

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

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi

almaq üçün təqdim edilmiş

DİSSERTASIYA

İddiaçı: _____ **Nigar Eyvaz qızı Əhmədova**

Elmi rəhbərlər:

kimya elmləri doktoru, professor,
AMEA-nın həqiqi üzvü

_____ **Abel Məmmədli oğlu Məhərrəmov**

kimya üzrə elmlər doktoru,

_____ **Namiq Qürbət oğlu Şıxaliev**

BAKI – 2021

MÜNDƏRİCAT

GİRİŞ	4
I fəsil. ƏDƏBİYYAT İCMALI	11
1.1. Hidrazinlər üzvi sintez və farmakologiyada əhəmiyyətli substratlar kimi.....	11
1.2. Fenilhidrazonlar üzvi sintez və koordinasiya kimyada mühüm sintonlar kimi	16
1.3. Hidrazonların antimikrob aktivliyi. Onlar əsasında bioloji aktiv heterotsiklik birləşmələrin sintezi. Hidrazonların fizioloji aktiv kompleksləri.....	20
1.4. Heminal dihalogenəvəzli, eləcə də funksional əvəzli halogenalkenlərin sintezi. Volf-Kişner reaksiyası.....	32
1.5. 2H-1,2,3-triazollar.....	35
1.6. Qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər nəticəsində kovalent rabitələrin fəallaşması.....	37
1.7. Hidrogen rabitəsi. Koordinasiya və metalüzvi birləşmələrin sintezi və dizaynında halogen əlaqələnməsi	45
1.8. Makrotsikllərin sintezində qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələr.....	50
1.9. Qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər vasitəsilə bioloji əhəmiyyətli reaksiyaların idarə edilməsi və fenoksil radikallarının reaksiya qabiliyyətinə təsiri.....	53
II fəsil. NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ	57
2.1. Katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində yeni istiqamət	57
2.2. Benziliden-2-fenilhidrazin törəmələrindən katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində dihalogendiazabutadienlərin sintezi və onların sintetik imkanları	59
2.2.1. (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin antimikrob xassələrinin öyrənilməsi.....	68

2.3.	Bis{4-[(E)-(2,2-dixloro-1-(4-əvəzlifenil)vinil)diazenil]fenil}metan boyalarının sintezi və molekulyar quruluşları	71
2.3.1.	Bis{4-[(E)-(2,2-dixloro-1-(4-nitrofenil)vinil)diazenil]fenil} metanın Hirşfeld səth analizi	77
2.3.2.	Bis{4-[(E)-(2,2-dixloro-1-(4-nitrofenil)vinil)diazenil]fenil} metanda molekullarası qarşılıqlı təsir enerjiləri	83
2.3.3.	Bis{4-[(E)-(2,2-dixloro-1-(4-əvəzlifenil)vinil)diazenil]fenil} metanın boya maddələri kimi əhəmiyyəti.....	86
2.4.	Katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində sintez edilmiş tereftal və izoftal bis-dixlordiazabutadienlər və onların sintetik imkanları	89
2.5.	2,3,5,6-tetraflüortereftal aldehidlərindən bis-dihalogendiazadienlərin sintezi.....	97
2.5.1.	Qeyri-kovalent əlaqələr və onların azo-boyaların dizaynında rolu	110
2.6.	Bis-(3-bromfenil)hidrazonun polihalogenmetanlarla reaksiyası.....	116
2.7.	1-(4-Bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-fluorfenil)vinil]diazenin RQA tədqiqatları	120
2.7.1.	1-(4-Bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-fluorfenil)vinil]diazen molekulunun Hirşfeld səth analizi	124
2.7.2.	1-(4-Bromofenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-fluorfenil)vinil]diazen molekulunun molekullarası qarşılıqlı təsir enerjiləri.....	129
III fəsil.	TƏCRÜBİ HİSSƏ	132
	NƏTİCƏLƏR	154
	İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI	156
	İXTİSARLARIN VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏRİN SİYAHISI.....	187

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Üzvi sintezdə katalitik reaksiyalar əsasında yeni polifunksional birləşmələrin effektiv sintez üsullarının işlənilməsi 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 ArCH=O karbonil qrupunun $-\text{N=N-C=CCl}_2$ fraqmenti saxlayan heterodienə çevrilməsi nəticəsində kimyəvi cəhətdən fəal sintonlar hesab edilən dioxordiazabutadienlərin sintezi olduqca maraqlıdır. Belə ki, dioxordiazabutadienlər akseptor aza qrup saxlayan qoşulmuş π -elektron sistemində və eyni zamanda ikiqat rabitədə heminal dioxlor 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. N=N ikiqat rabitəsində yaranan $\text{E} \leftrightarrow \text{Z}$ izomerlik azoboyalara xarakteristik xassələr qazandırır ki bu da dioxordiazabutadienlərin nə qədər mühüm sintonlar olduğunu bir daha göstərir.

Bir çox dioxordiazadinlərin sintez edilməsinə baxmayaraq, bis-dioxordiazadinlərin sintezi və onlar əsasında tədqiqatlar azdır. Məhz bu baxımdan bis-dioxlor-diazabutadinlərin 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 öyrənilməsi (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-fenildiazen 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 nanokompozit 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 stereosektivliyinə 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 göstərmək 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-tetraflüortereftal 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-dixlordiazabutadien 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 ^1H və ^{13}C spektrləri Bruker Avance spektrometrində CDCl_3 və DMSO həlledicilərində qeydə alınmışdır. NTX Silufol lövhəsində UB-254 aparılmış, əmələ gəlmiş ləkələrə UB lampası şüalarında baxılmışdır. Merk firmasının silikogelindən istifadə edərək Kolonka xromatoqrafiyası aparılmışdır. Kütlə spektri (ESI-MS) spektroskopiyası metodu ilə təyin edilmişdir. Carlo Erba analizatorunda elemental analiz aparılmışdır.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar.

- İlk dəfə olaraq KOR şəraitində yeni mono- və bis-dixlordiazabutadienlər 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 aldehydinin fenilhidrazonu ilə aparılan katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində uyğun (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin sintez edilmiş və molekulyar quruluşda molekullararası qeyri-kovalent $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 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-tetraflü-ortereftal) 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 ($\text{Cl}\cdots\text{F}$, $\text{F}\cdots\text{H}$, $\text{Cl}\cdots\pi$) əlaqələrini olması RQA tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir. Bununla yanaşı funksional qrupların kristal dizayna təsiri öyrənilmişdir.

Bis(4-hidrazinilfenil)metan əsasında sintez edilmiş müvafiq hidrazonlarla 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.

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 $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{Cl}\cdots\text{Br}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ halogen rabitələrinin kristal quruluşun formalaşmasında əsas rol oynadığı aşkar olunmuşdur. Bundan başqa, zəif $\text{N}\cdots\text{H}$ dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərinin və $\pi-\pi$ qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu olduğu aşkar olunmuşdur. Həmçinin molekullararası qarşılıqlı təsirin enerjisi hesablanmışdır.

Tədqiqatın nəzəri və 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 kristalların, optoelektronik sistemlərin və s. hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

İşin aprobasiyası 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 (Azərbaycan, Bakı, 2016, 2017, 2018);
- Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: традиции и современности» (Россия, 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» (Russian, Moscow, 2017).

Dissertasiya işinin əsas müddəaları və alınmış nəticələr 17 elmi əsərdə, o cümlədən 8 elmi məqalə və 9 konfrans materialında 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 – 2212) isarədir. İstifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısına dissertasiyada istinad olunan 281 adda mənbə daxildir. Dissertasiyada nəticələri əks etdirən 19 cədvəl və 60 şəkil verilmişdir.

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.) bilavasitə iştirakı ilə yerinə yetirmişdir.

Girişdə dissertasiyanın əsas xarakteristikaları (mövzunun aktuallığı, tədqiqatın məqsəd və vəzifələri, obyekt və predmeti, tədqiqatın metodları və s.) haqqında məlumat verilmişdir.

Birinci fəsil əsasən son dövrlərdə fenilhidrazinlər, fenilhidrazonlar, triazolalar və eyni zamanda bu birləşmələrin bioloji aktivlik göstərməsi, həmçinin monokristalların dizaynında qeyri-kovalent əlaqələrin rolu istiqamətində görülən işlərin ədəbiyyat icmalına həsr olunmuşdur.

İkinci fəsil mono- və bis-fenilhidrazonların polihalogen metanlarla reaksiyasından dixlordiazabutadienlərin sintezi, həmçinin onların nə qədər əlverişli sinton olduğunu göstərmək üçün ^1H 1,2,3-triazol törəmələrinin alınmasının tədqiqinə və sintez edilmiş birləşmələrin monokristallarının formalaşmasında qeyri-kovalent əlaqələrin rolunun RQA metodu ilə ətraflı öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Üçüncü fəsil aparılan tədqiqat işlərinin təcrübi hissəsinə və alınmış nəticələrin fiziki tədqiqat üsulları ilə (NMR, RQA, kütlə spektroskopiyası, İQ spektroskopiyası) təsdiqinə və analizinə həsr olunmuşdur.

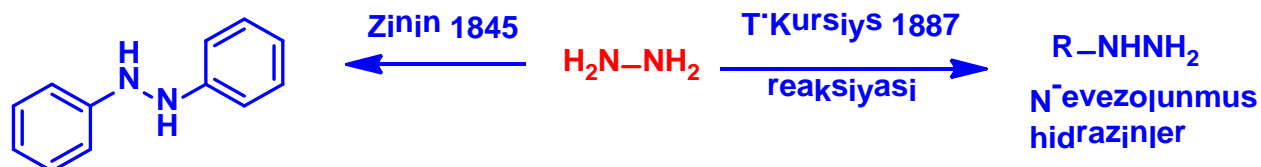
I FƏSİL

ƏDƏBİYYAT İCMALI

Təqdim olunan dissertasiya işində fenilhidrazonlar əsasında dioxidiazabutadienlərin və onlar əsasında 1H 1,2,3-triazol törəmələrinin sintezi tədqiq olunduğundan, ədəbiyyat icmalı əsasən fenilhidrazinlərə (hansı ki, onların əsasında müvafiq hidrazonlar sintez edilmişdir), fenilhidrazonlara, triazollara və eyni zamanda bu birləşmələrin bioloji aktivliyinə həsr olunmuşdur. Bununla yanaşı monokristalların formalaşmasında qeyri-kovalent əlaqələrin rolu RQA tədqiqatları ilə öyrənildiyindən icmalda üzvi sintezdə, kristallokimya və materialların dizaynında bu əlaqələrin rolundan da bəhs edilmişdir.

1.1. Hidrazinlər üzvi sintez və farmakologiyada əhəmiyyətli substratlar kimi

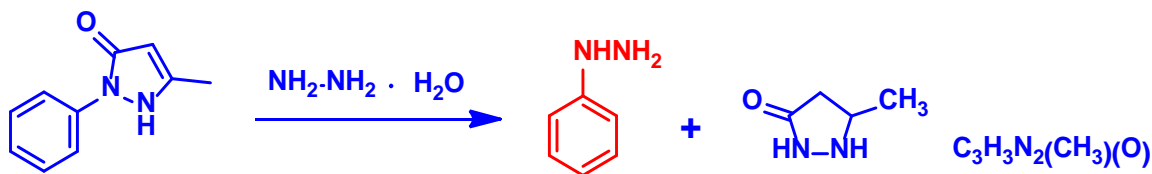
Azot saxlayan birləşmələr müxtəlif xassələrə malik olduqlarından bu günə kimi onlar üzərində tədqiqatlar aparılmaqda davam etdirilir. Azot törəmələrinin tipik nümayəndəsi olan hidrazinlər ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$) tərkibində bir-biri ilə əlaqəli olan iki azot atomlu birləşmələrdir. Hidrazinlər 100 ildən artıqdır ki, elmə məlumdur. Belə ki, ilk dəfə N.N.Zinin tərəfindən 1845-ci ildə N-N-hidrazobenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH-C}_6\text{H}_5$) törəməsi alınmışdır. Sonralar T. Kursiyus tərəfindən 1887-ci ildə N-əvəzolunmuş hidrazinlər sintez edilmişdir [12, s. 10-15, 64-126, 211-216; 14, s. 46-66, 70-75, 153-179, 183-196; 9, s. 220-300] [16, s. 45-89] (Sxem 1).



Sxem 1. N-əvəzolunmuş hidrazinlərin sintezi

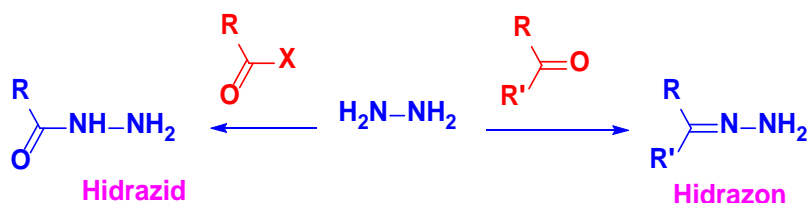
Aromatik əvəzli hidrazinin alınması haqqında ilk məlumat 1922-ci ilə təsadüf

etmişdir [238, s.2936-2937]. Reaksiya 5-metil-2-fenil-1,2-dihidro-3H-pirazol-3-on-nun hidrazin hidratla birbaşa reaksiyasından sintez edilmişdir [45, s. 286-295] (Sxem 2).



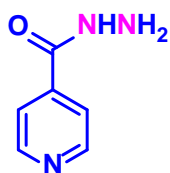
Sxem 2. Fenilhidrazinin sintezi

Hidrazin molekulunda amin qrupunun olması onun nukleofil xassəyə malik olduğunu göstərir və eyni zamanda hidrogen atomunun əvəz olunması ilə hidrazinin bir çox əhəmiyyətli törəmələrinin sintezinə imkan verir. Hidrazinlər üçün geniş yayılmış xarakterik reaksiya onların karbonilli birləşmələrlə olan reaksiyalarıdır ki, bu zaman hidrazonlar, hidrazidlər və s. əmələ gəlir [30, s. 481-485] [48, s. 95-100; 60, s. 916-918; 87, s. 16604-16612; 268, s. 10573-10581; 276, s. 41-44] [281, s. 263-264] (Sxem 3).



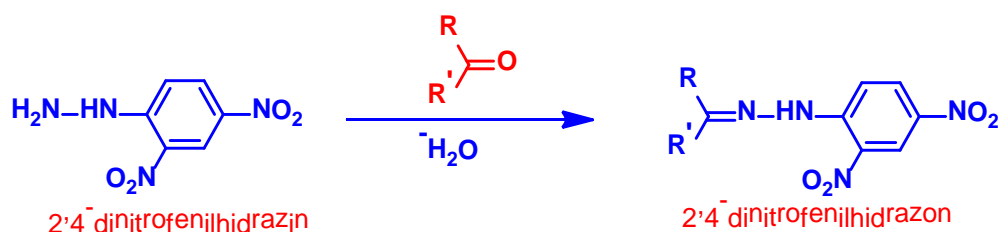
Sxem 3. Hidrazinlərin karbonilli birləşmələrlə reaksiyası

Alınan hidrazonlar və hidrazidlər özləri də bir çox tətbiq sahələrinə malikdirlər. Hidrazidlər və hidrazonlar dərman maddələri kimi tətbiq edilir. Məsələn izonikotinhidrazid və rəm əleyhinə dərman maddəsi kimi istifadə edilir və izoniazid kimi adlandırılır.



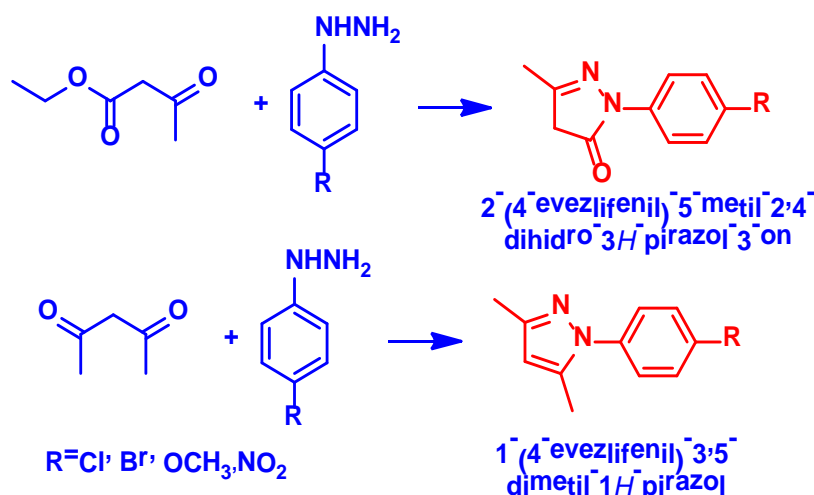
izonikotinhidrazid

Hidrazidlər həmçinin peptidlərin sintezində də istifadə olunur. Hidrazonların sintetik və analitik tətbiqi də maraq doğurur. Kişner reaksiyasında hidrazonlar karbohidrogenlərin alınmasında istifadə olunur [131, s. 441-450]. Analitik kimyada aldehid və ketonların miqdarının təyin olunmasında 2,4-dinitrofenilhidrazinlərdən istifadə olunur ki, bu zaman 2,4-dinitrofenilhidrazonlar əmələ gəlir (Sxem 4) [83, s. 253-254; 100, s. 401-407; 101, s. 245-250; 132, s. 431-438; 231, s. 77-80] [235, s. 867-878].



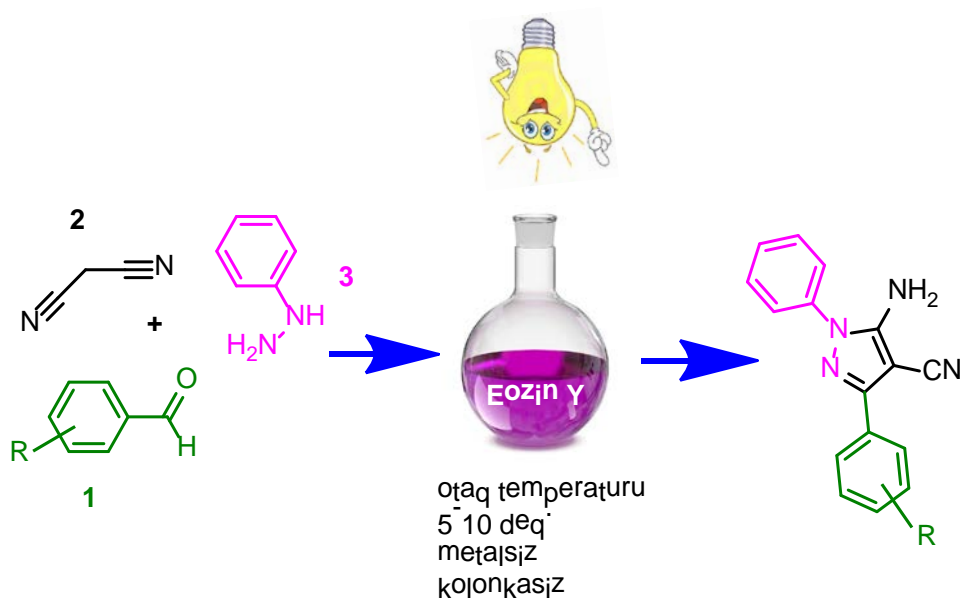
Sxem 4. Aldehid və ketonların miqdarının təyini reaksiyası

Hidrazinlərin mono və dikarbonilli birləşmələrlə reaksiyasından azot atomu saxlayan müvafiq heterotsiklik birləşmələrin (pirazol, indol, pirimidin və s.) sintezi və onların dərman maddələri kimi tətbiqi istiqamətində bu günün özündə də tədqiqatlar davam etməkdədir [46, s. 61-68; 184, s. 6737-6738; 186, s. 27-32; 187, s. 314-318; 199, s. 3138-3140; 201, s. 1825-1826; 233, s. 5831-5833; 236, s. 1058-1064] (Sxem 5).



Sxem 5. Fenil hidrazinlərin dikarbonilli birləşmələrlə reaksiyasından pirazol törəmələrinin sintezi

Pirazol törəmələrinin fenilhidrazin iştirakında 3 komponentli reaksiya əsasında da sintezinə nail olunmuşdur. Buna misal olaraq görünən işıq şüasında üzvi fotokatalizator Eozin Y və atmosfer oksigeni iştirakında benzoyaldehydi, malon turşusunun dinitrili və fenilhidrazindən müvafiq pirazol törəmələrinin sintezini göstərmək olar [235, s. 870-875]. Bu zaman molekul daxili tsikilləşmə nəticəsində pirazol halqası əmələ gəlir. Bu metodun üstünlüyü metallardan istifadə olunmaması, yüksək çıxımın olması, reaksiyanın qısa müddətdə getməsi, katalizatorun asan tapılması, kolonka xromatoqrafiyasından istifadəyə ehtiyac olmaması və ekoloji cəhətdən əlverişli olmasıdır (Sxem 6).



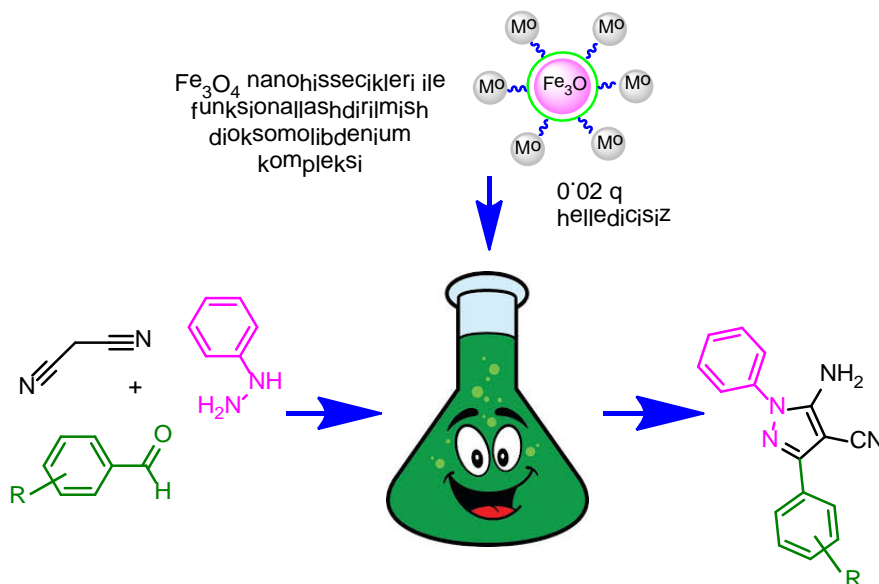
Sxem 6. Üçkomponentli sintez

Digər bir üçkomponentli reaksiyaya misal olaraq Fe_3O_4 nanohissəcikləri ilə funksionallaşdırılmış dioksomolibdenium katalizatoru iştirakında gedən reaksiyanı misal göstərmək olar. [201, s. 1825-1827] (Sxem 7).

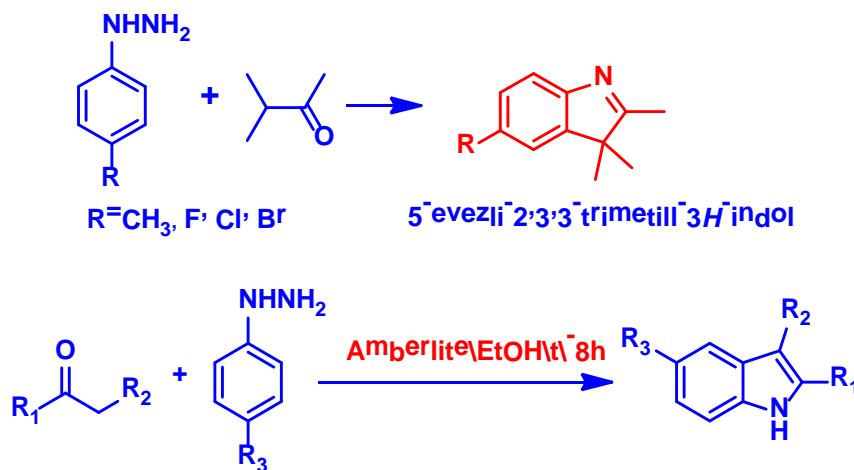
Fenilhidrazinin karbonilli birləşmə reaksiyalarına Amberlite IR 120 kationdəyişmə qətranı qarışığının əks soyuducu ilə etanol da qızdırılmasından yüksək çıxımla müvafiq indol törəmələrinə çevrilməsini xüsusi ilə qeyd etmək olar. [236, s. 1058-1063] Reaksiya müddəti 6-10 saat təşkil edir, daha sonra qətran filtdən keçirilir və reaksiya məhsulu asanlıqla əldə olunur (Sxem 8).

Bu heterotsiklik birləşmələr əhəmiyyətli xassələrə malikdirlər. Məsələn, pirazo-

lun metil törəməsi alkoqolohidrogenoz fermentinin inhibitoru hesab olunur. Onlardan alkoqolla zəhərlənmə zamanı istifadə edilir. Həmçinin alkoqolizmlə mübarizədə də istifadə oluna bilər. Pirazol törəmələri soyuqdəymə əleyhinə və ağrıkəsici preparatlar kimi istifadə olunur. Altıüzvlü heterotsikillərdən butandion, budralazin hipertoniq xəstəliklərdə dərman preparatı kimi istifadə olunur [36, s. 404-405].



Sxem 7. Üçkomponentli sintez



Sxem 8. İndol törəmələrinin sintezi

Fenilhidrazin törəmələri müxtəlif dərman maddələri kimi mikroblar əleyhinə, virus əleyhinə, sidik qovucu preparatlar, tramvilizatorlarda istifadə olunur [38, s. 104-109; 39, s. 281-292; 47, s. 28-34]. Bitkilərdən hidrazin törəmələrinin ayrılması da mümkün olmuşdur ki, onlar da antibiotik preparatlar və digər dərman maddələri kimi tətbiq olunur. Hidrazinlərin bu cür unikal xassələrinin olması kimyaçılar tərəfindən

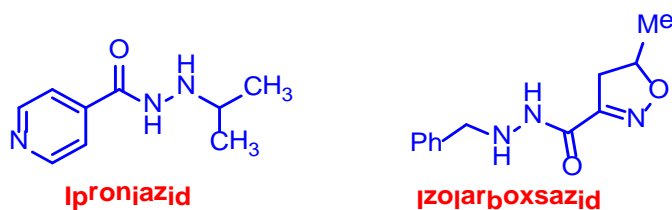
yeni nəsil dərman maddələrinin sintezinə geniş imkanlar açır. Əsasən də fenilhidrazin törəmələrinin aldehidlərlə müvafiq reaksiya məhsulları olan fenilhidrazonlar fizoloji aktiv birləşmələr kimi tətbiqi xüsusi yer tutur. Bununla yanaşı fenilhidrazonlar üzvi sintezdə və xüsusi ilə koordinasiya kimyada mühüm sintonlar hesab olunurlar. Beləliklə, hidrazinlər müxtəlif dərman maddələrinin, heterotsiklik birləşmələrin (pirazol, indol və s.), fenilhidrazonların sintezində əhəmiyyətli substrat olaraq bu gündə öz əhəmiyyətini saxlamaqdadır [200, s. 104875-104880].

1.2. Fenilhidrazonlar üzvi sintez və koordinasiya kimyada mühüm sintonlar kimi

Qeyd edək ki, hidrazonlar aldehid və ketonlardan alınan əvəzolunmamış $R_1R_2C=NNH_2$ və əvəz olunmuş $R_1R_2C=NNHR$ [40, s. 1009-1010; 81, s. 773-779; 12, s. 89-99; 171, s. 147-150; 236, s. 1058-1060] quruluşlarına malik olan üzvi birləşmələrdir. Hidrazonların azot atomları nukleofil xassəli, karbon atomu isə həm elektrofil həm də nukleofil təbiətə malikdir [82, s. 1-13]. Hidrazonlar antibakterial, ağrıkəsici, qıcolma əleyhinə, depressiyaya, iltihaba, göbələyə, tüberklyoza, şişə, virusa, xərcəngə, malyariyaya, qurda qarşı, və s. [178, s. 100-105], müxtəlif bioloji və farmakoloji xüsusiyyətlərinə malikdirlər [176, s. 569-600]. Bioloji və farmakoloji xüsusiyyətlərə malik müxtəlif heterotsiklik birləşmələrin sintezi üçün olduqca əhəmiyyətli birləşmə kimi fenilhidrazonlara kimyaçılar tərəfində tez-tez müraciət olunur [106, s. 69-78]. Buna görə də bir çox tədqiqatçılar son illərdə əsas quruluş vahidi kimi bu tip hidrazonları sintez etmiş və onların mikrob əleyhinə xassələrini öyrənmişdir [92, s. 2837-2840; 108, s. 250-263].

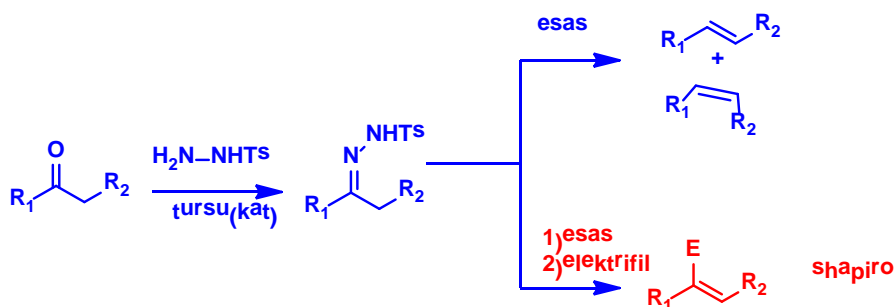
Qeyd edək ki, hidrazonların α -hidrogen atomu ketonlara nisbətən 10 dəfə güclü turşu xassəsinə malik olduğundan onların α -H atomu ketonlarla müqayisədə daha güclü nukleofil xassə göstərir [84 s. 11-12]. Belə ki, hidrazonlar azometin qrupunun aktiv hidrogen atomları hesabına bir çox əhəmiyyətli birləşmələrin sintezi üçün aralıq məhsul kimi istifadə olunurlar. Buna misal olaraq hidrazid-hidrazonların $CONHN=CH$ reduksiyasından vərəm əleyhinə dərman maddəsi kimi istifadə edilən iproniazid

və izokarboksazid alınmasını göstərmək olar [232, s. 993-994; 15, s. 17-31, 119-179, 190-229, 262-287].



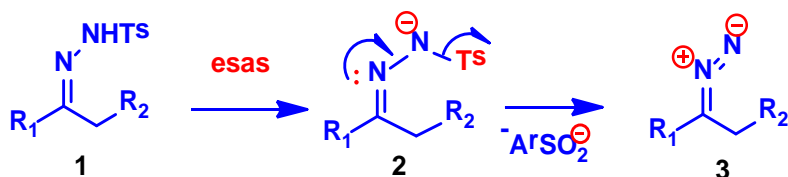
Hidrazonların əsas əhəmiyyətli reaksiya qabiliyyəti onların karbon atomunun nukleofilliyi ilə bağlıdır. Hidrazonun azot atomu isə asilləşdirici və alkilləşdirici reagentlərin həmləsi üçün reaksiya mərkəzi kimi iştirak edir. Belə görünür ki, güclü nukleofillər əsasən azot atomuna, zəif nukleofillərlə isə karbon atomuna hücum edir [31, s. 272-308; 41, s. 6472-6473; 33, s. 1379-1382; 84, s. 11-12].

Bununla yanaşı hidrazonlar bir çox mühüm reaksiyalarda, xüsusi olaraq vinil törəmələrinin alınması ilə gedən Bamford-Stivens-Şapiro reaksiyasında iştirak edir [20, s. 1541-1542; 56, s. 3159-3167; 57, s. 2276-2279; 86, s. 1553-1555; 123, s. 1059-1067; 141, s. 1527-1440; 170, s. 17-64, 65-100, 105-136]. Bamford-Stevens reaksiyasında tozilhidrazonlar güclü əsas iştirakında alkenlər əmələ gətirir. Bu reaksiya iki mərhələdə aparılır. Belə ki, aralıq mərhələdə diazobirləşmə ayrılı bilər. Reaksiya zamanı proton və aprotion həlledici reaksiyanın çıxımına təsir edir. Bu reaksiyadan ketonun tamamilə alkenə çevrilməsi üçün istifadə etmək olar. Əgər əsas qismində litiumüzvi birləşməsi istifadə edilərsə, reaksiya karbenium ionlarının və karbenin əmələ gəlmədiyi digər mexanizm üzrə gedir. Şapiro reaksiyasından da alkenlərin alınmasında istifadə edilir. Bu reaksiya Bamford-Stivens reaksiyasının bir növü sayılır. Burada da əsas kimi litiumüzvi birləşməsinin digər elektrofil iştirakında tozilhidrazonların alkenə çevrilməsi baş verir (Sxem 9)



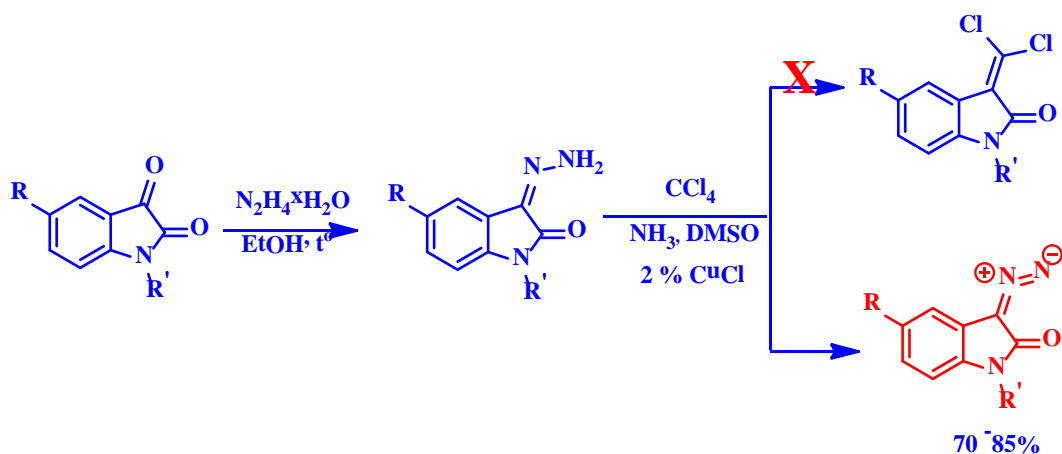
Sxem 9. Bamford-Stivens-Şapiro reaksiyasının sxemi

Reaksiyaya aşağıdakı mexanizm verilmişdir.



Tozilhidrazon **1** əsas iştirakında **2** anionunu əmələ gəlməsi ilə deprotonlaşır, hansı ki, diazobirləşmənin **3** əmələ gəlməsi ilə parçalanır.

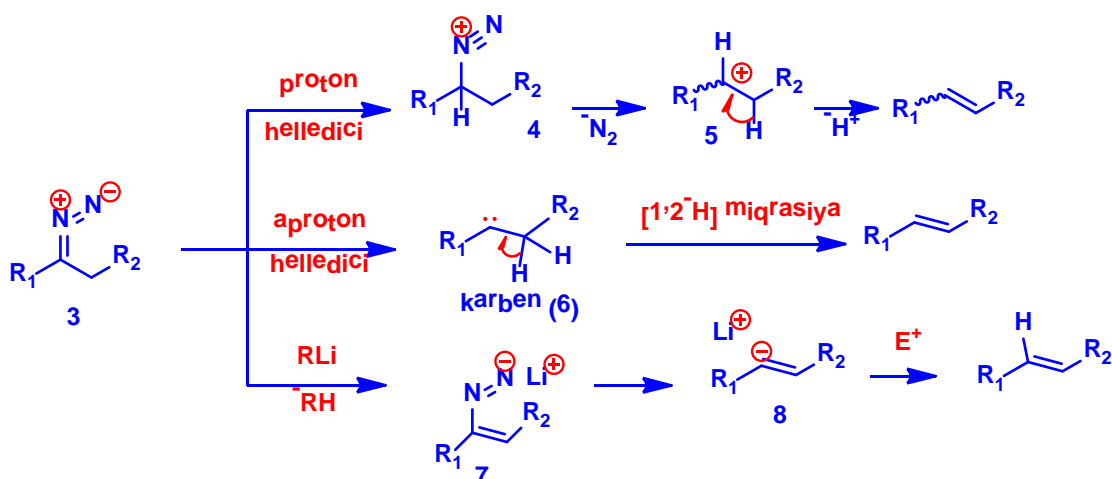
Ümumiyyətlə alkenlərin alınması zamanı həm Bemford-Stinens-Şapiro, həm də Nenaydenko Şastin reaksiyasında aralıq birləşmə kimi diazometanların alınması əsas götürülmüşdür. Bəzi hallarda diazometanların sərbəst halda ayırmaq mümkün olmuşdur. Misal olaraq izatin hidrazonunun CCl₄ ilə standart şəraitdə (DMSO, sulu ammoniyak, 2% CuCl) olefinləşmə reaksiyasını apararkən gözlənilən dixloralken əvəzinə 85% çıxımla diazoamid 3-diazo-1,3-dihidroindol-2-on alınması müşahidə edilmişdir [20, s. 1541-1543; 53, s. 4735-4737; 219, s. 5734-5735; 181, s. 2022-2023] (Sxem 10)



Sxem 10. Aralıq mərhələdə alınan indol-2-on sırası diazobirləşmələrin alınması

Sonra isə diazobirləşmə proton həlledicilərdə protonlaşaraq intermediat **4** və azotun ayrılması ilə karbokation **5** əmələ gətirir. Karbokationun **5** deprotonlaşmasından müvafiq E/Z izomerlər qarışığının əmələ gəlməsinə səbəb olur. Aprotion həlledicilərdə isə diazobirləşmələr **3** bilavasitə azotun ayrılması ilə karbenə **6**,

sonuncudan isə hidrogenin miqrasiyasından alken əmələ gəlir. Şapiro reaksiyasında isə litiumüzvi birləşmələrin əsas kimi iştirakında diazobirləşmələr diazoenaminin alınması ilə deprotonlaşır, daha sonra azotun ayrılması ilə kifayət qədər davamlı litium duzu **8** əmələ gəlir. Litium duzunu **8** su və ya digər elektrofillərlə işlədikdə alkenlər əmələ gəlir (Sxem 11).



Sxem 11. Bemford-Stivens-Şapiro reaksiyasından alkenlərin alınması

Beləliklə, *Bemford-Stivens-Şapiro reaksiyasının əsas xüsusiyyətləri* aşağıdakılardan ibarətdir.

1. Bemford-Stivens-Şapiro reaksiyasının gedişi həlledicidən aslıdır. Aprotón həlledicilər iştirakında əsasən Z-alkenlər əmələ gəlir, proton həlledicilərdə isə E və Z alkenlərin qarışığı əmələ gəlir.

2. Bemford-Stivens reaksiyası zamanı çoxlu sayda əlavə məhsullar əmələ gəlir (fraqmentləşmə, daxilolma və yenidən qruplaşma).

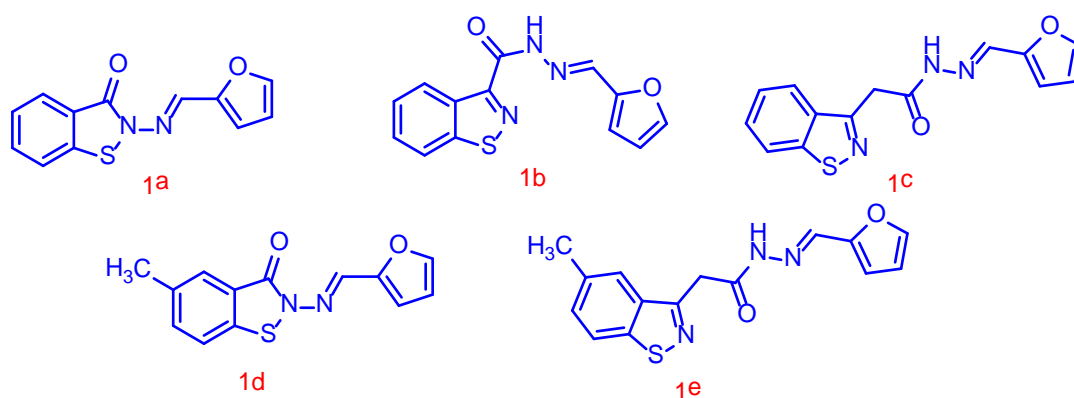
3. Şapiro reaksiyası böyük sintetik potensiala malikdir. Belə ki, reaksiya E/Z selektivliyinin aşağı olmasına baxmayaraq daha təmiz gedir.

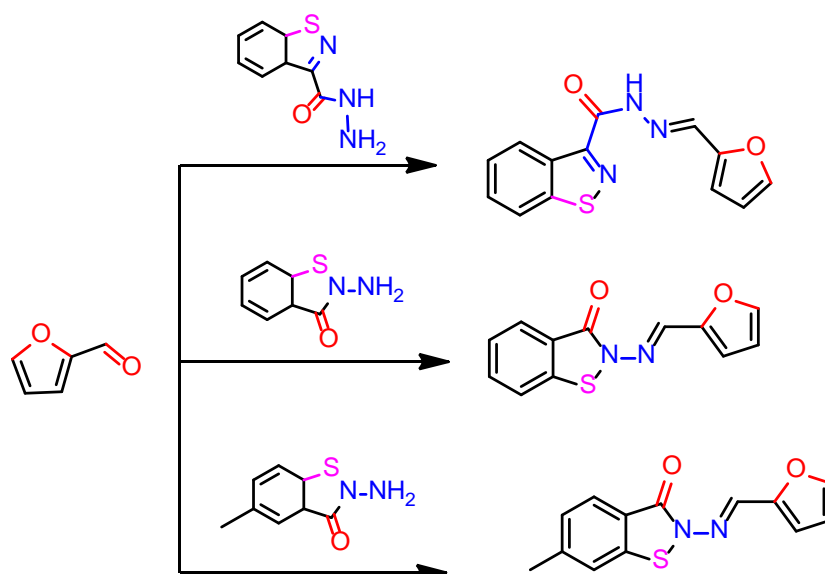
4. Şapiro reaksiyası heminal alkenlərin və tsiklik alkenlərin alınması üçün geniş tətbiq sahəsinə malikdir

Şapiro reaksiyasının çatışmayan cəhətlərindən biri E/Z izomerlərinin stereo-selektivliyinin aşağı olmasıdır.

1.3. Hidrazonların antimikrob aktivliyi. Onlar əsasında bioloji aktiv heterotsiklik birləşmələrin sintezi. Hidrazonların fizioloji aktiv kompleksləri

Hidrazon molekullarının geniş öyrənilməsinin səbəbi onların asan sintez olunması və müxtəlif farmakoloji potensiala malik olmasıdır. Buna görə də tədqiqatçılar hidrazonlar əsasında müxtəlif heterotsikillərin sintezi ilə məşğul olmaqdadırlar. Dərman maddələri sintezi ilə məşğul olan kimyaçılar hidrazonlar üzərində çox böyük işlər görməklə ən yaxşı yüksək aktivlik göstərən və az toksiki (zəhərli) xassəli birləşmələr sintez etmişlər. Məlumdur ki, onlar müxtəlif bioloji aktivliyə (xüsusilə antimikrob, soyuqdəyməyə qarşı, şiş əleyhinə, malyariya əleyhinə və s.) malikdirlər. Bu müşahidələr müxtəlif bioloji aktivliyə malik yeni hidrazonların sintezinə marağı artırır. Xüsusən də son 10 illiklərdə sağlamlıq üçün ciddi problemlər yaradan mikrobioloji davamlı mikrob infeksiyaların kəskin çoxalması səbəbindən yeni antimikrob reagentlərin axtarışı əczaçılıq kimyası qarşısında duran mühüm və çətin məsələ olaraq qalmaqdadır. Məhz buna görə də asan əldə edilən hidrazonlar əsasında fizioloji aktiv birləşmələrin sintezi istiqamətində çoxlu tədqiqat işləri aparılır [34, s. 255-260; 37, s. 302-310; 52, s. 92-96; 101, s. 245-251; 254, s. 357-364; 132, s. 431-440; 174, s. 225-239; 189, s. 714-723; 204, s. e4019]. Misal olaraq 1,2-benziltiazolun hidrazon-hidrazidləri sintez edilmiş və onların etanol standartı kimi ampitsillinlə müqayisədə qram-müsbət *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida tropicalis*, *Aspergillus niger* bakterialarına qarşı antimikrob aktivliklərinin öyrənilməsini göstərmək olar [251, s. 553-560] (Sxem 12).

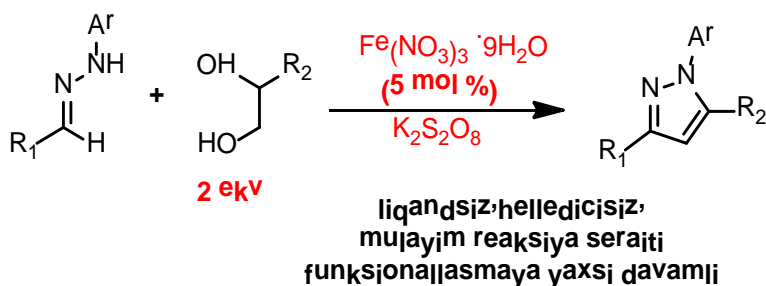




Sxem 12. 1,2-Benziltiazol əsaslı fizioloji aktiv xassəli birləşmələr

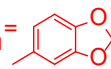
Hidrazonların üzvi sintez baxımından nə qədər əhəmiyyətli birləşmələr olmaları ilə yanaşı bioloji aktiv birləşmələr kimi çıxış edirlər. Belə ki, onlar antimikrob, qıcolma əleyhinə, antidepressantlarda, soyuqdəymə əleyhinə, ağrıkəsici, malyariya əleyhinə, şiş əleyhinə, göbələk əleyhinə, vərəm əleyhinə, virus əleyhinə və s. dərman preparatları kimi istifadə olunurlar [232, s. 993-995]. Beləliklə, hidrazonlar yeni preparatların sintezində yeni sinif birləşmələr hesab olunurlar və bu səbəbdən də hidrazonların bioloji aktivliyi geniş spektrdə öyrənilməkdədir [107, s 65-71; 108, s. 250-261] (cədvəl 1.3.1).

Qeyd edək ki, hidrazonlar antimikrob xassələri daşımaqları ilə yanaşı onlar bir sinif birləşmələrin əsasən də N-heterotsiklik (pirazol, dehidropirazol, 1,2,4-triazol-3-on, piridazin, dehidropiridazin və s.) birləşmələrin sintezində əlverişli sintonlar kimi tətbiq edilir. 1,2-Diolların və hidrazonların tsikilləşməsi ilə pirazolların asan sintez üsulu qeyd edilmişdir [182, s. 244-248] (Sxem 13).



Sxem 13. Pirazolların sintezi

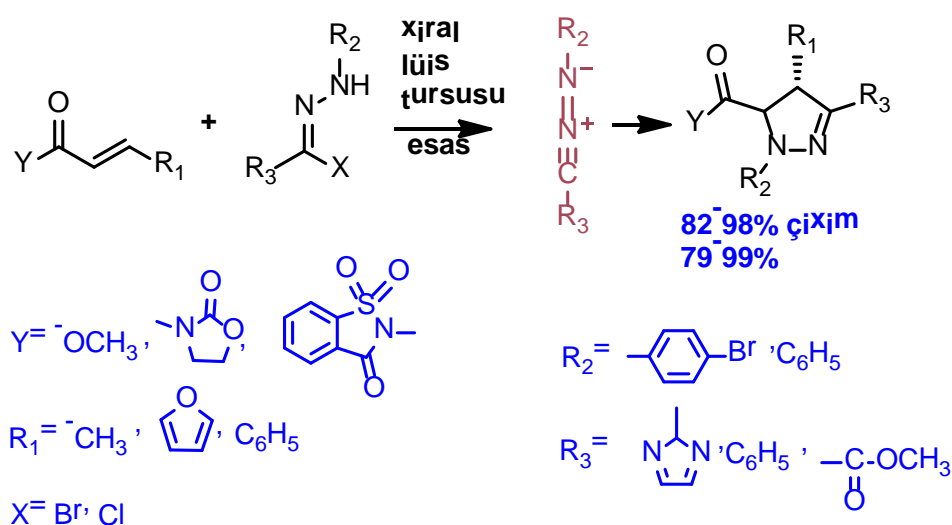
Antimikrob xassəli quruluşlar

$R_2=2(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{T-CH}=\text{CH-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$		$R=\text{H}$, $R_1=$  , 3-CHO, 4-OH

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ iştirakında reaksiya təmiz gedir, kalium persulfat α -diolun hidrosikarbaldehidə oksidləşməsində iştirak edir. Hidrazonlarla reaksiya zamanı 1,3 və 1,3,5-əvəzli pirazolların alınması selektiv gedir.

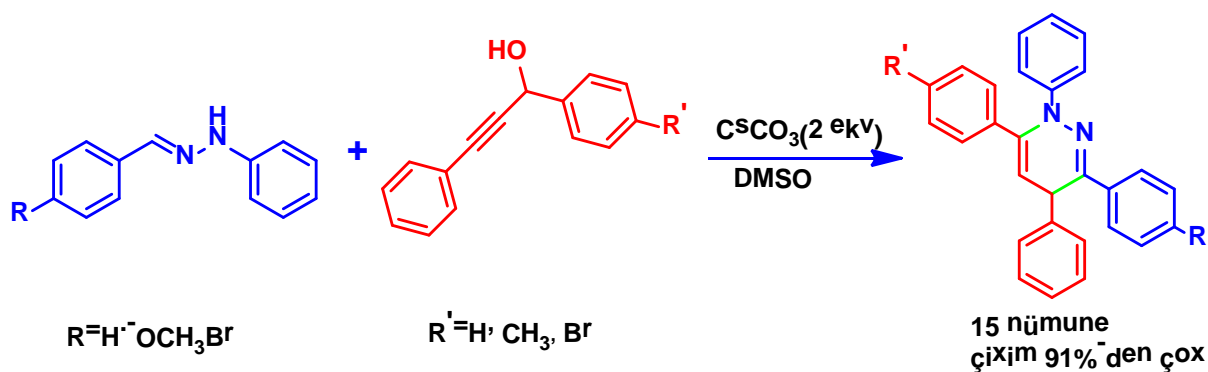
Yüksək regio- və enantioselektivlik 10 mol %-li xiral Lyüs turşu katalizatoru iştirakında elektro-defisitli akseptorların və imin nitritlərin hidrazonlarla dipolyar tsiklobirləşmə reaksiyasından müxtəlif funksional qrup saxlayan dehidropirazolların alınmasında da müşahidə edilmişdir. Alınmış bu birləşmələr digər əhəmiyyətli funksional əvəzli törəmələrin sintezi üçün geniş imkanlar açır [207, s. 31-37; 230, s.

8276-8277] (Sxem 14).



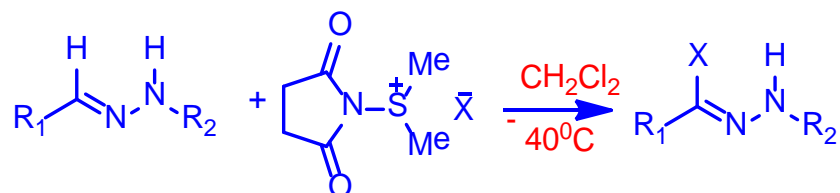
Sxem 14. İminitrillərin hidrazonlarla tsikilləşməsi

Digər bir tətqiqatda hidrazonların optimallaşdırılmış reaksiya şəraitində aromatik və ya aromatik heterotsiklik qrup saxlayan propargil spirtlərinin Cs_2CO_3 iştirakında hidrazonlarla reaksiyasından müvafiq 1,4-dihidropiridazinlər yüksək çıxımla alınması barəsində məlumat verilmişdir [90, s. 925-926] (Sxem 15).



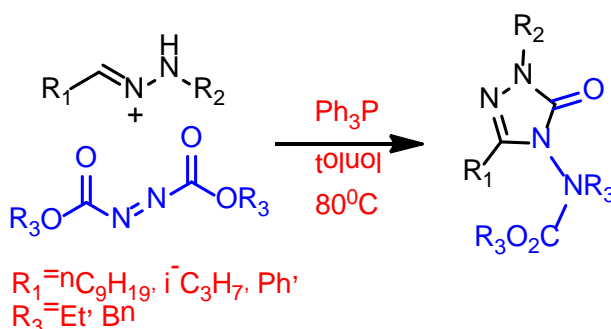
Sxem 15. Aromatik hidrazonların aromatik propargil spirti ilə reaksiyası

Hidrazonların N-xlorsuksimid və dimetilsulfidlə reaksiyasından yüksək çıxımla müvafiq hidrazonhalogenidlərin yeni və asan sintez üsulu işlənilib hazırlanmışdır. Analoji olaraq hidrazonların N-bromsüksimid-dimetilsulfidlə işlədikdə uyğun hidrazonbromid alınır [192, s. 661-666] (Sxem 16).



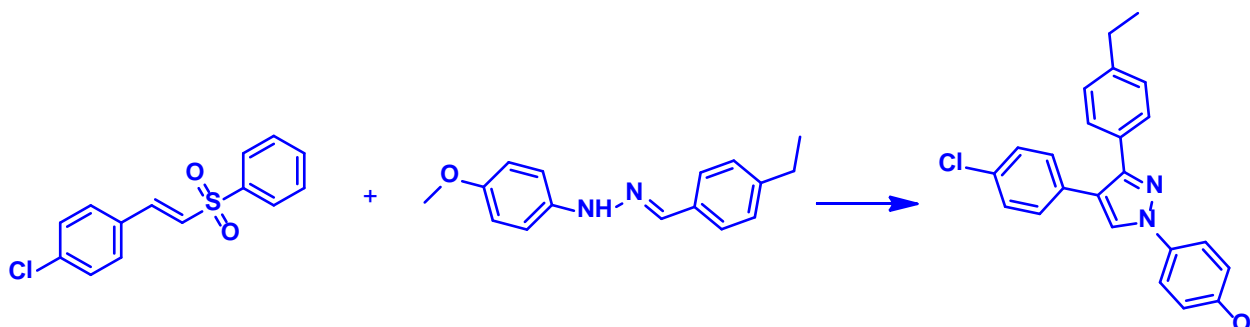
Sxem 16. Hidrazonların N-bromsüksimid-dimetilsulfidlə reaksiyası

Ədəbiyyatda hidrazonlar əsasında yüksək fizioloji aktivliyə malik olan 1,2,4-triazol törəmələrinin sintezi və tətbiqi barəsində də maraq doğuran işlərə də rast gəlinir. Bu sintez aldehidlər əsasında alınmış hidrazonların trifenilfosfotun iştirakında azodikarboksilatlarla reaksiyasına əsaslanmışdır. Reaksiya nəticəsində 4-amino-1,2,4-triazol-3-on törəmələri sintez edilmişdir [273, s. 2427-2430] (Sxem 17).



Sxem 17. 4-Amino-1,2,4-triazol-3-on törəmələrinin sintezi

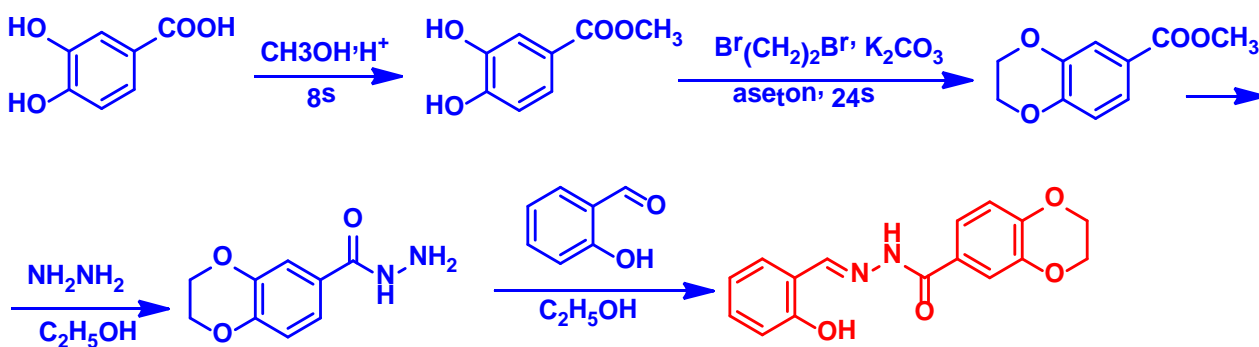
Bununla yanaşı aldehidlər əsasında sintez edilmiş hidrazonların 1-aril-alkensulfonlar və ya 2-aril-1 alkenilsulfonlarla regiosektiv olaraq 1,3,4-və 1,3,5-triarilpirazolların sintez metodu işlənmişdir. Bu metodda 2,3-dixlor-5,6-disiano-p-benzoxinon (DDQ) effektiv oksidləşdirici hesab olunur və nəticədə mühitə tərs təsir əlavə etməyə ehtiyac qalmır. Nəticədə 1,3,4-və 1,3,5-triarilpirazollar bir qabda yüksək çıxımla sintezinə nail olunmuşdur [104, s. 4756-4760] (Sxem 18)



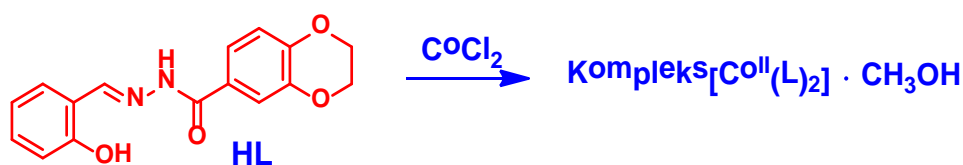
Sxem 18. 1,3,4-Triarilpirazolların sintezi

Beləliklə, son ədəbiyyat icmalından görüldüyü kimi müxtəlif bioloji aktiv heterotsikllərin alınmasında üzvi sintetiklər substrat olaraq fenilhidrazonlardan geniş istifadə etmişlər ki, bu da onların nə qədər əhəmiyyətli birləşmələr olduğunu göstərir.

Fenilhidrazonların metal kompleksləri bioloji aktiv birləşmələr kimi və dərman kimyasında xüsusi maraq doğurur [93, s. 330-340; 94, s. 2380-2390; 96, s.749-755; 118, s. 1100-1108; 266, s. 1061-1065]. Ni, Cu, Co, Zn və s. kimi keçid metalları bir çox biokimyəvi proseslərdə bioloji aktivlik göstərir [102, s. 319-328]. Onlar bir çox əhəmiyyətli fermentativ və üzvi reaksiyalarda kofaktor kimi çıxış edərək fermentlərin aktivliyini artırır [67, s. 14952-14953]. Qeyd edək ki, son illərdə heterotsiklik (N, O, S) fraqmenti olan fenilhidrazonların metal komplekslərinin kimyəvi quruluşu ilə bioloji aktivliyi arasında qarşılıqlı əlaqənin olduğu geniş öyrənilmişdir [170, s. 17-64, 65-100, 105-136; 188, s. 127-140; 220, s. 1271-1275; 264, s. 1-35]. Misal olaraq pirokatexin turşusundan hidrazonun sintezi və hidrazonun törəməsindən liqand kimi istifadə etməklə metal komplekslərinin sintezini göstərmək olar [13, s. 30-34; 223, s. 140-142] (Sxem 19, 20).

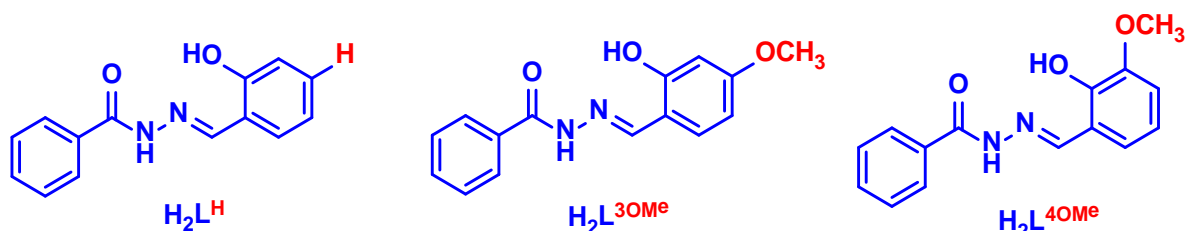


Sxem 19. HL-in sintezi

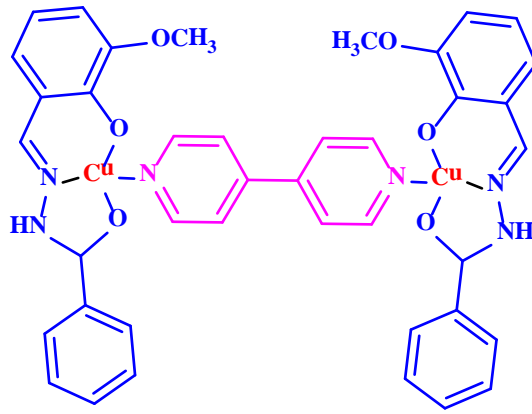


Sxem 20. Kompleksin sintezi

Qeyd edək ki, hidrazonlarla yanaşı aroil hidrazonlar $R_1R_2C=N-NH(C=O)R_3$ və onların kompleksləri də antimikrob, şiş əleyhinə tibbdə və kimyada tətbiqinə görə geniş potensiala malikdirlər [82, s. 1-10] [149, s. 1067-1069; 214, s. 113-119; 240, s. 501-509; 251, s. 553-560] Aroil hidrazonların $R_1R_2C=N-NH(C=O)R_3$ ($R_n=1-3$ olan) donor qruplarla koordinasiyasından alınan liqandlar universal hesab olunurlar [54, s. 2692-2697; 67, s. 14952-14954; 133, s. 2573-2578; 143, s. 151-157; 144, s. 2836-2845; 246, s. 11478-11479; 257, s. 2519-2527; 258, s. 1373-1379; 259, s. 1244-1249]. Onlar neytral və ya anion liqand kimi çıxış edərək metal ionlarını müxtəlif koordinasiya əlaqə yarada bilərlər. Bu tipli liqanda malik Cu (II) kompleksləri adətən fenol-oksigen körpüsü yaradan ikinüvəli aroilhidrazonlar hesab olunur [39, s. 281-289; 210, s. 1425-1428; 269, s. 1337-1339]. N-heterotsiklik liqanda malik hidrazonat Cu(II) kompleksləri məlumdur. Cu(II) komplekslərinin əhəmiyyətini və quruluş müxtəlifliyini nəzərə alaraq, koordinasiya olunmuş liqandların (məs: benzhidrazon və N-heterotsiklik liqand) Cu (II) komplekslərinin quruluşuna və sitotoksiki aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir. Bunu üçün benzhidrazonlar (2-hidroksi benzaldehydin benzhidrazonu, 3-metoksi-2-hidroksi benzaldehydin benzhidrazonu və 4-metoksi-2-hidroksi benzaldehydin benzhidrazonu) və N-donor liqandlar (piridin, 4,4-bipiridin və 1,10-fenantrol liqandları) istifadə olunmuşdur. Cu(II) komplekslərinin bioloji effektivliyinin, tibbdə tətbiqinin geniş potensiala malik olmasını nəzərə alaraq, bu kompleksdən insanda xərçəng xəstəliyinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ONO və NNO saxlayan hidrazonlar sadə nümayəndələrə nisbətən yüksək aktivlik göstərmişdir (Sxem 21, 22).



