ -lakton aralıq birləşmələri vasitəsilə N-mühafizəli endo-3-aminobitsiklo-[2.2.2]oktan-5-en-2-karbon turşusu (2) stereosektiv funksiyalaşdırılma yolu ilə sintez edilmişdir. β -aminomikroefirin 4 halqalanması tritsikli pirimidinlərin 15 və 16 əmələ gəlməsinə səbəb olmuşdur. Sintez edilmiş birləşmələrin strukturları, stereokimiyası və nisbi konfigurasiyaları İQ və NMR ilə müəyyən edilmişdir [135].



Bitsiklo[2.2.2]oktan-2,6-dilaktonlarının həm turşu, həm də əsas ilə reaksiyaları araşdırılmışdır. Bitsiklo[2.2.2]oktan-2,6-karbolaktonları sırasındakı stabil γ -laktonlara dair nəticələr əldə olunmuşdur. Alfa-nın maneəli turşu qruplarına epimerləşməsi bu sistemdə sterik stressi aradan qaldırmaq üçün asetilləşmə şəraitində baş verir.



Yeni 3-(arilamino)-5,8-diaril-1-hidroksi-N2,N6-difenil-bitsiklo[2.2.2]oktan-2-en-2,6-dikarboksamidlərinin sintezi yüksək çıxımla həyata keçirilmişdir. Bu sintez katalizator kimi, bismut nitratdan istifadə etməklə aromatik aldehidlərin, əvəz edilmiş anilinlərin və asetoasetanilidlərin çoxkomponentli reaksiyalarından istifadə etməklə aparılmışdır [136].

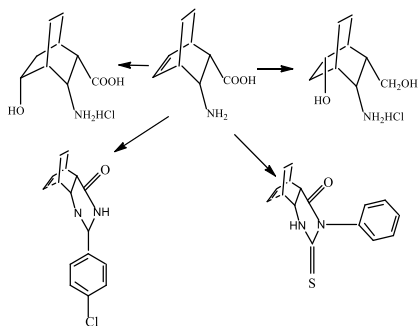


Bitsiklo[2.2.2]oktan-1,4-dikarbon turşusunun yarımkarbazonun əmələ gəlməsini əhatə edən qısa və səmərəli sintezi işlənib hazırlanmış və bu yarımkarbazonun reduksiyasının təkrarlana bilən üsulu təsvir edilmişdir. Mikrodalğalardan istifadə, əvvəlki sintez üsulu ilə müqayisədə dikarbon turşu alınmasına qədər olan ardıcılığın müddətini əhəmiyyətli dərəcədə qısaldır. Bundan əlavə, böyük miqdarda Raney nikelindən istifadə etməkdən bərk fazalı prosesə keçid təhlükəsizliyi və xərcləri əhəmiyyətli dərəcədə azaldır [137].

Yeni birləşmə olan okso-əvəz edilmiş bitsiklo[2.2.2]oktan, onun törəməsini əldə etmək üçün keçid metal katalizatorunun iştirakı ilə 1,4-dimetilen tsikloheksan oksidləşdirici maddə ilə işlənmişdir. Bu üsul geniş çeşiddə bitsiklo[2.2.2]oktan törəmələrinin sənaye istehsalı üçün yeni və sadələşdirilmiş vasitələr verir [138].

2-Aza-bitsiklo[2.2.2]oktan-3-karbon turşusu (benzilsiano-metil)-amidlərə və onların Katepsin C inhibitorları kimi istifadəsinə, eyniləri ehtiva edən əczaçılıq kompozisiyalarına və üsullarına aiddir. O, bəzi xəstəliklərin (məs. astma və allergik xəstəliklər, mədə-bağırsaq traktının iltihabi xəstəlikləri, eozinofil xəstəliklər, xroniki obstruktiv ağciyər xəstəliyi, patogen mikroblarla infeksiya, revmatoid artrit və ya ateroskleroz) müalicəsi və ya profilaktikası üçün istifadə edilir [139]. Alınan birləşmələrin struktur və quruluşları spektroskopik üsullarla təsdiqlənmişdir.

Azot tərkibli bitsiklik birləşmələrin sintezi və funksionallaşma üçün yeni metodların təklif edilməsi gələcəkdə farmaseptika və digər tətbiqlərdə istifadədən ötrü onların faydalı ola biləcəyini göstərir.



Bitsikloktan dikarbon turşuları və onların azotlu törəmələrinin sintezi və xassələrinin öyrənilməsi istiqamətində tədqiqat işləri davam etdirilir.

II FƏSİL ÜÇÜN ƏDƏBİYYAT

1. Pat. 2016177845A1. WO. 2016. Cyclopropane carboxylic acid derivatives and pharmaceutical uses thereof.

2. Pat. 8262582A. AU. 1981. Derivatives of cyclopropane carboxylic acid.

3. Vaughan-Hirsch J., Dongdong L., Martinez A.R., Roden S. A 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid (ACC) dipeptide elicits ethylene responses through ACC-oxidase mediated substrate promiscuity. *Front Plant. Sci.* 2022, Vol. 13. pp. 171-182.

4. Bonnaud B., Cousse H., Mouzin G., Briley G. 1-Aryl-2-(aminomethyl)cyclopropane carboxylic acid derivatives. A new series of potential antidepressants. *J. Med. Chem.* 1987, Vol. 30. N 2. pp. 318-325.

5. Mikael A.R., Bagdasar S., Babayev B.G. New functionally substitutes cyclopropane carboxylic acids as ethylene biosynthesis innovative regulators. *Bioactive Compounds in Health and Disease.* 2024, Vol. 7. N 10. p. 500-510.

6. Keita M., Bona R., Santos M., Lequin O. Access to novel amino trifluoromethyl cyclopropane carboxylic acid derivatives. *Tetrahedron.* 2013. Vol. 69. N 15. pp. 3308-3315.

7. Vereshchagin A.N., Elinson M.N., Egorov M.P. The first electrocatalytic stereoselective multicomponent synthesis of cyclopropane carboxylic acid derivatives. *RSC Advances.* 2015, Vol. 5. N 119. pp. 98522-98526.

8. Pat. 0662470A1. EP. 1994. Process for the preparation of cyclopropane carboxylic amide.

9. Pat. 3292104A1. EP. 2015. Cyclopropane carboxylic acid derivatives and pharmaceutical uses thereof.

10. Akhmetova G.S., Issayeva U.B., Sadyrbayeva F.M., Praliyev K.D., Korotetskaya N.V. Esters of cyclopropane car-

boxylic acid displaying anti-infective activity. *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2018, N 3, pp. 17-26.

11. Casanovas J., Jimenez A., Cativiela C., Perez J. N-acetyl-N'-methylamide derivative of (2S,3S)-1-amino-2,3-diphenylcyclopropane carboxylic acid: theoretical analysis of the conformational impact produced by the incorporation of the second phenyl group to the cyclopropane analogue of phenylalanine. *J. Org. Chem.* 2003, Vol. 68. N 18, pp. 7088-7091.

12. Finta Z., Hell Z., Balint J., Takacs A. Synthesis and separation of substituted cyclopropane carboxylic acid amide isomers. *Tetrahedron Asymmetry*. 2001, Vol. 12. N 9, pp. 1287-1292.

13. Giannetti A., Zheng X., Skelton N., Wang W. Fragment-based identification of amides derived from trans-2-(pyridin-3-yl)cyclopropane carboxylic acid as potent inhibitors of human nicotinamide phosphoribosyltransferase (NAMPT). *J. Med. Chem.* 2014, Vol. 57. N 3. pp. 770-792.

14. Mahesh P., Akshinthala P., Ankireddy A.R., Kumar N.K. Convenient synthesis, characterization and biological evaluation of novel 1-phenylcyclopropane carboxamide derivatives. *Heliyon*. 2023, Vol. 9. N 2, pp. 13111-13117.

15. Pat. 5604245A. US. 1994. Processes for the preparation of cyclopropane carboxylic acid and derivatives thereof.

16. Pattyn J., Vaughan-Hirsch J., Van de Poel B. The regulation of ethylene biosynthesis: a complex multilevel control circuitry. *New Phytologist*. 2020, Vol. 229. N 2, pp. 16873-16878.

17. Guliyev K.G., Ponomaryeva G.Z., Aliev A.T., Nagiyeva A.A., Abdullayeva E.S. Copolymerization of (10(p-vinylphenyl)-2-amides of cyclopropane carboxylic acid with methylmethacrylate. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2012. N 2, pp. 88-91.

18. Polko J.K., Kieber J. 1-Aminocyclopropane 1-Carboxylic Acid and Its Emerging Role as an Ethylene-Independent Growth Regulator. *Front. Plant Sci.* 2019, Vol. 10, pp. 31-37.

19. Spadoni G., Balsamini C., Bedini A., Muqnaeni M. 1-Aminocyclopropane-1-carboxylic acid derivatives: a new, gene-

ral synthesis and NMDA receptor complex binding affinity study. *Farmaco*. 1993, Vol. 48. N 12, pp. 1663-1674.

20. Perevalova E.G., Bolesov I.G., Kalyuzhnaya Y.S., Vovodskaya T.I. Gold-containing derivatives of cyclopropane-carboxylic acid amides. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1989, Vol. 369. N 2, pp. 267-280.

21. Pat. 2017002201A1. WO. 2017. Cyclopropane carboxylic acid amide compound and herbicide containing same.

22. Ghisu L., Melis N., Serusi L., Luridiana A. Synthesis of β -sulfinyl cyclobutane carboxylic amides *via* a formal α to β sulphoxide migration process. *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2019, Vol. 17. N 25, pp. 6143-6147.

23. Tokunaga K., Sato M., Kuwata K., Chizuru M. Bicyclobutane Carboxylic Amide as a Cysteine-Directed Strained Electrophile for Selective Targeting of Proteins. *J. Amer. Chem. Soc.* 2020, Vol. 142. N 43, pp. 18522-18531.

24. Shibata A., Uqa K., Sato T., Saqara M. Pharmacological inhibitory profile of TAK-828F, a potent and selective orally available ROR γ t inverse agonist. *Biochem. Pharmacol.* 2018, Vol. 150, pp. 35-40.

25. Majima K., Yamano K. Diastereoselective Synthesis of a *cis*-1,3-Disubstituted Cyclobutane Carboxylic Acid Scaffold for TAK-828F, a Potent Retinoic Acid Receptor-Related Orphan Receptor (ROR)- γ t Inverse Agonist. *J. Org. Chem.* 2021, Vol. 86. N 17, pp. 11464-11471.

26. Barranco S., Cuccu F., Liu D., Robin S. β -N-Heterocyclic Cyclobutane Carboximides: Synthesis Via a Tandem Base-Catalyzed Amidation / aza-Michael Addition Protocol and Facile Transformations. *Eur. J. Org. Chem.* 2023, N 2, pp. 316-322.

27. Zirvi K.S., Jarboe C.H. Synthesis and neuropharmacology of cyclobutane carboxylic acid derivatives. *Farmaco Sci.* 1976, Vol. 31. N 2, pp. 152-158.

28. Gershonov E., Granoth R., Tzehoval E., Gaoni Y. 1-Aminocyclobutane carboxylic Acid Derivatives as Novel Structural Elements in Bioactive Peptides: Application to Tuftsin

Analogs. Journal of Medicinal Chemistry. 1996. Vol. 39. N 24, pp. 4833-4843.

29. Radchenko D.S., Michurin O., Grygorenko O., Komarov I.V. Confining the X space of basic natural amino acids: Cyclobutanederived X1, X2-constrained analogues of arginine, lysine and ornithine. Tetrahedron. 2013, Vol. 69. N 2, pp. 505-512.

30. Kabalka G.W., Yao M-L. Synthesis of 1-Amino-3-[[dihydroxyboryl)methyl]-cyclobutane carboxylic Acid as a Potential Therapy Agent. J. Org. Chem. 2004, Vol. 69. N 24, pp. 8280-8286.

31. Gutekunst W., Baran P. Applications of C–H Functionalization Logic to Cyclobutane Synthesis. J. Org. Chem. 2014, Vol. 79. N 6, pp. 2430-2452.

32. Emenike B., Carroll W., Roberts J. Conformational Preferences of *cis*-1,3-cyclopentane dicarboxylic acid and its salts by ¹H NMR spectroscopy: Energetics of Intramolecular Hydrogen Bonds in DMSO. J. Org. Chem. 2013, Vol. 78. N 5, pp. 2005-2011.

33. Pat. 102850257A. CN. 2012. Preparation method of 1,2-cyclopentane dicarboximide.

34. Pat. 1987003278A2. WO. 1987. Synthetic routes to cyclopentane carboxylic acid derivatives.

35. Billett M.G., Phillis A.G., Main L., Nicholson B.K. The 3-N-phenyl amide of all-*cis*-cyclopentane-1,2,3,4-tetra-carboxylic acid as a potential pH-sensitive amine-releasing prodrug; intervention of imide formation around neutral pH. J. Org. Chem. 2006, N 3, pp. 184-201.

36. Leban J., Kralik M., Mies J., Gassen M. SAR, species specificity, and cellular activity of cyclopentene dicarboxylic acid amides as DHODH inhibitors. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2005, Vol. 13. N 2, pp. 4854-4857.

37. Singh Sh., Manikpuri A., Khadikar P.V. Molecular modeling studies using CoMFA and QSAR studies on the cyclopentene dicarboxylic acid amides as DHODH inhibitors using

PRECLAV and DRAGON softwares. Proceedings of the National Academy of Sciences. India . Section A. 2011, Vol. 81, pp. 137-152.

38. Singh Sh., Padmakar V. Comparative QSAR studies on the cyclopentene dicarboxylic acid amides as DHODH inhibitors using PRECLAV and DRAGON descriptor. Proceedings of the National Academy of Sciences. India . Section A. 2011. Vol. 82, pp. 201-209.

39. Munzer D., Meinhold P., Peters M., Feichtenhofer S. Stereoselective hydroxylation of an achiral cyclopentane carboxylic acid derivative using engineered P450s BM-3. Chemical Communications. 2005, N 20, pp. 2597-2599.

40. Raskildina G.Z., Borisova Y.G., Yanubin V.M., Zlotskii S.S. New routes to the preparation of gem-cyclopentene dicarboxylic acid derivatives. Doklady Chemistry. 2016, Vol. 466. N 1, pp. 8-10.

41. Melchiorre C. A New Synthesis of 3-Methyl-3-cyclopentene-1-carboxylic Acid and Derivatives. Synthetic Communications. 1976, Vol. 6. N 2, pp. 125-128.

42. Schmid G., Wolkoff A.W. Improved synthesis of 3-cyclopentene-1-carboxylic acid from 1,4-dichloro-2-butene. J. Org. Chem. 1967, Vol. 32. N 1, pp. 254-259.

43. Kovalenko V., Rudzinska-Szostak E., Slepokura K., Berlicki L. Scalable synthesis of all stereoisomers of 2-aminocyclopentanecarboxylic acid-a toolbox for peptide foldamer chemistry. J. Org. Chem. 2024, Vol. 69. N 7, pp. 4760-4767.

44. Machlin L.J., Gordon R.S., Puchal F. Alleviation of 1-aminocyclopentane-1-carboxylic acid toxicity by valine. Nature. 1963, Vol. 198, pp. 87-89.

45. Pat. 2008138621A2. WO. 2008. Synthesis of aminocyclopentane carboxylic acids.

46. Berlinguet L., Begin N., Sarkar N.K. Mechanism of antitumour action of 1-amino-cyclopentane carboxylic acid. Nature. 1962, Vol. 194, pp. 1082-1084.

47. Deagovich P.S., Murphy D.E., Dao K., Kim S. Efficient synthesis of (1*R*,2*S*) and (1*S*,2*R*)-2-aminocyclopentane carboxylic acid ethyl ester derivatives in enantiomerically pure form. *Tetrahedron Asymmetry*. 2008. Vol. 19. N 24, pp. 2796-2803.

48. Fernandez F., Balo R., Sanchez-Pedregal V., Royo M. Polyhydroxylated cyclopentane β -amino acids derived from D-mannose and D-galactose: Synthesis and protocol for incorporation into peptides. *ACS Omega*. 2022, N 7, pp. 2002-2014.

49. Martin S., Dow R., Kowalczyk P.D. Distribution of 1-aminocyclopentane carboxylic acid in the rhesus monkey. *Journal of Surgical Research*. 1970. Vol. 10. N 4, pp. 189-192.

50. Mahmoudian M., Baines B.S., Dawson M.J., Lawrence G.C. Resolution of 4-aminocyclopentane carboxylic acid methyl esters using hydrolytic enzymes. *Enzyme Microb. Technolog.* 1992. Vol. 14. N 11, pp. 911-916.

51. Garrido N.M., El Hammoumi M., Diaz D., Urones J. A novel strategy towards the asymmetric synthesis of orthogonally functionalised 2-*n*-benzyl-*n*- α -methylbenzylamino-5-carboxymethylcyclopentane-1-carboxylic acid. *Molecules*. 2004. Vol. 9. N 5, pp. 373-382.

52. Shankman S., Hiqa S., Lew F., Roberts M.E. Synthesis of peptides of 1-aminocyclopentane carboxylic acid. *Journal of Medicinal Chemistry*. 1962, Vol. 5. N 1, pp. 42-49.

53. Emmart E.W. Tuberculostatic action of two derivatives of the alicyclic compound, 3-*n*-amyl-cyclopentane carboxylic acid. *Experimental Biology and Medicine*. 1947, Vol. 65. N 2, pp. 27-32.

54. Silbemaol S. Cycloleucine (1-aminocyclopentane carboxylic acid): tubular reabsorption and inhibitory effect on amino acid transport in the rat kidney. (Microperfusion experiments). *Pflugers Arch*. 1975, Vol. 353. N 3, pp. 241-253.

55. Schoepp D., Johnson B.G., Salhoff C.B., Mc Donald J.W. In vitro and in vivo pharmacology of trans- and cis-(+)-1-amino-1,3-cyclopentane dicarboxylic acid: dissociation of meta-

botropic and ionotropic excitatory amino acid receptor effects. J. Neurochem. 1991, Vol. 56. N 5, pp. 1789-1796.

