

# AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

*Əlyazması hüququnda*

## KARBONİLLİ BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ ONLARIN ƏSASINDA MÜXTƏLİF N-, P-SAXLAYAN BİRLƏŞMƏLƏRİN ALINMASI

İxtisas: 2306.01 – Üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Gülnar Eldar qızı Allahverdiyeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq  
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

### **AVTOREFERATI**

**Bakı – 2023**

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

Elmi rəhbər: –kimya elmləri doktoru, professor  
**Valeh Mehralı oğlu İsmayılov**

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor  
**Elman İdris oğlu Məmmədov**

–kimya elmləri doktoru, professor  
**Eldar Hüseynqulu oğlu Məmmədbəyli**

–kimya elmləri doktoru, dosent  
**Namiq Qürbət oğlu Şıxaliev**

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

Dissertasiya şurasının sədri:

\_\_\_\_\_ kimya elmləri doktoru, professor  
**İbrahim Qərib oğlu Məmmədov**

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

\_\_\_\_\_ kimya elmləri doktoru, dosent  
**Farid Nadir oğlu Nağıyev**

Elmi seminarın sədri:

\_\_\_\_\_ kimya elmləri doktoru,  
**Xəmməd Əsəd oğlu Əsədov**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Quruluş və xassələrinə görə fərdi əlamətlərə malik  $\alpha$ -fosforil- $\alpha$ -mono- və  $\alpha,\alpha$ -dihalogen saxlayan karbonilli birləşmələrin sintezi, onların müxtəlif nukleofil reagentlərlə reaksiyalarının öyrənilməsi elmi, eləcə də praktiki cəhətdən aktual hesab oluna bilər. Göstərilən tip birləşmələrdə ardıcıl 1,2,3-vəziyyətdə elektrofil mərkəzlərin olması nukleofil reagentlərin təsirdən P-C və C-C rabitələrinin kimyəvi çevrilmələrdə parçalanmasına əsas verir. Belə olan halda sintez edilən müxtəlif çeşidli birləşmələr praktiki cəhətdən maraq doğurur.

Təqdim olunan dissertasiya Bakı Dövlət Universitetinin Üzvi kimya kafedrasında aparılan tədqiqat işinin davamı olaraq  $\alpha$ -mono- və  $\alpha,\alpha$ -dihalogenli karbonilli birləşmələrin nukleofil, N,N; N,S binukleofil reagentlərlə kondensasiya reaksiyalarına və ədəbiyyatda məlum olmayan fosfor-, azot-fosfor-, azot-fosfor-azot saxlayan heterotsiklik birləşmələr sintezinə həsr edilmişdir.

Asetal şəklində qorunmuş bromsirkə aldehidinin əsasında tərkibində brom saxlayan yeni hidrozonların əldə olunması, onların sintetik tətbiqi üçün əlverişli sinton olmasına zəmanət verir. Bununla yanaşı  $\alpha$ -fosforil- $\alpha$ -monoxlor-aldehidlərin fosfor atomunda qarışıq efir (fenoksi, etoksi), efir-amid qruplarının olması və onların əsasında alınan yeni birləşmələr təcrübi əhəmiyyət daşıya bilər.

$\alpha$ -Fosforil karbonilli birləşmələrin bəzi keçid metalların duzları ilə tədqiqatına ədəbiyyatda az yer verilmişdir. Bu baxımdan enol əmələgətirən  $\alpha$ -fosforil karbonilli birləşmə olan fosfon sirkə aldehidinin və enol əmələgətirməyən fosfonasetat və fosfonasetonitrilin keçid metallarının duzları ilə ( $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ) reaksiyalarının öyrənilməsi olduqca aktualdır. Nəticədə karbonil və fosforil oksigenlərinin hesabına alınmış metal kompleksləri və metal-fosfor saxlayan birləşmələrinin sintezi mümkündür.

**Tədqiqatın obyektı və predmeti.**  $\alpha$ -Halogen saxlayan karbonilli birləşmələrin, o cümlədən  $\alpha$ -xlor, $\alpha$ -fosfonkarbon turşusunun trixloranhidridi,  $\alpha$ -mono- və  $\alpha,\alpha$ -dixlorfosfonosirkə aldehidinin sintez olunmuş yeni nümayəndələrinin, eləcə də bromsirkə aldehidinin əsasında müxtəlif çeşidli (barbituratların fosforlu analoqları, fosfor-azot saxlayan heterotsikllər, fosfon-fosfat xarakterli, fosforlaşmış xlorofos

törəməsi və s.) polifunksional birləşmələrin sintezi tədqiqatımızın əsas predmetidir.

Bromsirkə aldehidinin 2,4-dinitrofenilhidrozonunun əsasında təc-rübi əhəmiyyətli olan fosforil-, furan, tiofen-, morfolin- və piridin fraqmentləri saxlayan birləşmələrin sintezini tədqiqatın obyektini hesab etmək olar.

Eyni zamanda fosforsirkə aldehidinin, fosfonkarbonturşusunun efi-rinin, fosfonasetonitrilin duzları ilə reaksiyasından əldə olunan fosfor-metal saxlayan monomer və polimerlərin tədqiqatı da işin predmetinə aiddir.

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri.** Dissertasiya işinin əsas məqsədi  $\alpha$ -fosforilkarbonilli birləşmələr əsasında P-, N-, S-saxlayan yeni nü-mayəndələrin sintezi olmuşdur. Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı vəzifələrin həlli qarşıya qoyulmuşdur:

– Fosfor pentaxloridinin etilasetat və etilpropionat ilə reaksiyasından əldə olunmuş fosfonkarbon turşularının trixloranhidridlərinin müxtəlif O-, N,N-, N,S-nukleofil reagentlərlə reaksiyasının tədqiqi, eləcə də reaksiya nəticəsində müvafiq allil-, propargil-, əvəz olunmuş fenolefir-lərinin, bununla yanaşı barbituratların fosforlu anoloqları və fosfor-azot-azot, fosfor-azot-kükürd saxlayan birləşmələrinin sintezi.

– Fosfor atomunda nukleofil əvəzlənmə nəticəsində qarışıq efir, efir-amid fraqmenti saxlayan yeni  $\alpha$ -monoxlor və  $\alpha,\alpha$ -dixlorfosfon-sirkə aldehidlərinin sintezi, onların sinton kimi araşdırılması.

– Sintez edilmiş 2,4-dinitrofenilhidrozonun fosfit, piridin, morfolin, furan və tiofen törəmələri ilə reaksiyalarının tədqiqi.

– Fosforsirkə aldehidinin, fosfonasetatın, fosfonasetonitrilin bəzi keçid metalların ( $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ) duzları ilə kondensləşmə reaksiyalarının öyrənilməsi.

**Tədqiqat metodları.** Sintez əsasında əldə olunmuş birləşmələrin quruluşu  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopiyaya və RQA üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Bəzi hallarda alınmış maddələrin quruluşu qarşılıqlı sintez üsulu ilə təsdiqlənmişdir.

### **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.**

1. Konformasiya analizi əsasında alkilasetatların  $\text{PCl}_5$  ilə reaksiya-sından alınan hər bir birləşmələrin quruluşunun yeni yanaşmalar əsa-sında izahı.

2.  $\alpha$ -Xlor- $\alpha$ -fosfonpropion turşusunun trixloranhidridinin allil və propargil spirtləri ilə, əvəz olunmuş fenollarla, karboamidlə, tiokarboamidlə reaksiyasından müvafiq efirlərin, barbituratların fosforlu analoglarının, 1,3-diazo-fosfatın törəməsinin, eləcə də digər azot-fosfor, azot-fosfor-kükürd saxlayan birləşmələrin sintezi.

3. Fosfor atomunda qarışıq efir və efir-amid qrupları saxlayan fosfon  $\alpha$ -monoxlor,  $\alpha,\alpha$ -dixlor saxlayan sirkə aldehidinin sintezi, onların müxtəlif nukleofil reagentlərlə reaksiyasının araşdırılması.

4. Bromsirkə aldehidinin hidrozonunun fosfit, piridin, morfolin,  $\alpha$ -aminometil furan,  $\alpha$ -aminometil tiopen ilə reaksiyalarının və bu reaksiyalara mühitin təsirinin öyrənilməsi.

5. Fosfonsirkə aldehidinin, fosfonasetatın, fosfonasetonitrilin keçid metallarının duzları ilə ( $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ) reaksiyalarının tədqiqi.

**Tədqiqatın elmi yeniliyi.**  $\alpha$ -Xlor,  $\alpha$ -fosfonpropion turşusunun trixloranhidridinin allil və propargil spirtləri ilə, əvəz olunmuş fenollarla reaksiyasından müvafiq alkenil, alkinil və fenol efirləri sintez edilmişdir. Göstərilən substratın binukleofil reagentlərlə (karboamid, tiokarboamid və guanidinlə) reaksiyası əsasında heterotsiklik (fosfor saxlayan barbituratlar, diazofosfaetan) və açıq zəncirli quruluşa malik azot-, fosfor saxlayan fosfonatlar əldə olunmuşdur.

Sintez olmuş  $\alpha$ -monoxlor,  $\alpha,\alpha$ -dixlorfosfonsirkə aldehidin yeni nümayəndələri alınaraq kimyəvi xassələri ətraflı öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, C-C, P-C rabitələrin qırılması nukleofil reagentin təbiətindən asılı olaraq baş verir.

Sintez olunmuş bromsirkə aldehidinin hidrazonu əsasında brom atomunu əvəz etməklə sintetik cəhətdən maraqlı doğuran müxtəlif birləşmələr (fosfonsirkə aldehidinin hidrazonu, morfolin-, piridin-,  $\alpha$ -aminometilfuran və  $\alpha$ -aminometiltiopen fraqmentləri saxlayan) əldə olunmuşdur. Müxtəlif şəraitdə  $\alpha$ -fosforilkarbonilli birləşmələrin (fosfonsirkə aldehidi, fosfonasetat, fosfonaseto-nitril) duzlar ilə kondensləşmə reaksiyaları aparılaraq müəyyən edilmişdir ki, karbonilli birləşmələrin təbiətindən asılı olaraq reaksiya karbonil qrupunun (komplekslər) və fosforil oksigenin iştirakı ilə fosfor metal saxlayan monomer və polimerlərin alınması istiqamətində baş verir.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Nəzəri cəhətdən məlumdur ki, nukleofil əvəz olunma reaksiyalarında karbonil qrupunun yanında olan xlor atomu fosfor atomunun yanında olan xlor atomları

ilə müqayisədə daha aktivdir.

Bu da  $\alpha$ -halogen fosfonkarbon turşularının trixloranhidridi əsasında barbituratların fosforlu analoqlarının yeni tip diazofosfaetan törəmələrinin, fosfor, azot və kükürd saxlayan birləşmələrin sintezinə nail olmaq üçün imkan yaradır.

$\alpha$ -Xlor,  $\alpha$ -fosforilkarbonilli birləşmələrdə turşu xarakterə malik ardıcıl üç mərkəzin olması bu tip birləşmələrin kimyəvi çevrilmələrdə C-C və P-C rabitələrinin parçalanmasına səbəb olur. Sintez olunmuş barbituratların fosforlu analoqları, bromhidrozon əsasında alınan fosforil, furan, tiopen, morfolin və s. fraqmentləri saxlayan birləşmələrin hər birinin təbabətdə praktiki cəhətdən yararlı olması ümid vericidir.

$\alpha$ -Fosforilkarbonilli birləşmələrin bəzi keçid metalların duzları ilə reaksiyasından alınan nəticələr bu sahədə çalışan tədqiqatçılar üçün praktiki və nəzəri cəhətdən faydalı ola bilər.

**Aprobasiyası və tətbiqi.** Dissertasiya işinin mövzusunə aid 19 elmi əsər, o cümlədən yeddi məqalə (3-ü xarici jurnallarda, 2-si tək müəllifli), 11 tezis (3-ü beynəlxalq) çap olunmuşdur. İşin əsas hissələri Rusiyada, Azərbaycanda keçirilən beynəlxalq və respublika konfranslarında məruzə edilmişdir:

– Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının ildönümünə həsr olunmuş «Kimyanın aktual problemləri» mövzusunda respublika elmi konfransları (Bakı, 2017, 2019, 2021, 2022),

– Koordinasion Birləşmələr Kimyası Analitik Kimyanın Aktual Problemləri – (Bakı, 16-17 noyabr 2017).

– «Advances in synthesis and complexing» The Fourth International Scientific Conference (Moscow, 24-28 aprel 2017).

– V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ, 10-14 сентября 2018).

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

**Dissertasiya işinin strukturu və həcmi.** Dissertasiya işi giriş, üç fəsil (ədəbiyyat icmalı, nəticələrin müzakirəsi, təcrübi hissə), nəticələr, istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısından (181 adda) ibarətdir. Ədəbiyyat siyahısı və 19 şəkil istisna olmaqla dissertasiya işinin ümumi həcmi 168299 işarədir.

*Giriş hissədə* (9254 işarə) işin mövzusunun aktuallığı, işlənmə dərəcəsi, tədqiqatın məqsəd və vəzifələri, alınan nəticələrin elmi yeniliyi, təcrübi əhəmiyyəti və digər mühüm xarakteristikaları haqqında məlumat verilmişdir.

*Birinci fəsildə* (32549 işarə)  $\alpha$ -vəziyyətdə halogen saxlayan karbonilli birləşmələrin kimyası və tədqiqat mövzusunda dair son illərin ədəbiyyat məlumatlarının geniş icmalı verilmişdir.

*İkinci fəsildə* (69136 işarə) karbonilli birləşmələrin sintezi və onların əsasında müxtəlif N-, P-saxlayan birləşmələrin alınması ilə bağlı nəticələrin müzakirəsi aparılmışdır.

*Üçüncü fəsil* (54435 işarə) aparılan tədqiqat işlərinin təcrübi hissəsinin metodikalarına həsr olunmuşdur.

*Nəticələr* bölməsində (2925 işarə) dissertasiya tədqiqatlarından alınmış əsas nəticələr öz əksini tapmışdır.