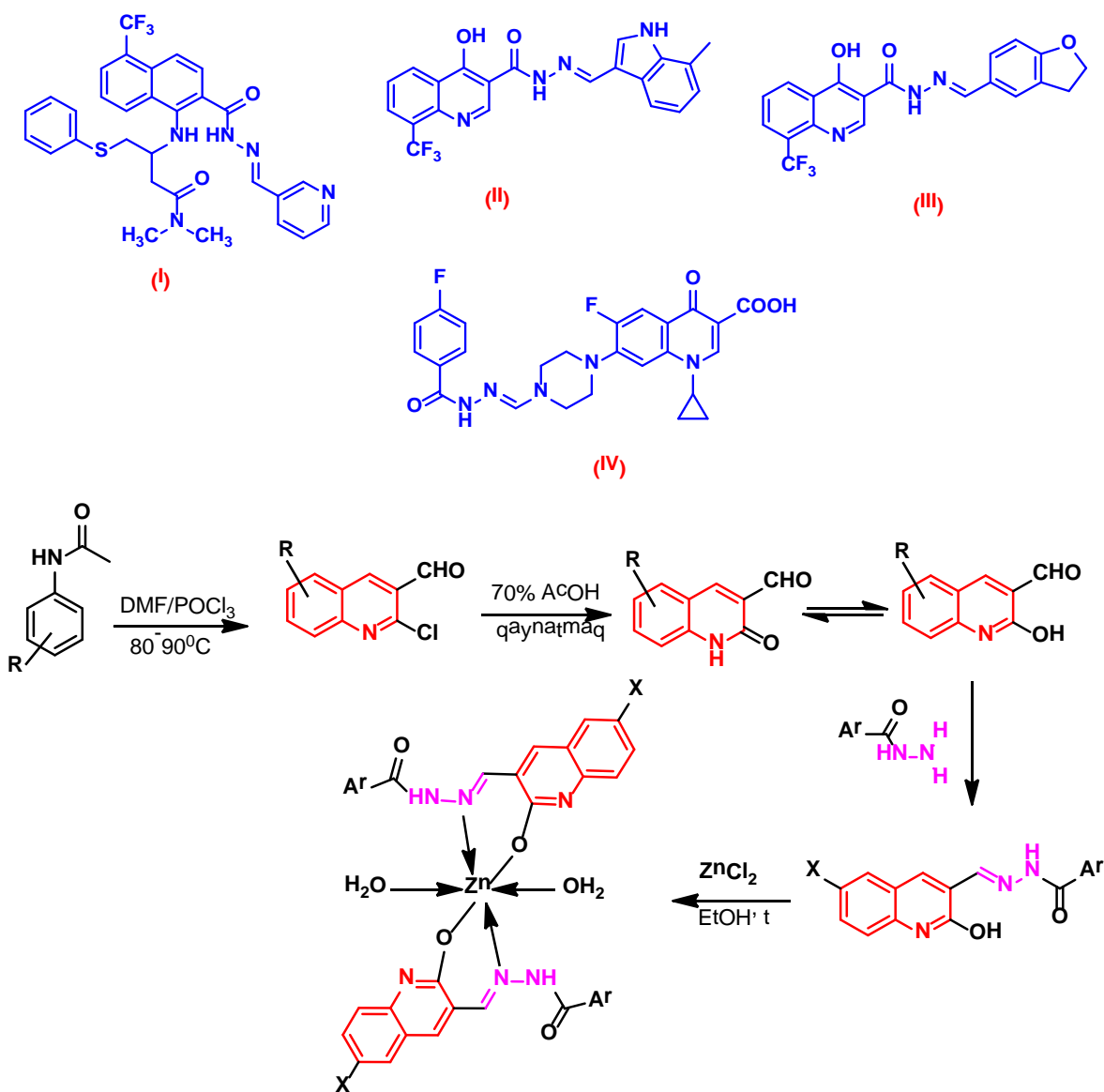
Sxem 21. Benzhidrazonla əlaqəli liqandlar H_2LR ($R=H, 3OMe, 4OMe$)



Sxem 22. H₂L 3OMe liqandının Cu kompleksi

Son illərdə dərmanlara qarşı davamlı vərəm xəstəliyi ictimaiyyət qarşısında duran əsas sağlamlıq problemi hesab olunur. Bu xəstəliyin geniş yayılması da bütün dünyada tədqiqatlar aparmağın nə qədər vacib məsələ olduğunu göstərir. Yeni təsir mexanizminə malik dərman preparatları üçün yeni molekulların təxirəsalınmaz olaraq sintezi vacibdir [109, s. 331-332; 137, s. 483-488; 162, s. 218-225]. Ədəbiyyatdan görünür ki, xinolin əsasında hidrazonlar vərəm əleyhinə istifadə oluna bilər [42, s. 626-635; 89, s. 337-341; 146, s. 2109-2114; 172, s. 3408-3412; 212, s. 593-595; 213, s. 2193-2195]. Xinolin hidrazonlarının quruluşlarının çevik olması onların bioloji və biokimyəvi xassələri ilə yanaşı onlardan müxtəlif quruluşda törəmələr və metal komplekslər almağa imkan verir [98, s. 3374-3379; 250, s. 4937-4940]. Bundan başqa müxtəlif tip hidrazonlar bioloji aktiv xassələrinə görə dərman preparatları kimi həmişə maraqlıdır [205, s. 1910-1930]. Liqand sistemlərdə xinolinin hidrazonları böyük əhəmiyyətə malikdir. Belə ki, bu onların quruluşunun çevikliyi, xelat qabiliyyəti, həmçinin farmakoloji xassələrinin (məs: şiş əleyhinə, göbələk əleyhinə, antibakterial, vərəm əleyhinə, malyariya əleyhinə və virus əleyhinə) olması ilə əlaqədardır [201, s. 1825-1827; 265, s. 49-68]. Zn insan orqanizmində vacib mikro element hesab olunur. Belə ki, Zn kompleksi formada zülallar və nuklein turşuları ilə bir çox bioloji proseslərdə iştirak edir. Bundan əlavə Zn (II) ionları genetik məlumatın daşımada və xromatinin quruluşunda vacib sayılır [71, s. 184-188; 83, s. 253-260; 237, s. 399-408; 249, s. 5647-5655]. Zn (II) antibakterial aktivliyi

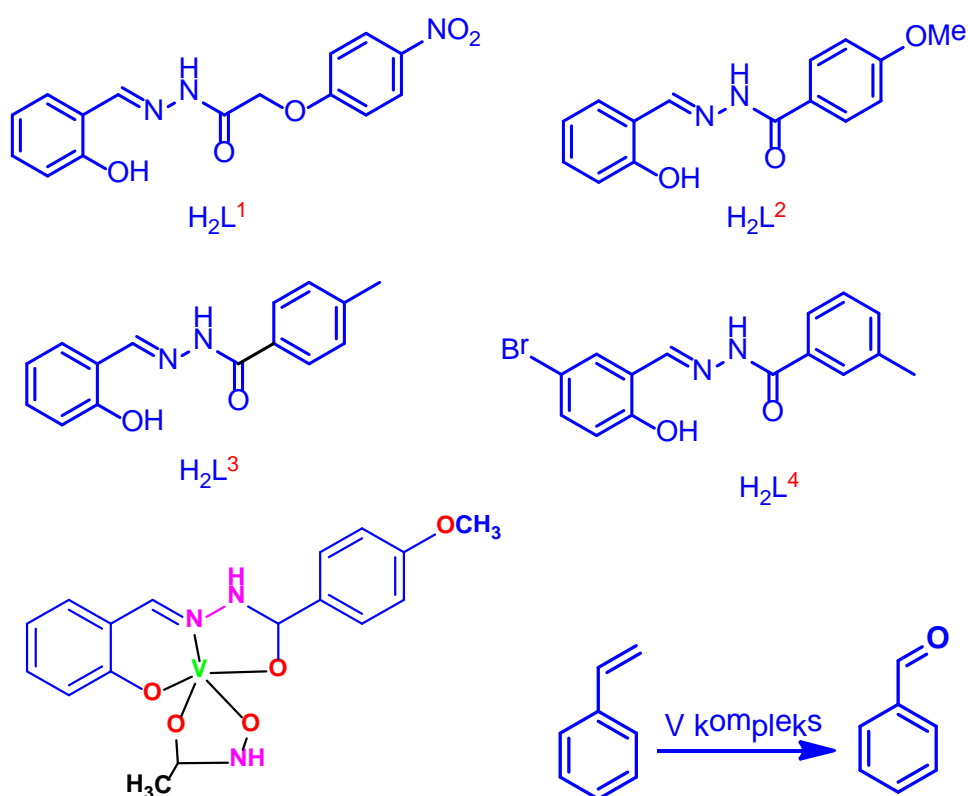
istiqamətində bir çox tədqiqat işləri aparılmışdır [80, s. 45-50]. Xinolin hidrazonları və onların Zn (II) kompleksləri Mycobacterium tuberculosisə qarşı aşağı mikromolyar səviyyədə aktivlik göstərməsi haqqında məlumat var [250, s. 4937-4940; 97, s. 1040-1042; 239, s. 5283-5389]. Bunu nəzərə alaraq yenin vərəm əleyhinə preparatlar sintez olunmuşdur [161, s. 1-10; 163, s. 207-212]. Yeni xinolin hidrazonunun Zn(II) kompleksləri sintez edilmişdir və onların bioloji skriningi keçirilmişdir (Sxem 23).



Sxem 23. Hidrazonların Zn (II) komplekslərinin alınması

Hidrazonların qeyd olunan xüsusiyyətləri ilə yanaşı onlar bir çox mühüm birləşmələrin alınmasında lazım olan metal komplekslərin alınmasında da istifadə

edirlər. Bildiyimiz kimi benzaldehydin effektiv alınma üsullərindən biri stiolun oksidləşməsidir. Ona görə də stiolun oksidləşməsi reaksiyasının şəraitinin və uyğun katalizatorun seçilməsi istiqamətində tədqiqatlara daha çox diqqət ayrılmışdır [33, s. 1379-1382; 209, s. 12-14; 242, s. 205-208; 245, s. 368-370; 275, s. 4444-4448; 277, s. 155-160]. Bu baxımdan fenilhidrazonların vanadium komplekslərindən katalizator kimi istifadə edərək yüksək çıxımla stiolardan benzaldehydin sintezini göstərmək olar [278, s. 123-126] (Sxem 24).

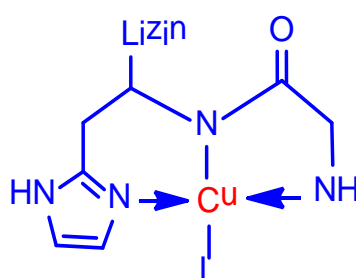


Sxem 24. Stiolun katalitik oksidləşməsi reaksiyası

Beləliklə ədəbiyyat icmalına əsaslanaraq belə qənaətə gəlmək olar ki, fenilhidrazonlar həm zərif üzvi sintezdə, həm dərman maddələrinin sintezində, metal komplekslərin alınmasında, boya maddələri kimi tətbiqində, müxtəlif sinif heterotsiklik birləşmələrin sintezində və bir çox mühüm reaksiyalarda kimyaçılar tərəfindən müraciət edilən əlverişli sintonlar kimi geniş tətbiq sahəsinə malikdir.

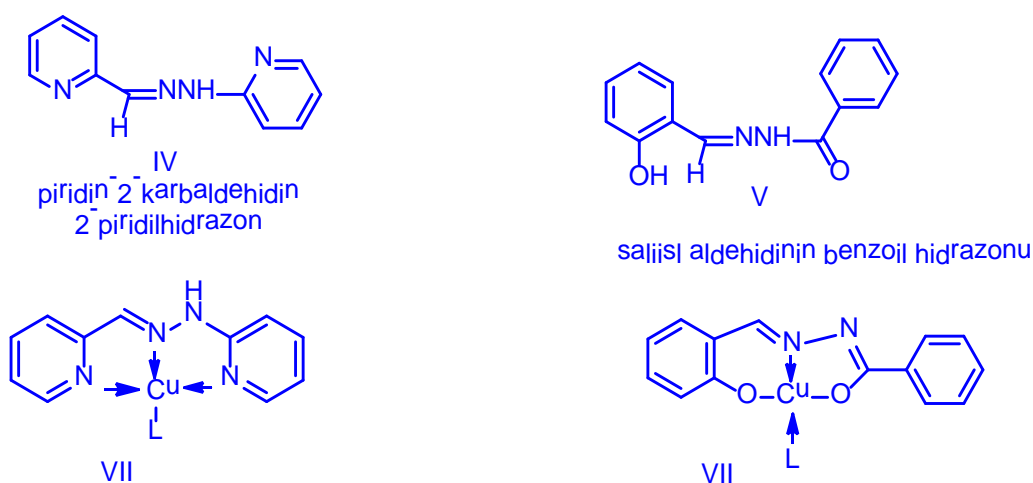
Koordinasion birləşmələr qeyri-üzvi kimyanın əsas obyektinə olmaqla yanaşı, həm də üzvi kimyaçılarının da əsas tədqiqat sahəsi hesab olunmaqdadır. Kompleks birləşmələrin əksəriyyəti fizioloji aktiv birləşmələr hesab olunur və dərman maddələri kimi

tətbiq edilir [13, s. 30-33; 17, s. 61-84, 115-137, 268-282; 26, s. 157-162, 173-197, 203-210; 27, s. 173-186, 318-382]. Qeyd edək ki, son iki on illikdə müxtəlif xəstəliklərə əsasəndə şiş xəstəliklərinə qarşı metal komplekslərin dərman maddələri kimi geniş tətbiq olunmaqdadır. Bu metal komplekslərin əksəriyyəti N-əvəzolunmuş hidrazonlar əsasında sintez edilmişdir. 80-ci illərdən qanın plazmasında biorequlator tripeptid qlisin-qistidil-lizin müəyyən edilmişdir. Cu (II) ionu ilə kompleks əmələ gətirir və mikromiqdarda qan plazmasında mövcuddur. Kompleks şəklində peptid tridentant liqand kimi özünü aparır (Sxem 25).



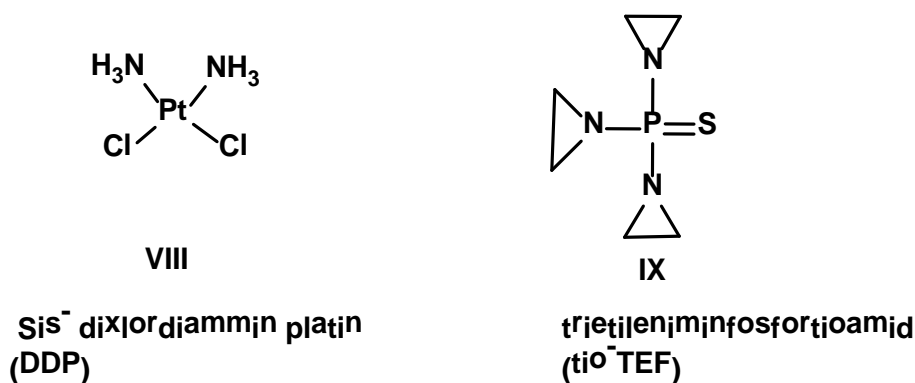
Sxem 25. Tridentant liqandın kompleksi.

Liqandın dentantlığı (lat. dentis-diş) dedikdə, onun kompleks əmələgətirən-metal kationu ilə birləşdirən rabitələrin sayıdır. Cu(II) kompleksi metabolit hesab olunur (Sxem 26).



Sxem 26. Bidentant və tridentant liqandlar və onların kompleksləri

Antimetabolitlər üçün tridentant komplekslərdən peptidlər sırasına aid olmayan liqandlar istifadə edilir. İlk dəfə amerikalı alimlər tərəfindən hidrazonların tridentant Cu kompleksləri müəyyən edilmişdir. Hidrazon molekullarının tridentant olmaları üçün molekulda koordinasiya qabiliyyətli N, O, S və s. atomlar olan əvəzləyicilər olmalıdır. Tridentant molekullar (şəkil IV və V), onların Cu kompleksləri (VI və VII) şiş əleyhinə, həmçinin *in vitro* kimi bədxassəli şişlər əleyhinə istifadə edilir. Heyvanlar üzərində təcrübə zamanı tibbdə istifadə edilən DDM (VIII) və tio TEF (IX) preparatları ilə eyni təsir göstərmişdir (Sxem 27).



Sxem 27. DDM (VIII) və tio TEF (IX) preparatları

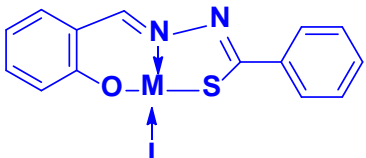
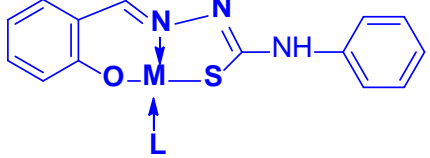
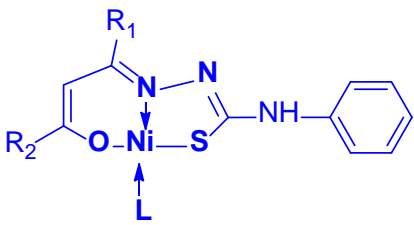
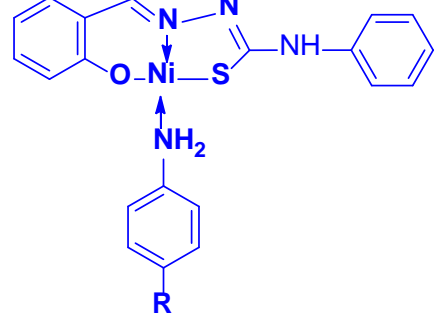
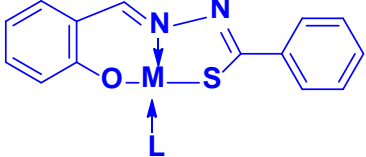
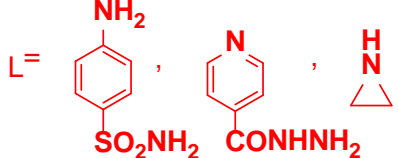
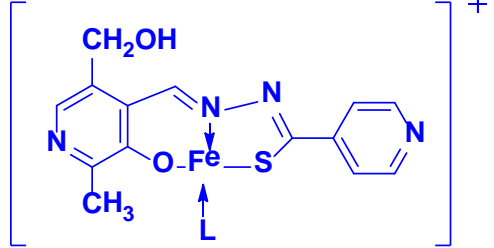
VII-koordinasion birləşməsində ONO-əhatəsində olduğuna görə biokompleks xassə göstərir. VII-birləşməsinin rentgenstruktur analizi ilə tədqiqi zamanı məlum olmuşdur ki, biokomplekslərdə olduğu kimi bu birləşmələrdə də koordinasion əlaqə müstəvi tritsiklik tridentantdır. Azot atomlarının oksigen atomları ilə əvəz olunması birləşmənin bioloji aktivliyini azaldır. VII kompleksi VI kompleksindən daha aktivdir. Bu da VII quruluş kompleksindən VI kompleksinə keçdikdə daha polyar piridin həlqənin az polyar benzol nüvələri əvəz olunması ilə lipofilliyin çox olması ilə izah olunur. Lipofillik xassəsi lipid toxumalarının membran təbəqəsindən keçmək üçün vacibdir.

Qeyd etdiyimiz kimi fenilhidrazonlar bir çox heterotsiklik birləşmələrin sintezində istifadə edilir (cədvəl 1.3.2). Xüsusi ilə azot saxlayan heterotsiklləri (pirazol, piridin, pirimidin, triazol) göstərmək olar. Son illərdə triazol əsaslı dərman maddələrinin sintezinə tez-tez rast gəlindiyindən fenilhidrazonlar əsasında 1H-1,2,3-

triazolların sintezi və bioloji aktivliyinin öyrənilməsi xüsusi olaraq aktualdır buna görə bu bölümdə tirazolların icmalına baxılmışdır.

Cədvəl 1.3.2

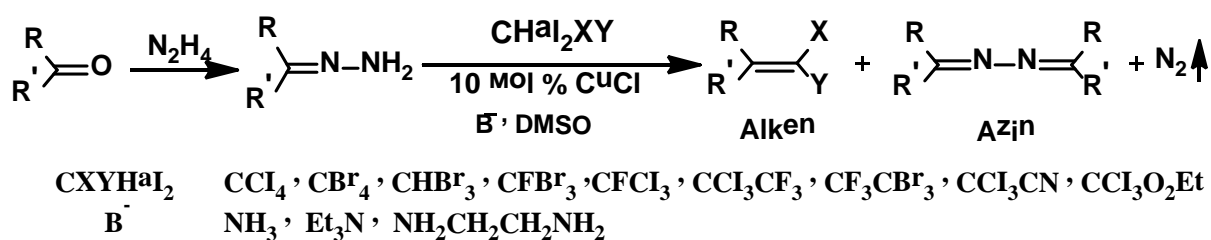
Bidentant liqanların bioloji aktiv kompleksləri

 <p>$M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pd}$ $L = \text{NH}_3, \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{pifidin}$</p>	 <p>$M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ $L = \text{NH}_3, \text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{pifidin}$</p>
 <p>$R_1 = \text{H}, \text{CH}_3$ $R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ $L = \text{NH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$</p>	 <p>$R = \text{SO}_2\text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_5, \text{N-N}, \text{SO}_2\text{NH}$</p>
 <p>$M = \text{Ni}, \text{Cu}$</p> <p>$L =$ </p>	

1.4. Heminal dihalogenəvəzli, eləcə də funksional əvəzli halogenalkenlərin sintezi. Volf-Kişner reaksiyası

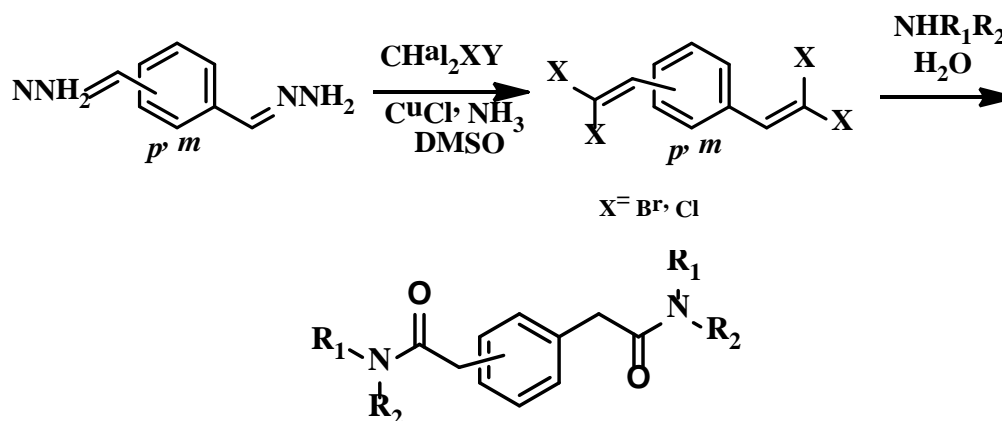
Bemford-Stivens-Şapiro reaksiyası ilə yanaşı son illərdə Nenaydenko-Şastin tərəfindən N-əvəzolunmamış hidrazonlardan heminal dihalogenəvəzli alkenlər və eləcə də funksional əvəzli halogenalkenlərin sintezi işlənib hazırlanmışdır [23, s. 2538-2539; 24, s. 1003-1005; 28, s. 2210-2211; 221, s. 2081-2082; 222, s. 6557-6560]

(Sxem 28).

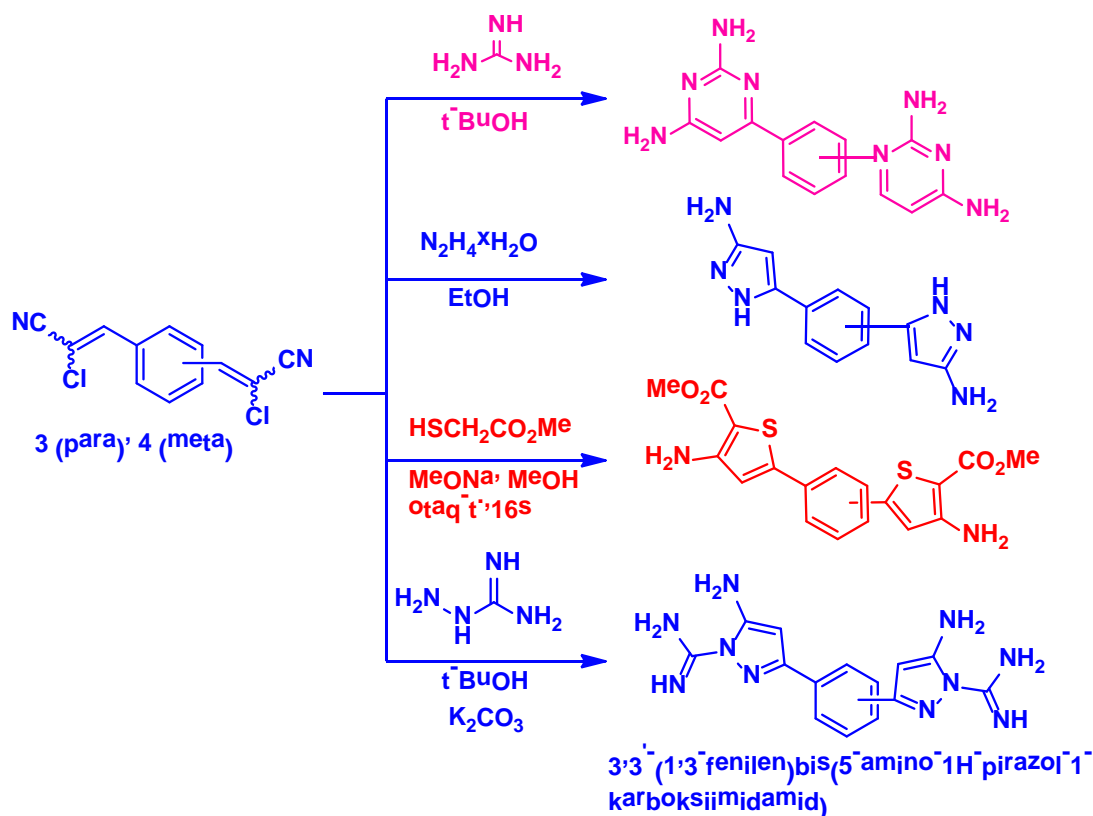


Sxem 28. Katalitik olefinləşmə reaksiyasının ümumi sxemi

Reaksiya N-əvəzolunmamış hidrazonların əsasi mühidə katalitik miqdarda CuCl iştirakında müxtəlif polihalogenalkanlarla qarşılıqlı təsirindən uyğun alkenlərin sintezinə əsaslanmışdır. Reaksiya zamanı əlavə məhsul olaraq yalnız simmetrik azinlər alınır və reaksiya azotun ayrılması ilə müşahidə edilmişdir. Reaksiya ümumi xarakter daşıyır və reaksiyaya alifatik, aromatik, heterotsiklik aldehid və ketonlar daxil olurlar. Bu reaksiyanın Bemford-Stivens-Şapiro reaksiyasından üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, karbonilli birləşmələrdə C=O qrupu daha çox funksionallaşmış (C=CXY) ikiqat rabitəyə çevrilir. Bu isə onların üzvi sintezdə polifunksional sintonlar kimi geniş sahədə tətbiq olunmasına imkan verir. Misal olaraq 1,3-və 1,4-bis-(2,2-dihalogenvinil)benzolların N-nukleofillərlə reaksiyasından bis-amidlərin (Sxem 29), 1,3-və 1,4-bis-(2-xlor-2-sianovinil) benzolların binukleofillərlə reaksiyalarından isə müxtəlif sinif heterotsiklik birləşmələrin (pirazol, tiofen, pirimidin törəmələri) sintezini xüsusilə qeyd etmək olar [19, s. 973-975; 22, s. 1566-1567; 25, s. 247-248; 117, s. 2833-2834; 260, s. 2974-2980] (Sxem 30).



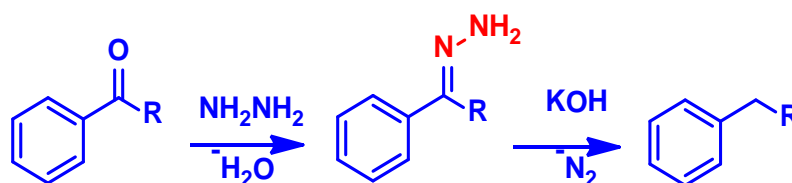
Sxem 29. 1,3 Və 1,4-bis (2,2-dihalogenvinil)benzolların aminlərlə reaksiyaları



Sxem 30. 1,3- Və 1,4-bis-(2-xlor-2-sianovinil)benzolların binukleofillərlə reaksiyaları

Göründüyü kimi hidrazonlar alkenlərin sintezi üçün əlverişli sintonlar kimi istifadəsi geniş surətdə tədqiq edilmişdir. Bununla yanaşı hidrazonlar həmçinin alkanların alınmasında tətbiq edilən Volf-Kişner reaksiyasında da aralıq birləşmə kimi iştirak edir.

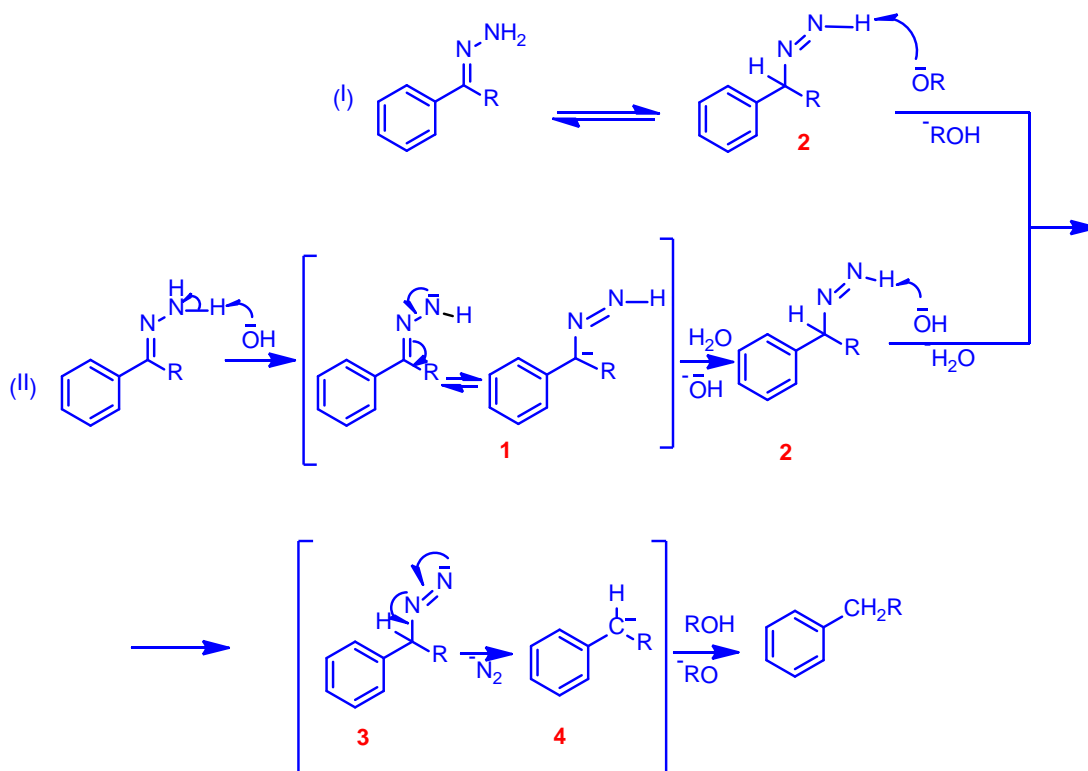
Volf-Kişner reaksiyası-aldehid və ketonların N-əvəzolunmamış hidrazonların güclü əsas iştirakında yüksək qaynama temperaturu hidrosilli həlledicilərdə qızdırılmasından uyğun karbohidrogenlərə reduksiyası prosesidir [40, s. 404-405; 59, s. 384-385; 127, s. 1751-1765; 180, s. 176-178]. Reaksiya alifatik karbonilli birləşmələrlə yanaşı aromatik, alitsiklik, heterotsiklik birləşmələr, terpenlər, stereoidlər, həmçinin müxtəlif funksional qrup saxlayan birləşmələr üçün də tətbiq edilir (Sxem 31).



Sxem 31. Volf Kişner reaksiyası

Volf Kişner reaksiyasının mexanizmi: Volf Kişner reaksiyasına ədəbiyyatda 2 mexanizm verilmişdir. Hər iki mexanizm güclü əsas iştirakında aralıq mərhələdə 3 anionunundan azotun ayrılması ilə əmələ gələn 4 kaboanionun protonlaşmasından müvafiq karbohidrogenin alınmasından ibarətdir. Fərq yalnız I istiqamətdə tautomer formanın əmələ gəlməsi və sonuncunun bilavasitə əsasla qarşılıqlı təsirindən 3 karboanionun əmələ gəlməsidir.

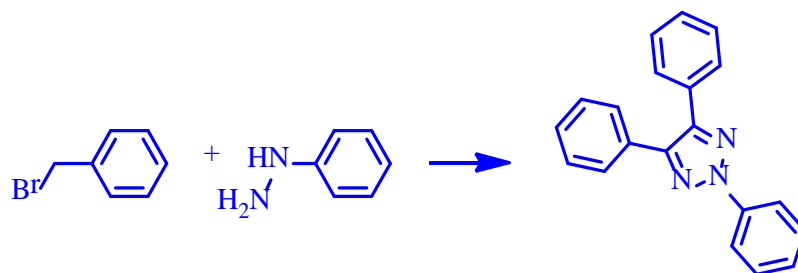
2 istiqamətdən birincisi A yolu ilə yəni tautomer formanın əmələ gəlməsi və onun deprotonlaşması, 2-ci B yolu ilə amin qrupunun deprotonlaşması və 1 anionun əmələ gəlməsi, onun 2 anionuna keçməsidir. Hər iki mexanizmin sonunda azotun ayrılması müşahidə edilir (Sxem 32).



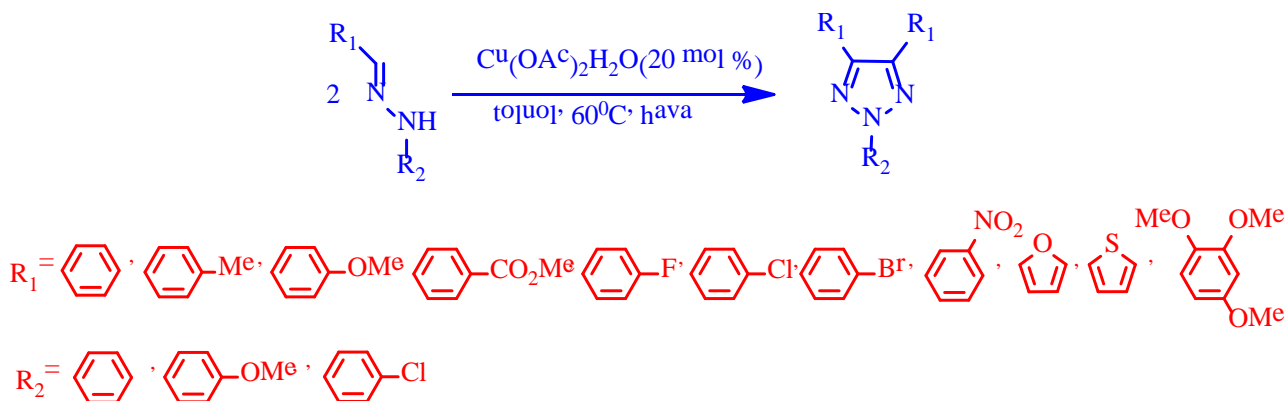
Sxem 32. Volf Kişner reaksiyasının mexanizmi

1.5. 2H-1,2,3-triazollar

Triazol fraqmenti ən vacib farmakoloji vahid sayılır, və tərkibində bu heterotsikli saxlayan çoxlu sayda dərman vasitəsi məlumdur. Qeyd etmək lazımdır ki, indiyə qədər bu məqsəd üçün çox tez-tez 1,2,3-triazol fraqmentli quruluşlardan istifadə olunub [112, s. 5063-5070; 116, s. 9865-9867] (Sxem 33,34)

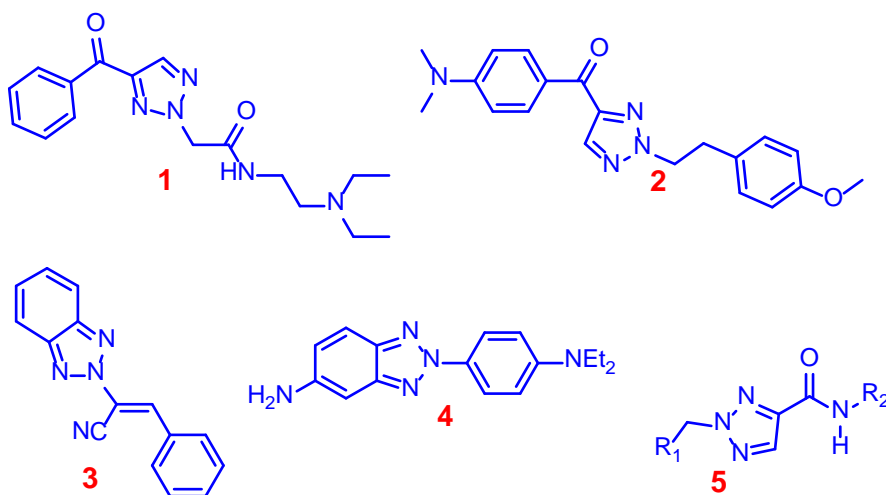


Sxem 33. Fenilhidrazindən 1,2,3-triazolun sintezi



Sxem 34. 1,2,3-Triazolun sintezi

2H-1,2,3-triazollar arasında anestetik (1) [72, s. 1043-1048], antiaritmik (2) [62, s. 4629-4630] və vərəm əleyhinə (3) [211, s. 535-540] xassələrə malik preparatlar mövcuddur. Bu yaxınlarda bir neçə patent verilmişdir ki, onlarda da 2H-1,2,3-triazol nüvəsi saxlayan birləşmələr Düşən, Bekker əzələ distrofiyası, kaxeksiya (4), həmçinin astma [256, s. 827-831] və yaxud rinitin (5) müalicəsində istifadə olunan farmasevtik preparatların tərkibinə daxil edilmişdir (Sxem 35).



Sxem 35. Bioloji aktiv 2H-1,2,3-triazolların nümunələri

2H-1,2,3-triazollar xüsusi vacib sinfini təşkil edir ki, onları da bir neçə üsulla sintez etmək olar [122, s. 713-716; 128, s. 3171-3172; 129, s. 9707-9708; 136, s. 214-221; 139, s. 53-56; 148, s. 5389-5390], lakin onların alınma üsullarının bir çoxu kifayət qədər mürəkkəb olduğundan bu birləşmələrin bioloji aktivliyinin tədqiq edilməsi, və həmçinin onlardan elm və texnikanın digər sahələrində faydalı materiallar kimi istifadə olunması imkanlarını məhdudlaşdırır.

Qeyd etmək lazımdır ki, çox sadə və əlçatan ilkin birləşmələr hesabına əsas quruluşunda bütün əvəzləyicilərin məqsədli yerləşməsi ilə kifayət qədər mürəkkəb tip molekulların yığılması baş verir. Bu zaman bir dəfəyə 5 yeni kimyəvi rabitənin qurulmasını həyata keçirmək imkanı yaranır və bizim əvvəlki təcrübələr göstərir ki, bu reaksiyaların hamısını ardıcıl şəkildə və sözügedən zəncirvari reaksiyanın aralıq məhsullarının ayrılmaması ilə bir kolbada aparmaq mümkündür.

Sintezin birinci mərhələsində istifadə olunan misin katalitik miqdarı heterotsiklləşmə reaksiyasının getməsinə mane olmur. Alınmış triazolların quruluşundan göründüyü kimi, 2 vəziyyətindəki əvəzləyici başlanğıc hidrazində olan əvəzləyicidir, 3 vəziyyətindəki əvəzləyici isə ilkin aldehidin quruluşu ilə müəyyən edilir. Alınan triazolların quruluşunda azid qruplaşmaları onların sonrakı çevrilmələri üçün əlavə imkanlar yaradır.

1.6. Qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər nəticəsində kovalent rabitələrin fəallaşması

Bu bölümdə molekullararası və molekul daxili qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrin iştirakı ilə gedən bəzi reaksiyaların (kovalent rabitələrin aktivləşməsi, bioloji əhəmiyyətli reaksiyaların idarə edilməsi, avtooksidləşmə, xüsusilə də, peroksid ($\text{ROO}\cdot$), fenoksil ($\text{PhO}\cdot$) və alkoksil ($\text{RO}\cdot$) oksidləşməsində, koordinasiya və metal-üzvi birləşmələrin sintezi və dizaynında halogen əlaqələnməsi, makrotsikllərin sintezi müzakirə edilmişdir.

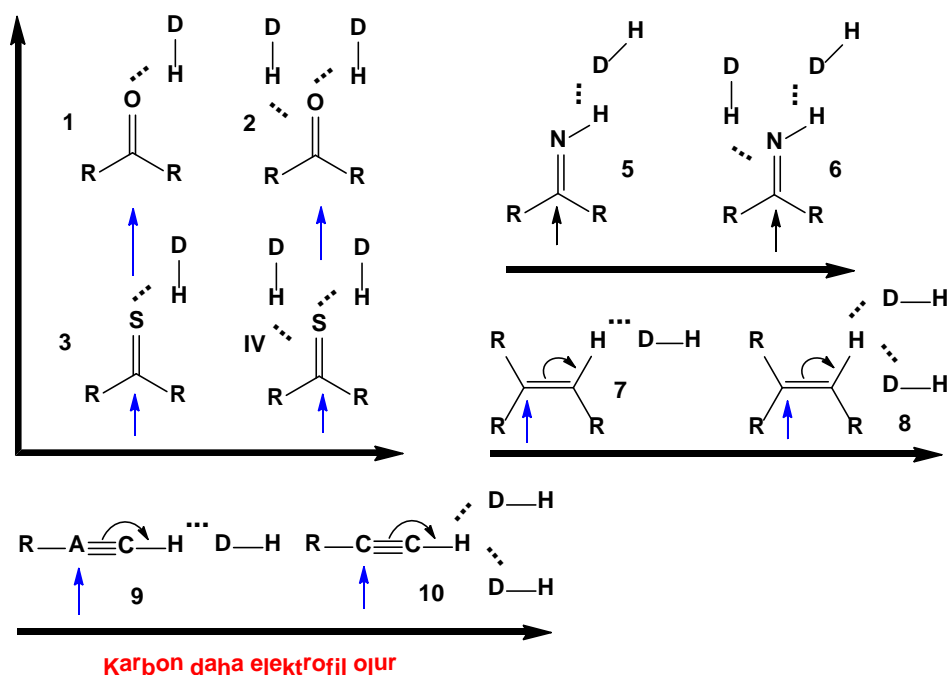
Bir çox fundamental kimyəvi proseslərdə güclü kovalent rabitələrin qırılması və ya transformasiyası müşahidə edilir. Bu da öz növbəsində reaksiyada termodinamiki və kinetik baxımdan yüksək enerji sərfiyyatı tələb edə bilər. Bu məqsədlə daha az

enerji sərfiyyatı tələb edən intermediatların alınması üsullarının axtarışı müasir kimyanın qarşısında duran aktual məsələlərdən biridir.

Aralıq məhsulların formalaşması və stabilləşməsində qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələr vacib rol oynayır. Bir qayda olaraq tipik kovalent rabitəsi [50, c. 27 s. 1-19, 21-154, 189-260, 335-393, 435-495; 51, s. 1-28, 63-105, 277-290, 403-405; 105, s. 753-780, 827-862, 1325-1344, 2829-2860, 2905-2923; 107, s. 23-42, 65-71; 115, s. 134-149, 155-157; 194, s. 3-13, 353-367] ilə müqayisədə qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrin enerjisi (hidrogen və halogen rabitələri, Van-der-Vaals qarşılıqlı əlaqələri, π -effekti və s.) azdır, lakin onların çoxluğu və rahat transformasiyası səbəbindən reaksiya gedişinə təsiri həlledici ola bilər.

Beləliklə, bir neçə azenerjili qarşılıqlı əlaqələrin «zəif gücü» qızdırılma, elektrik cərəyanı, işıq və s. kimi məlum təsir vasitələrinə oxşar «sərt təsir» göstərərək kovalent rabitələrin aktivləşdirilməsində əhəmiyyətli dərədə rol oynaya bilər. Nəticədə zəif qeyri-kovalent əlaqələrin qarşılıqlı təsiri kovalent rabitələrini effektiv şəkildə aktivləşdirməyə qadir olur [169, s. 1-27, 167-200].

Məsələn, hidrogen rabitələrini nəzərdən keçirdikdə, ehtimal oluna bilər ki, onlar substratların reaksiya qabiliyyətinə müxtəlif cür təsir edə bilər (Sxem 36).



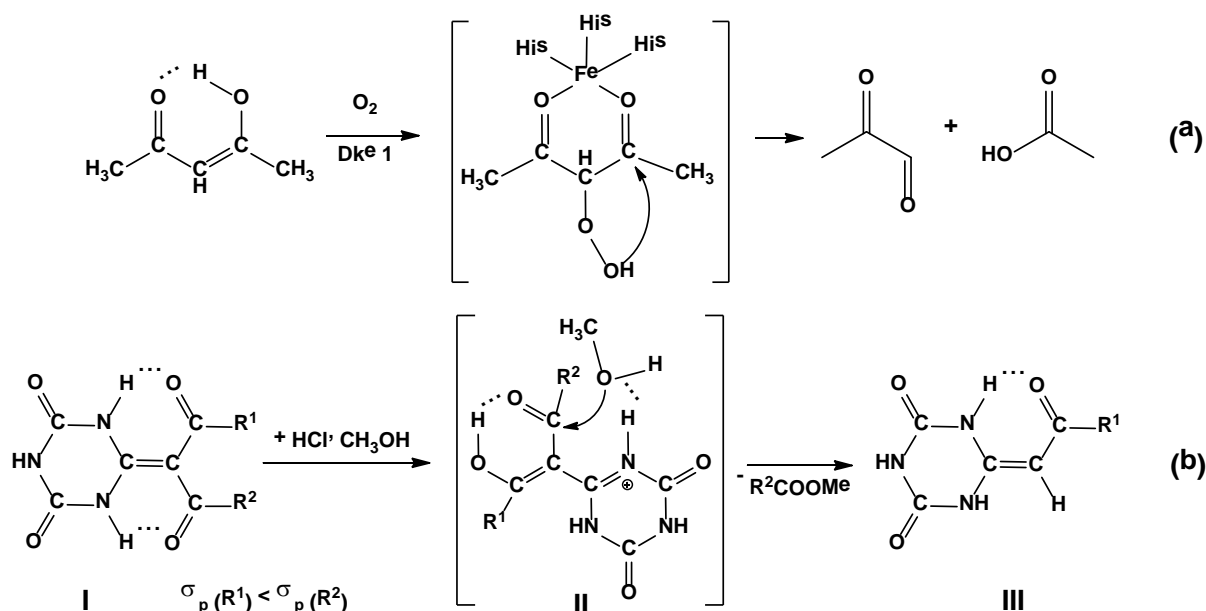
Sxem 36. Kovalent rabitəsinin hidrogen rabitələrinin sayəsində bəzi aktivləşmə üsulları

Karbonil qrupunun oksigen atomu və yaxud tioketonun kükürd atomu iki güclü hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak etdikdə, sadə hidrogen rabitəsi ilə müqayisədə (müq. et II və I, IV və III) müvafiq karbon atomunun elektrofil xassəsi nukleofillərlə reaksiya zamanı artır. Bundan əlavə, karbonil qrupunun karbon atomuna nukleofil hücumu, bir qayda olaraq, tioketonla müqayisədə daha sərfəlidir (müq. et I və III, II və IV). Buna görə də sözügedən mülahizələri nəzərə alaraq konkret fraqmentin regiospesifik aktivləşdirilməsini həyata keçirmək olar.

Eyni yanaşma iminlər (V və VI), alkenlər (VII və VIII) və alkinlərdəki (IX və X) karbon atomunun aktivləşdirilməsi üçün də mümkündür. Oksigenin və yaxud suyun daxil edilməsi ilə C–C rabitəsinin qırılması mikroorqanizmlərin ksenobiotikləri və ekoloji toksiki birləşmələrin mənimsədiyi bir çox biokimyəvi proseslərdə əhəmiyyətli hesab olunur. Bu reaksiyalar yanacaq istehsalı, üzvi çirklənmənin aradan qaldırılması və yaxud xəstəliklərin müalicəsində geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Bir çox hallarda karbonil qrupuna birləşik C–C rabitəsinin aktivləşməsi üzvi kimya baxımından əhəmiyyətli addım sayılır. Məsələn, C–C rabitəsinin hidrolaza fermentləri ilə kataliz olunan hidrolitik parçalanması aromatik birləşmələrin bakteriyalar tərəfindən dağıdılması zamanı çox böyük əhəmiyyət kəsb edir. 2-Hidroksi-6-keto-6-fenil-heksa-2,4-dien turşusunda Ser-His-Arg sisteminin katalitik təsiri ilə C–C parçalanması üçün təklif olunan mexanizm substratın keto-enol tautomerləşməsi və keto-intermediatın alınması ilə başlayır. Hidrogen rabitəsinin köməyi ilə suyun karbonil C₆ atomuna nukleofil həmləsi (E/Z)-2-hidroksipenta-2,4-dien və benzoy turşularının alınması ilə stereospesifik C–C fraqmentlərinə gətirib çıxarır

C–C rabitəsinin aktivləşməsinə kömək edən süni hidrogen rabitələrinin iştirakı olan sistemlər geniş yayılmış heterotsiklik birləşmələr sırasının (pirazol, triazol və s.) vacib nümayəndəsi olan β-diketonlar üçün işlənib hazırlanmışdır. Həmçinin Retro-Klayzen reaksiyası kimi tanınan β-diketonlarda C–C rabitəsinin parçalanması reaksiyası, aromatik birləşmələrin və terpenlərin metabolizm prosesi, biotəmizləmə və preparativ biokataliz zamanı baş verməsi səbəbindən böyük maraq kəsb edir. Asetilaseton dioksigenaza β-diketonun kompleksəmələgətirici mərkəz kimi dəmir (II)

ionu ilə ardıcıl koordinasiyası, sonra molekulyar oksigenin birləşdirilməsi və C–O rabitəsinin əmələ gəlməsi, həmçinin peroksid fraqmentinin karbonil qrupuna nukleofil həmləsi ilə C–C rabitəsinin oksidləşdirici parçalanmasını həyata keçirir (Sxem 37).



Sxem 37. Asetilasetonda C–C rabitəsinin oksidləşdirici parçalanmasına (retro-Klayzen reaksiyası) katalitik təsir göstərən asetilaseton dioksigenaza (Dke1) (a); β – diketonlarda hidrogen rabitəsinin təsiri altında C–C rabitəsinin regioseçici parçalanması (b)

Katalizator kimi indium, dəmir, palladium və mis duzları və komplekslərindən istifadə olunan bir sıra retro-Klayzen katalitik çevrilmələri məlumdur. Bununla belə, β -diketonlarda C–C rabitəsinin metalsız məsələn, hidrogen rabitəsinin köməyi ilə parçalanmasının yeni üsulları işlənib hazırlanması, reaksiyanın ekoloji potensialını xeyli yaxşılaşdırma bilər.

Karbonil fraqmentlərə spesifik nukleofil həmləyə şərait yaranan molekul daxili hidrogen rabitəli sistem yaratmaq üçün β -diketonlara triazin fraqmenti daxil edilmişdir. β -Diketonların triazin törəmələrinin (I) protonlaşması enol formanın (II) yaranmasına səbəb olur.

Hidrogen rabitəsinin təsiri altında MeOH-ın sözügedən enol formaya nukleofil

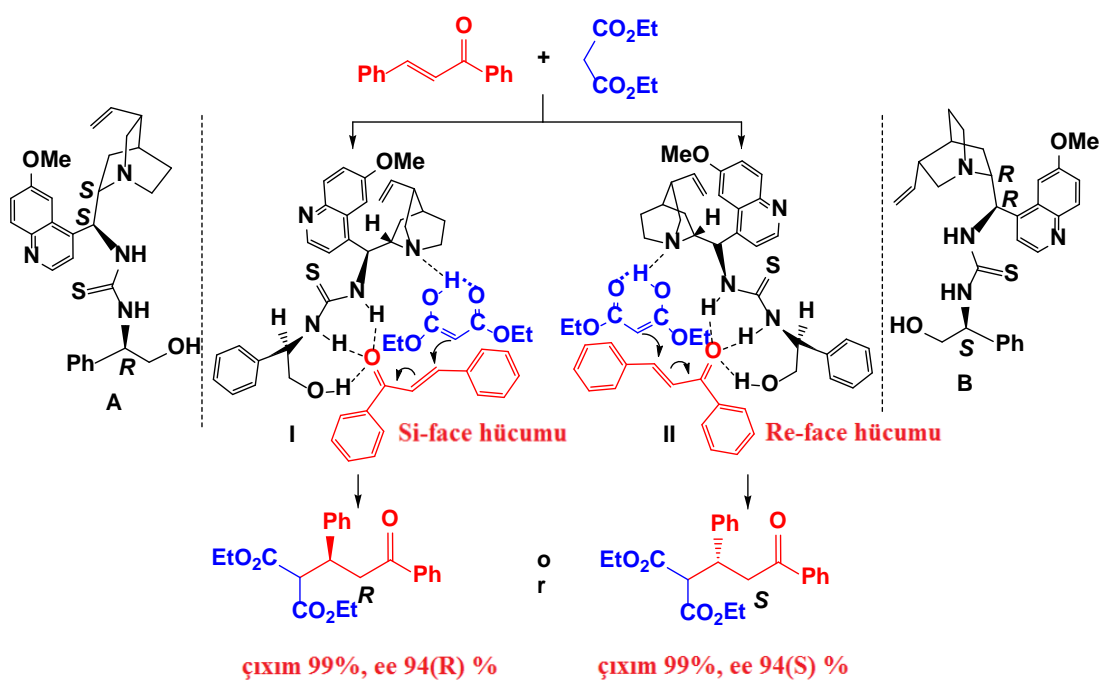
həmləsi qeyri-simmetrik ketonun (III), bundan isə R_2COOMe mürəkkəb efirinin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır. β -Diketon fraqmentindəki əvəzləyicilərin elektron donor-akseptor xassəsi xeyli yaxın olsa da [Hammet sabitinin qiyməti $\sigma_pC_3H_7$ üçün -0,13, $-CH_3$ - -0.17, $-OC_2H_5$ -0.24, OCH_3 -0.27 - və $(CH_3)_2$ üçün -0.83 N], bütün tədqiq olunan hallarda C—C rabitəsi seçici olaraq daha az elektrodonor əvəzləyici olan tərəfdən qırılır; regioseçicilik, görünür, hidrogen rabitələri sisteminin formalaşması sayəsində artır.

Həmçinin arzuolunan mövqedə molekul daxili hidrogen rabitəsinin yaranması üçün arilhidrazon fraqmenti daxil edilmiş 4,4,4-triflüor-1-(tiofen-2-il)butan-1,3-dionda C—C rabitəsinin regioseçici aktivləşməsi zamanı istifadə olunmuşdur. Belə olduğu halda molekul daxili hidrogen rabitəsinin stabilliyi səbəbindən C—C rabitəsinin parçalanması elektronla daha zəngin fraqmentdə 1,3-dionda baş verir. Hidrogen rabitələrinin bu şəkildə birgə təsiri asetil qrupunun eliminləşməsi ilə C—C rabitəsinin parçalanmasına gətirib çıxarır ki, bu reaksiya da heç bir katalizator tələb etmədən, normal şəraitdə gedir, bu isə digər məşhur reaksiyalarla ziddiyyət təşkil edir.

Alkenlər müxtəlif reaksiyalara daxil olduğundan ikiqat rabitənin, xüsusilə də hidrogen rabitələrinin birgə təsiri ilə aktivləşməsinin qənaətli üsulları diqqət mərkəzindədir. Məsələn, Koup üsulu ilə alkenlərin hidroaminləşməsi reaksiyalarında molekullararası hidrogen rabitələri müxtəlif yüksək funksionallaşmış visinal diaminlərin alınmasına səmərəli-atom yolu açır. Bu zaman intermediatın hər iki azot atomunda müsbət yükün toplanmasını təmin edən molekullararası hidrogen rabitələri formalaşır. Müstəsna olaraq yalnız visinal diaminlərin əmələ gəlməsi, çox güman ki, hidrogen rabitələrinin effekti və Markovnikov qaydasına əsasən birləşmə məhsullarının əmələ gəldiyi Koup üsulu ilə hidroaminləşmə reaksiyasının seçiciliyi arasında olan sinergizm sayəsində baş verir.

Mixael üsulu ilə nukleofilin elektron çatışmazlığı olan olefinlərə birləşməsi üzvi sintezdə C—C və yaxud C-heteroatom rabitələrinin əmələ gəlməsinin klassik üsulu sayılır. Mixael üsulu ilə dietilmalonatın halkonlara yüksək enantioseçici birləşməsi katalizator qismində xinin törəmələrinin əsasında üçlü bifunksional amintiokarbamidin iştirakında baş verir. Katalizatorun hidroksil qrupu ilə funksionallaşması bir

neçə hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsinə səbəb olur ki, bununla da katalitik aktivliyi, ehtimal olunan keçid halının davamlılığını xeyli artırır və nəticədə yüksək enantioseçiciliyə və aktivliyə səbəb olur. Beləliklə, karbonil qrupundakı oksigen atomunun tiokarbamid fraqmenti ilə qarşılıqlı təsirdən yaranan hidrogen rabitələri və A birləşməsindəki əlavə hidroksil qrupu vasitəsilə I intermediatındakı (aralıq birləşmə) karbonil qrupunun aktivləşməsi baş verir. Eyni zamanda dietilmalonat xinin fraqmentinin əsas azot atomu üzrə deprotonlaşır (Sxem 38).



Sxem 38. Halkon və dietilmalonat arasında Mixael assimetrik reaksiyası

Alkaloid və müvafiq aminspirt fraqmentinin xiral quruluşu dietilmalonatın aktivləşdirilmiş halkonun molekul müstəvisinin aşağı hissəsindən (Si-face) (intermediat I) hücum etməsinə və nəticədə R-məhsulun alınmasına şərait yaradır. Halkonun dietilmalonatla qarşılıqlı təsirdə olması B birləşməsinin katalitik təsiri ilə baş verdikdə intermediat II alınır, bu isə molekul səthinin üst hissəsindən (Re-face) hücumu şərait yaradaraq S-konfigurasiyalı məhsulun əmələ gəlməsini təmin edir.

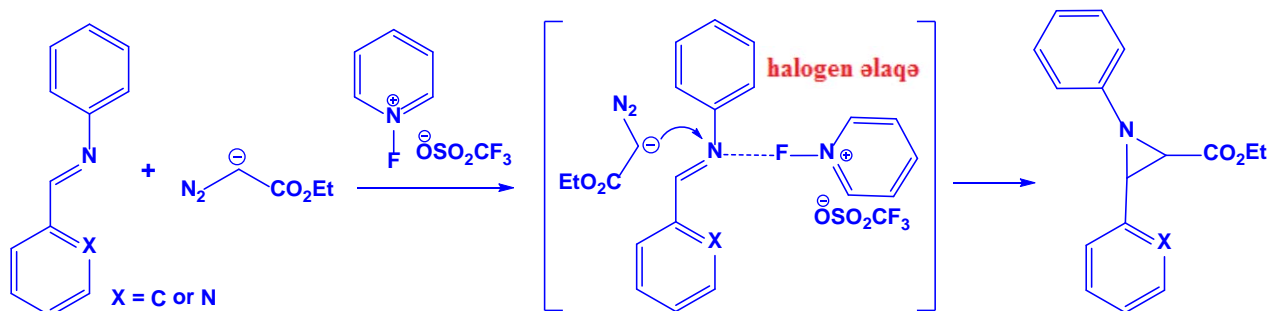
R-X (X=Cl, Br, I) tipli birləşmələrdə son halogen atomları ilə Lüis əsasları arasında olan qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrə halogen əlaqəsi deyilir. R güclü elektromənfiliyə malik poliflüorlaşmış alkil və yaxud fenil əvəzləyiciləri olduqda daha güclü halogen rabitələri əmələ gəlir, məsələn,. Halogen və hidrogen rabitələri

arasında bir neçə əsas fərqi qeyd etmək olar.