56. Pat. 2126379. RU. 2021. Производные циклопентан- или циклопентен аминокислот и их соли, композиция, активная в отношении штаммов *s.aureus candida u trichophyton*.

57. Pat. 0134889A2. EP. 1984. Cyclohexane carboxylic acids and derivatives thereof as antidysrhythmic agents.

58. Pat. 20100076080A1. US. 2009. Synthesis of cyclohexane derivatives useful as sensates in consumer products.

59. Pat. 2318356B1. EP. 2009. Synthesis of cyclohexane derivatives useful as sensates in consumer products.

60. Eppakayala L. Synthesis and biological evaluation of 4-(4-chlorophenyl)cyclohexane carbohydrazide derivatives as anti-bacterial agents. Asian Journal of Chemistry. 2015, Vol. 27. N 6, pp. 2267-2273.

61. Hashim O.S. Synthesis and characterization of heterocyclic amide derivative via ugi reaction. Eurasian Journal of Analytical Chemistry. 2018, Vol. 13. N 5, pp. 70-75.

62. Betnev A.F., Obukhova T.A., Budanov N.A., Kolpashchikova I.S. Synthesis of polycarboxylic acids of cyclohexane series and their derivatives. Russian Journal of Organic Chemistry. 1999, Vol. 35. N 4, pp. 519-521.

63. Betnev A.F., Obukhova T.A., Budanov N.A., Kolpashchikova I.S. Synthesis of polycarboxylic acids of cyclohexane series and their derivatives. Chem Inform. 2010, Vol. 31. N 7, pp. 136-138.

64. Pachuta-Stec A., Kosikowska U., Chodkowska A., Jagiello-Wojtowicz E. Biological activity of novel n-substituted amides of endo-3-(3-methylthio-1,2,4-triazol-5-yl)bicyclo [2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylic acid and n-substituted amides of 1-(5-methylthio-1,2,4-triazol-3-yl)cyclohexane-2-carboxylic acids. Zeitschrift fur Naturforschung. 2014, Vol. 67. N 3-4. pp. 123-128.

65. Wawrzycka I., Koziol A.E., Walesa G. Synthesis and properties of N1-(1,2,3,6-tetrahydrophthaloyl)semi- and thiosemicarbazides. II. Chiral N-substituted amides of 1-(3-ethylthio-

1,2,4-triazol-5-yl)-4-cyclohexene-2-carboxylic acid. Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. 2009, Vol. 215. N 12, pp. 367-372.

66. Baral M., Kanungo B.K., Moore P. Synthesis of cis, cis-1,3,5-trisubstituted cyclohexane based chelators with poly-functional pendant arms. Journal of Chemical Research. 2005, Vol. 1, pp. 43-45.

67. Zhou Ch., Jiayi X. Synthesis of New C_2 -symmetric chiral bisamides from (1*s*,2*s*)-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid. Helvetica. 2014, Vol. 97. N 10, pp. 1396-1405.

68. Smith G., Wermuth U.D. Hydrogen bonding in cyclic imides and amide carboxylic acid derivatives from the facile reaction of cis-cyclohexane-1,2-carboxylic anhydride with *o*- and *p*-anisidine and *m*- and *p*-aminobenzoic acids. Acta Crystallogr. C. 2012, Vol. 68. N 9, pp. 327-331.

69. Smith G., Wennuth U. Cyclic imide and open-chain amide carboxylic acid derivatives from the facile reaction of cis-cyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride with three substituted anilines. Journal of Chemical Crystallography. 2012, Vol. 42. N 10, pp. 131-138.

70. Godt H.C., Anzenberger J.F., Freerks M.C. Half amides and imides of cis-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid and cis-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid. Journal of Chemical and Engineering Data. 1968, Vol. 13. N 1, pp. 138-140.

71. Pat. 0174572A2. EP. 1984. Cyclohexane-1,2-dicarboxylic amides, ionic-selective membranes and test apparatus containing these compounds.

72. Smith G., Wermuth U., Williams M. Resolution of the chiral (1*r*,2*s*) enantiomer of cis-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid in the brucinium salt 2,3-dimethoxy-10-oxostychnidinium (1*R*,2*S*)-2-carboxycyclohexane-1-carboxylate dihydrate. Journal of Chemical Crystallography. 2012, Vol. 42. N 6, pp. 171-177.

73. Pat. 2459815C1. RU. 2011. Способ получения производных 1-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот.

74. Исмиев А.И., Гулиева Н.А., Нагиев Ф.Н., Магеррамов А.М. Синтез новых азотсодержащих производных диэтил-4-гидрокси-4-метил-2-арил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилатов. Химические проблемы. 2016, № 1, с. 1-6.

75. Valle G., Crisma M., Toniolo C., Sen N. Crystallographic characterization of the conformation of the 1-aminocyclohexane-1-carboxylic acid residue in simple derivatives and peptides. Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2. 1988, Vol. 2. N 3, pp. 393-398.

76. Kajivara T., Konishi T., Yamano M. Asymmetric catalytic hydrogenation for large scale preparation of optically active 2-(*N*-benzoylamino) cyclohexane carboxylic acid derivatives. Catalysis Science and Technology. 2012, Vol. 2. N 10, pp. 2146-2152.

77. Бабаева Р.З., Гасанов А.Г., Аюбов И.Г., Мамедбейли Э.Г. Получение моноэфиров *N*-(2-гидроксиэтиламино)циклогексен дикарбоновой кислоты. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, Баку: 2008, №3-4, с. 178-187.

78. Гасанов А.Г., Аюбов И.Г., Алиева С.Т., Мамедова И.М., Гурбанова Ф.С. Конденсация малеинового ангидрида со спиртами: синтез алкиловых моноэфиров ряда C₆-C₇. Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Наук. Технология. Производство-2021» Салават: 2021, с. 141-143.

79. Мамедов, Э.Г., Бабаева, К.Ф., Аюбов, И.Г., Гаджиева, О.Б., Касумов, Н.Ш. Синтез моноэфиров *N*-(2-гидроксиэтиламино)-3(4)-метилциклогексен дикарбоновой кислоты. "Научная республиканская конференция, посвященная 90-летию БГУ", Баку: 2009, с. 47.

80. Biagini S., Bush S., Gibson V., Mazzanol L. The synthesis of *N*-norbornenyl-amino acids and esters: Monomers for the preparation of well defined polymers. Tetrahedron. 1995, Vol. 51. N 26, pp. 7247-7262.

81. Maynard H., Okada Sh., Grubbs R. Synthesis of norbornenyl polymers with bioactive oligopeptides by ring-opening

metathesis polymerization. *Macromolecules*. 2000, Vol. 33. N 17, pp. 6239-6248.

82. Gareth-Davies R., Gibson V., Hursthouse M.B., Light M.E. Synthesis of nucleic-acid base containing norbornene derivatives as monomers for ring-opening-metathesis-polymerization. *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 1*. 2001, Vol. 1. N 24, pp. 3365-3381.

83. Pat. 103288712A. CN. 2012. Norbornene monomer, as well as polymer and preparation method thereof.

84. Jones I.G., North M. The use of norbornene derivatives in the synthesis of conformationally constrained peptides and pseudopeptides. *Letters in Peptide Science*. 1998, Vol. 5, pp. 171-173.

85. Hibbs D., Hursthouse M.B., Jones I.G., Jones W. Synthesis of peptides and pseudopeptides incorporating an *endo*-(2*S*,3*R*)-norborn-5-ene residue as a turn inducer. *Journal of Organic Chemistry*. 1998, Vol. 63. N 5, pp. 1496-1504.

86. Ruffoni A., Contini A., Soave R., Presti L. Model peptides containing the 3-sulfanyl-norbornene amino acid, a conformationally constrained cysteine analogue effective inducer of 3₁₀-helix secondary structures. *RSC Advances*, 2015, Vol. 5. N 41, pp. 32643-32656.

87. Bozhenkova G.S., Samochernova A.P., Ashirov R.V., Lyapkov A.A. Polymers based on norbornene derivatives. *Procedia Chemistry*. 2015. Vol. 15, pp. 8-13.

88. Chia-Jung L., Lin Y-H., Chiang T-Ch., Yang Ch. Synthesis of the polymers containing norbornene and tetraphenylethene by ring-opening metathesis polymerization and their structural characterization, aggregation-induced emission and aniline detection. *Polymer*. 2022, Vol. 260. N 11, pp. 25374-125382.

89. Capan I., Servi S. Synthesis of new C2-symmetric chiral benzimidazole derivatives having norbornene/diben-zobarrelene skeletons. *Letters in Organic Chemistry*. 2019, Vol. 16. N 10, pp. 80-1805.

90. Capan I., Servi S., Dalkilic S., Kadioglu L. Synthesis and anticancer evaluation of benzimidazole derivatives having

norbornene/dibenzobarrelene skeletons and different functional groups. *Chemistry Select.* 2020, Vol. 5. N 45, pp. 132-150.

91. Fodor E., Maftei C-V., Freytag M., Neda I. Clarification of stereochemistry aspects for N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide derivatives and elucidation of them by experimental and theoretical investigations, including the synthesis of N, N'-bis-(5-exo-norbornene-2,3-dicarboximidyl) carbonate. *Revue Roumaine de Chimie.* 2018, Vol. 63. N 3, pp. 235-255.

92. Nishimura O., Hatanaka Ch., Fujino M. Synthesis of peptides related to corticotropin (acth). ix. application of n-hydroxy-5-norbornene-2, 3-dicarboximide active ester procedure to the synthesis of human adrenocorticotrophic hormone (α_h -ACTH). *Chemical and Pharmaceutical Bulletin.* 1975, Vol. 23. N 6, pp. 1212-1220.

93. Fujino M., Kobayashi S., Obayashi M., Fukuda T. The use of N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide active esters in peptide synthesis. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo).* 1974, Vol. 22. N 8, pp. 1857-1863.

94. Kotha S., Gunta R. Bridgehead vicinal diallylation of norbornene derivatives and extension to propellane derivatives via ring-closing metathesis. *Beilstein J. Org. Chem.* 2016, Vol. 22. N 12, pp. 1877-1883.

95. Spring A., Feng Y., Qiu F., Yamamoto K. The preparation of well-controlled poly(N-cyclohexyl-exo-norbornene-5,6-dicarboximide) polymers. *Polymer Journal.* 2014, Vol. 46, pp. 576-583.

96. Tienkopatchev M.A., Vargas J., Lopez-Gonzalez M., Riande E. Gas transport in polymers prepared via metathesis copolymerization of *exo-n*-phenyl-7-oxa-norbornene-5,6-dicarboximide and norbornene. *Macromolecules.* 2003, Vol. 36. N 22, pp. 8483-9499.

97. Binyuan L., Yang L., Mathews A., Wang Y. Synthesis of vinyl-type functionalized polynorbornenes with cyclic pendant imide side groups by using palladium-based catalyst for

low dielectric constant materials. *Reactive and Functional Polymers*. 2008, Vol. 68. N 12, pp. 1619-1624.

98. Spring A., Feng Q., Yokoyama Sh. High stability poly(N-adamantyl-*exo*-norbornene-5,6-dicarboximide) and phenyl vinylene thiophene electro-optic host-guest system. *European Polymer Journal*. 2016, Vol. 84. N 11, pp. 89-99.

99. Spring A., MAEDA D., Ozawa M., Odoi K. Glass transition temperature control by poly(norbornene-dicarboximide) copolymers. *Polymer Bulletin*. 2015, Vol. 72, pp. 503-521.

100. Santiago A., Vargas J., Gavino R., Mikhail T. Synthesis and ring-opening metathesis polymerization of new oxanorbornene dicarboximides with fluorine pendant groups. *Macromolecules Chemistry and Physics*. 2007, Vol. 208. N 10, pp. 1085-1092.

101. Vargas J. Synthesis and ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of new N-fluorophenyl-norbornene dicarboximides by 2nd generation ruthenium alkylidene catalysts. *Express Polymer Letters*. 2007, Vol. 1. N 5, pp. 274-282.

102. Nagiyev Y.M. Synthesis of new halogen-containing norbornene adducts based on n-substituted imides of 2,3-dichlorobicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acids and hexachlorocyclopentadiene. *Organic Chemistry Current Research*. 2018, Vol. 7. N 2, pp. 1-3.

103. Nagiyev Y.M. Synthesis of N-Substituted 2,3-Dichlorobicyclo [2.2.2]oct-5-ene-2,3-dicarboxylic Acid Imides. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2012. Vol. 48. N 3, pp. 15-23.

104. Nagiyev Y.M. Synthesis and application of halogen-substituted N-maleimides. *PPOR*. 2022, Vol. 23. N 2, pp. 269-291.

105. Bednarczyk-Cwynar B., Ruskowski P., Atamanyuk D., Lesyk R. Hybrids of oleanolic acid with norbornene-2,3-dicarboximide-n-carboxylic acids as potential anticancer agents. *Acta Pol. Pharma*. 2017, Vol. 74. N 3, pp. 827-835.

106. Gupta N. A Review on recent developments in the anticancer potential of oleanolic acid and its analogs (2017-2020). *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2022, N 4, pp. 600-616.

107. Kiss L., Cherepanova M., Forro E., Fulop F. A new access route to functionalized cispentacins from norbornene β -amino acids. *Chemistry*. 2013, Vol. 19. N 6, pp. 2192-2197.

108. Cherepanova M., Kiss L., Sillanpaa R., Fulop F. Synthesis of novel functionalized cispentacins through C–C oxidative cleavage of diendo-norbornene β -amino acid. *RSC Advances*. 2013, Vol. 3. N 25. pp. 9757-9763.

109. Pineda-Contreras A., Hernandez-Madrigal J., Varquez-Vuelvas O., Fomine S. Synthesis and ROMP of new sulfobetaine and carboxybetaine norbornene. *e-Polymers*. 2016, Vol. 16. N 3. pp. 266-273.

110. Colak S., Tew G. Synthesis and Solution Properties of Norbornene Based Polybetaines. *Macromolecules*. 2008, Vol. 41. N 22, pp. 8436-8440.

111. Kaminski K., Obniska J., Wiklik B., Atamanyuk D. Synthesis and anticonvulsant properties of new acetamide derivatives of phthalimide, and its saturated cyclohexane and norbornene analogs. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2011, Vol. 46. N 9, pp. 4624-4641.

112. Isyaev A.K., Golodayeva E.A., Karpenko D.V. Amides containing two norbornene fragments. Synthesis and chemical transformations. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2004. Vol. 40, pp. 1415-1426.

113. Shen Z-A., Guo J., Yixin L. Facile enantioselective synthesis of multi-substituted norbornanes/norbornenes using a latent synthon strategy. *Nature Communications*. 2024. Vol. 15, pp. 8351-8357.

114. Pat. S60174753A. JP. 1984. Norbornane- and norbornene-carboxylic acid amide, manufacture and use.

115. Pat. 0150015. EP. 1984. Norbornane and norbornene carboxylic acid amides, process for their preparation and their use as medicines.

116. Mammadbayli E.H., Babayeva V.H., Salamova N.V. Synthesis of pentyl bromide complex of amide based on bicyclic[2.2.1]-hept-5-ene-2-carboxylic acid and triethylenetetraamine

and its applications as an oil collecting and oil dispersing reagent. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2024, Vol. 23. N 1, pp. 30-42.

117. Tarabara I.N., Bondarenko Y.S., Shishkina S.V. Structure and Reactivity of Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene- endo-5, endo-6-dicarboxylic (endic) Acid Hydrazide. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2003, Vol. 39, pp. 1676-1678.

118. Оковитая Т.С., Тарабара И.Н. Синтез и некоторые реакции 2-(3,5-диоксо-4-азатрицикло(5.2.2.0^{2,6})-ундец-8-ен-4-ил)пропановой кислоты на основе доступного 4-оксатрицикло(5.2.2.0^{2,6})-ундец-8-ен-3,5-диона. *Вестник Днепропетровского Университета. Серия Химия*. 2013, № 19, с. 49-54.

119. Okovityi S.N., Kasyan L.I., Tarabara I.N. New tricyclic amides. Synthesis, structure and oxidation with peroxyphthalic acid. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2005, Vol. 41. N 6, pp. 816-824.

120. Tarabara I.N., Bondarenko Y.C. New derivatives of 2-(3,5-dioxo-4-azatricyclo(5.2.1.0^{2,6})-rndo)dec-8-en-4-yl)-acetic acid. Synthesis and reactivity. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2007, Vol 43. N 9, pp. 1297-1304.

121. Tarabara I.N., Yarovoi M.Yu. Synthesis and some reactions of bicycle[2.2.1]-hept-2-ene-endo-5,6-dicarboximido-acetic acid azide. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2003, Vol 39. N 9, pp. 1676-1678.

122. Akkurt M., Jarrahpour A., Shirvani P., Nawaz M. 2-(3,5-Dioxo-4-azatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-yl) acetic acid. *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online*. 2013, Vol. 69, pp. 1404-1410.

123. Tarabara I., Podolyin Y. Azabrendanes V. Synthesis and reactions of stereoisomeric exo- and endo-5-amino-methyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-based ureas. *Open Chemistry*. 2008, Vol. 6. N 2, pp. 161-174.

124. Tarabara I., Savelyeva O. Azabrendanes. III. Synthesis of stereoisomeric exo- and endo-5-acylaminomethyl-exo-2,3-epoxybicyclo[2.2.1]-heptanes and their reduction by lithium alu-

minum hydride. Heteroatom Chemistry. 2001, Vol. 12, N 3. pp. 119-128.

125. Kasyan A.O., Zlenko E.T., Okovityi S.I. Derivatives of *exo*-5-aminomethyl-*endo*-5-methylbicyclo [2.2.1] hept-2-ene and *exo*-5-aminomethyl-*endo*-5-methyl-*exo*-2,3-epoxybicyclo [2.2.1]heptanes. Russian Journal of Organic Chemistry. 2001, Vol. 37. N 11, pp. 1564-1569.

126. Ohno M., Costanzi S., Kim H., Kempeneers V. Nucleotide analogues containing 2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptane and 1- α -threofuranosyl ring systems: interactions with P2Y receptors. Bioorg. Med. Chem. 2004, Vol. 12. N 21, pp. 5619-5630.

