

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

**N-ƏVƏZOLUNMUŞ HİDRAZONLARIN  
POLİHALOGENMETANLARLA REAKSİYASI ƏSASINDA  
DİXLORDİAZABUTADİEN TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ  
VƏ RENTGEN QURULUŞ TƏDQİQATLARI**

İxtisas: 2306.01 – Üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Nigar Eyvaz qızı Əhmədova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**BAKI – 2021**

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin «Üzvi kimya» kafedrasının nəzdində fəaliyyət göstərən «Zərif Üzvi Sintez» ETL-da yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: - AMEA-nın həqiqi üzvü, kimya elmləri doktoru, professor  
**Abel Məmmədəli oğlu Məhərrəmov;**  
- kimya üzrə elmlər doktoru, professor  
**Namiq Qürbət oğlu Şıxaliyev.**

Rəsmi opponəntlər: - kimya elmləri doktoru, professor  
**Elman İdris oğlu Məmmədov;**  
- kimya elmləri doktoru, professor  
**Ağa Məmməd oğlu Mustafayev;**  
- kimya elmləri doktoru, professor  
**Eldar Hüseynqulu oğlu Məmmədbəyli.**

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

Dissertasiya şurasının sədri:

\_\_\_\_\_ kimya üzrə elmlər doktoru, professor  
**Valeh Mehralı oğlu İsmayılov**

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

\_\_\_\_\_ kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Fərid Nadir oğlu Nağıyev**

Elmi seminarın sədri:

\_\_\_\_\_ kimya üzrə elmlər doktoru, professor  
**İbrahim Qərib oğlu Məmmədov**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Üzvi sintezdə katalitik reaksiyalar əsasında yeni polifunksional birləşmələrin effektiv sintez üsullarının işlənilib hazırlanması aktual məsələlərdən biridir. Bu sintezlərdə substratda hər hansı bir qrupun funksionallaşdırılması və ya yeni funksional qrupların daxil edilməsi, 2 və daha artıq qrupların qarşılıqlı əlaqələnməsi nəticəsində molekul daxili və molekullararası heterotsikləşmə, yeni C-C, C=C, C=N, C-N, C-Hal rabitələrinin əmələ gəlməsi və s. bu kimi maraqlı çevrilmələrdən istifadə edilir. Bu baxımdan tərəfimizdən aromatik aldehidlərdə  $\text{ArCH=O}$  karbonil qrupunun  $-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{CCl}_2$  fraqmenti saxlayan heterodienə çevrilməsi nəticəsində kimyəvi cəhətdən fəal sintonlar hesab edilən dixlordiazabutadienlərin sintezi olduqca maraqlı doğurur. Belə ki, dixlordiazabutadienlər akseptor aza qrup saxlayan qoşulmuş  $\pi$ -elektron sisteminə və eyni zamanda ikiqat rabitədə heminal dixlor fraqmentinə malik olması onların əlverişli sintonlar kimi sintetik tətbiqi üçün geniş imkanlar açır.

Elektroakseptor aza qrup hesabına azabutadienlər güclü elektrofil xassəyə malik olurlar. Məhz buna görə müxtəlif O-, N-, S- və C-nukleofillərlə reaksiyalar, Cl atomunun nukleofillərlə əvəz olunması və azoqrup iştirakında müxtəlif istiqamətlərdə heterotsikllərin sintezi bu polifunksional sintonları geniş spektrdə sintetik əhəmiyyətini tədqiq etməyə imkan verir.

Bununla yanaşı bu birləşmələrin azoboyalar kimi tətbiq oluna bilirlər.  $\text{N}=\text{N}$  ikiqat rabitəsində yaranan E $\leftrightarrow$ Z izomerilik azoboyalara xarakteristik xassələr qazandırır ki bu da dixlordiazabutadienlərin nə qədər mühüm sintonlar olduğunu bir daha göstərir.

Bir çox dixlordiazadinelərin sintez edilməsinə baxmayaraq, bis-dixlordiazadinelərin sintezi və onlar əsasında tədqiqatlar azdır. Məhz bu baxımdan bis-dixlordiazabutadinelərin sintezi və onların sintetik imkanlarının tədqiqi olduqca aktualdır. Belə ki, dialdehidlərin müxtəlif fenilhidrazinlərlə və eyni zamanda bis-hidrazininin müxtəlif aldehidlərlə reaksiyasından alınan müvafiq bis-fenilhidrazonlardan katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında üzvi sintez baxımından əhəmiyyətli sintonlar hesab edilən bis-4,4-dixlor-1,2-diazabuta-1,3-dien quruluşlu birləşmələrin sintezi edilməsi, onların sintetik imkanlarının öyrənilmə-

si (müxtəlif O-, N-, S- və C-nukleofillərlə reaksiyalar, Cl atomunun nukleofillərlə əvəz olunması və azoqrup iştirakında müxtəlif istiqamətlərdə bis-heterotsikllərin sintezi) bis-azoboyalar və eləcə də fizioloji aktiv birləşmələr kimi tətbiqi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Xüsusi olaraq sintez edilmiş (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazin törəmələrinin natrium-azidlə reaksiyasından 4-azido-2,5-diaril-2H-1,2,3-triazolun alınması olduqca böyük əhəmiyyət daşıyır. Molekulda eyni vaxtda xlor, flüor və brom atomları olan az sayda birləşmə məlumdur. Məhz bu baxımdan hər üç halogen atomunu özündə birləşdirən dixlordiazabutadien törəmələrinin sintez edilməsi üzvi sintez və kristalokimya baxımında olduqca böyük maraq kəsb edir. Belə ki, bu zaman molekulun dizaynında bu atomlar arasında yaranan qeyri-kovalent əlaqələrin müqayisəli tədqiqi olduqca aktual məsələdir.

Bir çox fundamental kimyəvi proseslər güclü kovalent rabitələrinin qırılması və yaxud transformasiyası ilə əlaqəlidir, bu isə öz növbəsində reaksiyanın termodinamiki və kinetik profilində yüksək enerji sərfiyyatı tələb edir. Bu məqsədlə daha az enerji sərfiyyatı tələb edən intermediatların alınması yollarının axtarışı üzvi kimyaçıların qarşısında duran aktual məsələlərdən biridir. Qeyri-kovalent əlaqələrin sintez zamanı istifadəsi aktiv inkişaf edən tədqiqat sahəsinə çevrilir ki, bu da onların üzvi sintez, tibb, kataliz, biomolekulyar və polimer nonokompozit sistemlərində tətbiq potensialına malik olduğunu göstərir. Üzvi reaksiyalarda, metal komplekslərinin sintezində, monokristalların formalaşmasında və katalizdə «qeyri-kovalent» əlaqələrin (O...B, O...Si, O...S, N...B, N...N, N...P, N...S, Cl...Cl, Cl...N) əsas rol oynadığı konkret reaksiyalarda artıq sübuta yetirilmişdir. Qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər molekulun quruluş və enerjisinə təsir etdiyi kimi, reaksiyanın xemo-, regio- və ya stereo-selektivliyinə də təsir edir. Bundan başqa, müasir dövrdə halogen, xalkogen və tetral kimi «cavan» qarşılıqlı təsirlər yeni materialların və katalizatorların dizaynında sintetik vasitə kimi tətbiq olunur. Bu baxımdan sintez edilmiş dixlordiazabutadienlərdə qeyri-kovalent əlaqələrin rolunun RQA tədqiqatları ilə araşdırılması öz aktuallığına görə üzvi kimyaçıların diqqət mərkəzindədir.

**Tədqiqatın obyektı və predmeti.** Tədqiqatın obyektı mono- və bis dixlordiazabutadien fraqmentli birləşmələr, həmçinin bu birləşmələrin üzvi kimya baxımından nə qədər əhəmiyyətli olduğunu göstər-

mək üçün onlardan sintez edilmiş bioloji aktiv azido triazollardan ibarətdir. Tədqiqatın predmeti mono- və bis-dixlordiazabutadienlərin molekulyar quruluşunun formalaşmasında qeyri-kovalent əlaqələrin rolu və onların boya maddəsi kimi əhəmiyyətindən ibarətdir.

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri.** Təqdim olunan dissertasiya işinin əsas məqsədi dialdehidlərin (tereftal, izoftal və 2,3,5,6-tetraflüor-tereftal aldehidlərinin) müxtəlif fenilhidrazinlərlə və eyni zamanda bis-hidrazininin müxtəlif aldehidlərlə reaksiyasında sintez edilmiş müvafiq mono- və bis-fenilhidrazonlardan katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində (2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin və bis-4,4-dixlor-1,2-diazabuta-1,3-dien quruluşlu birləşmələrin sintezi olmuşdur. Həmçinin dixlordiazabutadien fraqmentli birləşmələrin üzvi kimya baxımından nə qədər əlverişli sinton olduğunu göstərmək, eyni zamanda bu birləşmələrdə qeyri-kovalent əlaqələri müqayisəli öyrənməklə onların kristallokimya baxımından nə qədər əhəmiyyətli olduğunu göstərmək əsas məqsədlərdən biridir.

Bu məqsədlərə çatmaq üçün aşağıdakı vəzifələr yerinə yetirilmişdir.