- Halogen rabitələri hidrogen rabitələrinə nisbətən daha çox istiqamətləndirilmiş olmağa meyllidir;
- Halogen rabitəsinin gücü asanlıqla idarə oluna bildiyi halda, hidrogen rabitələrində bunun üçün donor əlaqələndirmənin sahəsində xeyli dəyişiklik etmək lazım gəlir;
- Halogen rabitələri hidrofob, hidrogen rabitələri isə hidrofildir.
- Halogen rabitəsində atom donorunun ölçüsü hidrogen rabitəsinə nisbətən daha böyükdür.

Kristalların dizaynı və molekulyar quruluşunun tanınması qaydaları sahəsində, sintezdə, katalizdə, molekulyar keçiricilərdə, maye kristallarda və bioüzvi kimyada halogen rabitəsi bir çox faydalı tətbiq sahəsinə malikdir. Halogen rabitələrinin rolu üzvi sintezdə də böyük əhəmiyyət kəsb edir.

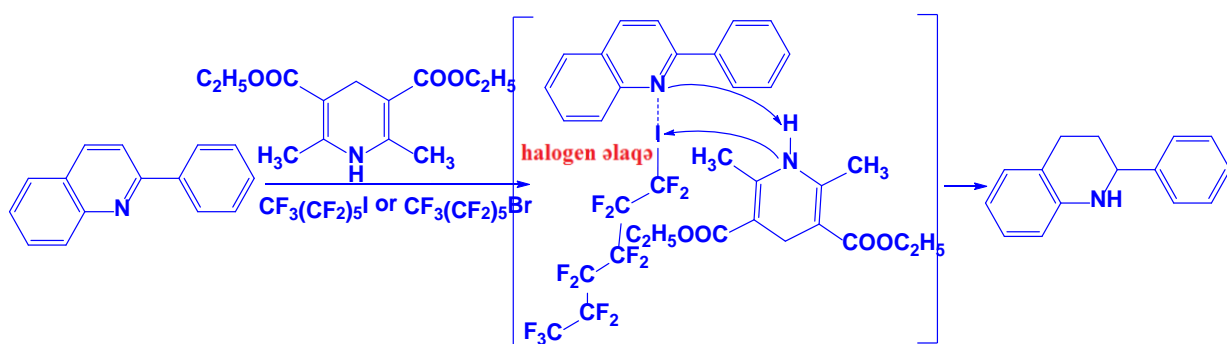
N-əvəzlənmiş aziridinlərin əmələ gəlməsi ilə nəticələnən N-əvəzlənmiş iminlərin etildiazoasetatla vasitəli reaksiyası zamanı N-flüorheterotsiklik duzdan alınan F^+ flüoronium kationu rahat və əlverişli katalizator kimi istifadə olunur (Sxem 39).



Sxem 39. N-arilaziridinın sintezi

F^+ -un yüksək elektrofil təbiətə malik olması etildiazoasetatın növbəti nukleofil hücumu üçün imini daha asan aktivləşdirməyə imkan verir. $N \cdots X$ ($X = Br, I$) halogen rabitəsi həmçinin hidridlərin elektrofil birləşməsi zamanı halogenalkanlara nisbətə $C=N$ rabitəsinin aktivləşdirilməsi üçün də istifadə oluna bilər. Xüsusi halda, 2-fenilxinolin reduksiyaedici kimi Hanç efirindən (dietil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridin-3,5-dikarboksilat) istifadə etməklə reduksiya olunmuşdur (Sxem 40). Halogen-

kanların iştirakı olmadan heç bir reaksiya getməmişdir, lakin 10 mol% perflüorodoktanın $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{I}$ iştirakında 98% yüksək çıxımlar əldə edilmişdir. NMR ^1H spektrlərində heç bir siqnal yerdəyişməsi müşahidə edilməmişdir; bu isə NMR ^{13}C -lə ziddiyyət təşkil edir, belə ki, burada xinolin siqnalları daha zəif sahə tərəfə yüngül yerdəyişmə etmişdir (0.01-0.06 m.p. qədər). Bu isə xinolin azotu ilə yodlu perflüorbirləşmə arasında zəif qarşılıqlı əlaqənin olmasına işarə edir ki, bu da NMR ^{19}F spektrləri vasitəsilə sübut olunur. Sonuncuda CF_2I qrupunun siqnalı daha zəif maqnit sahəsində ($\Delta\delta=0,1\text{ppm}$) müşahidə olunur və bütün kimyəvi yerdəyişmələr qatılıqdan çox asılıdır. Alınan nəticələr onunla da bağlı ola bilər ki, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{I}$ və yaxud $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{Br}$ kimi flüorlaşmış yodalkanlar sp^2 -hibrid halında olan azot atomları ilə güclü halogen rabitələri əmələ gətirir.



Sxem 40. 2-fenilxinolinin reduksiyası

Bir qayda olaraq, halogen rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak edən halogen atomları flüorkarbon zənciri, məsələn, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{I}$ kimi güclü elektronakseptor qruplarla birləşmiş olduqda onun elektrofilliyi çox yüksək olur. Perflüoralkilləşmiş halogenidlərdə halogen rabitəsinin əmələ gəlməsinə qarşı olan belə yüksək qabiliyyət üzvi fazadan karbohidrogen reagentlərini çıxaran kovalent perflüorlaşmış zəncirlərə alternativ kimi istifadə oluna bilər. Beləliklə, 1,4-diazabitsiklo[2.2.2]oktan (DABCO) və iki molekul perflüoroktilyodidin ($\text{DABCO}\cdot(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I})_2$) halogenlə birləşdirilmiş adduktu supramolekulyar flüorsaxlayan üzvi katalizator kimi aromatik aldehidlərin metilakrilatla reaksiyasında (Morit-Beylis-Hillman reaksiyası) istifadə olunmuşdur. $\text{DABCO}\cdot(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I})_2$ adduktu halogen rabitəsi nəticəsində əmələ gəlmişdir; katalitik reaksiyadan sonra $\text{DABCO}\cdot(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I})_2$ filtrasiya yolu ilə asanlıqla ayrılır.

Beləliklə, qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrin sintez zamanı istifadəsi aktiv inkişaf edən tədqiqat sahəsinə çevrilir ki, bu da onların ayrılma prosesi, tibb, kataliz və biomolekulyar sistemlərdə tətbiq potensialına malik olduğunu göstərir. Sintezdə onlardan geniş istifadə olunmasına aid bir çox misallar hidrogen rabitələrinin geniş yayılması ilə bağlıdır [50, s. 1-19, 335-339, 435-495; 51, s. 277-324; 194, s. 353-365]. Bununla belə, O...B, O...Si, O...S, N...B, N...N, N...P, N...S kimi digər qarşılıqlı əlaqələr və yaxud halogen əlaqələri də bir sıra üzvi və qeyri-üzvi çevrilmələrin həyata keçirilməsi və supramolekulların yaradılması üçün material kimi çox böyük elmi maraq kəsb edir [170, s. 105-134; 216, s. 280-286].

1.7. Hidrogen rabitəsi. Koordinasion və metalüzvi birləşmələrin sintezi və dizaynında halogen əlaqələnməsi

Hidrogen və halogen rabitələrinin hər ikisi dipol-dipol qarşılıqlı əlaqəsinin növləri olmasına baxmayaraq şərti olaraq van-der-vaals qarşılıqlı əlaqələri kimi təsnifatlaşdırılmır. Hidrogen rabitəsi barədə anlayış praktiki olaraq 100 il əvvəl yaranmışdır, lakin bu mövzu tez-tez həyati vacib elmi tədqiqatlarda istifadə olunur. Erkən klassik təsəvvürdə bütün hidrogen rabitələrinin modeli su molekulları arasında olan istiqamətlənmiş qarşılıqlı əlaqə hesab edilirdi. Hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi zamanı xeyli yük köçürülməsinə baxmayaraq, ümumilikdə bu qarşılıqlı əlaqə elektrostatikdir ki, bu da rabitələrin uzunluğunun və bucaqların xeyli dəyişmələrinə səbəb olur. Dissosiasiya enerjisi 3-5 kkal/mol təşkil edir. H və O atomları arasında böyük elektromənfilik fərqi su molekulunda hər bir hidrogen atomu üçün qismən yükün +0.4, hər bir oksigen atomu üçün isə -0.8 olması şərtilə O-H rabitəsinə daha polyar edir. Qonşu su molekulları eyni şəkildə istiqamətlənib ki, O-H lokal dipolları O atomunun dolmuş p orbitalları cütlərində qismən mənfi yükə tərəf yönəlmişdir. Hidrogen rabitələri ilə birləşmiş molekulardan biri digərindən maksimal 2.9 Å məsafədə yerləşir, molekullararası əlaqələr isə hidrogen rabitələrini nəzərə almadan ~3.3 Å-da van-der-vaals piki verir.

Qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələr çox zəngin tədqiqat tarixinə malikdir və onlar

xeyli dərəcədə kondensləşmiş fazaların, məhlulların və kristalların xassələrini müəyyən edir. Kovalent rabitələrin aktivləşdirilməsində, beləliklə də, sintezdə onlardan alət kimi istifadə olunmasına dair çoxlu sayda misal gətirmək olar. Bir çox kataliz sahələrində, molekulyar tanınma, supramolekulyar kimya, materiallar kimyası, həmçinin biokimyada geniş potensiala malik olması səbəbindən hidrogen rabitələrinə hər zaman yüksək, halogen rabitələrinə isə aşağı səviyyədə diqqət göstərilmişdir [152, s. 145-162]

Halogen rabitəsi-halogen atomları və N, P, O, S, halogen donor atomları və yaxud da π -elektronları olan neytral və yaxud anion Lüs əsasları ilə qarşılıqlı əlaqəsi zamanı elektron sıxlığının paylanması mənasını verən bir termdir. Bu yaxınlarda qəbul edilmişdir ki, halogen rabitəsi kristalların əmələ gəlməsində, anionların təyində, koordinasiya da çox əhəmiyyətli rol oynayır [58, s. 3496-3502; 73, s. 31-38; 75, s. 3772-3780; 95, s. 3547-3552; 170, s. 17-64, 65-100, 105-136; 191, s. 2267-2274; 196, s. 2686-2690; 216, s. 280-284; 224, s. 4807-4810; 226, s. 213-214; 228, s. 76-78]. Halogen-halogen qarşılıqlı əlaqəsi, ehtimal olunur ki, halogen atomlarında elektrostatik potensialların anizotropiyası hesabına, və bunun nəticəsində izafi elektronlarla halogen atomlarının səthində olan müsbət sahələr (α -çuxurlar) arasında elektrostatik cəzətmə səbəbindən yaranır [170, s. 106-130]. Halogenlərin qarşılıqlı əlaqəsinin istiqaməti və gücü, halogen rabitəsi donorunun və akseptorun təbiətindən asılıdır və onları, əvəzləyicilər daxil etməklə və effektlər hesabına idarə etmək olur [58, s. 3496-3508; 73, s. 31-39]. Qeyd etmək lazımdır ki, flüor halogen əlaqələnməsində nadir hallarda iştirak edir [195, s. 643-648], belə ki, bir çox molekullarda flüorun elektrostatik potensialı tamamilə mənfidir. Bununla belə, flüor güclü elektronakseptor quruluşla əlaqəli olduqda zəif halogen rabitələri əmələ gətirə bilər [195, s. 643-648].

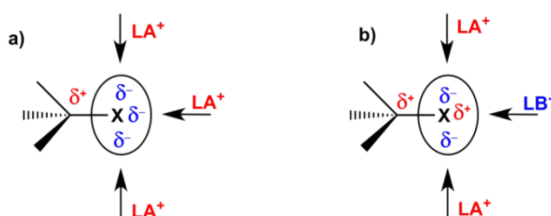
Qeyri-kovalent rabitənin quruluşundan asılı olaraq atomlar Lüs turşuları və yaxud əsasları kimi çıxış edə bilərlər. Beləliklə, Lüs turşuları ilə qarşılıqlı əlaqədə olduqda halogen atomları özlərinin rabitə yaranmasında iştirak etməyən orbitallarından elektronları verərək, tipik $90-120^\circ$ bucaqlı $Y-X\cdots LA^+$ (burada Y-istənilən atom növü, X-halogen və LA^+ Lüs turşusudur) rabitələri əmələ gətirərək əsas

rolunda çıxış edir [196, s. 2686-2690]. Rəbitə enerjilərinə gəldikdə isə, buna misal olaraq, hidrogen rəbitələrini göstərmək olar ki, bunlar üçün qarşılıqlı əlaqə enerjisi $140 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ -a qədər çata bilər və $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sırasında azalır. Halogen Lüis turşusu qismində, $\text{Y}-\text{X}\cdots\text{LB}^-$ rəbitəsi (LB⁻ Lüis əsası mənasını verir), bir qayda olaraq, $5-30 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ enerji ilə (istisna hallarda $180 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ -a qədər) xətti quruluşudur və əvvəlki ilə müqayisədə əks dəyişiklik ardıcılığına malikdir, başqa sözlə, qarşılıqlı əlaqə qüvvəsi $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ sırasında azalır [196, s. 2689-2690]. Qarşılıqlı əlaqənin bu sonuncu növü «halogen əlaqəsi» adlanır və son onilliklər ərzində tez-tez rentgen radiasiyası və hesablama üsullarının köməyi ilə tədqiq olunur.

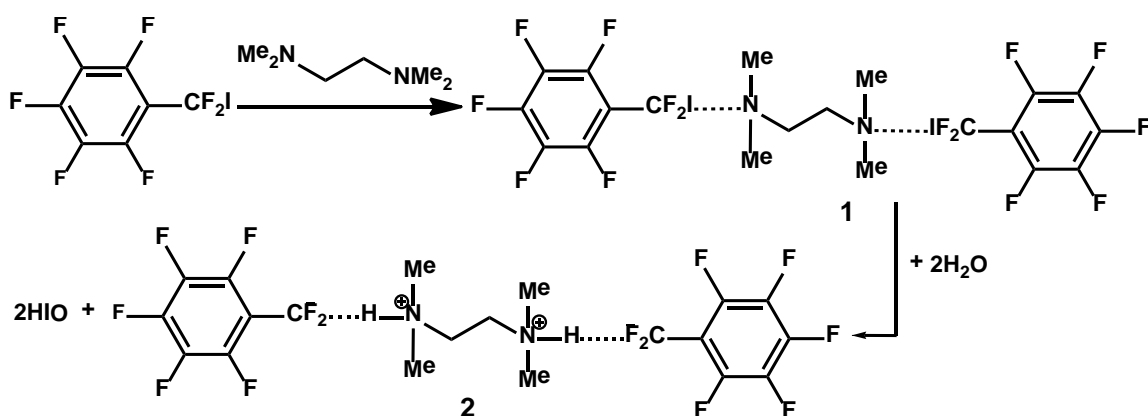
Monoyodperflüorkarbon $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2\text{I}$ və N,N,N',N'-tetrametiletildiamin əsasında (sxem 38) yeni supramolekulyar sistemlərin kor-təbii əmələ gəlməsi zamanı molekullararası qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrin iki müxtəlif növü aşkar edilmişdir-N $\cdots\text{I}$ halogen rəbitəsi və $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ hidrogen rəbitəsi [60, s. 916-925].

Birləşmə **1** monokristalının rentgen quruluş analizi N $\cdots\text{I}-\text{C}$ rəbitəsinin uzunluğu 2.799 \AA olan möhkəm N $\cdots\text{I}$ halogen rəbitəsini aşkara çıxarmışdır ki, bu da azot ($1,55 \text{ \AA}$) və yodun ($1,98 \text{ \AA}$) Van-der-Vaals radiusları cəmindən xeyli azdır. Birləşmə **1**-in havada olan su molekulları ilə qarşılıqlı təsiri, H və F arasında məsafə $1,795 \text{ \AA}$, N və F arasında isə $2,660 \text{ \AA}$ olan hidrogen rəbitəsinin (sxem 42) köməyi ilə assosiasiya olunmuş **2** molekulunun əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır [280, s. 777-778]. Əmələ gələn halogen və hidrogen rəbitələri, ilk öncə hidroliz prosesində əhəmiyyətli rol oynayır.

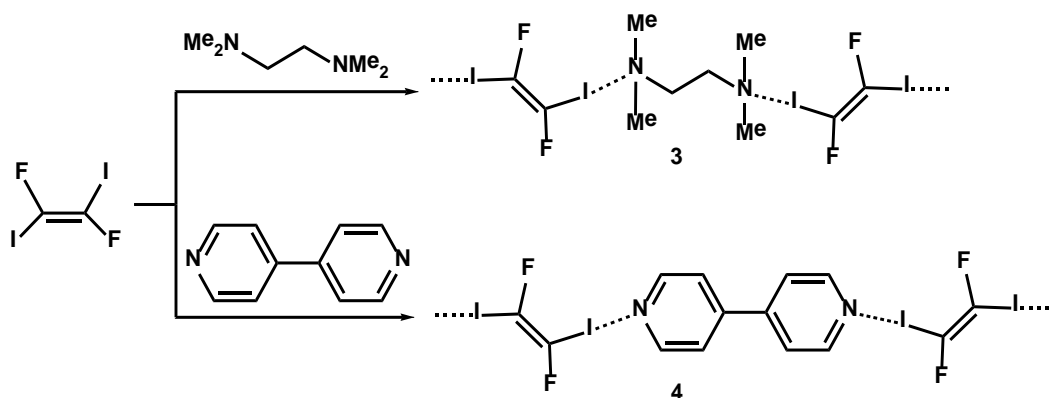
Digər misalda N $\cdots\text{I}$ halogen rəbitəsinin əmələ gəlməsi N¹,N¹,N²,N²-tetrametiletan-1,2-diamin və yaxud 4,4'-bipiridin (bidentant elektron donorları) köməyi ilə (E)-1,2-diiod-1,2-diflüoretenin (bidentant elektron akseptoru) hər iki halda (**3** və **4**, sxem 42) 1D sonsuz zəncirlərin əmələ gəlməsi ilə nəticələnən istiqamətlənmiş molekullararası qarşılıqlı təsirin öyrənilməsi üçün istifadə olunmuşdur [69, s. 645-646; 169, s. 1-27, 167-200]. Halogen-birləşmiş assosiatlarda N $\cdots\text{I}$ rəbitəsinin uzunluğu müvafiq olaraq $2,805(2)$ və $2,757(1) \text{ \AA}$, təşkil edir ki, bu da Van-der-Vaals radiusları cəmindən xeyli azdır. Bu qarşılıqlı təsirdə iştirak edən atomlar arasında güclü cəzəbetmənin olmasını sübut edir (Sxem 41, 42, 43).



Sxem 41. Kovalent əlaqələnmiş halogenlərdə (a) elektron sıxlığı paylanmasının sxematik təsviri və halogenlərin əlaqələnməsi zamanı gözlənilən molekullararası qarşılıqlı əlaqələr (b)



Sxem 42. Halogen qarşılıqlı əlaqələri hesabına adduktun sintezi və onun hidrolizi



Sxem 43. Halogen rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə istiqamətlənən 1D sonsuz zəncirlərin formalaşması

Bir qayda olaraq, halogen qarşılıqlı əlaqələrinin təsiri ilə gedən sintezlərdə metal kompleksləri iki müxtəlif üsul istifadə oluna bilər: (I) akseptor və (II) donör kimi. Birinci halda onlar supramolekulyar şəbəkələrin istiqaməti və ölçüsünü müəyyən edərək öz liqand fraqmentləri hesabına akseptor olurlar. Sonuncu halda isə metalla koordinasiya zamanı liqandın halogen atomlarının elektrofiliyi artır. Müəyyən edil-

mişdir ki, alınmış metal komplekslərində halogen rabitələri, təmiz üzvi birləşmələrin qarşılıqlı əlaqəsi zamanı mövcud olan əlaqələrdən daha zəifdir.

Halogen rabitələri üçün $C-X\cdots X'-M$ qarşılıqlı əlaqələrinin entalpiya və entropiyaları nikel flüorid kompleksinin 6 C_6F_5I əks titrlənməsi yolu ilə təyin edilmişdir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, hidrogen rabitəsinin məlum akseptoru olan C_6F_5I molekulu həmçinin halogen rabitəsinin akseptoru kimi çıxış edir: $C-I\cdots F-Ni$ halogen rabitələri möhkəmliyinə görə hidrogen rabitələrinin yaxşı donoru – indolla qarşılıqlı əlaqə zamanı birləşmə 7-də əmələ gələn $N-H\cdots F-Ni$ hidrogen rabitələri ilə müqayisə oluna bilər. Beləliklə, bu və digər oxşar hallarda hər iki qarşılıqlı əlaqə - hidrogen və halogen rabitələri – kristalların dizaynında və keçid metalları əsasında katalizatorların supramolekulyar nəzarətində eyni dərəcədə əhəmiyyətli rol oynayır.

Hal-N qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqəli supramolekulyar assosiatlarda C-X oxu boyunca müsbət elektrostatik potensialın artırılması üçün istifadə edilə biləcək, məsələn, metal ionlarının protonlaşması və koordinasiyası kimi bir neçə yanaşma mövcuddur. Digər yanaşma piridin fraqmentində azot atomunun alkülləşməsinə əsaslanır. Nəhayət, daha bir üsul N-alkilhalogenpiridinium duzları və uyğun halogenid anionlu duzlar arasında ion mübadiləsi yolu ilə halogen birləşmiş supramolekulyar quruluşları almağa imkan verir, məsələn, N-metilhalogenpiridinium heksaflüorofosfatla $[(Ph)_3P=N=P(Ph)_3]_2[Ru(bipy)(CN)_4]$ -nin qarşılıqlı əlaqəsi müvafiq birləşmənin alınmasına səbəb olur.

Koordinasion birləşmələrin sintezi və dizaynında halogen rabitələrinin reaksiyanın hərəkətverici qüvvəsi kimi böyük əhəmiyyətə malikdir. Sadalanan misallardan görüldüyü kimi, koordinasion və metalüzvi birləşmələrin sintezində halogen əlaqələnmənin tətbiqi intensiv inkişaf edən elmi istiqamətdir ki, bura həmçinin kristalların qurulması, supramolekulyar materiallar və bioqeyri-üzvi kimya sahəsində aparılan tədqiqatlar da aiddir. Göstərilmişdir ki, metal ionları ilə birləşmiş halogen atomları halogen rabitəsinin akseptorları olduğu halda, metal mərkəzlərdən asanlıqla müxtəlif quruluşlu və metal komplekslərinin xarici səthində halogen rabitələrinin əmələ gəlməsində iştirak etmək qabiliyyətinə malik müvafiq elektrondonor qruplar daşıyan liqandların qurulması üçün platforma kimi istifadə oluna bilər.

Koordinasion, hidrogen və halogen rabitələrinin birgə təsiri kristalların işlənilib hazırlanmasında və yeni materialların alınmasında geniş istifadə oluna bilər. Molekulyar kristalların quruluşu istiqamətlənmiş əlaqələnmə, simmetrik və zəif qarşılıqlı əlaqələrin köməyi ilə idarə oluna bilər. Buna görə də halogen əlaqələnməsi nəticəsində əmələ gələn supramolekulyar metalüzvi zəncirlər koordinasion birləşmələrin yeni xassələrinin aşkarlanması, həmçinin onların biotəbabətdə tətbiqi, molekulların təyini, kataliz və s. sahələrdə istifadəsinin genişləndirilməsi məqsədilə kimyaçı-sintetiklər tərəfindən tez-tez istifadə olunacaqdır.

Adətən üzvi donorlu halogen rabitələri, metal kompleksləri əsasında əmələ gələn rabitələrə nisbətən daha davamlıdır. Bununla belə, koordinasion və metalüzvi birləşmələr halında halogen rabitəsinin gücü və istiqamətini idarə etməyə imkan verən çoxlu sayda faktor mövcuddur, deməli biz ümumilikdə supramolekulyar quruluşa daha incə və daha dəqiq nəzarət edə bilərik. Bundan başqa, koordinasiya istər donor, istərsə də akseptor halogenlə əlaqələnməmiş liqandların xassələrinə güclü təsir göstərə bilər, bununla da metalüzvi sistemlərdə halogen əlaqələnməsi ilə istiqamətlənmiş və aktivləşmiş sintezlərə daha perspektivli yollar açıla bilər.

1.8. Makrotsikllərin sintezində qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələr

Qeyri-kovalent əlaqələr və yaxud da molekullararası qarşılıqlı əlaqələr vasitəsilə makrotsikllərin sintezi son illər xeyli diqqət cəlb etməkdədir, belə ki, bu üsulla çox komponentli reaksiyaların köməyi ilə iri molekullar almaq mümkündür [88, s. 69-106]. Yüksək çıxımla makrotsikllər almağa imkan verən belə yanaşmalardan biri tez-tez istifadə olunan templat sintezidir. Templat ilkin maddə ilə hidrogen rabitəsi, π - π qarşılıqlı əlaqələr, yaxud ion-dipol, ion-ion və yaxud dipol-dipol qarşılıqlı əlaqələr vasitəsilə reaksiyaya girir və bu ilkin maddələrin makrotsikl şəklində birləşməsinə gətirib çıxarır. Təbiətdə templatlar məlumat ötürülməsi üçün əsas vasitə hesab olunur, məsələn, DNT təkrarlanması fermentlərin sintezi və tanınmanın çox vaxt zəif qarşılıqlı əlaqələr sayəsində siqnalların ötürülməsi zamanı baş verir. Dinamik kovalent əlaqələr kimyasından istifadə etməklə aşkar olunan bir sıra selektiv makro-

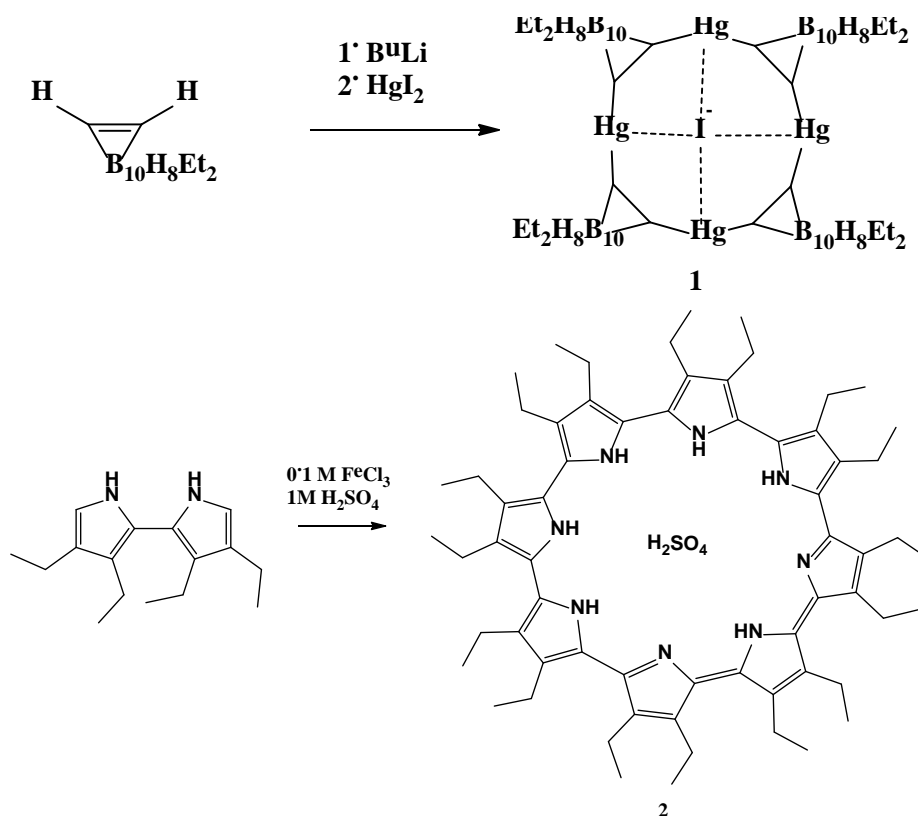
tsiklik reseptorlar mövcuddur. Bu zaman fraqmentlərin birləşdirilməsi məqsədilə əsasən termodinamik şəraitdə anion, neytral və kation hissəciklər iştirakında dönmə kovalent qarşılıqlı əlaqələrdən istifadə olunur [142, s. 2455-2458; 185, s. 2200-2207; 206, s. 898-945; 252, s. 211-220; 254, s. 357-363; 255, s. 1460-1472]. Makrotsikllərin sintezində dönməyən qarşılıqlı əlaqələrdən istifadə isə, hələ ki, geniş yayılmamışdır. Lakin bir çox hallarda bu reaksiyalar kinetik nəzarət şəraitində daha yüksək çıxımlar verir. Pedersenin 1967-ci ildə apardığı iş zamanı kraun-efirlərin əmələ gəlməsində təsadüf nəticəsində kationların templat effektini aşkar etməsi buna tarixi əhəmiyyətli misaldır [193, s. 7017-7030]. Sonralar Deyl (1976) etilenoksidin polimerləşməsi zamanı kraun-efirin əmələ gəlməsini müşahidə etmişdir [85, s. 295-296]. Kation-templat reaksiyaların sonrakı inkişafını Buşun işində rast gəlinir [70, s. 1-50]. Dönməyən kovalent qarşılıqlı əlaqələrin əmələ gəlməsi ilə anion-templat makrotsiklləşməsi ilk dəfə olaraq Suru [229, s. 2539-2550] və Xautor [272, s. 1507-1508] tərəfindən öyrənilmişdir.

Makrotsikllərin dönməyən rabitələrin yaranması nəticəsində əmələ gəlməsi böyük maraq kəsb edir, belə ki, reaksiya məhsulları, bir qayda olaraq, sabitdir və kiçik molekulları tanımaq, bioloji aktivlik və məhlulda, yaxud bərk halda özünütəşkil qabiliyyəti kimi bir çox maraqlı xassələrə malikdir. Makrotsikllərin alınması üçün çox hallarda amid rabitəsinin əmələ gəlməsindən istifadə olunur. Ədəbiyyatda təqdim olunan makrotsikllərin qeyri-templat sintezindəki tərəqqi peptidlərin təbii sintezi [110, s. 121-140], peptid tsiklləşməsi üsulları [267, s. 509-520] və supramolekulyar kimyada tsiklik peptidlərin sintezindən ibarətdir [125, s. 81-84; 138, s. 1179-1200]. Makrotsikllərin sərt və öncədən proqramlaşdırılmış ilkin birləşmələrdən sintezi təsvir olunmur, belə ki, reagentlərin həndəsəsi və reaksiyaya daxil olan qrupların vəziyyəti makrotsiklik məhsulların quruluşunu müəyyən edir [61, s. 1949-1960]. Biz, həmçinin tsiklik məhsulun alınması üçün keçid metalı ilə koordinasiyadan istifadə olunan makrotsikllərin sintez üsullarını da istisna edirik [134, s. 12826-12830; 183, s. 72-73]. Hidrogen rabitələrinin köməyi ilə katenanların sintezi bu yaxınlarda ətraflı təsvir olunmuşdur [120, s. 2985-2987; 215, s. 4777-4784], beləliklə, hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsilə tənzimlənən makrotsikllərin sintezi tsiklooliqomerləşmə reaksiya-

sına qədər məhdudlaşır.

Bu bölmədə molekullarası və molekul daxili qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrin iştirakı ilə gedən makrotsikllərin sintezini müzakirə edilmişdir. Xüsusilə, qarşılıqlı əlaqələrin 3 əsas qrupu təsvir olunmuşdur: prekursor-anion templat, prekursor-kation templat və reaksiya zamanı əmələ gələn molekul daxili hidrogen rabitələri. Müəyyən edilmişdir ki, bu qarşılıqlı əlaqələr makrotsiklləşmə reaksiyası məhsullarının nisbətində müəyyən edilməsində həlledici rola malikdir.

Məlum olduğu kimi, anionlar güclü hidrogen rabitələri əmələ gətirir və onlardan makrotsiklləşmə reaksiyalarında [253, s. 175-200; 255, s. 1460-1470; 263, s. 480-510], anion-templat özünü təşkilində [255, s. 1460-1470; 126, s. 3664-3670; 140, s. 3142-3155; 253, s. 175-200] və molekulyar imprintinq üsulu ilə molekulyar polimerlərin sintezində templat kimi istifadə olunur [99, s. 207-240]. 1991-ci ildə Hautorn əməkdaşları ilə birgə [272, s. 1507-1508] Hg (II) komplekslərini sintez edərək ehtimal ediblər ki, yalnız «templat kimi halogenid ionlarından istifadə etdikdə güclü templat effekti» nəticəsində yeganə məhsul əmələ gəlir (Sxem 44).



Sxem 44. Hg (II) kompleksinin **1** yodid-templat sintezi və sulfat anionlarının iştirakında tsiklooktapirrolun **2** sintezi

Sintez dörd təkrarlanan fraqmentdən ibarət makrotsiklin əmələ gəlməsinə gətirib çıxardı, 1993-cü ildə isə [279, s. 5320-5321] işinin müəllifləri yodid kompleksinin (1) kristal quruluşunu müəyyən etdilər. Belə birləşmələr «antikraunlar» adlandırılıb, belə ki, kraun efirlər kationları koordinasiya etdiyi kimi, onlar da anionları koordinasiya edə bilirlər [271, s. 7142-7155]. Demək olar ki, həmin vaxtda Sessler öz əməkdaşları ilə birgə genişləndirilmiş porfirinlərin sintezində anion-templat effektini müşahidə etmişlər [217, s. 529-530]. Porfirin yüksək çıxımla UO_2^{2+} (75%) kationundan istifadə etdikdə alına bilər. Bununla belə, kondensləşmə reaksiyasında nitrat turşusundan istifadə etdikdə makrotsiklin miqdarının artmasına gətirib çıxarır. Maraqlıdır ki, nitrat turşusunu xlorid turşusu ilə əvəz etdikdə çıxım azalmışdır. Bu nəticələr ehtimal etməyə imkan verir ki, «Şiff əsaslarının bu tip kondensləşmə reaksiyalarına ümumi anion-templat effekti tətbiq oluna bilər». Bipirroldialdehidin [218, s. 3346-3347] və terpirrolun [171, s. 147-151] tədqiqi üzrə növbəti iş o-fenilendiaminlə makrotsikləşmə zamanı pirrol fraqmentlərinin analoji davranışını göstərmişdir: Dəqiq desək, başqa turşularla müqayisədə nitrat turşusu iştirakında məhsulların daha yüksək çıxımları müşahidə edilmişdir.

1.9. Qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər vasitəsilə bioloji əhəmiyyətli reaksiyaların idarə edilməsi və fenoksil radikallarının reaksiya qabiliyyətinə təsiri

Radikal reaksiyalar çoxlu sayda əhəmiyyətli proseslərin tərkib hissəsidir və biokimyadan tutmuş materialşünaslığa qədər müxtəlif sahələrdə onların əhəmiyyəti gündən-günə artır. Məsələn, radikal polimerləşmə dünyanın polimer istehsalının, təxminən, 45%-də istifadə olunur. Digər tərəfdən, yüksək reaksiya qabiliyyətli radikalların canlı orqanizmlərdə gedən fermentativ proseslərdə iştirakı, mitoxondrial tənəffüs və qocalma [74, s. 936-939; 247, s. 235-236] və yaxud bir sıra xəstəliklərin patogenezi [248, s. 939-945] kimi vacib fizioloji proseslərdə rolunun tədqiqatlarının inkişafına təkan vermişdir.

Radikal reaksiyaya ən məşhur misal qida məhsulları və karbohidrogen yanaca-

ğından tutmuş oksigenlə zəngin mühitdə yaşayan insanlara qədər-istənilən üzvi materiala aid olan karbohidrogenlərin zəncirvari avtooksidləşmə prosesini göstərmək olar [44, s. 633-645]. Nəticə olaraq, radikal zəncirin antioksidantları və inhibitorları mühüm radikal reaksiyalarını idarə etmək üçün istifadə olunan əhəmiyyətli birləşmələr sayılır [152, s. 1-21, 101-114, 145-162]. Onlar zəncirin uzanması ilə rəqabət apararaq zəncirin ötürülməsində iştirak edən radikal hissəciklərin tutulması yolu ilə təsir göstərir. Belə maddələrin dizaynı və istifadəsi tədqiq edilən radikalların reaksiya qabiliyyətlərinin uyğunluğu ilə müəyyən edilir. Radikal reaksiyaların və onların biologiyada, sintetik kimyada və tibbdə rolunun araşdırılması, proseslərin kinetikasi və reaksiya mühitinin təsirinin dərinədən öyrənilməsini tələb edir.

Qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin avtooksidləşmədə, xüsusilə də, peroksid ($\text{ROO}\cdot$), fenoksil ($\text{PhO}\cdot$) və alkoksil ($\text{RO}\cdot$) oksidləşməsində iştirak edən radikallar üçün tipik olan reaksiyaların sürətləri və məhsullarını necə idarə etməsi barədə ədəbiyyatda bir çox məlumatlara rast gəlinir [262, s. 4016-4090].

Beləliklə, qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirləri peroksid, fenoksil və alkoksil radikallarının çoxlu sayda substratla reaksiyasının sürətini müəyyən edən əsas faktor rolunu oynayır. Maraqlıdır ki, fenoksil radikallarının qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin köməyi ilə stabilləşməsi mürəkkəb qarışıqlar əvəzinə, xüsusi məhsulların yüksək çıxımla əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır ki, bu da, çox vaxt sözügedən radikallarla reaksiyalar zamanı müşahidə olunur. Digər tərəfdən, qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin radikal kimyasında rolunun öyrənilməsi və idarə edilməsi, məsələn, biotibbi sahədə konkret məsələlər üçün antioksidant kimi radikal inhibitorlar yaratmağa və onların sənaye proseslərində tətbiqini hərtərəfli idarə etməyə imkan verir.

Bundan başqa fenoksil radikallarının reaksiya qabiliyyətindən qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin köməyi ilə mürəkkəb oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının aparılmasında istifadə olunur, məsələn, fotosistemin II daxilində suyun fotokimyəvi parçalanması [262, s. 4016-4090], yaxud ubixinol(ubixinon) şatlı vasitəsilə energetik transduksiya üçün [43, s. 6336-6337]. Bu qarşılıqlı təsirlərin öyrənilməsi yalnız sözügedən təbii «elektrik stansiyaları» fəaliyyətinin detallarının anlaşılması nöqteyi-nəzərindən deyil, həm də tədqiqatçılarda yeni farmakoloji aktiv birləşmələrin alınma-

sında fenolların radikal reaksiyalarının istifadəsi ilə ən etibarlı alınma üsulunun axtarışı ilə əlaqədar daha çox maraq yaradır.

Fenoksil radikalları, öz növbəsində təbii mənbələrdən, əsasən də qida sənayesində əlavə məhsul kimi alınan fenolların oksidləşməsi zamanı asanlıqla əldə olunur. Bu bölmədə, fenoksil radikalları ilə Lüis turşusu kimi çıxış edən donorluq və yaxud akseptorluq edən molekullar və ya metalların hidrogen rabitəsi arasında qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin miqdarı təyininə istiqamətlənmiş fiziki-kimyəvi tədqiqatlar nəzərdən keçiriləcək.

2003-cü ildə Lukarini (Lucarini) və b. həlledici kimi H-rabitəsinin güclü donoru ($\alpha_2^H=0,77$, hidrogen rabitələrini qəbul etmək qabiliyyəti xeyli azdır $\beta_2^H=0,03$ (sxem 41) olan 1,1,1,3,3,3-heksaflüorpropan-2-olu (QFP/ HFP) artıq miqdarda əlavə etdikdən sonra parçalanma sabitlərinin dəyişilməsi yolu ilə EPR spektroskopiyası vasitəsilə fenoksilin $-O\cdot$ fraqmenti üçün hidrogen rabitələrini qəbul etmək qabiliyyətini miqdarı olaraq hesablamışdır. Bəzi fenoksil radikalları üçün β_2^H -in qiyməti cədvəl 3-də verilmişdir [173, s. 4951-4950]. Bu nəticələr göstərir ki, $-O\cdot$ qrupu β_2^H qiyməti ketonlara yaxın olan hidrogen rabitəsinin orta güclü akseptorudur (aseton üçün $\beta_2^H=0,50$) [32, s. 521-310].

Fenoksil radikallarının HFP iştirakında kompleksmələgətirməsi, onların davamlılığını artırır, çünki $-O\cdot$ fraqmentinin disproporsionallaşma reaksiyalarında iştirakı azalır (sxem 41). Bu effekt xüsusilə α -tokoferoldan (α -TO \cdot) radikallar alındıqda nəzərə çarpır, belə ki, EPR siqnalı otaq temperaturunda bir neçə saat ərzində saxlanır [173, s. 4951-4953]. Bundan əlavə, fenoksilin oksigeninə nəzərən ortovəziyyətdə protonlaşmış alkilamin qrupu ilə H-rabitəsi fenoksil radikallarının davamlılığını artırır [262 s. 4016-4090]. β_2^H -nin kiçik qiyməti səbəbindən QFP/HFP fenoldakı O–H rabitəsinin BDE-nin xeyli azalmasına səbəb olaraq, ilkin fenola nisbətən fenoksil radikalını selektiv olaraq stabilləşdirmək qabiliyyətinə malikdir [173, s. 4951-4953]. Növbəti tədqiqatlar göstərdi ki, H-rabitələri polyar həlledicidən qeyri-polyara keçdikdə BDE-nin dəyişikliyinə müəyyən edən əsas faktordur. Bu, DFT üsulu ilə hesablamalar vasitəsilə nümayiş etdirilmişdir. Benzol və suda ölçülmüş BDE-nin qiymətləri arasındakı fərqi, su molekulları ilə yalnız hidrogen rabitəsinin

əmələ gəlməsini nəzərə almaqla izah etmək olar [150, s. 8318-8325].

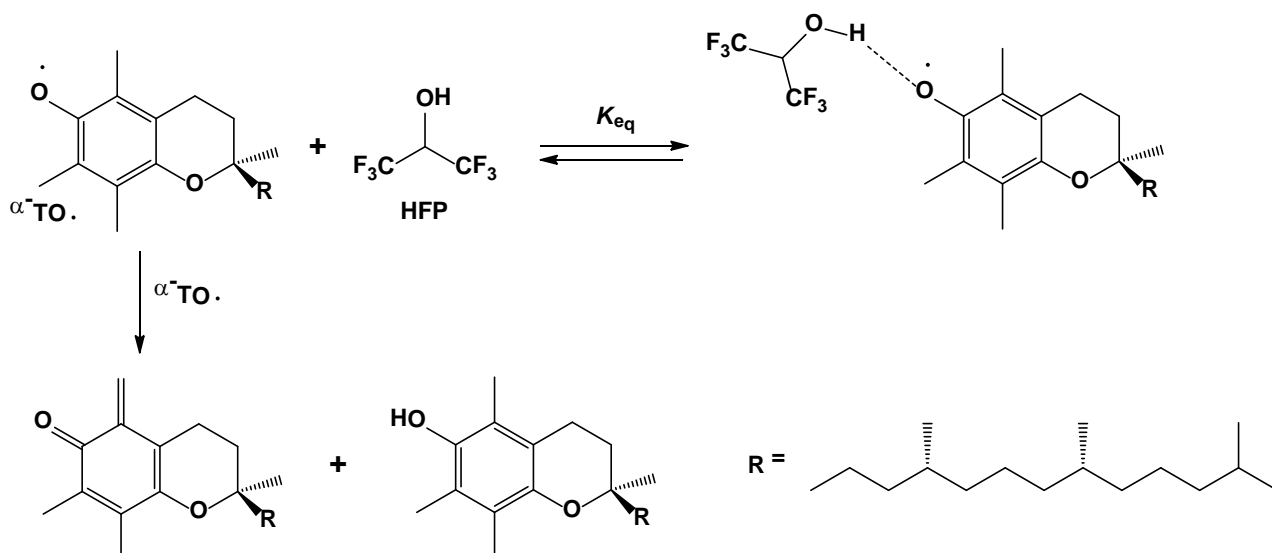
Öncə, təsvir olunan misallarda yalnız O· fraqmenti ilə yaranan hidrogen rabitələri nəzərdən keçirilmişdir. Polyar əvəzləyiciləri olan fenollarda, həmçinin digər semixinonlar halında paravəziyyətdə olan OH funksional qrupları da rol oynaya bilər. 2,6-Ditretbutil-4-hidroksifenoksil radikalının HBA həllediciləri ilə hidrogen rabitəsinin donoru kimi çıxış etmək qabiliyyəti EPR spektroskopiyası və DFT hesablamalarının köməyi ilə tədqiq olunmuşdur [158, s. 3371-3372] (cədvəl 1.9.1).

Cədvəl 1.9.1

1,1,1,3,3,3-Heksaflüorpropan-2-olla (QFP/HFP) H-rabitəsi üçün tarazlıq sabiti və fenoksil radikalının H-rabitəsini qəbul etmək qabiliyyəti [173, s. 4951-4952]

Fenoksil radikalı	K_{eq}^a	b_2^{Hb}
2,4,6-tri-Me PhO•	21.0	0.42
4-OMe PhO•	43.6	0.48
α -TO•	64.2	0.51

^a 293K-də benzolda ölçülmüşdür; ^b burada K_{eq} dəyərlərindən hesablanır.



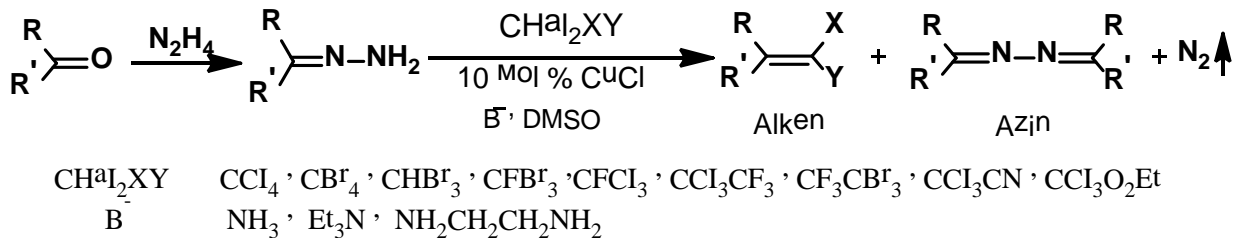
Sxem 45. α -tokoferolun (α -TO•) fenoksil radikalı ilə HFP arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi və α -TO• radikalının bimolekulyar parçalanma mexanizmi

II FƏSİL

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

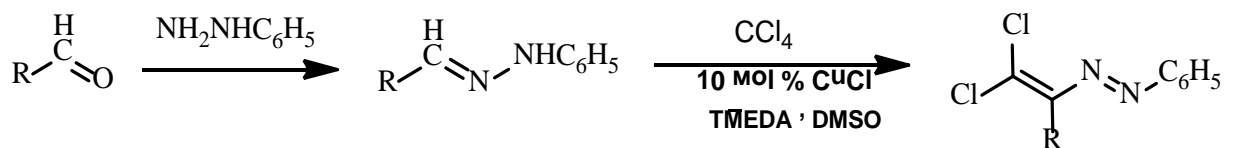
2.1. Katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində yeni istiqamət

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 məhsul olaraq azinlərin alınması və azotun ayrılması ilə müşahidə olunur [9, s. 220-300] (Sxem 46).



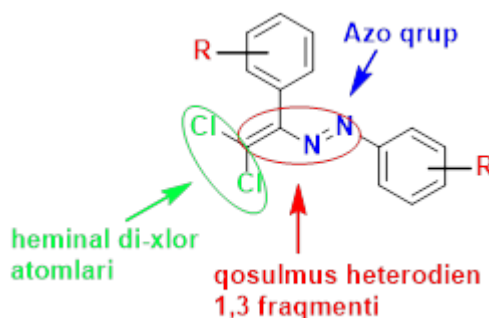
Sxem 46. Katalitik olefinləşmə reaksiyasının ümumi sxemi

KOR-nın sintetik imkanlarını araşdırmaq məqsədi ilə sxem 42-də hidrazin hidrat fenilhidrazinlə əvəzlənmiş və standart şəraitdən (DMSO, ammonyak, 2% CuCl) fərqli olaraq əsas kimi ammonyaktan deyil tetrametiletilendiamindən TMEDA istifadə edilmişdir. Reaksiya məhsulunun analizi gözlənilən dixloralken əvəzinə dixlordiazabutadienlərin alınması ilə nəticələnmişdir. Başqa sözlə, karbonil qrupu C=O son olaraq -RN=N-RC=CCl₂ fraqmenti saxlayan heterodienə çevrilmişdir [4, s. 5-10] (Sxem 47).



Sxem 47. Fenilhidrazonun katalitik olefinləşmə reaksiyasının ümumi sxemi.

Alınmış yeni nəticə bu reaksiyanın əvvəlki katalitik olefinləşmə reaksiyasından (sxem 42) üstün cəhətlərə malik olduğunu göstərir. Belə ki, reaksiya məhsulunun tərkibində iki funksional reaksiya mərkəzlərinin, həm heminal dihalogen əvəzli ikiqat rabitənin, həm də azo qrupun olması (qoşulmuş dixlordiazabutadien) onların üzvi sintez baxımından nə qədər əhəmiyyətli sinton olduğunu göstərir.



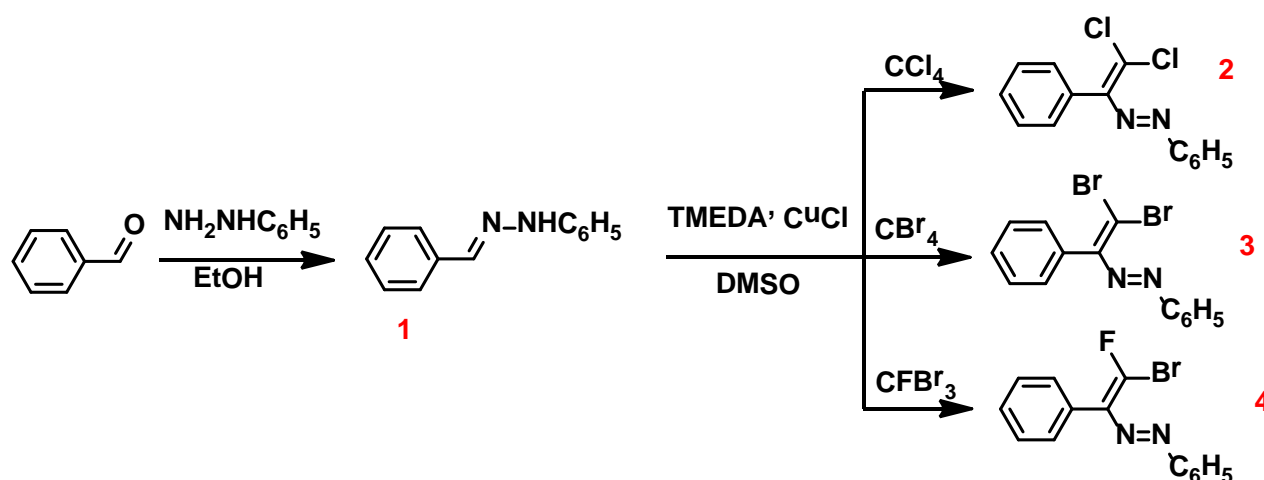
Əlbəttə ki, bu birləşmələrin fizioloji aktivlik göstərmələrini və analitik kimyada azo birləşmələr kimi tətbiqini xüsusi ilə qeyd etmək lazımdır. Beləliklə, katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində yeni bir sintetik istiqaməti aşkarlanmış və fenilhidrazonlar əsasında dixlordiazabutadinenlərin alınmasının əlverişli metodu işlənib hazırlanmışdır [4, s. 5-10].

Bütün bunları nəzərə alaraq benzaldehyd (1), tereftal (2), izoftal, tetraflüor tereftal (3) aldehidlərinin bir sıra fenilhidrazinlərlə müvafiq fenilhidrazonları sintez edilmiş, yuxarıda göstərilmiş yeni istiqamət üzrə reaksiyaları (əsas olaraq TMEDA, CuCl katalizatoru iştirakında CCl₄-lə qarşılıqlı təsiri) tədqiq edilmişdir [2, s. 5-9; 3, s. 40-47; 4, s. 5-10].

Sintez edilmiş müvafiq mono- və bis-dixlordiazadienlərdə heminal Cl atomları saxlayan C atomu elektrofil mərkəz rolunu oynayır. Məhz bu baxımdan onların müxtəlif nukleofil reagentlərlə reaksiyalarında yeni sinif fizioloji aktiv birləşmələrin sintezində istifadə edilə bilər. Bununla yanaşı dixlordiazabutadienlər 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 dixlordiazabutadienlərin sintezinin aktuallığını göstərir [4, s. 5-10; 5, s. 3; 6, s. 11; 7, s. 4; 8, s. 179; 10, s. 66; 11, s. 102; 18, s. 257].

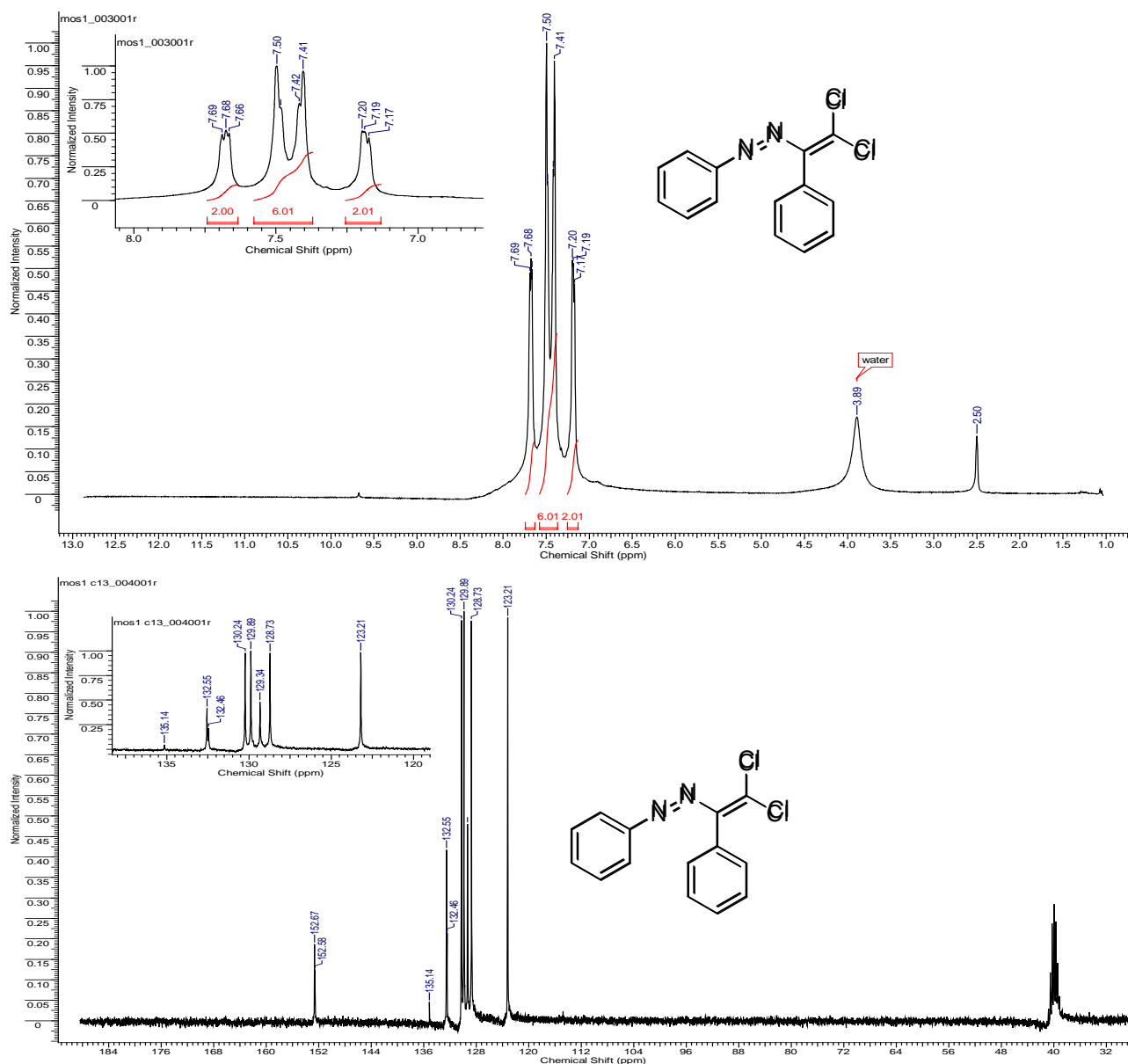
2.2. Benziliden-2-fenilhidrazin törəmələrindən katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində dihalogendiazabutadienlərin sintezi və onların sintetik imkanları

İlk olaraq katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində bu yeni sintetik istiqamət üzrə benzoy aldehydi əsasında sintez edilmiş fenilhidrazonun polihalogenmetanlarla (CCl_4 , CBr_4 , CFBr_3) reaksiyaları tədqiq edilmişdir [4, s. 5-10; 11, s. 102; 29, s. 95], (Sxem 48).

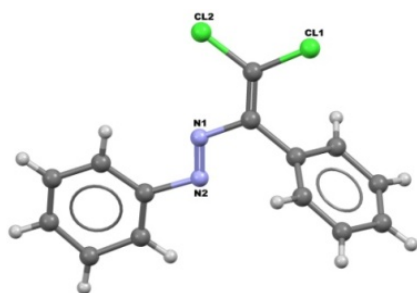


Sxem 48. Benzoy aldehydinin fenilhidrazonunun polihalogenmetanlarla katalitik olefinləşmə reaksiyası

Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu ^1H və ^{13}C NMR spektrləri əsasında təsdiq edilmişdir. Fenilhidrazonunun **1** NMR ^1H (DMSO ; δ , m.h.) spektrində NH üçün 10.3 m.h. sinqlet, $=\text{CH}$ 7.9 m.h. sinqlet, eyni zamanda aromatik nüvənin hidrogenləri multiplet olaraq 6.8-7.7 m.h. sahədə müşahidə olunur. Reaksiya məhsulu (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin ^1H (DMSO ; δ , m.h.) spektrində NH və $=\text{CH}$ qruplarına məxsus hidrogen siqnallarının olmaması reaksiya zamanı başlanğıc reagent olan hidrazonun tamamilə sərf olunduğunu göstərir. Sxem 44-dən görüldüyü kimi reaksiya nəticəsində $\text{C}=\text{C}$ və $=\text{CCl}_2$ rabitələri əmələ gəlmişdir ki, bu da ^{13}C spektrində uyğun olaraq 134.2 ($=\underline{\text{C}}\text{Cl}_2$) və 145.8 ($\underline{\text{C}}=\text{CCl}_2$) piklərinin olması ilə sübut edilmişdir (şəkil 2.2.1).

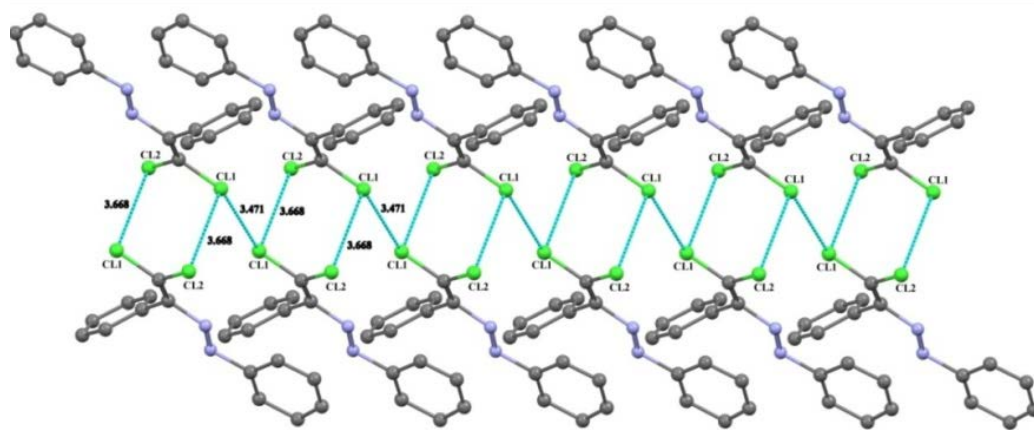


Şəkil 2.2.1. (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin ^1H və ^{13}C NMR spektrləri.

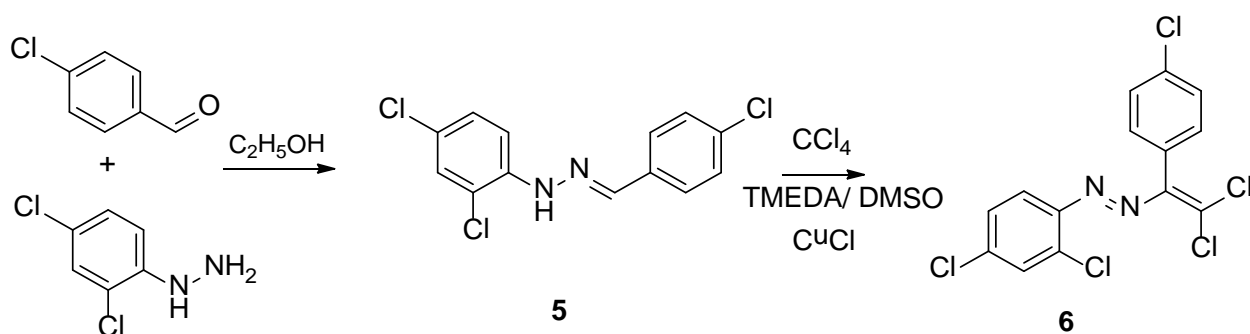


Bununla yanaşı (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin **2** monokristalı əldə edilmiş və RQA metodu ilə molekulyar quruluşu bir daha təsdiqlənmişdir.