127. Sidorova A.E., Odlerova B.Z., Blockinger C.G. Synthesis and antimicrobial activity of 2-alkylthio-6-(bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2,3-dicarboximidoni-ethylanii-no)-benzothiazoles. Chemical news. 1979, Vol. 33, N 4. pp. 542-546.

128. Hossain D., Lavoie G. Synthesis of vicinal diamino-*endo*, *cis*-norbornene derivatives. Synthetic Communications. 2012, Vol. 42. N 8, pp. 1200-1210.

129. Hossain D., Lavoie G. Synthesis of vicinal diamino-*endo*, *cis*-norbornene derivatives. ChemInform. 2012, Vol. 43. N 35, pp. 216-222.

130. Wiberg K. Substituent effects on the acidity of weak acids. 1. Bicyclo[2.2.2]octane-1-carboxylic acids and bicyclo[1.1.1]pentane-1-carboxylic acids. Journal of Organic Chemistry. 2002, Vol. 67. N 5, pp. 1613-1617.

131. Roberts J.D., Moreland W., Frazer W. Syntheses of some 4-substituted bicyclo [2.2.2]octane-1-carboxylic acids. J. Amer. Chem. Soc. 1953, Vol. 75. N 3, pp. 637-640.

132. Liabres-Campaner P.J., Pitarch-Jarque J., Ballesteros-Garrido R., Abarca B. Bicyclo[2.2.2]octane-1,4-dicarboxylic acid: towards transparent metal-organic frameworks. Dalton Transactions. 2017, Vol. 46. N 23, pp. 7397-7402.

133. Palko M., Sohar P., Fulop F. Synthesis and transformations of di-*endo*-3-aminobicyclo-[2.2.2]oct-5-ene-2-carboxylic acid derivatives. Molecules. 2011, Vol. 16. N 9, pp. 7691-7705.

134. Milbeo P., Martinez J., Amblard M., Calmes M. 1-Aminobicyclo[2.2.2]octane-2-carboxylic acid and derivatives as chiral constrained bridged scaffolds for foldamers and chiral catalysts. *Accounts of Chemical Research*. 2021, Vol. 54. N 3, pp.685-696.

135. Kotha S., Gaikwad V. Synthesis of unusual amino acid derivatives containing bicyclo[2.2.2]octane unit by the diels-alder approach involving pentacene. *Chemistry Select*. 2022. Vol. 7. N 22, pp. 1114-1117.

136. Carman R., Smith S. Derivatives of Bicyclo[2,2,2]octane-2,6:3,5-dicarbollactone. *Australian Journal of Chemistry*. 1981. Vol. 34, pp. 1285-1294.

137. Gein V.L., Yankin A.N., Nosova N.V., Dmitriev M.V. One-pot multicomponent synthesis of highly substituted bicyclo[2.2.2]octane derivatives using bismuth nitrate as a catalyst. *Tetrahedron Letters*. 2016, Vol. 57. N 22, pp. 2441-2444.

138. Marquer N., Laurent M., Martel A. A practical and cost-effective method for the synthesis of bicyclo-[2.2.2]octane-1,4-dicarboxylic acid. *Synthesis*. 2015. Vol. 47. N 15, pp. 2185-2187.

139. Clements J. Convenient Synthesis of bicyclo[2.2.2]octane-trans-2,3-dicarboxylic acid. *J. Org. Chem*. 1961, Vol. 26. N 7, pp. 2595-2597.

140. Pat. 2970252B1. EP. 2014. Substituted 2-azabicyclo[2.2.2]octane-3-carboxylic acid (benzylcyanomethyl)-amides inhibitors of cathepsin C.

III FƏSİL

BİTSİKLO[2.2.1]-HEPT-5-EN-2-KARBON TURŞUSUNUN AMİD VƏ İMİDAZOLİN TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

Son illərdə Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutunun "Antimikrob təsirli reagentlər və biozədələnmələrin tədqiqi" laboratoriyasında bitsiklo[2.2.1]-hept-5-en-2-karbon turşusunun azot tərkibli törəmələrinin sintezi və onların tətbiq sahələrinin öyrənilməsi üzrə geniş tədqiqatlar aparılmışdır. Tədqiqatların aparılması üçün tsiklopentadien və akril turşusunun iştirakı ilə dien sintezi reaksiyası əsasında bitsiklo[2.2.1]-hept-5-en-2-karbon turşusu sintez edilmiş, daha sonra həmin turşunun azot tərkibli törəmələri, xüsusilə amid və imidazolin törəmələri alınmışdır. Sonuncuların sintezi üçün dietilentriamin (DETA), trietilentetramin (TETA) kimi aminlərdən istifadə olunmuşdur. Onların fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş, həmçinin bitsiklo[2.2.1]-hept-5-en-2-karbon turşusunun azot tərkibli törəmələrinin tətbiq sahələri müəyyən edilmişdir. Birləşmələrin səthi aktiv maddələr, bioloji aktiv birləşmələr, həmçinin yağlayıcı-soyuducu mayelərə əlavələr kimi istifadə imkanı göstərilmişdir.

Sintez olunmuş birləşmələrin bir sıra göstəriciləri təyin edilmişdir. Alınan maddələrin NMR (^1H , ^{13}C) spektrləri "BRUKER" (Almaniya) firmasının istehsalı olan AM-300 (300 MHz tezlikli) markalı spektrometrdə, D_2O , C_6D_6 və CDCl_3 məhlulunda otaq temperaturunda çəkilmiş, daxili standart kimi TMS-dən istifadə olunmuşdur. İQ spektrləri isə Almaniyanın "ALPHA IR FURYE" firmasına məxsus "BRUKER" markalı spektrometrlərdə $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalğa uzunluğunda almaz kristalları üzərində çə-

kilmişdir. Birləşmələrin şüasındırma əmsalı (n_D^{20}) – “*ABBE-MAT*” 350/500 markalı refraktometrdə, sıxlığı (ρ) – “*DMA*” 4500 M aparatında təyin edilmişdir.

3.1. Bitsiklo[2.2.1]-hept-5-en-2-karbon turşusu və trietilentetraamin əsaslı amidin pentilbromidlə kompleksinin sintezi, onların neftyığıcı və neftdispersləyici reagent kimi tətbiqi

Səthi-aktiv maddələr, yəni SAM-lar müxtəlif sənaye sahələrində, xalq təsərrüfatında və kənd təsərrüfatında geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Hər il milyon tonlarla anion, kation, ionogen, qeyri-ionogen və amfolit tipli SAM-lar sintez edilir [1-7]. Səthi-aktiv maddələrdən təsərrüfatın müxtəlif sahələrində geniş istifadə olunur. Bu maddələrdən yuyucu vasitə, köpük və emulsiya stabilizatoru, flotoreagent, hidrofoblaşdırıcı, antistatik və korroziya ilə mübarizədə inhibitorlar kimi istifadə edilir. SAM-ların molekulyar quruluşu ilə xassələri arasında asılılıq var. Onlar fazalar sərhədində adsorbsiya olunaraq orientasiya olunmuş təbəqə yaradır. Belə adsorbsiya səthi gərilmənin qiymətini aşağı endirir. Baş (hidrofil) hissəyə birləşən quyruq (hidrofob) hissə kiçik karbon zəncirinə malik olduqda (metil, etil və ya propil), bu tip birləşmələr suda asanlıqla həll olduğundan səthi aktivlik nümayiş etdirmir. Hidrofob hissə böyük karbon zəncirinə malik olduqda (C_{10} - C_{18}) həllolma tam getmir və bu zaman yarımkolloid təbiətə malik sistem yaranmış olur.

Neftin istehsalı və emalı həcmlərinin artması, sahilyanı şərtlərdə yeni neft yataqlarının aşkar edilməsi və istismarı açıq və qapalı su hövzələrinin ekoloji çirklənməsinə səbəb olur [8-15]. Neftin istismarı zamanı baş verən qəzalar nəticəsində su hövzələrinə minlərlə ton neft və neft məhsulları dağılır. Dağılan neft məhsulları yayılaraq, su səthini geniş təbəqə şəklində örtür. Neft təbəqəsinin təmizlənməsində neftyığıcı və dispersləyici reagentlərin tətbiqi mühüm əhəmiyyətə malikdir. Su səthindəki

nazik (qalınlığı <1 mm) neft təbəqələrinin təmizlənməsi sahəsində ən effektiv üsul kolloid-kimyəvi üsul sayılır. Universal xassələrə malik yeni səthi-aktiv maddələrin yerli xammal əsasında və əlverişli üsulla sintez edilməsi və xassələrinin öyrənilməsi aktual məsələdir.

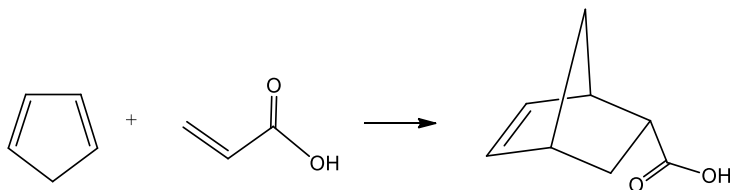
Bu yarımfəsil yuxarıda qeyd olunan xassələrə malik yeni birləşmələr olan norborn-5-en-2-karbon turşusu və trietilentetraamin (TETA) əsasında alınmış amidin (NTA) pentilbromidlə kompleksinin sintezi ($\text{NTA} + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$) və onun neftiyığma və dispersləmə xassələrinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Səthi gərilmənin ölçmələri KVS Sigma 702 tensiometr cihazının köməyi ilə təyin edilmişdir [16]. Bu məqsədlə ilk öncə müxtəlif qatılıqda olmaqla 10 ml həcmdə hazırlanmış sulu məhlullar 7-24 saat otaq temperaturunda saxlanılır. Daha sonra hazırlanmış məhlullar 20 ml-lik həcmi olan ölçü qabına tökülüb tensiometrə qoyulur və platindən (və ya Pt/Ir qarışığından) hazırlanan halqa (Dyu Nui halqası) məhlula batırılır. Halqa asta məhluldan çıxarılır və səthə çıxdıqca maye ondan süzülür və nəticədə maye təbəqə nazilib qopur. Səthi gərilmənin qiyməti halqanın qopmasına yönələn maksimal qüvvənin təyininə əsaslanaraq hesablanır. Ölçülmə bir neçə dəfə təkrar olunur və ölçmələr arasında interval 3 dəqiqəni keçməməlidir. Ölçmə zamanı qiymətlərarası fərq ± 0.2 mN/m-dən artıq olmamalıdır. Yoxlanan hər nümunədən sonra platin halqa etanol ilə yuyulub hissiz alovda yandırılır. Reagent verilməmiş halda distillə suyunun səthi gərilməsinin qiyməti 72.1 ± 0.2 mN/m-ə bərabərdir. Sulu məhlulların müxtəlif faizli qatılıqlarından asılı olaraq su-hava sərhədində səthi gərilmənin (γ) qiymətləri təyin olunmuşdur.

Sintez edilmiş yeni reagentin neftiyığıcı və neftdispersləyici xassələri öyrənilmişdir [17]. Reagentin neftiyığma və neftdispersləmə qabiliyyəti təyin olunmuşdur. Bu metoda uyğun olaraq sınaq zamanı Petri kasalarına tökülən su (40-50 ml) üzərinə neft (qalınlığı 0.17 mm) əlavə olunur. Daha sonra su səthindəki neft təbəqəsinə reagent (adətən 0.02 q aktiv maddə) verilir. Reagent veriləndən sonra və sonrakı zaman fasiləsi ərzində yığılmış neft

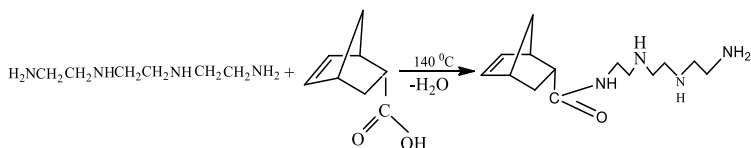
təbəqəsinin sahəsi ölçülüb hesablanır. Reagentin effektivliyi neft təbəqəsinin sahəsinin kiçilməsinə uyğun təyin edilir. Bu effektivlik neftiğmə əmsalı adlanan kəmiyyətlə xarakterizə edilir və K ilə işarə edilir. Reagentin neftdispersləmə qabiliyyəti səthi-aktiv maddənin (0.02 q aktiv maddə) su (40-50 ml) səthindəki neft təbəqəsinə (qalınlığı 0.17 mm) verildikdən sonra disperslənmiş neftin bu vəziyyətdə qalma vaxtı (τ) təyin olunur.

İlkin mərhələdə 5-norbornen-2-karbon turşusu (NKT) alınmışdır. 5-Norbornen-2-karbon turşusunun alınması iki mərhələdə həyata keçirilmişdir. Birinci mərhələdə ditsiklopen-tadienin monomerləşdirilməsi ilə tsiklopentadien alınmışdır. Ditsiklopentadien Sumqayıt şəhərində “EP-300” qurğusunda sənaye miqyasında çoxtonnalı yan məhsul kimi alınan, kimyəvi cəhətdən yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olan maye piroлиз məhsullarının C₅ fraksiyasının tərkibində qiymətli qoşulmuş dienlər (ditsiklopentadien, izopren, piperilen) alınır. Bu proses ditsiklopentadieni dəmir qırıntıları üzərində 140-150°C temperaturda qızdırmaqla yerinə yetirilmişdir. İkinci mərhələdə alınmış tsiklopentadienin akril turşusu ilə reaksiyası əsasında 5-norbornen-2-karbon turşusu alınmışdır. Bu məqsədlə əvvəlcə 3-boğazlı kolbaya akril turşusunun lazımi miqdarda benzol məhlulu yerləşdirilir. Daha sonra tsiklopentadienin benzol məhlulu damcı-damcı əlavə edilir. Reaksiya ekzotermik olduğundan qarışıq soyudulur. Təcrübə zamanı temperatur 22-23°C saxlanılır. Proses zamanı alınan NKT-nin çıxımı 94% təşkil etmişdir. Reaksiya sxemi aşağıdakı kimidir [38]:



Daha sonra 5-norbornen-2-karbon turşusu ilə trietilentetraamin (TETA) əsasında amidin (NTA) sintez prosesi həyata keçirilmişdir. Sintez zamanı aşağıdakı avadanlıqlar götürülmüşdür: üçboğazlı yumrudibli kolba, qarışdırıcı, damcı qıfı, termometr

və qızdırıcı. Amid birləşməsinin sintezində NKT və TETA-dan istifadə olunmuşdur. Reaksiya üçün 0.5 mol TETA və 0.5 mol NKT götürülərək, 130-140°C arasında 1.5-2 saat müddətində qarışdırılmışdır. Əvvəlcə kolbaya uyğun miqdarda NKT əlavə edilmiş, sonra isə temperatur tədricən qaldırılaraq 80-90°C-yə çatdırılmışdır. Reaksiya ekzotermik olduğundan TETA onun üzərinə qıf vasitəsilə damcı-damcı əlavə olunmuşdur. 1 mol suyun ayrılması ilə gedən reaksiya nəticəsində amid alınmışdır. Çıxım 91.4% olmuşdur [18]. NKT və TETA əsaslı amidin sintez reaksiyasının sxemi aşağıdakı kimidir:



Sintez edilmiş amidin fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmiş və cədvəl 3.1-də verilmişdir.

Cədvəl 3.1.

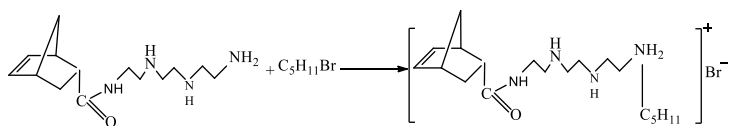
NKT ilə TETA əsasında alınmış amidin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Kod	NTA
Aqreqat halı	Bərk
İyi	Kəskin
Rəngi	Tünd qəhvəyi
Çıxım, %-lə	91.4

Kompleksin sintezi zamanı 0.05 mol NKT-nin TETA əsaslı amidi və 0.05, 0.1, 0.15 mol 1-brompentan ($C_5H_{11}Br$) götürülmüşdür. $C_5H_{11}Br$ rəngsiz mayedir, suda həll olur, $M_r=151.04$ q/mol; $\rho=1.2182$ q/sm³; $t_{ər}=-95.5^\circ C$; $t_{qay}=129.8^\circ C$; $n_D^{20}=1.4444$ -dür.

Reaksiya əsasən 80-90°C arasında üçboğazlı kolbada 3 saat qarışdırılmaqla aparılmışdır. Kompleksin sintezi zamanı həlledici olaraq (25 ml) izopropil spirti əlavə edilmişdir. NKT və TE-

TA əsasında alınan amidin (NTA) qeyri-üzvi kompleksinin alınma reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir [19]:



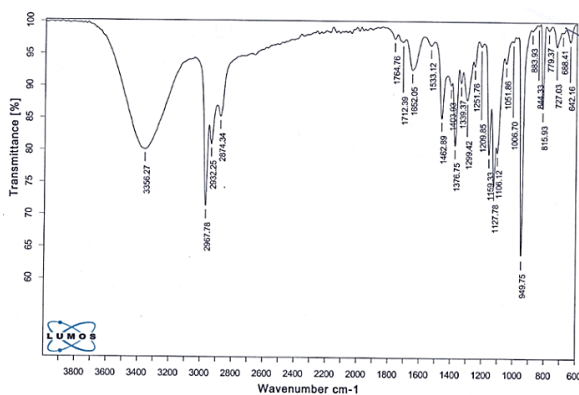
Sintez olunmuş norborn-5-en-2-karbon turşu amidinin bromidli kompleksinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 3.2-də verilmişdir.

Cədvəl 3.2.