- Katalitik olefinləşmə reaksiyasının sintetik imkanlarını genişləndirərək, ilk dəfə mono- və bis-dixlodiazabutadien fraqmentli birləşmələrin sintezi;

- Rentgen Quruluş Analizi (RQA) tədqiqatları əsasında fenilhidrazonların və reaksiya məhsullarının monokristallarının formalaşmasında qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin ( $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}\cdots\text{F}$ ,  $\text{N}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}\cdots\text{O}$ ,  $\text{F}\cdots\text{H}$ , və  $\pi\cdots\pi$ ,  $\text{Cl}\cdots\pi$ ) rolunun müəyyən edilməsi, sintez edilmiş birləşmələrin azoboyalar və eləcə də fizoloji aktiv birləşmələr kimi tətbiqinin araşdırılması;

- Bununla yanaşı sintez edilmiş (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin törəmələrinin natrium-azidlə reaksiyasından fizioloji aktiv 4-azido-2,5-diaril-2H-1,2,3-triazolların bir mərhələdə sintezi və molekulda eyni vaxtda xlor, flüor və brom atomlarını özündə saxlayan 1-(4-bromfenil)-2-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil)dien törəmələri əsasında qeyri-kovalent əlaqələrin müqayisəli tədqiq edilməsi.

**Tədqiqat metodları.** Sintezlər «Zərif-üzvi sintez» ETL-də müvafiq metodlar ilə aparılmışdır. Sintez edilmiş Birləşmələrin kristal quruluşları Bruker APEX II CCD difraktometri ilə təsdiq edilmişdir. NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  spektrləri Bruker Avance spektrometrində  $\text{CDCl}_3$  və DMSO həlledicilərində qeydə alınmışdır. NTX Silufol lövhəsində

UB-254 aparılmış, əmələ gəlmiş ləkələrə UB lampa şüalarında baxılmışdır. Merk firmasının silikogelindən istifadə edərək Kolonka xromotoqrafiyası aparılmışdır. Kütlə spektri (ESI-MS) spektroskopiyası metodu ilə təyin edilmişdir. Carlo Erba analizatorunda elemental analiz aparılmışdır.

### **Müdəfiyə çıxarılan əsas müddəalar.**

- İlk dəfə olaraq KOR şəraitində yeni mono- və bis-dixlordiaza-butadienlər sintezi;
- Sintez edilmiş birləşmələrin kristal quruluşunda qeyri kovalent əlaqələrin öyrənilməsi;
- Sintez edilmiş dixlordiazabutadienlərin sintetik imkanlarını göstərmək üçün onlardan bioloji aktiv mono- və bis-triazolların sintezi;
- bis-dixlordiaza butadienlərin boya maddəsi kimi əhəmiyyəti.

**Tədqiqatın elmi yeniliyi.** Benzoy aldehidinin fenilhidrazonu ilə aparılan katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində uyğun (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazinin sintez edilmiş və molekulyar quruluşda molekullararası qeyri-kovalent  $Cl \cdots Cl$  əlaqəsinin olması RQA tədqiqatları ilə müəyyən edilmişdir.

Sintez edilmiş dixlordiazabutadien törəmələrinin natrium-azidlə reaksiyasından fizioloji aktiv 2H-1,2,3-triazolların bir mərhələdə sintezi aparılmışdır.

Molekulda eyni vaxtda xlor, flüor və brom atomlarını özündə birləşdirən 1-(4-bromofenil)-2-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil) vinil) diazenin sintezi və onlar əsasında qeyri-kovalent əlaqələrin müqayisəli tədqiqi öyrənilmişdir.

İlk dəfə olaraq aromatik dialdehidlərin (tereftal, izoftal və 2,3,5,6-tetraflüortereftal) müxtəlif bis-fenilhidrazonlarının CuCl katalizatoru iştirakında katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində 4,4-dixlor-1,2-diazabuta-1,3-dien törəmələri sintez edilmişdir. Reaksiyaların stereokimyəvi xüsusiyyətləri NMR metodu ilə araşdırılmış və müəyyən edilmişdir ki, bütün reaksiyalar əsasən E-izomerin alınması ilə müşahidə edilir.

2,3,5,6-Tetraflüortereftal aldehidi olan halda isə sintez edilmiş birləşmələrdə molekullararası və molekul daxili qeyri kovalent ( $Cl \cdots F$ ,  $F \cdots H$ ,  $Cl \cdots \pi$ ) əlaqələrini olması RQA tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir. Bununla yanaşı funksional qrupların kristal dizayna təsiri öyrənilmişdir.

Bis(4-hidrazinilfenil)metan əsasında sintez edilmiş müvafiq hidrazonlarla aprılan reaksiyalar zamanı sintez edilmiş bis-(4-((E)-(2,2-dixlor-1-(4-əvəzlifenil) vinil) diazenil) fenil) metanların azoboyalar kimi tətbiqi öyrənilmişdir. Bu tip birləşmələrdə E izomerlərinin üstünlük təşkil etməsi molekul daxili tetral N...Cl və molekullararası hidrogen, halogen və xalkogen rabitələri hesabına yaranmışdır.

Sintez edilmiş (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin antimikrob xassələrinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmə *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Candida albicans* bakteriyalarına qarşı effektiv təsirə malikdir.

Hirşfeld səth analizi vasitəsilə bu kristalda C—Br...Cl, C—Cl...Br, C—H...Cl halogen rabitələrinin kristal quruluşun formalaşmasında əsas rol oynadığı aşkar olunmuşdur. Bundan başqa, zəif N...H dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərinin və p-p qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu olduğu aşkar olunmuşdur. Həmçinin molekullararası qarşılıqlı təsirin enerjisi hesablanmışdır.

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** Sintez olunmuş birləşmələr polihalogenli birləşmələr olduğundan onlardan qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin (halogen, xalkogen, tetral,  $\pi\cdots\pi$ ) müəyyən parametrlərinin öyrənilməsi üçün bir model kimi istifadə olunması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Sintez edilmiş birləşmələr polifunksional xarakterli olduqlarından, bu birləşmələrdə heminal xlor atomlarının, azo qrupun, benzol həlqəsində müxtəlif funksional qrupların, olması üzvi sintez baxımından onlardan müxtəlif əhəmiyyətli birləşmələrin alınmasında sintonlar kimi istifadəsi mümkündür. Azoboyalar toxuculuqda istifadə olunan boyaq maddələrinin, kosmetik maddələrin, çapda istifadə olunan maddələrin, dərmanların, yemək rəngləndiricilərinin, maye kraistalların, optoelektronik sistemlərin və s. hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

**Aparılan tədqiqatlarda iddiaçının şəxsi töhfəsi.** Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində, qarşıya qoyulan məsələlərin həllində müəllif bilavasitə iştirak etmişdir. Son dövrlər dünya ədəbiyyatında bu sahədə aparılan işlərin ədəbiyyat icmalında tərtib edilməsində, təcrübələrin aparılmasında, reaksiya məhsullarının NMR spektrlərinin analizində iddiaçı özü tam iştirak etmişdir. Yaranan ideyaların, nəticələrin ümumiləşdirilərək yekunlaşdırılması, məqalələrin yazılmasında müvafiq sahələrin mütəxəssislərinin (üzvi kimyaçılar, bioloqlar və s.) iştirakı ilə bilavasitə yerinə yetirmişdir.

**İşin aprobeiasyası və dərc edilməsi.** İşin əsas hissələri Azərbaycanda və Rusiyada keçirilən aşağıdakı Respublika və Beynəlxalq səviyyəli elmi konfranslarda məruzə və müzakirə olunmuşdur:

- «Kimyanın aktual problemləri» adlı X, XI, XII Respublika Elmi Konfransları (Bakı, 2016, 2017, 2018);

- Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: традиции и современности» (Москва, МГУ, 2017, 2019);

- V Конференция по химии гетероциклов «Новые направления в химии гетероциклических соединений» и XXI Школа-конференция по органической химии, посвященная 120-летию со дня рождения академика АН СССР И.Я. Постовского в рамках V Всероссийской конференции по органической химии (с международным участием) (Россия, Владикавказ, 2018);

- The Fourth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Moscow, 2017).

Dissertasiya işinin mövzusuna aid 17 elmi əsər, o cümlədən 8 məqalə və 9 konfrans materialı dərc olunmuşdur.

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.** Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin «Üzvi kimya» kafedrasının nəzdində fəaliyyət göstərən «Zərif Üzvi Sintez» ETL-da yerinə yetirilmişdir.

**Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi.** Dissertasiya işi Giriş, 3 fəsil, Nəticə və İstifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, A4 formatında yazılmış 187 səhifəni əhatə edir. İşin əsas hissəsi (şəkillər, cədvəllər, qrafiklər və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) 166 659 (o cümlədən, Giriş – 12 971, I fəsil – 57 626, II fəsil – 62 979, III fəsil – 30 871, Nəticə – 2 212) isarədir. İstifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısına dissertasiyada istinad olunan 281 adda mənbə daxildir. Dissertasiyada nəticələri əks etdirən 19 cədvəl və 60 şəkil verilmişdir.

*Girişdə* dissertasiyanın əsas xarakteristikaları (aktuallığı, məqsəd və vəzifələri, tədqiqatın metodlar və s.) haqqında məlumat verilir.

*Birinci fəsildə* fenilhidrazinlər, fenilhidrazonlar, triazolalar, bu birləşmələrin bioloji aktivliyi, həmçinin monokristalların dizaynında qeyri-kovalent əlaqələrin rolu mövzusunda tədqiqatların ədəbiyyat icmalına həsr olunmuşdur.