(E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin **2** molekulunun RQA tədqiqatları zamanı kristalın formalaşmasında qeyri-kovalent $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (3.668 \AA və 3.472 \AA) əlaqələrinin də iştirak etdiyi müəyyən edilmişdir (şəkil 2.2.2).



Şəkil 2.2.2. Molekullararası qeyri-kovalent Cl...Cl əlaqələr qırıq-qırıq xətlərlə göstərilmişdir.

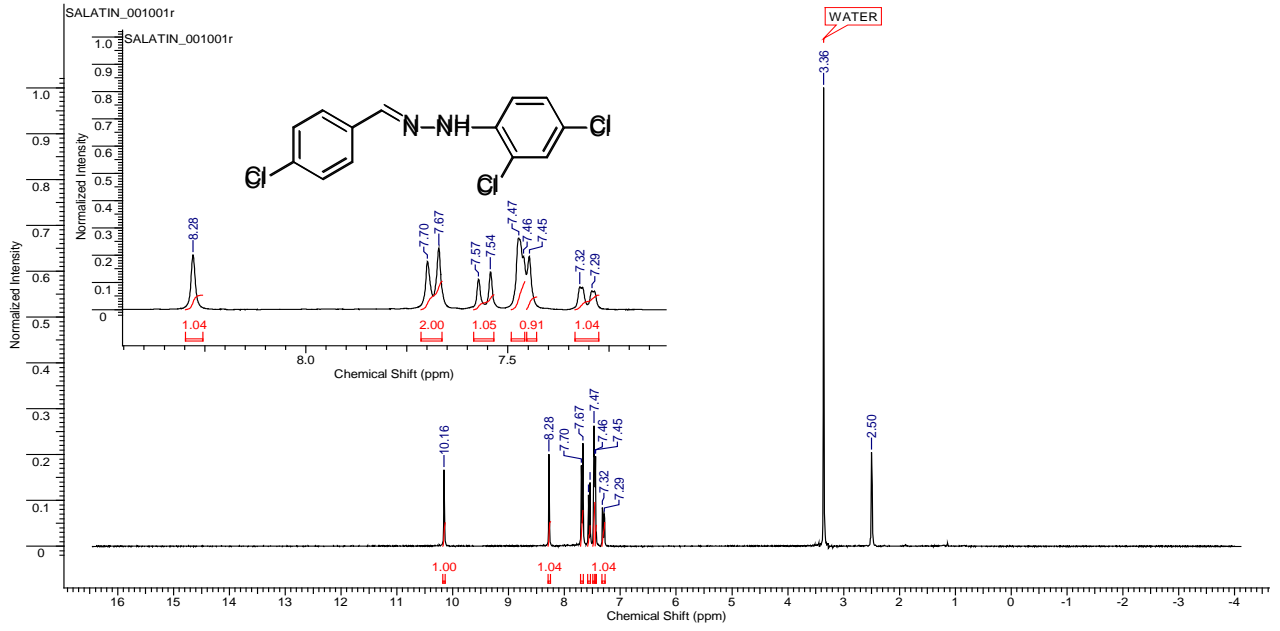


Sxem 49. 1-(2,2-Dixlor-1-(4-xlorofenil) vinil)-2-(2,4-dixlorofenil) diazenin **6** sintezi

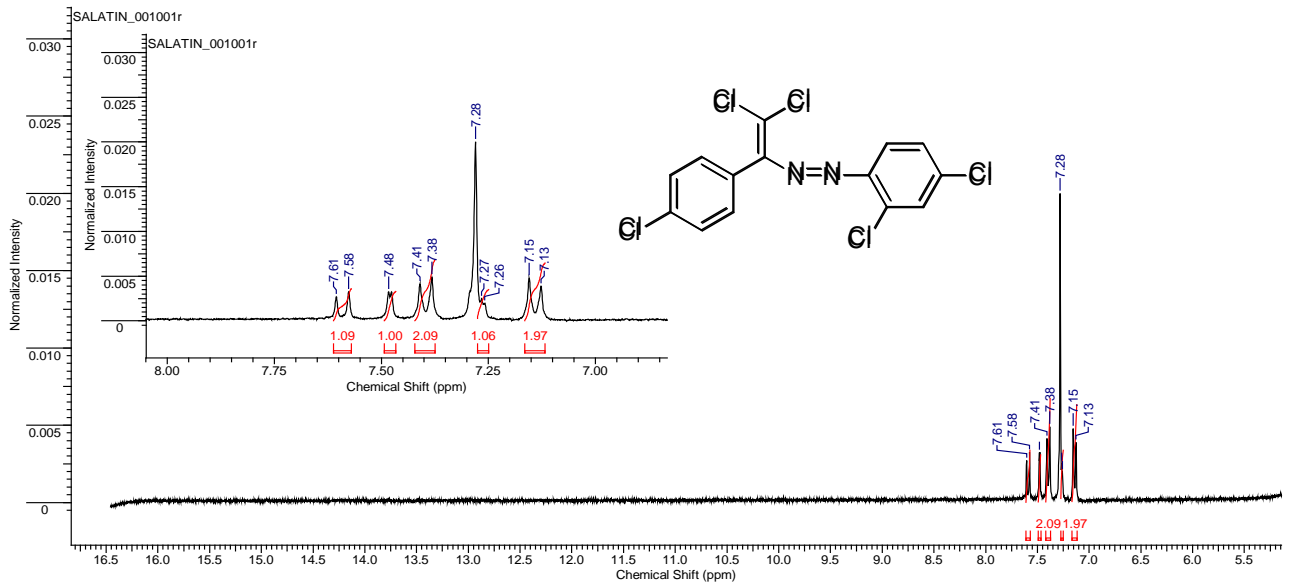
(E)-1-(4-xlorobenziliden)-2-(2,4-dixlorofenil)hidrazinin **5** NMR ^1H (DMSO; δ , m.h.) spektrində NH üçün sinqlet olaraq 10.16 m.h. sahədə və =CH 8.28 m.h. sahədə müşahidə olunur (şəkil 2.2.3).

1-(2,2-Dixlor-1-(4-xlorofenil)vinil)-2-(2,4-dixlorofenil)diazenin **6** ^1H (DMSO; δ , m.h.) spektrində NH və =CH qruplarına məxsus hidrogen siqnallarının olmaması reaksiya zamanı başlanğıc reagent olan hidrazonun tamamilə sərf olunduğunu göstərir (şəkil 2.2.4).

Qeyd edək ki, dihalogenazabutadienlərin sintezi və reaksiya qabiliyyətləri haqqında ədəbiyyatda olduqca az məlumatlara rast gəlinir [78, s. 2756-2760; 79, s. 1088-1090; 159, s. 3285-3286]. Lakin bu birləşmələrin bir tərəfdən zəngin sintetik potensiala malik olması, yüksək fizioloji aktivlik göstərməsi onları üzvi sintez baxımından əhəmiyyətli sintonlar kimi tətbiqinə imkan verir. Misal olaraq sintez edilmiş dihalogendiazabutadienlərin natrium-azidlə reaksiyasından 4 vəziyyətdə azid

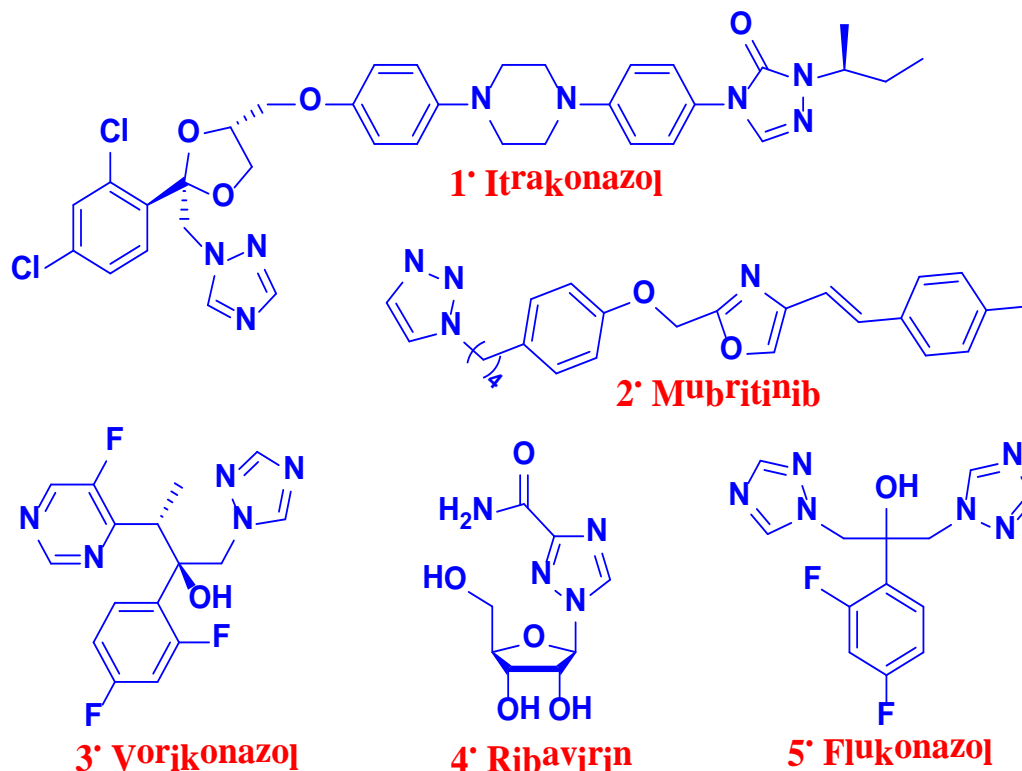


Şekil 2.2.3. (E)-1-(4-klorobenziliden)-2-(2,4-diklorofenil)hidrazinin 5 NMR ^1H spektri



Şekil 2.2.4. 1-[2,2-diklor-1-(4-klorofenil)vinil]-2-(2,4-diklorofenil)diazenin 6 ^1H spektri

qrupu saxlayan 2-əvəzli-1,2,3-triazolların alınması və onun əsasında müxtəlif triazol törəmələrinin sintezinə yeni imkanlar açıla bilər [4, s. 5-10]. Qeyd edək ki, çoxlu sayda dərman preparatları tərkibində triazol fraqmenti saxlayır.

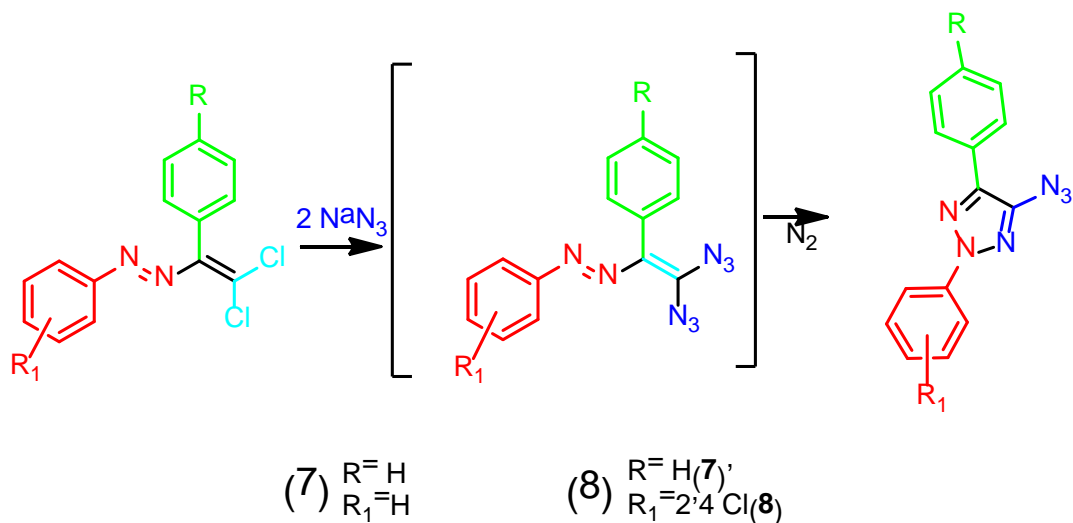


Triazol fraqmenti saxlayan dərman preparatları

Onlar çox yüksək bioloji aktivliyə, o cümlədən, iltihab əleyhinə, antitrombotik, antimikrob [182, s. 244-250], vərəm əleyhinə və antivirus xassələrə malik və həmçinin bir çox digər xəstəliklərə qarşı istifadə olunan birləşmələrdir. Tərkibində triazol halqası saxlayan bəzi dərman preparatlarının kommersiya uğuru səbəbindən [102, s. 319-328] bir çox şirkət və elmi-tədqiqat qrupları triazol saxlayan birləşmələrin yeni sintez üsulunun işlənilməsi və onların bioloji aktivliyinin analizinə maraq göstərirlər [160, s. 465-470]. Bununla yanaşı 1,2,3-triazollar müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində geniş istifadə olunur. Məsələn, itrakonazol, flukonazol, vorikonazol [235, s. 867-878], 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 [197, s. 419-422; 198, s. 116-117] herpes və hepatit kimi viruslu xəstəliklərin müalicəsi üçün

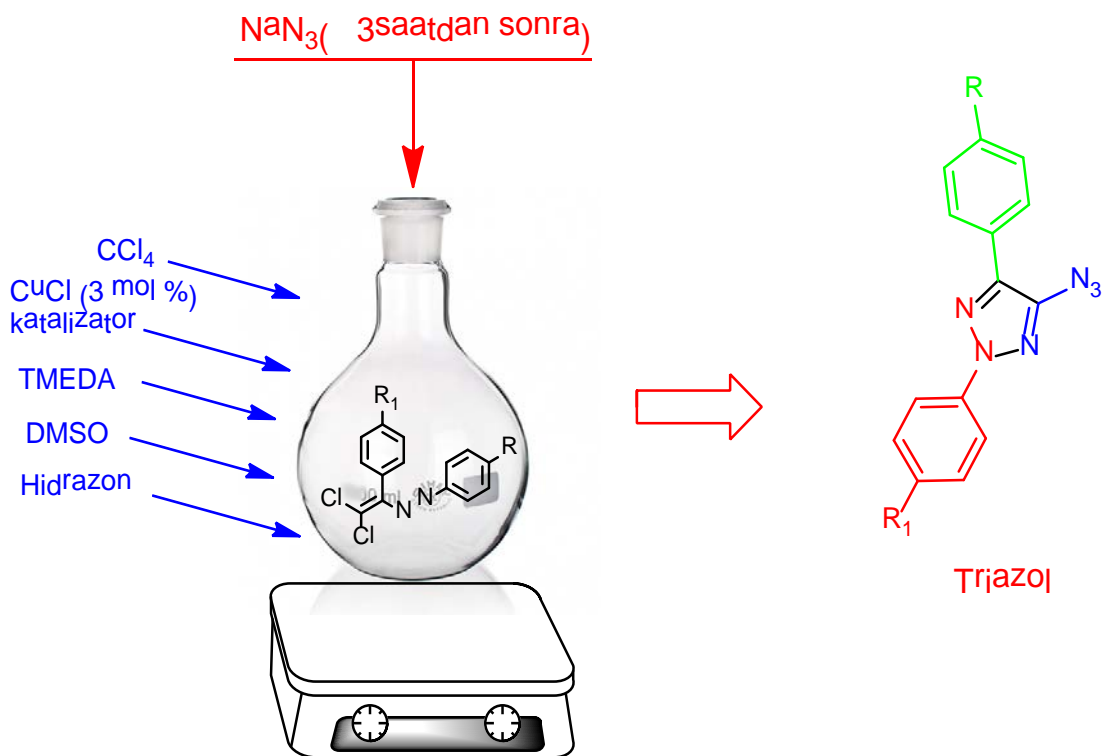
istifadə olunan preparatdır.

Bununla yanaşı 1H-1,2,3-və 2H-1,2,3-triazollar mühüm sinif heterotsiklik birləşmələr kimi daimi öyrənilir. Beləki, onlardan üzvi katalizdə [77, s. 2372-2374] [270, s. 3288-3290] ion mayeləri [274, s. 843-849] kimi istifadə olunması əhəmiyyətli dərəcədə diqqəti cəlb edir. 2H-1,2,3-triazollar 1,2,3-triazolların mühüm törəmələri kimi müxtəlif üsullarla sintez olunurlar [122, s. 713-717; 128, s. 3171-3172]. Lakin buna baxmayaraq bu metodların əksəriyyəti olduqca mürəkkəbdir və bu da onlardan bioloji aktiv maddə kimi istifadə olunmasına və yararlı materiallar kimi digər elm sahələrində tətbiqinə məhdudiyətlər yaradır. [62, s. 4629-4630; 211, 535-540; 256, s. 827-831; 129, s. 9707-9708; 126, s. 3664; 148, s. 5389-5390; 139, s. 53-56], Bunu nəzərə alaraq katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində sintez edilmiş (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin natrium-azidlə reaksiyasından 2H-1,2,3-triazolların alınması olduqca böyük əhəmiyyət daşıyır [11, s. 102] (Sxem 46).



Sxem 50. 4-Azido-2,5-diaril-2H-1,2,3-triazolun **7**, **8** 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 [4, s. 5-10] (şəkil 2.2.5).



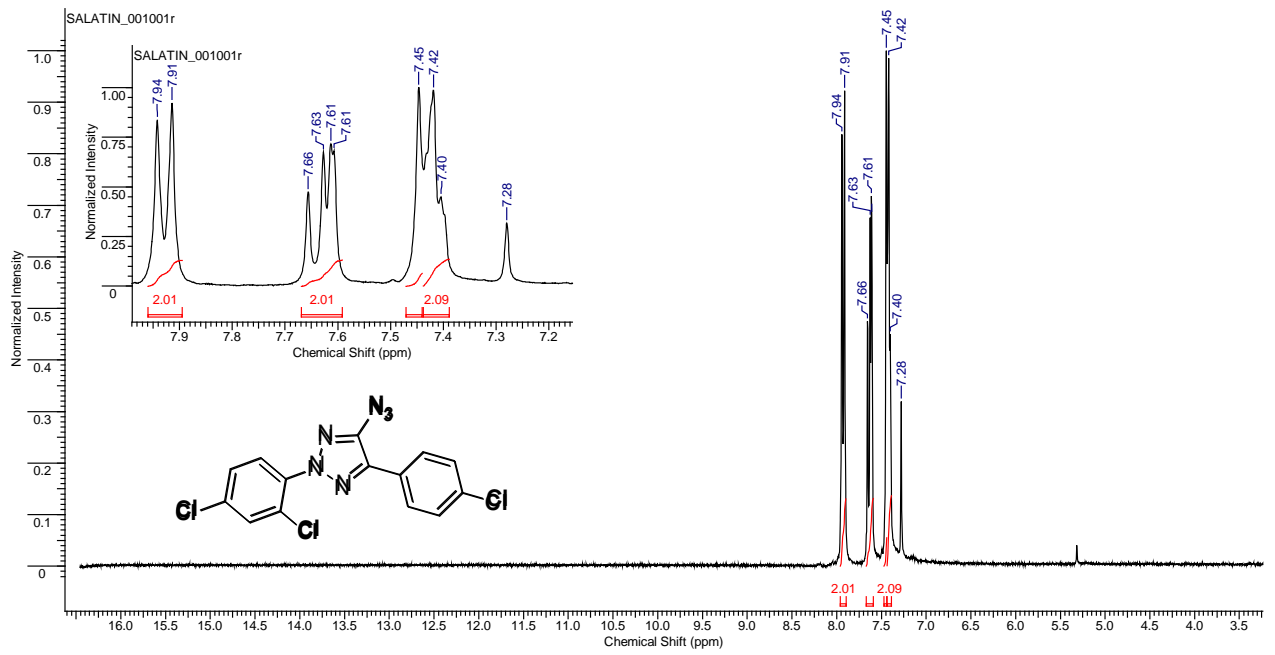
Şəkil 2.2.5. Triazolun ardıcıl olaraq aralıq birləşmələri ayırmadan bir kolbada sintezi

Burada birinci mərhələdə katalitik miqdarda istifadə olunan CuCl heterotsiklləşməyə mane olmur. Alınmış triazolun quruluşundakı 2 vəziyyətindəki əvəzedici başlanğıc hidrazinin, 5 vəziyyətindəki əvəzedici isə aldehidin quruluşu ilə müəyyən edildiyindən, müxtəlif aldehid və fenilhidrazinlərdən istifadə etməklə çoxlu sayda bioloji aktiv 2*H*-1,2,3-triazol törəmələrini sintez etmək olar.

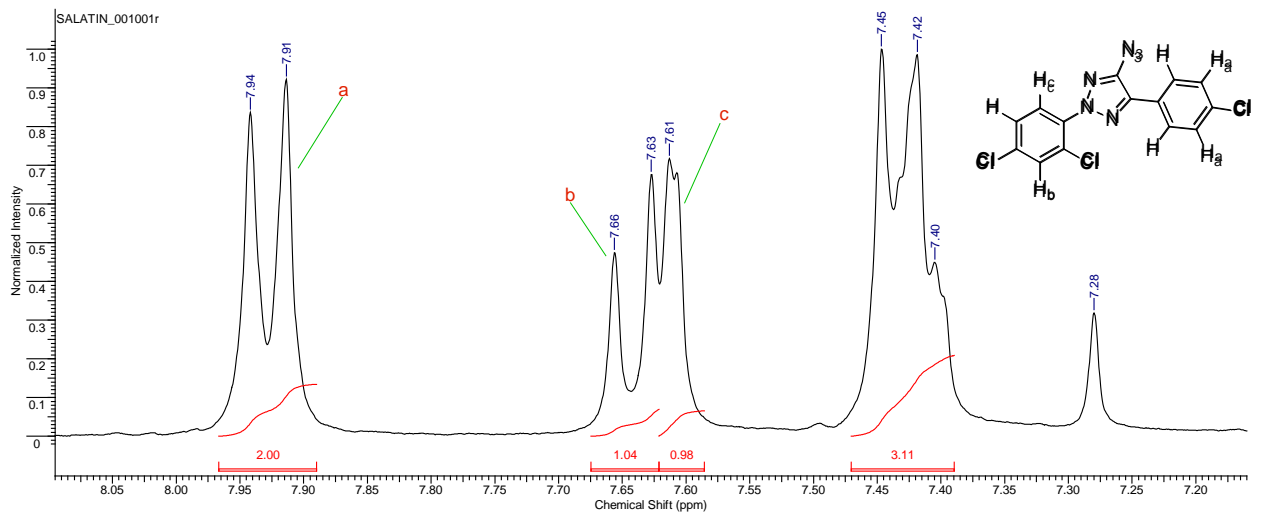
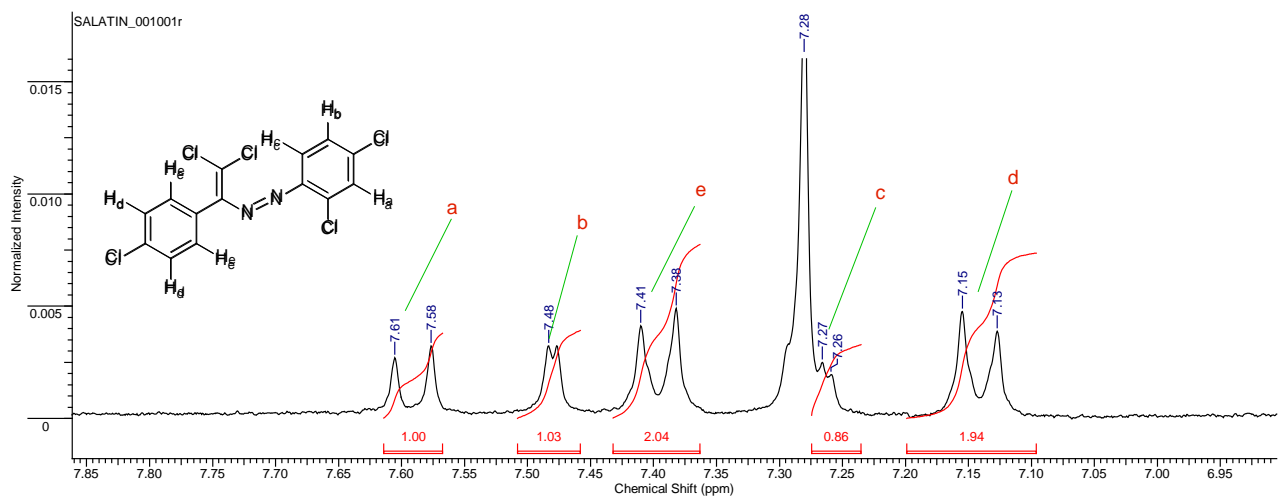
Beləliklə, yeni katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində sintez edilmiş dioxlordiazadienlərin 2-əvəzli-1,2,3-triazola tandem olaraq çevrilməsi həyata keçirilmişdir. Alınmış triazolun quruluşu NMR spektroskopiyası metodu ilə təsdiqlənmişdir (şəkil 2.2.6).

Dioxlordiazabutadien ilə triazolun NMR spektrlərini müqayisə etdikdə, görünür ki, H atonların sayı eynidir. Buna görə də maddənin alınıb alınmadığını söyləmək çətinidir. Buna görə də biz hər iki birləşmənin ¹H spektrlərinin müqayisəli analizini qeyd edirik (şəkil 2.2.7).

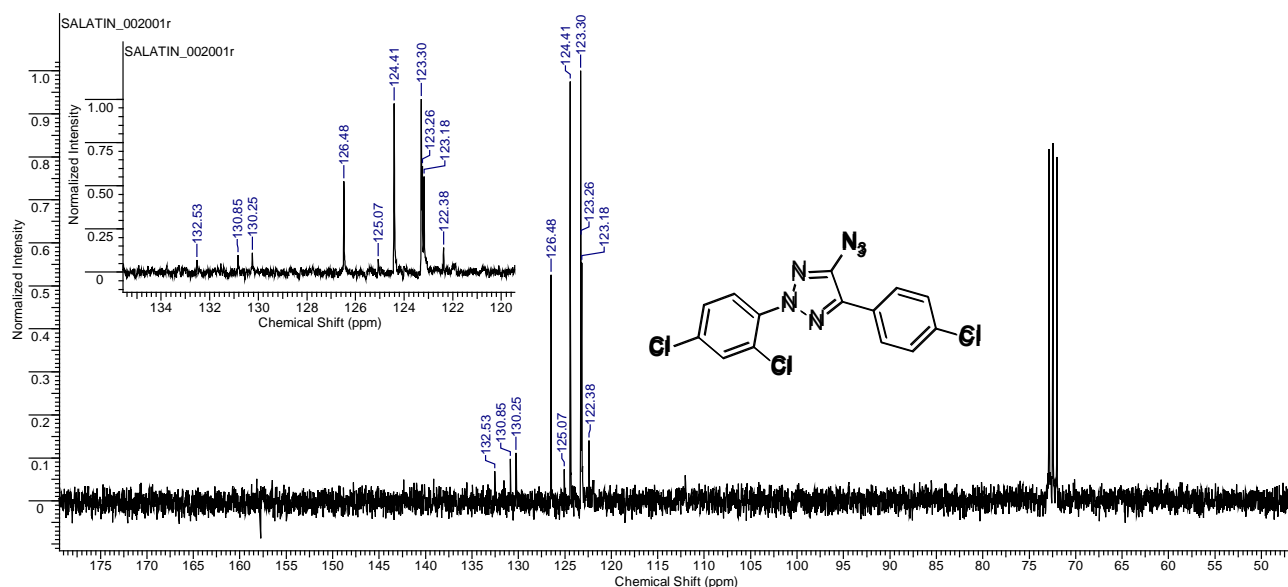
Belə ki sxemdən görüldüyü kimi tsikilləşmə zamanı iki C=N rabitəsi əmələ gəlir və buda NMR ¹C (CD₃)₂O; δ, m.h.) spektrində 132.53 (C=N), piklərinin olması ilə təsdiqlənir [1, s. 5-10] (şəkil 2.1.8).



Şəkil 2.2.6. 4-azido-5-(4-xlorofenil)-2-(2,4-dixlorfenil)-2H-1,2,3-triazolun 8 ^1H spektri



Şəkil 2.2.7. Dixlordiazabutadien 7 ilə triazolun 8 NMR spektrlərini müqayisəsi



Şəkil 2.2.8. 4-azido-5-(4-xlorofenil)-2-(2,4-dixlorfenil)-2H-1,2,3-triazolun ¹³C spektri

2H-1,2,3-triazolların bu cür sintezi müxtəlif 1,2,3-triazol əsaslı bioloji aktiv birləşmələrin asanlıqla sintezinə yol açır. Qeyd etmək lazımdır ki, son dövrlər bir sıra fizioloji aktiv birləşmələrin bis törəmələrinin sintezi daha çox öyrənilməkdədir.

Hal-hazırda divinilbenzol və dietinilbenzolun sintezinə yeni yanaşmaların tədqiqi aktual məsələlərdən hesab olunur, çünki bu birləşmələrdən elektrikkeçiricilikli, flüoresensiya xassəli və digər əhəmiyyətli fiziki-kimyəvi xassələrə malik oliqomer və polimerlərin sintezində monomer kimi istifadə olunur. Məsələn, (2,2-dihalogenvinil) benzollar dietinilbenzolların alınmasında istifadə olunurlar. Bununla yanaşı onlar eləcə də üzvi fotokeçirici fluoforların sintezində ilkin komponent kimi istifadə olunurlar. Para-divinilbenzol əsasında alınmış polimerlər iondəyişmə qətranları, dielektriklərin istehsalında QMX sorbent kimi, lak-boya sənayesində poliefir qətranlarına əlavə kimi, kauçuk (məs; butadien) istehsalında özlülüüyü aşağı salmaq üçün istifadə edilir.

Qeyd etdiyimiz kimi divinilbenzol və dietinilbenzoldan müxtəlif əhəmiyyətli fiziki-kimyəvi xassələrə malik oliqo, polimer materiallarının sintezi üçün monomer kimi geniş istifadə olunmasını, di-(2,2-dihalogenvinil) benzollardan dietinilbenzolların sintezində və həmçinin üzvi fotokeçirici materialların alınmasında başlanğıc komponent kimi istifadə olunmasını, [202, s. 4777-4779; 145, s. 4354-4355; 234, s.

854-856; 222, s. 6557-6563; 243, s. 5588-5591; 244, s. 8965-8972] bundan əlavə sintez edilmiş heminal dihallogenəvəzli para və meta divinilbenzollardan ilk dəfə olaraq üzvi sintezdə müxtəlif sinif birləşmələrin, məsələn, bisheterotiskllərin [19, s. 973-976; 22, s. 1566-1567; 25, s. 247-248; 117, s. 2833-2834], bisamidlərin asanlıqla sintez olunduğunu, Suziki reaksiyasına daxil olduqlarını, ən əsası qeyr-simmetrik heminal əvəzli alkenlərin selektiv reduksiyasından asimmetrik birləşmələrin sintezinə yol açdığını nəzərə olaraq bu tədqiqatları davam etdirərək 2,3,5,6-tetraflüortereftal aldehidinin də KOR-ı tədqiq edilmişdir. Aromatik nüvədə elektroakseptor flüor atomlarının daxil edilməsi ilə sintez ediləcək birləşmələrdə yeni fiziki-kimyəvi xassələrin yaranması maraqlı doğuracaq məqamlardandır. Belə ki, ftoroplastlar kimyanın müxtəlif sahələri, metallurgiya, farmakologiya, qida, kağız istehsalı, toxuculuq və digər sahələrdə istifadə olunan komponentlərin hazırlanması üçün universal texniki material hesab olunurlar. Bununla yanaşı sopolimerlərin alınmasında da flüorolefinlərdən geniş istifadə edilir. Birinci mərhələdə tetraflüortereftal aldehidinin hidrazonunun sintezinin mümkünlüyü öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, tetraflüortereftal aldehidinin hidrazin hidratla reaksiyası spirtə 1-2 saat qaynatmaqla çox asanlıqla və yüksək çıxımla gedir

Bütün bunları nəzərə alaraq katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində bis-2*H*-1,2,3-triazol törəmələrinin sintez edilməsi tərəfimizdən həyata keçirilmişdir [1, s. 5-10].

2.2.1. (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin antimikrob xassələrinin öyrənilməsi

Yeni üzvi maddələrin sintezinə müasir yanaşmalar artıq yeni mərhələyə çatıb. Bugünkü gündə üzvi kimyaçılar yalnız yeni strukturlar almaq üçün deyil, mövcud materiallardan istifadə edərək daha planlı sintezlər aparırlar. Əsas istiqamət kimi əvvəlcədən fizioloji aktivlik göstərə biləcək birləşmələrin sintezi götürülür. Bu da onların dərman maddələri kimi istifadəsinə imkan verir. Nəzərə alsaq ki, katalitik olefinləşmə reaksiyasının sintetik potensialı kifayət qədər genişdir və alınan yeni

birləşmələr üzvi sintez baxımından bir çox üstünlüklərə malikdir [79, s. 1088-1090] (Sxem 43).

Bununla yanaşı bu tip birləşmələr yüksək fizioloji aktivlik göstərir. Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, sintez edilmiş (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin 2 spirtə 1%-li məhlulunu distillə suyu ilə 1:100; 1:200; 1:400; 1:600; 1:800 nisbətində durulaşdırmaqla antimikrob xassələri öyrənilmişdir (1, 2, 3, 4) [154, s. 4-7].

(E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin antimikrob xassələri geniş istifadə olunan etil spirti, furasilin və nitrofungin kimi dərman maddələrinə qarşı təsiri öyrənilmişdir. Gram-müsbət mikroorqanizm – *Staphylococcus aureus*, gram-mənfi - *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, göbələyə qarşı - *Candida albicans* nümunə kulturası kimi istifadə olunmuşdur. Bakteriyaların aşılınması üçün MPA (zülal-pepton-agar (ƏPA)) [119, s. e0167350; 147, s. 337-338; 241, s. 122-126; 68, s. 223-250; 151, s. 801-802]. Bakteriyaların inkubasiyası termostatda 24 saat +37 °C, göbələklər üçün isə 48 saat +28 °C temperatur şəraitində aparılmışdır. Yoxlanılacaq şüslərdəki hər bir nümunənin üzərinə 1ml-də 500 ml mikrob hissəciyi saxlayan emulsiyadan bir damcı əlavə edilir və inkubasiya hər 10-20 dəqiqədən bir təkrarlanır. Sintez edilmiş birləşmənin antimikrob xassələri cədvəl 2.2.1-də, yoxlanılan birləşmələrin antimikrob xassələri isə cədvəl 2.2.2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.2.1
(E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin antimikrob xassələri

Nümunə kulturası	Ekspozisiyanın müddəti (dəq)	Durulaşma nisbəti			
		1:100	1:200	1:400	1:800
1	2	3	4	5	6
<i>Staphylococcus aureus</i>	10	–	–	–	+
	20	–	–	–	–
	40	–	–	–	–
	60	–	–	–	–
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	10	–	–	–	+
	20	–	–	–	+
	40	–	–	–	–
	60	–	–	–	–

Cədvəl 2.2.1-in ardı

1	2	3	4	5	6
<i>Escherichia coli</i>	10	–	–	–	+
	20	–	–	–	–
	40	–	–	–	–
	60	–	–	–	–
<i>Candida albicans</i>	10	–	–	+	+
	20	–	–	–	+
	40	–	–	–	+
	60	–	–	–	+

Qeyd: «+» – əkilmənin müsbət nəticəsi; «–» – əkilmənin mənfəi nəticəsi.

Cədvəl 2.2.2

Kontrol birləşmələrin antimikrob xassələri

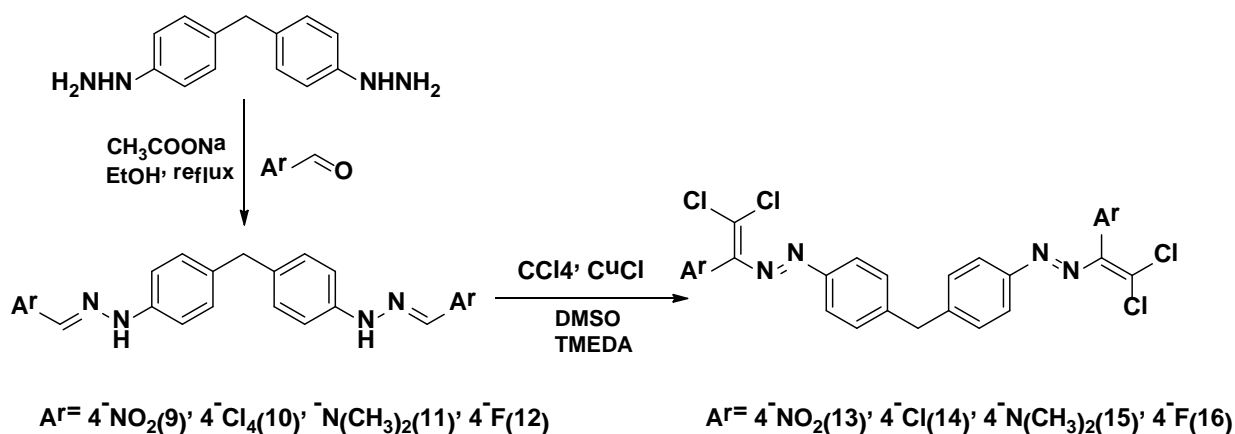
Nümunə kulturası	Ekspozisiyanın müddəti (dəq)	Durulaşma nisbəti											
		etanol				furasilin				nitrofungin			
		1:100	1:200	1:400	1:800	1:100	1:200	1:400	1:800	1:100	1:200	1:400	1:800
<i>Staphylococcus aureus</i>	10	–	+	+	+	–	+	+	+				
	20	–	+	+	+	–	+	+	+				
	40	–	+	+	+	–	+	+	+				
	60	–	+	+	+	–	+	+	+				
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	10	+	+	+	+	+	+	+	+				
	20	–	+	+	+	+	+	+	+				
	40	–	+	+	+	+	+	+	+				
	60	–	+	+	+	+	+	+	+				
<i>Escherichia coli</i>	10	+	+	+	+	–	+	+	+				
	20	–	+	+	+	–	+	+	+				
	40	–	+	+	+	–	+	+	+				
	60	–	+	+	+	–	+	+	+				
<i>Candida albicans</i>	10	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	20	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	40	–	+	+	+	+	+	+	+	–	+	+	+
	60	–	+	+	+	+	+	+	+	–	+	+	+

Cədvəl 2.2.1-də verilənlərin analizi zamanı müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş birləşmə 1, 2, 3 mikroorqanizm nümunələrinə qarşı zamandan asılı olmayaraq yüksək antimikrob xassəsi göstərir. Hətta 1:800 nisbətində olan məhlulu (4 nümunəsi) *Staphylococcus* və *E. coli* mikroblarını 20 dəqiqədən sonra tamamilə məhv edir. *Candida* mikrobuna gəldikdə isə sintez edilmiş birləşmənin 1:200 nisbətli məhlulunda 10 dəqiqə sonra, 1:400 nisbətli məhlulunda isə 20 dəqiqə sonra onun inkişaf sürətinin azaldığı müşahidə olunur. Etanolun həlledici kimi təsiri cədvəl 2.2.2-də verilmişdir. Bu birləşmənin antimikrob xassəsi diskvari diffuziya metodu ilə də öyrənilmişdir. Gündəlik kulturadan suspenziya (1 ml-də 1 ml/q mikrob toxuması saxlayan) hazırlanmışdır, daha sonra MPA (zülal-pepton-agar maddəsi) olan petri qabına əlavə olunmuş və qidalı mühitdə paylanmışdır. Mayenin artığı pipet vasitəsilə ayrılmış, sonra 10-15 dəqiqə müddətində termostatda qurudulmuşdur. Bizim preparatla hopdurulmuş diskvari steril filtr kağızları kənar zonaya yerləşdirilmişdir və termostatda 18-24 saat 37°C temperaturda kultivasiyaya (əkilməyə) qoyulmuşdur. Bu zaman *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* mikrobları olan nümunələrdə 30 mm, *Candida albicans* isə 20 mm steril sahə əmələ gətirmişdir [154, s. 4-7].

Beləliklə tərəfimizdən sintez edilmiş (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazzen 2 aktiv bakterisid və fungusid preparat hesab olunur

2.3. Bis{4-[(E)-(2,2-dixloro-1-(4-əvəzlifenil)vinil)diazzenil]fenil}metan boyalarında sintezi və molekulyar quruluşları

Son illərdə halogen rabitəsi üzrə tədqiqatların çox hissəsi molekullar arasında və eləcə də molekul daxilində qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrə əsaslanır ki, bu da çoxlu sayda təcrübi məlumatların və nəzəri hesablamaların nisbətən 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 benzoy aldehidinin törəmələrinin bis (4-hidrazinilfenil) metanla reaksiyasından istifadə edərək uyğun bis-dixlordiazabutadienlərin sintezi aparılmışdır [1, s. 5-9; 6, s. 11; 227, s. 377-380] (Sxem 51).



Sxem 51. Dihidrazin əsasında bisdixlorodiazenbutadien törəmələrinin sintezi

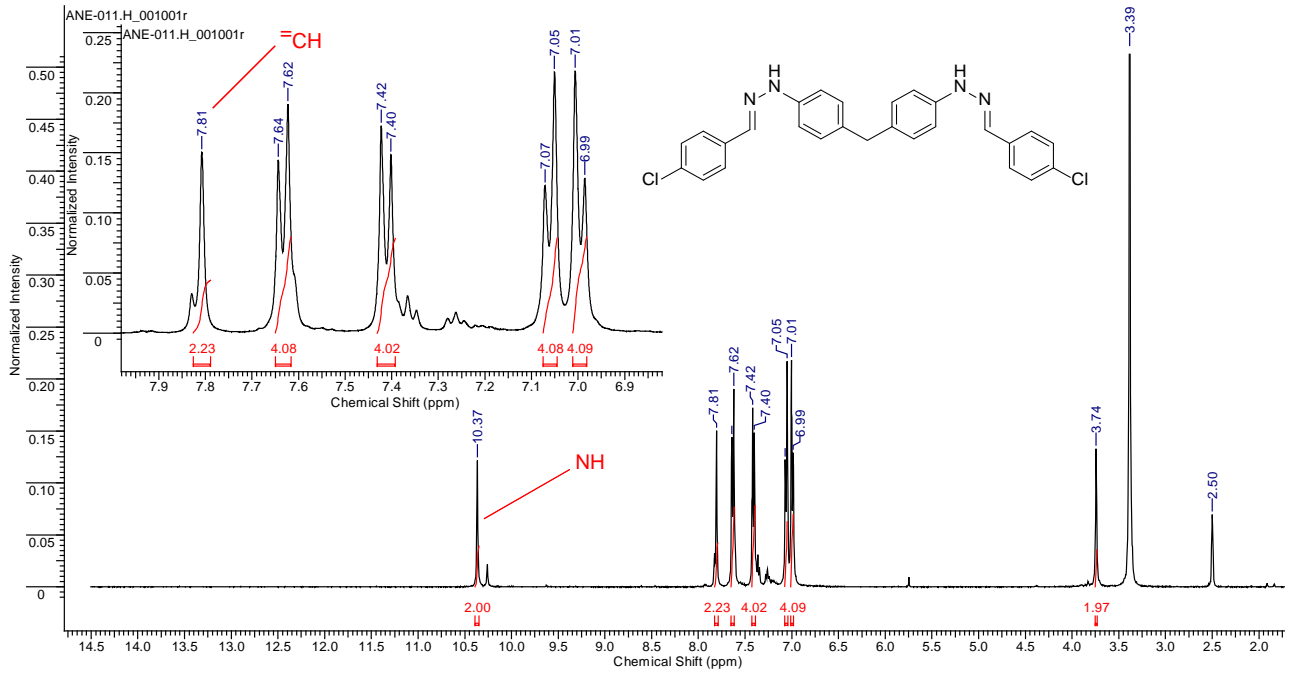
Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu ESI-MS, element analizi, İQ və NMR spektroskopiyaları vasitəsilə xarakterizə olunmuşdur. **9-11** birləşmələrinin İQ spektroskopiyası NH üçün $3003-3304\text{ cm}^{-1}$ tezliklə, C=N rəqşinin isə $1608-1618\text{ cm}^{-1}$ tezlikdə baş verdiyini göstərir.

Bis{4-[2-((E)-4-xlorobenziliden)hidrazinil]fenil}metanın **10** NMR 1H (DMSO; δ , m.h.) spektrində NH üçün 10.36 m.h. singlet, =CH 7.8 m.h. singlet, eyni zamanda aromatik nüvənin hidrogenləri duplet olaraq 7.01, 7.4, 7.62 m.h., metilen qrupunun hidrogenləri singlet olaraq 3.73 m.h sahədə müşahidə olunur (şəkil 2.3.1, 2.3.2).

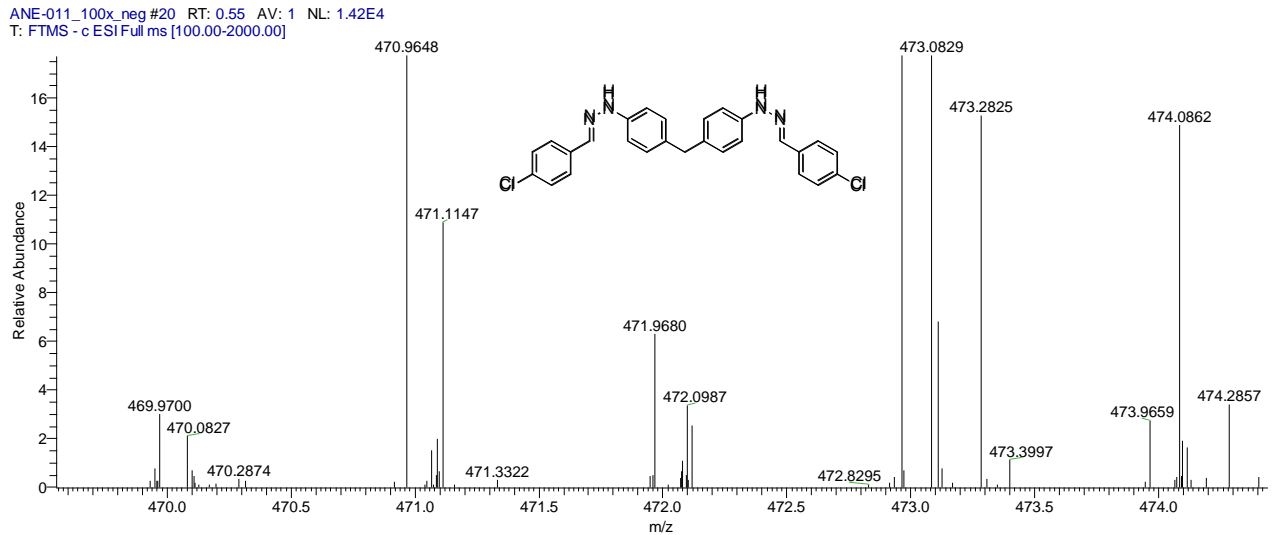
Reaksiya məhsulu bis{4-[(E)-2,2-dixlor-1-(4-xlorfenil)vinil]diazenil}fenil} metanın **13** 1H (DMSO; δ , m.h.) spektrində NH və =CH qruplarına məxsus hidrogen siqnallarının olmaması reaksiya zamanı başlanğıc reagent olan hidrazonun tamamilə sərf olduğunu göstərir. Reaksiya məhsulunun ^{13}C spektrində uyğun olaraq 128.44 ($=\underline{C}Cl_2$) və 123.49 ($\underline{C}=CCl_2$) piklərinin olması ilə sübut edilmişdir (şəkil 2.3.3, 2.3.4).

Bis{4-[(E)-2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]diazenil}fenil}metan **13** və Bis{4-[(E)-2,2-dixlor-1-(4-xlorfenil)vinil]diazenil}fenil}metanların **14** isə monokristalları əldə edilmiş və RQA metodu ilə quruluşu bir daha təsdiqlənmişdir (şəkil 2.3.5).

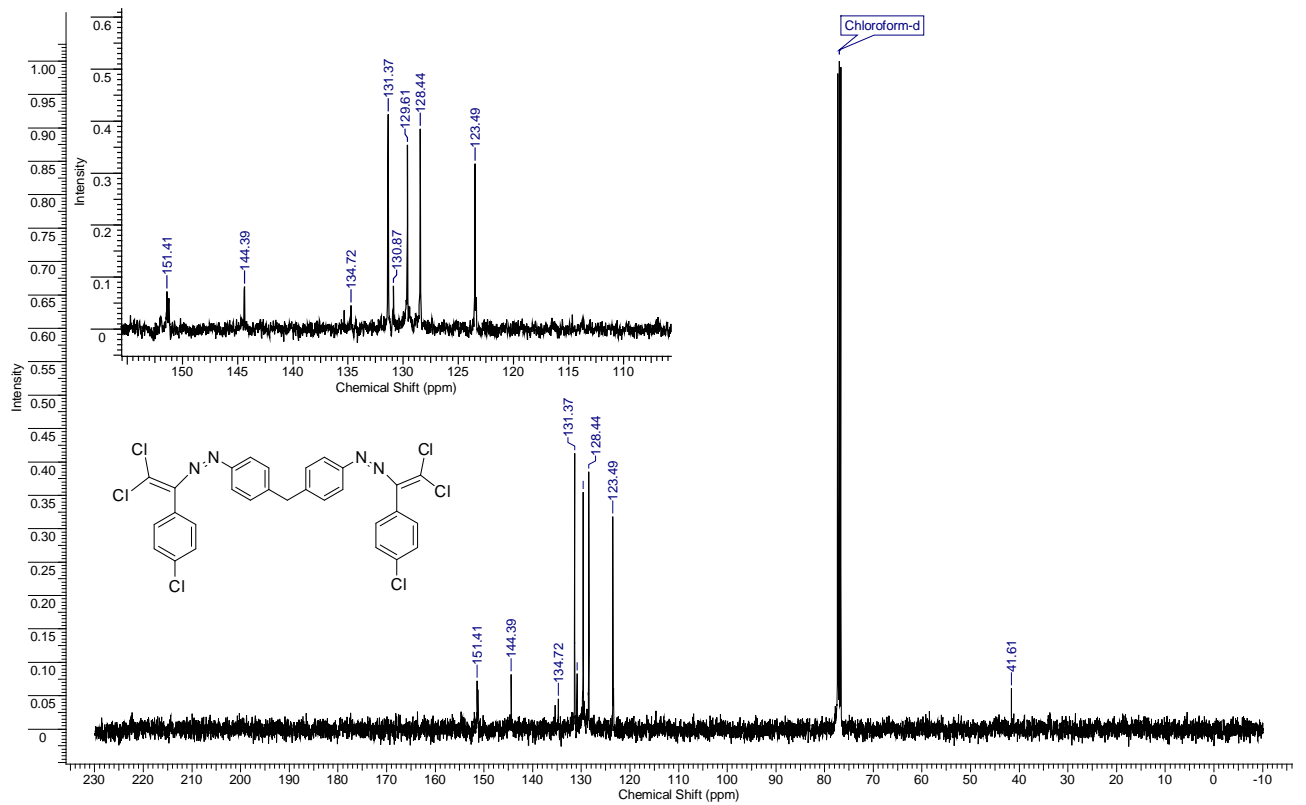
RQA tədqiqatları **13** və **14** birləşmələrinin bərk halda E-izomer formasının stabil olduğunu sübut edir. Bu stabilləşmə, molekul daxili tetral və molekullarası hidrogen və halogen rabitələri hesabına olmuşdur. **13** və **14**-ün molekul daxili tetral rabitəsində $N=N\cdots Cl$ bucaqları və $N\cdots Cl$ məsafəsi uyğun olaraq 172.32 \AA və 2.848 \AA qədərdir və hər iki məsafə, qarşılıqlı təsirdə olan atomların Van der Waals radiusları cəmindən ($N+Cl=1.55+1.75=3.30\text{ \AA}$) kiçikdir (şəkil 2.3.6).



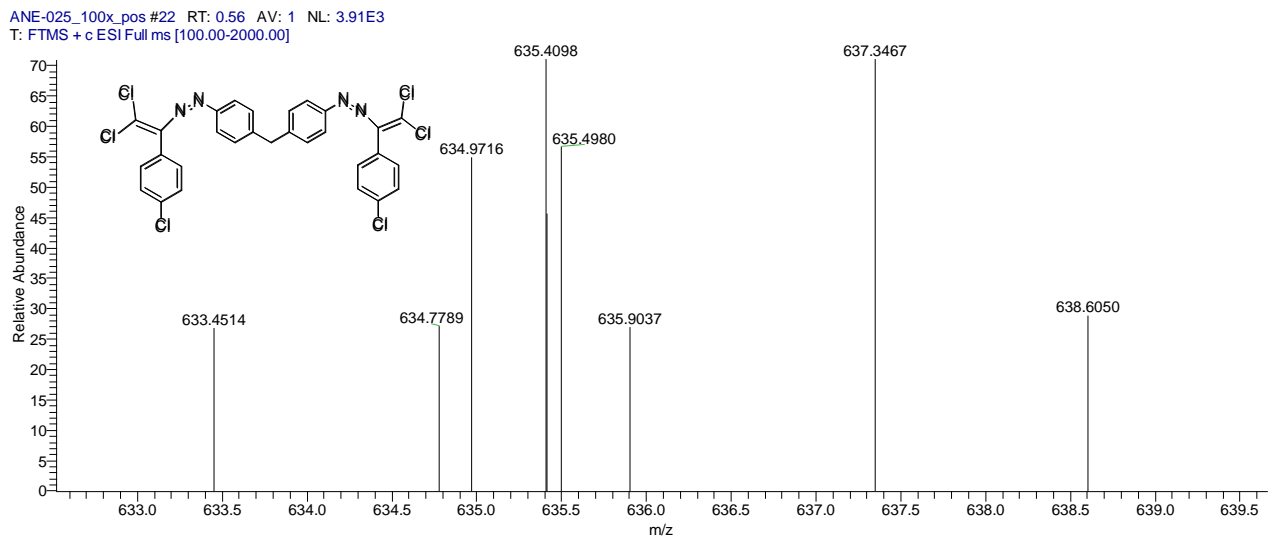
Şekil 2.3.1. Bis{4-[2-((E)-4-xlorobenziliden)hidrazinil]fenil} metanın **10** NMR ^1H (DMSO; δ , m.h.) spektri



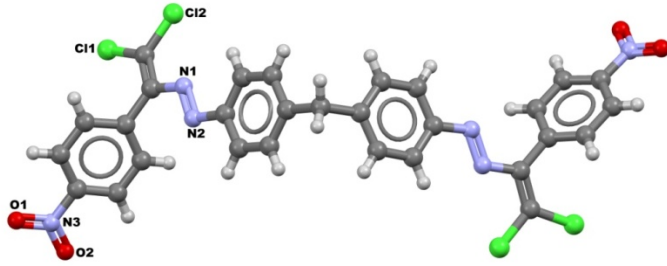
Şekil 2.3.2. Bis{4-[2-((E)-4-xlorobenziliden)hidrazinil]fenil}metanın **10** Mas-spektri ESI-HRMS (m/z): hesaplanmıştır ($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4$) $[\text{M}-\text{H}]^+$ 471.1148, tapılmışdır 471.1147



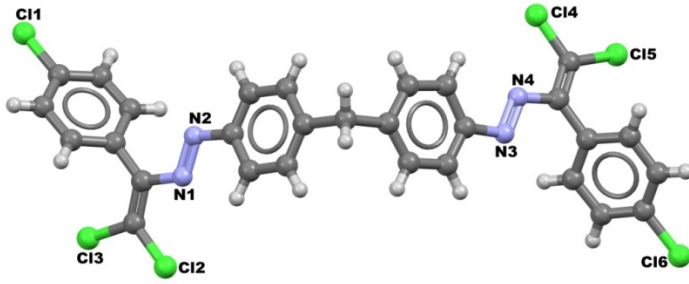
Şəkil 2.3.3. Bis Bis{4-[(E)-2,2-dixlor-1-(4-xlorfenil)vinil]diazetil}fenil} metanın ^{13}C (CDCl_3 ; δ , m.h.) spektri



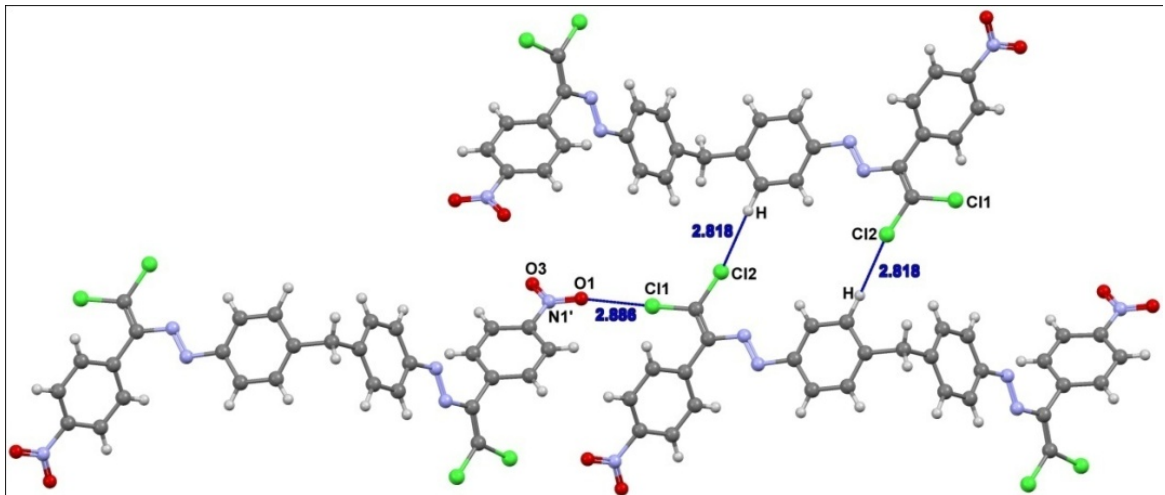
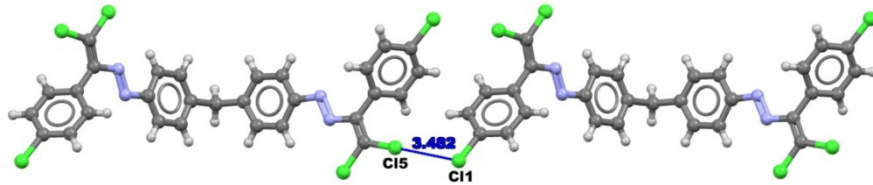
Şəkil 2.3.4. Bis{4-[(E)-2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]diazetil}fenil} metanın ^{13}C MAS-spektri. ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır ($\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{Cl}_6\text{N}_4^+$) $[\text{M}+\text{H}^+]$ 634.9706, tapılmışdır 634.9716



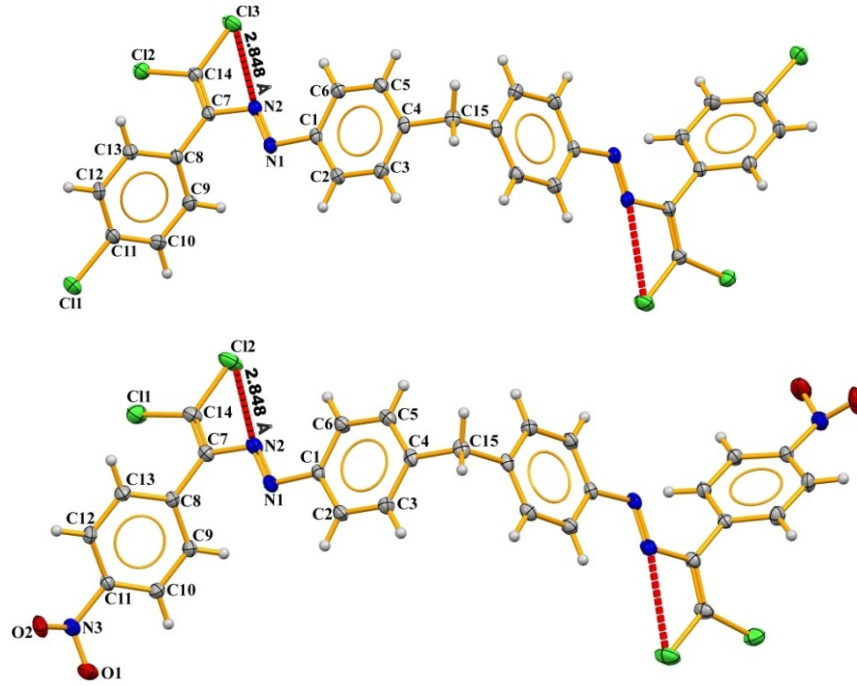
Bis{4-[(E)-2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil] diazenil}fenil }metan **13**



Bis{4-[(E)-2,2-dixlor-1-(4-xlorfenil)vinil] diazenil}fenil }metan **14**

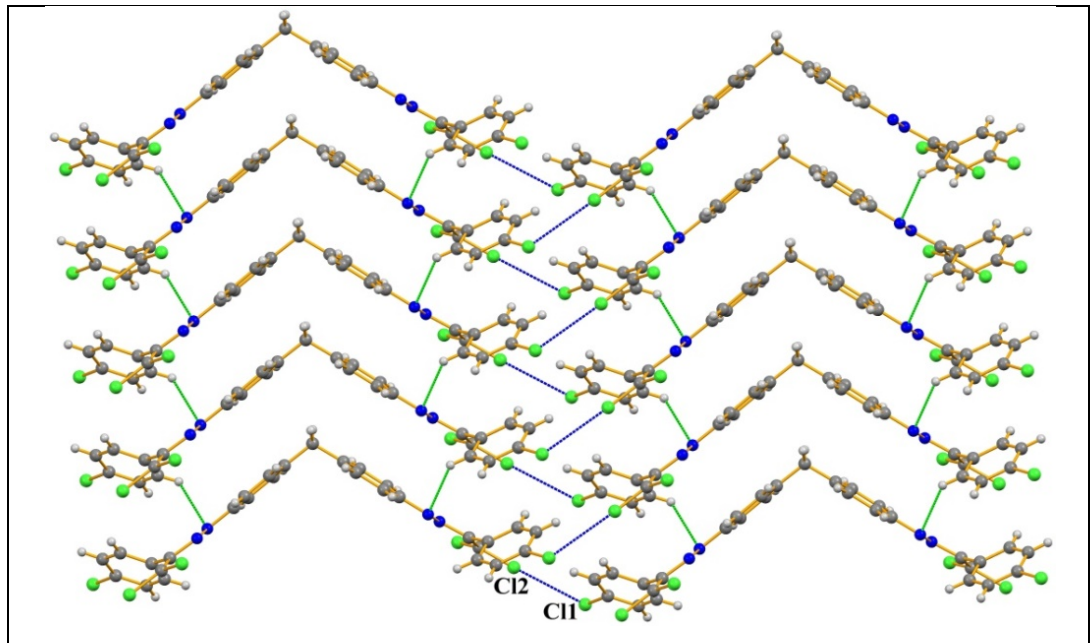


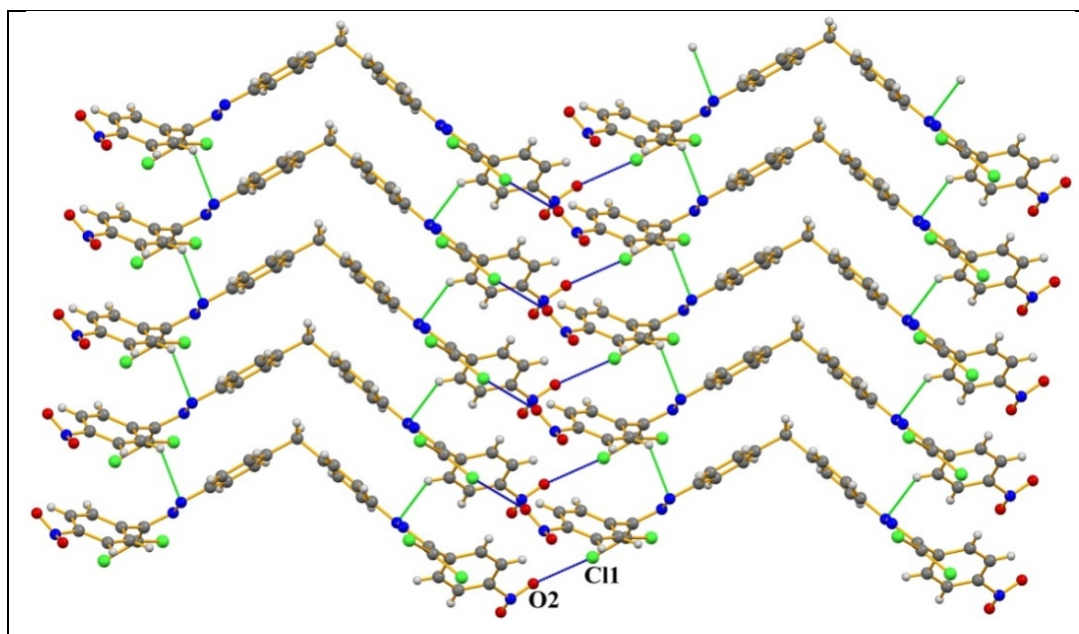
Şəkil 2.3.5. Qeyri-kovalent əlaqələr qırıq-qırıq xətlərlə göstərilmişdir.