NTA + C₅H₁₁Br kompleksinin fiziki-kimyəvi xassələri

Reagent	Rəngi	Aqreقات halı	Sıxlığı, (ρ), q/sm ³	Şüasındırma əmsalı, (<i>n_D²⁰</i>)
NTA+C ₅ H ₁₁ Br	Tünd qəhvəyi	maye	1.3882	1.4200

Alınan kompleksin quruluşu İQ spektroskopik üsulla təsdiq olunmuş və aşağıdakı udulma zolaqları müşahidə olunmuşdur (Şək. 3.1):



Şəkil. 3.1. NTA+C₅H₁₁Br kompleksinin İQ spektri

İQ spektirinin udulma zolaqları: 727sm^{-1} $-\text{CH}_2$ qrupunun C–H rabitəsinin riyazi rəqsinin udulma zolaqları, 779, 815, 844, 883, 949sm^{-1} $-\text{HC}=\text{CH}-$ qrupunun C–H rabitəsinin deformasiya rəqsinin udulma zolaqları, 1006, 1051, 1106, 1127, 1159, 1209, 1299sm^{-1} C–N rabitəsinin valent rəqsinin udulma zolaqları, 1339, 1376, 1403, 1462sm^{-1} $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ qruplarının C–H rabitəsinin deformasiya rəqsinin udulma zolaqları, 2874, 2932, 2967sm^{-1} $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ qruplarının C–H rabitəsinin valent rəqsinin udulma zolaqları, 1533, 1652sm^{-1} N–H rabitəsinin deformasiya rəqsinin udulma zolaqları C–N rabitəsinin valent rəqsinə uyğun udulma zolaqları ilə üst-üstə düşür, 3356sm^{-1} N–H rabitəsinin valent rəqsinin udulma zolaqlarıdır.

Sintez edilmiş amidin bromidli kompleksin səthi aktivliyi təyin edilmişdir. Alınmış nəticələr cədvəl 3.3-də verilmişdir.

Cədvəl 3.3.

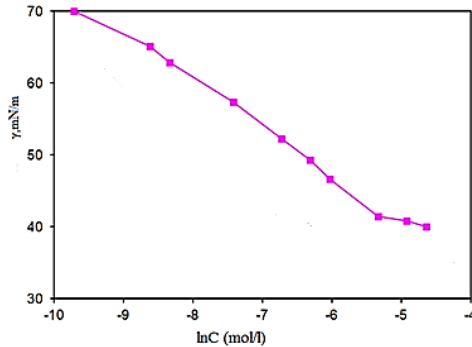
NTA+C₅H₁₁Br kompleksinin səthi aktivliyi, (23°C)

Reagentin qatılıqları, %-lə	Reagentin səthi aktivliyi, mN/m
	NTA+C ₅ H ₁₁ Br
0.0025	70.0
0.0075	65.1
0.01	62.9
0.025	57.3
0.05	52.2
0.075	49.3
0.1	46.5
0.2	41.4
0.3	40.8
0.4	40.0
0.6	40.0

Cədvəl 3.3-dən görünür ki, trietilentetraamin əsaslı amidin bromidli kompleksi 0.025-0.6% qatılıq intervalında səthi gəril-

mənin qiymətini 72.1 ± 0.2 mN/m-dən 40.0 mN/m-ə endirməklə səthi aktivlik nümayiş etdirir.

Həmin kompleksin sulu məhlullarının hava ilə sərhəddə 23°C temperaturda ölçülmüş səthi gərilmə qiymətləri əsasında γ -lnC koordinatlarında izotermi qurulmuşdur (Şək. 3.2.). Göründüyü kimi, SAM-ın qatılığı artdıqca səthi gərilmə azalır və müəyyən bir qatılıqda isə sabitləşir. Qatılığın dəyişməsi ilə səthi gərilmənin kəskin azalması və müəyyən anda sabitləşməsi səthi-aktiv maddələrin əsas xassələrindən olan kritik misella əmələgəlmə qatılığı (KMƏQ), yəni məhlulda səthi-aktiv maddələrin molekullarının assosiasiyasının tərzliyinin enerji xarakteri olan miselyar məhlulların əmələgəlməsi ilə əlaqədardır. Səthi-aktiv maddələrin məhlullarının strukturunun kolloid-kimyəvi tədqiqi üçün KMƏQ-nin təyini mühüm əhəmiyyətə malikdir.



Şək. 3.2. *NTA + C₅H₁₁Br kompleksinin səthi gərilmə izotermi*

γ -lnC və $d\gamma/d\ln C$ kəmiyyətlərinin asılılığı qrafiki üsulla təyin olunmuşdur.

Daha sonra (1.) formuluna əsasən maksimal adsorbsiyanın (Γ) qiyməti təyin edilmişdir [20].

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (1)$$

burada R universal qaz sabiti (8.314 C/molK), T isə ölçmə zamanı mütləq temperaturdur. İonogen SAM-lar üçün $n=1$ qəbul edilmişdir.

Alınmış kompleksin polyar qrupunun en kəsiyi üzrə minimal səthinin sahəsi (2.) formulu üzrə təyin edilmişdir və formulda olan N_A Avogadro ədədidir ($6.023 \cdot 10^{23}$).

$$A_{min} = \frac{1}{\Gamma_{maks} \cdot N_A} \quad (2)$$

Reagentin adsorbsiya səmərəliliyi (pC_{20}) səthi gərilmə qiymətinin 20 mN/m-ə qədər azalmasına uyğun gələn qatılığın mənfi loqarifmik qiyməti ilə xarakterizə olunur [20]:

$$pC_{20} = -\lg C(\gamma = 20) \quad (3)$$

pC_{20} qiyməti nə qədər yüksək olarsa, səthdə həmin SAM daha effektiv adsorbsiya edilir və eyni qatılıqda səthi gərilmənin qiymətini daha effektiv şəkildə endirir.

Sintez edilmiş kompleksin sulu məhlullarının hava ilə sərhəddə səth təzyiqi (π) aşağıda verilmiş formulla hesablanır [20]:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma_{KMƏQ} \quad (4)$$

Formulda γ_0 – SAM verilməmiş halda olan hava-su sərhəddində səthi-gərilmənin qiyməti, $\gamma_{KMƏQ}$ SAM verilməmiş halda olan səthi gərilmənin qiymətidir.

Sintez olunmuş SAM-ın kolloid-kimyəvi parametrləri (23°C) hesablanmış və aşağıdakı cədvəldə yerləşdirilmişdir (Cədvəl 3.4):

Cədvəl 3.4.

SAM-ın kolloid-kimyəvi parametrləri

Kompleks	$KMƏQ \times 10^3$, mol·dm ³	$\Gamma_{maks} \times 10^1$, mol·sm ²	$A_{min} \times 10^2$, nm ²	pC_{20}	$\gamma_{KMƏQ}$, mN·m ⁻¹	$\gamma_{KMƏQ}$, mN·m ⁻¹
(NTA+C ₅ H ₁₁ Br)	7.19	1.92	86.5	2.95	40.8	31.2

Alınmış kompleksin neftiyığma və neftdispersləmə qabiliyyəti tədqiq edilmişdir. Təcrübə zamanı Balaxanı yatağından götürülmüş neft nümunəsi yoxlanmış, minerallaşma dərəcəsi müxtəlif olan üç su tipi (distillə, içməli və dəniz) üzərində təcrübə aparılmış və nəticələr cədvəl 3.5-də öz əksini tapmışdır. Reagent neftli su səthinə 5%-li sulu dispersiya və durulaşdırılmamış məhsul şəklində verilmişdir.

Cədvəl 3.5.

Kompleksin neftiyığıcı və neftdispersləyici xassələrinin nəticələri

Reagent	Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
	τ , saat	$K, K_D\%$	τ , saat	$K, K_D\%$	τ , saat	$K, K_D\%$
NTA+C ₃ H ₁₁ Br (1:2)						
5%-li sulu məh. (kütllə ilə)	0-2.0	12.39	0-2.0	Dis.94.6	0	Dis.92.9
	3.0	34.42	3.0	Dis.94.6	1.0	Dis.94.2
	23.0-80.0	77.44	23.0-28.0	Dis.97.0	2.0-3.0	Dis.91.3
	152.0	19.36	56.0-62.0	Dis.97.0	23.0-28.0	Dis.94.1
			80.0-152.0	Dis.95.5	56.0-62.0	Dis.94.1
					80.0-152.0	Dis.95.5
durulaşdırılmamış məhsul	0-2.0	18.31	0-2.0	Dis.97.4	0	Dis.94.6
	3.0	37.44	3.0	Dis.95.5	1.0	Dis.96.3
	23.0-80.0	83.56	23.0-28.0	Dis.97.2	2.0-3.0	Dis.93.4
	152.0	24.12	56.0-62.0	Dis.98.1	23.0-28.0	Dis.96.2
			80.0-152.0	Dis.97.6	56.0-62.0	Dis.97.3
					80.0-152.0	Dis.96.5

Təcrübələrə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, 3 tip suda minerallaşma dərəcəsi artdıqca reagentin (kompleksin) neftiyığma qabiliyyəti dispersləmə qabiliyyəti ilə əvəz olunur. Reagent distillə suyunda 5%-li sulu dispersiya və durulaşdırılmamış reagent halında güclü neftiyığma, içməli su və dəniz suyunda isə dispersləmə qabiliyyəti göstərir. Cədvəl 3.5-dən görünür ki, NTA-nın bromidli kompleksinin distillə suyunda 5% sulu məhlul və durulaşdırılmamış halda neftiyığma əmsali uyğun olaraq $K_{maks}=77.44$ və 83.56 -ə bərabər olmuşdur. Kompleks içməli suda 5%-li sulu məhlul və durulaşdırılmamış halda qatılıqlara uyğun olaraq $K_D=97.0\%$ və 98.1% , dəniz suyunda isə $\tau \sim 80.0-152.0$ saat müddətində $K_D=95.5\%$, $\tau \sim 56.0-62.0$ saatda $K_D=97.3\%$ dispersləyici təsir göstərir.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlara əsasən alınmış NTA+ C₅H₁₁Br kompleksinin səthi aktivliyi təyin edilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, bu kompleks səthi gərilmənin qiymətini 72.1 ± 0.2 mN/m-dən 40.0 mN/m-ə endirməklə səthi aktivlik nümayiş etdirir. Kompleks birləşmə 5%-li sulu dispersiya və durulaşdırılmamış reagent halında distillə suyunda güclü neftiyyəmə, içməli su və dəniz suyunda isə dispersləmə qabiliyyətinə malik olur.

3.2. N¹-(2,2-bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-il-4,5-dihidro-1-H-imidazolin-1ilet)etan-1,2-diaminin heksilbromidlə kompleksinin yağlayıcı-soyuducu mayelərdə antimikrob aşqar kimi funksid xassələrinin tədqiqi

Yağlayıcı-soyuducu mayələr (YSM) metalların kəsmə və ya təzyiqlə emalı zamanı istifadə edilən müxtəlif tərkibə malik mayelərdir. Ən çox yayılmış YSM-lər neft yağları və onların 3-10%-li su emulsiyalarıdır. YSM-lərin əsas funksiyaları soyutma və yağlamadır. Kəsmə, basma, yayma, qazma, cilalama və digər intensiv proseslərin həyata keçirilməsində istifadə olunan metal avadanlıqların mühafizəsində YSM mühüm rol oynayır. Yüksək gərginlik, yüksək statik və dinamik yüklər deformasiyaya məruz qalan avadanlıqların qızmasına səbəb olur ki, bu da öz növbəsində emalın keyfiyyətinin aşağı düşməsinə, avadanlıq və alətlərin korlanmasına səbəb olur. YSM-lərin tətbiq edilməsi emal zonasında temperaturu istilikdəyişmə, daha çox buxar əmələgəlmə hesabına münasib səviyyəyədək azaltmağa imkan verir. YSM-də yağlayıcı xassələrin olması emal zonasında sürünməni, alətin yeyilməsini, siyirməsini, emal olunan detal və alətlərin səthlərinin zədələnməsi ehtimalını xeyli azaldır. Ümumiyyətlə, YSM-dən istifadə texnoloji proseslərin intensivliyini və avadanlığın məhsuldarlığını artırmağa imkan yaradır. YSM-lərin keyfiyyətini artırmaq üçün onlara antikimrob aşqarlar əlavə edilir. Antimikrob aşqar kimi əlavələr istifadə

edilən zaman, bu əlavələrin toksikiliyi, ekoloji səmərəliliyi və xərcləri kimi amilləri nəzərə almaq lazımdır.

Müasir dövrdə yağlayıcı-soyuducu mayelərə edilən əlavələrə, yəni aşqarlara tələbat daha çoxdur. Emal prosesində istifadə olunan avadanlıq və alətləri zərərdən qorumaq üçün ən effektiv yol kimyəvi üsuldur ki, bu zaman yağlayıcı-soyuducu mayelərə biosid və fungisid aşqarlar daxil edilir. Aşqarlar canlı hüceyrələrin təkcə inkişafını dayandırmır, həmçinin onları tamamilə məhv edir. Onlardan düzgün istifadə edilməsi texnoloji proseslərin intensivliyinə və avadanlığın məhsul-darlığının artmasına şərait yaradır [21, 22]. Mikroorqanizmlər ətraf mühitə daha asan adaptasiya olunduğundan yağlayıcı-soyuducu mayelərə fungisid aşqarların daxil edilməsi olduqca aktual məsələdir [23].

Biosid xassəyə malik, tərkibində S, N-saxlayan aşqarların praktiki tətbiqi üçün əlverişli sintez üsullarının işlənilib hazırlanması, quruluş parametrlərinin reaksiya qabiliyyətinə təsirinin müəyyənəşdirilməsi və sürtkü materiallarında aşqarların effektivliyi, həmçinin yeni tətbiq sahələrinin araşdırılması mühüm əhəmiyyət kəsb edir [24-27].

Neft məhsullarının istismar xassələrinin yaxşılaşdırılması probleminin əsasını tərkibində müxtəlif funksional qruplar olan müxtəlif təyinatlı aşqarların tətbiq edilməsi təşkil edir. Azot və kükürd tərkibli birləşmələr neft məhsullarının keyfiyyətinin artırılmasında istifadə edilən çoxfunksiyalı aşqarlar sırasında xüsusi yer tutur. Bu tip aşqarlar oksidləşməyə, yeyilməyə, siyirməyə və korroziyaya qarşı yüksək effektivtə malik olmaqla yanaşı, həm də biosid birləşmələr kimi də tətbiq edilir [28].

Hazırda imidazolinlərdən sənayenin müxtəlif sahələrində, yaranan problemlərin həllində korroziya inhibitorları, səthi-aktiv maddələr, həmçinin yanacaq və yağ əlavələri kimi geniş istifadə edilir [29]. Belə ki, daxiliyanma mühərrikində çöküntülərin azaldılması, daxiliyanma mühərriklərinin yanacaqları və ya sürtkü yağı üçün uyğun tərkibə malik karbon turşusunun poliaminlə reaksiyasından alınan imidazolinə əsaslanan yuyucu aşqar sintez edilmişdir. Bundan əlavə, yanacaqları təmizləmək məqsədilə da-

ha yaxşılaşdırılmış yuyucu vasitə əldə etmək üçün alınmış imidazolin sulfonatlarla birləşdirilmişdir [30].

Müvafiq etoksilləşmə dərəcəsinə malik etoksillənmiş alkilimidazolinlər antioksidantlar kimi istifadə edilə bilər. Bu etoksilləşdirilmiş imidazolinlər karbohidrogen mühitlərdə digər antioksidantlarla müqayisədə daha yüksək effektivliyə malikdir [31].

Yeni növ antimikrob aşqar əldə etmək məqsədi ilə 2-allioksi-3-(aminometoksi)bitsikloheptan birləşməsi sintez edilmiş və yağlayıcı-soyuducu mayelərdə antimikrob aşqar kimi tətbiq edilmişdir [32].

Aşqarlar Kimyası İnstitutunun əməkdaşları da yağlayıcı-soyuducu mayələrin keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması istiqamətində geniş tədqiqat işləri aparmışlar [33-36].

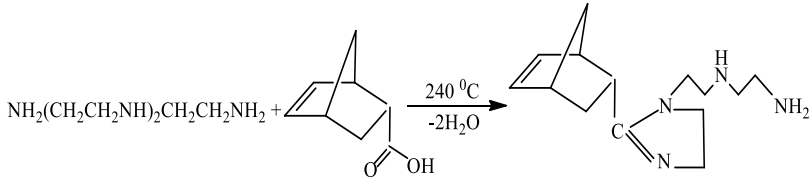
Bu yarımfəsil yuxarıda qeyd olunan xassələrə malik yeni birləşmə olan bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karbon turşusu və trietilentetraamin (TETA) əsasında alınmış imidazolinin (NTİ) heksilbromidlə kompleksinin ($NT\dot{I}+C_6H_{13}Br$) sintezinə, antimikrob aşqar kimi xassələrinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir.

Sintez edilmiş bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karbon turşusu, imidazolin və onun qeyri-üzvi anionlu kompleksinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuşdur. Alınmış maddələrin xüsusi müqaviməti və xüsusi elektrik keçiriciliyi təyin edilmişdir. Xüsusi müqavimət E6-13A markalı Teraometr aparatı vasitəsilə təyin edilmişdir.

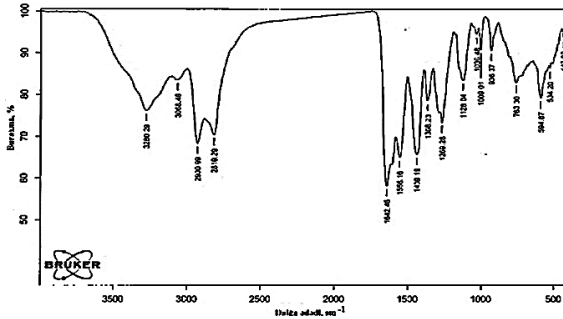
İlkin mərhələdə bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karbon turşusu (NKT) alınmışdır [38].