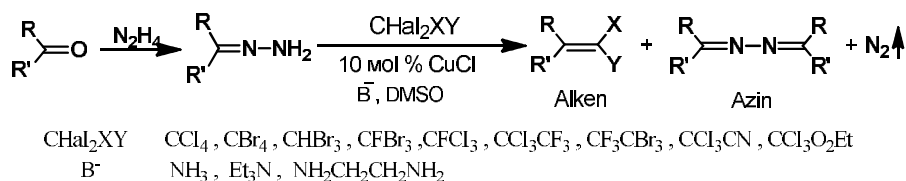


*İkinci fəsil* mono- və bis-fenilhidrazonların polihalogen metanlarla reaksiyasından dixlordiazabutadienlərin sintezi, alınan birləşmələrin monokristallarının formalaşmasında qeyri-kovalent əlaqələrin rolunun RQA metodu ilə ətraflı öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

*Üçüncü fəsil* aparılan tədqiqat işlərinin təcrübi hissəsinə və alınmış nəticələrin NMR, RQA, kütlə spektroskopiyaya, İQ spektroskopiyaya metodları ilə təsdiqinə və analizinə həsr olunmuşdur.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

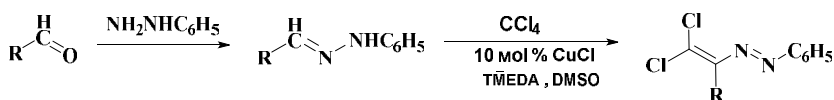
**Katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində dihalogendiazadienlərin sintezi.** Katalitik olefinləşmə reaksiyası aldehid və ketonların N-əvəzolunmamış hidrazonlarının əsasi mühidə, CuCl-in katalitik miqdarında, müxtəlif polihalogenalkanlarla reaksiyalarından müvafiq heminal dihalogen əvəzli olefinlərin sintezinə əsaslanır. Reaksiya əlavə və məhsul olaraq azinlərin alınması və azotun ayrılması ilə müşahidə olunur.



Katalitik olefinləşmə reaksiyasının ümumi sxemi

Dissertasiya işi əsasən N-əvəzolunmuş fenilhidrazonlarının katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində 4 quruluşlu birləşmələrin sintezinə əsaslanmışdır.

Reaksiya fenilhidrazonların TMEDA iştirakında CuCl katalitik miqdarında polihalogenmetanlarla qarşılıqlı təsirdən üzvi sintez baxımından mühüm sintonlar hesab dixlordiazabutadienlərin alınması ilə nəticələnmişdir. Başqa sözlə C=O qrupu -N=N-C=C< fraqmenti saxlayan heterodienə çevrilmişdir

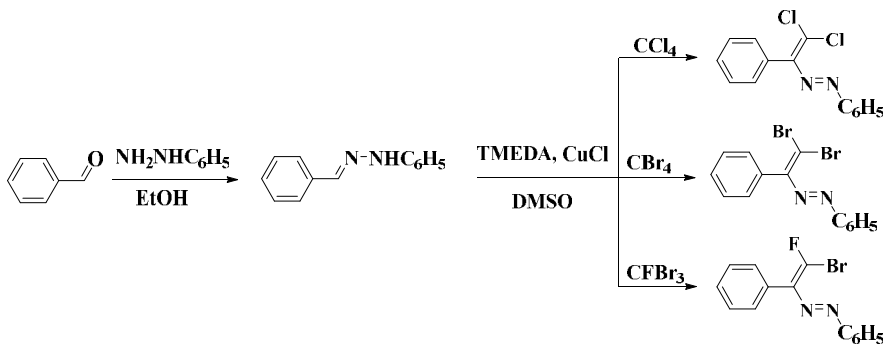


Fenilhidrazondan dixlordiazabutadienlərin sintezi

Reaksiya məhsulunun tərkibində iki funksional reaksiya mərkəzlərinin, həm heminal dihalogen əvəzli ikiqat rabitənin, həm də azo qrupun olması (qoşulmuş dioxordiazabutadien) onların üzvi sintez baxımından nə qədər əhəmiyyətli olduğunu göstərir. Quruluşdan da görüldüyü kimi heminal Cl atomları saxlayan C atomu elektrofil mərkəz rolunu oynayır.

Bununla yanaşı onlar müxtəlif nukleofil reagentlərlə reaksiyalarında yeni sinif fizioloji aktiv birləşmələrin sintezində istifadə edilə bilər. Bununla yanaşı dioxordiazabutadienlər polifunksional birləşmələr kimi zərif üzvi sintezdə müxtəlif heterotsikillərin (əsasən də 2H-1,2,3-triazol və piridazinin törəmələrinin), kompleks birləşmələrin, azo boyaların sintezində tətbiq edilə bilərlər ki, bu da dioxordiazabutadienlərin sintezinin aktuallığını göstərir. Həmçinin Bu birləşmələrin fizioloji aktivlik göstərmələrini və analitik kimyada azo birləşmələr kimi tətbiqini xüsusi ilə qeyd etmək lazımdır.

**Benziliden-2-fenilhidrazin əsasında dihalogenidiazadienlərin sintezi.** Benzoy aldehydi əsasında sintez edilmiş fenilhidrazonun polihalogenmetanlarla ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CFBr}_3$ ) reaksiyaları əsasında müvafiq A-lar sintez edilmiş və birləşmələrin quruluşu  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  NMR spektrlərilə təsdiq edilmişdir.



(E)-1-(2,2-dihalogen-1-fenilvinil)-2-fenildiazenlərin sintezi

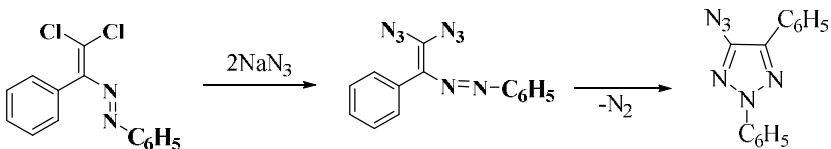
Bununla yanaşı (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin monokristal əldə edilmiş və RQA metodu ilə molekullarası qeyri-kovaleant  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  əlaqələr olması müəyyən edilmişdir.

Molekullarası qeyri-kovaleant  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  əlaqələr qırıq xətlə göstərilmişdir.



nil)-2-fenildiazen **2** aktiv bakterisid və fungusid preparat hesab olunur

Qeyd edək ki, çoxlu sayda dərman preparatlarının tərkibində 1,2,3-triazol fraqmenti saxlayır. Triazollar yüksək bioloji aktivliyə malikdir-lər, eyni zamanda iltihab əleyhinə: antitrombosit, antimikrob, antituberkulyoz, virusa və mikroba qarşı, həmçinin digər xəstəliklərdə istifadə olunur. Bunu nəzərə alaraq sintez edilmiş dixlordiazadienin natrium-azidlə reaksiyasından 2H-1,2,3-triazolların alınması üzvi sintez baxımından olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edir. Onlar çox yüksək bioloji aktivliyə, o cümlədən, iltihab əleyhinə, antitrombosit, antimikrob, vərəm əleyhinə və antivirus xassələrə malik və həmçinin bir çox digər xəstəliklərə qarşı istifadə olunan birləşmələrdir. Triazol halqası əsaslı bəzi dərman preparatlarının kommersiya uğuru səbəbindən bir çox şirkət və elmi-tədqiqat qrupları triazol saxlayan birləşmələrin yeni sintez üsulunun işlənilib hazırlanması və onların bioloji aktivliyinin analizinə maraqla göstərirlər. Bununla yanaşı 1,2,3-triazollar müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində geniş istifadə olunur. Məsələn, itrakonazol, flukonazol, vorikonazol, antivirus preparat ribavirin və mubritinib (süd vəzisi, sidik kisəsi, böyrək və prostat vəzi xərcənginin müalicəsində istifadə olunur) kimi triazol halqası saxlayan göbələk əleyhinə preparatlar məlumdur. Ribavirin – herpes və hepatit kimi viruslu xəstəliklərin müalicəsi üçün istifadə olunan preparatdır.



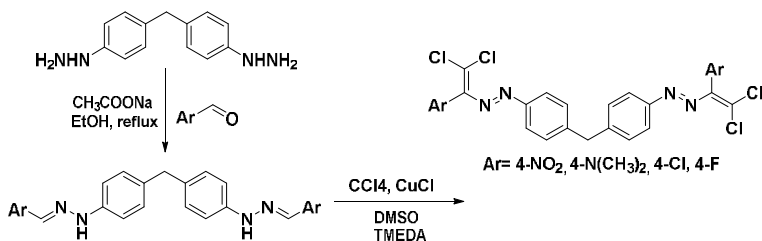
4-azido-2,5-difenil-2H-1,2,3-triazolun sintezi

Beləliklə, göstərilən sxem üzrə sadə başlanğıc birləşmələrdən istifadə edərək əvvəlcədən nəzərdə tutulmuş vəziyyətlərdə əvəzedicilər saxlayan kifayət qədər mürəkkəb quruluşlu triazol molekulunun yığılması baş vermişdir. Bu zaman eyni vaxtda 5 yeni kimyəvi rəbitənin yaranması mümkün olur və əvvəlki təcrübələrimiz göstərmişdir ki, bütün bu reaksiyaları ardıcıl olaraq aralıq birləşmələri ayırmadan bir kolbada aparmaq olar. Burada birinci mərhələdə katalitik miqdarda istifadə olunan CuCl heterotsiklləşməyə mane olmur. Alınmış triazolun quruluşundakı 2 vəziyyətindəki əvəzedicilərin başlanğıc hidrazinin, 5 vəziyyətindəki əvəzedicilərin isə aldehidin quruluşu ilə müəyyən edildiyi

yindən, müxtəlif aldehid və fenilhidrazinlərdən istifadə etməklə çoxlu sayda bioloji aktiv 2*H*-1,2,3-triazol törəmələrini sintez etmək olar.