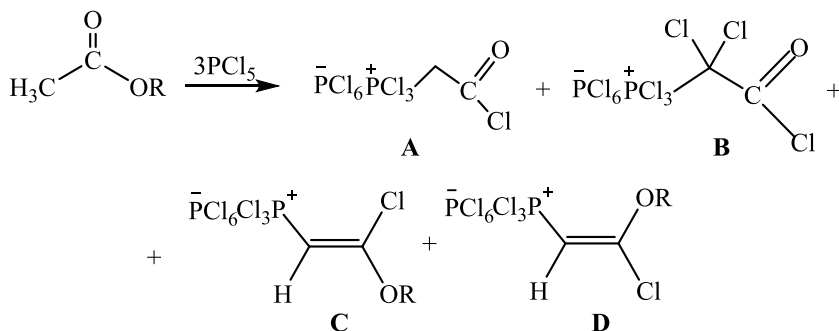
**Aparılan tədqiqatlarda iddiaçının şəxsi töhfəsi.** İddiaçı dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində və tərtib olunmasında bilavasitə iştirak etmişdir. Karbonilli birləşmələrin sintezi və onların əsasında müxtəlif birləşmələrin alınmasına aid dünya ədəbiyyatını əldə edərək xülasə halına salaraq ədəbiyyat icmalında öz müəlliflik yanaşmasını göstərmişdir. Laboratoriya təcrübələrinin yerinə yetirilməsində, maddələrin sintez edilməsində və təmizlənməsində, (vakuum distillə, kristallaşdırma metodları ilə) hər birinin quruluşunu fiziki-kimyəvi tədqiqat üsullarından (NMR, RQA) istifadə edərək öyrənilməsində iddiaçı iştirak etmişdir. Aparılan reaksiyaların mexanizmləri haqqında tək müəllifli məqalələrində öz mülahizələrini irəli sürmüşdür.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

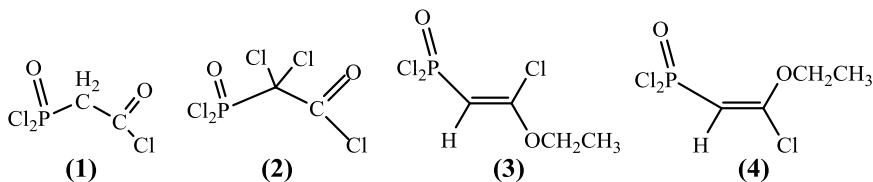
**2.1. Mürəkkəb efirlərin fosfor pentaxloridlə reaksiyasının yeni aspektləri və alınan birləşmələrin konformasion analiz əsasında izahı.** Təqdim olunan bu araşdırma BDU üzvi kimya kafedrasında son zamanlar  $\alpha$ -fosforil karbonilli birləşmələr sahəsində aparılan elmi tədqiqat işlərinin davamını təşkil edir. Mürəkkəb efirlərin fosforlaşmasından və fosfonasetatların əsasında alınan  $\alpha$ -fosforil karbonilli birləşmələrin mono- və polinukleofil reagentlərlə reaksiyaları öyrənilmişdir.

İlkin olaraq başlanğıc maddələrin sintezi məqsədi ilə mürəkkəb efirlərin  $\text{PCl}_5$ -lə fosforlaşması aparılmış və nəticəsində əldə olunan bir

neçə fərqli məqamların olması bu reaksiyaların gedişinə, alınan aralıq komplekslərin quruluşuna aid maraqlı suallara aydınlıq gətirməyə ehtiyac yaratdı. Dissertasiyada icmalda qeyd olunur ki, (səh. 43) alkilasetatların  $\text{PCl}_5$ -lə fosforlaşmasından alınan kompleksin parçalanmasından üç fosforüzvi birləşmə alınır. Müəlliflər tərəfindən kompleksin quruluşu və təbiəti haqda heç bir fikir verilməmişdir. Fərqli olaraq, bizim tərəfimizdən araşdırmalar nəticəsində göstərilmişdir ki, alkilasetatın göstərilən şəraitdə fosforlaşmasından dörd fosforüzvi birləşmə əmələ gəlir. Məntiqi olaraq fərz etmək olar ki, mürəkkəb efiirlərin  $\text{PCl}_5$ -lə reaksiyasından alınan kompleks müxtəlif tərkibə və quruluşa malik olan dörd komplekslərin qarışığından ibarətdir [A+B+C+D].



Göstərilən kompleks qarışığını kükürd qazı ilə işlədikdə uyğun fosforüzvi birləşmələr əldə olunur (1-4).



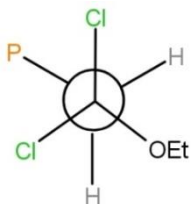
Maddə (1)-in göstərilən reaksiyadan alınması ilk dəfə bizim tərəfimizdən həyata keçirilmişdir və quruluşu  $^1\text{H}$  NMR spektroskopiyası ilə təsdiq edilmişdir. 3.74 m.h., dublet  $^2J_{\text{HP}}=18.95\text{Hz}$  P-CH<sub>2</sub>-fraqmentinin olmasının göstəricisidir.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrində isə 163.83 m.h rezonans signalının olması Cl-C=O qrupunu xarakterizə edir.

Qeyd etmək lazımdır ki, əvvəlki araşdırmalarda müəlliflər aralıq maddə kimi güman edilən maddə (1)-dən birləşmə (2)-nin alınmasını təsəvvür edirdilər. Ancaq bizim tərəfimizdən göstərilmişdir ki, maddə (1) reaksiya şəraitində davamlıdır və maddə (2)-yə çevrilir. Bu

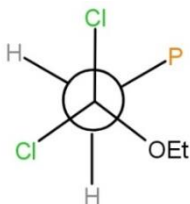


baxımdan da, mürəkkəb efirlərin  $\text{PCl}_5$ -lə fosforlaşma reaksiyasının gedişini fərqli bir mexanizmlə təsəvvür etmək olar. Göstərilən reaksiyanın maraqlı məqamlarından biridə ondan ibarətdir ki, alkilasetatların fosforlaşması nəticəsində yuxarıda qeyd olunduğu kimi iki həndəsi izomerlərin qarışığı alındığı halda, alkilpropionatların eyni şəraitdə fosforlaşmasından yalnız iki reaksiya məhsulu əldə olunur:  $\alpha$ -xlor- $\alpha$ -fosfonpropion turşusunun trixloranhidridi (6) və  $\alpha$ -metil- $\beta$ -xlor- $\beta$ -alkoksi-vinilfosfon turşusunun dixloranhidridi (5) bir izomer şəklində. Bu elmi maraq doğuran fikrə aydınlıq gətirmək üçün biz hər iki reaksiya zamanı alınan komplekslərin davamlı konformerlərinin quruluşuna nəzər salsaq yaranan sualın cavabını izah etmək olar.

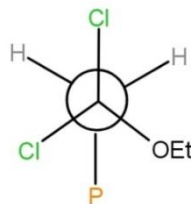
Alkilasetatın fosforlaşmasından alınan kompleksin konformasiyaları



Davamlı (Ia)

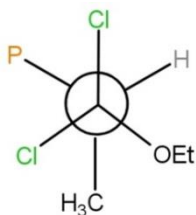


Davamsız (Ib)

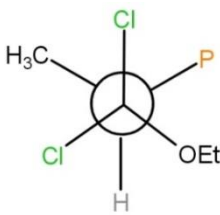


Davamsız (Ic)

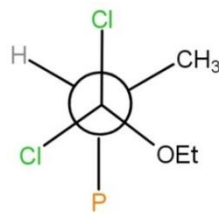
Alkilpropionatın fosforlaşmasından alınan kompleksin konformasiyaları.



Davamlı (IVa)



Davamsız (IVb)

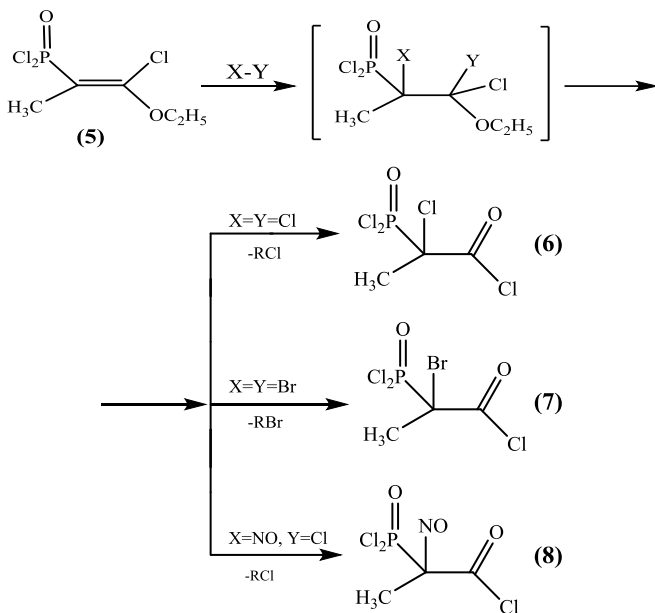


Davamsız (IVc)

Hər iki reaksiyadan alınan davamlı konformerlərin quruluşuna nəzər saldıqda aydın olur ki, alkilasetatdan alınan kompleksin quruluşu iki istiqamətdə elminləşmə reaksiyasına daxil olaraq (iki halda H və Cl atomlarının anti-periplonar vəziyyətdə olmasından) həndəsi izomerlərin qarışığını verir. Alkilpropionat əsasında alınan kompleksin isə yalnız bir vəziyyətdə hidrogen və xlor atomları anti-periplonar vəziyyətdə olduqları üçün elminləşmədə bir izomerin alınması təbiidir.

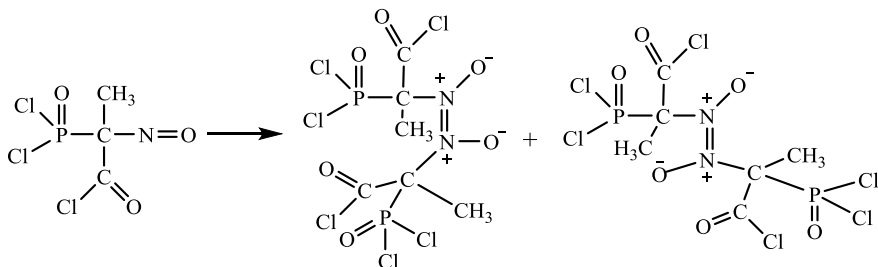
Beləliklə, ilk dəfə olaraq konformasiyon analiz əsasında mürəkkəb efirlərin  $\text{PCl}_5$ -lə reaksiyalarının nəticəsində müxtəlif quruluşa malik olan vinilfosfonatların alınmasına aydınlıq gətirilmişdir.

**2.2.  $\alpha$ -Fosfon,  $\alpha$ -xlorpropion turşusunun trixloranhidridi əsasında sintezlər.** Başlanğıc maddə kimi tədqiqat işlərində istifadə olunan  $\alpha$ -Fosfon,  $\alpha$ -xlorpropion turşusunun trixloranhidridi (6) məlum üsulla etilpropionatın  $\text{PCl}_5$ -lə reaksiyasından əldə olunmuşdur. Reaksiya nəticəsində alınan ikinci reaksiya məhsulu –  $\alpha$ -metil,  $\alpha$ -fosforil, b-xlor, b-etoksivinilfosfonatın (5) müxtəlif elektrofil reagentlərin təsir ilə yüksək çıxımla trixloranhidridə çevrilməsinin mümkünlüyü göstərilmişdir. Belə ki, dixloranhidrid (5)  $0 \div 10^\circ\text{C}$ -də qeyri-polyar həlledicidə ( $\text{CCl}_4$ ) xlor, brom və nitrozoxloridi birləşdirərək davamsız olan,  $\alpha, \alpha$ - dihalogen efirlərini əmələ gətirirlər. Sonuncular isə asanlıqla reaksiya şəraitində dealkilləşərək uyğun trixloranhidridlərə çevrilirlər.

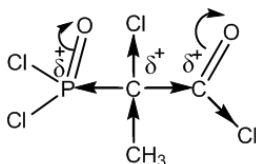


Nəzəri cəhətdən nitrozogrupu saxlayan trixloranhidridin (8) bəzi xüsusiyyətlərini öyrənmək maraqlıdır. Müəyyən edilmişdir ki, nitrozo birləşmələrin termodinamik stabilliyi  $\alpha$ -vəziyyətdə olan radikalın təbiətindən asılıdır. Radikallar elektroakseptor xarakterli olduqda nitrozobirləşmə davamlıdır və monometr şəklində olurlar.

Radikallar elektrodonor olduqda isə dimerləşmə baş verir. Nitrozo-birləşmə (8)–də  $\alpha$ - vəziyyətdə iki elektronoakseptor qrupun ( $>P=O$  və  $-ClC=O$ ) və bir elektrodonor xarakterli  $CH_3$ -fragmentinin olması nəticəsində alınan nitrobirləşmə monometr şəklində tünd yaşıl rənglidir, uzun müddət qaldıqda isə dimerləşərək rəngsizləşir və iki fəza izomeri əmələ gətirir (şəffaf).



Trixloranhidrid (6, 7, 8) də ardıcıl üç elektrofil mərkəzin olması (fosforil-, karbonil və karbon atomu) əsas verir ki, nukleofil reagentlərin təsirindən reaksiyalar karbonil- və fosforil qrupunda əvəzolunma ilə bərabər P-C və C-C rabitələrinin qırılması ilə də baş versin.

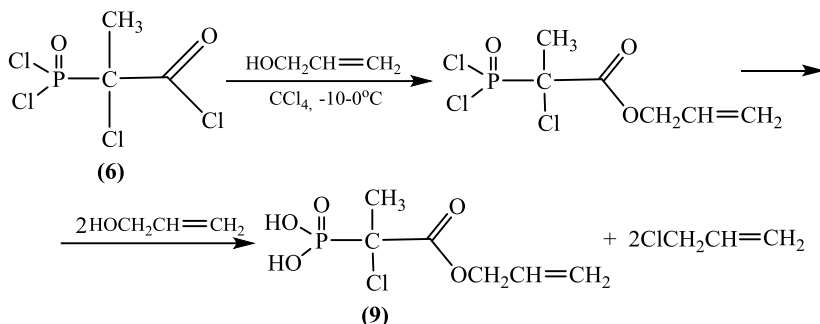


Ədəbiyyatda bu sahədə aparılan araşdırmalardan məlumdur ki, fosfon dixlorsirkə turşusunun trixloranhidridinin alkoqolizi (metanol) selektiv karbonil qrupunda sonra isə fosfor atomunda baş verir. Müəyyən edilmişdir ki, bu reaksiya fenollarla daha mürəkkəb istiqamətdə cərəyan edir və fenolların turşuluğu yüksək olduqda P-C rabitəsinin qırılması müşahidə olunur.