Daha sonra bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karbon turşusu və trietilentetraamin (TETA) əsasında imidazolin (NTİ) sintez edilmişdir. NTİ sintez etmək üçün kolbaya 0.5 mol bitsik-lo [2.2.1] hept-5-en-2-karbon turşusu tökülərək qarışdırılmaqla 80-100°C-yə qədər qızdırılır. Bu temperaturda 0.5 mol amin (TETA) tədricən damcı qığı vasitəsilə turşu üzərinə damızdırılır. İmidazolinin sintezi zamanı temperatur 240°C-yə qədər qaldırılır və reaksiya 3-3.5 saat müddətində intensiv qarışdırmaqla davam etdirilir. Alınan imidazolinin çıxımı 84.28% olmuşdur. Bitsiklo[2.2.1] hept-5-en-2-karbon turşusunun trietilentetraaminlə 1:1 nisbətində 240°C temperaturda qarşılıqlı təsirdən N'-(2,2-Bitsiklo [2.2.1]hept-5-en-2-il-4,5-dihidro-1-H-imida-

zolin-1-iletil) etan-1,2-diamin birləşməsi alınmışdır [39]. NKT və TETA əsasında imidazolinin sintezi aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır:



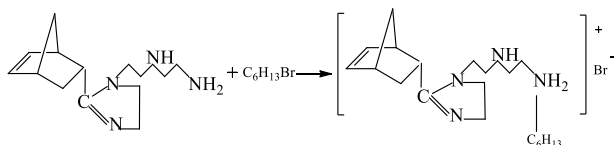
NKT və TETA əsasında sintez olunmuş imidazolinin (NTİ) İQ spektri şəkil 3.3-də verilmişdir və aşağıdakı udulma zolaqlarına malikdir:



Şəkil 3.3. NTİ-nin İQ spektri

NTİ nin İQ spektrinin udulma zolaqları: $1556, 1642 \text{ sm}^{-1}$ udulma zolaqları C=N, N-H və NH₂ qruplarına xas olan udulma zolaqlarıdır. $1036, 1128 \text{ sm}^{-1}$ udulma maksimumları üçlü aminin C-N rabitəsinin valent rəqsidir. 1269 sm^{-1} udulma zolağı C=N rabitəsinin valent rəqsidir. 3280 sm^{-1} birli və ikili aminin N-H rabitəsinə xas olan udulma zolağının valent rəqsidir. $1368, 1439, 2819, 2930 \text{ sm}^{-1}$ udulma zolaqları CH və CH₂ qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsləridir. 3068 sm^{-1} udulma zolağı =CH qrupunun C-H rabitəsinin valent rəqsidir. Doymamış karbohidrogenin C=CH qrupunun C=C rabitəsinə xas olan udulma zolağı 1642 sm^{-1} -dəki azot birləşmələrinin udulma zolaqları ilə üst-üstə düşür.

Son mərhələdə 5.2 qram imidazolin 25 ml izopropil spirtində (DÜST 9805-84) həll edilib kolbaya tökülüb üzərinə 8.3 qram heksilbromid əlavə edilmişdir [19, 40]. Kompleksin sintezi aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır:



Alınmış N¹-(2,2-bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-il-4,5-dihidro-1-H-imidazolin-1-il-etil)etan-1,2-diaminin heksilbromidlə kompleksinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və alınan nəticələr uyğun olaraq 3.6 və 3.7 sayılı cədvəllərdə verilmişdir:

Cədvəl 3.6.

NTİ+C₆H₁₃Br kompleksinin fiziki-kimyəvi xassələri

Maddə və onun şərti adı	Aqreqat halı	Rəngi	Sıxlığı, (ρ), q/sm ³	Şüasındırma əmsalı, (n ^D) ₂₀
NTİ+C ₆ H ₁₃ Br kompleksinin izopropil spirtində məhlulu	Maye	Qəhvəyi	0.9816	1.4334

Cədvəl 3.7.

Maddələrin xüsusi müqaviməti və xüsusi elektrik keçiriciliyi

Nümunələr	Xüsusi müqavimət, ρ, Om·m	Xüsusi elektrik keçiriciliyi, σ, S/sm
NKT	4.95·10 ⁷	2.02·10 ⁻⁸
NTİ	1.8·10 ⁵	5.6·10 ⁻⁶
NTİ+C ₆ H ₁₃ Br	2.6·10 ²	4·10 ⁻³

Cədvəl 3.7-dən görüldüyü kimi NTİ-nin xüsusi müqaviməti ($1.8 \cdot 10^5 \text{ Om} \cdot \text{m}$) NKT-nin xüsusi müqaviməti ilə müqayisədə ($4.95 \cdot 10^7 \text{ Om} \cdot \text{m}$) kiçikdir. Nəticə etibarlı ilə görünür ki, NTİ-nin xüsusi elektrik keçiriciliyi NKT-dən daha yüksək nəticə göstərmişdir. NTİ-nin heksilbromid kompleksinin xüsusi müqaviməti aşağıdır və ($\rho=2.6 \cdot 10^2 \text{ Om} \cdot \text{m}$)-dur. Buna uyğun olaraq heksilbromid kompleksi yüksək xüsusi elektrik keçiriciliyinə malikdir.

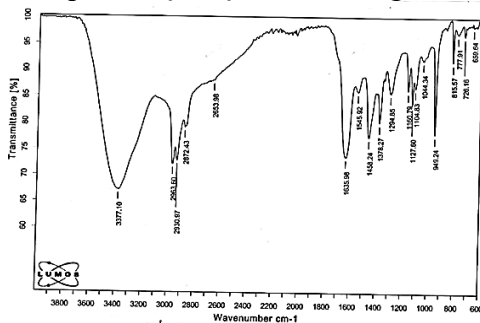
Cədvəl 3.8-də alınmış kompleks birləşmənin element tərkibi verilmişdir.

Cədvəl 3.8.

Alınmış kompleksin element tərkibi

Kompleks	Brutto form.	Element tərkibi, %								Mol kütl.
		Hesablanıb				Tapılıb				
		C	H	N	Br	C	H	N	Br	
NTİ+C ₆ H ₁₃ Br	C ₂₀ H ₃₇ N ₄ Br	8.11	8.95	13.5 5	19.3 7	57.8 3	8.79	12.9 2	19.43	413

Sintez edilmiş kompleksin quruluş və tərkibi İQ spektroskopik üsulla təsdiq edilmiş və şəkil 3.4 -də göstərilmişdir.



Şəkil 3.4 NTİ+C₆H₁₃Br kompleksinin İQ spektri

NTİ+C₆H₁₃Br kompleksinin İQ spektrinin udulma zolaqları: 815 sm⁻¹ N-H rabitəsinin deformasiya rəqsi, 3377 sm⁻¹ N-H

rabitəsinin valent rəqsidir. 949 sm^{-1} tsiklik halqadakı C–N rabitəsi, 1127 sm^{-1} C–N rabitəsinin valent rəqsidir. 1294 sm^{-1} C–N rabitəsidir. $1378, 1458, 2872, 2930, 2963 \text{ sm}^{-1}$ CH_3 və CH_2 qruplarının C–H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsləridir. $1545, 1635 \text{ sm}^{-1}$ C–N rabitəsidir. 2653 sm^{-1} –“Ammonium zolağı” na xas olan udulma zolaqlarıdır.

N'-(2,2-Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-il-4,5-dihidro-1-H-imidazol-1-il-etil)etan-1,2-diaminin heksilbromidlə kompleksi antimikrob aşqar kimi 0.25 və 0.5 % qatılıqlarda yağlayıcı-soyuducu mayelərdə yoxlanmışdır [37]. Kompleksin yağlayıcı-soyuducu mayelərdə antimikrob aşqar kimi tədqiqi akademik Ə.M. Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunda həyata keçirilmişdir. Tədqiq olunan kompleksin antimikrob xassələri DÜST 9.052-88-in əsasında, zonal diffuziya üsulu ilə təyin edilmişdir. Test kultur kimi aşağıdakı laborator ştammlarından istifadə edilmişdir:

Göbələklər: *Aspergillus niger*, *Cladosporium resiane*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viride*.

Göbələklərin becərilməsi üçün səməni suyu aqarı (SA) mühiti seçilmişdir.

Mikroorqanizmlərin əkilməsi qidalandırıcı mühitin səthində aparılmışdır. Tədqiq olunan nümunə yağlayıcı-soyuducu mayelərə kütlə faizləri ilə əlavə olunmuşdur. Laboratoriya sınaqları aşağıdakı qaydada yerinə yetirilmişdir:

Petri kasasına 20 – 25 ml qidalı mühit süzülüb, bir qədər soyudulduqdan sonra qidalı mühitin səthində mikroorqanizmlərin səpini aparılmışdır. Mikroorqanizmlərin məhvolma zonasının diametrini təyin etmək üçün mühit səthində sterilizə olunmuş çubuqla diametri 10 mm olan 4 – 5 mm dərinliyində oyuqlar açılmış və həmin oyuqlara biosidsiz və biosid qatılmış yağlayıcı-soyuducu mayenin faizli məhlulundan 0.3 – 0.5 ml miqdarında əlavə edilmişdir. Petri kasası termostata yerləşdirilərək, göbələklərin inkişafı üçün 3 – 4 sutka ərzində $29 \pm 2^\circ\text{C}$ saxlanılmışdır.

Tədqiq olunan nümunələrin mikroorqanizmlərə qarşı aşqar kimi effektivliyi onların mikroorqanizmlərin məhvolma (aşqarlaaşqarsız) zonasının diametrinin böyüklüyünə görə (sm-lə) müəy-

yən edilir: məhvolma zonasının diametri nə qədər böyük olarsa, bu aşqarın antimikrob xassəsi bir o qədər yüksək hesab olunur.

Sintez edilmiş kompleksin antimikrob aşqar kimi fungisid xassələri təyin edilmişdir. Sınaqların nəticələri, tədqiq olunan maddələrin aktivlik göstəricisi cədvəl 3.9-da göstərilmişdir.

Cədvəl 3.9.

NTİ+C₆H₁₃Br kompleksinin su əsaslı YSM-də antimikrob xassələrinin təyini

Birləşmənin Formulu	Biosidin qatılığı, %	Mikroorqanizmlərin məhvolma zonası (sm)
		Göbələk (Aspergillus niger, Cladosporium resiane, Penicillium chrysogenum, Trichoderma viride)
NTİ+C ₆ H ₁₃ Br	0.5	2.4-2.6
	0.25	1.3-1.5
Yoxlama nümunə - su əsaslı YSM	-	+++

Qeyd: (+++) – mikroorqanizmlərin inkişafı.

Alınmış kompleks etalon kimi götürülmüş yağlayıcı-soyuducu mayelərlə müqayisəli şəkildə sınaqdan keçirilmişdir. Sınaq nəticələrinə əsasən qeyd etmək olar ki, tədqiq olan birləşmə yüksək antifungal xassəyə malikdir. Eyni şəraitdə götürülmüş YSM nümunəsində göbələklər inkişaf etdiyi halda, tədqiq olunan aşqarın verildiyi nümunədə göbələklərin inkişafı dayanmışdır. Belə ki, sintez olunan kompleks 0.25% qatılıqda – 1.3-1.5 sm, 0.5% qatılıqda – 2.4-2.6 sm məhvolma zonası göstərməklə göbələkləri məhv etmişdir. N^r-(2,2-bitsiklo [2.2.1] hept-5-en-2-il-4,5-dihidro-1-H-imidazolin-1-il-etil) etan-1,2-diaminin bromid kompleksi antimikrob aşqar kimi yüksək fungisid xassəyə malik olmaqla, hətta 0.25% qatılıqda belə – 1.3-1.5 sm məhvolma zonası göstərmişdir. Birləşmələrin tərkibində bitsiklo-

hepten fraqmentlərinin, amin qruplarının və halogen ionlarının olması bu xassənin effektivliyini daha da artırır [41].

Tədqiqatlar əsasında bu nəticələrə gəlmək olar. N'-(2,2-bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-il-4,5-dihidro-1-H-imidazolin-1-il-etil) etan-1,2-diaminin bromid kompleksi antimikrob aşqar kimi yüksək fungisid xassəyə malik olmaqla 0.25% qatılıqda – 1.3-1.5 sm, 0.5% qatılıqda – 2.4-2.6 sm məhv olma zonası göstərməklə göbələkləri məhv etmişdir. Tədqiqatın nəticəsinə əsasən demək olar ki, sintez olunmuş bitsiklo [2.2.1] hept-5-en-2-karbon turşusu və trietilentetraamin əsaslı imidazolinin heksilbromid kompleksi yağlayıcı-soyuducu mayelərdə yüksək nəticə göstərir və fungisid aşqar kimi tövsiyə edilə bilər.

3.3. 5-Norbornen-2-karbon turşusu və dietilentriamin əsaslı amidin qeyri-üzvi anionlu komplekslərinin sintezi, onların yağlayıcı-soyuducu mayelərdə antifunqal xassələrinin tədqiqi

Sürtkü yağlarına, yağ və yanacaqlara, həmçinin yağlayıcı-soyuducu mayələrə az miqdar aşqarlar əlavə etməklə onların keyfiyyətini artırmaq olar [42]. Sənayedə emal və ştamplama proseslərində kəsmə mayesindən çox geniş istifadə edilir. Bu tip mayələrə yağları, yağlı su emulsiyalarını, pastaları, gəlləri, aerosolları misal göstərmək olar. Xarici amillərin təsiri nəticəsində materiallar qızaraq deformasiyaya uğrayır ki, bu da öz növbəsində emal prosesində keyfiyyətin aşağı düşməsinə, istifadə olunan aparat və avadanlıqların məhv olmasına gətirib çıxarır. Yağlayıcı-soyuducu mayələrin (YSM) tətbiqi emal prosesində temperaturu buxarın yaranması hesabına müəyyən səviyyəyə qədər aşağı salmağa kömək edir. Yağlayıcılıq xassəsi emal prosesində sür-tünmə, yeyilmə, siyirmə kimi prosesləri, həmçinin emal edilən materialların zədələnməsi riskini minimuma endirir. Bu tip mayələrin tətbiq edilməsi proseslərin intensivliyi və alətlərin səmərəliliyinin yüksəldilməsində əsas rol oynayan faktorlardan biridir. Digər sənaye ölkələrində olduğu kimi, ölkəmizdə də birləş-

mələrin tərkib, quruluş və effektivliyi arasında əlaqələrin araşdırılması, onların tərkibinə daxil olan funksional qrup və xassələrinin tədqiq edilməsi, yeni birləşmələrin səmərəli alınma üsulunun müəyyənləşdirilməsi və respublikamızın sənaye sahələrində tətbiq edilməsinə dair tədqiqat işləri aparılır [43, 44]. Tərkibinə kükürd və azot daxil olan biosid xassəli əlavələrin tətbiqində səmərəli alınma üsullarının tapılması, quruluşlarının reaksiyagirmə qabiliyyətinə təsiri, yağ və yanacaqlarda əlavələrin effektivliyi, eləcə də müxtəlif tətbiq sahələrinin öyrənilməsi xüsusi əhəmiyyətə malikdir [23-26]. Sənayedə istifadə edilən cihaz və aparatların sıradan çıxmasının qarşısını almaq üçün ən effektiv üsullardan biri kimyəvi üsulla təsir etməkdir ki, bu üsulda biosid və antifungal xassələrə malik əlavələrdən istifadə edilir. Hazırda yağlayıcı-soyuducu mayələrə daxil edilən əlavələrə, yəni aşqarlara olduqca böyük tələbat var. Aşqarlar nəinki canlı hüceyrələrin inkişafını dayandırır, hətta onları tamamilə məhv etməyə kömək edir. Onların tətbiq edilməsi proseslərin səmərəliliyinin və avadanlıqların istismar müddətinin uzadılmasında mühüm mühüm əhəmiyyətə malikdir. Mikroblar mövcud olduqları mühitə asanlıqla uyğunlaşdığı üçün yağlayıcı-soyuducu mayələrə daxil edilən fungusid aşqarların çeşidinin artırılması aktuallığını qoruyub saxlayır.

Neft qarışığı, texniki dodezilfenol və alkil ($C_{18}-C_{30}$) fenolun formaldehidlə kondensləşmə məhsullarının qarışığı əsasında sulfonat tipli yeni yuyucu-dispersant əlavələrin istehsalı üçün sadələşdirilmiş texnologiya işlənib hazırlanmışdır [45].

Alkil ksantogenatların qliserinin xlorlu törəmələri ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları tədqiq edilmiş və sintez edilmiş birləşmələrin sürtkü xassələri sınaqdan keçirilmişdir [25].

Pambıq yağından alınan turşuların dietilentriaminlə reaksiyasından yeni tipli imidazolinlər alınmışdır. Alınmış imidazolinlərin dizel yanacaqlarına təsir mexanizmi öyrənilmişdir. Nəticələr göstərmişdir ki, alınmış imidazolinlər 200–

250 mq/l qatılıqlarda dizel yanacağına sürtkü xassəsini yaxşılaşdıran aşqar kimi tətbiq oluna bilər [46].

Aşqarlar Kimyası İnstitutunun əməkdaşları da yağlayıcı-soyuducu mayelərin keyfiyyətinin yüksəldilməsi sahəsində bir sıra tədqiqat işləri aparmışdır [36, 34].

Bu yarımfəsil yuxarıda qeyd olunan xassələrə malik norbornen karbon turşusu və dietilentriamin əsasında alınmış amidin alkilhalogenidli komplekslərinin sintezinə və antimikrob (antifunqal) xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Norbornen karbon turşusu və dietilentriamin əsasında alınmış birləşmələrin yağlayıcı-soyuducu mayələrdə antimik-robluğu yoxlanılmaqla, onların antifunqal xassəli olduğu müəyyən edilmişdir [37].

Tədqiqat zamanı götürülmüş başlanğıc maddələrin kimyəvi göstəriciləri cədvəl 3.10-da göstərilmişdir [47]:

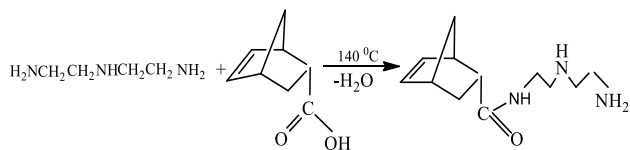
Cədvəl 3.10.

Maddələrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Maddələrin adı	Sıxlıq, $\rho, \text{q/sm}^3$	Şüasındırma əmsalı, n_D^{20}	Qaynama temperaturu, °C
Ditsiklopentadien	0.973	1.5110	166
Tsiklopentadien	0.802	1.4400	41
Akril turşusu	1.051	1.4224	141
Norbornen karbon turşusu	1.129	1.4941	136-138 (10 mm c.st.)
DETA	0.9520	1.481	206.7

Norbornen karbon turşusunun sintezi zamanı birinci mərhələdə ditsiklopentadienin monomerləşdirilməsi ilə tsiklopentadien alınmışdır [38]. İkinci mərhələdə tsiklopentadien və akril turşusu əsasında norbornen karbon turşusu (NKT) alınmışdır [40].