Beləliklə, yeni katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında sintez edilmiş dixlordiazadienlərin 2-əvəzli-1,2,3-triazola tandem olaraq çevrilməsi həyata keçirilmişdir və bu reaksiya müxtəlif triazol əsaslı bioloji aktiv birləşmələrin asanlıqla sintezinə yol açır.

**Bis-dixlordiazabutadienlərlərin sintezi və molekulyar quruluşları.** Son illərdə halogen rabitəsi üzrə tədqiqatların çox hissəsi üzvi molekullar arasında və eləcə də molekul daxilində qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrə əsaslanır ki, bu da görünür çoxlu sayda təcrübə məlumatlarının olması və nəzəri hesablamaların nisbi sadəliyi ilə bağlıdır. Halogen-halogen qarşılıqlı əlaqələr nəticəsində gedən sintezlərdə halogen və hidrogen əlaqələnmələrinin birgə təsiri, halogen əlaqələnmənin bəzi parametrlərini tədqiq etmək məqsədi ilə tərəfimizdən benzoyl aldehidinin törəmələrinin bis (4-hidrazinilfenil) metanla reaksiyasından istifadə edərək uyğun bis-dixlordiazabutadienlərin sintezi aparılmışdır.



Dihidrazin əsasında bisdixlordiazabutadien törəmələrinin sintezi

Sintez edilmiş birləşmələrdən Bis (4-((E)-2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil) vinil) diazenil) fenil) metan və bis (4-((E)-2,2-dixlor-1-(4-xlorfenil) vinil) diazenil) fenil) metanın monokristalları əldə edilmiş və RQA metodu ilə molekulyar quruluşu təsdiqlənmişdir.



Bis(4-((E)-2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil) vinil) diazenil) fenil) metan (**13**)



rəngləyicilərinin, maye kristalların, optoelektronik sistemlərin və s. hazırlanmasında istifadə olunur. Bundan başqa, N=N ikiqat rabitəsinə yaranana E↔Z izomerləşmə azoboyalara xarakteristik xassələr qazandırır. Hər bir izomer fərqli xassələr nümayiş etdirdiyindən E↔Z izomerləşmə xüsusi maraq kəsb edir. Ümumilikdə, trans (E) izomer termodinamik cəhətdən daha stabildir (12 ~ kkal/mol<sup>-1</sup>). Sis (Z) və trans (E) izomerlərin fətohəyəcanlanmış halında aralarındakı enerji baryeri (12~ kkal/mol<sup>-1</sup>) olduğundan otaq temperaturunda trans izomer üstünlük təşkil edir. Uyğun dalğa uzunluqlu işıqdan, həlledicidən, pH-dan, əvəzləyicidən və s. istifadə edərək E↔Z və ya Z↔E çevrilmələri tənzimləyə bilər, lakin tetral, halogen və hidrogen rabitələrinin bu prosesi idarə etdiyi aşkar olunmayıb. Məhz bu baxımdan ilk dəfə olaraq göstərilən rabitələrin bis (4-((E)-2,2-dixloro-1-(4-əvəzlifenil)vinil)diazenil)fenil metan boyalarında E izomerinin formalaşmasındakı rolunu xüsusilə qeyd etmək lazımdır. Bir çox növ azoboyalar sintez edilsə də, bis-(azoboyalar) nisbətən az saydadır. Budan başqa, halogen, xalkogen və tetral donor mərkəzlərə malik azoboyaların funksional xassələri bu qarşılıqlı təsirlər vasitəsilə idarə oluna bilər. Buna görə də tetral, halogen və hidrogen rabitələrə malik yeni bis (4-((E)-2,2-dixloro-1-(4-əvəzlifenil)vinil)diazenil)fenil metan boyalarının sintez edilməsi çox böyük əhəmiyyət daşıyır.

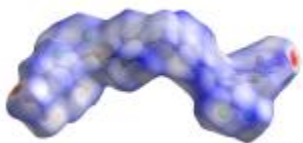
Beləliklə, tərəfimizdən benzoy aldehidinin para törəmələrinin bis-hidrazonlarından katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində üzvi sintez və eləcə də kristallokimya, boyaq maddələri baxımından əhəmiyyətli birləşmələr sintez edilmişdir ki, bu da KOR-nın bir çox yeni sintetik imkanlarının olduğunu göstərir.

**Bis (4-((E)-2,2-dixloro-1-(4-nitrofenil) vinil) diazenil) fenil metanın Hirşfeld səth analizi.** Hirşfeld səthi və barmaq izi aldığımız birləşmənin kristalloqrafik informasiya faylına (CIF) əsaslanaraq Crystal Explorer proqramında çəkilib. Aldığımız birləşmənin  $d_{\text{norm}}$ -u -0,2412 ilə 1,2981 Å aralığında, forma indeksi -1,0000 ilə 1,0000 Å aralığında və əyriliyi -4,0000 ilə -4,0000 Å aralığında dəyişir. Bu kristalda N—O···Cl halogen rabitələri, N—O···H hidrogen rabitələri və güclü N—O···C qarşılıqlı təsiri,  $\pi$ ··· $\pi$  stekinq qarşılıqlı təsiri kristal quruluşun formalaşmasında əsas rol oynayırlar. Bundan başqa, zəif N—O···C, N—N···H, N—C···H dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərinin də

olması qarşılıqlı təsirin zəifliyinin göstərir, həmçinin p-p qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu var.

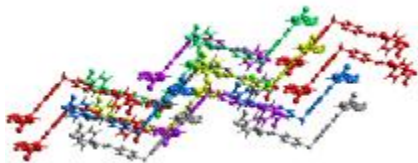
Hirshfeld səth analizi kiçik kristallarda molekullararası qarşılıqlı təsirlərin müəyyən edilməsində geniş istifadə olunur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, Hirshfeld analizi çox istiqamətli analizdir və böyük supramolekulyar maddələr üçün də istifadə olunur. Hirshfeld səth analizi kristal quruluşa fərqli funksional qruplar daxil etdikdə qarşılıqlı əlaqələrə necə təsir etdiyinin öyrənilməsidə xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Eksperimental üsulla elektron sıxlığının öyrənilməsi mümkündür, lakin bu molekulyar quruluş barədə natamam informasiya vermiş olur. Hirshfeld səthi müxtəlif xarakteristik xüsusiyyətləri nəzərə alaraq molekullararası əlaqələrin və kristal quruluşun xarakteristikalarının öyrənilməsi üçün güclü vizual analiz olaraq təsdiqlənib.

Kristaldakı molekullar arasında N-O...Cl halogen rabitələri, N-O...H hidrogen rabitələri və N-O...C, N-O...C, N-N...H, N-C...H qarşılıqlı təsirlərin olduğu təsdiqlənmişdir.



Aldığımız birləşmənin  $d_{\text{norm}}$ -nün – 0,2412 a.u.-dan 1,298 a.u.-ya qədər olan intervalındakı üçölçülü Hirshfeld səthi.

Seçilmiş ixtiyari bir molekulun qonşuluğundakı molekulqa qarşılıqlı təsirlərinin tam enerjisini hesabladıq. İndi isə seçilmiş ixtiyari bir molekulun qonşuluğundakı bütün molekulqla qarşılıqlı təsir enerjisinin hesablanmış qiymətlərini təqdim edək. Burada, seçilmiş molekul nisbətən qara rəngdə, digər molekulqlar isə hərəsi bir rəngdə rənglənib və cədvəldəki rənglərə uyğun enerji qiymətləri də, seçilmiş (qara rəngli) molekulqa həmin rəngli molekul arasındakı molekulqlararası qarşılıqlı təsirin tam enerjisini göstərir:



Seçilmiş (qara rəngli) molekulun ətrafındakı molekulqlar müxtəlif rənglə göstərilib.