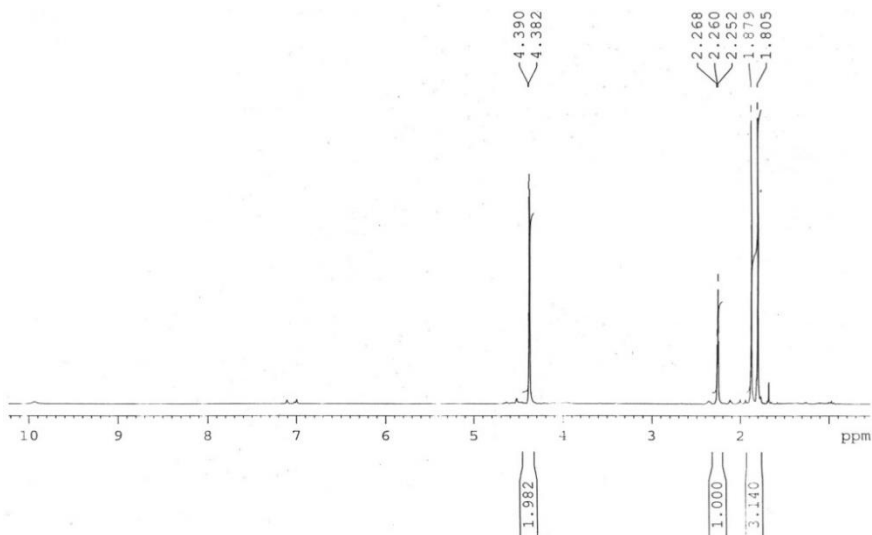
Bu işlərin davamlı olaraq təqdim olunan araşdırılmada trixloranhidridin (6)-nın metanolla müqayisədə daha yüksək turşuluğa malik olan allil və propargil spirtləri ilə reaksiyaları öyrənilmişdir.

Trixloranhidridin (6) allil spirti ilə reaksiyası qeyri polyar həlledicidə ( $CCl_4$ ) 1:3 nisbətində amin iştirakı olmadan  $-10 \pm 0$  °C-də aparılmışdır və müəyyən edilmişdir ki, ilkin olaraq kondensləşmə karbonil atomunda baş verir və uyğun C-allilefiri alınır. Sonrakı mərhələdə isə allil spirtinin qalan hissəsi fosfor atomunda iki xlor atomunu üçlü butil

spirti ilə reaksiyasına oxşar mexanizmlə allil xloridə və  $\alpha$ -xlor,  $\alpha$ -fosfonpropion turşusunun C-allil efirinə (9) çevirir.

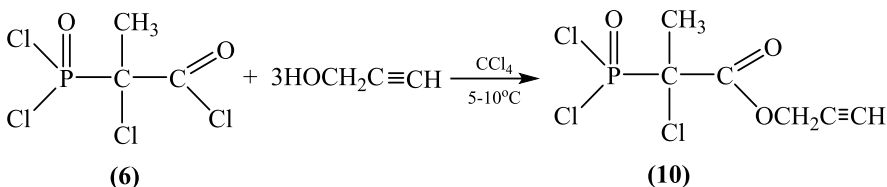


Maddə (9)-un quruluşu  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopiya ilə təsdiq edilmişdir (dissertasiya şəkil 1a,b): (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  m.h. 1.74d (3H,CH<sub>3</sub>, P-C-CH<sub>3</sub>)  $^3\text{J}_{\text{HP}}$  13.8 Hs), 4.55d(2H, OCH<sub>2</sub>,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$  4.5Hs), 5.14-5.24dd(2H,CH<sub>2</sub>=), 5.79 m(1H, CH=), 9.75 s(2H, OH).



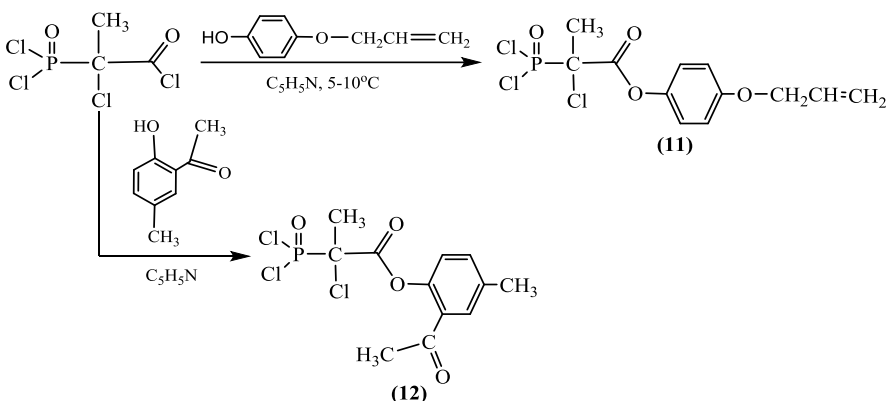
Şəkil 1. Maddə (10)  $^1\text{H}$  NMR spektri.

Analoji şəraitdə trixloranhidrid (6)-nın propargil spirti ilə reaksiyası yalnız karbonil qrupunun yanındakı xlor atomunun əvəz olunması ilə başa çatır və  $\alpha$ -xlor,  $\alpha$ -dixlorfosforil propion turşusunun propargil efiri (10) alınır. (10÷15°C-temperaturda) fosfor atomunun yanındakı xlor atomlarının əvəz olunması baş vermir.



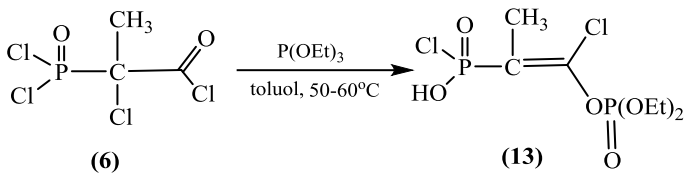
Sadə  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  NMR spektrləri quruluşu tam təsdiq edir.

Trixloranhidridin (6)-nın fenollarla reaksiyası efir mühitində piridin iştirakında aparılması iki məqsəd daşıyırdı: birinci fenolların nukleofilliyinin artırılması və reaksiya gedişinə təsiri, ikinci isə piridin reaksiyanın çıxımına təsirini öyrənmək. Fenol olaraq bu reaksiyalarda allilhidroksinon və 2-asetil-4-metil fenoldan istifadə edilmişdir. Hər iki halda kondensasiya selektiv karbonil atomunda baş verir və orta çıxımla fenilefirləri  $\alpha$ -xlor,  $\alpha$ -fosfonpropion turşusunun dixloranhidridləri (11, 12) sintez olunmuşdur.

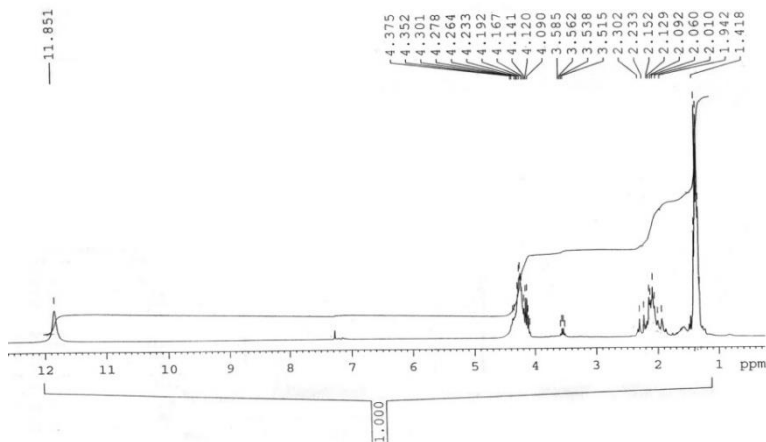


Geniş miqyasda karbon turşularının xloranhidridlərinin fosfitlə reaksiyası asilfosfonatların sintezində geniş istifadə olunur. Digər araşdırmada müəyyən edilmişdir ki, trixlorsirkə turşusunun xloranhidridinin fosfitlə reaksiyası tam başqa mexanizmlə baş verərək fosfat quruluşlu birləşmə verir.

Nəzərə alsaq ki, trixloranhidrid (6) bəzi xüsusiyyətlərinə və quruluşuna görə trixlorsirkə turşusunun xloranhidridinə bənzəyir, bu baxımdan trixloranhidrid (6)-nın fosfitlə reaksiyasının öyrənilməsi maraqlıdır. Bu reaksiya toluolda  $50-60^\circ\text{C}$ -də 1 saat müddətində aparılmış və yüksək çıxımla (76%)  $\alpha$ -metil,  $\beta$ -xlor,  $\beta$ -dietoksifosfatovinilfosfon turşusunun dixloranhidridi (13) əldə olunmuşdur.

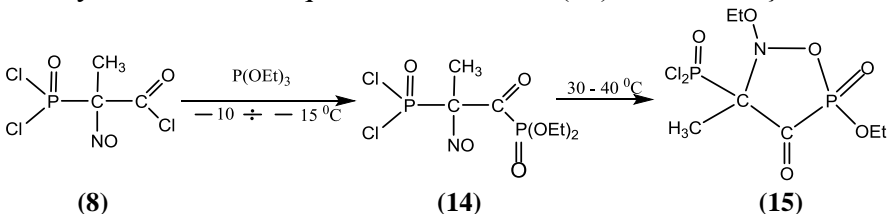


Birləşmə (13) sulu mühitdə uzun müddət qaldıqda fosfat turşusunun çökməsi onun (13) fosfat xarakterli olmasını təsdiqləyir. Əlavə olaraq  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  və  $^{31}\text{P}$  NMR spektrləri maddə (13) quruluşunu tam təsdiq edir.

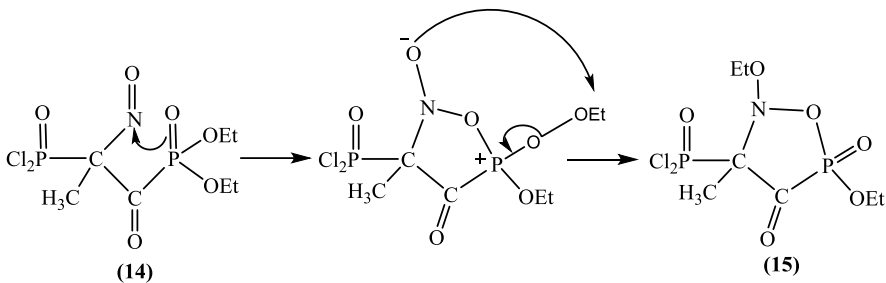


Şəkil 2. Maddə (13)-ün  $^1\text{H}$  NMR spektri.

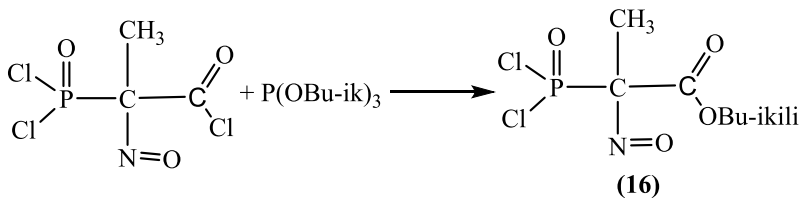
$\alpha$ -nitrozo,  $\alpha$ -fosfonpropion turşusunun trixloranhidridinin (8) trialkilfosfitlərlə reaksiyası temperaturdan və fosfitlərinin təbiətindən asılı olaraq bir neçə istiqamətdə baş verir. Müəyyən edilmişdir ki, trixloranhidrid (8)-in trietilfosfitlə reaksiyasını  $-15^\circ\text{C}$ -də aparıldıqda reaksiya trixloranhidrid (6)-dan fərqli olaraq Arbusov sxemi üzrə baş verir və nəticədə difosfonat (14) alınır. Sonuncu  $30-40^\circ\text{C}$ -də daxili tsikilləşmə reaksiyasına daxil olaraq 1,2,5-oksazafosfat (15) törəməsinə çevrilir.



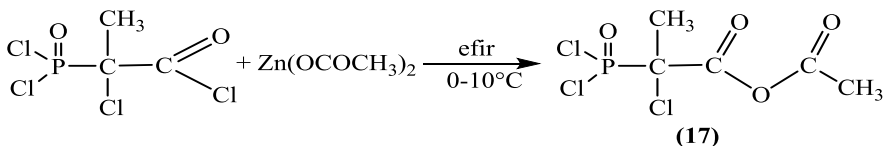
Maddə (14)-dən birləşmə (15)-in alınma mexanizmini belə təsəvvür etmək olar:



Bu reaksiyada ikili tributil fosfitdən istifadə etdikdə sonuncu ambidentlik xassəsi göstərir və reaksiyanın oksigenin iştirakı ilə getməsi müşahidə olunur və yalnız C-efirləşmə məhsulu (16) əldə olunur. Reaksiyanın gedişinə sterik faktorunda təsiri olduğu ehtimal olunur.

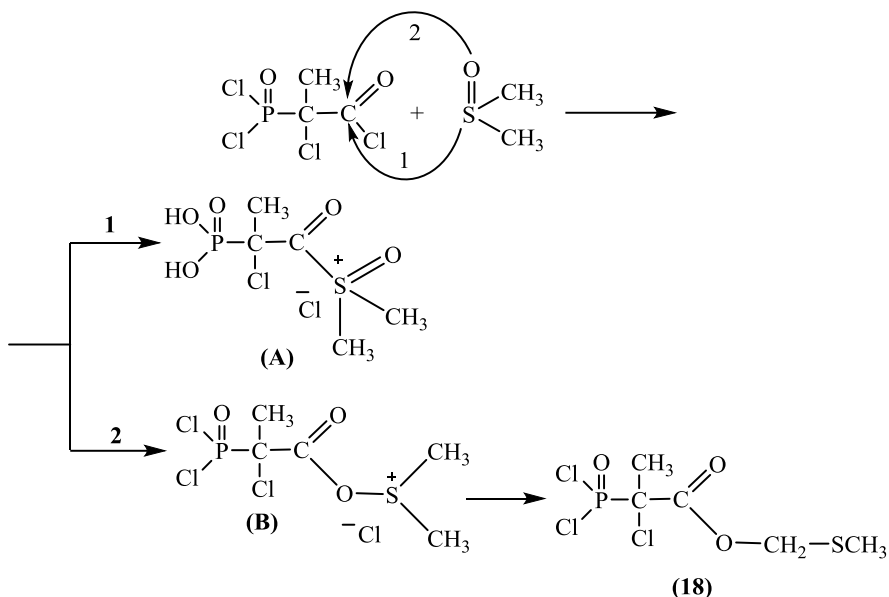


Efir mühitində trixloranhidrid (6)  $0-10^{\circ}\text{C}$ -də sink asetatla nukleofil əvəzlənmə reaksiyasına daxil olaraq turşuların anhidridinə (17) çevrilir.



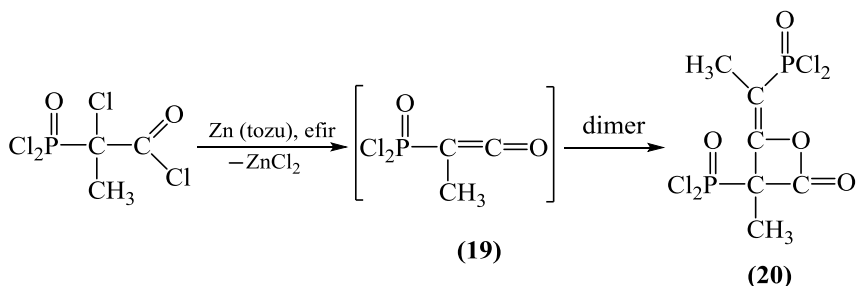
Sxemdən görüldüyü kimi bu reaksiyada da nukleofil əvəzlənmə reaksiyası selektiv karbonil qrupunda baş verir.