Sintezin daha sonrakı mərhələsində norbornen karbon turşusu və dietilentriamin (DETA) əsasında 92.2% çıxımla amid alınmışdır [48]. Amidin sintez reaksiyasının sxemi aşağıdakı kimidir:



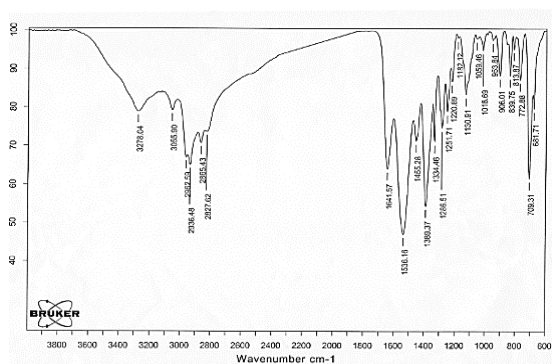
Alınmış amidin element tərkibi təyin olunmuş və 3.11-ci cədvəldə əks olunmuşdur [49]:

Cədvəl 3.11.

Amidin element tərkibi

Amid	Maddənin brutto formulu	Element tərkibi, %								Mol. küt.
		Hesablanmışdır				Tapılmışdır				
		C	H	N	O	C	H	N	O	
NDA	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$	64.5	9.5	18.8	7.2	63.99	9.10	8.1	7.31	223

Sintez edilən amidin İQ spektri şəkil 3.5.-də verilmiş və aşağıda göstərilmiş udulma zolaqları müşahidə edilmişdir:



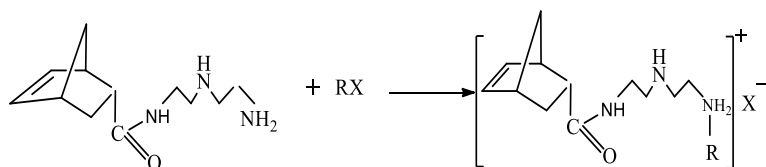
Şəkil 3.5. NDA-nın İQ spektri

İQ spektr, ν , δ , sm^{-1} : 681, 709, 772 sm^{-1} tsiklik halqada olan HC=CH qrupunun C-H rəbitəsidir; 3055 sm^{-1} tsiklik həlqədə olan HC=CH qrupunun C-H rəbitəsinin valent (ν) rəqsidir; 813, 839 sm^{-1} NH_2 qrupunun N-H rəbitəsinin deformasiya (δ) rəqsidir; 1130, 1183, 1220 sm^{-1} C-NH₂ qrupunun C-N rəbitəsinin valent (ν) rəqsidir. 1251, 1286 sm^{-1} “üçlü amid zolağı”dır. C-N rəbitəsinin valent (ν)

rəqsinin udulma zolağı N-H rabitəsinin deformasiya (δ) rəqsinin udulma zolağı ilə üst-stə düşür. $1536, 1641 \text{ sm}^{-1}$ “ikili və birli amid zolağı”, 1641 sm^{-1} “birli amid zolağı”, 1536 sm^{-1} “ikili amid zolağı”dır. N-H rabitəsinin udulma zolağı C-N rabitəsinin udulma zolağı ilə üst-stə düşür. $1334, 1389, 1455 \text{ sm}^{-1}$ CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya (δ) rəqsidir. $2827, 2865, 2936, 2962 \text{ sm}^{-1}$ CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin valent (ν) rəqsidir. 3278 sm^{-1} NH qrupunun N-H rabitəsinin valent (ν) rəqsidir [49].

Norbornen karbon turşusu əsaslı amidin İQ spektri onu göstərir ki, NDA-ya uyğun udulma zolağı alınmışdır. Spekrtdə olan $1536, 1641 \text{ sm}^{-1}$ pikləri amidə xas udulma zolağının pikləridir.

Sonrakı mərhələdə komplekslərin sintezi həyata keçirilmişdir [47]. Komplekslərin sintezinin sxemi aşağıdakı kimidir [49-52]:



Burada, R – C_6H_{13} , X – Br, Cl

Alınmış amid komplekslərinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 3.12-də verilmişdir:

Cədvəl 3.12

NDA komplekslərinin xassələri

Komplekslər	Rəng	Komplekslərin sıxlığı, (ρ), q/sm^3	Komplekslərin şüasındırma əmsalı, (n_D^{20})
NDA+C ₆ H ₁₃ Br	tünd qəhvəyi	0.8917	1.4200
NDA+C ₆ H ₁₃ Cl	tünd qəhvəyi	0.6981	1.4018

Alınmış komplekslərin yağlayıcı-soyuducu mayelərdə antimikrobluğu sınaqdan keçirilmiş və onların fungisid xassəyə ma-

lik olması müəyyənləşdirilmişdir [37, 48, 47, 52]. Tədqiq edilmiş birləşmələrin nəticələri cədvəl 3.13-də verilmişdir. Əvvəlki tədqiqat nəticələrinə əsasən demək olar ki, alınmış norbornen karbon turşusunun amid və imidazolin kompleksləri güclü anti-funqal xassəli birləşmələrdir.

Cədvəl 3.13.

Komplekslərin fungisid xassələrinin nəticələri

	Komplekslər	Nümunənin qatılığı,%	Məhvolma zonası (sm)
			Göbələk (<i>Aspergillus niger</i> , <i>Cladosporium resiane</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Trichoderma viride</i>)
1.	NDA+C ₆ H ₁₃ Br	0,5	1,8-2,0
		0,25	1,0-1,0
2.	NDA+C ₆ H ₁₃ Cl	0,5	1,6-1,8
		0,25	+++
Etalon-YSM		–	+++

3.13-cü cədvəlin nəticələri onu göstərir ki, NDA+C₆H₁₃Br kompleksi 0,5% qatılıqda 1,8-2,0 sm, 0,25% konsentrasiyada 1,0-1,0 sm məhvolma zonası, NDA+C₆H₁₃Cl kompleksi isə 0,5% qatılıqda 1,6-1,8 sm məhvolma zonası göstərməklə göbələkləri öldürür. Xlorlu kompleks bromlu komplekslə müqayisədə aşağı qatılıqda (0,25%) fungisid xassə nümayiş etdirmir. Nəticələr onu göstərir ki, brom ionunun olduğu kompleks xlor ionunun olduğu komplekslə müqayisədə effektiv təsir göstərir [53].

Təcrübə nəticələrinə əsasən demək olar ki, alınmış aliklhalogenidli komplekslərdən amidin NDA+C₆H₁₃Br kompleksi 0,5% qatılıqda 1,8-2,0 sm, 0,25% qatılıqda 1,0-1,0 sm məhvolma zonası, NDA+C₆H₁₃Cl kompleksi isə 0,5% qatılıqda 1,6-1,8 sm məhvolma zonası göstərməklə göbələklərin inkişafını dayandırır. Alınan birləşmələr göbələk əleyhinə fungisid xassəli aşqarlar kimi tövsiyə edilə bilər.

3.4. Norbornen karbon turşusu əsasında alınmış amidin bromidli kompleksinin biokorroziyaya qarşı bakterisid xassəsinin tədqiqi

Son dövrlərin geniş yayılmış problemlərindən biri də sənayenin müxtəlif sahələrində müşahidə olunan korroziya prosesidir.

Müxtəlif mühitlərdə istifadə olunan metal materialdan hazırlanan alət və avadanlıqlar xarici amillərin təsirindən dağılmağa məruz qalır ki, bunun da əsas səbəbi korroziya prosesləridir [54]. İstər Azərbaycan, istərsə də bir çox Xəzəryanı dövlətlər neft və qazçıxarma, neft və qazın emalı, neft kimya və kimya sahələrinə malik olmaları səbəbindən korroziya bu ölkələrdə çox ciddi problemlərin yaranmasına gətirib çıxarır. Sənaye sahələrində xüsusilə də neft sənayesində avadanlıqların təmasda olduqları mühitlərdən asılı olaraq korroziya ilə yanaşı, digər proseslər də baş verir ki, bu ortaya çıxan problemin həllini bir qədər də çətinləşdirir. Neftçıxarma sistemlərində korroziya, mikroorqanizmlərin inkişafı və duz çökmə prosesləri müşahidə olunur. H_2S və CO_2 -nin yüksək qatılıqlarlarının, həmçinin sulfatreduksiyaedici bakteriyaların (SRB-nin) yüksək miqdarlarının olduğu mühitlərdə neft sənayesində istifadə edilən qurğuları həm hidrogen sulfid korroziyasından, həm də biokorroziyadan mühafizə edə bilən, yüksək effektivliyə malik inhibitorların hazırlanması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu səbəbdən korroziya probleminin həlli üçün elə çoxfunksiyalı sistem yaratmaq lazımdır ki, qeyd edilən hər üç problemi həll etməyə kömək edə bilsin. Bu tip çoxfunksiyalı korroziya inhibitorlarının yaradılmasında bir sıra çətinliklər olsa da, bu sahədə çox geniş axtarışlar və tədqiqat işləri davam etdirilir.

Korroziya proseslərinə qarşı bir çox müxtəlif mübarizə üsulları var. Lakin bu üsullar içərisində ən optimalı və qoyulan tələbləri ödəyən üsul korroziya inhibitorlarının tətbiq edilməsidir. Korroziya prosesinə qarşı mübarizə zamanı istifadə edilən inhibitorları korroziyanın olduğu mühitə az miqdarda əlavə etdikdə mühitlə təmasda olan metalın korroziya sürətini kifayət qədər azaldır. Məhz bu səbəbdən inhibitorlardan istifadə metal-

larda baş verən korroziya prosesinə qarşı ən önəmli və geniş yayılmış üsullardan sayılır.

Korroziya inhibitorlarının tətbiqi ilə yanaşı, onların hazırlanması zamanı inhibitorların səmərəliliyini artırmaq üçün ümumi tələbatların ödənilməsi lazımdır. Bu tələbatların ən mühüm əhəmiyyətli inhibitorun mühafizə qabiliyyəti və onun effektivliyidir. Belə ki, inhibitorlar texnoloji proseslərin gedişinə və alınan məhsulların keyfiyyət göstəricilərinə təsir etməməlidir.

Inhibitor molekulları metalın səthinə adsorbsiya olunmaqla orada mühafizə təbəqəsi yaradır. Inhibitor molekulu nə qədər böyük olarsa və onun örtüdü sahə nə qədər çox olarsa, inhibitorun effektivliyi də bir o qədər yüksək olur.

Biokorroziya neft-qaz sənayesinə daha ciddi ziyan vurur [55]. Buna görə də neft və qaz yataqlarında istifadə ediləcək korroziya inhibitorlarının seçimi zamanı çıxarılan neftin və qazın, lay sularının tərkib və temperaturunu nəzərə almaq lazımdır.

Metal materiallardan hazırlanan qurğuların korroziyadan müdafiə olunmasında müxtəlif üsul və vasitələr var. Sənayenin müxtəlif sahələrində istifadə olunan qurğu və avadanlıqların korroziyaya davamlı materiallardan hazırlanması onlardan uzunmüddətli istifadəni tam şəkildə təmin etmir. Bu səbəbdən korroziyadan mühafizə olunmaq üçün digər bir üsul və vasitələrin tətbiq edilməsi lazım gəlir. Bu üsulların ən səmərəlisi sadə texnoloji üsulla alınan, aşağı qatılıqda yüksək effektivliyə malik müxtəlif növ və tərkibli inhibitorların tətbiqidir.

Avadanlıqların korroziyadan mühafizə edilməsində istifadə olunan inhibitorlara tərkibində azot saxlayan birləşmələr (aminospirt, nitrobirləşmə, imidazolin, amidoamin, amid və s. birləşmələr) aiddir. Amin birləşmələri korroziya inhibitoru kimi istifadə edilən kation tipli birləşmələrin nümayəndələridir. Həmçinin, anion tipli gemini səthi-aktiv maddələrdən də korroziya inhibitoru kimi geniş istifadə olunur [56, 57].

Korroziya inhibitorları metal sistemlərin daxilində qoruyucu təbəqə yaradaraq onların korroziyaya uğramasının qarşısını alır.

Neft quyularından neftin çıxarılması zamanı quyulara müxtəlif tipli sular vurulur ki, bu zaman həmin quyular müxtəlif mikroorqanizmlərlə yoluxur. Bu zaman orada olan mikroorqanizmlər hesabına biokorroziyanın meydana çıxması üçün əlverişli şərait yaranır. Mikroorqanizmlərin inkişaf etmələri üçün sulu mühit və müəyyən substratların olması lazımdır, onların inkişafı temperatur, osmotik təzyiq, mühitin təbiəti və pH-dan asılıdır. Həmçinin, bu tip bakteriyalar avadanlıqların səthinə yapışmaqla onları zədələyir və bunun nəticəsində isə biokorroziya prosesi baş verir [58].

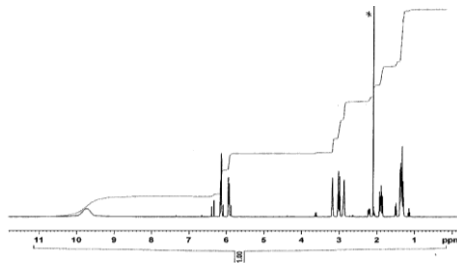
Biokorroziya prosesinə neft sənayesində korroziyanın digər növləri ilə müqayisədə daha tez-tez rast gəlinir ki, bunun da əsas yaranma səbəbi H_2S əmələ gətirən sulfatreduksiyaedici bakteriyalardır (SRB). H_2S bakteriyaların həyat fəaliyyəti nəticəsində əmələ gəlir [59]. Onlar həmçinin korroziya prosesinin təbiətini də dəyişə bilər [60].

Hazırda bu istiqamətdə geniş tədqiqat işləri aparılmaqda davam edir [61, 62].

Təqdim olunan yarımfəsildə norbornen karbon turşusunun trietilentetraamin əsaslı amidinin allilbromidlə kompleksi alınmış və korroziya inhibitoru kimi sınaqdan keçirilmişdir.

Təcrübənin ilkin mərhələsində norbornen karbon turşusu (NKT) alınmışdır [38].

Alınmış turşunun 1H NMR spektri çəkilmiş və aşağıdakı siqnallar müşahidə edilmişdir (Şək.3.6)

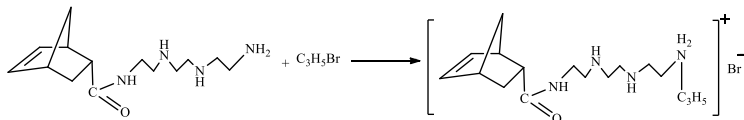


Şəkil 3.6. NKT-nin 1H NMR spektri

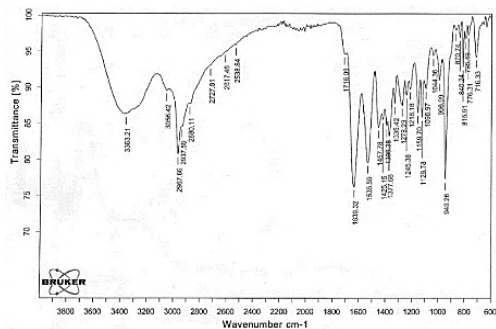
^1H NMR spektr, δ , m. h.: 1.32–1.48 m (2H, C^3H_2), 1.88–2.06 m (2H, C^7H_2), 2.86–3.17 m (3H, C^1H , C^2H , C^4H), 5.34–6.13 m (1H, C^6H), 6.33–6.39 m (1H, C^5H), 9.81 genişlənməmiş sinqlet (1H, COOH) [67].

İkinci mərhələdə alınmış norbornen karbon turşusu və trientetraamin (TETA) əsasında 91.4% çıxımla amid (NTA) sintez edilmişdir [68].

Son mərhələdə kompleks sintez edilmişdir. Bunun üçün 25 ml izopropil spirtində həll edilmiş amidin üzərinə allilbromid əlavə edilmişdir [69, 70]. Kompleksin (N-(2-((2-((1R,2R,4R)-bitsiklo [2. 2. 1] hept-5-en-2-karboksiamid)etil) amin)etil)amin)etil)prop-2-en-1-ammonium bromid) sintezi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Sintez edilmiş amidin bromid kompleksinin quruluşu İQ spektroskopik üsulla tədqiq olunmuşdur (Şəkil 3.7)



Şəkil 3.7. NTA+ $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ kompleksin İQ spektri

1377 , 1396 , 1457 sm^{-1} C-H rabitəsinin CH_2 və CH_3 qruplarının deformasiya və 2880 , 2937 və 2967 sm^{-1} valent rəqsi, 1641 sm^{-1} amidin $\text{C}=\text{O}$ rabitəsinin valent rəqsi, 1535 sm^{-1} N-H rabitəsinin deformasiya və 3363 sm^{-1} valent rəqsi, 1278 sm^{-1} C-N rabitəsinin valent rəqsi, 2538 , 2617 , 2727 sm^{-1} isə ammonium zolağıdır.

Kompleksin bakterisid xassələrini öyrənmək üçün tədqiqat obyektini olaraq «OCT 39-151-83» əsaslı Abşeron-Binəqədi yatağından əldə olunan 1143 ştam olan "*Desulfovibrio desulfuricans*" bakteriya növü götürülmüşdür. Bu bakyteriyalar biokorroziya prosesinin gedişində ən aktiv iştirak edən bakteriya növüdür [63]. Bakteriyaların inkişaf etməsi üçün Postqeyt B qidalı mühiti hazırlanır. Hazırlanmış mühitin pH-ı 7.0-7.5-ə bərabər olmalıdır. Posqeyt B qidalı mühitinin tərkibinə bunlar aiddir: kalium dihidroortofosfat turşusu 0,5 qr, maqnezium sulfat 2 qr, ammonium xlorid 1 qr, natrium xlorid 2 qr. Qidalı mühiti optimallaşdırmaq məqsədilə daxil edilən əlavələrsə bunlardır: dəmir sulfat (2%-li xlorid turşusunda 5%-li məhlulu)-0.5-2ml; natrium hidrokarbonat (5%-li suda məhlul)-1ml; natrium karbonatın 1%-li məhlulunda hazırlanmış kristallik natrium sulfid məhlulu [64].