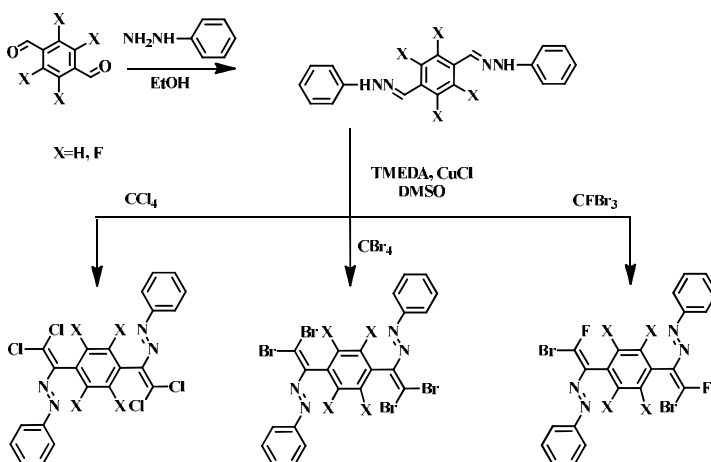
Uyğun qara rəngli molekulqa digər rəngli molekulqlar arasında qarşılıqlı təsir enerjiləri (kc/mol):



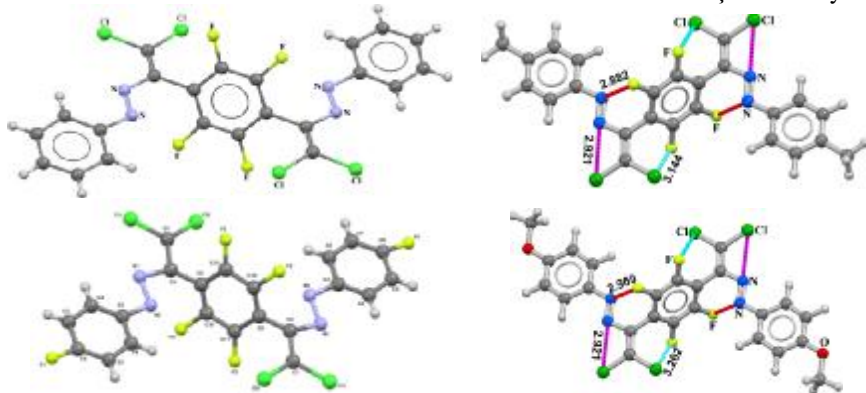
	N	Simmetriya əməliyyatı	R	Elektron sıxlığı	E_ele	E_pol	E_dis	E_müb	E_tam
	4	$x+1/2, y+1/2, z$	21.19	HF/3-21G	-67.9	-16.9	-21.1	15.3	-86.8
	2	$-x, -y, -z$	10.23	HF/3-21G	41.0	-16.8	-28.4	18.4	21.1
	2	$-x, -y, -z$	11.41	HF/3-21G	23.6	-8.9	-17.5	10.3	10.9
	2	$-x+1/2, -y+1/2, -z$	16.54	HF/3-21G	-247.0	-143.4	-38.8	16.2	-366.9
	2	$x, y, z$	4.36	HF/3-21G	300.0	-117.3	-169.8	74.2	136.5

**Qeyd:** Cədvəl Crystal Explorer proqramında HF/3-21G modelində hesablanıb.

**Katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində bis-dixlordiazadienlərin sintezi.** Tereftal, tetraflüortereftal aldehydləri üzrə bu reaksiyaları aparmaq üçün ilk olaraq müvafiq bis-fenilhidrazonlar sintez edilmiş və polihalogenmetanlarla ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CFBr}_3$ ) katalitik olefinləşmə reaksiyaları aparılmışdır.



Tereftal və tetraflüortereftal bis-fenilhidrazonların katalitik olefinləşmə reaksiyası.



Reaksiya məhsullarının molekulyar quruluşu RQA metodu ilə də təsdiq olunmuşdur.

Kristalın qablaşmasında molekullararası qeyri-kovalent halogen-halogen ( $\text{Cl}\cdots\text{F}$ ) əlaqələrinin, molekullararası  $\text{F}\cdots\text{H}$  hidrogen rabitələrinin və  $\text{Cl}\rightarrow\pi$  qarşılıqlı təsirlərin olması müəyyən edilmişdir. Tereftal və tetraflüor aldehidləri ilə aparılan reaksiyalar zamanı alınan məhsullardan mono kristalların məhz tetraflüortereftal aldehidi olan halda alınması, bu birləşmələrdə molekullararası halogen-halogen əlaqələrinin olmasını bir daha təsdiqləyir.

Həmçinin sintez edilmiş tetraflüorlu birləşmələrin azo boyalar kimi tətbiq sahəsi öyrənilmişdir. Azo-boyalar sensorlar, liqandlar, maye kristallarda, verilənlərin optiki saxlanılmasında, rəngdəyişən materiallarda, qeyri-xətti optikada, işığa həssas boyalar kimi və s. geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Azoboyaların bu xassələri sintonda olan  $-\text{N}=\text{N}-$  qrupunun olmasından çox asılıdır. Bu qrupun ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) sayından asılı olaraq azoboyalar mono-, bis-, triazoboyalara bölünür. Mono azo boyalarla müqaisədə bis, tris- və poliazo boyaların sayı azdır. Bundan başqa halogenli azo boyalar yaxşı həllolmalarına, bərk halda fotoaktivlik göstərmələrinə, termiki və oksidləşməyə qarşı davamlı olmalarına görə, həmçinin qeyri-kovalent əlaqələrin olmasına halogenli azo boyalara olan marağı artırır. Hidrogen rabitəsindən fərqli olaraq halogen rabitəsi spesifik molekulyar qarşılıqlı təsir hesabına funksional materialların qeyri-kovalent qruplaşması üçün ən əlverişli vasitə hesab olunur. Son zamanlar aparılan nəzəri və təcrübi tədqiqatlar kristal mühəndislikdə, həlledicilərin kimyasında, optoelektron materiallarda, katalizdə, maye kristallarda, anionların təyində, supromolekulyar gellərdə, kiçik molekulaların tutulmasında və azad edilməsində, həmçinin bioloji sistemlərdə halogen atomlarını əlaqələndirən qarşılıqlı təsirləri daha yaxşı başa düşməyə imkan verir. Praktikada  $\pi-\pi$ ,  $\text{C}-\text{F}\cdots\text{H}$ ,  $\text{F}\cdots\text{F}$ ,  $\text{C}-\text{F}\cdots\pi$ ,  $\text{C}-\text{F}\cdots\pi$ ,  $\text{C}-\text{F}\cdots\text{M}^+$ ,  $\text{C}-\text{F}\cdots\text{C}=\text{O}$  və anion- $\pi$  qeyri-kovalent əlaqələri, həmçinin  $\text{F}$  – qeyri kovalent əlaqələr monokristalların yetişdirilməsi və dizaynında, sistematik funksional materialların formalaşmasında böyük marağa səbəb olur. Üzvi birləşmədə aromatik nüvəyə  $\text{F}$  əvəzləyicisinin daxil edilməsi və ya aromatik nüvəyə malik 4 flüor tereftal aldehidinin olması birləşməyə yeni xassələr verir. Bu yeni xassələr  $\text{C}-\text{F}$  rabitəsinin elastikliyinə yüksək olması və yuxarıda sadalanan qeyri kovalent

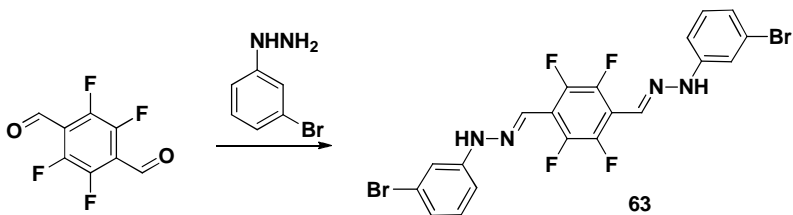
əlaqələr, polyar və sterik effektlər hesabına yaranır. Son zamanlar perflüorlu aromatik birləşmələr kristal mühəndislikdə mono-azo boyalarda, katalizdə və ya koordinasiya birləşmələrdə və s. geniş istifadə olunur. Buna baxmayaraq, perflüorlaşmış aromatik nüvəli bis-azoboyalar və onların sintezi haqqında məlumatlar azdır. Elektrodonor ( $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$ ) və elektroakseptor ( $-\text{F}$ ) qrupların aromatik fraqmentə daxil etməklə **54**, **60-62** Hamettin  $s_p$ -para əvəzləyicili sabiti arasında əlaqənin olması ehtimalını və molekullararası halogen əlaqələrinin davamlılığını müəyyən etmək olar.

Bis-azoboyaların solvatoxrom xassələri müxtəlif polyarmaşma indeksi olan 3 müxtəlif üzvi həlledicidə (dixlorometan, dimetilformamid və metanol) 298 K temperaturda öyrənilmişdir. Bütün boyalar 211-233, 263-327 və 341-381 nm diapazonunda 3 udulma piki müşahidə olunmuşdur. Birinci zolağı olefin fraqmentindəki  $\text{C}=\text{C}$  rabitəsinin həyəcanlanmış elektronlarına aid etmək olar. İkinci UB udulma zolağını aromatik və perflüorlu aromatik nüvədə  $\pi \rightarrow \pi^*$  keçidinə aid etmək olar. Üçüncü zolaq isə  $\text{N}=\text{N}$  rabitəsində  $n \rightarrow \pi^*$  keçidinə, həmçinin molekullararası hidrogen,  $\text{Cl} \cdots \text{O}$ ,  $\text{Cl} \cdots \text{F}$ ,  $\text{F} \cdots \text{Cl}$  və  $\text{F} \cdots \text{F}$  tip qeyri-kovalent rabitələrə aid etmək olar. Ümumiyyətlə aromatik fraqmentə elektrodonor ( $-\text{OCH}_3$  və  $-\text{CH}_3$ ) və elektroakseptor ( $-\text{F}$ ) qrupların daxil edilməsi UB zolaqlarında müvafiq olaraq batoxrom və hipsoxrom sürüşməyə səbəb olur. Lakin şüalanmaya məruz qalmış bis-azoboyalarda  $I_{\max}$  ilə əvəzedicilərin elektron xassələri arasında bu cür asılılıq yoxdur. həlledicilərin polyarlığı azaldıqca bis-azoboyalarda udulmanın intensivliyi artır:  $\text{MeOH} < \text{DMF} < \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

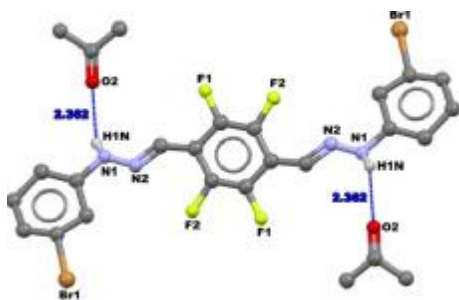
Əldə olunan nəticələri nəzərə alaraq izofthal aldehidi ilə analoji reaksiyalar aparılmışdır. Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu NMR metodu ilə təsdiqlənmişdir.