Şəkil 2.3.6. **13** və **14** birləşmələrində molekuldaxili tetrahedral rabitələr qırmızı qırıq-qırıq xəttlə göstərilmişdir.

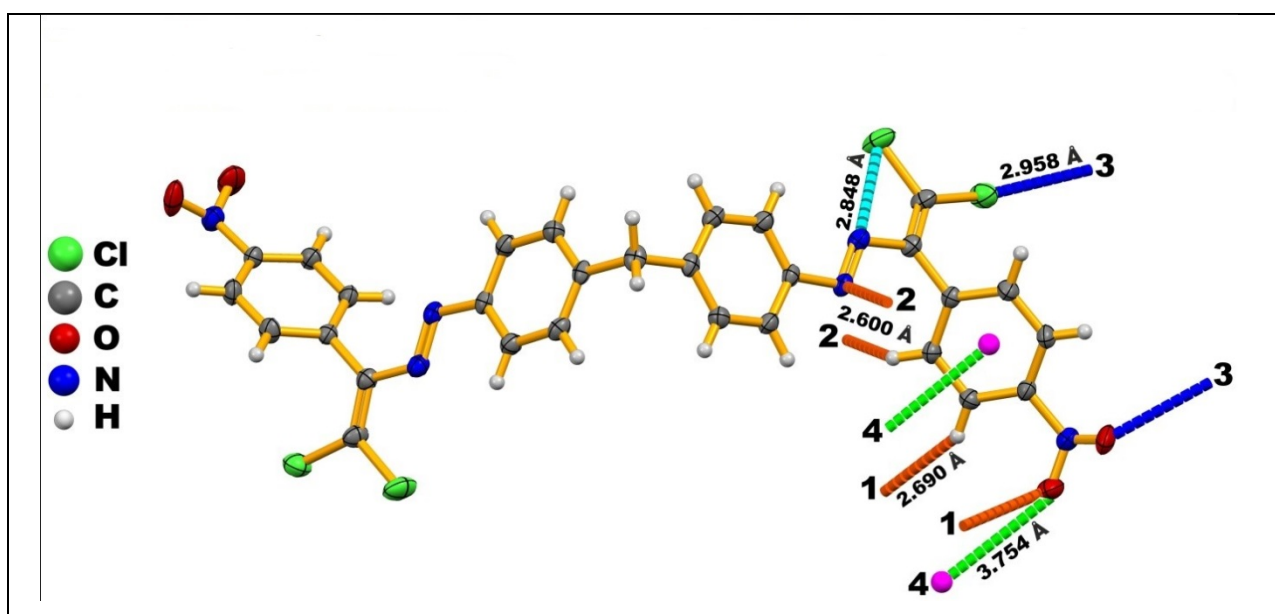
Bundan başqa, **13** və **14**-də uzunluqları uyğun olaraq 3.464 Å və 2.958 Å olan Cl...Cl və O...Cl tip molekullarası halogen rabitələri mövcuddur ki, bunların da hər ikisinin uzunluğu qarşılıqlı təsirdə olan atomların Van der Vaals radiusları cəmindən kiçidir ($\text{Cl}+\text{Cl}=1.75+1.75=3.5\text{Å}$ və $\text{O}+\text{Cl}=1.52+1.25=3.27\text{Å}$) və C-Cl...Cl və C-Cl...O bucaqları uyğun olaraq 176.67° və 170.08° -dir (şəkil 2.3.7).





Şəkil 2.3.7. 13 və 14-də hidrogen və halogen rabitələri uyğun olaraq yaşıl və mavi rəngli qırıq xətlə göstərilib

Bis{4-[(E)-2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]diazenil}fenil}metanda **13** nitro-qrupun O (2) atomu elektron akseptoru kimi davranaraq, qonşu aromatik nüvənin π –sistemi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq molekullarası elektron cütü $\cdots\pi$ qeyri-kovalent əlaqə yaradır (uzunluğu 3.754 Å). Ümumilikdə, hər iki quruluş multiplet molekullararası hidrogen rabitələri vasitəsilə stabilləşir [227, s. 377-380] (şəkil 2.3.8, cədvəl 2.3.1).



Şəkil 2.3.8. 13 birləşməsinin molekulyar quruluşu

13 və 14 birləşmələrinin kristalloqrafik verilənləri

	13	14
Empirik formul	$C_{29}H_{18}Cl_4N_6O_4$	$C_{29}H_{18}Cl_6N_4$
Molekul kütləsi	656.29	635.17
Temperatur (K)	293(2)	296(2)
Kristal sistem	Monoklinik	monoklinik
Fəza qrupu	C 2/c	C 2/c
a (Å)	35.0380(15)	34.903(5)
b (Å)	4.3570(2)	4.3851(7)
c (Å)	20.3998(10)	19.823(3)
α , °	90	90
β , °	112.9480(10)	112.831(9)
γ , °	90	90
V (Å ³)	2867.8(2)	2796.3(7)
Z	4	4
P_{hesab} (g sm ⁻³)	1.520	1.509
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0.461	0.642
F (000)	1336	1288
RI^a ($I \geq 2\sigma$)	0.0471	0.0506
wR2 ^b ($I \geq 2\sigma$)	0.0990	0.1098
GOOF	1.038	1.013

2.3.1. Bis{4-[(E)-(2,2-dixloro-1-(4-nitrofenil)vinil)diazenil]fenil}metanın 13 Hirşfeld səth analizi

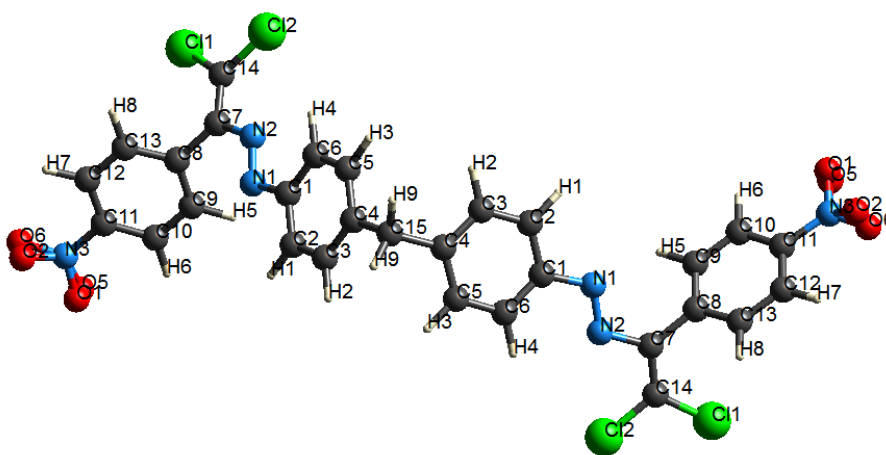
Hirshfeld səth analizi kiçik kristallardamolekullararası qarşılıqlı təsirlərin müəy-
yən edilməsində geniş istifadə olunur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, Hirsfeld analizi
çox istiqamətli analizdir və böyük supramolekulyar maddələr üçün də istifadə olunur.
Hirşfeld səth analizi kristal quruluşa fərqli funksional qruplar daxil etdikdə qarşılıqlı
əlaqələrə necə təsir etdiyinin öyrənilməsidə xüsusi əhəmiyyət daşıyır [16, s. 125-167].
Eksperimental üsulla elektron sıxlığının öyrənilməsi mümkündür, lakin bu molekul-
yar quruluş barədə natamam informasiya vermiş olur. Hirshfeld səthi müxtəlif xarak-
teristik xüsusiyyətləri nəzərə alaraq molekullararası əlaqələrin və kristal quruluşun

xarakteristikalarının öyrənilməsi üçün güclü vizual analiz olaraq təsdiqlənib [1, s. 47-53; 2, s. 5-9; 227, s. 377-380] (cədvəl 2.3.2, şəkil 2.3.9).

Cədvəl 2.3.2

Sintez olunmuş birləşmədəki bəzi torsion bucaqları

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Torsion bucaq (°)
C11	N1	N2	C7	-177.6 (2)
N2	N1	C1	C2	-176.6(2)
N2	N1	C1	C6	5.2(3)
N1	C1	C2	C3	-178.5(2)
C6	C1	C2	C3	-0.1(4)
N2	C7	C8	C9	-61.1(3)
C9	C10	C11	C12	-1.3(4)
N2	N1	C7	C14	-172.7(2)
N2	C7	C8	C13	120.3(7)
C11	C12	C13	C8	-0.5(4)



Şəkil 2.3.9. Bis{4-[(E)-(2,2-dixloro-1-(4-nitrofenil)vinil)diazenil]fenil} metanın molekulyar quruluşu

Cədvəl 2.3.3

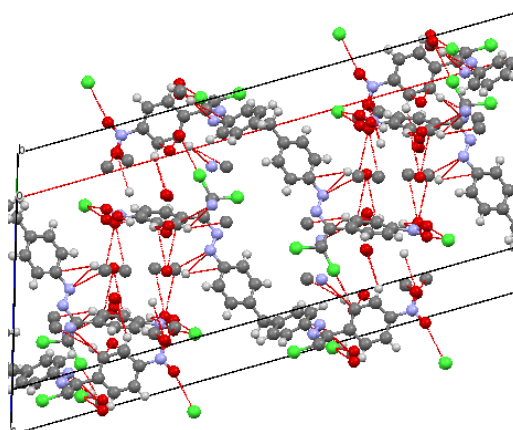
Əsas qarşılıqlı əlaqələrin uzunluq (Å) və bucaqları (°)

D – X ... A	D – X	X ... A	D ... A	∠ D – X ... A
N3–O6...C11	1.220	3.468	4.137	110.65

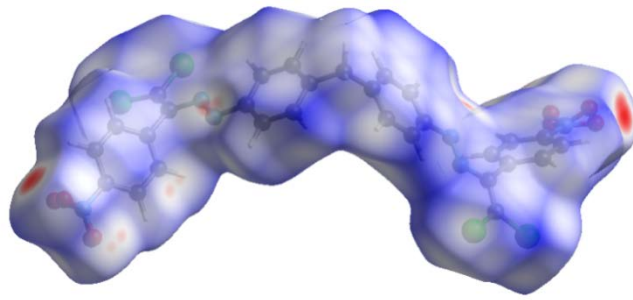
Birləşmədə yaxın qarşılıqlı təsirlər

Qarşılıqlı əlaqə	Məsafə (Å)	Simmetriya əməliyyatı
O2...C11	2.958	$1.5 - x, 1/2 + y, 1.5 - z$
O6...C11	2.875	$1.5 - x, 1/2 + y, 1.5 - z$
O1...H6	2.690	$-1/2 + x, -1/2 - y, -1.5 + z$
O1...C9	3.175	$-1/2 + x, 1/2 - y, -1.5 + z$
O1...C10	3.155	$-1/2 + x, 1/2 - y, -1.5 + z$
N1...C9	3.237	$x, 1 + y, z$
C1...H5	2.830	$x, 1 + y, z$

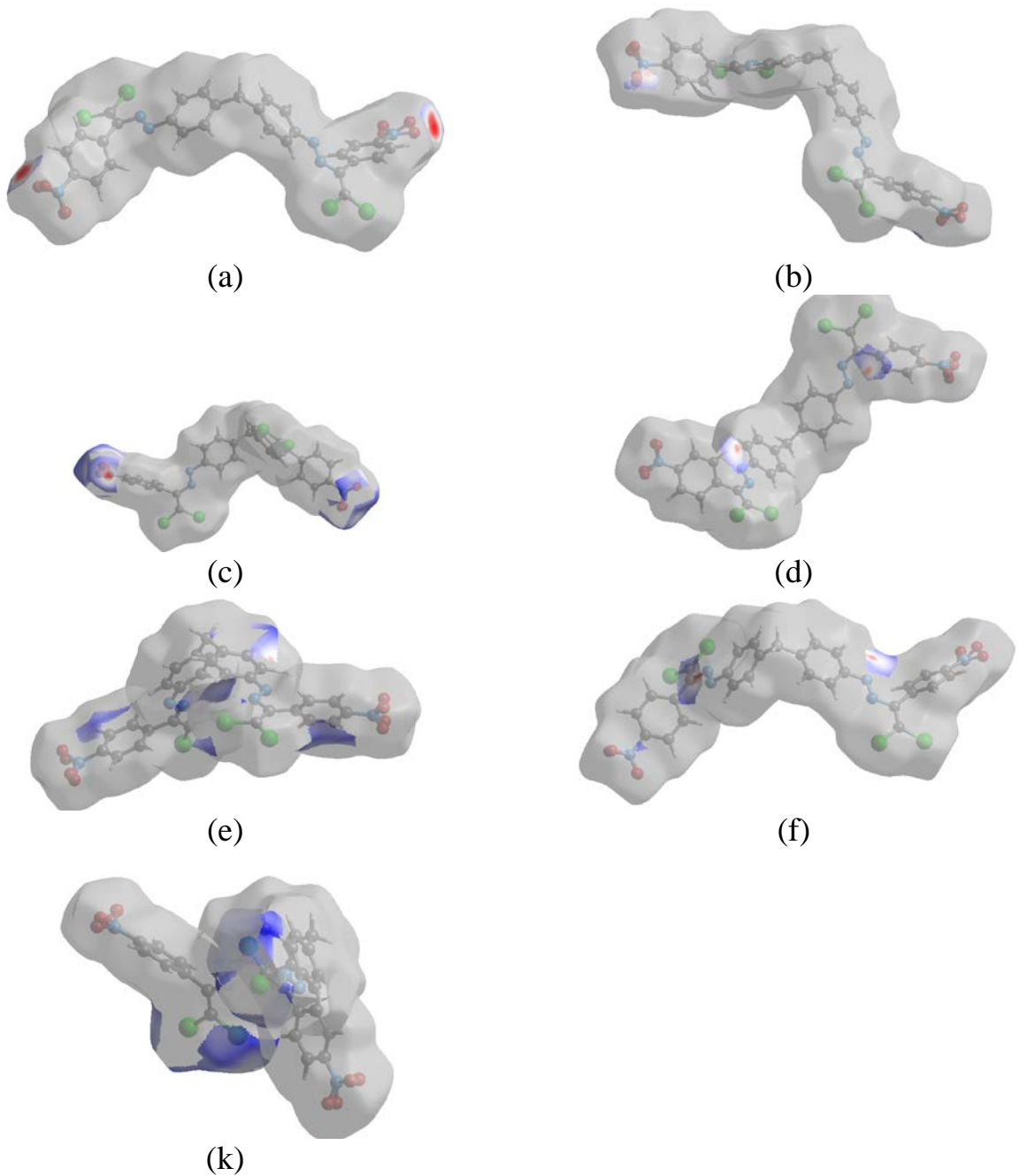
Hirşfeld səthi və barmaq izi aldığımız birləşmənin kristalloqrafik informasiya faylına (CIF) əsaslanaraq CrystalExplorer proqramında çəkilib. Aldığımız birləşmənin d_{norm} -u $-0,2412$ ilə $1,2981\text{Å}$ aralığında, forma indeksi $-1,0000$ ilə $1,0000\text{ Å}$ aralığında və əyriliyi $-4,0000$ ilə $-4,0000\text{ Å}$ aralığında dəyişir. Bu kristalda N–O...Cl halogen rabitələri, N–O...H hidrogen rabitələri və güclü N–O...C qarşılıqlı təsiri, $\pi\cdots\pi$ stekinq qarşılıqlı təsiri kristal quruluşun formalaşmasında əsas rol oynayırlar (şəkil 2.3.11). Bundan başqa, zəif N–O...C, N–N...H, N–C...H dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərinin (O-nun üzərində qırmızı rəngin açıq olması qarşılıqlı təsirin zəifliyinin göstərir, şəkil 2.3.12 (b) və $\pi - \pi$ qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu var [2, s. 5-9] (cədvəl 2.3.2 və 2.3.3, şəkil 2.3.10).



Şəkil 2.3.10. Bis{4-[(E)-(2,2-dixloro-1-(4-nitrofenil)vinil)diazenil]fenil}metanda molekullarası qarşılıqlı təsirlər (şəkil, Mercury 3.3-də çəkilib).



Şəkil 2.3.11. Sintez edilmiş birləşmənin d_{norm} -nün – 0,2412 a.u.-dan 1,2981 a.u.-ya qədər olan intervalındakı səthi



Şəkil 2.3.12. Hirşfeld səthi: (a) $\text{O}\cdots\text{Cl}$, (b) $\text{O}\cdots\text{C}$, (c) $\text{O}\cdots\text{H}$, (d) $\text{H}\cdots\text{N}$, (e) $\text{C}\cdots\text{H}$, (f) $\text{N}\cdots\text{C}$ (k) $\text{Cl}\cdots\text{H}$ üçün.

H...H qarşılıqlı təsirlərinin Hirşfeld səthinə xeyli pay (14.3%) verməsinə baxmayaraq, Hirşfeld səth analizinə əsasən demək olar ki, kristaldakı güclü qarşılıqlı təsirlər, N–O...Cl halogen rabitələri (şəkil 2.3.11). Cl2 ilə H5a atomları bir-birinə yaxın olsa da Hirşfeld səthindən də görüldüyü kimi qarşılıqlı əlaqə yaratmırlar. Şəkil 2.3.12 d)-də N atomunun üzərində açıq qırmızı rəngin olması N...H hidrogen rabitəsinin mövcudluğunu və zəifliyini göstərir. Həqiqətən də, C9-H5...N1 məsafəsinin 2.5 Å, yəni N və H-ın Van der Vaals radiusları cəmindən kiçik (2.64 Å) olması da onlar arasında hidrogen rabitəsinin olduğunu göstərir. Cl atomuna ən yaxın qonşu molekul hidrogeninin məsafəsi 3.04 Å olduğu halda, Cl ilə H atomlarının Van der Vaals radiusları cəmi 2.84 Å olması bunlar arasında qarşılıqlı əlaqənin olmadığını göstərir (şəkil 2.3.12 k).

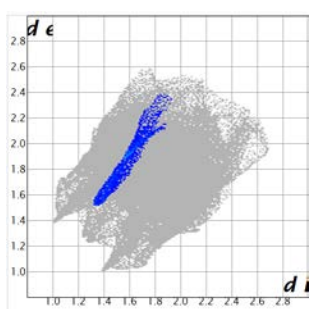
Hirşfeld səth analizində yaxın qarşılıqlı təsirlərin olduğu səth sahəsi qırmızı rəngdə, uzaq qarşılıqlı təsirin olduğu səth sahəsi mavi rəngdə və bunların arasındakı sahə isə ağ rəngdə göstərilir. Deməli, molekullararası qarşılıqlı təsirlərdə atomlararası qarşılıqlı əlaqənin Hirşfeld səthinə verdiyi faizlə pay həmin qarşılıqlı təsir sahəsinin yaxın-uzaqlığını deyil, böyük-kiçikliyi 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 (cədvəl 2.3.4) .

Şəkil 2.3.13(c)-də göstərilmiş pik nisbətən güclü H...O əlaqəsindən xəbər verir. Güclü O...Cl/Cl...O, O...H/H...O qarşılıqlı təsirlərinin Hirşfeld səthinə verdiyi pay uyğun olaraq 5.3% və 18.3% təşkil edir. Şəkil 2.3.13(e)-də pikin olması C–H...π qarşılıqlı təsirinə mövcud olduğunu göstərir. Şəkil 2.3.13 (d)-də pikin olmaması N...H qarşılıqlı təsirinə zəif olduğunu göstərir. Əksinə Şəkil 2.3.13(c)-də pikin olması O...H rabitəsinin güclü olduğunu göstərir.

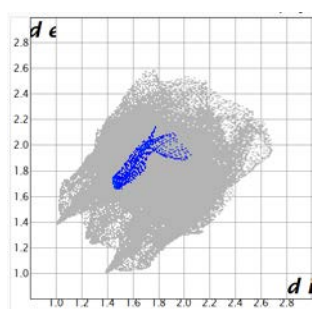
Molekulun səthinin əyriliyi aşağıdakı şəkil 2.3.14-də göstərilib. Bu səthin müstəviyə yaxın olduğu yerlərdəki əyriliyi azdır. Hər iki benzol nüvəsi üzərində, digərlərindən mavi xətlə ayrılmış böyük ölçülü müstəvi oblastın olması, onların digər molekulların uyğun benzol nüvələri ilə paralel π...π stekinq qarşılıqlı təsirində olduğunu göstərir. Qonşu molekulların paralel dayanmış nüvələrindən birinin C1, digərinin C4 karbonu arasındakı məsafəsi 3.570 Å, həmin atomların daxil olduğu

Molekullarası qarşılıqlı təsirlərdə atomlararası qarşılıqlı əlaqənin Hirşfeld səthin verdiyi faizlə pay

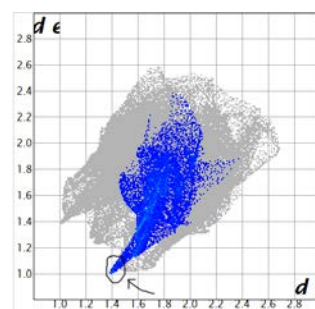
Qarşılıqlı təsir	Faizlə pay
H...H	14.3
Cl...O/O...Cl	5.3
Cl...H/H...Cl	24
Cl...Cl	0.8
N...C/C...N	5
O...C/C...O	2.1
O...O	2.2
N...H/H...N	4.7
C...C	5.5
C...H/H...C	14.8
C...Cl/Cl...C	2.3
O...H/H...O	18.3



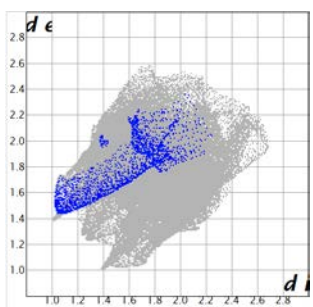
(a)



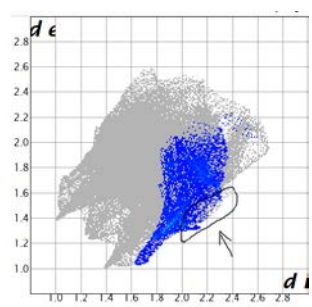
(b)



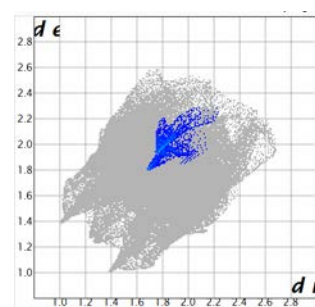
(c)



(d)



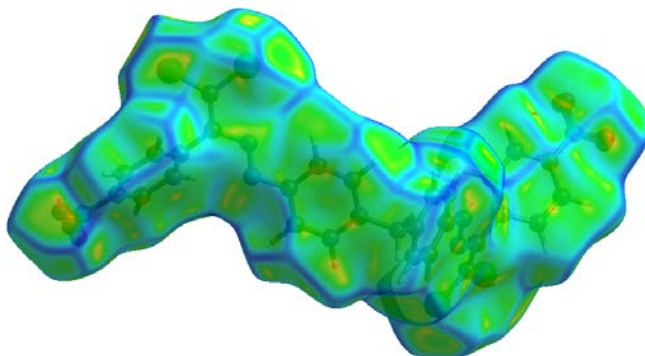
(e)



(f)

Şəkil 2.3.13. Qarşılıqlı təsirlərin barmaq izi (fingerprint): (a) O...Cl, (b) O...C, (c) O...H, (d) H...N, (e) C...H, (f) N...C üçün

qonşu molekulların benzol nüvələrinin $\pi \cdots \pi$ stekinq qarşılıqlı əlaqəsi məsafəsinə uyğun gəlir. NO_2 qrupunun daxil olduğu iki qonşu molekulun benzon nüvələri $\pi \cdots \pi$ stekinq qarşılıqlı əlaqəsində olmur və yəqin ki, həmin benzol nüvələrinin yaxınlaşmasına NO_2 qruplarının bir-birini itələməsi mane olur [3, s. 47-55].



Şəkil 2.3.14. Molekulyar Hirşfeld səthi:
Aldığımız birləmənin əyriliyi (Curvedness).

2.3.2. Bis{4-[(E)-(2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil)diazenil]fenil}metanda molekullararası qarşılıqlı təsir enerjiləri

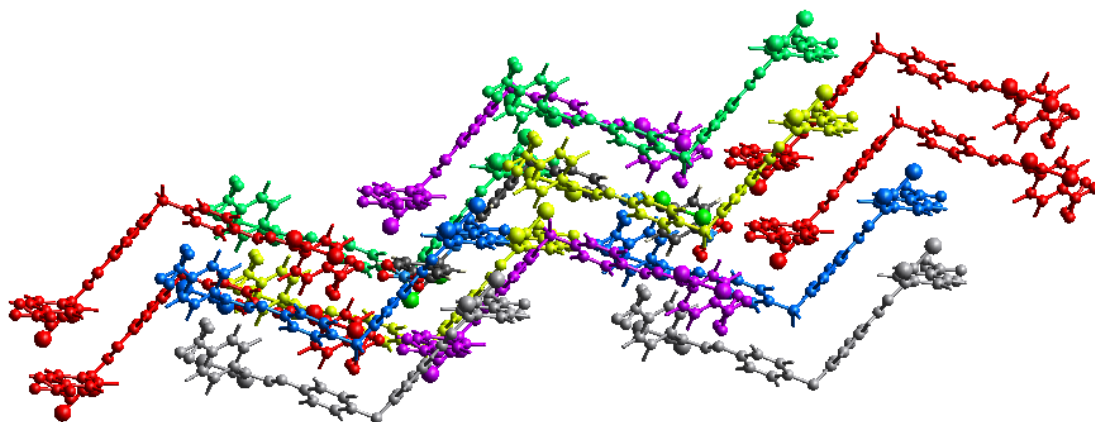
İki molekulun molekullararası qarşılıqlı təsirinin enerjisi

$$E_{tam} = k_{elek}E_{elek} + k_{poly}E_{poly} + k_{disp}E_{disp} + k_{müb}E_{müb}$$

kimi hesablanır. Burada E_{elek} molekullararası elektrostatik qarşılıqlı təsirin enerjisi, E_{poly} molekullararası polyarlaşmış rabitələrin qarşılıqlı təsir enerjisi, E_{disp} – molekullararası dispersion qarşılıqlı təsirin enerjisi, $E_{müb}$ molekullararası mübadilə qarşılıqlı təsirin enerjisi, k -lar isə sabitlərdir.

Seçilmiş ixtiyari bir molekulun qonşuluğundakı molekulqa qarşılıqlı təsirlərinin tam enerjisi hesablanmışdır. İndi isə seçilmiş ixtiyari bir molekulun (şəkil 2.3.15 qara rəngli) qonşuluğundakı bütün molekullarla qarşılıqlı təsir enerjisinin hesablanmış qiymətlərini (Crystal Explorer, HF/3-21G modeli) təqdim edilmişdir. Burada, seçilmiş molekul nisbətən qara rəngdə, digər molekullar isə hərəsi bir rəngdə rənglənib və

cədvəl 2.3.5-də rənglərə uyğun enerji qiymətləri də, seçilmiş (qara rəngli) molekulun həmin rəngli molekul arasındakı molekullararası qarşılıqlı təsirin tam enerjisini göstərir



Şəkil 2.3.15. Seçilmiş (qara rəngli) molekulun ətrafındakı molekullar müxtəlif rənglə göstərilib.

Cədvəl 2.3.5

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

Şəkil 2.3.15-ə uyğun qara rəngli molekulun digər rəngli molekullar arasında qarşılıqlı təsir enerjiləri (kc/mol) (cədvəl Crystal Explorer proqramında HF/3-21G modelində hesablanmışdır).

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

Hirşfeld səth analizi vasitəsilə N–O...Cl halogen rabitələrinin, N–O...H hidrogen rabitələrinin və güclü N–O...C qarşılıqlı təsirlərinin, $\pi \cdots \pi$ stəkinq qarşılıqlı

təsirlərinin bis{4-[(E)-(2,2-dixloro-1-(4-nitrofenil)vinil)diazenil]fenil} metanın kristalın quruluşun formalaşmasında əsas rol oynadığı aydınlaşdırılmışdır. Bundan başqa, zəif N–O...C, N–N...H, N–C...H dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərinin və $\pi - \pi$ qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu olduğu müəyyən edilmişdir. Həmçinin kristalda molekullararası qarşılıqlı təsirin enerjiləri də hesablanmışdır.

2.3.3. Bis{4-[(E)-(2,2-dixlor-1-(4-əvəzlifenil)vinil)diazenil]fenil}metanın boya maddələri kimi əhəmiyyəti

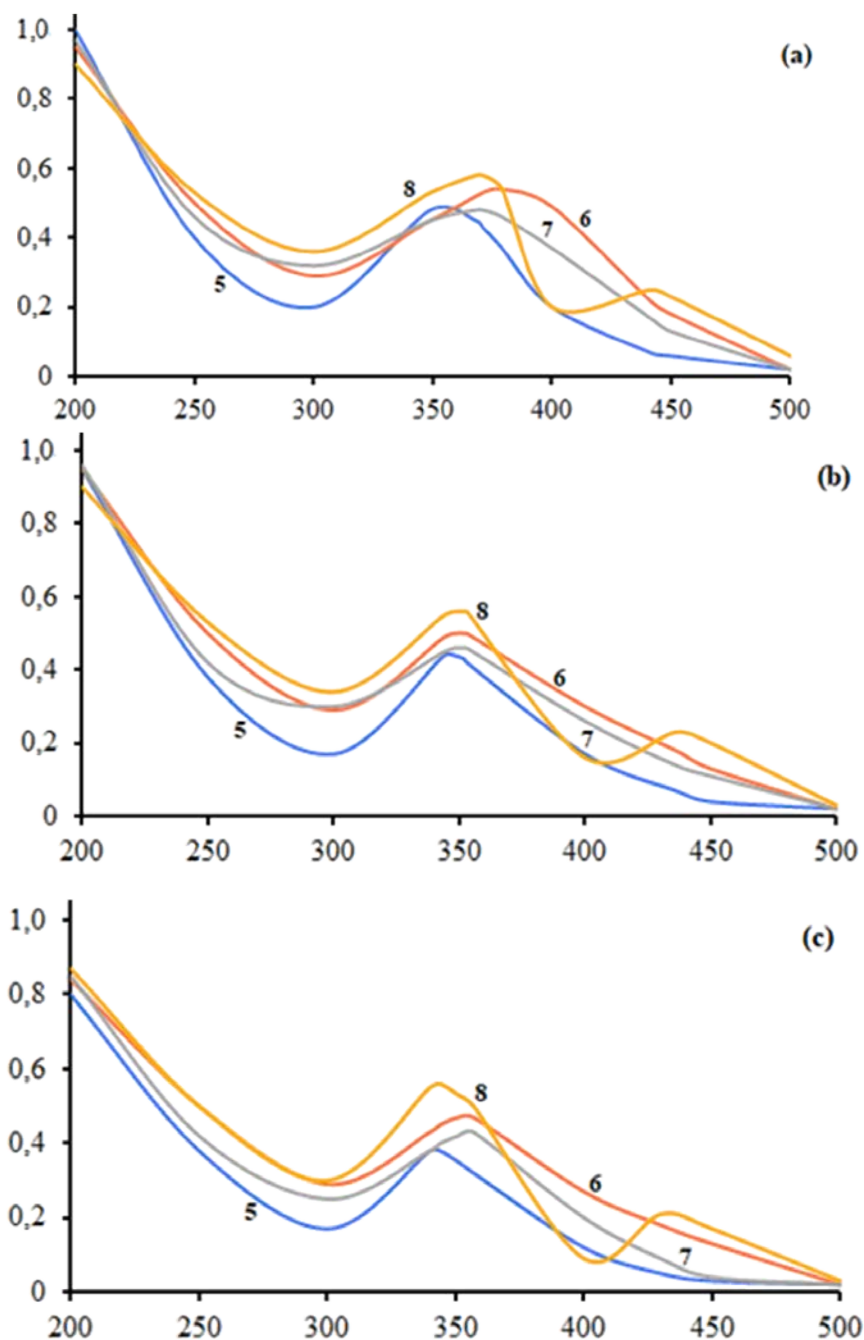
Qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər molekulun quruluş enerjisinə təsir etdiyi kimi, reaksiyanın xemo-, regio-və ya stereoselektivliyinə də təsir edir. Son illərdə, nuklein turşularının struktur biologiyasındakı roluna və katalizdəki iştirakına görə hidrogen rabitəsi və stekinq ($\pi \cdots \pi$ qarşılıqlı təsiri) kimyaçılar tərəfindən daha çox öyrənilir. Bundan başqa, müasir dövrdə halogen, xalkogen və tetral kimi «cavan» qarşılıqlı təsirlər yeni materialların və katalizatorların dizaynında sintetik vasitə kimi tətbiq olunur [152, s. 1-21, 63-80, 83-99, 101-112, 115-143; 157, s. 16356-16394; 156, s. 54-70; 155, s. 10121-10133; 130, s. 19-21, 25-42, 51-71; 266, s. 1061-1065; 66, s. 14434-14442] Həmçinin azoboyalar toxuculuqda istifadə olunan boyaq maddələrini, kosmetik maddələrin, çapda istifadə olunan maddələrin, dərmanların, yemək rəngləyicilərinin, maye kristalların, optoelektronik sistemlərin və s. hazırlanmasında istifadə olunur [103, s. 2-32, 35-43, 61-120; 261, s. 1-47, 107-163, 165-201, 381-406; 171, s. 149-183; 190, s. 14-16; 166, s. 3-35, 149-170, 199-240]. Bundan başqa, N=N ikiqat rabitəsində yaranana E↔Z izomerləşmə azoboyalara xarakteristik xassələr qazandırır [91, s. 13144-13148; 167, s. 1071-1088]. 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⁻¹). Sis (Z) və trans (E) izomerlərin fotohəyəcanlanmış halında aralarındakı enerji baryeri (12 ~ kkal·mol⁻¹) olduğundan otaq temperaturunda trans izomer üstünlük təşkil edir [203, s. 224-231; 55, s. 700-710; 65, s. 621-625]. Uyğun dalğa uzunluqlu işıqdan, həlledicidən, pH-dan, əvəzləyicidən və s. istifadə edərək E↔Z və ya Z↔E çevrilmələri tənzimləne

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-dixlor-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 [227, s. 377-380; 124, s. 6258-6260; 135, s. 4364-4366; 177, s. 4139-4170].

Bis{4-[(E)-(2,2-dixloro-1-(4-əvəzlifenil)vinil)diazenil]fenil}metan boyalarının 5-8, müxtəlif polyarlığa malik üzvi həlledicilərdə (dixlorometan, dimetilformamid və etanol) 200-800 nm intervalında 10^{-6} mol·L⁻¹ məhlulunda adsorbsiya spektrləri çəkilmişdir (cədvəl 2.3.6, şəkil 2.3.16). Bütün tədqiq olunana boyalar sarı rənglidir və istifadə etdiyimiz həlledicilərdə tam həll olur. 5-7 boylarının UB adsorbsiya spektrində görünən oblastda bir adsorbsiya piki müşahidə olunur a) (cədvəl 2.3.6). Bu, onu göstərir ki, bis-(azoboyalar) E-izomeri formasında olur (baxdığımız məhlullarda) və həqiqətən də bu, RQA analizi və NMR spektroskopiyası ilə təsdiq olunur. 340 və 441 nm-də geniş pikin müşahidə olunması azoboyalar üçün xarakterikdir (cədvəl 2.3.6, şəkil 2.3.16). Azoboyalar adətən $n - \pi^*$ və $\pi - \pi^*$ rabitəsi üçün UB şüalarla təsirə məruz qaldıqda yüksək a) adsorbsiya göstərir ki, bu da azoqrupla aromatik həlqə sistemi arasında konyuqasiya ilə əlaqədardır. Boya məhlulları üçün λ_{mak} -un fərqli olması, aromatik həlqənin para vəziyyətdəki əvəzedicilərin elektroakseptor və ya elektrodonor xassəsi ilə izah oluna bilər (cədvəl 2.3.6). 8-in bütün məhlullarında iki adsorbsiya pikinin müşahidə olunması-NO₂ qrupunun yüksək elektroakseptor qabiliyyətli olması və molekullararası elektron cütü $\cdots\pi$ əlaqəsinin olması ilə əlaqədardır. Qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin adsorbsiya əyrisinə təsiri çox əhəmiyyətlidir. 5-8-də, λ_{mak} -un qiyməti həlledicinin xassələrindən (məsələn, polyarlığından, dielektrik nüfuzluğundan, H-rabitəsinin donor və ya akseptor qabiliyyətli olmasından və s.) aslı deyil [227, s. 377-380].

13-16 maddələrinin (λ_{\max}) CH_2Cl_2 , DMF və EtOH-da maksimum absorpsiyası

Birləşmə	CH_2Cl_2	DMF	EtOH	σ_p [24]
13	368/441	353/436	344/430	0.78
14	379	348	351	0.23
15	349	344	340	-0.83
16	371	352	357	0.06



Şəkil 2.3.16 . 13–16 birləşmələrinin CH_2Cl_2 (a), DMF (b) və EtOH (c) UB udulma spektri

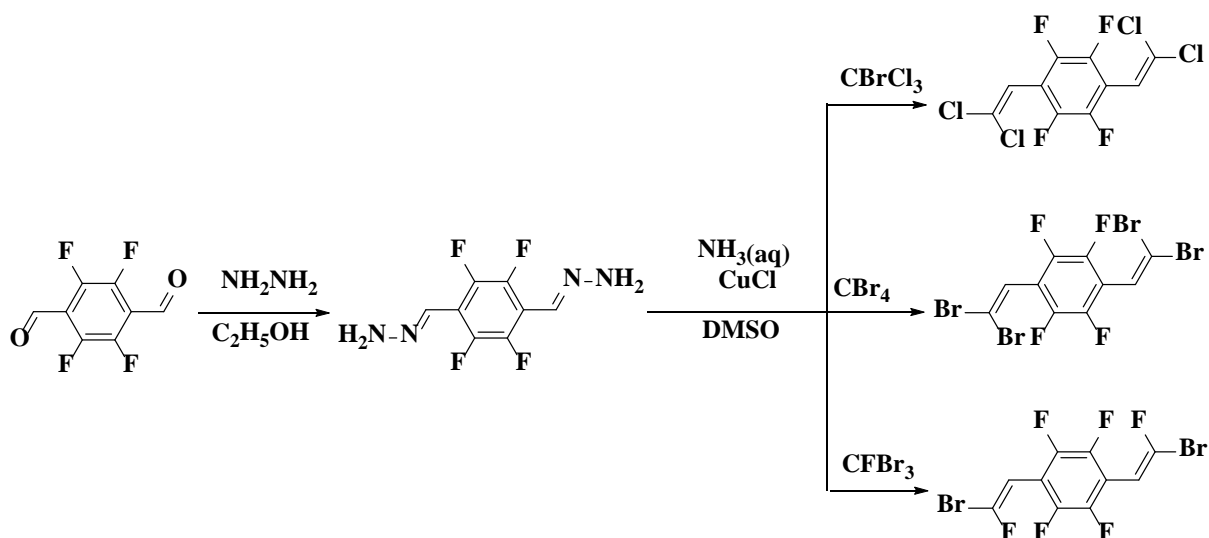
Beləliklə, tərəfimizdən benzoy aldehydinin para törəmələrinin ($-\text{NO}_2$ **13**, $-\text{Cl}$ **14**, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ **15**, $-\text{F}$ **16**) bis-hidrazonlarından KOR şəraitində üzvi sintez və eləcə də kristallokimya, boyaq maddələri baxımından əhəmiyyətli bis-azoboyalar sintez edilmiş və müasir fiziki-kimyəvi metodlarla xarakterizə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, məhlulda **13-16** birləşmələrinin E-izomer forması stabildir və bu stabilliyi yaradan molekullarası tetral, halogen və hidrogen əlaqələridir. **13** Birləşməsində bu qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərdən əlavə elektron cütü $\cdots\pi$ qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirləri də mövcuddur. (uzunluğu 3.754 Å). 5-8-in UB-spektrində 340 və 441 nm də geniş pik müşahidə olunur ki, bunlar da uyğun olaraq $n - \pi^*$ və $\pi - \pi^*$ qarşılıqlı təsirlər hesabına yaranır. Azoboyalarda ilk dəfə olaraq yeni tip qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər (tetral və halogen) aşkarlanmışdır və bu rabitələr yeni növ boyaların, materialların dizaynında əhəmiyyətlidir. Bütün bu nəticələr qeyri kovalent əlaqələrin bir çox yeni sintetik imkanlarının olduğunu göstərir [227, s. 377-380; 63, s. 441-448; 111, s. 5255-5257; 113, s. 165-190; 165, s. 929-940].

2.4. Katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində sintez edilmiş tereftal və izoftal bis-dixlordiazabutadienlər və onların sintetik imkanları

Əvvəlki tədqiqatlarda dikarbonilli birləşmələrdən tereftal, izoftal və 2,3,5,6-tetraflüortereftal aldehidlərinin N-əvəz olunmamış bis-hidrazonlarından katalitik olefinləşmə reaksiyası (KOR) əsasında divinilbenzolların uyğun heminal dixlor törəmələri sintez edilmiş və 2,3,5,6-tetraflüortereftal aldehidi olan halda polihalogenmetanlarla (CCl_4 , CBr_4 , CFBr_3) reaksiyalardan sintez edilmiş 1,4-bis (2,2-dihalogenvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolların monokristalları əldə edilmişdir [3, s. 40-47; 9, s. 220-260, 282-300] (Sxem 52).

Sintez edilmiş bis-halogenalkenlər karbon-halogen əlaqələri olan birləşmələrdə «halogen-halogen» qeyri-kovalent əlaqələrinin öyrənilməsidə bir model kimi istifadə edildiyindən koordinasiya kimya baxımından əhəmiyyətlidir [170, s. 105-132; 191, s. 2267-2274; 152, s. 63-82, 101-114]. Belə ki, 1,4-bis(2,2-dihalogen)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolların kristalloqrafik tədqiqatları əsasında kristalik qəfəsdə molekullarası

coxsaylı F...F, F...Cl, Cl...Cl, F...Br və Br...Br qeyri-kovalent «halogen-halogen» əlaqələrinin mövcud olması müəyyən edilmiş və bu Spider effekt adlandırılmışdır [21, s. 677-680].



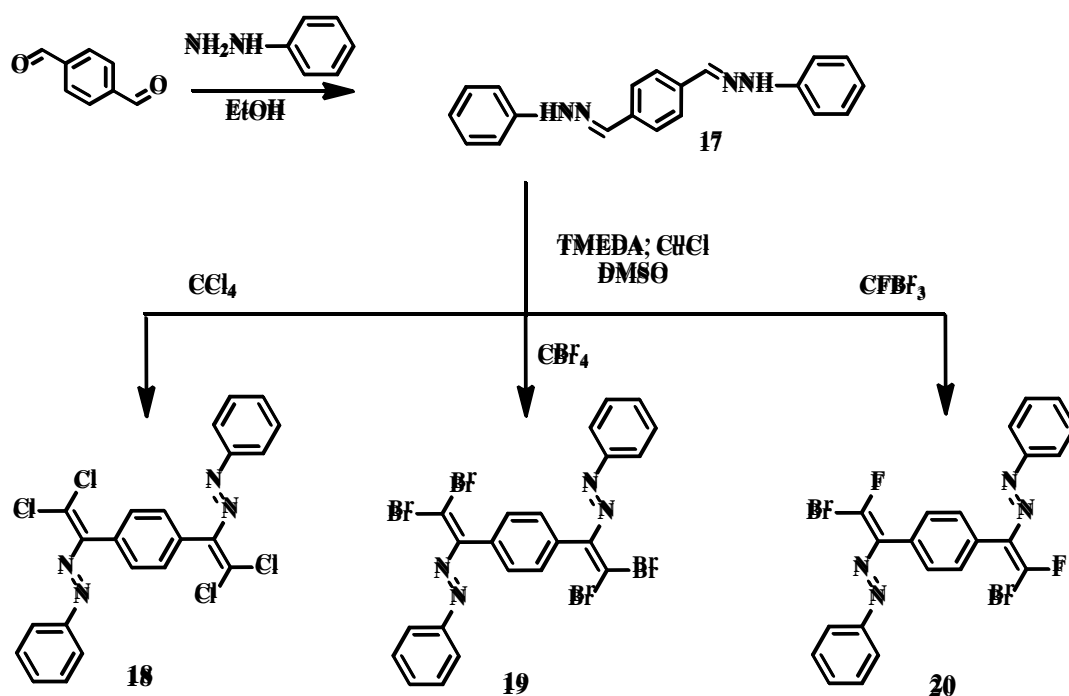
Sxem 52. Tetraflüortereftal alhidinin katalitik olefinləşmə reaksiyası

Bu baxımdan tetraflüortereftal alhidi əsasında yeni sinif polihalogenli birləşmələrin sintezi və onların RQA tədqiqatlarının aparılması zərif üzvi sintez və kristallokimya baxımından böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bunu əsas götürərək tərəfimizdən katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində benzoy alhidi əsasında aparılmış tədqiqatları davam etdirərək bis-dixlordiazadienləri sintez etmək məqsədilə izoftal, tereftal və tetraflüortereftal alhidlərindən istifadə edilmişdir. Qeyd edək ki, benzoy alhidinin N-əvəzolunmuş fenilhidrazonuun katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində alınan (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin **2** yüksək fizioloji aktivlik göstərməsi müvafiq bis-dixlordiazadienlərin sintezini daha da aktuallaşdırır.

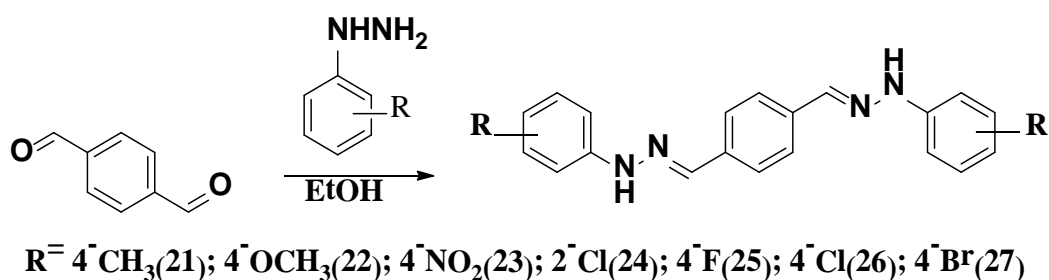
Beləliklə bütün bunları nəzərə alaraq tərəfimizdən izoftal, Tereftal və 2,3,5,6-tetraflüortereftal alhidlərinin müxtəlif bis-fenilhidrazonları əsasında katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində müvafiq bis-dixlordiazabutadienlərin sintezi və onlardan dərman maddələri kimi geniş tətbiq sahələri olan bis-azidotriazolların sintezi həyata keçirilmişdir [3, s. 40-47].

Qeyd edək ki, katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində benzoy alhidinin müxtəlif törəmələrinin müvafiq fenilhidrazonlarından dixlordiazabutadien fragmentli

birləşmələrin alınması reaksiyası zamanı həm aldehid, həm də fenilhidrazin fraqmentində funksional qrupların təbiəti və yeri reaksiyanın gedişinə bir o qədər də təsir etmir. Bu isə bu reaksiyanın universal bir metod olduğunu göstərir. Qeyd edək ki, hətta bis hidrazinlə də müvafiq reaksiya məhsullarının yüksək çıxımla sintezinə nail olunmuşdur. İndiyə kimi tədqiq edilmiş mono-karbonilli birləşmələrin reaksiyalarından əldə edilmiş nəticələri əsas götürərək dikarbonilli birləşmələrlə reaksiyaların aparılması qarşıya məqsəd qoyulmuş və bu tədqiqatlar yerinə yetirilmişdir. İlk olaraq tereftal aldehidi üzrə bu reaksiyaları aparmaq üçün müvafiq bis-fenilhidrazonlar (həm elektroakseptor, həm də elektrodonor qruplar saxlayan) sintez edilmişdir [4, s. 40-47; 7, s. 4; 10, s. 66] (Sxem 53).

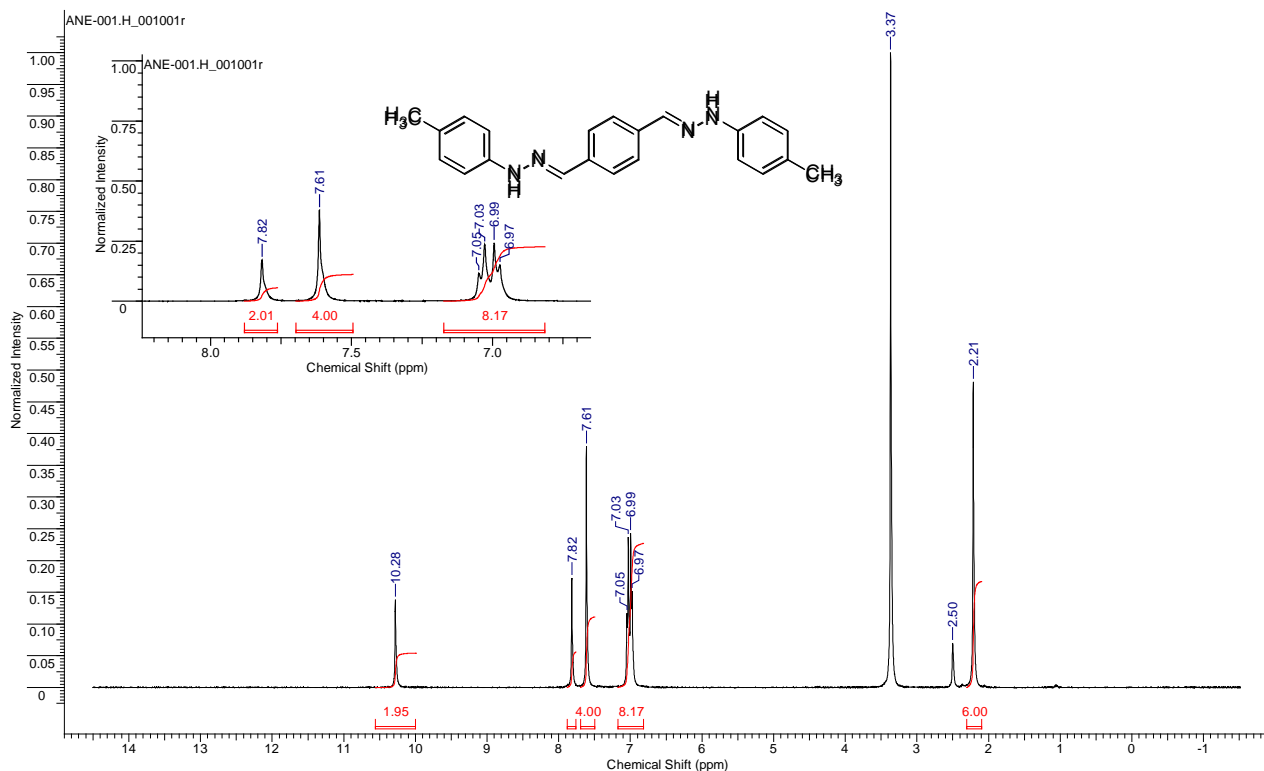


Sxem 53. Tereftal aldehidinin polihalogenmetanlarla reaksiyası



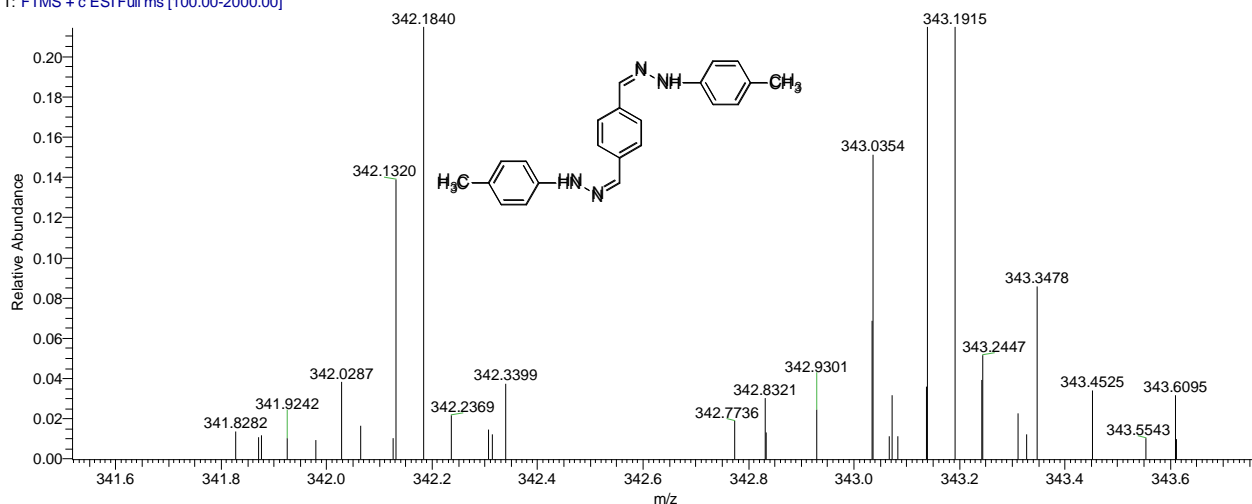
Sxem 54. Tereftal aldehidindən bis fenil hidrazonların sintezi

1,4-Bis{(E)-[2-(p-tolil)hidrazon]metil}benzolun **21** NMR ^1H (DMSO; δ , m.h.) spektrində NH üçün 10.28 m.h. sinqlet, =CH 7.82 m.h. sinqlet, eyni zamanda tereftal aldehidinin aromatik fraqmentinin 4 ekvivalent hidrogenləri singlet olaraq 7.61 m.h. sahədə müşahidə olunur. Hidrazin fraqmentindəki aromatik nüvənin hidrogenləri multiplət olaraq 7.05-6.97 m.h. sahədə müşahidə olunur (şəkil 2.4.1).



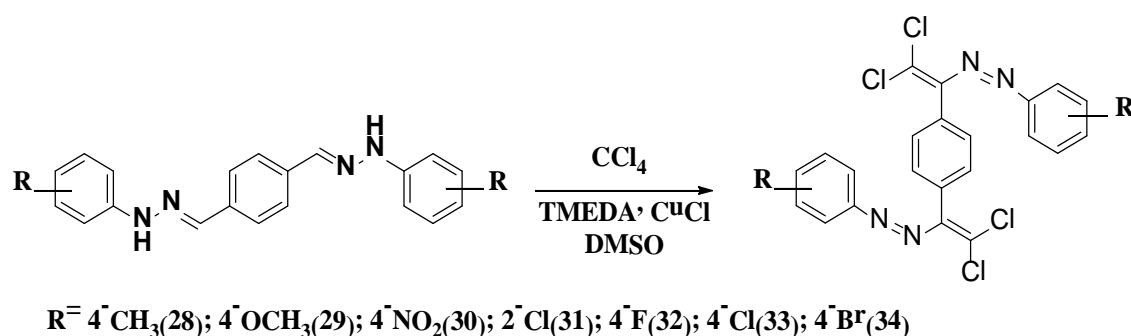
Şəkil 2.4.1. 1,4-Bis{(E)-[2-(p-tolil)hidrazon]metil}benzolun **21** NMR ^1H (DMSO; δ , m.h.) spektri

ANE-001_100x_pos #1 RT: 0.02 AV: 1 NL: 5.70E6
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-2000.00]



Şəkil 2.4.2. 1,4-Bis{(E)-[2-(p-tolil)hidrazon]metil}benzolun **21** MAS-spektri: ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4^+$) $[\text{M}+\text{H}^+]$ 343.1918, tapılmışdır 343.1915

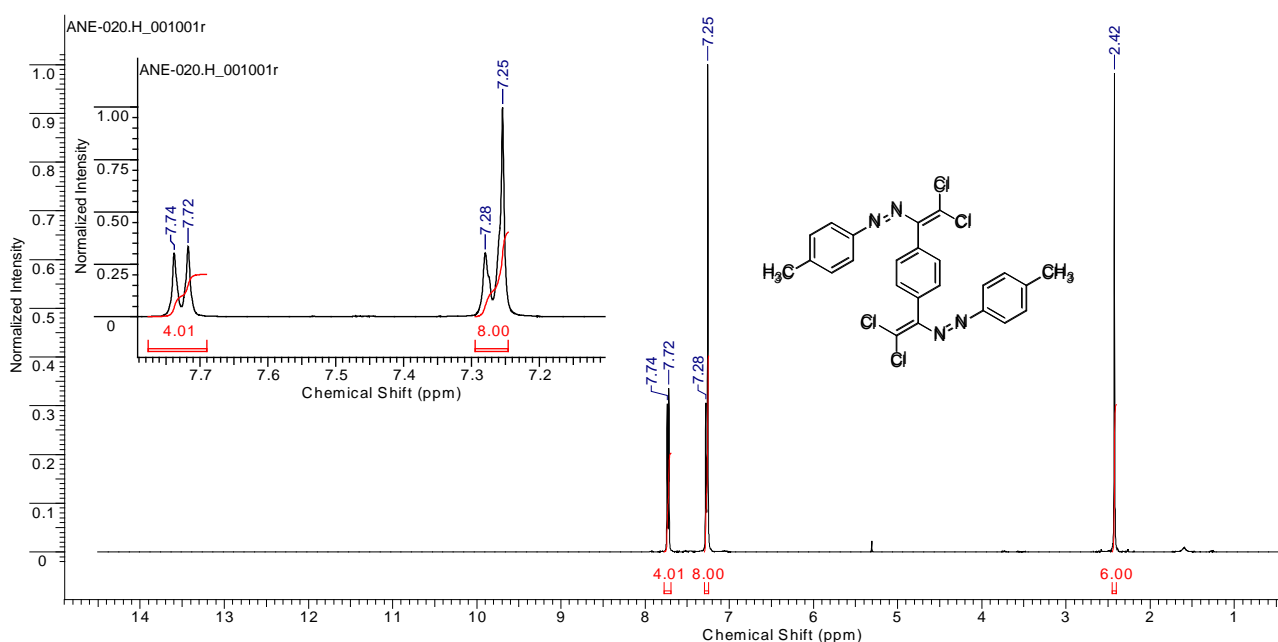
Sintez edilmiş fenilhidrazonların **21-27** polihalogenmetanlardan yalnız CCl_4 -lə reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Digər polihalogen metanlarla reaksiyalar gələcəkdə tədqiq ediləcəkdir. Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşları müasir fiziki tədqiqat üsulları (NMR, İQ, MAS) ilə müəyyən edilmişdir (Sxem 55).