Trixloranhidrid (6)-nın dimetilsulfoksidlə reaksiyası bir qədər gözlənilməz idi. Reaksiya yüksək temperaturun ayrılması ilə gedir və reaksiyanın gedişini tənzimləmək üçün buzlu su ilə soyutmağa ehtiyac duyulur. Göstərilən reaksiyada dimetilsulfoksid ambidentlik xassəsi göstərərək trixloranhidridin elektrofil mərkəzinə (karbonil atomu nəzərdə tutulur) kükürd və oksigen atomlarının həmləsi nəticəsində uyğun oksosulfon duzu (A) və asiloksisulfid duzu (B) əmələ gətirir. Sonuncunun bir hissəsi reaksiya şəraitində Pummerer yenidən qruplaşma nəticəsində sulfidə (18) çevrilir.



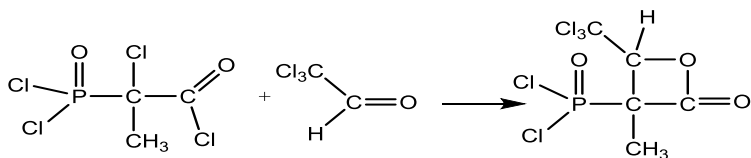
Alınmış kristal maddənin iki birləşmənin qarışığından ibarət olduğu  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopiyaya üsulu ilə təsdiq olunmuşdur.

Ədəbiyyatda ketenlərin preparativ sintez üsullarından biridə  $\alpha$ -vəziyyətində halogen saxlayan turşuların halogenanhidridinə sink tozu ilə təsirinə ibarətdir. Bu baxımdan trixloranhidridi (6) uyğun fosfor saxlayan ketenin alınması üçün ən əlverişli substrat hesab etmək olar. Qeyd etmək lazımdır ki, fosfonketenlər sahəsində ədəbiyyatda praktiki məlumat yoxdur. Beləliklə ilk dəfə olaraq göstərilmişdir ki, qeyri polyar həlledicidə (efir, heksan və s) trixloranhidrid (6) sink tozunun təsirinə ayrılma reaksiyasına (dexlorlaşma) məruz qalaraq uyğun ketenə çevrilir (19). Alınmış keten qaldıqda dimerləşir (20) və davamlı olaraq qalır.



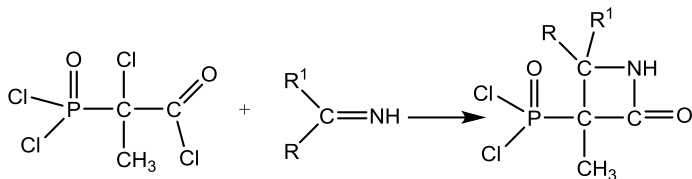


Maddə (20)  $^1\text{H}$  NMR spektrində iki dublet 1.8 və 2.7 m.h. olması dimerdə  $\text{CH}_3$  qruplarının  $\text{sp}^3$  və  $\text{sp}^2$  hibrid karbon atomlarının yanında yerləşdiyini təsdiq edir. Göstərilən reaksiyanı karbonilli birləşmələrin iştirakında apardıqda reaksiya zamanı alınan keten (19) yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olduğundan karbonilli birləşmə ilə tsiklləşmə reaksiyasına daxil olaraq  $\beta$ -lakton tipli birləşməyə çevrilir.



(21)

Bu reaksiyada geniş çeşidli aktiv doymamış birləşmələrdən istifadə etdikdə müxtəlif heterotsiklik birləşmələrin əldə olunmasına imkan yaranır. Təqdim olunan reaksiyada iminlərdən istifadə etdikdə alınan keten imin qrupu ilə tsiklləşmə nəticəsində  $\beta$ -laktam (22) əmələ gətirir.



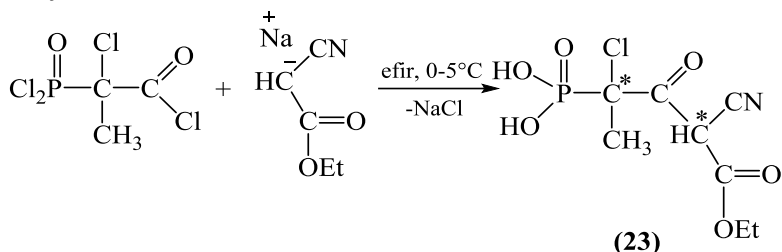
$\text{R}=\text{H}; \text{R}^1=\text{Ph}$

(22)

Yekun olaraq qeyd etmək lazımdır ki, trixloranhidrid (6) və bu tipli birləşmələrin müxtəlif alkenlərlə reaksiyası əsasında zərif üzvi sintezdə geniş çeşiddə heterotsiklik birləşmələrin alınmasına nail olmaq olar.

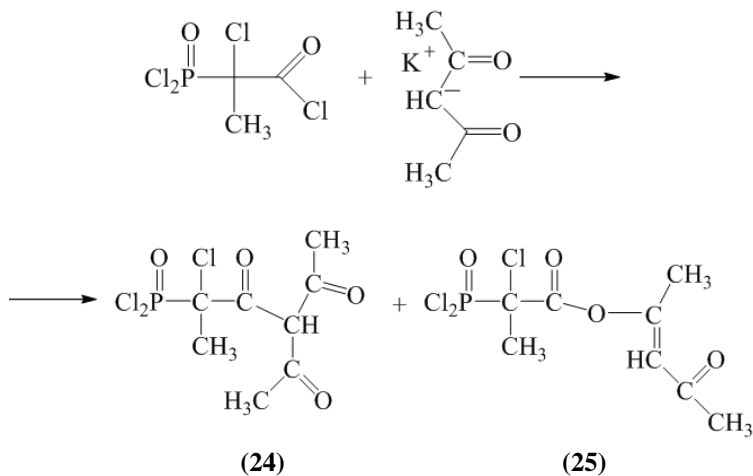
**2.3.  $\alpha$ -Xlor- $\alpha$ -fosfonpropion turşusunun trixloranhidridinin (6) C-nukleofil reagentlərlə reaksiyası.** Təqdim olunan araşdırmada trixloranhidrid (6) ilə reaksiyada reagent kimi asetilasetonun və etilsianoasetatın natrium və yaxud kalium törəmələrindən istifadə olunmuşdur. Hər iki göstərilən reagentlər ambidentlik xassəyə malik olduqlarından iki növ birləşmələrin əmələ gəlməsi gözlənilən idi. Müəyyən edilmişdir ki,  $\alpha$ -fosfon  $\alpha$ -xlorpropion turşusunun trixloranhidridinin (6) etilsianoasetatın kalium duzu ilə reaksiyası efir mühitində 0-

5°C-də aparılmış və nəticədə yalnız C-asilləşmə (23) məhsulu əldə olunmuşdur.

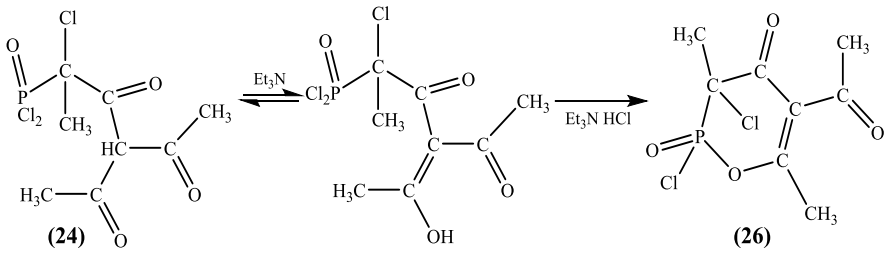


Sintez olunmuş birləşmədə (23) iki asimmetrik karbon atomunun varlığı, alınan diasteromerlərin 4 fəza izomerlərinin qarışığından ibarət olması <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C NMR spektrlərindən aydın görünür.

Analoji şəraitdə trixloranhidrid (6) asetilasetonun kalium törəməsi ilə reaksiyaya daxil olaraq C- (24) və O- (25) asilləşmə məhsullarını verir.



Alınan qarışıqdan 35-40 °C-də şiddətli HCl-in kəskin formada ayrılması müşahidə olunur. Araşdırmalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, birləşmə (24) tədricən enollaşır və molekul daxili tsiklləşərək (HCl ayrılması ilə) oksafosfarinana çevrilir (26). Bu prosesdə üçlü aminlərdən istifadə olunması tsiklləşmə prosesini sürətləndirir və çoxlu miqdarda üçlü amin hidroxlorid alınır (amorf şəkildə). Sözsüz ki, üçlü amindən istifadə etmək həm birləşmə (24)-ün enollaşmasına, həm də HCl ayrılmasına səbəb olur.

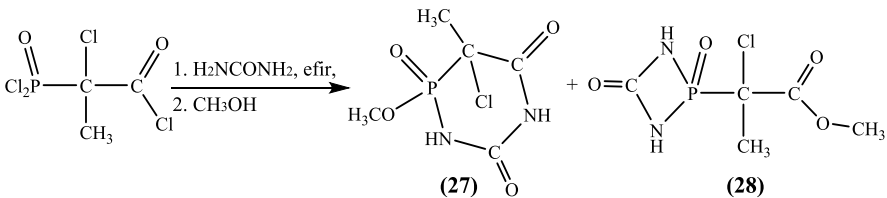


Qarışıqda fosfat xarakterli birləşmənin az miqdarda olması yalnız başlanğıc və yaxud reaksiya məhsullarının P-C rabitəsinin qırılması nəticəsində mümkündür.

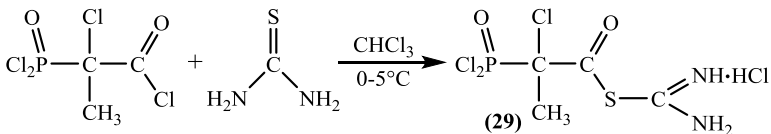
**2.4. Trixloranhidrid (6) N,N-və N,S və N,O-binukleofil reagentlərlə reaksiyası.** Məlumdur ki, geniş çeşiddə barbituratlar təbətdə dərman maddəsi kimi istifadə olunurlar. Bu baxımdan barbituratların fosforlu analoqlarının sintezini aktual hesab etmək olar. İlk fosfonbarbituratlar BDU üzvi kimya kafedrasında fosfonasetatin karbamidlə alkoqolyatların iştirakında reaksiyasından alınmışdır.

Fosfonbarbituratların preparativ cəhətdən sintezində fosfonkarbon turşularının trixloranhidridlərindən istifadə olunmasını səmərəli hesab etmək olar, çünki trixloranhidridin tərkibində üç aktiv xlor atomunun olması imkan yaradır ki, çox çeşidli fosforsaxlayan barbituratlar və fosfor, azot, kükürd saxlayan o sinifə aid birləşmələr sintez edilsin.

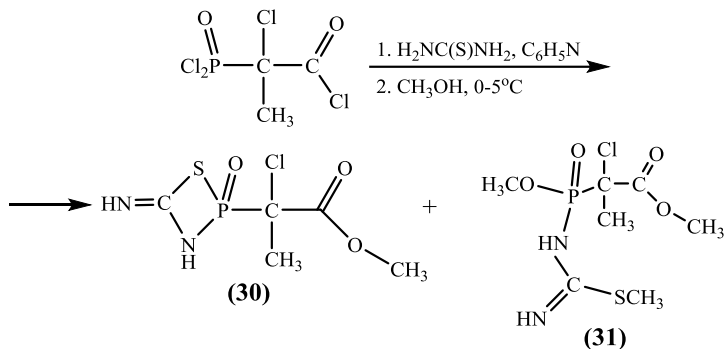
Bu məqsədlə trixloranhidridin (6) karbamidlə efir mühitində piridin iştirakında reaksiyasından alınan qarışıq son mərhələdə metanol ilə işlənmiş və fosfonbarbiturat (27) və 1,3,2-diazafosfaetan (28) törəməsi sintez edilmişdir.



Göstərilən reaksiya tiokarbamidlə xloroformda piridin iştirakı olmadan 0-5°C-də aparıldıqda (S-asilləşmə) tiouronium duzu (29) əmələ gəlir.

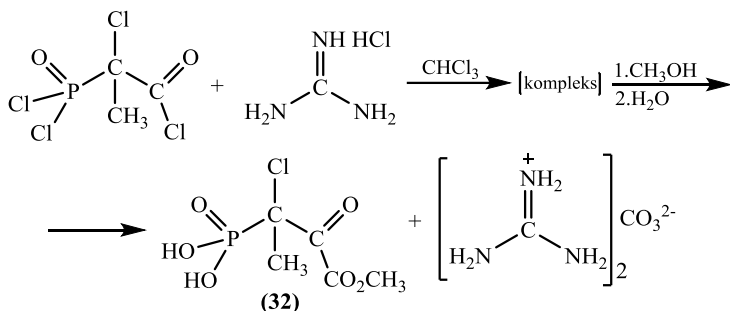


Bu reaksiyanı eyni şəraitdə piridin iştirakında apardıqda və sonrakı mərhələdə metanolla işlədikdə iki fosfor saxlayan məhsul alınmışdır: tsiklik quruluşa malik olan imin (30) və amid (31).



Maddə (30) və (31)-in alınma mexanizmi dissertasiyada verilmişdir.

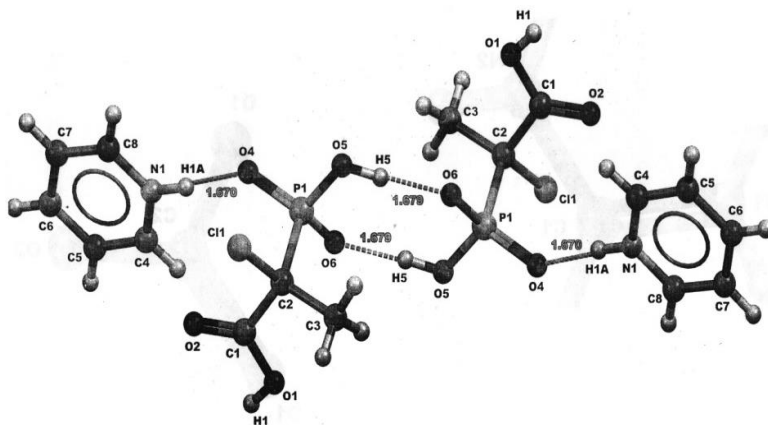
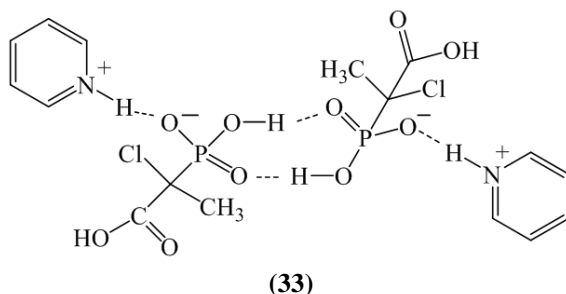
Trixloranhidrid (6) quanidin hidroxloridlə xloroformda bir başa kompleks əmələ gətirir. Kompleksin üzərinə metanol əlavə etdikdə kompleksin parçalanması baş verir. Alınmış qarışığı su ilə işlədikdə su fazasından 24-36 saat müddətində ağ rəngdə monokristallar çökür. Bütün spektroskopik göstəricilər alınan kristalın  $\alpha$ -xlor- $\alpha$ -fosfonpropion turşusunun metil efiri (32) olduğunu təsdiq edir. Qarışıqdan əldə olunmuş digər kristal isə RQA göstəricilərinə görə quanidin dikarbonat duzuna məxsusdur.