**Bis-(3-bromfenil) hidrazonun polihalogenmetanlarla reaksiyası.** 2,3,5,6-Tetraflüortereftal aldehidinin N-əvəzolunmuş Bis-(3-bromfenil) hidrazonunun katalitik olefinləşmə reaksiyaları şəraitində reaksiyası tədqiq edilmişdir. Sintez olunmuş bis-fenilhidrazonda flüor və brom atomlarının olması və sonuncunun olefinləşməsi zamanı flüor, brom və xlor atomu saxlayan bis-dixlordiazabutadienin alınması bizə qeyri-kovalent əlaqələrin müqayisəli tədqiqatını aparmağa imkan verir.

İlk olaraq fenil hidrazon sintez edilmişdir.



Bis-(3-bromfenil) hidrazonun **63** sintezi

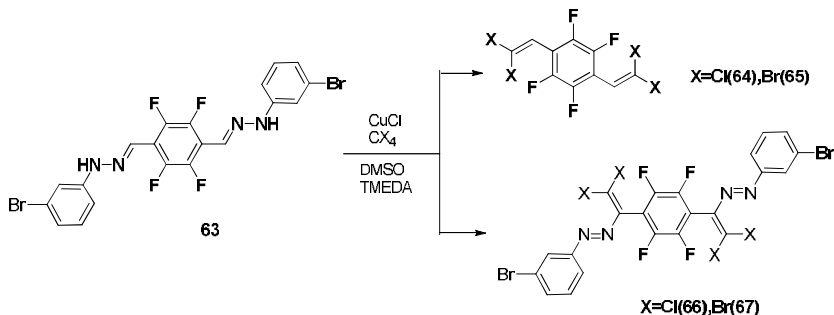


Bis-(3-bromfenil) hidrazonun monokristalında aseton molekulunun imin qrupunun hidrogen atomları ilə  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  hidrogen rabitəsi (2.362 Å) əmələ gətirərək kristalın formalaşmasında iştirak etməsi ilə əlaqədar olmuşdur ki, bu da RQA metodu ilə təsdiqlənmişdir. Həmçinin NMR,  $^1\text{H}$

(DMSO- $d_6$ ; d, m.h.) analizi zamanı NH protonları 11.08 m.h. sahədə,  $\text{N}=\text{CH}$  protonu 7.87 m.h. sahədə müşahidə olunur. Spekrtdə 2.08 m.h. sahədə asetona məxsus siqnallar müşahidə olunmuşdur.

Bis-(3-bromofenil) hidrazon ilə aparılmış reaksiya zamanı alınan reaksiya məhsullarının NMR və RQA tədqiqatları nəticəsində gözlənilən müvafiq reaksiya məhsulları ilə yanaşı vinil törəmələrinin 1,4-bis (2,2-dixlorovinil)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol və 1,4-bis-(2,2-dibromovinil)-2,3,5,6-tetraflüorobenzol alındığı NMR metodu ilə müəyyən edilmişdir. Belə ki, Bis-(3-bromofenil)hidrazon ilə aparılmış reaksiya zamanı alınan reaksiya məhsullarının NMR və RQA tədqiqatları nəticəsində gözlənilən müvafiq reaksiya məhsulları ilə yanaşı vinil törəmələrinin 1,4-bis (2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorobenzol və 1,4-bis-(2,2-dibromvinil)-2,3,5,6-tetraflüorobenzol alındığı NMR metodu ilə müəyyən edilmişdir. Beləki, reaksiya qarışığının  $^1\text{H}$  NMR spektrinə analizi zamanı 1,4-bis (2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorobenzolun hidrazin fraqmentindəki aromatik nüvəyə məxsus  $^1\text{H}$  siqnalların 7.25 (s, 2H) və 7.31-7.61 (m, 6 H) müşahidə edilməsi ilə yanaşı 6.65 m.h. sahədə vinil protonuna ( $\text{C}=\text{CH}$ ) məxsus siqnalın müşahidə olunması, həmçinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrində  $=\text{CH}$  siqnalları 113.9 və 115.0 m.h. sahədə və  $=\text{CCl}_2$  siqnalının isə 129.9 m.h. sahədə

olması reaksiya zamanı 1,4-bis (2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolun alınmasını göstərir.  $\text{CBr}_4$ -lə aparılan reaksiya zamanı da 1,4-Bis (2,2-dibromovinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzola məxsus siqnalların  $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$  protonu 7.23 (s, 2H),  $^{13}\text{C}$  NMR spektrində isə  $=\text{CH}$  siqnalları 116.1 və 123.6 m.h. sahədə,  $=\text{CBr}_2$  qrupuna aid siqnal 99.7 m.h. sahədə müşahidə olunmuşdur. Bu da reaksiya nəticəsində dihalogendiazabutadienlərlə yanaşı dihalogenvinil törəmələrinin alınmasını təsdiqləyir.

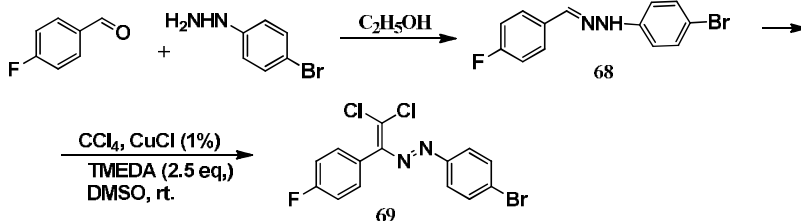


Bis-(3-bromofenil) hidrazonun polihalogenmetanlarla reaksiyası

Sintez edilmiş birləşmədə molekullarası qeyri kovalent halogen-halogen əlaqələrinin olması RQA tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, kristal quruluşda yalnız molekullarası  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  (3.869 Å) molekullarası halogen rabitələri mövcuddur və  $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}$  bucaqları uyğun olaraq  $176.67^\circ$  və  $170.08^\circ$ -dir

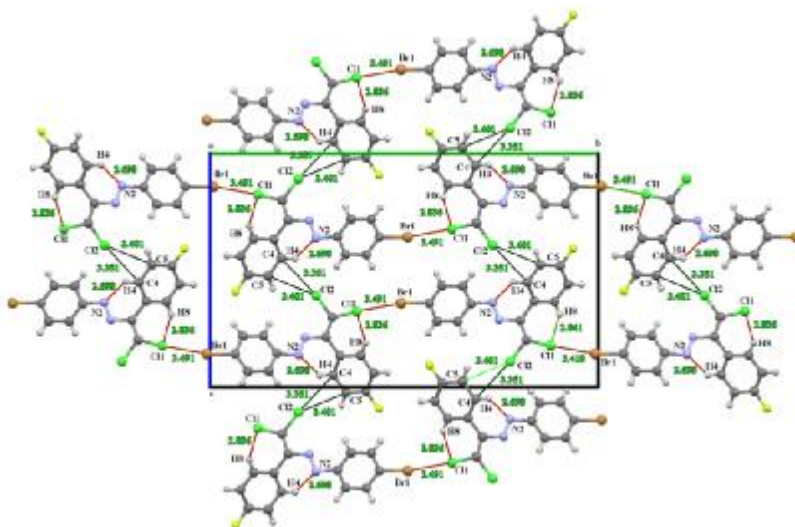
**1-(4-bromofenil)-2-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil) vinil) diazenin RQA tədqiqatları.** Molekulda eyni vaxtda xlor, flüor və brom atomlar olan az sayda birləşmə məlumdur. Məhz bu baxımdan hər üç halogen atomunu özündə birləşdirən dixlordiazabutadien törəmələrinin sintez edilməsi üzvi sintez və kristalokimya baxımında olduqca böyük maraq kəsb edir. Belə ki, bu zaman molekulun dizaynında bu atomlar arasında yaranan qeyri-kovalent əlaqələrin müqayisəli tədqiqi kristalokimya baxımından olduqca aktual məsələdir. Bu səbəbdən tərifimizdən aldehid fraqmentində F və fenilhidrazin fraqmentində isə Br atomu saxlayan dixlordiazabutadienlərin sintezi həyata keçirilmişdir. Belə ki, əvvəlcədən halogenli törəmələrin götürülməsi yeni qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin meydana gəlməsinə gətirib çıxaracaq ki, bu da onlardan halogen-halogen əlaqələrinin öyrənilməsində bir model

kimi istifadə edilməsinə imkan verir. İlk olaraq 4-flüorbenzaldehydin 4-bromfenilhidrazinlə müvafiq fenil-hidrazonu sintez edilmiş və sonuncunun katalitik olefinləşmə şəraitində reaksiyasında 1-(4-bromfenil)-2-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil) vinil) diazen edilmişdir.



1-(4-bromofenil)-2-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil) vinil) diazenin sintezi

Sintez edilmiş 1-(4-bromofenil)-2-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil) vinil) di-azendə qeyri kovalent əlaqələrin RQA vasitəsilə analizi zamanı yalnız Br...Cl (3.418 Å və 3.491 Å) molekullarası halogen rabitələri mövcud olması müəyyən edilmişdir.