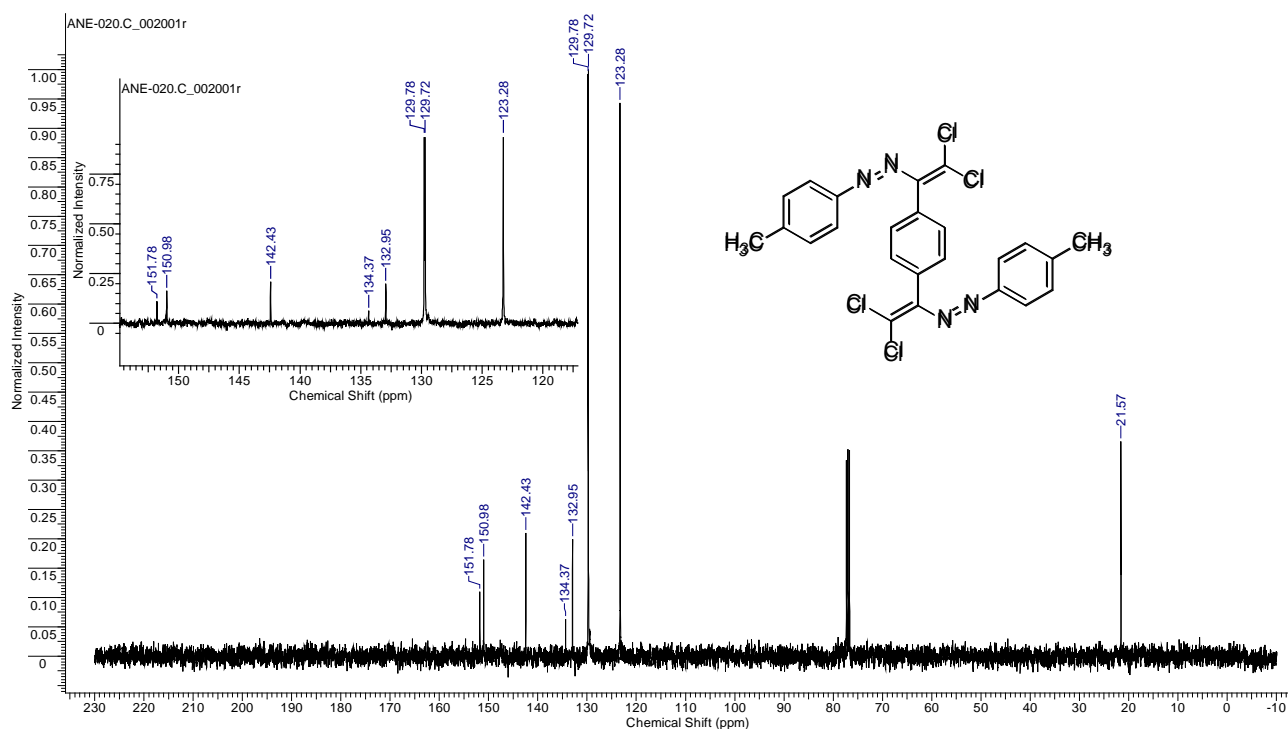
Sxem 55. 1,4-Bis{2,2-dixlor-1-[(4-əvəzlifenil) diazenil]vinil}benzolların sintezi

Reaksiya məhsulu 1,4-bis[2,2-dixlor-1-(p-tolildiazenil)vinil]benzol **28** ^1H (DMSO; δ , m.h.) spektrində NH və =CH qruplarına məxsus hidrogen siqnailləri müşahidə olunmaması başlanğıc reagentin sərf olunduğunu göstərir (şəkil 2.4.3).

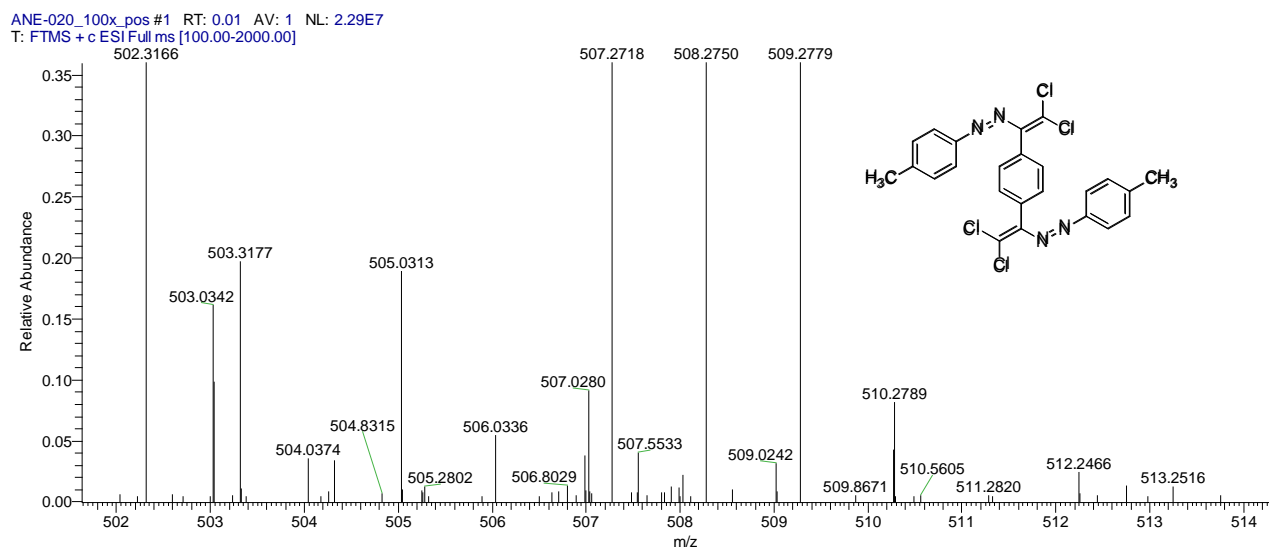
Reaksiya nəticəsində yaranan $\text{C}=\text{C}$ və $=\text{CCl}_2$ rabitələri ^{13}C spektrində uyğun olaraq 134.2 ($=\text{CCl}_2$) və 145.8 ($\text{C}=\text{CCl}_2$) piklərinin olması ilə sübut edilmişdir (şəkil 2.4.4).



Şəkil 2.4.3. 1,4-Bis[2,2-dixlor-1-(p-tolildiazenil)vinil]benzolun **28** ^1H spektri



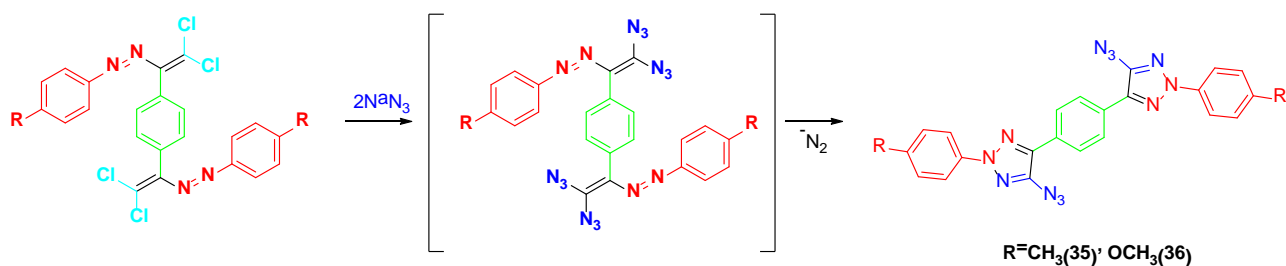
Şəkil 2.4.4. 1,4-Bis[2,2-dixlor-1-(p-tolildiazenil)vinil]benzolun **28** ^{13}C spektri



Şəkil 2.4.5. 1,4-Bis[2,2-dixlor-1-(p-tolildiazenil)vinil]benzolun **28** MAS spektri: ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır ($\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{N}_4^+$) $[\text{M}+\text{H}^+]$ 505.0329, tapılmışdır 505.0313

Tərəfimizdən benzoyl aldehydi əsasında 4 vəziyyətində azid qrupu saxlayan 2-əvəzlənmiş 1,2,3-triazolların effektiv yığılma üsulu işlənilib hazırlanmışdır [1, s. 5-10]. Bunu nəzərə alaraq, 1,4-bis[2,2-dixlor-1-(4-əvəzlidiazenil)vinil]benzolların natrium azidlə reaksiyası əsasında həyata keçirilmiş və 4-azido-2,5-difenil-2H-1,2,3-triazollar sintez edilmişdir (Sxem 53). Ədəbiyyatda bis-triazollar barəsində olduqca məhdud sayda məlumatların olması onların sintezini və tətbiq edilməsini aktuallaşdırır. Məhz

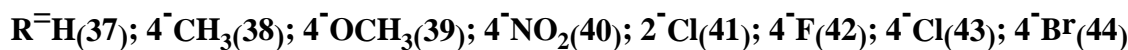
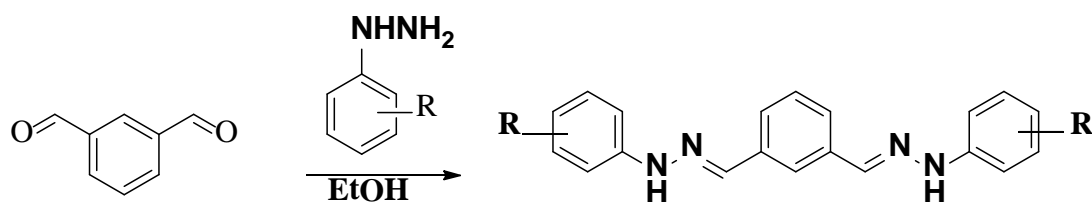
bu baxımdan Sxem 52 üzrə bis-dixlordiazabutadienlərin sintezin böyük əhəmiyyət kəsb edir.



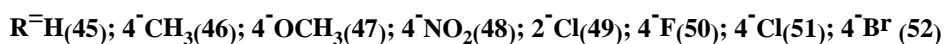
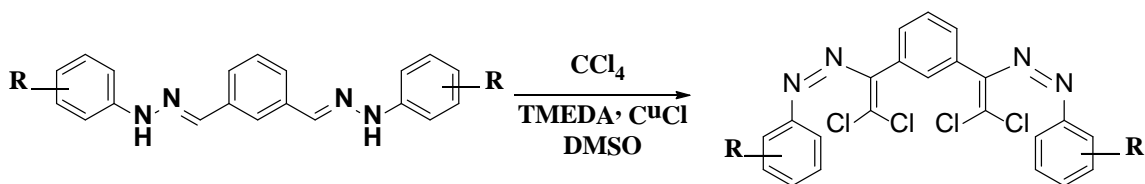
Sxem 56. 1,4-Bis[5-azido-2-(4-əvəzlifenil)-2H-1,2,3-riazol-4-il]benzolların sintezi

Beləliklə, katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində tereftal aldehydinin bis-fenilhidrazonlarından bis-dixlordiazabutadien törəmələrinin sintezi üçün sadə və effektiv üsul hazırlanmışdır. Sintezi edilmiş bis-dixlordiazabutadienlərin NaN_3 -lə növbəti funksionallaşdırılmasından triazol əsaslı fizioloji aktiv birləşmələrin sintezi həyata keçirilmişdir.

Katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində tereftal aldehydindən bis-dixlordiazabutadienlərin törəmələrinin sintezi üçün substratların ucuz olması, reaksiyanın asan getməsi, reaksiya məhsullarının ayrılmasının sadəliyi bu üsulun dixlordiazabutadienlərin sintezi üçün əlverişli olduğunu göstərir. Bunu əsas götürərək izoftal aldehydi ilə də analoji reaksiyalar aparılmışdır [3, s. 40-47] (Sxem 57, 58).



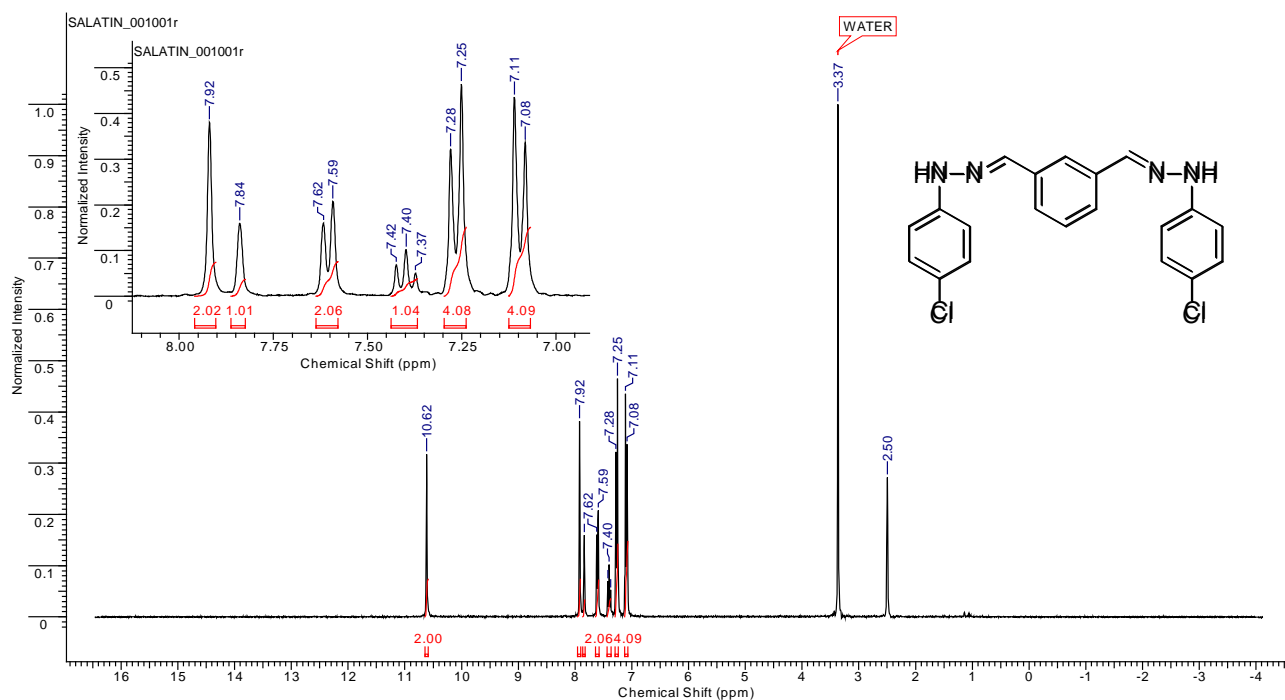
Sxem 57. İzofтал aldehydinin müxtlif əvəzli fenilhidrazonların sintezi



Sxem 58. 1,3-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-əvəzlifenil)diazenil]vinil}benzolların sintezi

Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşları (NMR, İQ, MAS) ilə müəyyən edilmişdir.

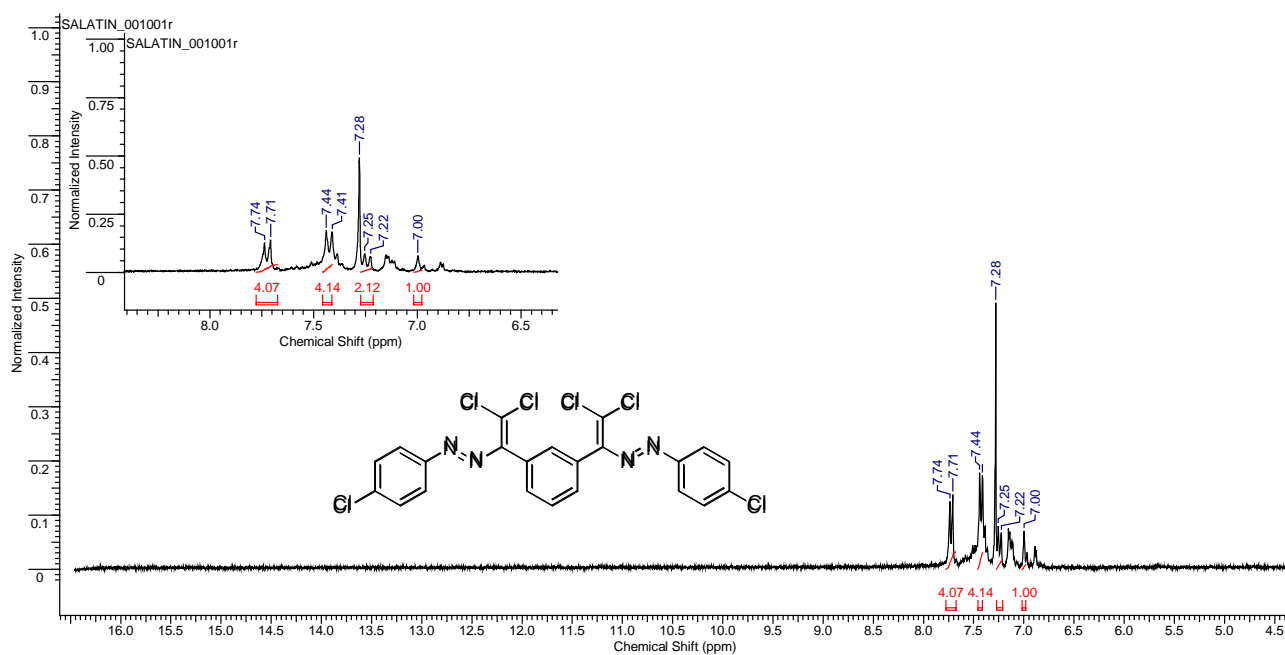
1,3-Bis{(E)-[2-(4-xlorfenil) hidrazon]metil}benzolun **43** NMR ^1H (DMSO; δ , m.h.) spektrində NH üçün 10.62 m.h. sinqlet, =CH 7.92 m.h. sinqlet, eyni zamanda aromatik nüvənin hidrogenləri multiplət olaraq 6.8-7.7 m.h. sahədə müşahidə olunur (şəkil 2.4.6).



Şəkil 2.4.6. 1,3-Bis{(E)-[2-(4-xlorfenil) hidrazon]metil}benzolun **43** ^1H spektri

Reaksiya məhsulu 1,3-bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-xlorofenil) diazenil]vinil} benzo-
lun **51** ^1H (DMSO; δ , m.h.) spektrində NH və =CH qruplarına məxsus hidrogen siq-
nallarının olmaması reaksiya zamanı başlanğıc reagent olan hidrazonun tamamilə sərf
olunduğunu göstərir (şəkil 2.4.7).

Tereftal və izoftal aldehydlərinin olefinləşmə reaksiyalarını nəticələrini nəzər-
dən keçirib sonradan elektroakseptor flüor atomları daxil edilmiş 2,3,5,6-tetraflü-
ortereftal aldehydinin reaksiyalarından alınmış nəticələrin müqayisəli tədqiqi aparıl-
mışdır.

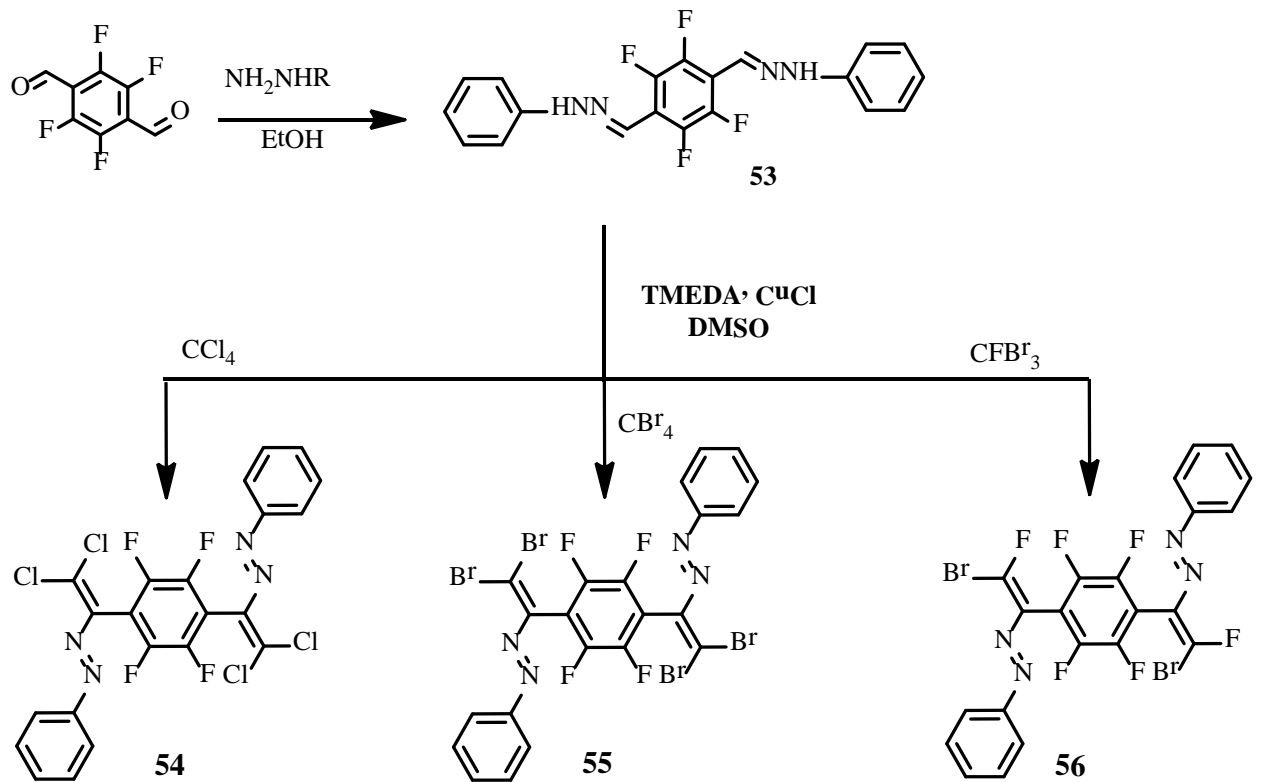


Şəkil 2.4.7. 1,3-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-xlorofenil)diazenil]vinil}-benzölün **51** ^1H spektri

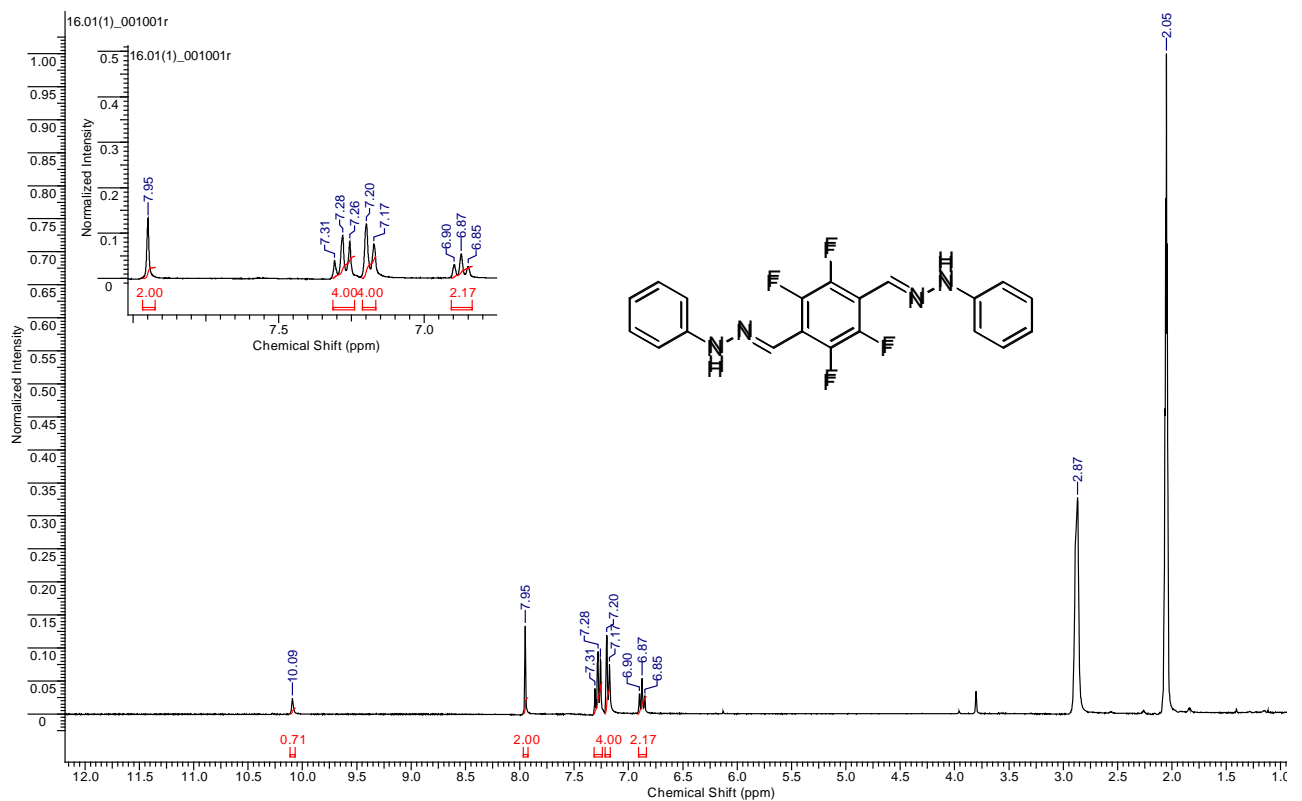
2.5. 2,3,5,6-tetraflüortereftal aldehydlərindən bis-dihalogendiazabutadienlərin sintezi

Bis hidrazin əsasında sintez edilmiş bis{4-[2,2-dixlor-1-(4-əvəzlifeny)vinil] diazenil]fenil}metan birləşmələrinin boya maddələri kimi təbiqini, qeyri-kovalent əlaqələrin öyrənilməsində bir model kimi istifadə edilməsini nəzərə alaraq, növbəti tədqiqatlar bis aldehydlərlə davam etdirilmişdir [3, s. 40-47; 225, s. 5032-5038; 153, s. 95]. Belə ki, tetraflüortereftal aldehydi əsasında sintez edilmiş bis-fenilhidrazonların katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində bis-polihalogenli birləşmələrin sintezi, kristal dizaynda qeyri-kovalent əlaqələrin, əsasən $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ qarşılıqlı təsir rolunun araşdırılması zərif üzvi sintez və kristallokimya baxımından böyük əhəmiyyət kəsb edir (Sxem 59).

2,2'-[(Perflüor-1,4-fenil)bis(metaniliden)]bis(1-fenilhidrazin) **53** NMR ^1H (CD_3) $_2\text{CO}$; δ , m.h.) spektrində NH üçün 10.09 m.h. sinqlet, =CH 7.95 m.h. sinqlet, eyni zamanda aromatik nüvənin hidrogenləri 6.85-6.90 (t, 2H, Ar), 7.18 (d, $J=7.79$, 4H, Ar) və 7.26-7.31 (t, 4H) m.h. sahədə müşahidə olunur (şəkil 2.5.1).

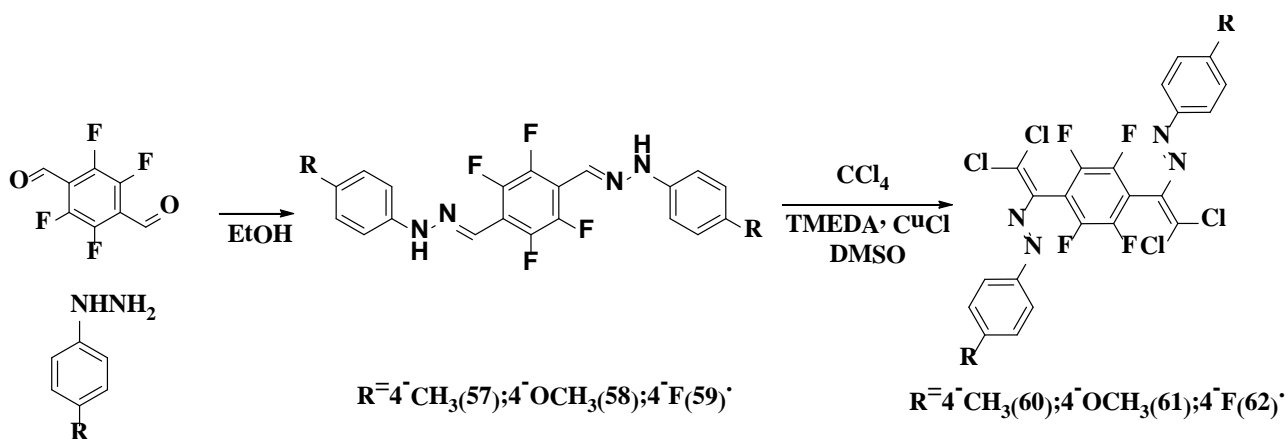


Sxem 59. Tetraflüortereftal bis-fenilhidrazonların polihalogen metanlarla reaksiyası

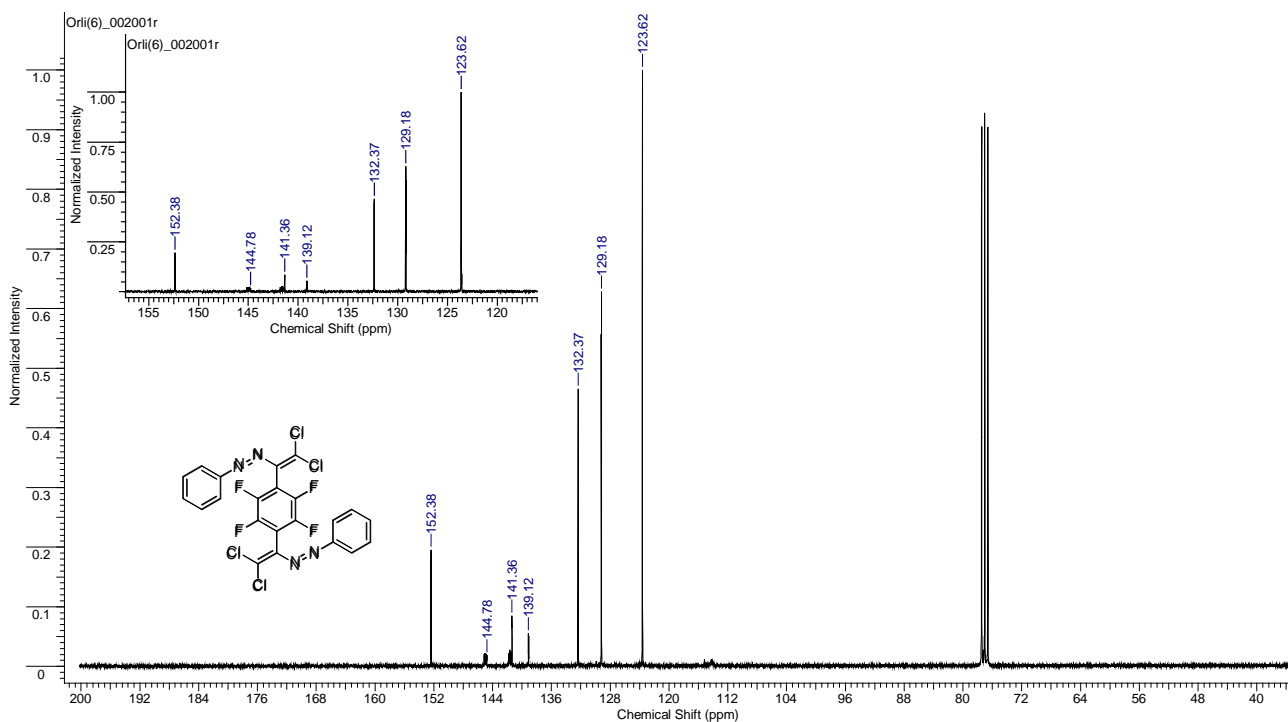


Şekil 2.5.1. 2,2'-[(Perflüor-1,4-fenil)bis(metaniliden)]bis-(1-fenilhidrazin) in **53** NMR ^1H spektri

Reaksiya məhsulu 2,2'-[(perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dixloroeten-1,1-diil)]-bis(1-fenildiazen) **54** ^1H (DMSO; δ , m.h.) spektrində NH və=CH qruplarına məxsus hidrogen siqnallarının olmaması reaksiya zamanı başlanğıc reagent olan hidrazonun tamamilə sərf olunduğunu göstərir. Sxem 60-dan görüldüyü kimi reaksiya nəticəsində C=C və=CCl₂ rabitələri əmələ gəlmişdir ki, bu da ^{13}C spektrində uyğun olaraq (=CCl₂) və (C=CCl₂) 123.62, 129.18 m.h sahədə piklərinin olması ilə sübut edilmişdir (şəkil 2.5.2).

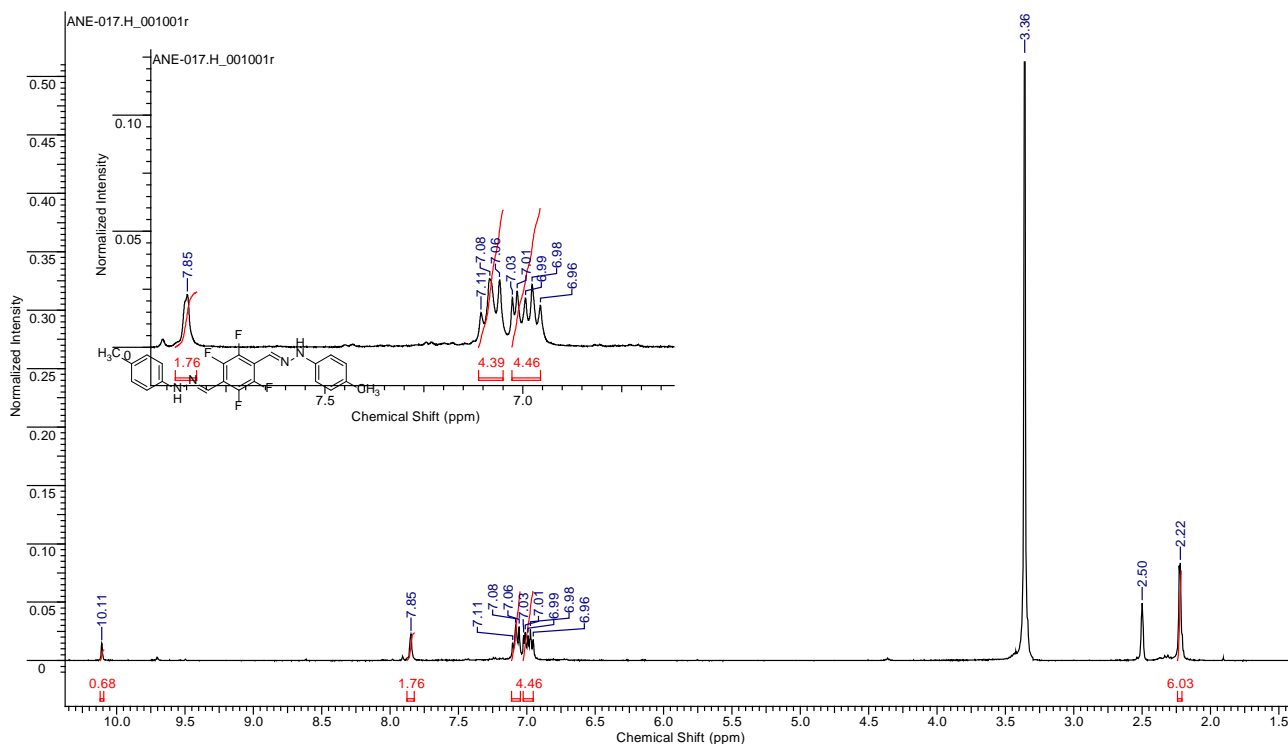


Sxem 60. Tetraflüortereftal bis-fenilhidrazonların katalitik olefinləşmə reaksiyası



Şəkil 2.5.2. 2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen) bis(2,2-dixloroeten-1,1-diil)]bis(1-fenildiazen) in **54** ^{13}C spektri

(2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenil)bis(metanililden)]bis[1-(p-tolil)hidrazin]in **54** NMR ^1H , DMSO- d_6 ; δ , m.h.) spektrində NH üçün 10.11 m.h. sinqlet, =CH 7.85 m.h. sinqlet, eyni zamanda aromatik nüvənin hidrogenləri multiplət olaraq 6.96-7.03 (m, 4H); 7.06-7.11 (m, 4H); m.h. sahədə müşahidə olunur (şəkil 2.5.3).



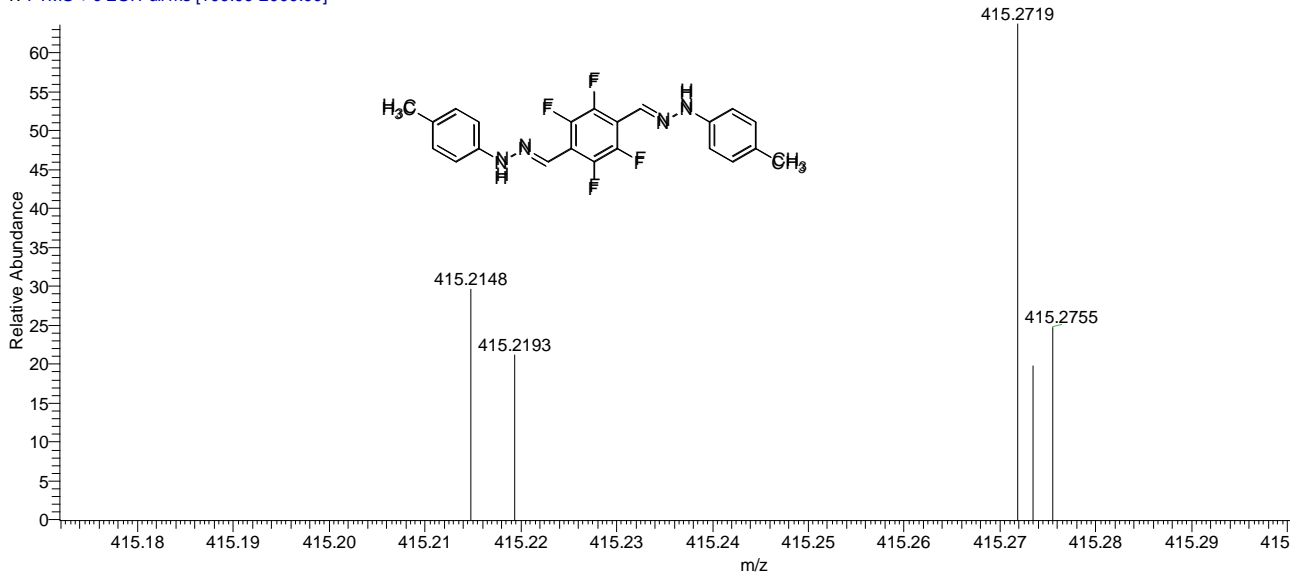
Şəkil 2.5.3. ((2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenil)bis(metanililden)]-bis[1-(p-tolil)hidrazin]in) **57** ^1H spektri

(2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenil)bis(metanililden)]bis[1-(p-tolil)hidrazin]in **57** quruluşu MASS spektroskopiyası metodu ilə də təsdiqlənmişdir və ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır ($\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{F}_{42}\text{N}_4^+$) $[\text{M}+\text{H}^+]$ 415.1541, tapılmışdır 415.2148 (şəkil 2.5.4).

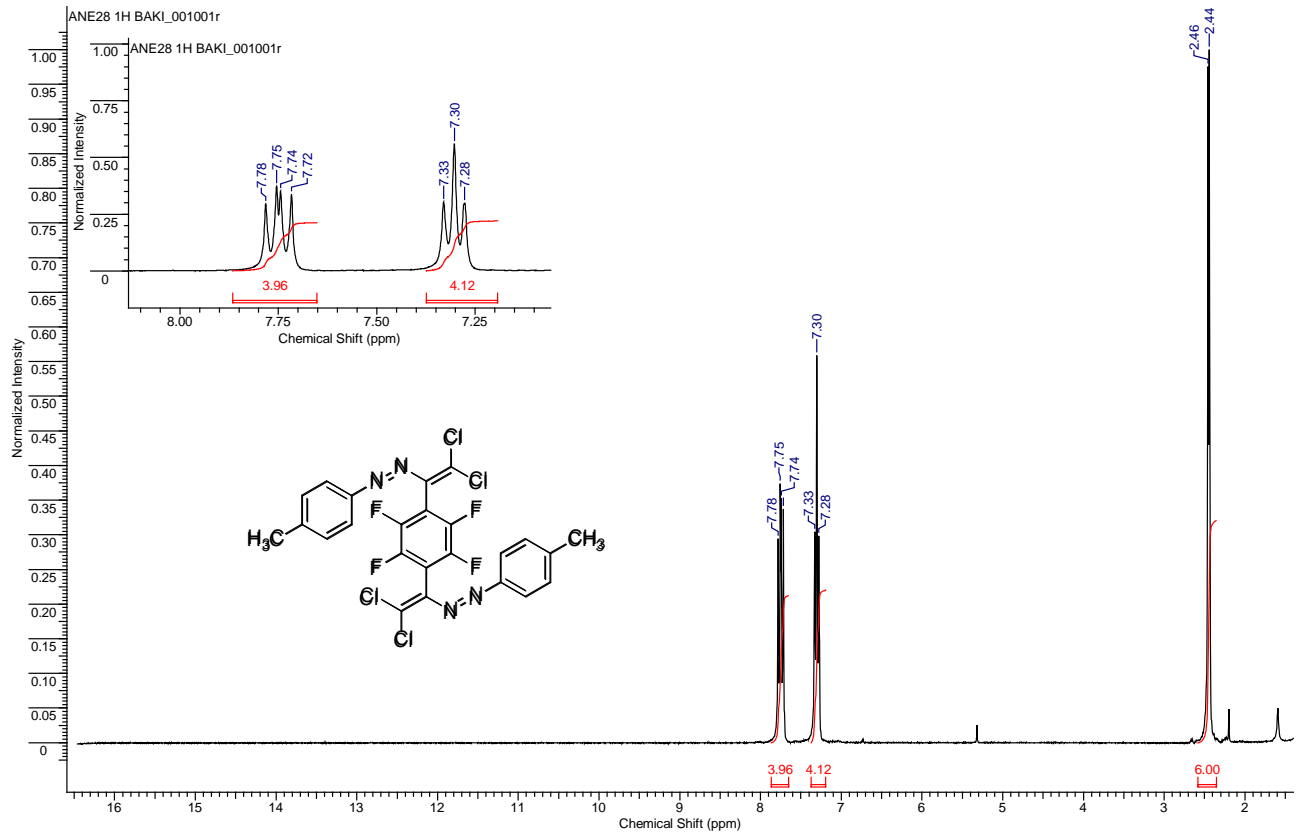
Reaksiya məhsulu 2,2'-[(perflüor-1,4-fenil)bis(2,2-dixloreten-1,1-diil)]bis[1-(p-tolil) diazen]-in **60** ^1H (CDCl_3 ; δ , m.h.) spektrində NH və =CH qruplarına məxsus hidrogen siqnallarının olmaması reaksiya zamanı başlanğıc reagent olan hidrazonun tamamilə sərf olduğunu göstərir (şəkil 2.5.5).

Həmçinin reaksiya nəticəsində $\text{C}=\text{C}$ və $\text{C}=\text{CCl}_2$ rabitələri əmələ gəlmişdir ki, bu da ^{13}C spektrində uyğun olaraq ($=\underline{\text{C}}\text{Cl}_2$) və ($\underline{\text{C}}=\text{CCl}_2$) 123.66; 129.86 m.h sahədə piklərinin olması ilə sübut edilmişdir (şəkil 2.5.6).

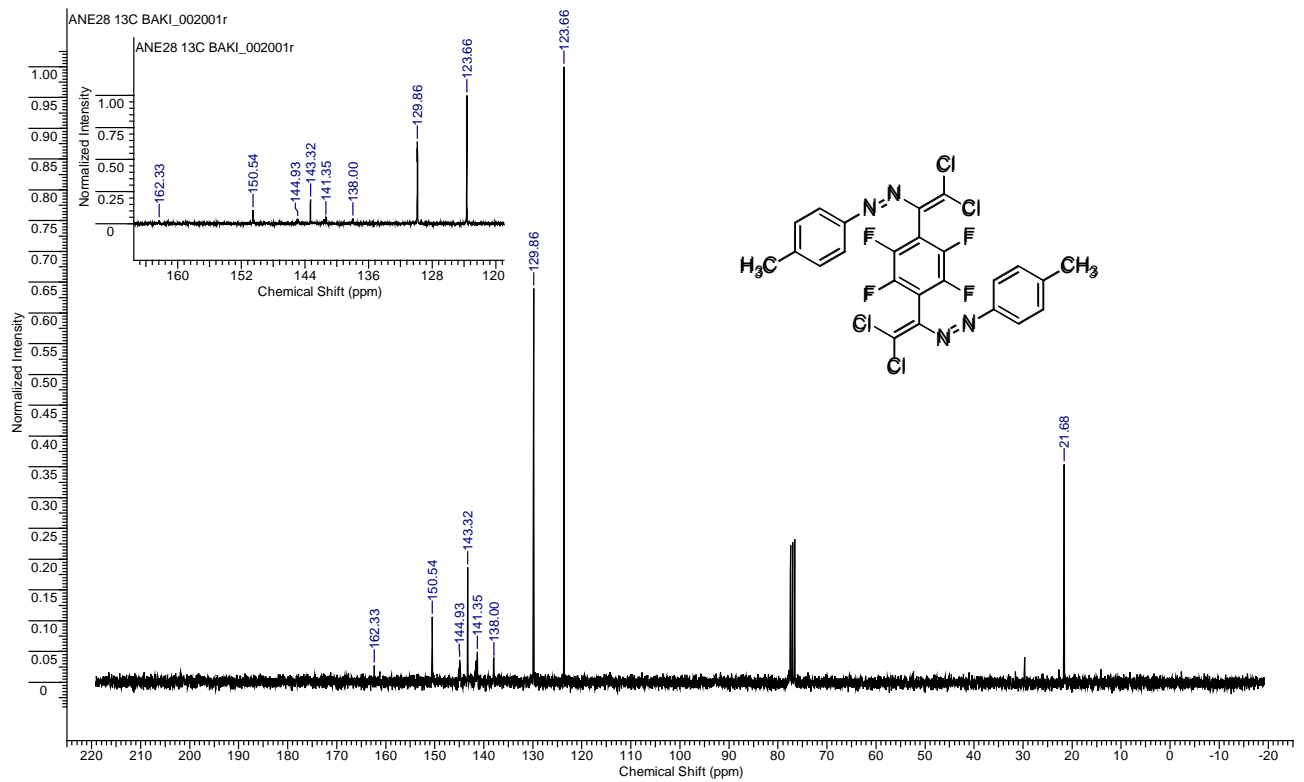
ANE-017_100x_pos #34 RT: 0.89 AV: 1 NL: 1.11E4
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-2000.00]



Şəkil 2.5.4. (2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenil)bis(metanililden)]bis[1-(p-tolil)hidrazin]in **57** quruluşu MASS spektri

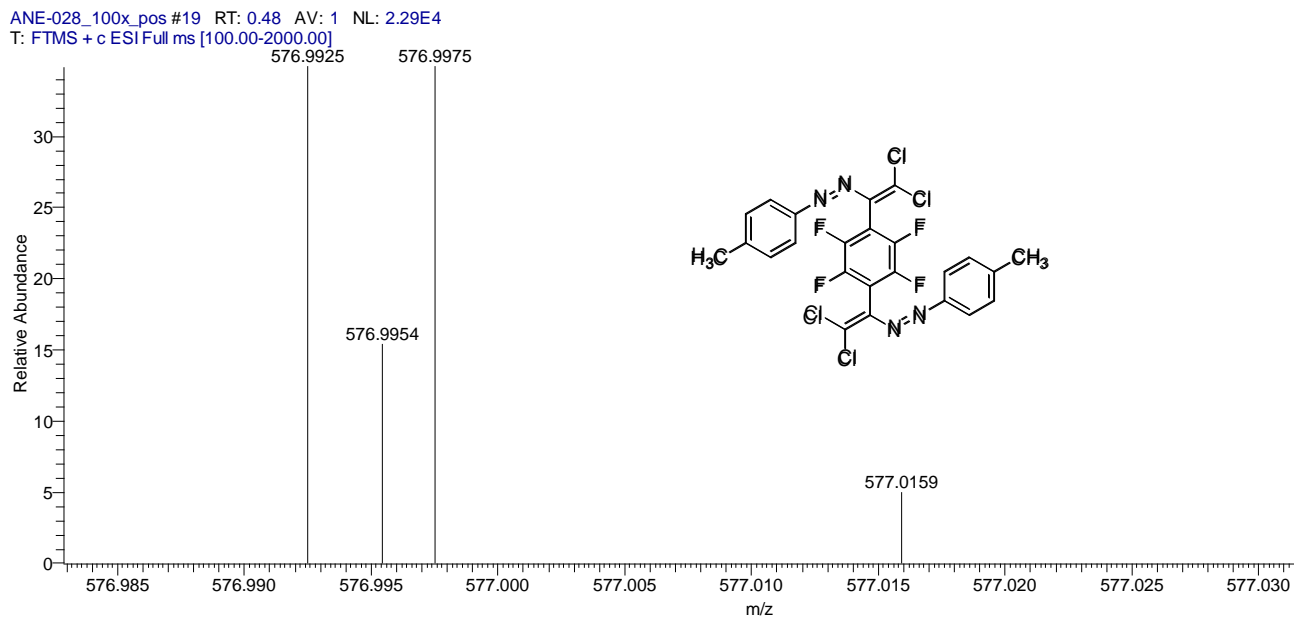


Şəkil 2.5.5. 2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dixloreten-1,1-diil)]-bis[1-(p-tolil) diazen]in **60** ¹H spektri



Şəkil 2.5.6. 2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dixloreten-1,1-diil)]-bis[1-(p-tolil) diazen]in ^{13}C spektri

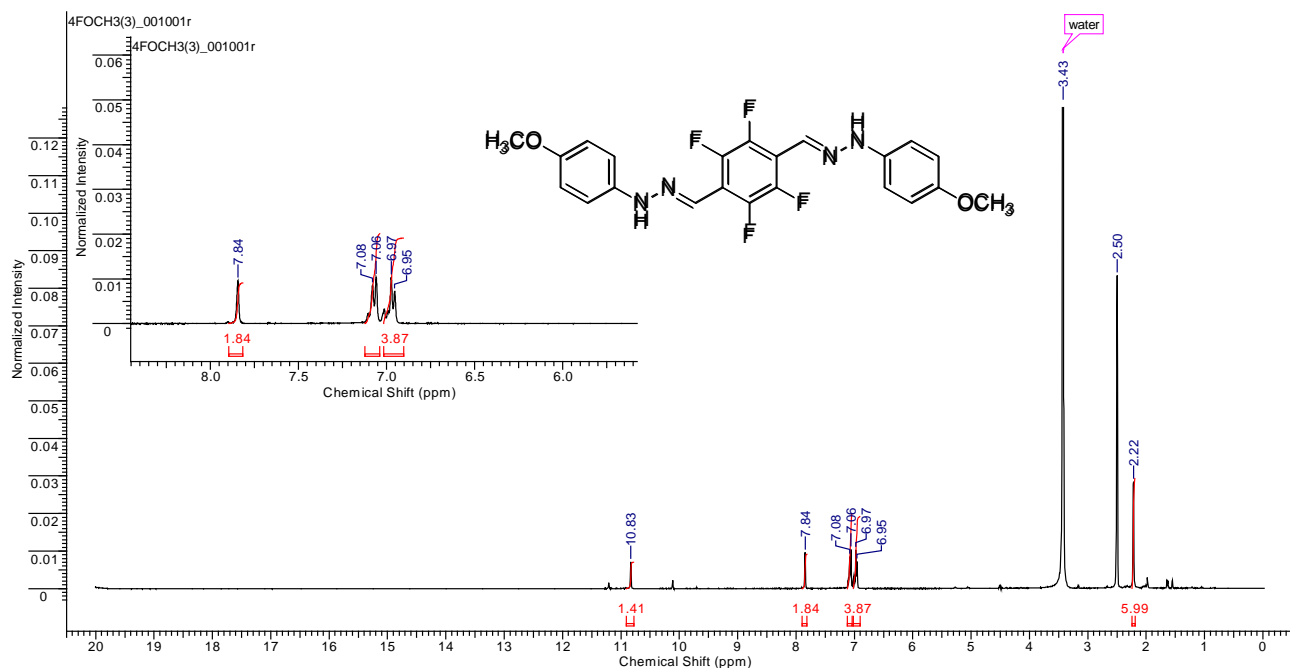
2,2'-[(perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dixloreten-1,1-diil)]bis[1-(p-tolil) diazen]in **60** MAS-spektri ilə da quruluşu təsdiqlənmişdir (şəkil 2.5.7).



Şəkil 2.5.7. ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır ($\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{F}_4\text{N}_4^+$) $[\text{M}+\text{H}^+]$

576.9952, tapılmışdır 576.9954

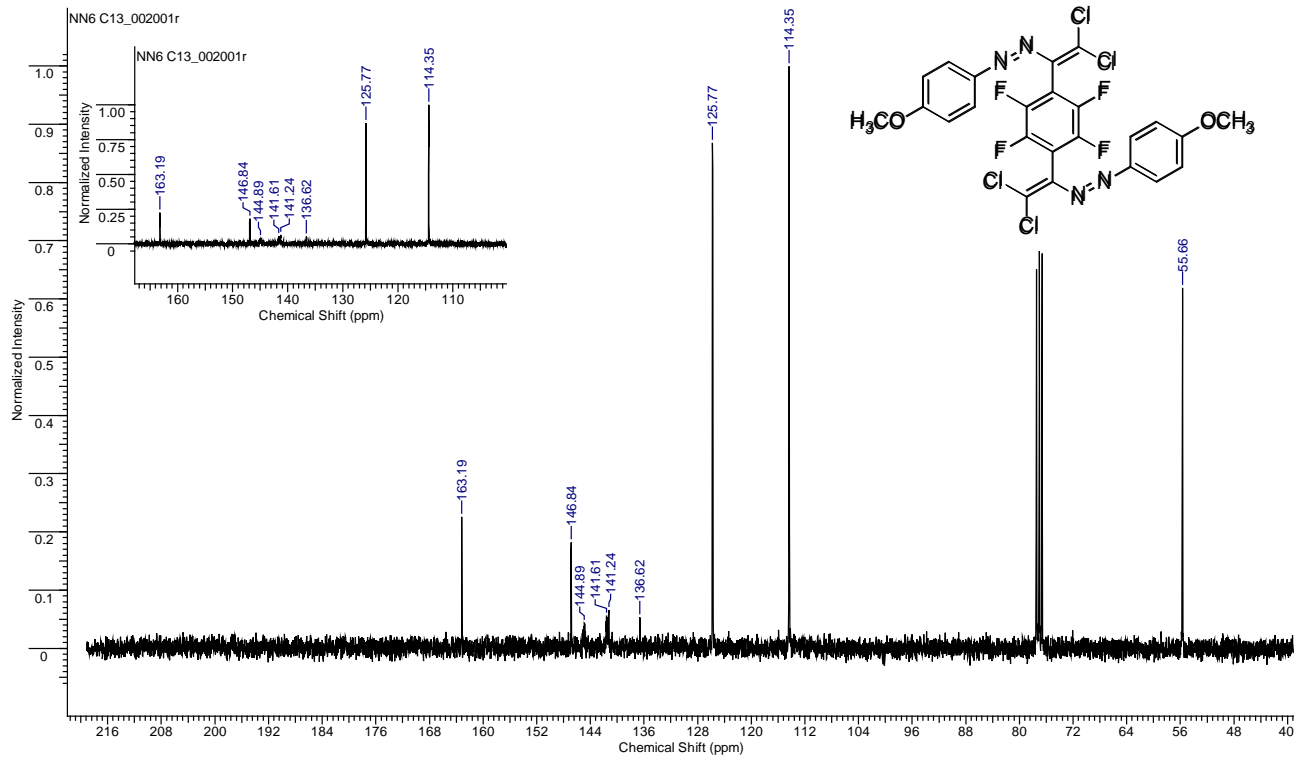
(2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenilen)bis(metanililiden)]bis[1-(4-metoksifenil)hidrazin]in **58** NMR ^1H , DMSO- d_6 ; δ , m.h.) spektrində NH üçün 10.83 m.h. sinqlet, =CH 7.84 m.h. sinqlet, eyni zamanda aromatik nüvənin hidrogenləri multiplet olaraq 6.96 (d, J=7.95, 4H, Ar); 7.07(d, J=8.44, 4H, Ar); m.h. sahədə müşahidə olunur (şəkil 2.5.8).



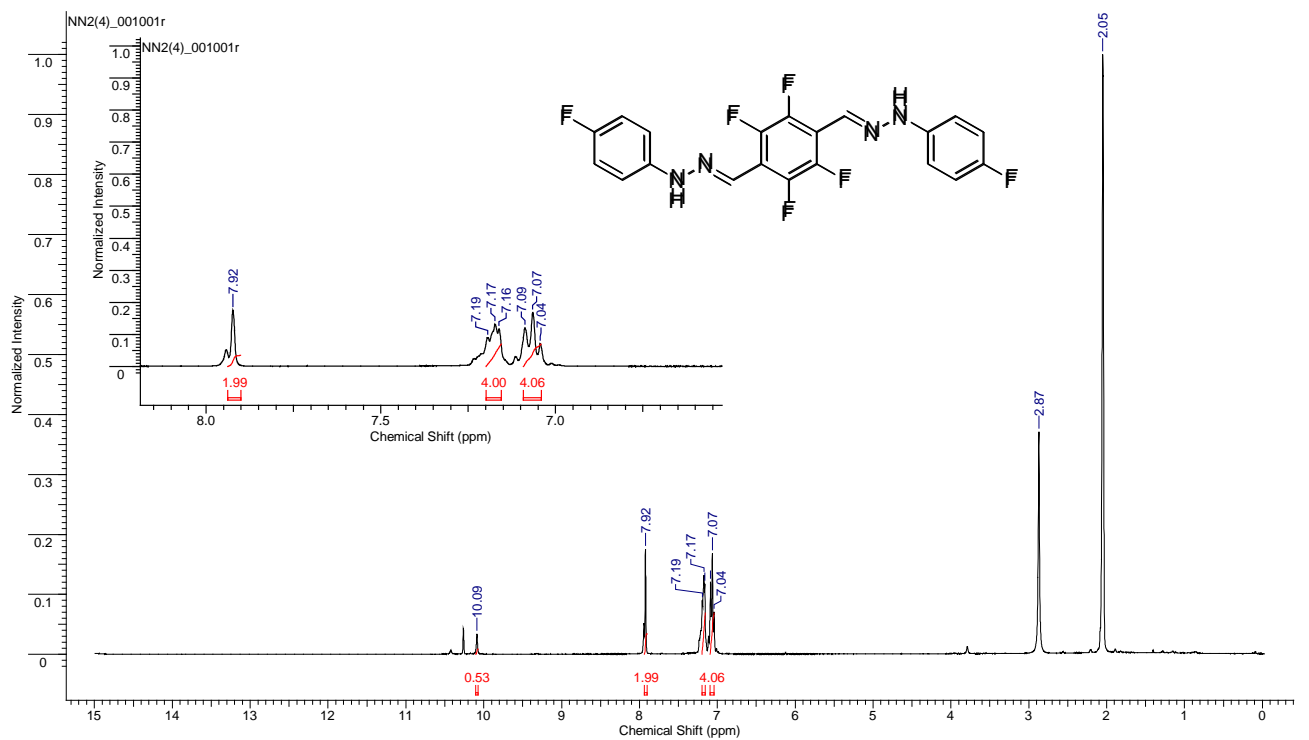
Şəkil 2.5.8. 2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenilen)bis(metanililiden)]-bis[1-(4-metoksifenil)hidrazin]in NMR ^1H spektri

Reaksiya məhsulu 2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenilen)bis(metanililiden)]bis[1-(4-metoksifenil)hidrazin]in **61** in ^1H (CDCl_3 ; δ , m.h.) spektrində NH və =CH qruplarına məxsus hidrogen siqnallarının olmaması reaksiya zamanı başlanğıc reagent olan hidrazonun tamamilə sərf olunduğunu göstərir (şəkil 2.5.9). Sxem 57-dən görüldüyü kimi reaksiya nəticəsində $\text{C}=\text{C}$ və $\text{C}=\text{CCl}_2$ rabitələri əmələ gəlmişdir ki, bu da ^{13}C spektrində uyğun olaraq ($\text{C}=\text{C}$) və ($\text{C}=\text{CCl}_2$) 114.35; 125.77 m.h sahədə piklərinin olması ilə sübut edilmişdir (şəkil 2.5.9).

(2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenilen)bis(metanililiden)]bis[1-(4-fluorfenil)hidrazin]in **59** NMR ^1H , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$; δ , m.h.) spektrində NH üçün 10.09 m.h. sinqlet, =CH 7.92 m.h. sinqlet, eyni zamanda aromatik nüvənin hidrogenləri multiplet olaraq 7.04-7.09 (m, 4H, Ar); 7.16-7.19 (m, 4H, Ar) m.h. sahədə müşahidə olunur (şəkil 2.5.10).