Trixloranhidrid (6)-nın kimyəvi xassələrini araşdırdıqda zərurətdən yaranan bir suala aydınlıq gətirməyi vacib hesab etdik. Göstəriləndiyi kimi trixloranhidrid (6)-nın əksəriyyət nukleofil əvəzolma reaksiyaları efir və yaxud xloroform mühitində piridin iştirakında aparılmışdır. Reaksiyanın yekunu olaraq alınan piridinhidroxloridi sistemdən xaric etmək üçün qarışıq su ilə işlənir və su fazasından 5-6 gün müddətində

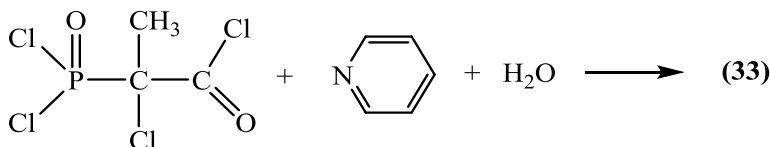
ağ kristallar çökür.

Həmin kristalların quruluşu  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR və RQA üsulu ilə öyrəniləndə bu birləşmənin  $\alpha$ -xlor,  $\alpha$ -fosfonpropion turşusunun dimeri və tərkibində iki piridin molekulu saxlayan bir kompleks (33) olduğunu göstərir (şəkil 3).



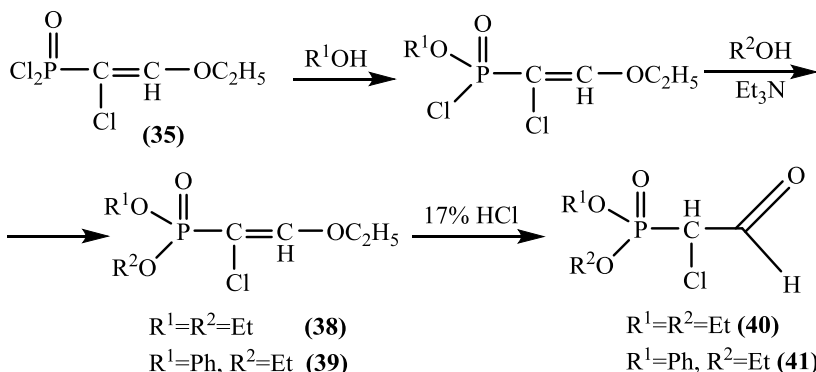
Şəkil 3. Kompleks (33)-ün rentgen quruluşu.

Güman etmək olar ki, reaksiya məhsulunun bir hissəsi və yaxud reaksiyaya daxil olmayan trixloranhidrid (6) su ilə hidroliz olaraq  $\alpha$ -xlor  $\alpha$ -fosfonpropion turşusuna çevrilir, Sonuncu isə piridin təsirinə dimerləşir və kompleks (33) əmələ gətirir. Eksperimental olaraq bu hipoteza öz təsdiqini tapmışdır.

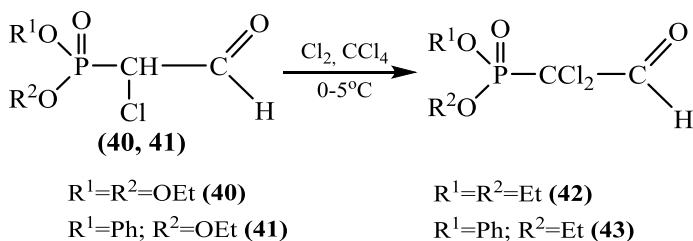


**2.5. Fosfonmono və dixlorsirkə aldehidlərinin sintezi və bəzi çevrilmələri.** Bu sahədə aparılan elmi araşdırma son bir neçə ildə BDU-da aparılan  $\alpha$ -xlor,  $\alpha$ -fosfonkarbonilli birləşmələr mövzusunda tədqiqat işinin davamını təşkil edir. Fərqli olaraq məqsəd fosfor atomunda qarışıq efir, efiroamid fraqmentləri saxlayan  $\alpha$ -halogen,  $\alpha$ -fosforilaldehidlər sintez etmək və onların bioloji aktivliyini öyrənmək olmuşdur.

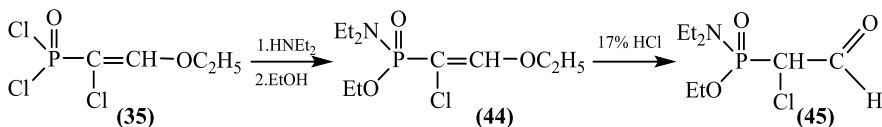
Təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki, fosfor atomunun yanında yerləşən xlor atomlarının nukleofil reagentlərə qarşı (ROH, R<sub>2</sub>NH və s.) münasibəti müxtəlifdir. Fosfondixloranhidridlərdə birinci xlor atomu nukleofil reagentlərin təsirindən -10÷0°C-də əvəz olduğu halda, ikinci xlor atomunun əvəz olunması bir qədər yuxarı temperaturda baş verir. Belə fərqin olması imkan yaradır ki, ardıcıl olaraq fosfor atomunda xlor atomlarını əvəz etməklə qarışıq efirlər, efiroamidlər və s. müxtəlif çeşidli fosforüzvi aldehidlərin alınmasına nail olunsun.



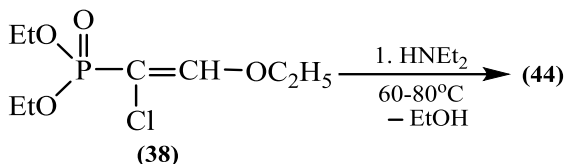
Maddələrin (40) və (41) CCl<sub>4</sub> mühitində 0-5°C-də xlorlaşmasından fosfondixlorsirkə aldehidləri (42, 43) sintez edilmişdir.



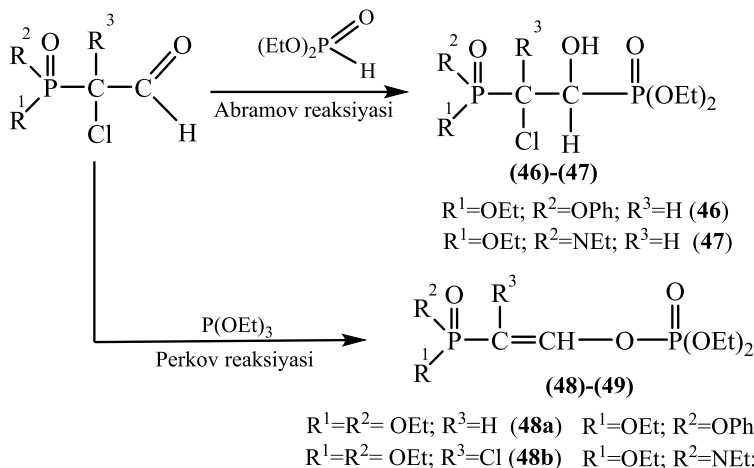
Yuxarıda göstərilən ardıcılıqla dixloranhidrid (35)-dən efir-amid (44) və onun isə hidrolizindən aldehid (45) alınmışdır.



Birləşmə (44)  $\alpha$ -xlor- $\beta$ -etoksivinilfosfonatın dietilefirinə (38) dietilaminlə təsir etdikdə də alınması mümkündür. Bu reaksiyada yalnız fosfor atomunun yanında olan iki etoksi qrupdan birinin dietilaminlə əvəz olunması baş verir.



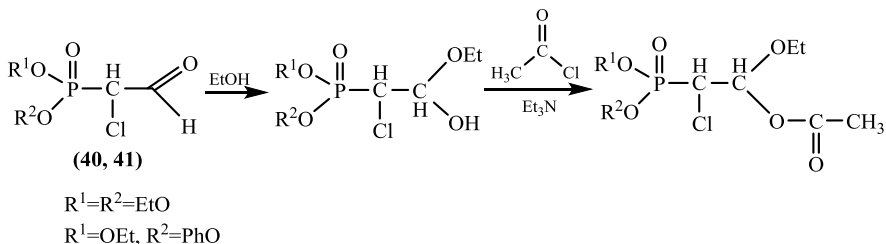
Sintez edilmiş aldehidlərdə eyni vaxtda xlor və fosforil qruplarının olması onların reaksiya aktivliyinin yüksəlməsinə səbəb olur. Beləliklə aldehidlər (41, 45) trialkil fosfitlə və dialkilfosfitlə də reaksiyaya daxil olaraq Perkov məhsulu (48-49) və hidrosifosfonatlar (46-47) əmələ gətirirlər.



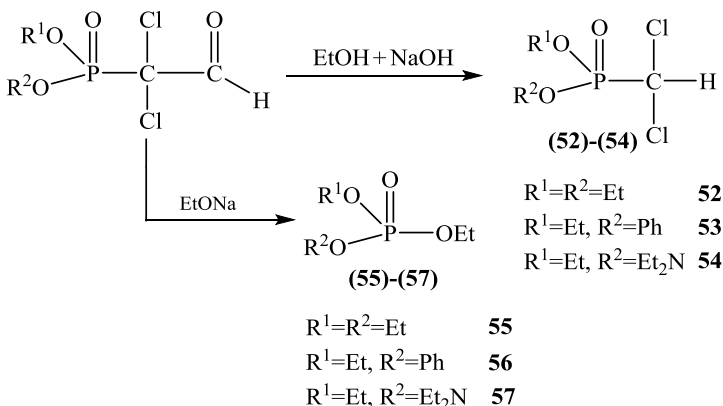
Qeyd etmək lazımdır ki, Abramov reaksiyası nəticəsində alınan birləşmələr (46, 47) insektisid kimi geniş istifadə olunan xlorofosun fosforlu törəməsi olduğu üçün onların kənd təsərrüfatında əhəmiyyətli pestisid olmasını ehtimal etmək olar.

Bununla yanaşı, sintez olunmuş aldehidlər otaq temperaturunda heç bir katalizatorunun iştirakı olmadan birləşmə reaksiyasına daxil olaraq

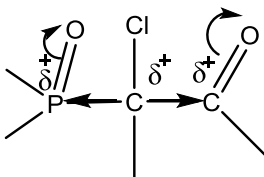
(spirtlərlə, tiospirtlərə və s.) nisbətən davamlı yarımasetal quruluşa malik olan birləşmələr və onların əsasında asetallar, asilallar sintez edilmişdir.



Bu reaksiyada spirtli qələvi mühitindən istifadə etdikdə (yaxud ikili amindən) haloform parçalanma müşahidə olunur. Heteroloji fazada quru alkoqolyatdan istifadə olunduqda P-C rabitəsinin parçalanması baş verir.

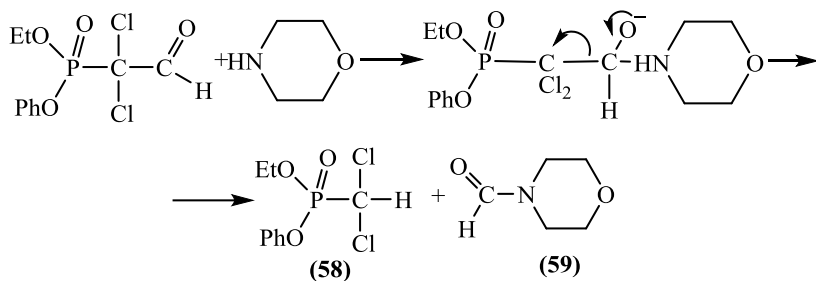


Göstərilən P-C və C-C parçalanmaya səbəb üç eyni müsbət yük daşıyan fosfor-karbon-karbon atomlarının 1,2,3-vəziyyətdə olması ilə izah olunur.



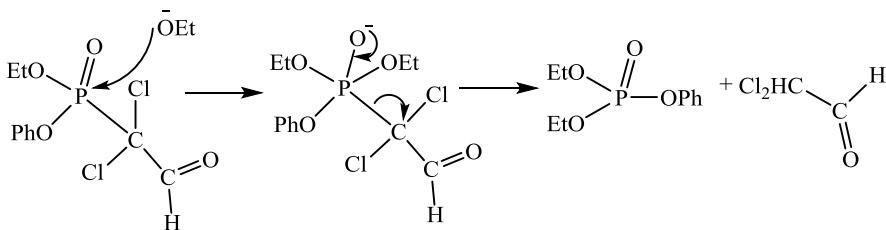
Nukleofil reagentin xarakterindən asılı olaraq həmlə karbon atomuna olduqda haloform tipli parçalanma baş verir. Aldehid (43) morfininin təsirindən aşağıda göstərilən sxem üzrə C-C parçalanmaya məruz qalır.





haloform parçalanma

Aldehid (43) də alkoqolyatın təsirindən P-C rabitəsinin parçalanması baş verir və nəticədə fosfat və dixlorsirkə aldehidi alınır.



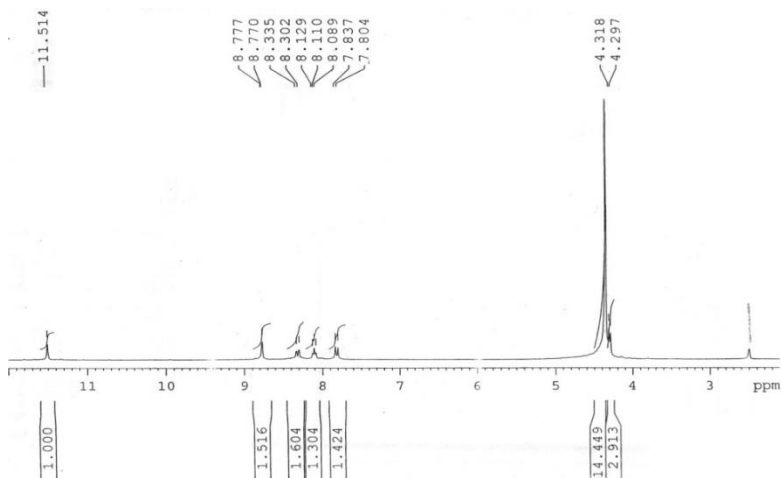
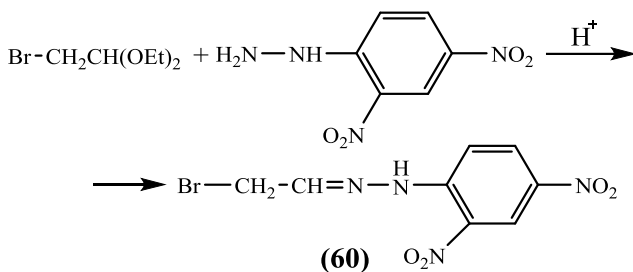
Ədəbiyyat və bizim tərəfimizdən aparılan araşdırmaların təhlilindən məlum olur ki, iki halda P-C rabitəsinin parçalanması mümkün olur: birinci qeyd olunduğu kimi nukleofil reagentin fosfor atomuna həmləsi nəticəsində və ikincisi fosforlu birləşmənin ilid formasına ( $>P=C$ ) keçidi baş verdikdə.