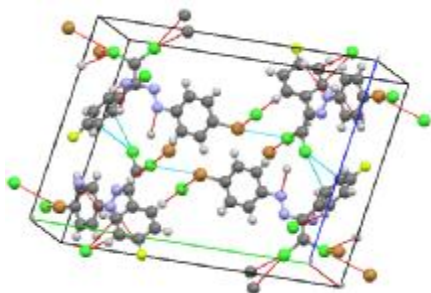


Şəkildən görüldüyü kimi flüor atomları heç bir qeyri-kovalent əlaqədə iştirak etməmişdir. Lakin flüor atomunun elektroakseptor xassəsi hesabına qonşu molekuldakı heminal xlor atomları aromatik nüvənin p-sistemi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq molekullarası elektron cütü ...p qeyri-kovalent əlaqə (3.351 və 3.401 Å ) yaratmışdır.

Kristalda C–Br...Cl, C–Cl...Br, C–H...Cl halogen rabitələri kristalın quruluşun formalaşmasında əsas rol oynaması Hirşfeld səth analizi vasitəsi ilə müəyyən edilmişdir. Bundan başqa, zəif N...H dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərinin və p–p qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu var.

**1-(4-Bromfenil)-2-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil) vinil) diazen molekulun Hirşfeld səth analizi.** Hirşfeld səthi və barmaq izi aldığımız birləşmənin kristalloqrafik informasiya faylına (CIF) əsaslanaraq *Crystal Explorer* proqramında çəkilib. Aldığımız birləşmənin  $d_{\text{norm-u}}$  –0,1010 ilə 1,4995 Å aralığında, forma indeksi –1,0000 ilə 1,0000 Å aralığında və əyriliyi –4,0000 ilə 4,0000 Å aralığında dəyişir.

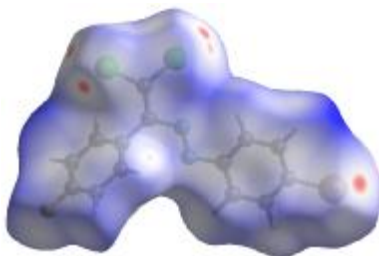
Bu kristalda C–Br...Cl, C–Cl...Br, C–H...Cl halogen rabitələri kristalın quruluşun formalaşmasında əsas rol oynayırlar. Bundan başqa, zəif N...H dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərinin və p–p qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu var.



Kristaldakı molekullar arasında C–Br...Cl, C–Cl...Br, C–H...Cl halogen rabitələri, N...H qarşılıqlı əlaqələri (Şəkil Mercury 3.3-də çəkilib).

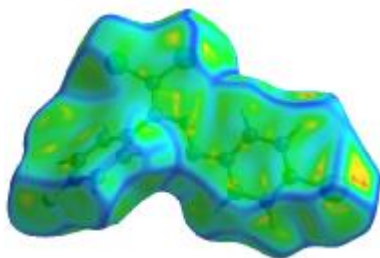
H...H, H...C/C...H qarşılıqlı təsirlərinin Hirşfeld səthinə xeyli pay (uyğun olaraq 14 %, 13.8 %) verməsinə baxmayaraq, Hirşfeld səth analizinə əsasən demək olar ki kristaldakı güclü qarşılıqlı təsirlər, Br...Cl qarşılıqlı təsirləridir. Həqiqətən də, Hirşfeld səth analizində yaxın qarşılıqlı təsirlərin olduğu səth oblastı qırmızı rəngdə, uzaq qarşılıqlı təsirin olduğu səth oblastı mavi rəngdə və onların arasındakı oblast isə ağ rəngdə göstərilir. Deməli, molekullarası qarşılıqlı təsirlərdə atomlararası qarşılıqlı əlaqənin Hirşfeld səthinə verdiyi faizlə pay həmin qarşılıqlı təsir oblastının yaxın-uzaqlığını deyil, böyük-kiçikliyini xarakterizə edir.

Qeyd edək ki, güclü qarşılıqlı əlaqələr üçün tünd qırmızı, zəif qarşılıqlı əlaqələr üçün açıq qırmızı rəng alınır və mavi rəng isə qarşılıqlı əlaqənin olmadığını göstərir.



Aldığımız birləşmənin  $d_{norm}$ -nin  $-0,1010$  a.u.-dan  $1,4995$  a.u.-ya qədər olan intervalındakı üçölçülü Hirşfeld səthi.

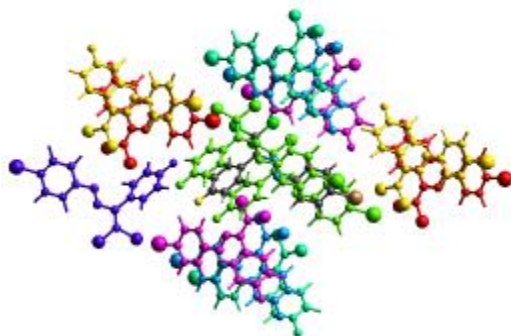
Molekulun səthinin əyriliyi aşağıdakı şəkildə göstərilib. Bu səthin müstəviyə yaxın olduğu yerlərdəki əyriliyi azdır. Hər iki benzol nüvəsi üzərində, digərlərindən mavi xətlə ayrılmış böyük ölçülü müstəvi oblastın olması, onların digər molekulların uyğun benzol nüvələri ilə paralel  $\pi \times \pi$  steqinq qarşılıqlı təsirində olduğunu göstərir. Qonşu molekulların paralel dayanmış nüvələrindən birinin C4, digərinin C8 karbonu arasındakı məsafənin  $3.5 \text{ \AA}$  olması da xarakterik  $\pi \times \pi$  steqinq qarşılıqlı təsir məsafəsinə uyğun gəlir. Bu qarşılıqlı təsir (C×C) Hirşfeld səthin 8.6% pay verir.



Molecular Hirşfeld səthi: Aldığımız birləşmənin əyriliyi (Curvedness)

**1-(4-bromfenil)-2-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil) vinil) diazen molekulu molekullararası qarşılıqlı təsir enerjiləri.** Seçilmiş ixtiyari bir molekulun qonşuluğundakı molekul ilə qarşılıqlı təsirlərinin tam enerjisini hesablanmışdır. İndi isə seçilmiş ixtiyari bir molekulun (Şəkil 4, qara rəngli) qonşuluğundakı bütün molekullarla qarşılıqlı təsir enerjisinin hesablanmış qiymətlərini (Şəkil 4, Crystal Explorer, HF/3-21G modeli) təqdim edək. Burada, seçilmiş molekul nisbətən qara rəngdə, digər molekullar isə hərəsi bir rəngdə rənglənib və cədvəldəki rənglərə uyğun enerji qiymətləri də, seçilmiş (qara rəngli) molekul ilə həmin rəngli molekul arasındakı molekullararası qarşılıqlı təsirin tam enerjisini göstərir:





Seçilmiş (qara rəngli) molekulun ətrafındakı molekullar müxtəlif rənglə göstərilib.

Şəklə uyğun qara rəngli molekulda digər rəngli molekullar arasında qarşılıqlı təsir enerjiləri (kc/mol)

HF/3-21G

	N	Simmetriya əməliyyatı	R	E_ele	E_pol	E_dis	E_müb	E_tam
	0	-x, y+1/2, -z+1/2	12.69	-3.6	-0.3	-8.7	10.6	-3.1
	0	-x, y+1/2, -z+1/2	12.69	-2.2	-0.1	-5.9	7.0	-1.9
	0	x, y, z	3.91	-11.7	-3.1	-88.8	54.3	-49.9
	0	x, -y+1/2, z+1/2	8.72	-4.0	-0.7	-11.1	8.1	-8.0
	0	x, -y+1/2, z+1/2	7.54	-9.0	-0.9	-23.5	17.4	-16.9
	0	-x, -y, -z	14.72	-5.5	-0.8	-7.8	2.2	-11.3
	0	x, -y+1/2, z+1/2	8.27	-2.0	-0.9	-11.6	2.5	-11.0

**Qeyd:** Cədvəl Crystal Explorer proqramında HF/3-21G modelində hesablanıb.

Burada R-iki molekulun mərkəzi arasındakı məsafədir (Å). Molekulun mərkəzi dedikdə, həmin molekulun atomlarının koordinatlarının ortası nəzərdə tutulur.

Hirfeld səth analizi vasitəsilə bu kristalda C–Br...Cl, C–Cl...Br, C–H...Cl halogen rabitələrinin kristal quruluşun formalaşmasında əsas rol oynadığı aşkar olunub. Bundan başqa, zəif N...H dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərinin və p–p qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu olduğu aşkar olunub. Həmçinin molekullararası qarşılıqlı təsirin enerjisi hesablanmışdır.