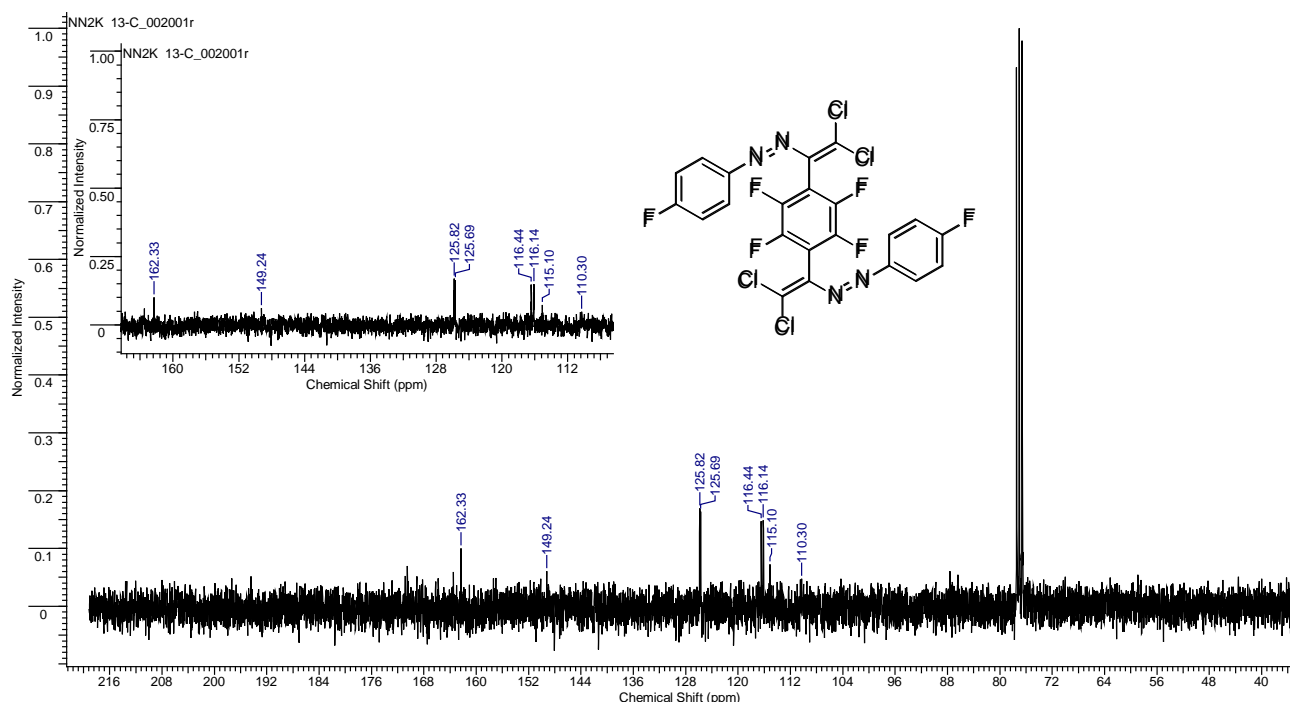


Şəkil 2.5.9. 2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dixloreten-1,1-diil)]bis[1-(4-metoksifenil)diazen]in **61** ^{13}C spektri



Şəkil 2.5.10. (2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenilen)bis(metaniliden)]bis[1-(4-flüorfenil)hidrazin]in **59** ^1H spektri

Reaksiya məhsulu 2,2'-[(perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dixloreten-1,1-diil)]bis[1-(4-flüorfenil)diazen]in **62** ^1H (CDCl_3 ; δ , m.h.) spektrində NH və=CH qruplarına məxsus hidrogen siqnallarının olmaması reaksiya zamanı başlanğıc reagent olan hidrazonun tamamilə sərf olunduğunu göstərir. Sxem 57-dən görüldüyü kimi reaksiya nəticəsində $\text{C}=\text{C}$ və $\text{C}=\text{CCl}_2$ rabitələri əmələ gəlmişdir ki, bu da ^{13}C spektrində uyğun olaraq ($\text{C}=\text{CCl}_2$) və ($\text{C}=\text{CCl}_2$) 125.69, 125.82 m.h sahədə piklərinin olması ilə sübut edilmişdir (şəkil 2.5.11).

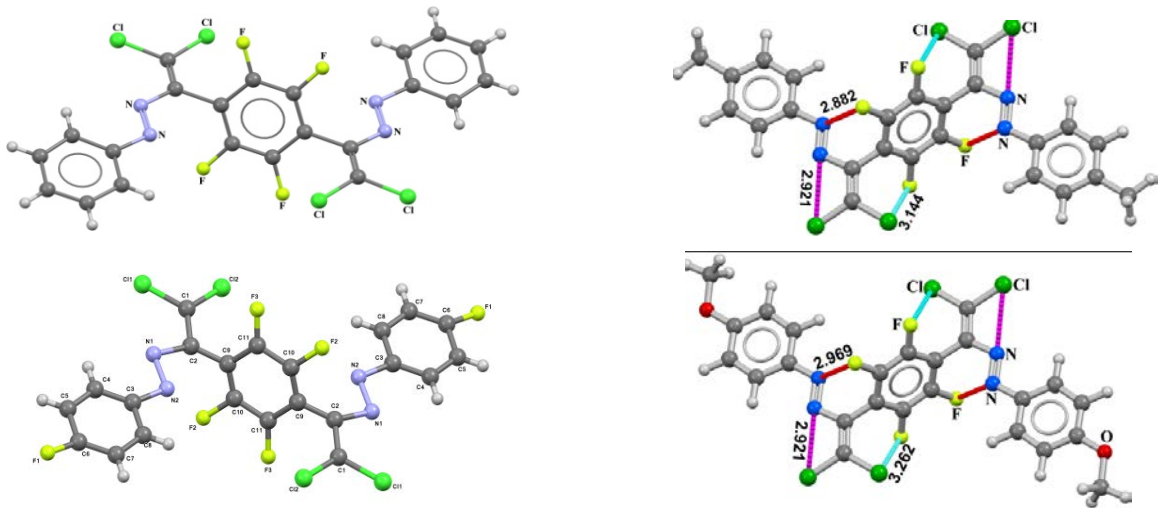


Şəkil 2.5.11. 2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dixloreten-1,1-diil)]-bis[1-(4-flüorfenil)diazen]in **62** ^{13}C spektri

Reaksiya məhsullarından **54**, **60-62** birləşmələrinin molekulyar quruluşu RQA metodu ilə bir daha təsdiq olunmuşdur (şəkil 2.5.12).

60, **61**, **62** birləşmələri P-1 mərkəzi simmetrik fəza qrupu ilə triklirik kristal sistemdə kristallaşır (cədvəl 2.5.1)

Bütün birləşmələr E-izomer formada kristallaşır. Belə ki, quruluşun uyğunsuzluğu (120° 6 üzvlü nüvə üçün halogen əlaqəsi uyğun deyil), Cl və F həmçinin F və N atomları arasında halogen əlaqəsi hesabına yaranan rezonanslığın olmaması, eyni zamanda



Şəkil 2.5.12. 2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dixloreten-1,1-diil)]-bis[1-(4-əvəzlifenil)diazen]in molekulyar quruluşu

Cədvəl 2.5.1

54,60-62 birləşmələri üçün kristalpoqrafik və quruluş məlumatları

	54	60	61	62
Empirik formul	$C_{22}H_{10}Cl_4F_4N_4$	$C_{24}H_{14}Cl_4F_4N_4$	$C_{24}H_{14}Cl_4F_4N_4O_2$	$C_{22}H_8Cl_4F_6N_4$
Molekul kütləsi	548.14	576.19	608.19	584.12
Temperatur (K)	296(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Kristal sistem	Monoklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Space group	$P2_1/c$	P-1	P-1	P-1
a (Å)	12.2519(4)	5.9278(9)	6.9129(9)	5.9287(4)
b (Å)	7.2378(3)	7.2851(11)	7.2480(9)	7.2856(5)
c (Å)	13.8051(5)	15.889(3)	14.7369(19)	14.8040(9)
α , °	90	97.953(5)	76.471(5)	97.067(2)
β , °	112.020(10)	97.431(5)	81.089(5)	95.028(2)
γ , °	90	111.124(4)	64.077(5)	112.098(2)
V (Å ³)	1134.89(7)	621.87(17)	644.50(15)	581.70(7)
Z	2	1	1	1
ρ (g cm ⁻³)	1.604	1.539	1.567	1.667
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0.574	0.528	0.519	0.577
F (000)	548	290	306	290
$R1^a$ ($I \geq 2\sigma$)	0.0310	0.0390	0.0418	0.0324
$wR2^b$ ($I \geq 2\sigma$)	0.0875	0.0812	0.0966	0.0766
GOOF	1.064	1.007	1.007	1.034

54, 60-62 birləşmələrində «normal» molekul daxili əlaqələrin zəif olması molekulun davamlılığını (planarlığını) pozur. C=C olefinlər və azo-aromatik sintonlar müstəvi quruluşludur, perflüorlu sintonlar isə uyğun olaraq dihedral bucaqlar $69,9 (3)^\circ$ və $65,6 (4)^\circ$ (OCH₃), $64,7 (4)^\circ$ və $61,8 (3)^\circ$ (CH₃), $64,50 (19)^\circ$ və $64,28 (19)^\circ$ (H), $66,0 (2)^\circ$ və $62,3 (2)^\circ$ (F) əmələ gətirir [225, s. 5032-5038] (cədvəl 2.5.2).

Cədvəl 2.5.2

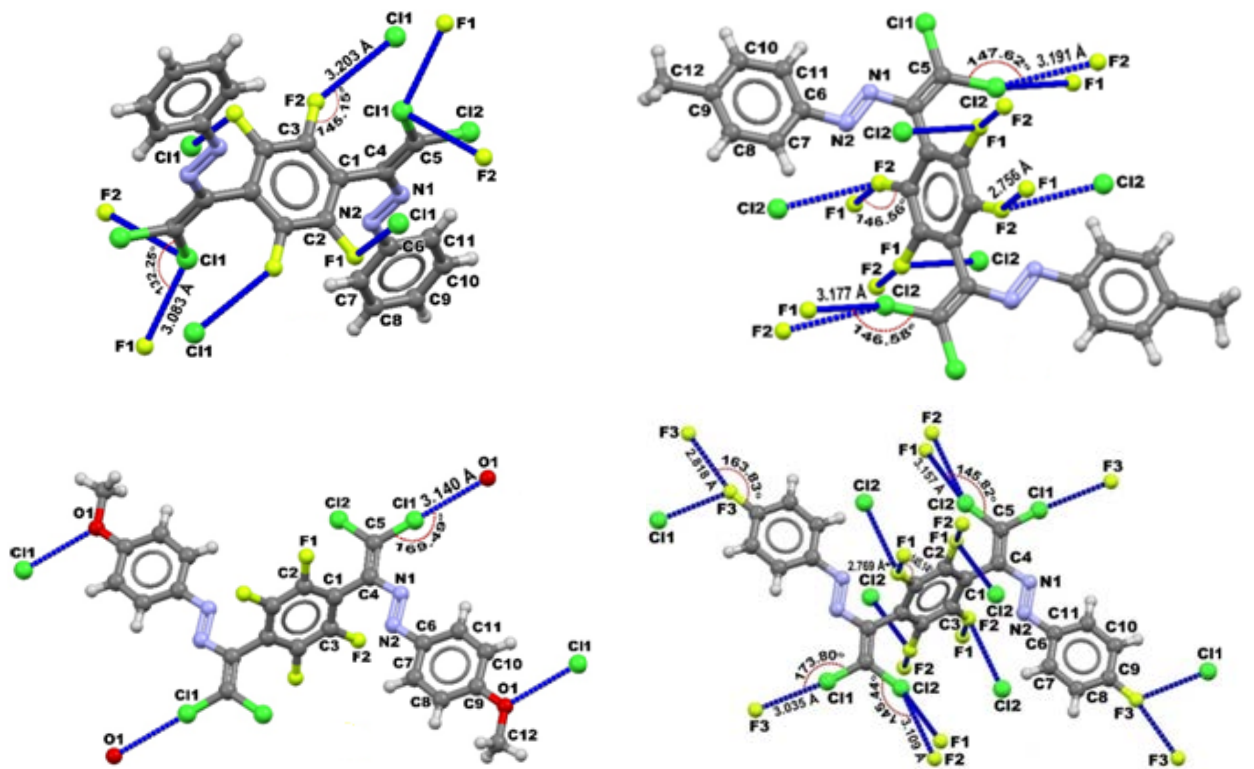
54, 60-62 in dihedral bucaqları

54	F...Cl, <C3 1 4 5, -64.50(19)	<C3C1C4N1, 117.35(15)
	F...N, <C2 141, -64.28(19)	<C2C1C4C5, 113.88(16)
60	F...Cl, <C2C1C4C5, -64.7(4)	<C2C1C4N1, 115.4(3)
	F...N, <C3C1C4N1, -61.8(3)	<C3C1C4C5, 118.1(3)
61	F...Cl, <C2C1C4C5, 69.9(3)	<C2 C1 C4 N1, -110.9(3)
	F...N, <C3C1C4N1, 65.6(4)	<C3C1C4C5, -113.5(3)
62	F...Cl, <C2C1C4C5, -66.0(2)	<C2C1C4N1, 114.16(18)
	F...N, <C3C1C4N1, -62.3(2)	<C3C1C4C5, 117.56(19)

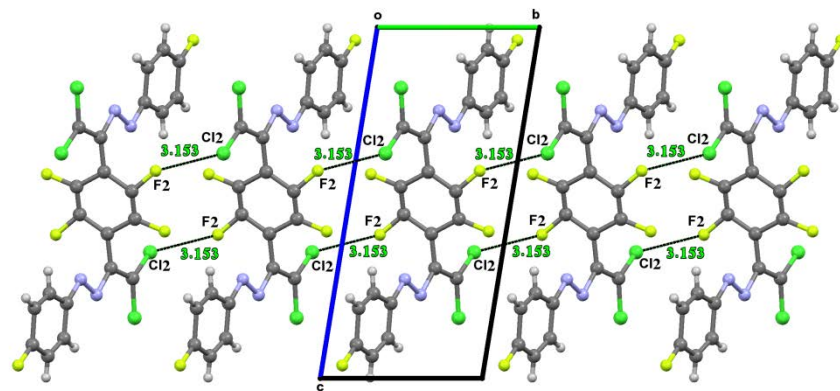
Perflüorlu sintonda F atomunun olması 60-62 birləşmələrində bir çox halogen əlqələri ilə Hammett σ_p -para əvəzləyici sabiti və [-0,27 (OCH₃), -0,27 (CH₃), 0,00 (H), 0,06 (F)] [49, c. 18, s. 53-88, 110-121, 322-343] dihedral bucaqları arasında dəqiq asılılığın olmamasına səbəb olur (şəkil 2.5.13).

Kristalın qablaşmasında molekullararası qeyri-kovalent halogen-halogen (Cl...F) əlaqələrinin, molekullararası F...H hidrogen rabitələrinin və Cl→ π qarşılıqlı təsirlərin olması müəyyən edilmişdir [3, s. 40-47; 225, s. 5032-5038] (şəkil 2.5.14).

Cl, Br, J atomları ilə müqayisədə F atomu özünü pis polyarlaşan ağır halogen kimi aparır [76, s. 2697-2700; 64, s. 8645-8655; 121, s. 34750-34757; 114, s. 2070-2090; 208, s. 407-418; 179, s. 205-207; 168, s. 6593-6594]. Beləliklə 5-də yalnız Cl-O tipli molekul daxili qeyri-kovalent əlaqə mövcuddur və uzunluğu $3,140 (19) \text{ \AA}$ (qarşılıqlı əlaqədə olan atonların Vander Vals radiusları, Cl+O=1,75+1,52=3,27 \AA) [63, s. 441-448] və $\angle C5-C11 \cdots O1$ bucağı $169,49^\circ$ təşkil edir. 5 birləşməsində aromatik



Şəkil 2.5.13. 54, 60-62 birləşmələrinin molekulyar quruluşu. molekullarası halogen rabitələri göy qırıq xətlərlə göstərilmişdir.



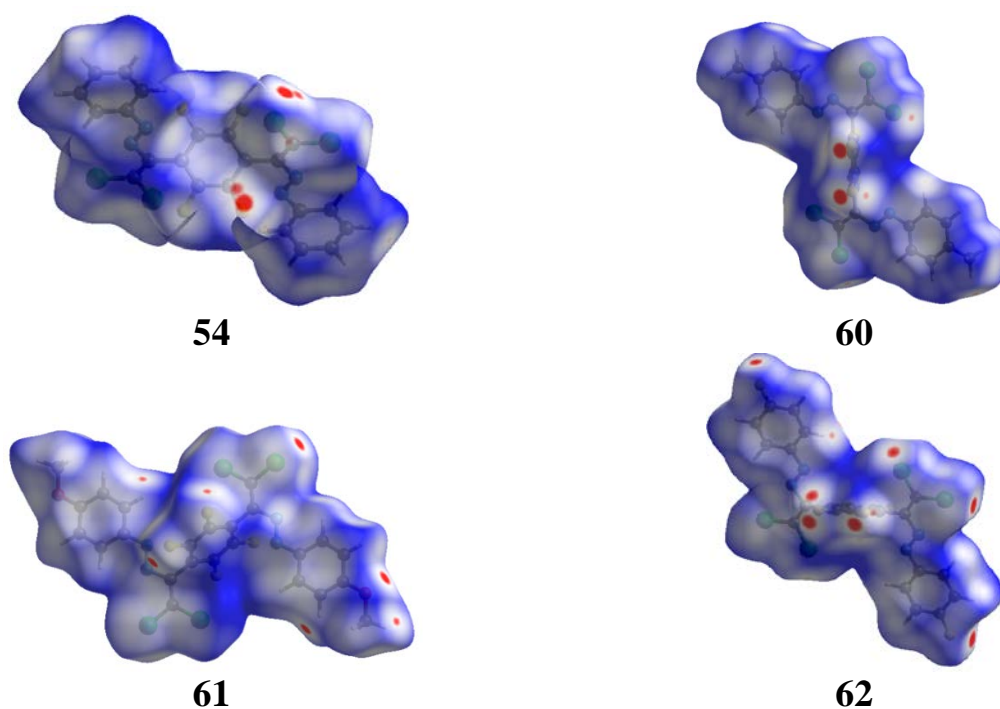
Şəkil 2.5.14. Molekullarası qeyri-kovalent əlaqələr

nüvə halogen əlaqəsinin yaranmasında elektrodonor və ya elektroakseptor mərkəz kimi iştirak etmir. **60** birləşməsində 3 zəif halogen rabitələri Cl2...F2, Cl2...F1 və F2...F1 müəyyən edilmiş uzunluqları 3,191 (17), 3,177 (2) və 2,756 (2) Å (qarşılıqlı əlaqədə olan atonların Vander Vals radiusları Cl+F=1,75+1,47=3,22 Å və F+F=1,47+1,47=2,94 Å) [63 s. 441-448], bucaqlar isə uyğun olaraq $\angle C5-C12...F2$ 147,62°, $\angle C5-C12...F1$ 146,58° və $\angle C3-F2...F1$ 146,56° təşkil edir. Eyni zamanda **60**

birleşməsində xlor atomları iki donor mərkəzli halogen əsaqəsi yaradır. **54** birləşməsində «amfoter» mərkəz (donor halogen rətitə və akseptor hlogen rəbitə) əmələ gəlir və rəbitənin parametrləri $C11 \cdots F1$ 3.083 (10) Å, $5C5-C11 \cdots F2$ 132,25° və $F2 \cdots C11$ 3,203 (10) Å $\angle C3-F2 \cdots C11$ 145,15°.

62 azo-boyası perflüorlu aromatik nüvədə flüor atomu donor [$F2 \cdots F1$ 2.769 (15) Å, $\angle C3-F2 \cdots F1$ 145.14°] və akseptor [$Cl2 \cdots F1$ 3.157 (13) Å, $\angle C5-Cl2 \cdots F1$ 145,82° və $Cl2 \cdots F2$ 3,109 (11) Å $\angle C5-Cl2 \cdots F2$ 145,44°] halogen əlqəsi üçün yaxşı nümunə kimi verilə bilər. Para F atomu özünü donor halogen əlaqə [$F3 \cdots F3$ 2.818 (2) Å, $\angle C9-F3 \cdots F3$ 163,83°] və akseptor [$Cl1 \cdots F3$ 3.035 (14) Å, $\angle C5-Cl1 \cdots F3$ 173.80°] mərkəz kimi aparır, həmçinin xətti quruluşa yaxın hər iki bucaqlar halogen qarşılıqlı təsirə uyğun gəlir.

54, 60-62 birləşmələrinin molekulyar quruluşunda qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələri tədqiq etmək üçün hirşfeld səth analizi də aparılmışdır (şəkil 2.5.15).



Şəkil 2.5.15. **54, 60-62** birləşmələrinin Hirşfeld səthi

Tereftal aldehidi ilə aparılan reaksiyalar zamanı alınan birləşmələrin monokristallarının alınmaması bir daha onu göstərir ki, qeyri kovalent əlaqələr kristalların formalaşmasında əsas hərəkətverici qüvəllərdən biridir.

2.5.1. Qeyri-kovalent əlaqələr və onların azo-boyaların dizaynında rolu

Yüz ildən bir az artıq vaxt keçdikdən sonra məlum olub ki, klassik hidrogen rabitəsi, geniş yayılması və əhəmiyyətinə baxmayaraq, məlum olanlardan yalnız biridir. Belə ki, bir çox xassələri ilə kovalent rabitəni xatırladan çox güclü, və eyni zamanda van-der-vaals qarşılıqlı əlaqələrindən, demək olar ki, heç nə ilə seçilməyən çox zəif hidrogen rabitələri mövcuddur. Hidrogen rabitəsində əsasən elektrostatik qarşılıqlı əlaqə yalnız bəzi quruluşlar üçün xarakterikdir. Hidrogen rabitəsinin uzunluğu van-der-vaals radiuslarının cəmindən heç də az deyil, və hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi üçün atomlardan birinin yüksək elektromənfiyyətə malik olmasına ehtiyac yoxdur. Sadəcə rabitənin bir balaca polyar olması kifayət edir. Hidrogen rabitələrinin dissosiasiya enerjisinin diapazonu 0.2 - 40 kkal/mol həddində yerləşir, və konkret növ hidrogen rabitəsinin xassələri onun bu şkalada yerləşməsindən asılıdır.

Hidrogen rabitəsinin ümumi və universal təyini Pimentel və MakKellan təklif etmişlər. Onlar ehtimal etmişlər ki, rabitənin əlamətləri mövcud olduqda, və həmçinin, bu rabitənin əmələ gəlməsində digər atomla birləşmiş hidrogen atomunun iştirakı olduqda hidrogen rabitəsi yaranır. Sözügedən təyin ciddi şəkildə H atomları ilə əsl van-der-vaals rabitələri, həmçinin üçmərkəzli ikielektronlu qarşılıqlı əlaqələrdən (aqostik qarşılıqlı əlaqələr) ibarətdir ki, burada da X-H rabitəsinin elektronları yan tərəfdən elektrondefisit mərkəzə doğru hərəkət edir. İkinci şərti dəyişmək təklif olunmuşdur, dəqiq desək, X-H-A qarşılıqlı əlaqəsi lokallaşmış rabitəyə əsaslanarsa və X-H rabitəsi proton donoru kimi çıxış edərsə, o zaman onu hidrogen rabitəsi adlandırmaq olar.

Molekulların modifikasiyası və yaxud ətraf mühitin təsiri ilə donor və/və yaxud akseptor atomlarının dəyişməsi hidrogen rabitəsini tədricən digər növ qarşılıqlı əlaqələrə qədər dəyişə bilər. Hidrogen rabitələri kovalent rabitə, van-der-vaals, ion və kation- π qarşılıqlı əlaqələri olan geniş keçid sahələrinə - aralıq vəziyyətlərə - malikdir. Tamamilə van-der-vaals qarşılıqlı əlaqəsinə keçid çox geniş yayılmışdır. Hidrogen rabitələrinin polyarlığının azalması komponentlərin elektrostatik qarşılıqlı

əlaqəsini azaltdığı halda, van-der-vaals hissəsi daha az şəkildə belə təsirə məruz qalır, və sonda hidrogen rabitəsinin xarakteristikası tədricən istiqamətlənmiş formadan izotropa qədər dəyişir. Hidrogen rabitəsinə van-der-vaals qarşılıqlı əlaqəsindən fərqləndirən əsas quruluş xüsusiyyəti onun xətti olmasıdır. Bərk halda hidrogen rabitəsinin uzunluğu və bucaqları, hətta bir donor-akseptor rabitəsi hüdudunda geniş diapazonda dəyişir.

Bundan əlavə, həmçinin kovalent əlaqələnmədə fasiləsiz keçid mövcuddur. Simmetrik hidrogen rabitələri adlandırılan hidrogen atomunun eyni dərəcədə iki kimyəvi identik X atomları arasında bölündüyü rabitələrdə donor və akseptor, buradan da kovalent və qeyri-kovalent əlaqələr arasında heç bir fərq mövcud deyil. Qeyd etmək vacibdir ki, hələ 1950-ci illərdə hidrogen rabitəsinin molekularda kovalent rabitənin həndəsəsinə əhəmiyyətli dərəcədə təsiri verilmişdir. Həmçinin hidrogen rabitəsindən ion qarşılıqlı əlaqələrinə tədricən keçid mövcuddur. Atomlardakı yüklər böyük olduqda ion xassələri daha əhəmiyyətli ola bilər, hidrogen rabitəsi tam yüklənmiş olduğu halda isə o, yük mərkəzləri arasında kulon qarşılıqlı əlaqəsinin sayəsində əmələ gəlir, lakin rabitə ümumilikdə istiqamətlənmiş olaraq qalır. Və, nəhayət, hidrogen rabitəsi ilə kation- π qarşılıqlı əlaqəsi arasında keçid sahəsi mövcuddur.

Beləliklə, hidrogen rabitələri müəyyən davamlılıq diapazonuna malikdir. Praktiki səbəblərdən hidrogen rabitələrinin güclü, zəif və aralıq növləri var.

Əslində, potensial donor X-H və potensial akseptor (A) arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsini proqnozlaşdırmaq çətindir, və yalnız onun əmələ gəlmə ehtimalını qiymətləndirmək mümkündür. Hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi ehtimalı mövcud olan X-H...A hidrogen rabitələrinin sayının prinsipcə əmələ gələ biləcək hidrogen rabitələrinin sayına nisbəti kimi müəyyən olunur. Beləliklə, bu, bütün mümkün kimyəvi və quruluş variantları üzrə orta qiymətdir.

Van-der-vaals qüvvələri sabit və yaxud induksiya olunmuş dipolların (və yaxud multidipollar) iştirakı ilə elektrostatik qarşılıqlı əlaqələrin bir növüdür. Onlar sabit dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərə (Keezoma qüvvələri), dipolun induksiya olmuş dipolla qarşılıqlı təsirlərinə (Debay qüvvələri) və iki induksiya olunmuş dipollar arasında

qarşılıqlı təsirlərə (London dispersion qüvvələri) bölünür. Adətən hesab edirlər ki, molekullar və yaxud atomlar arasında məsafə van-der-vaals radiusları həddində olduqda onlar arasında van-der-vaals qarşılıqlı təsiri mövcuddur. Bundan əlavə, bu radius kristal dizayn və supramolekulyar qarşılıqlı təsirin analizi kimi xassələrin öyrənilməsi üçün geniş istifadə olunur.

Atom elektronların istənilən sayında öz ölçülərini qoruyub saxlayır ki, keçid metallarında oksidləşdirici halların geniş müxtəlifliyi də məhz buna dəlalət edir. Ion, kovalent və van-der-vaals radiusları adətən təcrübi müəyyən edilmiş atomlararası məsafələrə əsaslanaraq təyin olunur. Belə empirik parametrlərdən geniş istifadə olunmasına baxmayaraq kovalent radiuslar yalnız son illər hesablanmışdır.

Roulend və Teylor, əvvəl Bondi tərəfindən təklif olunanlarla ahəng təşkil edən rentgen quruluşlarında molekullarası əlaqələrin statistik təhlilini apararaq əsas qrupun bir neçə elementi üçün van-der-vaals radiuslarını müəyyən etmişlər. Öz məşhur tədqiqatında S.Alvarez Kembric quruluş məlumatlarının bazasında (KQMB) təqdim olunan molekullarası qarşılıqlı əlaqələr barədə quruluş məlumatlarından istifadə edərək mümkün olan maksimum sayda elementlərin van-der-vaals radiuslarının təyini üçün Roulend və Teylor tərəfindən təklif olunan üsuldən istifadə etmişdir. Atomlar sferik hesab edilmiş və ümumilikdə, elementin oksidləşmə dərəcəsi və koordinasiya ədədi kimi xırda detallar nəzərə alınmamışdır.

Qəbul edilən yanaşma elementin van-der-vaals radiusunun $E(r_E)$ onun van-der-vaals radiusu r_X dəqiq məlum olan X dayaq elementi ilə molekullarası əlaqəsinin təcrübi məsafələri əsasında hesablanmasından ibarətdir. E-X məsafələrinin paylanması xəritəsində bir neçə müxtəlif sahələr ayırmaq mümkündür. Qeyd etmək vacibdir ki, son illər aparılan işlərdə aşkar olunduğuna görə, radius ən qısa əlaqələndirici qarşılıqlı təsirə uyğun olmadığından van-der-vaals radiuslarının cəmi sərhəd rabitə uzunluğu kimi istifadə olunmamalıdır. Ehtimal olunan radiuslar van-der-vaals pikinin ön hissəsində, molekullarası əlaqələrə uyğun olan sərhəddən bir neçə on anqstrom böyük olur. Bundan əlavə, kristal fazada və məhlulda məsafələrin təhlili yalnız van-der-vaals radiuslarının cəmindən az olan məsafələrin öyrənilməsi ilə məhdudlaşmamalıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, van-der-vaals əlaqələrinin çoxu bu

məsafələrin hüdudundan kənara çıxır. Bundan əlavə, maraqlı bir fikir mövcuddur ki, baxılan atomlar cütündən asılı olaraq müxtəlif qüvvəyə sahib olurlar. Buna görə də, bir tərəfdən 0.7 Å az, digər tərəfdən isə çox olan məsafələr diapazonu, ehtimal ki, Van der Vaals qarşılıqlı təsirinə uyğundur, lakin radiuslar cəmindən təqribən $1,3A^0$ kiçik olan məsafələr birmənalı olaraq atomlararası məsafə kriteriyası əsasında kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsinə işarə edə bilər. təqribən Sonda qeyd edək ki, elementin van-der-vaals radiusunun təyin edilməsi üçün kifayət qədər quruluş məlumatları olmadıqda onun van-der-vaals radiusu kovalent radiusuna 0.9 Å əlavə etməklə qiymətləndirilir

Qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrin əhəmiyyəti, daha yaxşı anlaşılması barədə təkrar düşüncələrdə yaranan proqres yeni təsəvvürlər yaradaraq, bu sistemlərdə hələ çox proseslərin mümkün olduğunu göstərir [152, s. 145-162].

Həmçinin sintez edilmiş birləşmələrin azo boyalar kimi tətbiq sahəsi öyrənilmişdir. Azo-boyalar sensorlar, liqandlar, maye kristallarda, verilənlərin optiki saxlanılmasında, rəngdəyişən mteriallarda, qeyri-xətti optikada, işığa həssas boyalar kimi və s. geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Azoboyaların bu xassələri sintonda olan $N=N$ -qrupunun olmasından çox aslıdır. Bu qrupun ($-N=N-$) sayından aslı olaraq azoboyalar mono-, bis-, triazoboyalara bölünür. Mono azo-boyalarla müqayisədə bis, tris-və poliazo-boyaların sayı azdır.

Bundan başqa yaxşı həllölmələrinə, bərk halda fotoaktivlik göstərmələrinə, termiki və oksidləşməyə qarşı davamlı olmalarına görə, həmçinin qeyri-kovalent əlaqələrin olmasına görə halogenli azo-boyalara olan maraq artmaqdadır. Hidrogen rabitəsindən fəqrlı olaraq halogen rabitəsi spesifik molekulyar qarşılıqlı təsir hesabına funksional materialların qeyri-kovalent qruplaşması üçün ən əlverişli vasitə hesab olunur [76, s. 2697-2700].

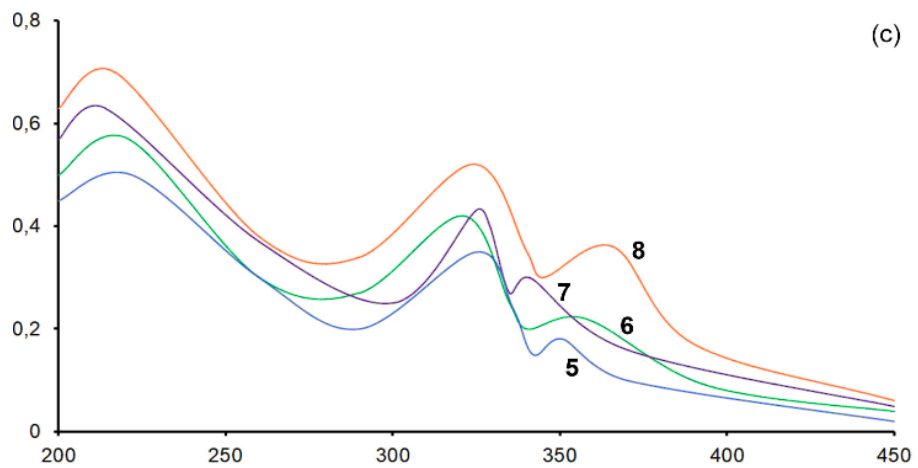
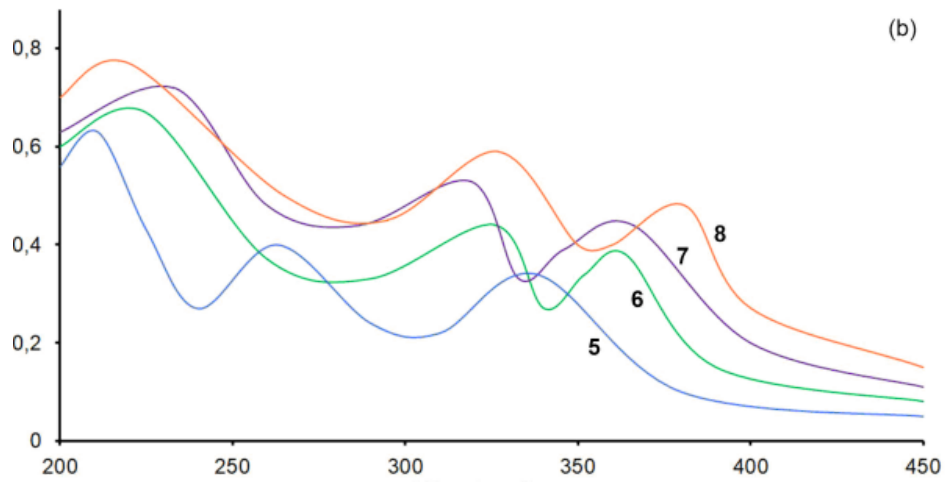
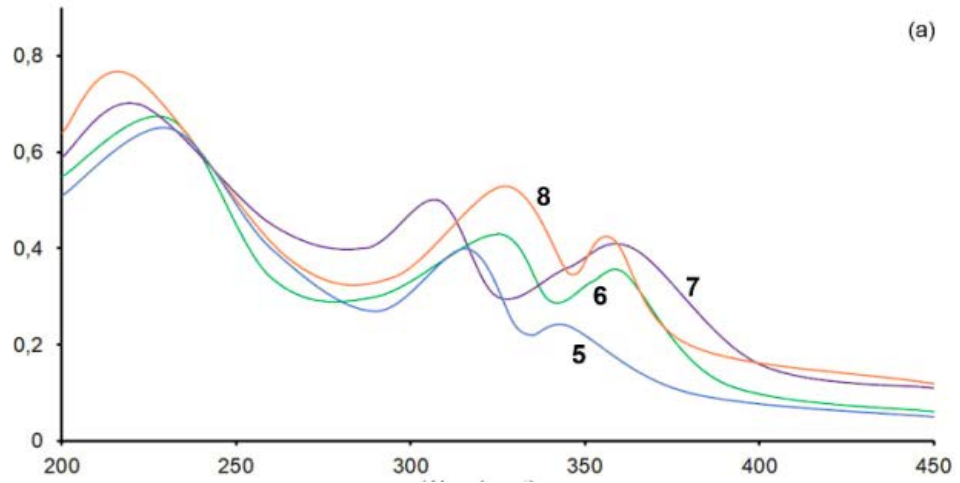
Son zamanlar aparılan nəzəri və təcrübi tədqiqatlar kristal mühəndislikdə, həlledicilərin kimyasında, optoelektron materiallarda, katalizdə, maye kristallarda, anionların təyinində, supromolekulyar gellərdə, kiçik molekulaların tutulmasında və azad edilməsində, həmçinin bioloji sistemlərdə halogen atomlarını əlaqələndirən qarşılıqlı təsirləri daha yaxşı başa düşməyə imkan verir [225, s. 5032-5038].

Praktikada π - π , C-F \cdots H, F \cdots F, C-F $\cdots\pi$, C-F $\cdots\pi$, C-F \cdots M⁺, C-F \cdots C=O və anion- π qeyri-kovalent əlaqələri, həmçinin F-qeyri kovalent əlaqələr monokristalların yetişdirilməsi və dizaynında, sistemativ funksional materialların formalaşmasında böyük marağa səbəb olur [121, s. 34750-34757]. Üzvi birləşmədə aromatik nüvəyə F əvəzləyicisinin daxil edilməsi və ya aromatik nüvəyə malik 4 flüor tereftal aldehidinin olması birləşməyə yeni xassələr verir. Bu yeni xassələr C-F rabitəsinin elastikliyi üçün yüksək olması və yuxarıda sadalanan qeyri kovalent əlaqələr, polyar və sterik effektlər hesabına yararır [64, s. 8645-8654; 114, s. 2070-2090].

Son zamanlar perflüorlu aromatik birləşmələr kristal mühəndislikdə mono-azoboyalarda, katalizdə və ya koordinasiya birləşmələrdə və s. geniş istifadə olunur [208, s. 407-418; 164, s. 297-300]. Buna baxmayaraq, perflüorlanmış aromatik nüvəli bis-azoboyalar və onların sintezi haqqında məlumatlar azdır [179, s. 205-207]. Elektrodonor (-OCH₃, -CH₃) və elektroakseptor (-F) qrupların aromatik fraqmentə daxil etməklə **54**, **60-62** Hamettin σ_p -para əvəzləyicili sabiti arasında əlaqənin olması ehtimalını və molekullararası halogen əlaqələrinin davamlılığını müəyyən etmək olar.

Bis-azoboyaların (**54**, **60-62**) solvatoxrom xassələri müxtəlif polyarlaşma indeksi olan 3 müxtəlif üzvi həlledicidə (dixlormetan, 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 C=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 N=N rabitəsində $n \rightarrow \pi^*$ keçidinə, həmçinin molekullararası hidrogen, Cl \cdots O, Cl \cdots F, F \cdots Cl və F \cdots F tip qeyri-kovalent rabitələrə aid etmək olar. Ümumiyyətlə aromatik fraqmentə elektrodonor (-OCH₃ və -CH₃) və elektroakseptor (-F) qrupların daxil edilməsi UB zolaqlarında müvafiq olaraq batoxrom və hipsoxrom sürüşməyə səbəb olur. Lakin şüalanmaya məruz qalmış bis-azoboyalarda λ_{\max} ilə əvəzedicilərin elektron xassələri arasında bu cür asılıq yoxdur. həlledicilərin polyarlığı azaldıqca bis-azoboyalarda udulmanın intensivliyi artır, MeOH < DMF < CH₂Cl₂ (cədvəl 2.5.3, şəkil 2.5.16).



Şəkil 2.5.16. 54, 60-62 birləşmələrinin CH_2Cl_2 (a), DMF (b) və MeOH (c) həlledicilərində UB udulma spektri

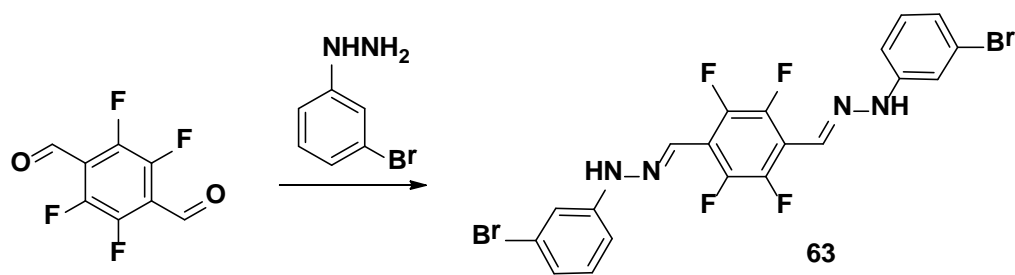
54, 60-62 in CH₂Cl₂, DMF and MeOH həlledicilərində maksimum udulması (λ_{\max})

	CH ₂ Cl ₂	DMF	MeOH	σ_p^{10}
54	222/308/364	233/319/366	214/325/341	0.00
60	231/325/361	225/326/364	221/321/358	-0.17
61	231/316/345	211/263/338	222/325/351	-0.27
62	220/327/358	220/327/381	217/324/366	0.06
$\epsilon^{a 11}$	41	44	55	
$\alpha^{b 11}$	0.13	0.00	0.98	
$\beta^{c 11}$	0.10	0.69	0.66	

Beləliklə tərəfimizdən perflüorlu aromatik nüvəyə malik və para vəziyyətdə əvəzləyicilər olan(-H,-OCH₃,-CH₃,-F). azo-boyalarmın (**54**, **60-62**) kristaloqrafik xarakteristikalarını öyrənilmişdir.-OCH₃ və-F funksional qruplarının akseptor və ya donör mərkəzləri hesabına yaranan qeyri kovalent rabitələr azo-boyalarmın molekulyar dizaynında iştirak edir [225, s. 5032-5038].

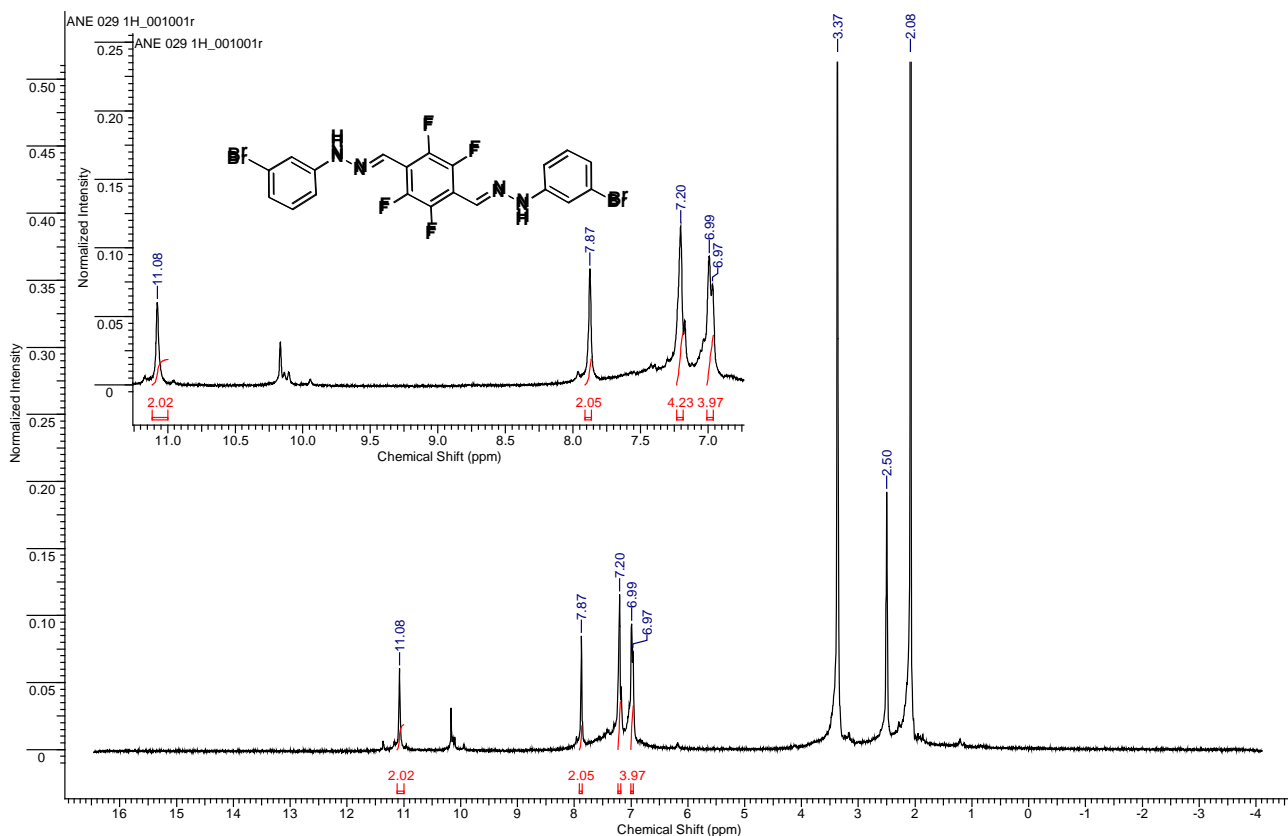
2.6. Bis-(3-bromfenil) hidrazonun polihalogenmetanlarla reaksiyası

Əvvəlki bölmələrdə əldə edilmiş nəticələri nəzərə alaraq 2,3,5,6-tetraflüortereftal aldehydinin N-əvəzolunmuş bis-(3-bromfenil) hidrazonunun katalitik olefinləşmə reaksiyaları şəraitində tədqiqi aparılmışdır [3, s. 40-47; 225, s. 5032-5038]. Sintez olunmuş bis-fenilhidrazonda flüor və brom atomlarının olması və sonuncudan KOR şəraitində flüor, brom və xlor atomu saxlayan bis-dixlordiazabutadienin alınması bizə qeyri-kovalent əlaqələrin müqayisəli tədqiqatını aparmağa imkan verir. Belə ki, hidrazonda Br...F və Br...Br qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələri, reaksiya məhsulunda isə F...F, Br...Br, Br...Cl, Cl...F və s. qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələri müqayisəli tədqiqi kristal mühəndisliyi baxımından böyük önəm daşıyır. İlk olaraq fenil hidrazon sintez edilmişdir [35, s. 123-128] (Sxem 61).



Sxem 61. Bis-(3-bromfenil) hidrazonun **63** sintezi

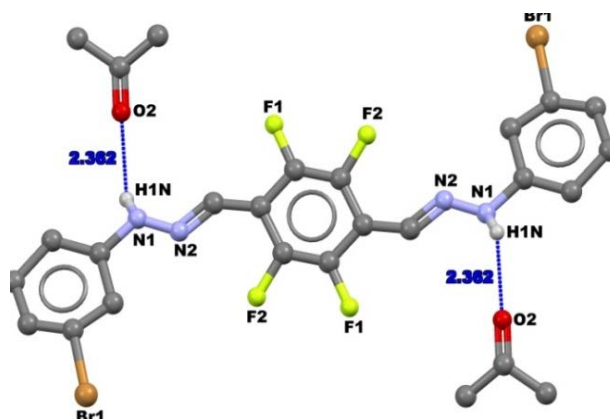
Sintez edilmiş hidrazonun asetonunda monokristalı yetişdirilmiş, quruluşu NMR və RQA metodu ilə təsdiqlənmişdir. Beləki, ^1H ($\text{DMSO}-d_6$; δ , m.h.) analizi zamanı NH protonları 11.08 m.h. sahədə, $\text{N}=\text{CH}$ protonu 7.87 m.h. sahədə müşahidə olunur. Spekrtdə 2.08 m.h. sahədə asetona məxsus siqnallar müşahidə olunmuşdur (şəkil 2.6.1).



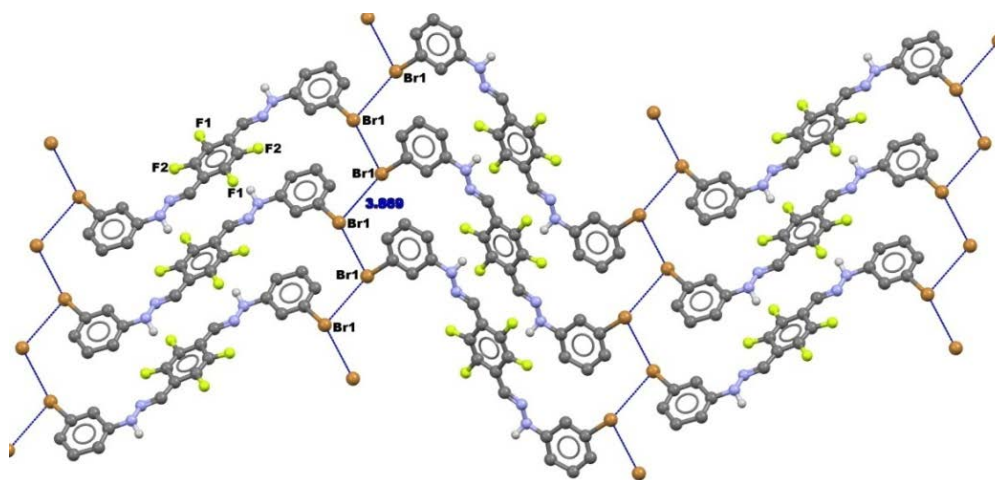
Şəkil 2.6.1. Bis-(3-bromfenil) hidrazonun **63** ^1H spektri

^1H NMR spektrində asetona məxsus siqnallar müşahidə olunması 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 krisalın

formalaşmasında iştirak etməsi ilə əlaqədar olmuşdur ki, bu da RQA metodu ilə təsdiqlənmişdir.



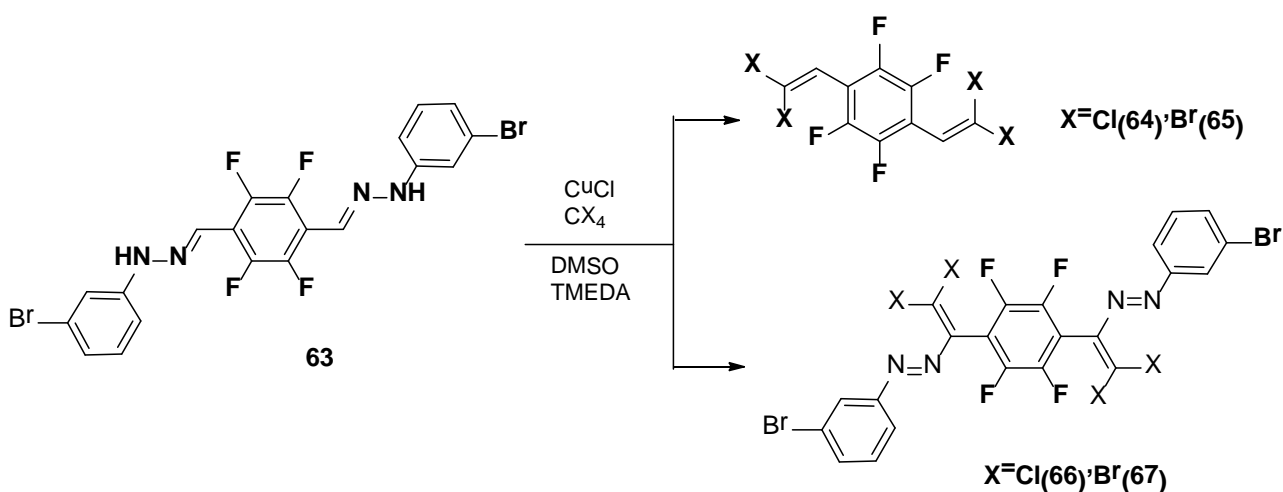
Sintez edilmiş birləşmədə molekullarası qeyri kovalent halogen-halogen əlaqələrinin olması RQA tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, kristal quruluşda yalnız molekullarası Br...Br (3.869 Å) molekullarası halogen rabitələri mövcuddur və C-Br...Br bucaqları uyğun olaraq 176.67° və 170.08°-dir (şəkil 2.6.2).



Şəkil 2.6.2. Bis-(3-bromfenil) hidrazonun **63** RQA metodu ilə kristal quruluşu.

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-tetraflüorbenzol və 1,4-bis-(2,2-dibromvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzol alındığı NMR metodu ilə müəyyən edilmişdir. Beləki, reaksiya qarışığının ¹H NMR spektrinin analizi zamanı 1,4-bis-(2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolun hidrazin fraqmentindəki aromatik nüvəyə

məxsus ^1H siqnalların 7.25 (s, 2H) və 7.31-7.61 (m, 6 H) müşahidə edilməsi ilə yanaşı 6.65 m.h. sahədə vinil protonuna (C=CH) məxsus siqnalın müşahidə olunması, həmçinin ^{13}C NMR spektrində =CH siqnalları 113.9 və 115.0 m.h. sahədə və=CCl₂ siqnalının isə 129.9 m.h. sahədə olması reaksiya zamanı 1,4-bis (2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolun alınmasını göstərir. CBr₄-lə aparılan reaksiya zamanı da 1,4-bis-(2,2-dibromovinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzola məxsus siqnalların C=CH₂ protonu 7.23 (s,2H), ^{13}C NMR spektrində isə=CH siqnalları 116.1 və 123.6 m.h. sahədə, =CBr₂ qrupuna aid siqnal 99.7 m.h. sahədə müşahidə olunmuşdur. Bu da reaksiya nəticəsində dihalogendiazabutadienlərlə yanaşı dihalogenvinil törəmələrinin alınmasını təsdiqləyir [35, s. 123-128] (Sxem 62)



Sxem 62. Bis-(3-bromofenil) hidrazonun **63** polihalogenmetanlarla reaksiyası

Reaksiya qarışıqı kalon xromatoqrafiyası vasitəsilə bir-birindən ayrılmış və vinil törəmələrinin monokristalları əldə edilmişdir. Vinil törəmələrinin alınması RQA metodu ilə bir daha təsdiqlənmişdir [9, s. 86].

Qeyd edək ki, N-əvəzolunmamış hidrazonlarla aparılan reaksiyalar zamanı da 1,4-Bis (2,2-dixlorvinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzol və 1,4-bis-(2,2-dibromovinil)-2,3,5,6-tetraflüorbenzolun alınması tərəfimizdən aparılmışdır. Reaksiyaların bu istiqamətdə getməsinin səbəbi hələki araşdırılmamışdır. Çox ehtimal ki, burada meta vəziyyətdə Br atomun olması reaksiyanın bu istiqamətdə getməsinə səbəb olmuşdur.

2.7. 1-(4-Bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil]diazenin

RQA tədqiqatları

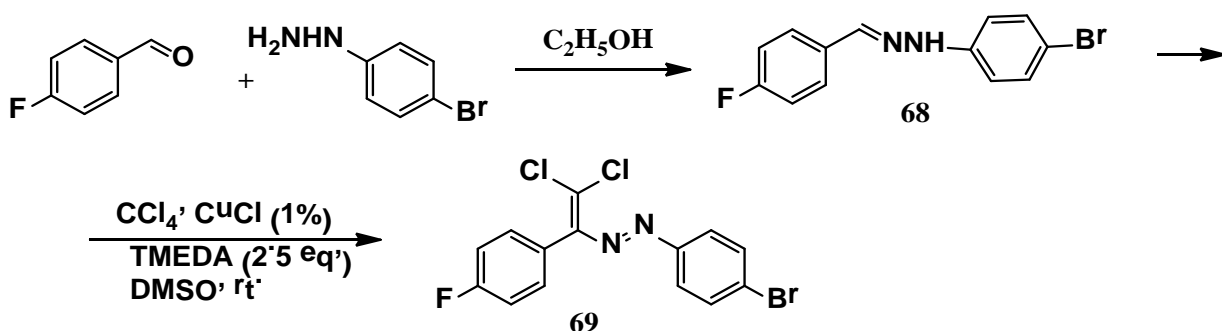
Müasir elmdə və texnikada flüor saxlayan birləşmələr geniş istifadə olunur. Flüor saxlayan birləşmələr dərman maddələri, pestisidlər, hərbidə zəhərləyici maddələr, partlayıcı maddələr kimi istifadə olunur. Flüor saxlayan polimerlər qaz xromatoqrafiyasında daşıyıcı kimi istifadə oluna bilər. Flüor saxlayan birləşmələr soyuducu maye qismində soyuducu qurğularda, insektisid püskürtmək üçün aerozol kimi, polimerlər kimi, termo davamlı sürtgü yağları kimi, həmçinin işığa davamlı boyalarda istifadə edilir.

Atom texnikasında uran atomunun diffuziya vasitəsilə izotoplarında ayırmaq üçün yeganə maye hesab olunur. Flüor saxlayan perflüor-hidrofuran oksigen daşıyıcısı kimi mükəmməl həlledici hesab edilir, həmçinin sonuncudan məşhur «mavi qan»- qan əvəzləyicisi kimi tətbiqi də təklif olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, təbii metabolitlərin flüor saxlayan analoqları fermentativ sistemlərin inhibitorları-yəni toxumalarla qarşılıqlı təsirdə müvafiq biokimyəvi funksiyaları blok edən antimetabolitlər hesab olunurlar

Benzoy aldehydi və tetraflüor tereftal aldehydi əsasında sintez etdiyimiz dixlor-diazabutadienlərdə xlor, flüor və brom atomlarının olması səbəbindən kristalın formalaşmasında molekullararası və molekul daxili qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin $Cl \cdots Cl$, $Cl \cdots F$, $F \cdots F$, $Br \cdots Br$ mühüm rol oynadığı artıq müəyyən edilmişdir. Qeyd edək ki, sintez olunmuş bu birləşmələrdə iki müxtəlif halogen atomlarının (Cl , F və Br , F) qarşılıqlı təsirlərinin parametrləri tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, bu əlaqələrdən $Br \cdots Br$ əlaqələri daha effektiv olmuşdur.

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 kristalokimya baxımından olduqca aktual məsələdir. Bu səbəbdən tərəfimizdən aldehyd fraqmentində F və

fenilhidrazin fragmentində 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 (şəkil 2.7.4). İlk olaraq 4-flüorbenzaldehydin 4-bromfenilhidrazinlə müvafiq fenilhidrazonu sintez edilmiş və sonuncudan katalitik olefinləşmə şəraitində reaksiyasında 1-(4-bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil]diazen edilmişdir [35, s. 123-128] (Sxem 63).



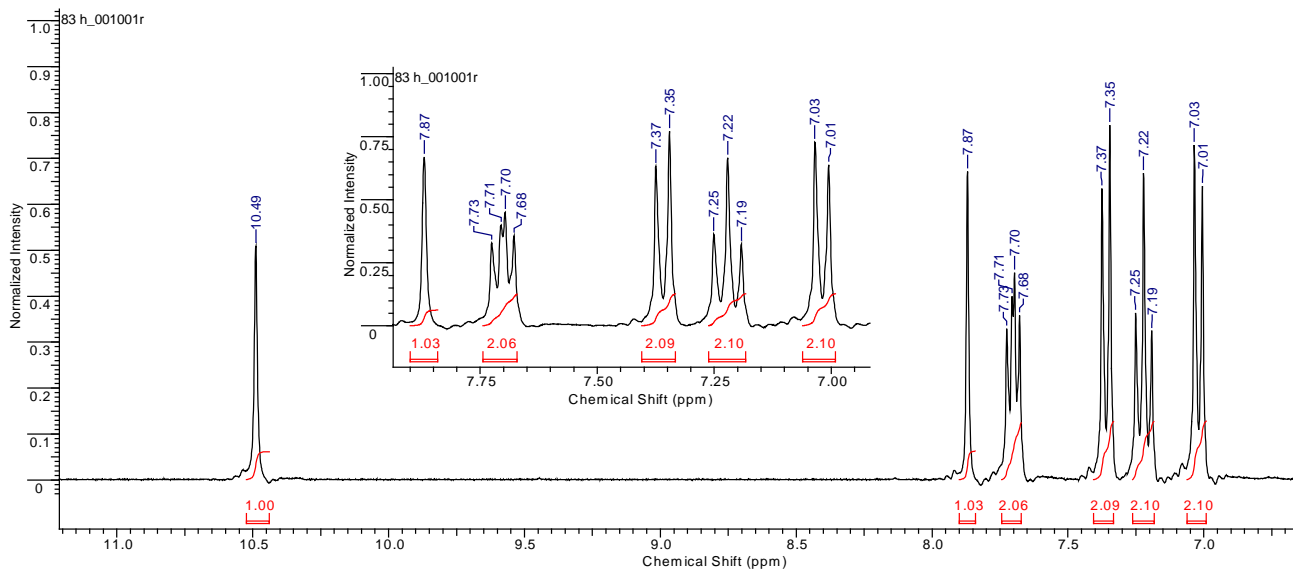
Sxem 63. 1-(4-Bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil]diazenin **69** sintezi

1-(4-bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil]diazenin **69** quruluşu NMR və RQA metodları ilə təsdiqlənmişdir.

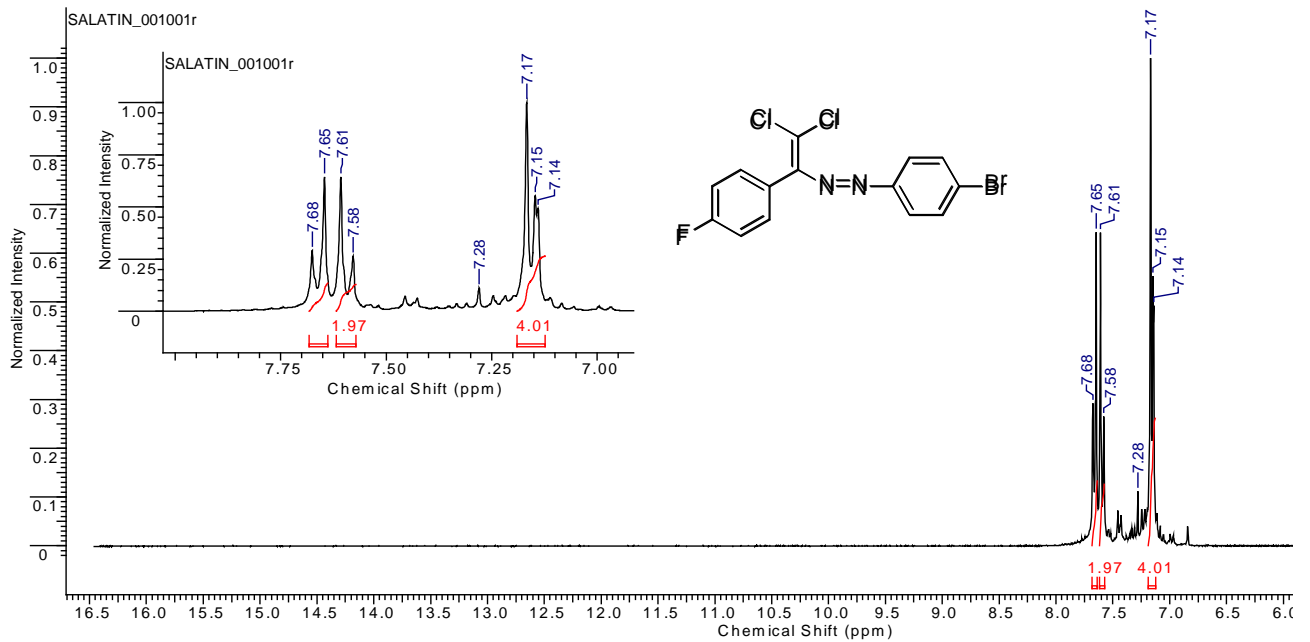
(E)-1-(4-bromfenil)-2-(4-flüorbenziliden)hidrazinin **68** NMR ^1H , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$; δ , m.h.) spektrində NH üçün 10.49 m.h. sinqlet, =CH 7.87 m.h. sinqlet, eyni zamanda aromatik nüvənin hidrogenləri uyğun olaraq 7.02 (d,2H), 7.19-7.25 (t,2H), 7.36 (d,2H), 7.68-7.73 (m, 2H) m.h. sahədə müşahidə olunur (şəkil 2.7.1).