Yekun olaraq qeyd etmək lazımdır ki, belə sistemlərin yeni nümayəndələrinin sintezinə və xassələrinin öyrənilməsinə ehtiyac duyulur.

**2.6. Bromsirkə aldehidinin hidrozonun əsasında sintezlər.** Halogen saxlayan hidrozonlar üzvi kimyada az öyrənilən sahələrdən biridir. Bu tip birləşmələri geniş miqyasda üzvi sintezdə azot, fosfor və kükürd saxlayan hidrozonların sintezində yararlı hesab etmək olar. Digər tərəfdən hidrazonlar ən çox təbabətdə geniş istifadə olunan indolların əsasını təşkil edir (Fişer reaksiyası).

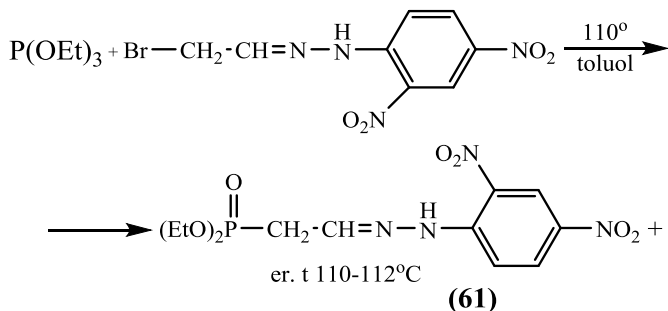
Otaq temperaturunda, turş mühitdə bromsirkə aldehidinin dietilasetalının 2,4-dinitrofenilhidrazinlə reaksiyasından yüksək çıxımla bromsirkə aldehidinin 2,4-dinitrofenilhidrazonu (60) sintez edilir.

Hidrozon (60)-da brom atomunun aktiv olması səbəbindən onun müxtəlif P-, O-, N- və S-nukleofil xarakterli reagentlərlə reaksiyasından yeni tip element üzvi birləşmələrin sintezinə nail olunur.



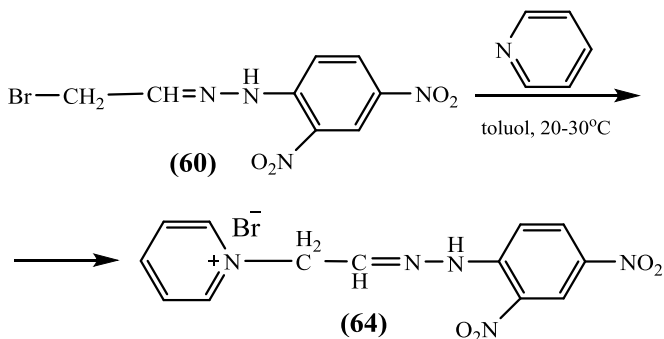
Şəkil 4. Maddə (60)  $^1\text{H}$  NMR spektri.

Beləliklə, hidrozon (60)-ın trietilfosfitlə reaksiyasından toluol mühitində  $110^\circ\text{C}$ -də yüksək çıxımla fosforsirkəaldehidinin hidrozonu (61) və az miqdarda sonuncunun prototrop izomerləşmə məhsulu (62) əldə olunmuşdur.



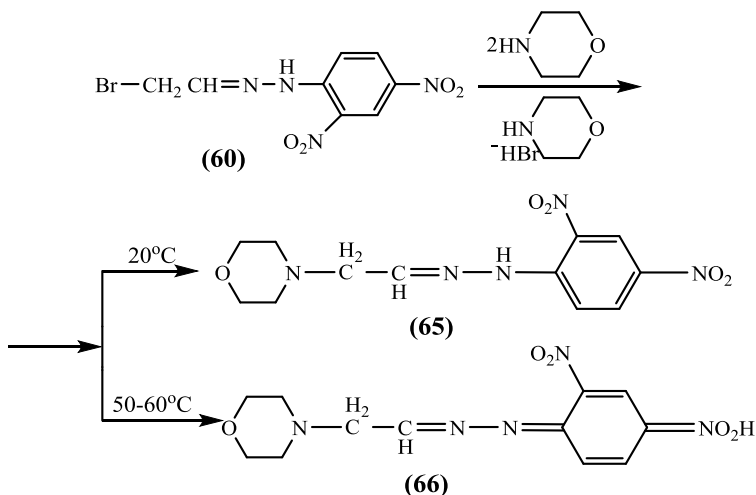


Otaq temperaturunda hidrazon (60) piridinlə uyğun dördlü ammoniumduzu (64) əmələ gətirir.



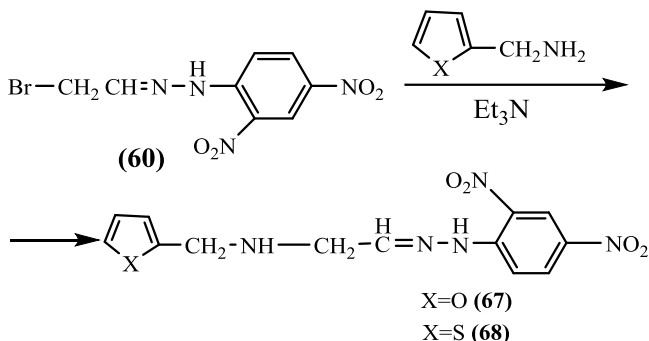
Qeyd olunur ki, piridin zəif əsas olduğundan maddə (64)-də prototrop izomerləşmə baş vermir.

Piridindən fərqli olaraq morfolin hidrozon (60)-da brom atomunu otaq temperaturunda əvəz edir və morfolinohidrazon (65) əmələ gətirir (portağal rəngdə). Göstərilən reaksiya yuxarı temperaturda aparıldıqda (50-60°C) yenə rəng dəyişməsi müşahidə olunur ki, bu reaksiya məhsulunda elektron yenidən qruplaşmanın (xinoid quruluş alınır) göstəricisidir (66).

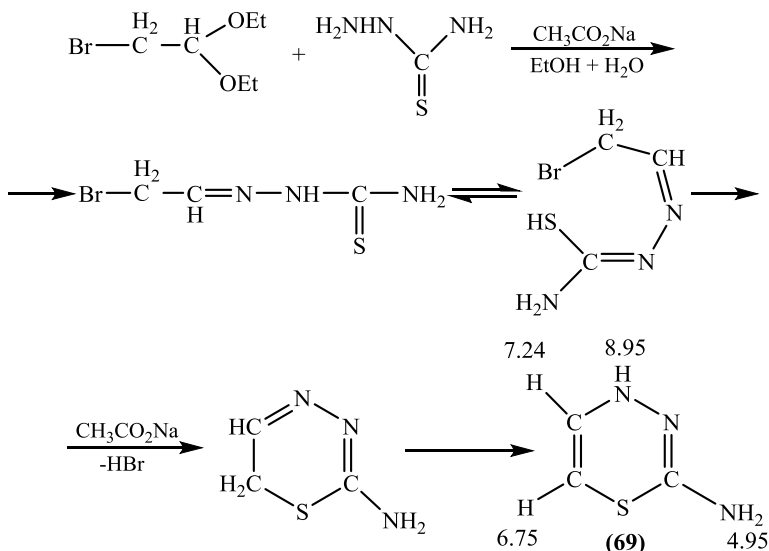


Tiofen və furan bir çox bitkilərin və vitaminlərin tərkib hissəsi olduğu üçün bu struktur fraqmentlərini hidrazon (60)-ın tərkibinə daxil edilməsi bioloji aktivlik cəhətdən aktualdır.

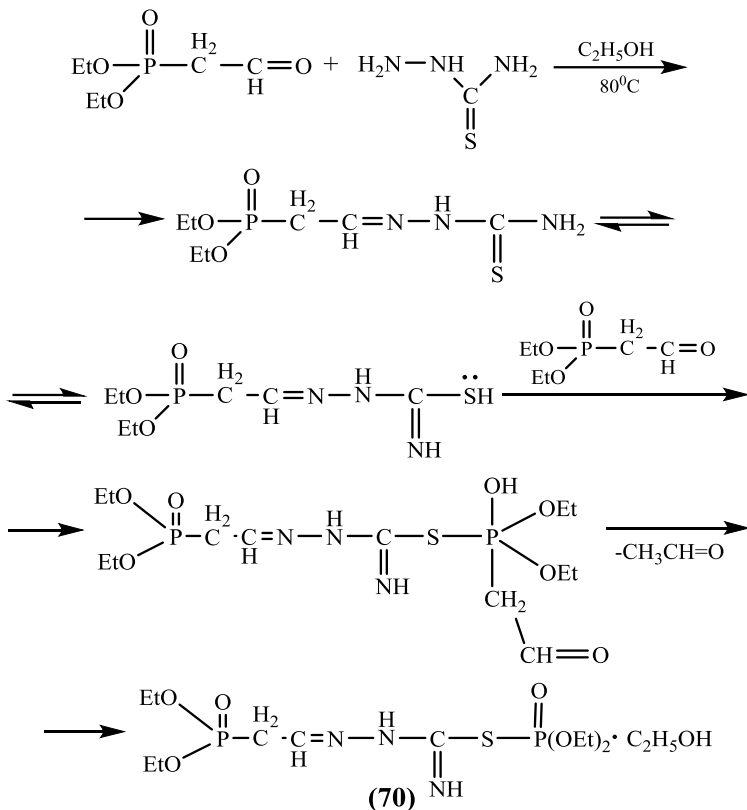
Bu məqsədlə hidrazon (60)-ın  $\alpha$ -aminometilfuran və  $\alpha$ -aminometiltiofenlə reaksiyaları öyrənilmişdir. Göstərilən aminlərin hidrazon (60) ilə alkilləşməsindən iki aromatik nüvə saxlayan polifunksional hidrazonların yeni nümayəndələri sintez edilmişdir (67, 68).



**2.7  $\alpha$ -Brom- və  $\alpha$ -fosforil sirkə aldehydlərinin və fosfonasetatın N,N- və N,S-nukleofil reagentlərlə reaksiyaları.** Bromsirkə aldehydinin dietilasetalının tiosemikarbazin hidroxloridlə natrium asetat istirakında etanol-su mühitində reaksiyasından alınmış bromsirkə aldehydinin tiosemikarbozonu reaksiya şəraitində molekulyar daxili S-alkilləşmə nəticəsində altı üzvlü hetrotsiklik birləşməyə çevrilir və sonuncu prototrop izomerləşməyə uğrayaraq 1,3,4-tiadiazinana (69) keçir.

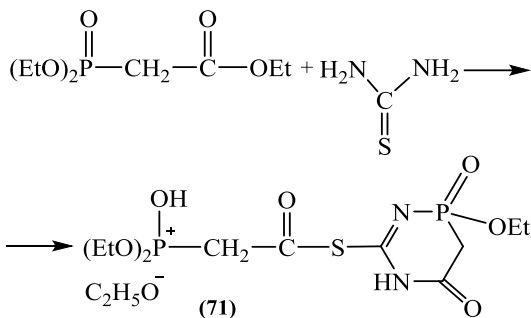


Fosforsirkə aldehydi əsasında alınan tiosemikarbozon ikinci fosforsirkə aldehydi ilə reaksiyaya daxil olaraq N-[dietoksifosforiltioimino] fosforsirkə aldehydinin hidrozonunu (70) əmələ gətirir.

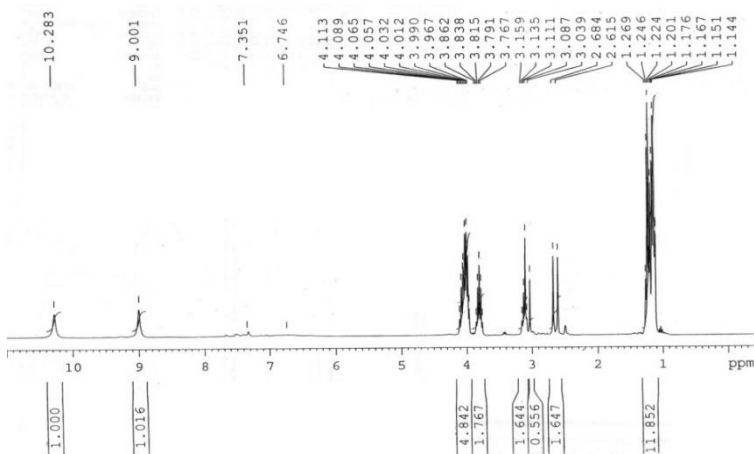


Verilən sxemdən göründüyü kimi birinci mərhələdə alınmış tiosemikarbazonun ikinci fosforsirkə aldehydinin molekulası ilə kondensləşməsi P-C rabitəsinin parçalanması ilə baş verir və reaksiya nəticəsində alınan maddə (70) özündə bir molekula etil spirti saxlayır.

BDU-nun üzvi kimya kafedrasında fosfonasetatin karbamidlə kondensləşməsi nəticəsində alkoqolyat iştirakında fosfonbarbituratların ilk nümayəndəsi sintez edilmişdir. Bu işlərin davamı olaraq trietilfosfonasetatin tiokarbamidlə reaksiyası 80-90°C-də aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, kondensləşmədə iki fosfonasetat molekulası iştirak edir və son olaraq tiofosfonbarbituratın S-[dietoksifosforiletanoil] (71) törəməsi alınır.

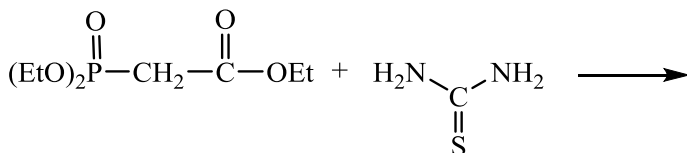


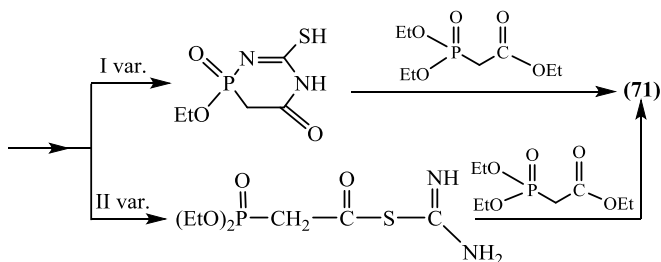
Bütün  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  NMR spektrlərinin göstəricilərinə əsaslanaraq birləşmə (71) tərkibində bir molekula etanolun olması təsdiq edilir.