Təcrübə zamanı araşdırmanın aparılacağı mühidə digər mikroorqanizmlərin inkişaf etməməsi üçün mühit, sınaq şüşələri və digər əşyalar mütləq şəkildə sterilləşdirilməlidir [65]. Sınaq şüşəsinin yarısına qədər hazırlanan qidalı mühidən əlavə edilib ağzı tıxacla kip bağlanır. Sterilləşdirmə 1 atmosferdə, 120°C temperaturda 30 dəqiqə müddətində yerinə yetirilir. Məhlulların sterilləşdirilməsi bitdikdən sonra oraya 30% sterilizə olunmuş lay suyu əlavə edilir. Hazırlanmış Posqeyt B qidalı mühit qarışığı qaynadılıb suyun altında tez soyudulur, bununla da həll olmuş oksigen qidalı mühidən xaric edilmiş olur. Sonra isə əlavələr daxil edilir (maye ekstraktı, dəmir iki sulfat, askorbin turşusu və damcılarla NaHCO₃ məhlulu əlavə etməklə pH 7-7.5-ə çatdırılır). Ehtiyac olduqda HCl-un 1%-li məhlulu da əlavə edilir. pH indikator kağızı ilə yoxlanılır. Bu işlər qaz kənarında, steril şəraitdə həyata keçirilir. Kolbaların ağzı, tıxaclar və pipetkaların ucları odda tutularaq sterilləşdirilir. İnhibitor olmayan mühidə bakteriyaların sayını təyin etmək üçün bakteriyalar əvvəlcə əkilir və inkubasiya müddəti 15 gün 30-32°C-də tənzimlənmiş termostatda saxlanılır. Nəzarət üçün götürülən inhibitor olmayan mühidə bakteriyaların sayı $n=10^8$ -

dir. Sonra Postqeyt B mühitinə 25, 50 və 100 mq/l qatılıqlarda komplekslərin izopropil spirtində 20%-li məhlulları və 1 ml bakteriya əlavə olunaraq yenidən 14 gün ərzində 30–32°C-də termostatda saxlanılır. İnhibitorun bakterisid təsiri, mühitdə əmələ gəlmiş H₂S-in miqdarına uyğun təyin edilir. Əmələ gəlmiş H₂S-in miqdarı yodometrik titrləmə üsulu ilə təyin olunur [66].

SRB-nin mühitdə inkişaf edib etmədiyini aşağıdakı əlamətlər əsasında da təyin etmək mümkündür: qabın dibində tünd rəngli çöküntünün olması; hidrogen sulfidin əmələ gəlməsi; SRB-nin canlı formalarının olması.

İnhibitorun bakterisid aktivliyi tədqiq edildikdən sonra aşağıdakı formulla SRB-nin azalma dərəcəsi hesablanır [65]:

$$X \text{ mq/l H}_2\text{S} = \frac{N(J) \times V(J) - N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{H}_2\text{O})} \times 17000$$

Əmələ gələn H₂S-in miqdarına uyğun olaraq inhibitorun bakterisid effekti aşağıda verilmiş düsturla hesablanır:

$$Z = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\%$$

Burada C₁-inhibitorsuz mühitdə H₂S-in miqdarı, C₂-inhibitorlu mühitdə H₂S-in miqdarı.

Alınmış amidin bromid kompleksinin bakterisid xassələri təyin olunmuşdur [71, 72]. Sınaq nəticələri cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3.14.

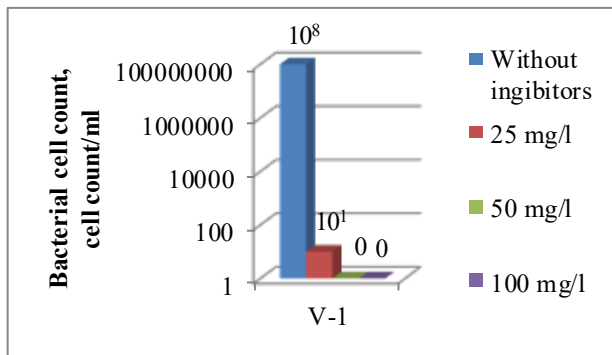
Kompleksin bakterisid effektinin nəticələri

Komplekslərin şərti adı və tərkibi	Maddənin qatılığı, C-mq/l	Bakteriyaların sayı (hüceyrə sayı/ml)	H ₂ S miqdarı mq/l	Bakterisid effekti, Z-%
NTA+C ₃ H ₅ Br	25	10 ¹	8	97.6
	50	-	-	100
	100	-	-	100

AMDOR İK-7	25	-	-	40
	50	-	-	60
	100	-	-	75
AMDOR İK-10	25	-	-	40
	50	-	-	60
	100	-	-	80
Nəzarət-I SRB-siz mühitdə H ₂ S-in miqdarı		24 mq/l		
Nəzarət-II SRB-li mühitdə H ₂ S-in miqdarı		342 mq/l		
Nəzarət-III -Qidalı mühitdə bakteriyaların sayı		10 ⁸ hüceyrə sayı/ml		

Sınaq nəticələri onu göstərir ki, sintez edilən kompleks 25 mq/l qatılıqda 97.6%, 50 və 100 mq/l qatılıqda 100% bakterisid təsir göstərməklə bakteriyaların inkişafının qarşısını tamamilə alır. Alınmış amid kompleksinin sənayedə tətbiq edilən reagentlərlə müqayisəsi aparılmış və müəyyən olunmuşdur ki, AMDOR İK-7 reagenti 25 mq/l qatılıqda 40%, 50 mq/l qatılıqda 60% və 100 mq/l qatılıqda 75%, AMDOR İK-10 reagenti isə 25 mq/l qatılıqda 40%, 50 mq/l qatılıqda 60% və 100 mq/l qatılıqda 80% biosid təsir göstərdiyi halda, alınmış kompleks uyğun qatılıqlarda yüksək bakterisid effekti göstərməklə bakteriyaları tam məhv edir [73, 74].

Kompleksin bakterisid effektinin nəticələri diaqramda göstərilmişdir (Şək. 4). Diaqramdan görünür ki, inhibitor verilməmiş mühitdə yüz milyon bakteriya hüceyrəsi (10⁸) inkişaf etmişdir. İnhibitor verilmiş mühitlərdə isə 25, 50 və 100 mq/l qatılıqlarda götürülən nümunələrdə bakteriya sayı aşağıda göstərilirdiyi kimi dəyişmişdir: kompleks 25 mq/l qatılıqda bakteriyaların sayını 10⁸-dən 10¹-ə (yüz milyondan ona), 50 və 100 mq/l qatılıqlarda isə 10⁸-dən 0-a (yüz milyondan sıfıra) endirmişdir.



Şəkil 3.8. NTA+C₃H₅Br kompleksinin (V1) bakterisid təsirinin diaqramı

Sınaq nəticələri onu göstərir ki, sintez edilmiş amidin bromid kompleksi 25 mq/l qatılıqda 97.6%, 50 və 100 mq/l qatılıqda 100% bakterisid təsir göstərməklə bakteriyaları məhv edir.

3.5. Norbornen karbon turşusu və dietilentriamin əsaslı imidazolinin allilbromid kompleksinin mikrobioloji korroziya prosesinə qarşı bakterisid-inhibitor xassəsinin tədqiqi

Müasir dövrdə geniş yayılan və həlli istiqamətində çoxşaxəli elmi tədqiqat işləri aparılan qlobal problemlərdən biri də korroziyadır [54].

Bir çox qiymətli xassələrə-möhkəmliyə, sürtünməyə qarşı davamlılığa, istilik və elektrik keçiriciliyinə malik olan metallar çox əlverişli konstruksiya materialları hesab olunur. Lakin metallar termodinamiki cəhətdən davamsız olduğu üçün korroziyaya məruz qalır.

Metaldan hazırlanmış alətlərin korroziya prosesindən mühafizə edilməsində bir çox üsul və vasitələr var. Bu üsulların iqtisadi cəhətdən səmərəliliyi şəraitdən asılı olaraq dəyişir. Müxtəlif sənaye sahələrində istifadə olunan avadanlıqların korroziyaya

qarşı davamlı materiallardan hazırlanması onların uzun müddət istifadə edilməsini, etibarlılığını daimi təmin edə bilmir. Bunun üçün korroziyadan müdafiədə başqa üsul və vasitələrdən istifadə etmək tələb olunur. Bunlardan ən əlverişli və geniş yayılmış müdafiəetmə üsulu sadə, effektiv və iqtisadi cəhətdən səmərəli müxtəlif növ və tərkibdə olan inhibitorlardan istifadə etmək üsuludur [75, 76]. Bu üsulun digər üsullardan üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, sənayedə inhibitorlar tətbiq olunduqda istifadə olunan cihaz və avadanlıqlar tez-tez yeniləri ilə əvəz olunmur. Hazırda müxtəlif tərkibə malik inhibitorların sayı durmadan artır. Lakin bu inhibitorların müsbət cəhətindən başqa bəzi çatışmayan cəhətləri də mövcuddur. Belə ki, istifadə olunan inhibitorlar kiçik tətbiq sahələri üçün nəzərdə tutulur. Bəzənsə inhibitorun istehsalından tələb olunan xammal xaricdən sifariş edildiyi üçün iqtisadi baxımdan sərf eləmir.

Korroziyadan müdafiədə tətbiq edilən inhibitorların əsasını tərkibində azot saxlayan birləşmələr-aminospirt, nitrobirləşmə, imidazolin, amidoamin, amid və s. birləşmələr təşkil edir. Amin birləşmələri bakterisid və korroziya inhibitoru kimi istifadə oluna bilən kation tipli birləşmələrdir. Bu birləşmələrin bakterisid göstəricisi bakteriyaların hüceyrə divarını həll etməklə onların məhvinə səbəb olmasıdır. Korroziyadan mühafizə inhibitorları metal sistemlərin daxilində qoruyucu təbəqə yaratmaqla oksidləşdirici maddələrin metalın səthinə yaxınlaşmasının qarşısını alır.

Müasir dövrdə neft-sənaye ölkələrində neft neft quyularına müxtəlif mənşəyə malik sular tətbiq etməklə əldə olunur ki, bu zaman həmin quyular müxtəlif mikroorqanizmlərlə yoxluxmuş olur. Nəticə etibarlı ilə mikrobioloji korroziyanın baş verməsi üçün optimal şərait yaranmış olur. Təsərrüfatın müxtəlif sahələrində aktual olan problemlərdən biri mikrobların substrat üzərində məskunlaşması səbəbindən törətdiyi fəsadlardır. Belə ki, neft çıxarılan qurğularda, neftin emalı və nəqli zamanı bu tip bakteriyalar cihaz və alətlərin səthinə yapışaraq onları zədələyir və nəticədə isə mikrobioloji korroziya prosesi baş verir [77].

Biokorroziyadan müdafiənin ən optimal üsulu bakterisid-inhibitorların tətbiq edilməsidir. Lakin mikrobioloji korroziyaya səbəb olan bakteriyaların (sulfatreduksiyaedici bakteriyaların-SRB-lərin) inhibitorlara tez adaptasiya olması səbəbindən onların daim yeniləri ilə əvəz olunması lazım gəlir. Həmçinin, korroziya prosesi müxtəlif səbəblərdən yarandığı üçün ona qarşı tətbiq olunan inhibitorların da çoxfunksiyalı olması şərtidir [78]. Biokorroziya prosesi zamanı aerob və anaerob tipli bakteriyalar iştirak edir. Oksigensiz mühitdə pH=5-9 olduqda anaerob bakteriyalar kükürlü mühitlərdə inkişaf etmiş olur. SRB-nin biokorroziyaya səbəb olan əsas növləri *Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfovibrio gigas*, *Desulfovibrio salexigens*, *Desulfovibrio vulgari* və *Desulfovibrio africans* növləridir. Korroziya prosesində ən aktiv bakteriyalar *Desulfovibrio desulfuricans* növüdür.

SRB-lər sulfatları hidrogen sulfidə kimi reduksiya etməklə üzvi birləşmələri və ya hidrogeni oksidləşdirməklə enerji əldə edirlər. Bu zaman onlar tənəffüs prosesini anaerob formada, yəni oksigensiz şəkildə sulfatlarla həyata keçirirlər. Onların bəziləri kükürdün formalarını-sulfitləri, tiosulfitləri, elementar kükürdü də reduksiya edə bilirlər [79].

Məlumdur ki, mikrobioloji korroziya neft sənayesində digər korroziya növləri ilə müqayisədə daha tez baş verir və ətraf mühitdə H₂S əmələ gəlməsinin əsas səbəkarı sulfat reduksiya edən bakteriyalardır [80].

Dünyada, o cümlədən ölkəmizdə istər biokorroziya, istərsə də korroziyanın digər formalarından müdafiə, inhibitor növlərinin artırılması və tətbiqi sahəsinə dair geniş tədqiqat işləri aparılır. Məlumdur ki, biokorroziya və kimyəvi korroziya prosesləri mürəkkəb formada gedir [81, 82].

Təqdim olunan yarımfəsil norbornen karbon turşusu və dietilentiamin əsasında sintez edilmiş imidazolinin allilbromidlə kompleksinin mikrobioloji korroziyaya qarşı bakterisid-inhibitor xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Sintez edilmiş kompleks bakterisid-inhibitor kimi sınaqdan keçirilmiş və xarici rea-

gentlərlə müqayisəli təhlili aparılmışdır. Kompleksin üç qatılıqda olmaqla (25; 50; 100 mq/l) məhlulları hazırlanmış, 7–14 gün ərzində 30–32°C temperaturda sulfatre-duksiyaedici bakteriyaların həyat fəaliyyətinə təsiri yoxlanılmışdır [65]. Sınaq nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, alınmış kompleks 25 mq/l qatılıqda 97.3%, 50 və 100 mq/l qatılıqlarda 100% bakterisid effekti göstərərək bakteriyaların inkişafını tam dayandırır. Sintez edilmiş kompleks sənaye inhibitorları ilə müqayisə edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, Dodigen-414 (Almaniya) 25 mq/l qatılıqda 45%, 50 mq/l qatılıqda 60% və 100 mq/l qatılıqda 85% biosid, Sever-1 (Rusiya) 25 mq/l qatılıqda 20% biostat, 50 mq/l qatılıqda 35% və 100 mq/l qatılıqda 60% biosid təsir göstərdiyi halda, alınmış kompleks hər üç qatılıqda yüksək bakterisid təsir etməklə bakteriyaları tamamilə məhv edir [83].

III FƏSİL ÜÇÜN ƏDƏBİYYAT

1. Asadov Z.H., Salamova N.V., Eyyubova S.K. Methyl iodide salts of aminoesters of vegetable oils fatty acids. PFOR., 2020, 21 (4), pp. 388-398.

2. Асадов З.Г., Саламова Н.В., Поладова Т.А. Получение и исследование аминоэфира на основе триглицеридов касторового масла и метилдиэтаноламина и его фосфатного производного. Польский научный журнал, 2019, № 21, с. 48-53.

3. Асадов З.Г., Саламова Н.В., Рагимов Р.А. Получение и свойства aminoамидов на основе триглицеридов говяжьего жира и их фосфатных модификатов. Вестник Воронежского Гос. Унив. сер.: Химия, Биология, Фармация, 2014, №4, с. 12-17.

4. Асадов З.Г., Саламова Н.В., Ахмедова Г.А. Получение, физико-химические характеристики, нефтесобирающие и диспергирующие свойства оксипропиловых эфиров фракции кислот рыбьего жира и их фосфатов. Естественные и технические науки, 2009, №3 (41), с. 64-68.

5. Asadov Z.H., Huseynova S.M., Ahmadova G.A. Synthesis, colloidal-chemical and petroleum collecting properties of new counterion coupled gemini surfactants based on hexadecylbis(2-hydroxypropyl)amine and dicarboxylic acids. Journal of Dispersion Science and Technology, 2020, Vol. 41, pp. 2063-2071.

6. Ahmadova G.A., Abilova A.Z., Rahimov R.A. Influence of head-group composition and (chloro)propoxy units disposition consequence on properties of surfactants based on lauric acid, propylene oxide, epichlorohydrin and ethanolamines. Materials Chemistry and Physics, 2018, Vol. 205, pp. 416-422.

7. Асадов З.Г., Ахмедова Г.А., Рагимов Р.А. Синтез и исследование новых поверхностно-активных веществ на основе растительных масел и диэтилентриамиона. Укр. хим.

жур., 2014. Т. 80, № 6, с. 90-94.

8. Mariano A.J., Kourafalou V.H., Srinivasan A., Kang H., Zarbaliyeva İ.A. Dynamics of atmospheres and oceans, 2011, Vol. 52, No. 1-2, pp. 322-340.

9. Levy J.K., Gopalakrishnan Ch.J. President Obama's Off-shore Drilling Policy and Energy Security: A Game-Theoretic Policy Analysis. Natural Resources Policy Res., 2010, Vol. 2, No. 3, pp. 297-315.

10. Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти нефтепродуктов. М.: Ин-октаво, 2005, 368 с.

11. Asadov Z.H., Rahimov R.A., Salamova N.V. Synthesis of animal fats ethylolamides, ethylolamide phosphates and their petroleum-collecting and dispersing properties. J Am Oil Chem Soc., 2012, Vol. 89, pp. 505-511.

12. Əsədov Z.H., Poladova T.Ə., Rəhimov R.A. Dodesilpropilammonium bromid duzunun sintezi və nazik neft təbəqələrini su səthindən kənar edən yeni reagent kimi tədqiqi. IX Bakı Beynəlxalq neftkimya konfransı, Bakı, 4-5 oktyabr, 2016. с. 213.

13. Asadov Z.H., Huseynova Kh.A., Rahimov R.A. Alkyl chain and head-group effect of mono- and diisopropylolalkylamine-polymethacrylic acid complexes in aqueous solution. Journal of Molecular Liquids, 2017, Vol. 244, pp. 64-539.