## NƏTİCƏLƏR

1. Benzoy aldehydinin fenilhidrazonu ilə aparılan katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində sintez edilmiş didiazabutadienlərin kristallik quruluşda molekullararası qeyri-kovalent  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  əlaqəsinin olması RQA tədqiqatları ilə müəyyən edilmişdir. Həmçinin sintez edilmiş birləşmənin antimikrob xassələrinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmə *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Candida albicans* bakteriyalarına qarşı effektiv təsirə malikdir.
2. Sintez edilmiş (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildi-azinin törəmələrinin natrium-azidlə reaksiyasından fizioloji aktiv 4-azido-2,5-diaril-2H-1,2,3-triazolların bir mərhələdə sintezi edilməsinə nail olunmuşdur.
3. Molekulda eyni vaxtda xlor, flüor və brom atomlarını özündə birləşdirən 1-(4-bromofenil)-2-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil) vinil) diazen sintez edilmiş, RQA tədqiqatları əsasında qeyri-kovalent əlaqələrin müqayisəli tədqiqində bir model kimi istifadə edilmiş və kristalın formalaşmasında əsasən  $\text{Br}\cdots\text{Cl}$  əlaqələrinin digər əlaqələrə nisbətən üstünlük təşkil etdiyi müəyyən edilmişdir.
4. Aromatik dialdehidlərin müxtəlif bis-fenilhidrazonlarından bis-4,4-dixlor-1,2-diazabuta-1,3-dien törəmələri sintez edilmiş, reaksiyaların stereokimyəvi xüsusiyyətləri NMR və RQA metodu ilə müəyyən edilmişdir ki, bütün reaksiyalar əsasən E-izomerin alınması ilə müşahidə edilir.
5. 2,3,5,6-tetraflüortereftal aldehydi olan halda isə sintez edilmiş birləşmələrdə molekullararası və molekul daxili qeyri kovalent ( $\text{Cl}\cdots\text{F}$ ,  $\text{F}\cdots\text{H}$ ,  $\text{Cl}\cdots\pi$ ) əlaqələrinin olması RQA tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir. Bununla yanaşı funksional qrupların kristal dizayna təsiri öyrənilmişdir.
6. Bis (4-hidrazinifenil) metan əsasında sintez edilmiş müvafiq bis-hidrazonlarla aparılan reaksiyalar zamanı sintez edilmiş bis-(4-((E)-2,2-dixlor-1-(4-əvəzlifenil) vinil) diazenil) fenil metanların azoboyalar kimi tətbiqi öyrənilmişdir. Bu tip birləşmələrdə E izomerlərinin üstünlük təşkil etməsi molekul daxili tetral  $\text{N}\cdots\text{Cl}$  və

molekullararası hidrogen, halogen və xalkogen rabitələri hesabına yaranmışdır.

7. Hirfeld səth analizi vasitəsilə bu kristalda C–Br···Cl, C–Cl···Br, C–H···Cl halogen rabitələrinin kristal quruluşun formalaşmasında əsas rol oynadığı aşkar olunub. Bundan başqa, zəif N···H dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərinin və p–p qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu olduğu aşkar olunub. Həmçinin molekullararası qarşılıqlı təsirin enerjisi hesablanıb.

### **Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir.**

1. Məhərrəmov, A.M. Katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında tereftal və 2,3,5,6-tetraflüortereftal aldehidlərindən bis-dihalogen diazadienlərin sintezi / A.M.Məhərrəmov, N.Q.Şıxaliyev, N.E.Əhmədova [və b.] // Bakı Universiteti Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, – 2016. №1, – s. 3-10.
2. Şıxaliyev, N.Q. Benziliden-2-fenilhidrazindən katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında dihalogen diazadienlərin sintezi / N.Q.Şıxaliyev, N.V.Qurbanova, N.E.Əhmədova [və b.] // Bakı Universiteti Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, – 2016. №3, – s. 5-12.
3. Maharramov, A.M. Synthesis and study of the antimicrobial activity of (e)-1-(2,2-dichloro-1-phenylvinyl)-2-phenyl-diazene / A.M.Maharramov, U.F.Askerova, N.E.Akhmedova [et al.] // Journal of Low Dimensional Systems, – 2017. V 1 (1), – p. 4-7.
4. Məhərrəmov, A.M. Benzoy aldehidinin törəmələrinin bisfenilhidrazonlarından bis-dixlordiazabutadienlərlərin sintezi və molekulyar quruluşları / A.M.Məhərrəmov, N.E.Əhmədova, A.M.Qacar [və b.] // Bakı Universiteti Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, – 2017. №2, – p. 5-11.
5. Shikhaliyev, N.Q. Tetrel, halogen and hydrogen bonds in bis (4-((E)-(2,2-dichloro-1-(4-substitutedphenyl)vinyl)diazenyl)phenyl) methane dyes / N.Q.Shikhaliyev, N.E.Ahmadova, A.V.Gurbanova

- [et al.] // Dyes and Pigments, – 2018. March; 150. – p. 377-381.
6. Şıxaliev, N.Q., Əhmədova, N.E., Muxtarova, S.H., Abdullaeva, N.Ə., Qəhrəmanova, N.E., Qurbanov, A.V., Məhərrəmov, A.M. Tetraflüortereftal aldehidinin bis-fenilhidrazonu əsasında bis-dixlordiazabutadienin sintezi // Kimyanın aktual problemləri X Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: Bakı Universiteti nəşriyyatı, – 04 – 05 may, – 2016, – s.3.
  7. Шыхалиев, Н.Г., Кахраманова, Н.Е., Гурбанова, Н.В., Ахмедова, Н.Е., Юсифли, А.М., Зейналова, Г.Ф., Магеррамов, А.М. Синтез на основе фенилгидразонов различных производных дибромдiazобутадиенов // Kimyanın aktual problemləri X Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, 04 – 05 may, – 2016, – s.95.
  8. Maharramov, A.M., Shikhaliyev, N.G., Ahmedova, N.E., Asgerova, U.F., Gurbanov, A.V., Gajar, A.M., Shastin, A.V., Nenajdenko, V.G. Synthesis of dichlorodiazobutadiene derivatives based on tetrafluoroterephthalic aldehyde // The Fourth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing»: Vol. 1, Organic Chemistry Section, – Moscow: RUDN University, – 24 – 28 April, – 2017, – p. 95.
  9. Şıxaliev, N.Q., Əhmədova, N.E., Qacar, A.M., Qəhrəmanova, N.E., Zeynalova, G.F., Qurbanova, N.V., Əsgərova, Ü.F., Məhərrəmov, A.M. Tereftal aldehidinin bis-fenilhidrazonları əsasında bis-dixlordiazabutadienlərin sintezi. // Kimyanın aktual problemləri XI Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, – 03 – 04 may, – 2017, – s. 4.
  10. Şıxaliev, N.Q., Əhmədova, N.E., Babayeva, G.S., Qacar, A.M., İbrahimova, Ş.A., Zeynalova, G.F., Babayeva, G.V., Məmmədova, G.Z. Bis (4-hidrazinfenil) metan əsasında katalitik olefinləşmə reaksiyalarının aparılması // Kimyanın aktual problemləri XI Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, – 03 – 04 may, – 2017, – s. 11.

11. Ахмедова, Н.Э., Горбачев, В.М., Шастин, А.В., Ненайденко, В.Г. Синтез бис-дихлордиазобутадиеновых структур // Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней. Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: традиции и современности», – Красновидово: Пансионат МГУ, – 13 – 18 января, – 2017. – с. 66
12. Маггерамов, А.М., Ахмедова, Н.Э., Гурбанова, Н.В., Маммедов, И.Г., Шихалиев, Н.Г., Ненайденко, В.Г. Реакция каталитического олефинирования п-замещенных бис-фенилгидразонов тетрафтортерефталеевого альдегида // V Конференция по химии гетероциклов «Новые направления в химии гетероциклических соединений» и XXI Школа-конференция по органической химии, посвященная 120-летию со дня рождения академика АН СССР И.Я. Постовского в рамках V Всероссийской конференции по органической химии (с международным участием), – Владикавказ: – 2018, –10 – 14 сентября, – с. 257.
13. Şıxalıyev, N.Q., Əhmədova, N.E., Qurbanova, N.V., Dövlətov, A.H., Ələkbərli, K.E., Abdullayeva, A.A., Məmmədov, İ.Q., Babayeva, G.S. Tetraflüor tereftal aldehidinin bəi N- əvəz olunmuş bis- fenilhidrazonlarının katalitik olefinləşmə reaksiyaları // Kimyanın aktual problemləri XII Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, – 03 – 04 may, – 2018, – s. 179
14. Ahmadova, N.E. The synthesis of dihalogendiazadienes on the basis of reaction of bis-(3-bromophenyl) hydrazone with polyhalogenmethanes» // Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology, – 2018. 2 (2). – p. 123-128.
15. Ахмедова, Н.Э., Сулейманова, Г.Т., Гурбанова, Н.В., Гаразаде, Х.А., Абдуллаева, А.А., Маггерамов, А.М., Шихалиев, Н.Г., Ненайденко, В.Г. Синтез производных 4-азидотриазолов на основе дихлоразидиенов // Научная конференция «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней», – Красновидово: – 2019, – 18 – 21 января, с. 102.
16. Shikhaliyev, N.Q. Noncovalent interactions in the design of bis-

azo dyes / N.Q.Shikhaliyev, A.M.Maharramov, N.E.Ahmadova [et al.] // Crystal Engineering Communication, – 2019. Sep; 21 (34), – p. 5032-5038.

17. Əhmədova, N.E. Bis (4-((E)-(2,2-dixloro-1-(4-nitrofenil)vinil)di-azetil)fenil) metanın Hirsfeld səth analizi // – Gəncə: Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Gəncə Bölməsi. Xəbərlər Məcmusu, – 2019. №3 (77), – s. 47-55.

Dissertasiyanın müdafiəsi 23 iyun 2021-ci il tarixində saat 11:00-da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən ED 2.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1148, Bakı ş., akad. Z. Xəlilov küç. 23, Əsas bina.

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin Elmi kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Bakı Dövlət Universitetinin rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 21 may 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanmışdır: 20.05.2021  
Kağızın formatı: 60×90 1/16  
Həcm: 37 292  
Tiraj: 100 nüsxə