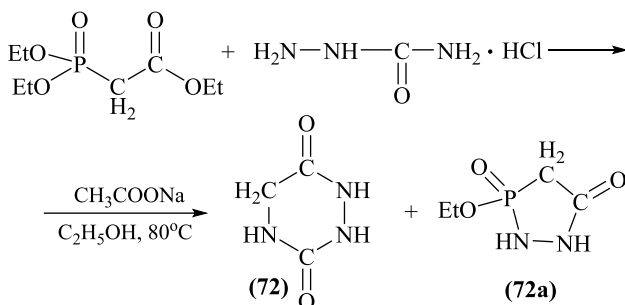
Şəkil 5. Maddə (71)  $^1\text{H}$  NMR spektri.

Maddə (71) alınmasını iki sxem üzrə belə təsəvvür etmək olar. Birinci variantda fosfonasetat tiokarbamidlə kondensləşərək fosfonbarbiturat əmələ gətirir və sonuncu fosfonasetatın ikinci molekulası ilə kondensləşərək birləşmə (71) çevrilir. Digər variantda isə fosfonasetat tiokarbamidlə kükürd atomunun iştirakı ilə kondensləşərək fosfonasetatiouroniuma çevrilir və ikinci fosfonasetat molekulası ilə maddə (71) verir.

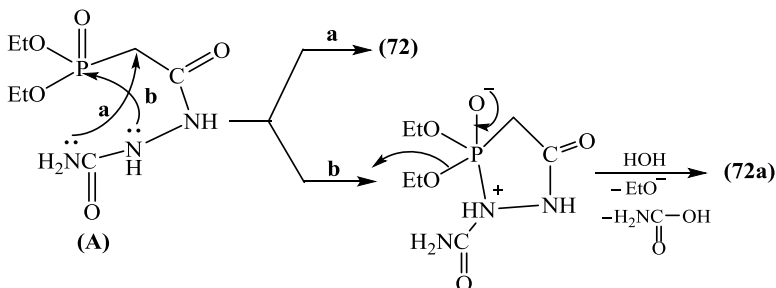




Fosfonasetatın semikarbazid hidroxloridlə reaksiyası natrium asetat iştirakında 80°C-də P-C rabitəsinin parçalanması ilə baş verir və triazin (72) törəməsi alınır. Su fazasından bir müddətdən sonra (72 saat) çökən ağ kristalların (az miqdarda) NMR  $^1\text{H}$  göstəricilərinə görə diazafosfolan (72a) törəməsi olduğu təsdiq edilir.

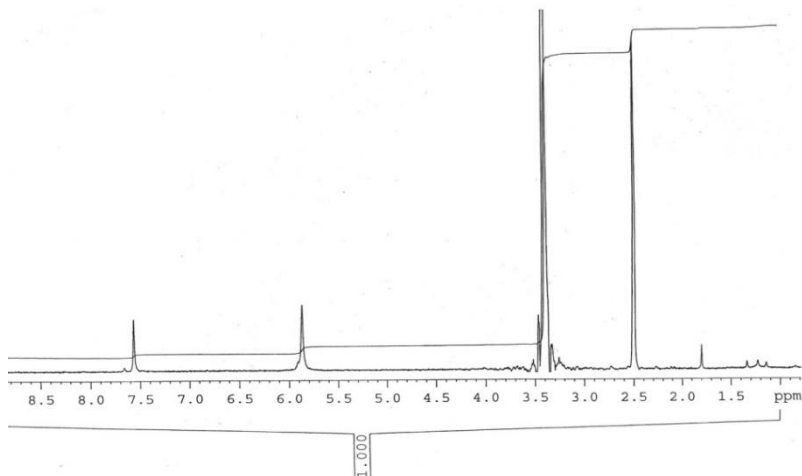


Hər iki birləşmənin (72) və (72a) alınmasını ilkin fosfonasetatın semikarbazidlə kondensləşməsindən alınan amid xarakterli birləşmənin  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CONHNHCONH}_2$  (A) molekul daxili tsikilləşmə nəticəsinin yekunu kimi qəbul etmək olar. Natrium asetat aralıq alınmış (A) maddəsinin azot atomlarının nukleofilliyinin artmasına səbəb olur və nəticədə onların aktiv metilen və fosforil qruplarına həmləsindən birləşmələr (72) və (72a) alınır.



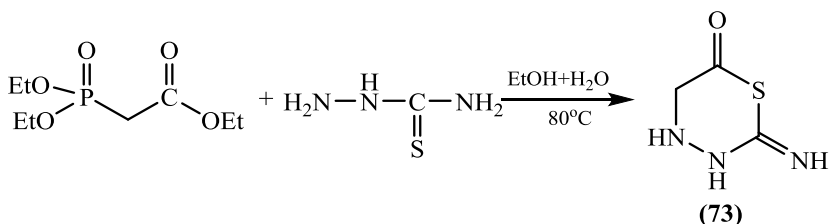


Maddə (72)  $^1\text{H}$  NMR spektrində fosforil qrupunu xarakterizə edən siqnalların olmaması və yalnız metilen və NH xarakterizə edən rezonans siqnalları birləşmənin quruluşunu təsdiq edir.



Şəkil 6. Maddə (72)  $^1\text{H}$  NMR spektri

Bu reaksiyada reagent kimi tiosemikarbaziddən istifadə etdikdə etanol-su mühitində yenədə P-C rabitəsinin parçalanması müşahidə olunur və 1,2,4-tiadazin (73) alınır.

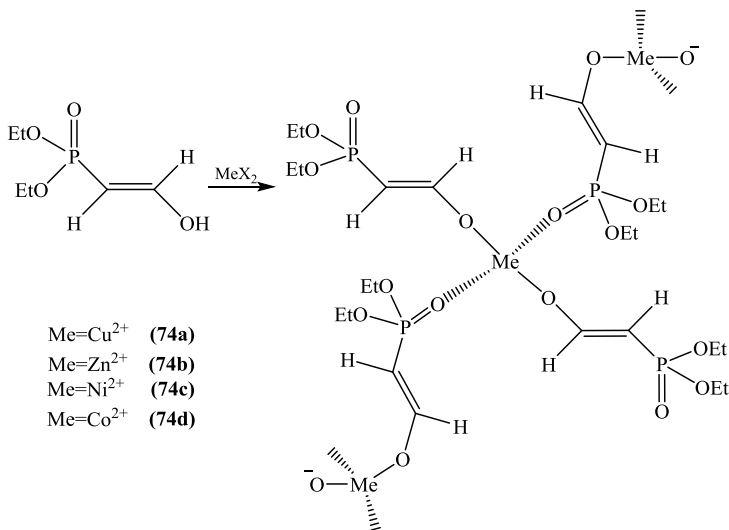


**2.8.  $\alpha$ -fosforilkarbonilli birləşmələrin metal duzları ilə reaksiyası.**  $\alpha$ -fosforilkarbonilli birləşmələri iki sinfə bölmək olur: enol əmələ gətirən və gətirməyən birləşmələr. Təqdim olunan araşdırmada enol əmələgətirən karbonilli birləşmə kimi fosforsirkə aldehidindən, enol əmələgətirməyən trietil-fosfonasetat, trietilpropionat və dietilfosfonasetonitrildən istifadə olunmuşdur.

Ədəbiyyatda məlumdur ki, formilmetilfosfinlərdə tarazlıqda üç maddənin olması aldo-, sis- və trans göstərilmişdir.

Bizim tərəfdən araşdırmada istifadə olunan fosforsirkə aldehidi

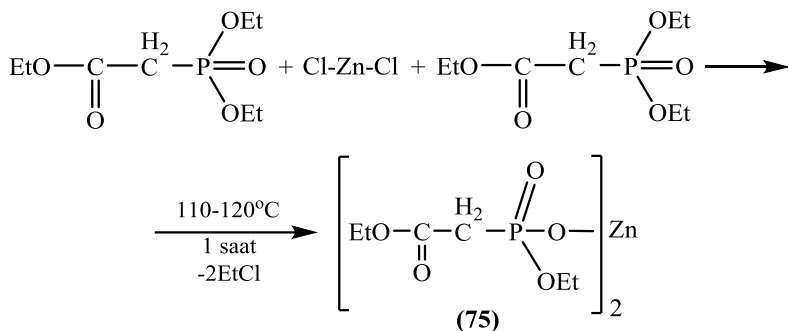
bütün NMR  $^1\text{H}$  göstəricilərinə görə qarışıqda trans-enol maddənin əsasının təşkil edir ( $^3J_{\text{HH}}=14$  Hs). Odur ki, fosfonsirkə aldehidi əsasında alınan metalların ( $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ) kompleksləri 74 a-d (əsas hissəni) trans izomerin hesabına əmələ gəlir.



Alınan komplekslər molekullar arası fosforil qruplarının koordinasiya hesabına stabilləşirlər. Bu reaksiyada metalların xlorid və asetat duzlarından istifadə edilmiş və reaksiya zəif əsasi mühitdə aparılmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, fosfonsirkə aldehidinin  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  kompleksləri  $\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}$  mühitində əldə olunmuşdur və sink komplekslərindən fərqli olaraq yüksək temperaturda ( $120-130^\circ\text{C}$ -də) parçalanmaya meyillidirlər. Göstərilən sxemdən aydın olur ki, fosfonsirkə aldehidinin metalların duzları ilə reaksiyası karbonil qrupunda baş verir.

Fosfonsirkə aldehidindən fərqli olaraq, fosfonasetatlara enollaşma məxsus olmadığından bu tip birləşmələrin metal duzları ilə reaksiyası fosforil qrupunun metal atomlarına nukleofil həmləsi nəticəsində baş verir. Reaksiyanın gedişi, alınan maddələrin xarakteri, bir çox faktorlardan o cümlədən duzun və metalın təbiətindən reaksiyanın aparma temperaturundan və zamanından asılıdır.

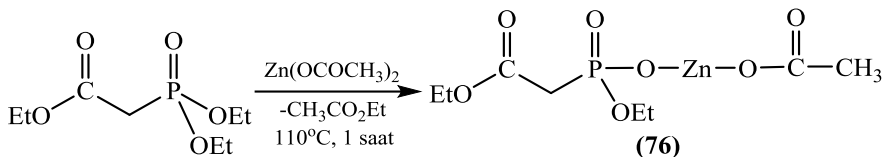
Trietilfosfonasetatın sinkxloridlə reaksiyası  $110-120^\circ\text{C}$  1saat müddətində aparıldıqda fosfonasetat və  $\text{ZnCl}_2$  2:1 nisbətində reaksiyaya daxil olaraq hər iki xlor atomunun əvəz olunması ilə başa çatır və tetraetildifosfonasetatın sink törəməsi (75) alınır.



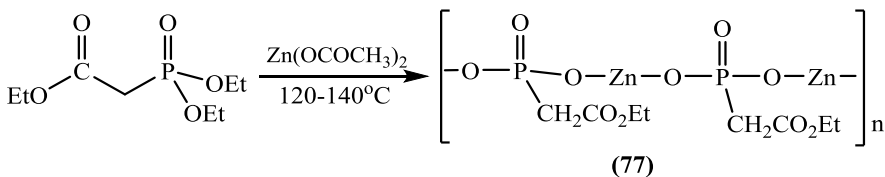
Alınan kristal maddənin ərimə temperaturu  $109^\circ\text{C}$ -dir və üzvi polyar həlledicilərdə həll olunur və quruluş tam NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  spektrləri təsdiq edir.

Spektrlərdən görüldüyü kimi dealkilləşmə nəticəsində alınan birləşmədə hər fosfor və karbon atomunda bir etoksi qrup yer almışdır.

Fosfonasetatın sinkasetatla reaksiyası analogi şəraitdə 1:1 nisbətində baş verir və dealkilləşmə nəticəsində etilasetat ayrılır və dietilfosfonasetatın sink törəməsi alınır (76).



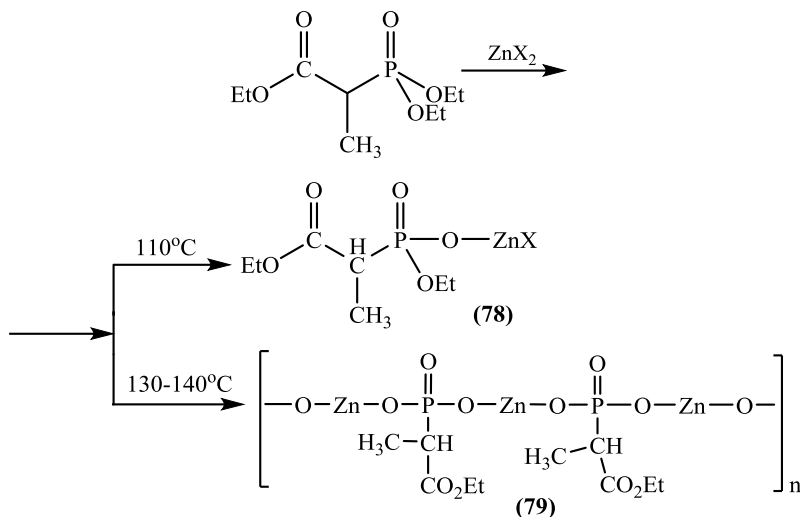
Göstərilən reaksiya yüksək temperaturda ( $120-140^\circ\text{C}$ ) və reaksiya mühitini 2 saata çatdırdıqda fosfor yanında ikinci etoksiqrupda dealkilləşmədə iştirak edir və alınan bərk maddə (77) üzvi həlledicilərdə praktiki həll olmur və bütün göstəricilərinə görə polimer xarakterli birləşmədir.



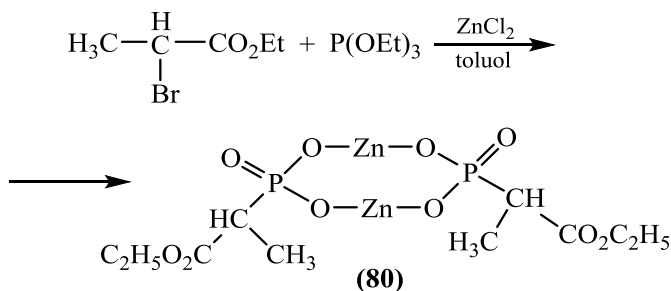
Atom-adsorbsion metod maddə (77)-in tərkibində n-sayda Zn və P olmasının təsdiq edir.

Eyni şəraitdə fosfonpropionatların  $\text{ZnX}_2$  ilə kondensləşməsi aparılmış və mono (78) və di dealkilləşmə (79) (polimer şəklində) məhsullar

alınmışdır.