14. Pat. İ20230037. AZ. 2022.

15. Poladova T.A. Dodesilamin və etilenxlorhidrin əsasında yeni neftyiğici ammonium duzunun sintezi və tədqiqi. Milli Aviasiya Akademiyası, Elmi məcmuələr, 2017, Vol. 19, №4, s. 27-29.

16. Трифонова М.Ю., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы. Укр. хим. журн., 2009, Т.75, №1, с. 28-32.

17. Гумбатов Г.Г., Дашдиев Р.А. Применение ПАВ для ликвидации аварийных разливов нефти на водной поверхности. Баку: Элм, 1998, 210 с.

18. Məmmədbəyli E.H., Babayeva V.H, Ağamaliyeva D.B. Norborn-5-en-2-karbon turşusu və trietilentetraamin əsasında amid və onun komplekslərinin sintezi, bakterisid xassələrinin tədqiqi. AMEA-nın akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Müasir kimyanın aktual problemləri” mövzusunda Beynəlxalq elmi konfrans, Bakı, 02 – 04 oktyabr, 2019, s. 185.

19. Мамедбейли Э.Г., Бабаева В.Г., Агамалиева Д.Б. Синтез комплексов амида норборн-5ен-2-карбоновой кислоты с гексилхлоридом и изучение их бактерицидных свой-ств. Практика противокоррозионной защиты, 2019, Т.4, № 24, с. 41-50.

20. Rosen J. Surfactants and Interfacial Phenomena. New York: John Wiley, 2004, 500 p.

21. Kazımdadə Ə.K., Nağıyeva E.Ə., Qədirov Ə.Ə. və b. Çoxfunksiyalı alkilfenolyat aşqarı modifikasiyası. Azərbaycan Neft Təsərrüfatı. 2016, №5, s. 44-46.

22. Моисеева, Л.С. Присадки многофункционального назначения алкилфеноляты: совершенствование способов получения. Технология машиностроения. 2012, №10, с. 37-47.

23. Кязымзаде А.К., Нагиева Э.А., Гадиров А.А. и др. Азотсодержащая присадка к моторным маслам. Нефтепереработка и нефтехимия. 2020, № 8. с. 22-23.

24. Садыхов, К.И. Нефтяные и синтетические сульфонатные присадки к моторным маслам. Баку: Элм, 2006, 180 с.

25. Мустафаев Н.П., Новоторжина Н.Н., Сафарова М.Р. и др. Изучение реакций взаимодействия алкилксантогенатов с хлорпроизводными глицерина и исследование смазывающих свойств синтезированных соединений. Журнал Мир нефтепродуктов. 2021. № 1, с. 38-43.

26. Farzaliyev V., Sujayev A., Mamedova S. et al. Synthesis and bioactivity of several new hetaryl sulfonamides. Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry. 2017. 31 (1), pp. 137-145.

27. Исмаилова С.В., Гаджиева Г.Э., Ибрагимли С.И., Назаров И.Г. Синтез аминотоксипроизводных L-(-)-мен-тола. *Kimya Problemləri jurnalı*. 2017, 15 (3), с. 271-275.

28. Бабаев, Е.Р., Эфендиева Х.К., Мамедова П.Ш. и др. Синтез S-тетраметил-, этиламмоний-о-бутилксантогенатов и исследование их в качестве антимикробных добавок к смазочно-охлаждающим жидкостям. *Журнал Мир Нефте-продуктов*. 2021, № 2, с. 32-34.

29. Abbasov V.M., Mamadbayli E.H., Mahmudova L.A., Tahirova F.F., Babaeva V.H., Abbasova Kh.A. Effect of inorganic complexes of imidazoline based on synthetic petroleum acids and triethylentetramin against carbon dioxide corrosion. *Chemical Problems*. 2017, No. 4 (15), s. 364-369.

30. Pat. US 4247300A (1981). Imidazoline fuel detergents.

31. Farkhani D., Rezaei H., Gholami N. et al. Alkylimidazo- lines and their ethoxylated derivatives as antioxidants for hydro- carbon products. *Journal of Petroleum Science and Technology*. 2013. 3 (2), pp. 1-7.

32. Alimardanov Kh., Sadygov O., Babaev N. et al. N-substituted aminomethoxy-bicyclo[2.2.1]heptanols and their antimic- robial activity in lubricating fluids and oils. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2018, 54 (3), pp. 382-392.

33. Əkbərov N.Ə., Fərzəliyev V.M., Səfərov Y.S., Babayev S.S. Dialkilditiokarbamat əvəzli tiiran və tietanların sintezi və onların yağlayıcı xassələrinin tədqiqi. *Kimya problemləri jurna- lı*, №2, 2006, s. 318-321.

34. Farzaliyeva A.E., Kahramanova K.R., Magerramov A.M., Mammadov I.G. Study of some N, S, O – containing organic com- pounds as additives preventing microbiological damage of cutting fluids. *Journal of Azerbaijan Oil Industry*, 2023, 11, pp. 57-61.

35. Pat. AR. a 2019 0059 (2021). O-butyl-S-tetrame-tilam- moniumksantogenat yağlayıcı-soyuducu mayelərə aşqar kimi.

36. Ramazanova Y.B. Biostable lubricant composition for marine, locomotive and stationary diesels. *Chemical Problems*. 2022, No. 3 (20), pp. 242-248.

37. Mammadbeyli E., Babayeva V., Gakhramanova K. et al. Synthesis of alkyl halogenide complexes of amide of bicyclo (2.2.1)-hept-5-ene-2-carboxylic acid and triethylene-tetraamine and study of fungicide properties as a grease additive. Processes of petrochemistry and oil refining. 2021, 22 (4), pp. 468-475.

38. Гасанов А.Г., Садыхов Ф.М., Мусаев М.Р. Циклопентадиен и его превращения. Баку: Горгуд, 1998, 268 с.

39. Мамедбейли Э.Г., Бабаева В.Г., Джафаров Р.П., Аюбов И.Г., Фарзализаде О.М. Оптимизация процесса получения имидазолинов на основе норборн-2-ен-5-карбоновой кислоты и триэтилететрамина. Нахичеванский Государственный Университет Научные Труды. 2022. №3 (116), с. 105-114.

40. Abbasov V.M., Məmmədbəyli E.H., Babayeva V.H., İbrahimli S.İ., Əfəndiyeva K.M., Əzizbəyli A.R., Abbasova X.A. 5-Norbornen 2-karbon turşusu imidazolininin və komplekslərinin sintezi, bakterisid xassələrinin tədqiqi. AMEA Gəncə bölməsi, "Xəbərlər məcmuəsi". 2018, N 3 (73), s. 66-73.

41. Pat. AR. 2021 0111 (2023). Yağlayıcı-soyuducu mayelərə fungisid aşqar.

42. Nəmidova C.Ş., İsakov E.U., Nəsənova E.İ. Suksinimid tipli aşqarların keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması. Gəncə Dövlət Universiteti, Beynəlxalq elmi konfrans, Müasir Təbiət və İqtisad elmlərinin aktual problemləri, 06 – 07 may, 2022, Gəncə, s. 165-167.

43. Велиева С.М., Кулалиев И.Д., Садирзаде И.А. Многофункциональные композиционные присадки к смазочным мас-лам. Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2019, № 3, с. 50-52.

44. Фиалко В.М. Импортозамещение в области присадок к маслам. Мир нефтепродуктов, 2013, №2, с. 40-43.

45. Məmmədova P.Ş., Vəliyeva S.M., Güləliyev İ.C. Çox-funksiyalı aşqarlar sürtkü yağlarına əlavələr kimi. SDU. Elmi xəbərlər, 2021, 21 (4), s. 21-26.

46. Abbasov V.M., Mammadova T.A., Veliyev Kh.R. Hydroxy- and Aminoethyl Imidazolines of Cottonseed Oil Fatty

Acids as Additives for Diesel Fuels. Open Journal of Synthesis. Theory and Applications, 2015, 4 (2), pp. 33-39.

47. Mammadbayli E. H., Babayeva V.H. Investigation of fungicidal properties of hexyl bromide complex of n'-(2,2-bitcyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl-4,5-dihydro-1-h-imidazolin-1-ylethyl) ethane-1,2-diamine as antimicrobial additive to lubricant-coolant fluids. Chemical Problems, 2024, No. 2 (22), pp. 168-176.

48. Babayeva V.H. Norborn-5-en-2-karbon turşusunun die-tilentriamin amidi alınması, xassələri və quruluşunun təsdiqi. Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 98-ci ildönümünə həsr olunmuş tələbə və gənc tədqiqatçıların II Beynəlxalq elmi konfransları, 13 – 28 aprel, 2021, Bakı, s. 278-280.

49. Pat. İ2020 0090. AZ. 2020.

50. Бабаева В.Г., Мамедова Н.М. Синтез амида на основе диэтилентриамин и норборн-5-ен-2-карбоновой кислоты и его неорганических анионных комплексов и изучение его влияния на биокоррозию. Материалы Все-российской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 65-летию филиала УГНТУ, 19 – 23 апрел, 2021, Салават, с. 218-219.

51. Мамедбейли Э.Г., Бабаева В.Г., Агамалиева Д.Б. Синтез и исследование бактерицидных свойств неорганических анионных комплексов амида норборн-5-ен-2-карбоновой кислоты с диэтилентриамином. II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН, 11 – 13 ноября, 2020, с. 131.

52. Babayeva V.H. Norborn-5-en-2-karbon turşusunun die-tilen- triamin amidi və onun qeyri-üzvi anionlu komplekslərinin sintezi, bakterisid xassələrinin tədqiqi. Naxçıvan Dövlət Universiteti. Elmi əsərlər. Təbiət və tibb elmləri seriyası, 2020, № 3 (104), s. 111-114.

53. Pat. İ2023 0067. AZ. 2023.

54. Liu H., Huang L., Liu T., Hu Y. Application and progress in

bactericide of sulfate reducing bacteria. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009, Vol. 29, No. 2, pp. 154–160.

55. Hashemi J., Bak N., Khan F., Hawboldt K., Lefsurd L., Wolodko J. Bibliometric analysis of microbiologically influenced corrosion (MIC) of oil and gas engineering systems. Corrosion, 2018, 74(4), pp. 468-486.

56. Rahimov R.A., Ahmadova G.A., Isayeva A.M., Rustamova I.V., Agamaliyeva D.B., Zubkov F.I. Anionic cocogem surfactants containing propyl-2-ol groups: Synthesis, surface properties and antibacterial activity against SRB bacteria. Egyptian Journal of Petroleum, 2023, Vol. 32, No.1, pp. 15-21.

57. Hailin Z.H., Xiaomeng L.U., Xiaofen L.I. Synthesis, Corrosion Inhibition and Bactericidal Performance of an Ammonium Salt Surfactant Containing Thiadiazole. Journal of Chinese Society for Corrosion and protection, 2022, 42 (1), pp. 51-59.

58. Andreeva D.D., Fakhrutdinov R.Z. Corrosion-dangerous microflora of oil fields. Bulletin of the Technological University, 2013, Vol. 16, No. 10, pp. 237-242

59. Ryazanov A.V., Zavershinskii A.N. Study of the process of intensification of hydrogen sulfide corrosion in the presence of sulfate-reducing bacteria. Bulletin of TSU, 2013, Vol. 18, No. 5, pp. 2319-2321.

60. Borisenkova E.A., Sachkova E.N., Ioffe A.V. On the mechanism of microbiological corrosion of oilfield equipment steels under operating conditions and in the laboratory Bulletin of Sam STU. Series: Engineering sciences, 2013, No. 3 (39), pp. 99-104.

61. Abbasov V.M., Mammadova N.M., Aghamaliyeva D.B. Study of the bactericidal properties of imidazoline derivatives based on natural origin solid acid. PPOR. 2024, Vol. 25, No. 4, pp. 1082-1089.

62. Asadov Z.H., Ahmadova G.A., Rahimov R.A., Hashimzade S.F., Ismailov E.H., Asadova N.H., Suleymanova S.A., Mammadov A.M., Zubkov F.I., Agamaliyeva D.B. Micellization and adsorption properties of new cationic Gemini surfactants having hydroxyisopropyl group. Journal of chemical & engineering data, 2019, Vol.

64, No 3, pp. 952-962.

63. Kan J., Chellamuthu P., Obraztsova A. Diverse bacterial groups are associated with corrosive lesions at a Granite Mountain Record Vault (GMRV). *Journal of Applied Microbiology*, 2011, 111 (2), pp. 329-337.

64. Aliyeva F.Kh., Aghamaliyeva D.B., İsrafilova K.O. Study of esters of (C₃-C₁₀) dicarboxylic acids as effective bactericide-inhibitors. *PPOR*. 2024, Vol. 2, No 4, pp. 1002-1007.

65. Аббасов В.М., Мамедбейли Э.Г., Агамалиева Д.Б., Эфендиева Л.М., Мамедова Н.М., Агазаде Е.Дж., Агамалиев З.З. Синтез производных имидазолинов на основе синтетических нефтяных кислот и их влияние на микробиологическую коррозию. *Практика противокоррозионной защиты*, 2018, №1 (87), с. 17-23.

66. Abbasov V.M., Ağamaliyeva D.B. *Mikrobiolojji korroziya və onunla mübarizə üsulları*. Bakı: Elm, 2023, 276 s.

67. Mammadbayli E.H., Babayeva V.H., Agamaliyeva D.B., Abbasova X.A. Synthesis of amide and its complexes based on norborn-5-ene-2-carbonic acid and triethylenetetramine, study of bactericidal properties. International scientific conference on "Actual problems of modern chemistry" dedicated to the 90th anniversary of the Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H. Mammadaliyev of ANAS conference, 2–4 october, 2019, Baku, p. 185.

68. Pat. İ2020 0090. Az. 2020.

69. Babayeva V.H. Synthesis of amide and its complexes based on norborn-5-ene-2-carbonic acid and triethylenetetraamine, study of bactericidal properties. XIII International "Actual Problems of Chemistry" of doctoral students, masters and young researchers dedicated to the 96th anniversary of the birth of national leader H.Aliyev Scientific Conference, Baku, 2019, 15–16 may, p. 77.

70. Babayeva V.H., Mammadova N.M., Agamaliyeva D.B. Synthesis of amide and its complexes with hexylbromide based on norborn-5-ene-2-carboxylic acid and triethyltetraamine,

study of its effect on the biocorrosion process. Perspectives of innovative development of chemical technology and engineering, International Scientific Conference, Sumgayit, 2019, 28–29 november, pp. 275-276.

71. Mammadbayli E.H., Babayeva V.H., Agamaliyeva D.B., Abbasova X.A., Ibrahimli S.I. Synthesis of amide complexes of norbornene-5-ene-2-carboxylic acid with hexyl bromide and study of their influence on the biocorrosion process. *Neftepererabotka i nefteximiya*, 2019, No. 3, pp. 21-26.

72. Mammadbayli E.H., Babayeva V.H., Agamaliyeva D.B., Azizbeyli A.R., Mammadova N.M. Synthesis of amide complexes of norbornene-5ene-2-carboxylic acid with hexylchloride and the study of their bactericidal properties. *Practice of corrosion protection*, 2019, T.4, No. 24, pp. 41-50.

73. Вигдорович В.И., Стрельникова К.О., Назина Т.Н. Бактерицидные свойства ингибиторов АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 сероводородной и углекислотной коррозии стали. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, Т. 14, № 3, с. 306-309.

74. E.H. Mammadbayli, V.H. Babayeva, D.B. Aghamaliyeva. Study of the bactericidal properties of allyl bromide complex of amide obtained from norbornene carboxylic acid against biocorrosion. *PPOR*, 2025, Vol. 26, No. 1, pp.144-153.

75. Аббасов В.М., Самедов А.М., Алиева Л.И. Ингибирующее и бактерицидное действие солей природных нефтяных кислот при коррозии стали в морской воде. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2008, т.44, № 4, с. 427-431.

76. Maayta, A. H., Al-Rawashdeh, N. A. F. Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds. *Corrosion Science*. 2004, pp. 1129-1140.

77. Aslam, R., Mobin M., Aslam J. Corrosion inhibitors for refinery industries. *Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors Fundamentals and Industrial Applications*. 2022, pp. 385-404.

78. Hagarova M., Cerrova J and Jas F. Selected types of

corrosion degradation of pipelines. *Koroze a ochrana material*. 2015, V. 59, Issue 1, pp. 30-36.

79. Lata, S., Sharma Ch., Singh A. Microbial influenced corrosion by thermophilic bacteria. *Open Engin.*, 2012, 2 (1), pp. 113–122.

80. Abbasov V., Aghamaliyeva A., Ismailov T., Amirli F., Aghamaliyev Z., Alizade F., Musayeva K. Study of the bactericidal effect of dialkylamine complex salts of oleic acid on the vital activity of sulfate-reducing bacteria. *PPOR*, 2024, No 1. pp. 32-39.

81. Nabyeva N.D., Aghamaliyeva D.B., Ismayilov T.A. Study of inhibitory-bactericidal properties of the byproduct of white oil production against deemulsifier and corrosion. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2021, Vol. 22, No. 4, pp. 546-551.

82. Аббасов, В.М., Мамедбейли Э.Г., Агамалиева Д.Б. [и др.]. Синтез производных имидазолинов на основе синтетических нефтяных кислот и их влияние на микробиологических коррозии. *Практика противокоррозионной защиты*, 2018, №1 (87), с. 17-23.

83. E.H. Mammadbayli, V.H. Babayeva, D.B. Aghamaliyeva, N.M. Məmmədova. Study of bactericide-inhibitor properties against microbiological corrosion process of bromide complex of imidazoline based on norbornene carboxylic acid and diethylenetriamine. *Chemical Problems*, 2025, No. 4 (23), pp. 573-579.

TSİKLİK KARBON TURŞULARININ
AZOTLU TÖRƏMƏLƏRİ

Kompüter tərtibçisi: Bi e Kərimova
B di tərtibat:  elal  Məmməd

Formatı 60x84 ¹/₁₆
Həcmi 13ç.v.
Tirajı 100

Kitab “Ziya LTD” MMC tərəfindən
hazır diapozitivlərdən istifadə
olunmaqla çap edilmişdir.