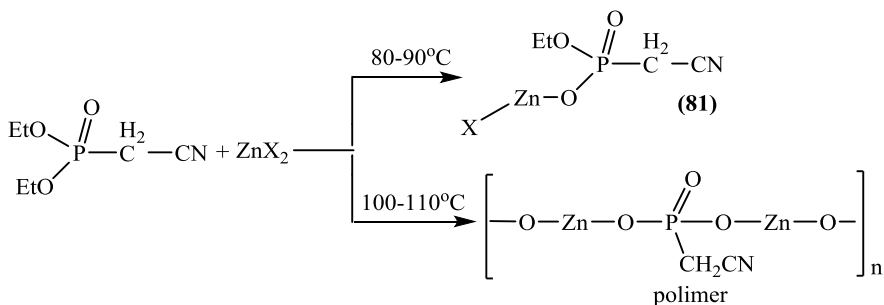


Maddə (78)-i qarşılıqlı üsulla almaq məqsədi ilə  $\alpha$ -brompropionatın trietifosfitlə reaksiyası  $\text{ZnCl}_2$  iştirakında aparılmışdır. Reaksiya 2:2 nisbətində fosforil qrupların iştirakı ilə baş verir və tsiklik quruluşa malik birləşmə (80) alınır.



Birləşmə (80) üzvi həlledicilərdə həll olunur və  $^1\text{H}$  NMR spektrində yalnız propionat fraqmentlərinin siqnalları müşahidə olunur.

Fosfonasetonitril daha aşağı temperaturda (80-90°C) sink duzları ilə reaksiyaya daxil olur və monodealkilləşmə (81) məhsulu verir. Yuxarı temperaturda birləşmə (81)-də polikondensləşmə nəticəsində polimer əmələ gətirir. Alınmış polimer üzvi həlledicilərdə asan həll olur, aşağı temperaturda əriyir və ərinmiş halda ip kimi dartılır. Bu fiziki xüsusiyyətlərinə görə onlar müxtəlif sopolimerləşmə reaksiyalarında səmərəli istifadə oluna bilərlər.



Trietilfosfonasetat misalında göstərilmişdir ki, mis və nikel duzları göstərilən sxem üzrə eyni tipli birləşmələr verirlər. Ancaq bu reaksiyalar daha sərt şəraitdə baş verir. Mis duzlar monodealkilləşmə reaksiyasına 130-140°C-də, nikel duzları isə 150-160°C-də baş verir və uyğun monodealkilləşmə məhsulları (82 və 83) əmələ gətirilər Maddə 82 və 83 əsasında alınan polimerlər heç bir üzvi həlledicilərdə həll olmur.

Beləliklə, nəticə olaraq qeyd etmək lazımdır ki,  $\alpha$ -fosforilkarbonilli birləşmələr enol əmələ gətirmə xassəlidirsə bu tip birləşmələr metalların duzları ilə karbinil oksigenin hesabına otaq temperaturunda davamlı komplekslər əmələ gətirirlər (fosfonsirkə aldehidi). Enol əmələ gətirməyən maddələr (fosfonasetat, fosfonasetonitril və s) metalların duzları ilə yalnız yüksək temperaturda (100-110°C-də) fosforil oksigenin iştirakı ilə nukleofil əvəzlənmə reaksiyasına daxil olaraq fosfor-, metal saxlayan monomer və polimer xarakterli birləşmələr alınır.

## NƏTİCƏLƏR

1. Müəyyən edilmişdir ki, mürəkkəb efirlərin  $\text{PCl}_5$ -lə reaksiyasından dörd kompleksin qarışığı əmələ gəlir. Alkilasetat əsasında alınan kompleksin parçalanmasından formalaşan vinilfosfonatın iki həndəsi izomerin qarışığından ibarət olması, alkilpropionatın isə yalnız bir izomerinin alınmasına konformasion analiz əsasında aydınlıq gətirilmişdir.
2. Geniş miqyasda  $\alpha$ -xlor- $\alpha$ -fosforilpropion turşusunun trixloranhidridinin müxtəlif nukleofil reagentlərlə (allil-, propargil spirtləri, fenollarla, fosfitlə, sinkasetatla, dimetilsulfoksidlə) reaksiyaları tədqiq olunaraq göstərilmişdir ki, reaksiyalar selektiv karbonil atomunda xlor atomunun əvəz olunması ilə başa çatır. Trixloranhidrid sink tozu

ilə işlənildikdə eliminləşmə nəticəsində uyğun fosfonketenə çevrilir. Trixloranhidridin CH-turşularının (asetilaseton, etilsianoasetat) anionları ilə reaksiyaları karbonil atomunda baş verir.

- İlk dəfə olaraq, fosfonpropion turşusunun trixloranhidridinin N,N-, N,S binukleofil reagentlərlə (karbamid, tiokarbamid, guanidin) reaksiyası öyrənilərək göstərilmişdir ki, kondensasiyada karbonil, eləcə də fosforil qrupları iştirak edir və nəticədə fosfonbarbiturat, 1,2,3-diazafosfaetan törəmələri alınır.
- $\alpha$ -Xlor- $\beta$ -etoksivinilfosfonatların efirlərinin, qarışıq efirlərinin, amid-efirlərinin hidrolizindən uyğun  $\alpha$ -xlor-fosfonsirkə aldehidlərinin yeni nümayəndələri sintez edilmişdir. Göstərilmişdir ki, nukleofil reagentin təbiəti və reaksiya şəraitindən asılı olaraq onlar birləşmə (dialkilfosfitlə, spirtlərlə), Perkov (trialkilfosfitlə), zəif qələvi mühitdə, yaxud ikili aminin təsirindən haloform parçalanma (C-C rabitəsinin qırılması) və alkoqolyatların təsirindən P-C parçalanma reaksiyalarına daxil olurlar.
- Bromsirkəaldehidinin dietilasetalının tiosemikarbozonla reaksiyasından 1,3,4 tiadiazin törəməsi, 2,4-dinitrofenilhidrazinlə bromsirkə aldehidinin hidrazonu sintez edilmişdir. Eləcə də alınan bromhidrazonda brom atomunun nukleofil reagentlərin təsirindən əvəzlənmə nəticəsində fosfor-, morfolino-, piridino-,  $\alpha$ -metilfuran-,  $\alpha$ -metiltiofen və s. fraqmentləri saxlayan hidrazonlar əldə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş hidrazonlar əsasi mühitdə proto-prop izomerləşmə nəticəsində xinoid quruluşa keçid alırlar.
- İlk dəfə müəyyən edilmişdir ki, fosfonsirkəaldehidi tiosemikarbozidlə 2:1 nisbətində etanol mühitində reaksiyaya daxil olaraq tiofosfatoimin fraqmenti saxlayan fosfonsirkə aldehidinin hidrazonu əmələ gətirir. Eləcə də göstərilmişdi ki, sonuncu bir mol etanolu fosforil qrupuna birləşdirərək fosforana çevrilir. Fosfonasetatın tiokarbamidlə kondensləşməsi eyni sxem üzrə baş verməsi və fosforilqrupu saxlayan tiobarbiturat törəməsinin əmələ gəlməsi müəyyən olunmuşdur.
- $\alpha$ -Fosforil karbonilli birləşmələrin metalların duzları ( $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ) ilə reaksiyaları tədqiq olunaraq göstərilmişdir ki, enol əmələ gətirən karbonilli birləşmələrdə (fosfonsirkəaldehidi) reaksiya otaq temperaturunda karbonil qrupunda baş verir və uyğun komplekslər alınır. Enol əmələ gətirməyən karbonilli birləşmələrdə (fosfonasetat, fosfonasetonitril) reaksiya yuxarı temperaturda ( $>100^{\circ}C$ )

fosforil qrupunda baş verir və dealkilləşmə nəticəsində fosfor-metal saxlayan monomerlər, eləcə də polimerlər alınması ilə nəticələnir.

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

1. Мехтизаде, З.Т., Аллаhverдиева, Г.Э., Исмаилов, В.М. [и др.]. Синтез фосфонацетатов Zn, Cu и Co на основе триэтилового эфира фосфонкарбоновой кислоты // XI Республиканская Научная Конференция «Актуальные проблемы химии», – Баку: – 2017, – с. 75-76.
2. Мехтизаде З.Э., Аллаhverдиева Г.Э., Исмаилов В.М., Садыхова Н.Д., Гасымов Р.А., Юсубов Н.Н Синтез комплексов  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  и  $Ni^{+2}$  на основе 4-циклогексен-2-ил-2,5-диметилпиразола / Тезисы Международной научной конференции «Химия координационных соединений: актуальные проблемы аналитической химии», – 2017, – с.63-65.
3. Аллаhverдиева Г.Э., Исмаилов В.М., Мамедов И.А., Мамедова З.А., Юсубов Н.Н. Синтез комплексов  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  на основе фосфорильных карбонильных соединений / Тезисы Международной научной конференции «Химия координационных соединений: актуальные проблемы аналитической химии», – 2017, – с.88-90.
4. Ismailov, V.M., Allakhverdiyeva, G.E., Sadikhova, N.D. [et al.]. Derivatives of Phosphoncarboxylicacids // The Fourth International Scientific Conference «Advances in synthesis and complexing», – Moscow: – 24-28 April, – 2017, – p. 199.
5. Мехтизаде З.Э., Аллаhverдиева Г.Э., Исмаилов В.М., Садыхова Н.Д., Ахундова М.А., Юсубов Н.Н. Исследования в области синтеза и превращения  $\alpha$ -фосфорилированных карбонильных соединений / V Всероссийская с международным участием конференция по органической химии. Россия, г.Владикавказ: – 2018, – с. 524
6. Исмаилов В.М., Аллаhverдиева Г.Э., Мамедов И.А., Гасымов Р.А., Юсубов Н.Н. Синтез и превращения гидразонов на основе дитэтилацеталя бромуксусного альдегида / V Всероссийская с международным участием конференция по органической химии. Россия, г.Владикавказ, – 2018, – с. 525.

7. Алиева, С.М., Аллахвердиева, Г.Э., Гасымов, Г.Э., Исмаилов, В.М., Юсубов, Н.Н. Превращения фосфонуксусного альдегида под действием основных реагентов // Материалы XIII Международной Научной Конференции докторантов, магистров и молодых исследователей «Актуальные проблемы химии», посвященной 96-летию со дня рождения Общенационального Лидера Гейдара Алиева, – Баку: – 2019, – 15 – 16 мая, –с. 335-336.
8. Аллахвердиева, Г.Э., Исмаилов, В.М., Мамедов, И.А. [и др.] Реакции трихлорангидрида  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -фосфонпропионовой кислоты триэтилфосфитом и пиридином // XIII Международная конференция «Актуальные вопросы химии», – Баку: – 2019, – с. 336.
9. Исмаилов В.М., Ибрагимова Г.Г., Аллахвердиева Г.Э., Садыхова Н.Д. Мамедов И.А., Мамедбейли А.Р., Юсубов Н.Н. Алкилирование диэтил-фосфонуксусного альдегида и триэтилфосфонацетата  $\alpha$ -бромэтил-пропионатом / Журнал Общей Химии, -2019. Т.89, №7, -с. 1033-1037
10. Аллахвердиева, Г.Э. Новые аспекты реакции фосфорилирования сложных эфиров пентахлоридом фосфора и конформационные особенности продуктов превращения / Г.Э.Аллахвердиева, В.М.Исмаилов, И.А.Мамедов [и др.] // Журнал «Химические Проблемы», – Баку: – 2019. т. 3, № 17, – с. 450-453.
11. Исмаилов, В.М. Некоторые превращения моно-и дихлорфосфонуксусного альдегида / В.М.Исмаилов, Г.Э.Аллахвердиева, Н.Д.Садыхова [и др.] // Журнал Общей Химии, – 2020. т. 90, № 1, – с. 117-121.
12. Allahverdieva, G.E. Synthesis and investigation of Zn, Cu and Ni containing phosphonates // Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology, – 2020. v. 4, № 2, – p.106-112.
13. Аюбова, М.Р. Синтез на основе гидразона бромуксусного альдегида / М.Р.Аюбова, Г.Э.Аллахвердиева, В.М.Исмаилов [и др.] // Молодой ученый, – 2020. т. 4, № 294, – с. 1-4.
14. Аллахвердиева, Г.Э. Особенности  $\alpha$ -галогенсодержащих фосфорилированных карбонильных соединений в реакциях с нуклеофильными реагентами // – Баку: Вестник Бакинского Университета, Серия Естественных наук, – 2020. № 3, – с. 11-20.



15. Аллахвердиева, Г.Э. Взаимодействие трихлорангидрида  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -фосфонпропионовой кислоты с нуклеофильными реагентами / Г.Э.Аллахвердиева, В.М.Исмаилов, И.А.Мамедов [и др.] // Журнал Общей Химии, – 2020. т. 90, № 8, – с. 1240-1246.
16. Аллахвердиева, Г.Э., Исмаилов, В.М., Юсубов, Н.Н. Синтезы на основе фосфорилированных кетенов // XIV Международная конференция «Актуальные проблемы химии», – Баку: – 25 – 26 мая, – 2021, – с. 39.
17. Исмаилов, В.М. Синтеза на основа смещанных эфиров и эфи-ро-амидов фосфонмоноклоруксусного альдегида / В.М.Исмаилов, Г.Э.Аллахвердиева, И.А.Мамедов [и др.] // Вестник Бакинского Университета, Серия Естественных наук, – 2021. № 3, – с. 5-10.
18. Аллахвердиева, Г., Исмаилов, В., Асадов, Х., Мамедов, И., Юсубов, Н. Конденсация фосфонукусного альдегида и фосфонацетата с бифункциональными нуклеофильными реагентами // Материалы Республиканской Научной Конференции докторантов, магистрантов и молодых исследователей на тему “Химия и химическая технология”, посвященной 99-летию со дня рождения Общенационального лидера Гейдара Алиева, – Баки: – 2022, – 18 – 19 мая, –с. 340-341.
19. Мамедова, Н., Аллахвердиева, Г. Теоретическая трактовка реакции фосфитов и третичных аминов с альдегидами // Материалы Республиканской Научной Конференции докторантов, магистрантов и молодых исследователей на тему “Химия и химическая технология”, посвященной 99-летию со дня рождения Общенационального лидера Гейдара Алиева, – Баки: – 2022, – 18 – 19 мая, –с. 332.

Dissertasiyanın müdafiəsi **24 noyabr 2023-cü** il tarixində saat **11<sup>00</sup>-da** Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən ED 2.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1148, Bakı ş., Z. Xəlilov küç. 33, Bakı Dövlət Universiteti, Əsas bina

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin Elmi Kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Avtoreferatın elektron versiyası Bakı Dövlət Universitetinin rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat **23 oktyabr 2023-cü il** tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 13.10.2023  
Kağızın formatı: A5  
Həcm: 38 748 işarə  
Tiraj: 100 nüsxə