Reaksiya məhsulu 1-(4-bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil]diazenin **69** ^1H (CDCl_3 ; δ , m.h.) spektrində NH və =CH qruplarına məxsus hidrogen signalının olmaması reaksiya zamanı başlanğıc reagent olan hidrazonun tamamilə sərf olduğunu göstərir (şəkil 2.7.2).

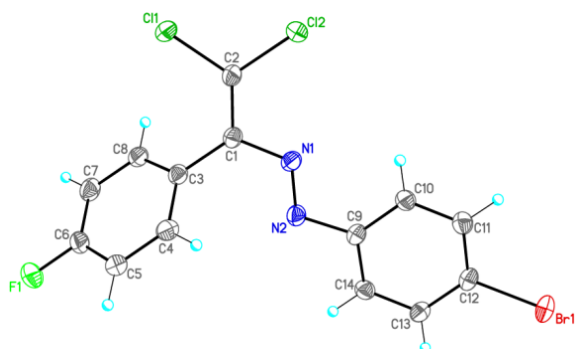
Sxem 59-dan görüldüyü kimi reaksiya nəticəsində C=C və =CCl₂ rabitələri əmələ gəlmişdir ki, bu da ^{13}C spektrində uyğun olaraq (=CCl₂) və (C=CCl₂) 124.68, 126.29, m.h. sahədə piklərinin olması ilə sübut edilmişdir (şəkil 2.7.3).



Şəkil 2.7.1.(E)-1-(4-bromfenil)-2-(4-flüorbenziliden)hidrazinin **68** NMR ^1H spektri



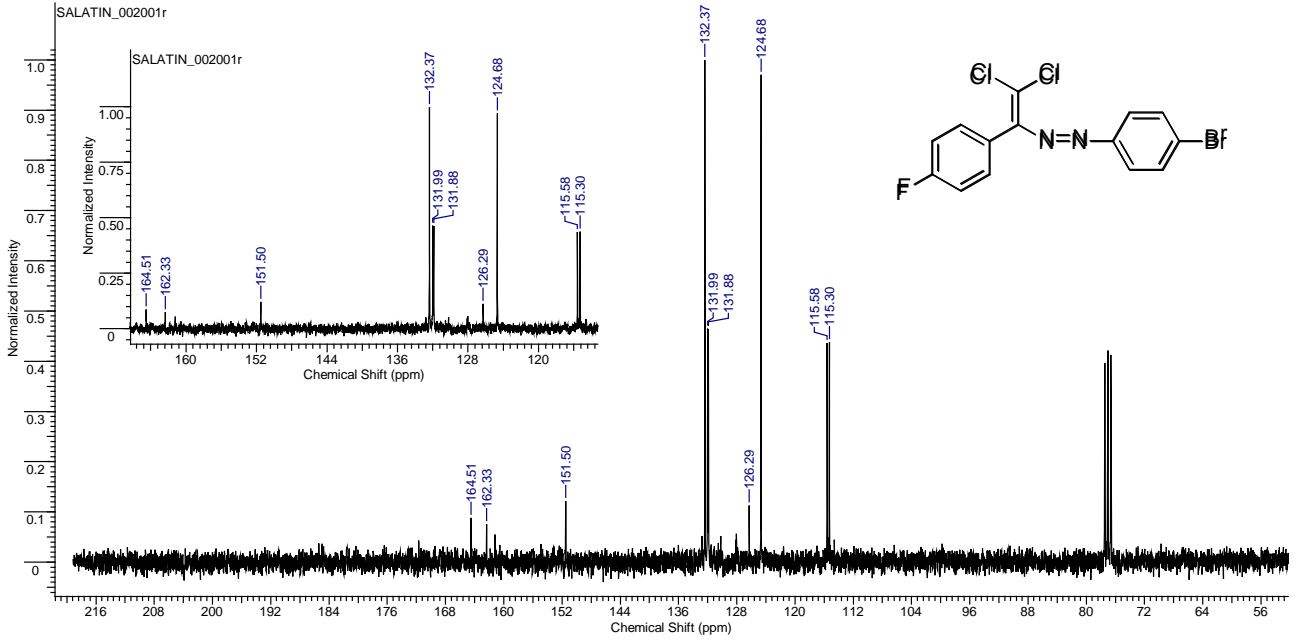
Şəkil 2.7.2.1-(4-bromofenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorofenil)vinil]-
diazenin **71** ^1H spektri



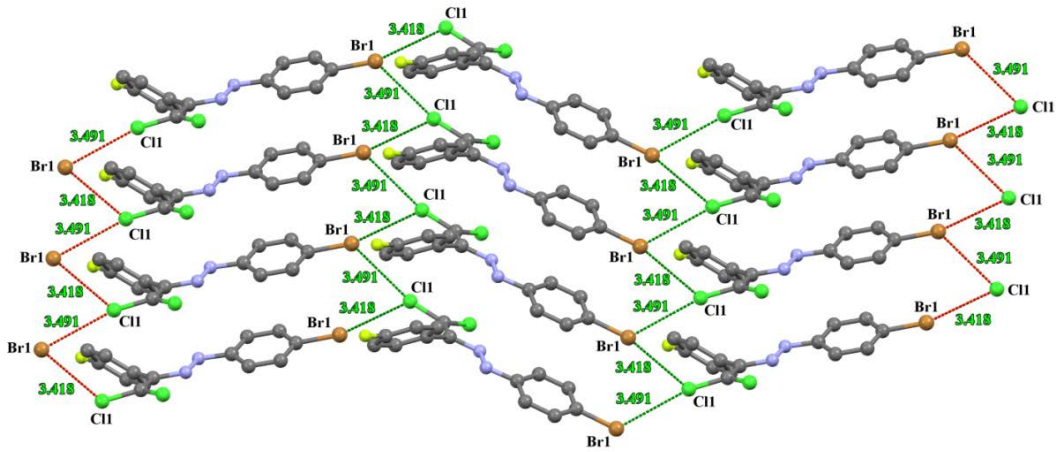
Sintez edilmiş 1-(4-bromofenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorofenil)vinil]diazendə qeyri-kovalent əlaqələrin RQA vasitəsilə analizi zamanı yalnız $\text{Br}\cdots\text{Cl}$ (3.418 \AA və 3.491 \AA) molekullarası halogen rabitələri mövcud olması müəyyən edilmişdir ki, bunların da hər

ikisinin uzunluğu qarşılıqlı təsirdə olan atomların Van der Vaals radiusları cəmindən

kiçidir ($\text{Br}+\text{Cl}=1.85+1.75=3.6 \text{ \AA}$) və $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Cl}$ bucaqları uyğun olaraq 176.67° və 170.08° -dir. Buradan belə nəticə alınır ki, kristalın formalaşmasında $\text{Br}\cdots\text{Cl}$ qeyri kovalent əlaqələri əsas rol oynamışdır (şəkil 2.7.4).



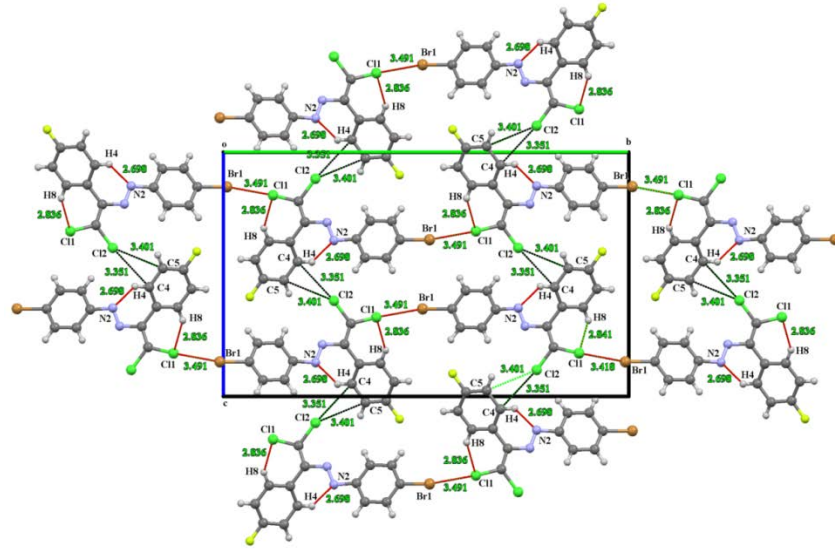
Şəkil 2.7.3. 1-(4-bromofenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorofenil)vinil]- diazenin ^{69}C spektri



Şəkil 2.7.4. 1-(4-bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil]diazen molekulunda qeyri-kovalent əlaqələr

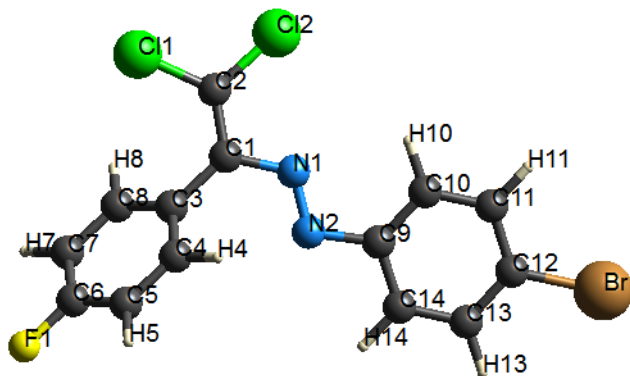
Şəkildən görüldüyü kimi flüor atomları heç bir qeyri-kovalent əlaqədə iştirak etməmişdir. Lakin flüor atomunun elektroakseptor xassəsi hesabına qonşu molekuldakı heminal xlor atomları aromatik nüvənin π -sistemi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq molekullarası elektron cütü $\cdots\pi$ -qeyri-kovalent əlaqə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

yaratmışdır. Bununla yanaşı molekul daxili Cl \cdots H (2.836 Å) və N \cdots H (2.698 Å) mövcud olduğu müəyyən edilmişdir. Ümumilikdə, isə kristal quruluş çoxsaylı molekullararası halogen və hidrogen rabitələri hesabına stabilləşir [35, s. 123-128].



2.7.1. 1-(4-Bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil]diazen molekulunun Hirsfeld səth analizi

C8-C3-C4-C1, C4-C3-C1-C2, C3-C1-N1-N2, C2-C1-N1-N2, C1-N1-N2-C9, N1-N2-C9-C10, N2-C9-C10-C14, C14-C9-C10-C11 dihedral bucaqları (və ya torsion bucaqları) uyğun olaraq 179.79°, -129.77°, -7.73°, -173.39°, -179.80°, 5.88°, -178.97°, 0.90° kimidir (şəkil 2.7.5).



Şəkil 2.7.5. Molekulun atomlarının işarələnməsi

Cədvəl 2.7.1

Əsas qarşılıqlı əlaqələrin uzunluq (Å) və bucaqları (°)

D – X ... A	D – X	X ... A	D – A	∠ D – X ... A
C12–Br1 ... Cl1	1.891	3.491	5.250	162.07
C8–H8 ... Cl1	1.083	2.728	3.656	143.55

Qarşılıqlı əlaqə	Məsafə (Å)	Simmetriya əməliyyatı
Cl1 ... H8	2.836	$-1 + x, y, z$
H4 ... N2	2.698	$-1 + x, y, z$
Br1 ... Cl1	3.491	$-x, -1/2 + y, 1.5 - z$
C4 ... C12	3.351	$x, 1.5 - y, -1/2 + z$
C5 ... C12	3.401	$x, 1.5 - y, -1/2 + z$

Cədvəl 2.7.2

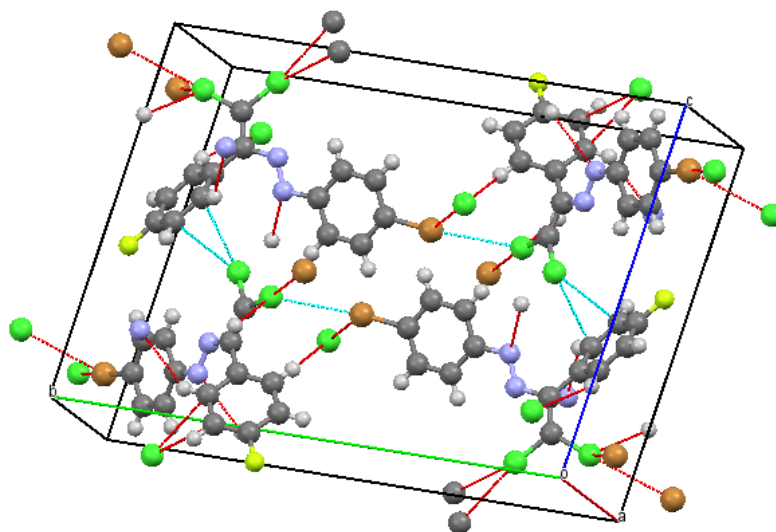
Kristal parametrlər

Fəza qrupu	$P2_1/c$
a, b, c (Å)	3.9149(8), 24.549(5), 14.759(3)
β (°)	93.85(3)
V (Å ³)	1415.24
Z	4

Hirşfeld səthi və barmaq izi aldığımız birləşmənin kristalloqrafik informasiya faylına (CIF) əsaslanaraq *Crystal Explorer* proqramında çəkilib. Aldığımız birləşmənin d_{norm} -u $-0,1010$ ilə $1,4995\text{Å}$ aralığında, forma indeksi $-1,0000$ ilə $1,0000\text{Å}$ aralığında və əyriliyi $-4,0000$ ilə $-4,0000\text{Å}$ aralığında dəyişir (cədvəl 2.7.2, şəkil 2.7.6)

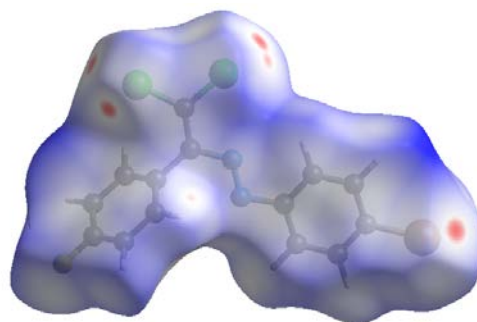
Bu kristalda C–Br ... Cl, C–Cl ... Br, C–H ... Cl halogen rabitələri kristalın quruluşun formalaşmasında əsas rol oynayır (cədvəl 2.7.1) Bundan başqa, zəif N...H dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərinin (N-in üzərində qırmızı rəngin açıq olması qarşılıqlı təsirin zəifliyinin göstərir, şəkil 2.7.8 k) və $\pi - \pi$ qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu var.

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,



Şəkil 2.7.6. Kristaldakı molekullar arasında C–Br...Cl, C–Cl...Br, C–H...Cl halogen rabitələri, N...H qarşılıqlı əlaqələri (şəkil, Mercury 3.3-də çəkilib).

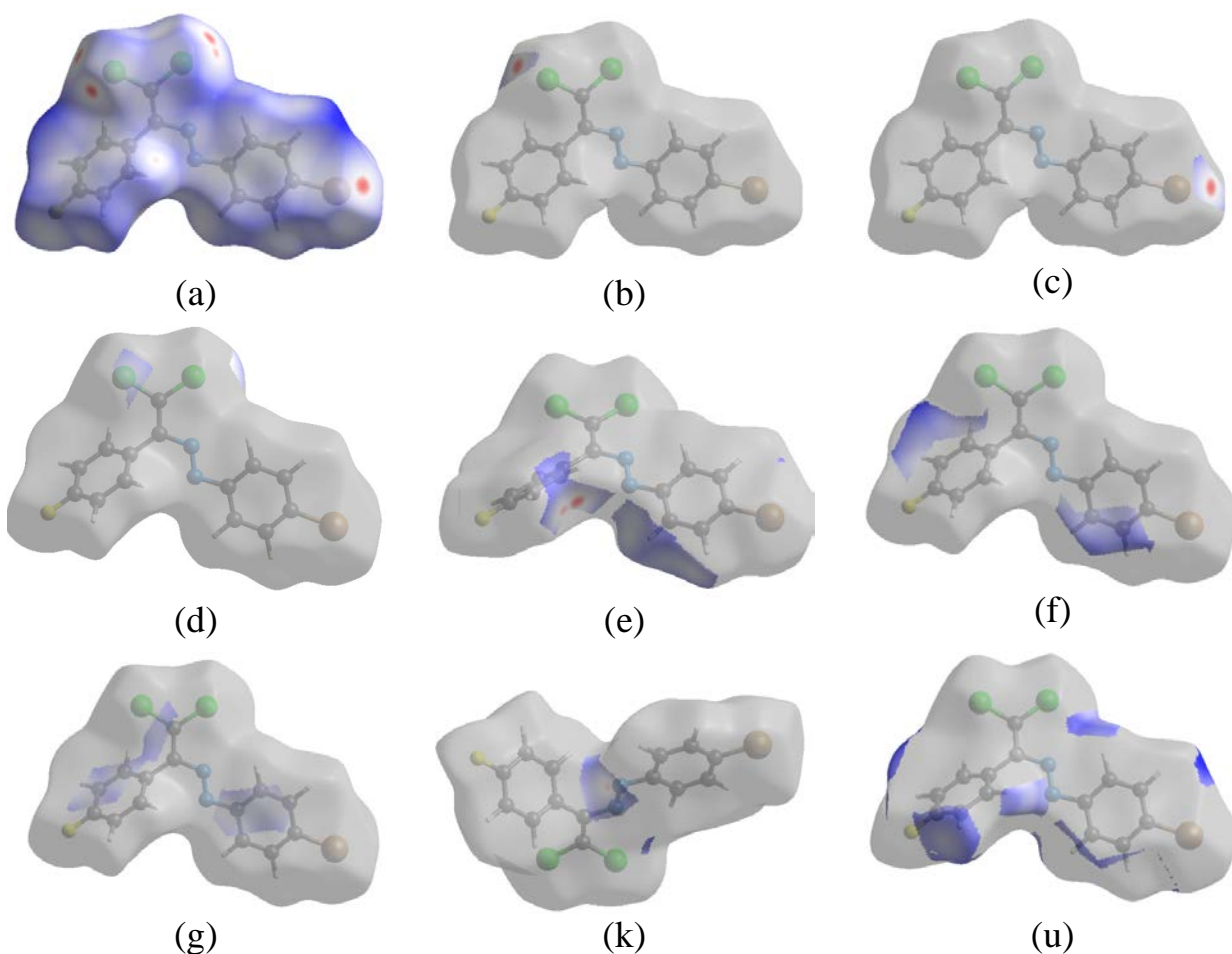
kristaldakı güclü qarşılıqlı təsirlər, Br ... Cl qarşılıqlı təsirləridir (şəkil 2.7.7). Həqiqətən də, Hirşfeld səth analizində yaxın qarşılıqlı təsirlərin olduğu səth oblastı qırmızı rəngdə, uzaq qarşılıqlı təsirin olduğu səth oblastı mavi rəngdə və onların arasındakı oblast isə ağ rəngdə göstərilir. Deməli, molekullarası qarşılıqlı təsirlərdə atomlararası qarşılıqlı əlaqənin Hirşfeld səthinə verdiyi faizlə pay həmin qarşılıqlı təsir oblastının yaxın-uzaqlığını deyil, böyük-küçlüyünü 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 (cədvəl 2.7.3)



Şəkil 2.7.7. Aldığımız birləşmənin d_{norm} -nin $-0,1010$ a.u.-dan $1,4995$ – a.u.-ya qədər olan intervalındakı üçölçülü Hirşfeld səthi.

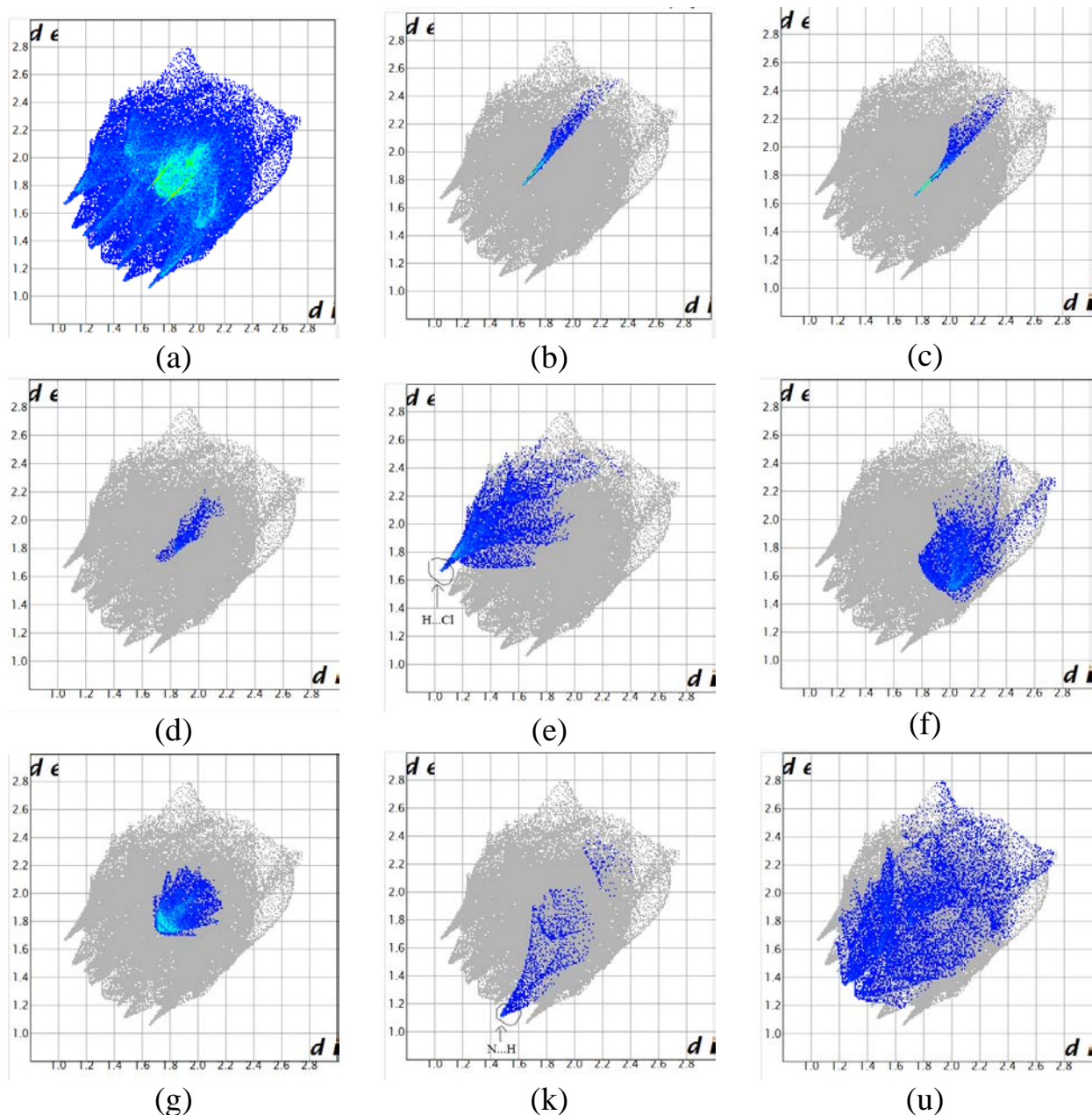
Molekullarası qarşılıqlı təsirlərdə atomlararası qarşılıqlı əlaqənin Hirşfeld səthinə verdiyi faizlə pay

Qarşılıqlı təsir	Faizlə pay
H...H	14
F...H/H...F	13
Cl...H/H...Cl	20.9
Cl...Cl	1.3
Br...H/H...Br	11
Br...Cl/Cl...Br	4.4
Br...Br	1
N...H/H...N	3.3
C...C	8.6
C...H/H...C	13.8



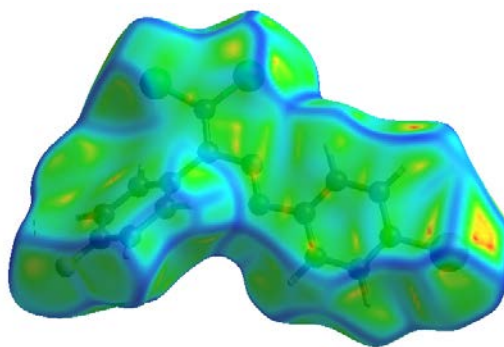
Şəkil 2.7.8. Hirşfeld səthi: (a) bütün qarşılıqlı təsirlər, (b) Cl...Br, (c) Br...Cl, (d) Cl...C, (e) H...Cl, (f) C...H, (g) C...C (k) N...H, (u) H...H üçün.

Şəkil 2.7.8 e)-də göstərilmiş pik nisbətən güclü $H\cdots Cl$ əlaqəsindən xəbər verir. $H\cdots Cl/H\cdots Cl$ qarşılıqlı təsirinə uyğun pay ümumi Hirşfeld səthinin 20.9%-ni təşkil edir. **Şəkil 2.7.9.** a)-da «qanadın» olmaması $C-H\cdots\pi$ qarşılıqlı təsirinə mövcud olmadığını göstərir. **Şəkil 2.7.9.** k)-dakı pikin uzun olmaması $N\cdots H$ qarşılıqlı təsirinə zəif olduğunu və hidrogen rabitəsi olmadığını göstərir.



Şəkil 2.7.9. Qarşılıqlı təsirlərin barmaq izi (fingerprint): (a) bütün qarşılıqlı təsirlər, (b) $Cl\cdots Br$, (c) $Br\cdots Cl$, (d) $Cl\cdots C$, (e) $H\cdots Cl$, (f) $C\cdots H$, (g) $C\cdots C$ (k) $N\cdots H$, (u) $H\cdots H$

Molekulun səthinin əyriliyi aşağıdakı şəkil 2.7.10-da 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 $\pi \cdots \pi$ stekinq qarşılıqlı təsirində olduğunu göstərir. Qonşu molekulların paralel dayanmış nüvələrindən birinin C4, digərinin C8 karbonu arasındakı məsafənin 3.5 Å olması da xarakterik $\pi \cdots \pi$ stekinq qarşılıqlı təsir məsafəsinə uyğun gəlir. Bu qarşılıqlı təsir (C \cdots C) Hirşfeld səthin 8.6% pay verir.



Şəkil 2.7.10. Molecular Hirşfeld səthi: Aldığımız birləşmənin əyriliyi (Curvedness)

2.7.2. 1-(4-bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil]diazen molekulun molekullararası qarşılıqlı təsir enerjiləri

İki molekulun molekullararası qarşılıqlı təsirinin enerjisi

$$E_{tam} = k_{elek}E_{elek} + k_{poly}E_{poly} + k_{disp}E_{disp} + k_{müb}E_{müb}$$

kimi hesablanır. Burada:

E_{elek} – molekullararası elektrostatik qarşılıqlı təsirin enerjisi;

E_{poly} – molekullararası polyar rabitələrin qarşılıqlı təsir enerjisi;

E_{disp} – molekullararası dispersion qarşılıqlı təsirin enerjisi;

$E_{müb}$ – molekullararası mübadilə qarşılıqlı təsirinin enerjisi;

k – sabitlərdir.

Elektrostatik qarşılıqlı təsir sükunətdəki iki və ya daha artıq yüklü zərrəcik arasındakı qarşılıqlı təsirdir. Dispersion qarşılıqlı təsirə London disperion qarşılıqlı

təsiri də deyilir və bu, Van der Waals qüvvələrinin xüsusi bir halıdır. Mübadilə qarşılıqlı təsiri isə eyni zərrəciklər arasındakı kvant mexaniki qarşılıqlı təsir olub, klassik analoqu yoxdur. Polyar qarşılıqlı təsir də, polyar molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirdir.

Aparılan hesablamalara (Crystal Explorer, HF metodu, GTO-3G Basis) əsasən «CE-HF... HF/3-21G elektron sıxlığı» adlı enerji modelində molekullarası qarşılıqlı təsirin k sabitləri, $k_{elek} = 1.019$, $k_{poly} = 0.651$, $k_{disp} = 0.901$, $k_{müb} = 0.811$ kimi və tam enerjisi,

$$\begin{aligned} E_{tam} &= 1.019 \cdot (-11.7) + 0.651 \cdot (-3.1) + 0.901 \cdot (-88.8) + 0.811 \cdot (54.3) \\ &= -49.9 \frac{kC}{mol} \end{aligned}$$

qədərdir və «CE-B3LYP... B3LYP/6-31G(d,p) elektron sıxlığı» adlı enerji modelində molekullarası qarşılıqlı təsirin k sabitləri,

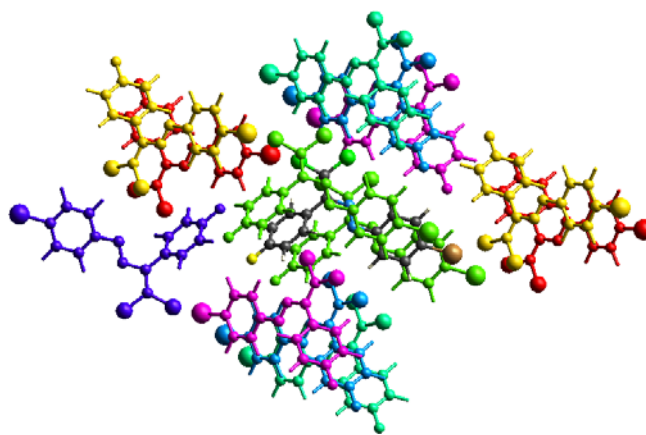
$$k_{elek} = 1.057, k_{poly} = 0.740, k_{disp} = 0.871, k_{müb} = 0.618$$

kimi və tam enerjisi,

$$\begin{aligned} E_{tam} &= 1.057 \cdot (-11.7) + 0.740 \cdot (-3.1) + 0.871 \cdot (-88.8) + 0.618 \cdot (54.3) \\ &= -58.4 \frac{kC}{mol} \end{aligned}$$

qədərdir (tam enerjinin mənfi olması, bu iki molekul arasındakı qarşılıqlı təsirin cazibə xarakterli olduğunu göstərir).

Seçilmiş ixtiyari bir molekulun qonşuluğundakı molekul qərsılıqlı təsirlərinin tam enerjisini hesablanmışdır. İndi isə seçilmiş ixtiyari bir molekulun (şəkil 2.7.11, qara rəngli) qonşuluğundakı bütün molekullarla qarşılıqlı təsir enerjisinin hesablanmış qiymətləri cədvəl 2.7.4-də (Crystal Explorer, HF/3-21G modeli) verilmişdir. Burada, seçilmiş molekul nisbətən qara rəngdə, digər molekullar isə hərəsi bir rəngdə rənglənib və cədvəldəki rənglərə uyğun enerji qiymətləri də, seçilmiş (qara rəngli) molekul həmin rəngli molekul arasındakı molekullarası qarşılıqlı təsirin tam enerjisini göstərir:



Şəkil 2.7.11. Seçilmiş (qara rəngli) molekulun ətrafındakı molekullar müxtəlif rənglə göstərilib

Cədvəl 2.7.4

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

Şəkil 2.7.11-ə uyğun qara rəngli molekulda digər rəngli molekullar arasında qarşılıqlı təsir enerjiləri (kc/mol) (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 $\pi - \pi$ qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu olduğu aşkar olunub. Həmçinin molekullararası qarşılıqlı təsirin enerjisi hesablanmışdır.

III FƏSİL

TƏCRÜBİ HİSSƏ

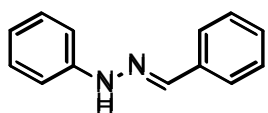
NMR ^1H və ^{13}C spektrləri Bruker Advance 400 (iş tezliyi uyğun olaraq 400.1 Mhs və 100.6 Mhs) spektrometrində CDCl_3 və DMSO-d_6 da qeydə alınmışdır. Daxili standart kimi SiMe_4 istifadə edilmişdir. NTX Silufol lövhəsində UB-254 aparılmış, əmələ gəlmiş ləkələrin aydın görünməsi üçün isə turşulaşdırılmış KMnO_4 məhlulundan və UB lampa şüalarınınından istifadə edilmişdir. Kolonka xromatoqrafiyası Merk firmasının (63-200) silikogelində aparılmışdır.

Fenilhidrazonun sintezi

Üçboğazlı yumrudibli kolbaya əlavə edilmiş (2 mmol) fenilhidrazinin üzərinə etanol (20-50 ml) və sirkə turşusu (1 ml) əlavə edilir. Kolba əks soyuducu damcı qıfı və termometrlə birləşdirilir. Damcı qıfı vasitəsilə 2,1 mmol aldehid əlavə olunur və reaksiya qarışığı qarışdırılaraq qızdırılır. Temperatur 78°C -yə çatdıqda qarışıq

5-10 dəqiqə qaynadılır. Daha sonra reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulduqdan sonra onun üzərinə 50 ml su əlavə edilir. İntensiv qarışdırmaqla temperatur yenidən 60°C -yə çatdırılır və qızdırılma dayandırılır. Otaq temperaturuna qədər soyudulmuş reaksiya qarışığı filtdən keçirilir. Lazım gələrsə məhsulun qalığı su ilə yuyulur. Alınmış hidrazon otaq temperaturunda qurudulur (15-20 saat).

Benzaldehydin fenil hidrazonu (1)



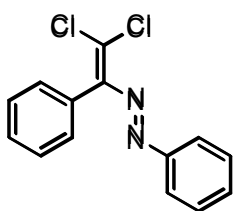
Benzaldehydin etil spirti iştirakında fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınır. Çıxım 85 %. Sarı rəngli kristal. Spektr NMR ^1H (DMSO; δ , m.d.): 6.8-7.7 (m, 10H, Ar), 7,9 (s, 1H, =CH), 10.3 (s, 1H, NH), NMR ^{13}C (DMSO; δ , m.d.): 112.4, 119.3, 1126.1, 128.3, 129.1, 136.3, 136.9, 137.1, 145.8.

Dihalogendiazabutadienlərin sintezi

Kolbaya ardıcıl olaraq 2 mmol başlanğıc hidrazon, üzərinə 20 ml DMSO, daha sonra (581 mq; 2,5 mol/ekv) TMEDA, CuCl (6 mq; 3 mol %), sonuncu olaraq

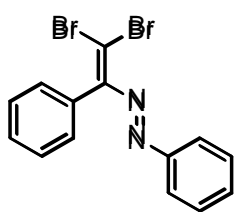
polihaloqenmetan (7-10 mol/ekv; 2,2-3q) əlavə edilir. Maqnit qarışdırıcı işə salınır. Reaksiyanın gedişi NTX ilə yoxlanılır. Adətən reaksiya 1,5-3 saata başa çatır. Reaksiya qarışığı ayırıcı qıfa keçirilir və 50-60 ml su əlavə edilir. Metilen xlorid (3×15 ml) ilə ekstraksiya edildikdən sonra üzvi faza (3×50 ml) su ilə yuyulduqdan sonra bir dəfə də doymuş NaCl (1-50 ml) məhlulu ilə yuyulur. Na₂SO₄ (MgSO₄) ilə qurudulur, filtdən keçirilir və vakuumda rotor buxarlandırıcı ilə dixlormetan qovulur. Qalıq kalonka xromotoqrafiya üsulu ilə yenidən təmizlənir (elüent dixlormetan/heksanın 1:1). NTX ilə ayırd edilmiş əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılmış və çıxım hesablanmışdır.

(E)-1-(2,2-Dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazen (2)



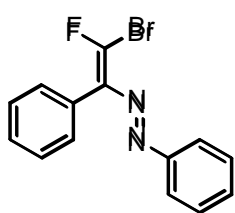
Benzaldehydin fenil hidrazonun əsas kimi TMEDA iştirakında CCl₄ ilə reaksiyasından alınır. Çıxım (77 %) tünd qırmızı kristallar T_{ər.}=51-53°C. Spekr NMR ¹H (CDCl₃; δ, m.d.): Spekr NMR ¹H (CDCl₃; δ, m.d.): 7.21-7.78 (m, 10H, Ar), NMR ¹³C (CDCl₃; δ, m.d.): 134.2, 145.8, 128.7, 128.8, 129.7, 130.3, 131.4, 135.2, 153.3.

(E)-1-(2,2-Dibrom-1-fenilvinil)-2-fenildiazen (3)



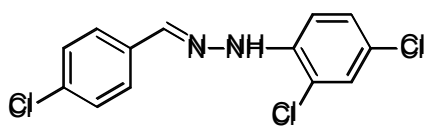
Benzaldehydin fenil hidrazonun əsas kimi TMEDA iştirakında CBr₄ ilə reaksiyasından alınır. Çıxım (82 %) tünd qırmızı kristallar T_{ər.}=72-73°C Spekr NMR ¹H (CDCl₃; δ, m.d.): 7.1-7.7 (m, 10H, Ar), NMR ¹³C (CDCl₃; δ, m.d.): 123, 124, 128.2, 128.6, 129.1, 129.8, 130.6, 135, 153

(E)-1-[(E)-2-brom-2-flüor-1-fenilvinil]-2-fenildiazen və (E)-1-[(Z)-2-brom-2-flüor-1-fenilvinil]-2-fenildiazen (4)



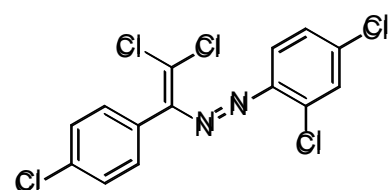
Benzaldehydin fenil hidrazonun əsas kimi TMEDA iştirakında CBr₃F ilə reaksiyasından E/Z izomer qarışığı şəklində alınmışdır. Çıxım (32%). Spekr NMR ¹H (CDCl₃; δ, m.d.) və NMR ¹³C (CDCl₃; δ, m.d.): spektrlərində E/Z izomerlər qarışığının olması müşahidə edilmişdir. Müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür.

(E)-1-(4-Xlorbenziliden)-2-(2,4-dixlorfenil) hidrazin (5)



4-Flüorbenzaldehydin etil spirti iştirakında 4-bromfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınır. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.3 (d, $J=8.85$, 1H, Ar), 7.45 (s, 1H, Ar), 7.46 (d, $J=7.91$, 2H, Ar), 7.55 (d, $J=8.85$, 1H, Ar), 7.68 (d, $J=8.29$, 2H, Ar), 8.28 (s, 1H, =CH), 10.16 (s, 1H, NH). NMR ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$); δ , 118.78; 124.65; 126.54; 128.12; 129.34; 130.82; 132.78; 134.97; 138.76; 140.23; 144.98;

1-[2,2-Dixlor-1-(4-xlorofenil)vinil]-2-(2,4-dixlorfenil) diazen (6)



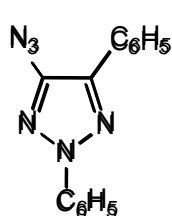
(E)-1-(4-Xlorobenziliden)-2-(2,4-dixlorfenil) hidrazin əsas kimi TMEDA iştirakında CCl_4 ilə reaksiyasından alınır. Çıxım 53 %. Kərpizi qırmızı maddə. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.14 (d, $J=8.29$, 2H), 7.26 (d, $J=8.29$, 2H), 7.39 (d, $J=8.48$, 2H), 7.48 (s, 1H), 7.59 (d, $J=8.67$, 1H). NMR ^{13}C (CDCl_3); δ , 122.18; 123.88; 126.65; 127.12; 128.67; 129.98; 130.54; 132.17; 134.56; 135.76; 136.44.

2,5-Diaril-4-azido-1,2,3-triazolun sintezi

Başlanğıc dixlordiazabutadienin (2 mmol) DMSO -da (20ml) məhluluna natrium azid (390 mq; 3 mol.eq.) əlavə edilir. Azidi DMSO -ya birbaşa deyil güclü qarışdırmaqla yavaş-yavaş əlavə etmək lazımdır. Reaksiya gedişi NTX vasitəsilə yoxlanılır. Birinci mərhələdə diazobutadien bisazidinin izi müşahidə edilir, sonrakı NTX yoxlamasında triazolun əmələ gəlməsini göstərən iz müşahidə olunur. Reaksiyanın getmə müddəti 2-3 saattır. Reaksiya bitdikdən sonra reaksiya qarışığı ayırıcı qıfı keçirib üzərinə su (50-60 ml) əlavə edilir. Dixlormetanla (3×15 ml) ekstraksiya olunur. Üzvi faza su (3×50 ml) və NaCl doymuş məhlulu (1×50 ml) ilə yuyulur. Na_2SO_4 üzərində qurudulur, nazik silikagel təbəqəsindən keçirilir və rotor buxarlandırıcıda 50°C -dən yüksək temperaturda qovulur.

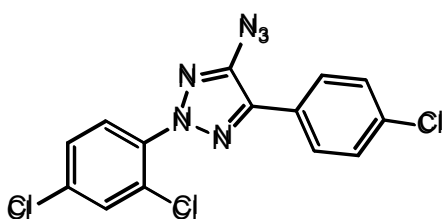
4-Azido-2,5-difenil-2 H-1,2,3-triazol (7)

1-2,2-Dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin NaN_3 ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı



maddə. Çıxım (71%). T.ər 107-109°C Spektr NMR ^1H (CDCl_3 ; δ , m.d.): 7.2-7.6 (m, 5H, Ar), 8.0-8.2 (m, 5H, Ar), NMR ^{13}C (CDCl_3 ; δ , m.d.): 118.1, 127.3, 127.8, 128.7, 128.9, 129.1, 129.2, 129.4, 130.7, 139.5.

4-Azido-5-(4-xlorofenil)-2-(2,4-dixlorfenil)-2H-1,2,3-triazol (8)

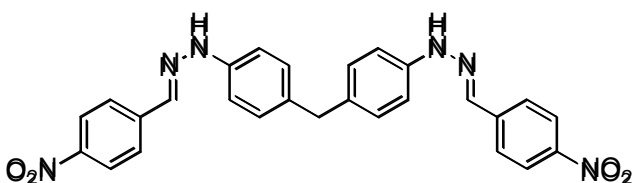


1-[2,2-Dixlor-1-(4-xlorofenil)vinil]-2-(2,4-dixlorfenil) diazenin NaN_3 lə reaksiyasından alınmışdır. Açıq qəhvəyi rəngli maddə, Çıxım 73% Spektr NMR ^1H (CDCl_3 ; δ , m.d.): 7.40-7.45 (t, 3H, Ar), 7.61 (s, 1H, Ar), 7.64 (d, $J=8.67$, 1H, Ar), 7.92 (d, $J=8.48$, 2H, Ar). NMR ^{13}C (CDCl_3 ; δ , m.d.): 122.38, 123.18, 123.26, 123.30, 124.41, 125.07, 126.48, 130.25, 130.85, 132.53.

Bis-hidrazonların sintezinin ümumi metodikası

Üçboğazlı yumrudibli kolbaya əlavə edilmiş (5 mmol) bis (4-hidrazinfenil) metan üzərinə etanol (20-50 ml) və 0,820 q CH_3COONa (10 mmol) əlavə edilir. Kolba əks soyuducu, damcı qıfı və termometrə birləşdirilir. Damcı qıfı vasitəsilə 10 mmol aldehid əlavə olunur və reaksiya qarışığı qarışdırılaraq qızdırılır. Temperatur 78°C -yə çatdıqda qarışıq 5-10 dəqiqə qaynadılır. Daha sonra reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulduqdan sonra onun üzərinə 50 ml su əlavə edilir. İntensiv qarışdırmaqla temperatur yenidən 60°C -yə çatdırılır və qızdırılma dayandırılır. Otaq temperaturuna qədər soyudulmuş reaksiya qarışığı filtdən keçirilir. Lazım gələrsə məhsulun qalığı su ilə yuyulur. Alınmış hidrazon otaq temperaturunda qurudulur (15-20 saat). NMR ^1H və ^{13}C spektrləri ədəbiyyat göstəriciləri ilə uyğunluq təşkil edir.

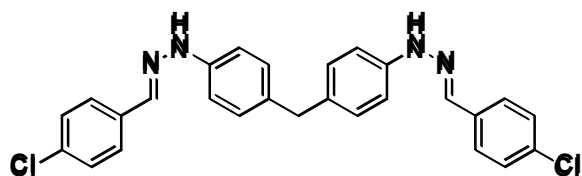
Bis{4-[(E)-(2-(4-nitrofenil) hidrazon) metil]fenil}metan (9)



Bis(4-hidrazinfenil)metanın 4-nitrobenzal-dehidlə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 2.3736 (96%) q, kərpici qırmızı bərk

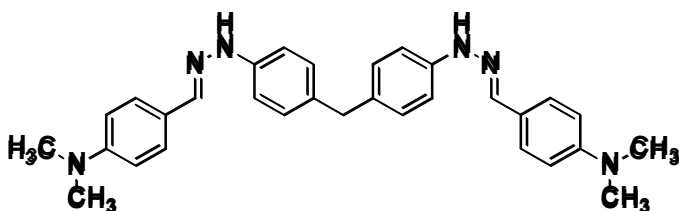
maddə, $T_{gr}=201-202^{\circ}\text{C}$. $\text{IQ}(\nu, \text{sm}^{-1})$: 1612; 3284. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ 3.78 (s, 2H, CH_2); 7.08 (d, $J=8$ Hz, 8H, Ar); 7.8 (d, $J=8$ Hz, 4H, Ar); 7.88 (s, 2H, =CH), 8.19 (d, $J=8$ Hz, 4H, Ar), 10.84 (s, 2H, NH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ 40.5; 112.70; 124.11; 125.90;

Bis{4-[(E)-(2-(4-xlorofenil)hidrazon)metil]fenil}metan (10)



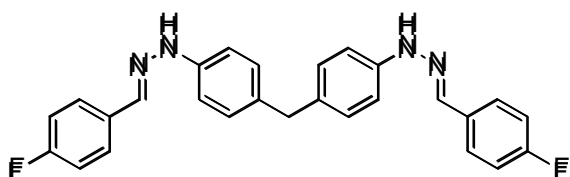
Bis(4-hidrazinfenil)metanın 4-xlorbenzaldehidlə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 2.1468 q (96 %), sarı bərk maddə, $T_{gr}=219-220^{\circ}\text{C}$. $\text{IQ}(\nu, \text{sm}^{-1})$: 1615; 3003. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ 3.73 (s, 2H, CH_2); 7.01 (d, $J=8$ Hz, 8H, Ar); 7.4 (d, $J=8$ Hz, 4H, Ar); 7.62 (d, $J=8$ Hz, 4H, Ar), 7.8 (s, 2H, =CH), 10.3 (s, 2H, NH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ 40.1; 112.17; 127.06; 128.69; 129.33; 131.94; 132.46; 134.53; 134.95; 143.21. ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır ($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4$) $[\text{M-H}^+]$ 471.1148, tapılmışdır 471.1148.

Bis{4-[(E)-(2-(4-N,N-dimetilanilin)hidrazon)metil]fenil}metan (11)



Bis(4-hidrazinfenil)metanın 4-N,N-dimetilaminbenzaldehidlə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 2.2552 q (92%), sarımtıl bərk maddə, $T_{gr}=178-179^{\circ}\text{C}$. $\text{IQ}(\nu, \text{sm}^{-1})$: 1608; 3304. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ 2.89 (s 6H, 2 CH_3); 3.86 (s, 2H, CH_2); 6.7 (d, $J=8$ Hz, 4H, Ar); 6.92 (d, $J=8$ Hz, 4H, Ar); 7.00 (d, $J=8$ Hz, 4H, Ar); 7.42 (d, $J=8$ Hz, 4H, Ar); 7.73 (s, 2H, =CH); 9.83 (s, 2H, NH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ 40.3; 111.73; 112.17; 123.84; 126.76; 129.20; 131.47; 173.33; 144.00; 150.24. ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır ($\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_6$) $[\text{M-H}^+]$ 491.2918, tapılmışdır 491.2837

Bis{4-[(E)-(2-(4-flüorfenil)hidrazon)metil]fenil}metan (12)



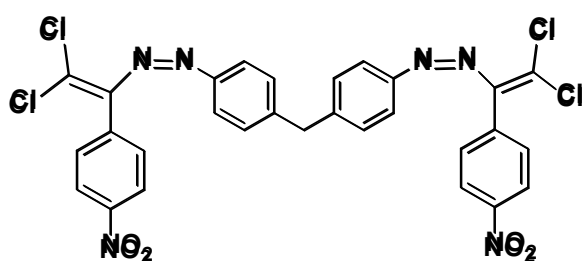
Bis(4-hidrazinfenil)metanın 4-flüorbenzaldehidlə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 0.286 q (65 %), çəhrayı bərk maddə, $T_{gr}=125^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.6 (s, 2H, CH_2); 6.97 (d, $J=8$ Hz, 4H, Ar); 7.05 (d,

J=8 Hs, 4H., Ar); 7.19 (d-d, J=8 Hs, 4H, Ar), 7.64 (d-d, J=8 Hs, 4H, Ar), 7.8 (s, 2H,=CH), 10.22 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (100 MHs, DMSO-d₆): δ 40.2, 112.29,115.70, 115.99, 127.54, 127.65, 129.52, 132.55, 135.19, 143.56.

Bis{4-[(E)-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)diazenil]fenil}metanların sintezinin ümumi metodikası

Kolbaya 1 mmol başlanğıc bis{4-[(E)-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)diazenil]fenil} metanların, üzərinə 10-12 ml dimetilsulfooksid (DMSO), daha sonra (581 mq; 1,25 mol/ekv) tetrametilenetilendiamin (TMEDA) əlavə edilir. Bundan sonra CuCl (6 mq; 3 mol %) əlavə edilir. Sonuncu olaraq CCl₄ (7-10 mol/ekv; 2,7-3 q) əlavə edilir. Maqnit qarışdırıcı işə salınır. Reaksiyanı NTX ilə yoxlayırıq. Adətən reaksiya 1,5-3 saata başa çatır. Reaksiya qarışığı ayırıcı qıfa keçirilir. 50-60 ml su əlavə edirik. Metilen xlorid (3×15 ml) ilə ekstraksiya edilir. Üzvi faza (3×50 ml) su ilə yuyulduqdan sonra bir dəfə də doymuş NaCl (1×50 ml) məhlulu ilə yuyulur. Na₂SO₄ (MgSO₄) ilə qurudulur, filtdən keçirilir və vakuumda rotor buxarlandırıcı ilə dixlormetan qovulur. Qalıq (elüent dixlormetan/heksanın 1:1) kalonka xromatoqrafiya üsulu ilə yenidən təmizlənir. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya (NTX) üsulu ilə ayırd edilmiş əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılmış və çıxım hesablanmışdır.

Bis{4-[(E)-2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil)diazenil]fenil}metan (13)

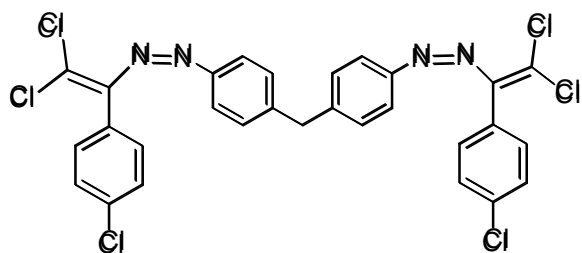


Bis{4-[2-(4-nitrofenil)hidrazono)metill]fenil} metanın CCl₄-lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 0.282 q (43%) kərpici qırmızı kristal, ¹H NMR (400 MHs, DMSO-d₆): δ 4.07 (s, 2H, CH₂); 7.26 (d, J=8 Hs, 4H, Ar); 7.36 (d,

J=8 Hs, 4H, Ar); 7.69 (d, J=8 Hs, 4H, Ar); 8.29 (d, J=8 Hs, 4H, Ar); ¹³C NMR (100 MHs, DMSO-d₆): 5.18; 41.28; 112.96; 123.21; 129.33; 130.84; 135.62; 139.15; 144.38; 147.49; 150.89. ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır (C₂₉H₁₉ Cl₄N₆O₄⁺)

[M+H⁺]-657.0187; tapılmışdır-657.0184

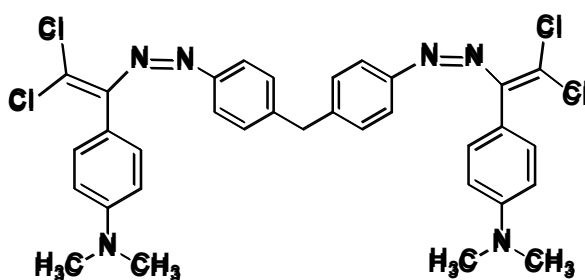
Bis{4-[(E)-2,2-dixlor-1-(4-xlorfenil) vinil diazenil]fenil}metan (14)



Bis{4-[(E)-(2-(4-xlorofenil)hidrazon)metil]fenil} metanın CCl₄lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxımı 0.267 q (42%), kərpici qırmızı kristaldır. ¹H

NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 4.06 (s, 2H, CH₂); 7.1 (d, J=8 Hz, 4H, Ar); 7.24 (d, J=8 Hz, 4H, Ar); 7.4 (d, J=8 Hz, 4H, Ar); 7.7 (d, J=8 Hz, 4H, Ar); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): 5.18; 41.28; 112.96; 123.21; 129.33; 130.84; 135.62; 139.15; 144.38; 147.49; 150.89.

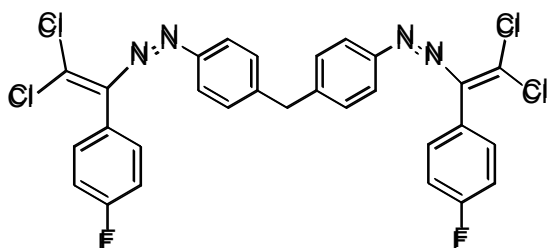
Bis{4-[(E)-(2,2-dichloro-1-(4-N,N-dimetilanilin)vinil)diazenil]fenil}metan (15)



Bis{4-[(E)-(2-(4-N,N-dimetilanilin)hidrazon)metil]fenil}metanın CCl₄lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 0.296 q (46 %), kərpici qırmızı kristal. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 2.91 (s, 6H, CH₃); 6.69 (d, J=8 Hz, 4H,

Ar); 6.98 (d, J=8 Hz, 4H, Ar); 4.07 (s, 2H, CH₂); 7.38 (d, J=8 Hz, 4H, Ar); 7.63 (d, J=8 Hz, 4H, Ar); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 21.85; 39.93; 41.29; 111.07; 123.16; 129.24; 130.73; 133.43; 143.71; 149.83; 151.29; 151.97. ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır – (C₃₃H₃₁Cl₄N₆⁺) [M+H⁺] 653.1330 tapılmışdır – 653.1349

Bis{4-[(E)-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil)diazenil]fenil}metan (16)



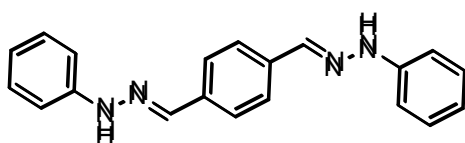
Bis{4-[(E)-(2-(4-flüorfenil)hidrazon)metil]fenil}metanın CCl₄lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 0.271 q (45%), kərpici qırmızı. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 4.07(s, 2H, CH₂);

7.13-7.28 (m, J=8 Hz, 12H, Ar); 7.72 (d, J=8 Hz, 4H, Ar). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): 41.68; 115.22; 115.51; 123.46; 123.55; 128.94; 129.68; 131.90; 132.01; 144.41; 151.51.

Bis-dixlordiazadienlərin sintezi

Kolbaya 2 mmol başlanğıc bis-fenilhidrazon, üzərinə 20 ml DMSO, daha sonra (581 mq; 2,5 mol/ekv) TMEDA əlavə edilir. Bundan sonra CuCl (6 mq; 3 mol %) əlavə edilir. Sonuncu olaraq CCl₄ (7-10 mol/ekv; 2,2-3 q) əlavə edilir. Maqnit qarışdırıcı işə salınır. Reaksiyanı NTX ilə yoxlayırıq. Adətən reaksiya 1,5-3 saata başa çatır. Reaksiya qarışığı ayırıcı qıfa keçirilir. 50-60 ml su əlavə edirik. Metilen xlorid (3×15 ml) ilə ekstraksiya edilir. Üzvi faza (3×50 ml) su ilə yuyulduqdan sonra bir dəfə də doymuş NaCl (1×50 ml) məhlulu ilə yuyulur. Na₂SO₄ (MgSO₄) ilə qurudulur, filtdən keçirilir və vakuumda rotor buxarlandırıcı ilə dixlormetan qovulur. Qalıq (elüent dixlormetan/heksanın 1:1) kalonka xromotoqrafiya üsulu ilə yenidən təmizlənir. NTX ilə ayırd edilmiş əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılmış və çıxım hesablanmışdır.

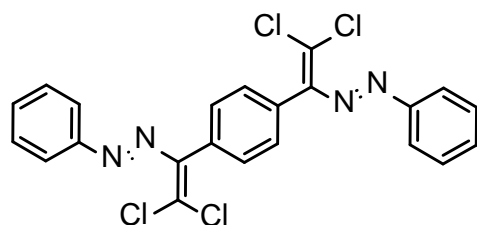
1,4-Bis[(fenilhidrazon)metil]benzol (17)



Tereftal alhididinin etil spirti iştirakında fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (85%), sarı rəngli kristal. Spektr NMR ¹H (CDCl₃; δ, m.d.):

7.38 (m, 10H, Ar), 7.88 (c, 4H, Ar), 8.06 (s, 2H, =CH), 10.52 (s, 2H, NH). (100 MHz, DMSO-d₆): 112.34; 121.15 ; 127.63; 129.21; 136.12 ; 138.95; 144.12.

1,4-Bis {2,2-dixlor-1-[(E)-fenildiazenil]vinil}benzol (18)

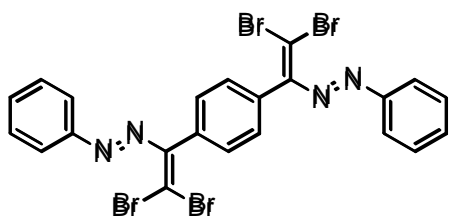


Bis-fenilhidrazonun əsas kimi TMEDA, CuCl və DMSO iştirakında CCl₄ ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (67%) tünd qırmızı kristallar T_{er.}=51-52 °C. Spektr NMR ¹H (CDCl₃; δ, m.d.): 7,19-7.38 (m,

14H, Ar), NMR ¹³C (CDCl₃; δ, m.d.): 130.16, 151.32; 123.29; 129.10; 129.45; 131.74; 131.99; 152.70.

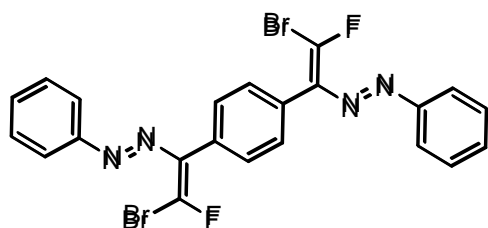
1,4-Bis{2,2-dibrom-1-[(E)-fenildiazenil]vinil}benzol (19)

Bis-fenilhidrazonun əsas kimi TMEDA, CuCl və DMSO iştirakında CBr₄ ilə



131.54, 151.45.

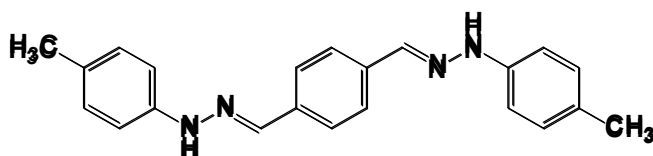
1,4-Bis{(Z)-2-brom-2-fluor-1[(E)-fenildiazenil]vinil}benzol (20)



Bis-fenilhidrazonun əsas kimi TMEDA, CuCl və DMSO iştirakında CFBr_3 ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (47%) tünd qırmızı kristallar $T_{\text{er.}}=59-60^\circ\text{C}$. Spekr NMR ^1H (CDCl_3 ; δ , m.d.) və NMR ^{13}C

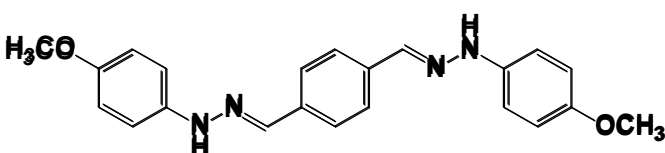
(CDCl_3 ; δ , m.d.):spektrlərində E/Z izomerlər qarışığının olması müşahidə edilmişdir.

1,4-Bis{(Z)-[2-(p-tolil) hidrazon]metil}benzol (21)



Tereftal alhidinin etil spirti iştirakında 4-metilfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (85%), sarı rəngli kristal. $T_{\text{er.}}=255-256^\circ\text{C}$ IR (ν , cm^{-1}): 1615; 3302. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 2.21 (d, $J=4.9$ Hz, 6H, CH_3), 7.05-6.97 (m, 8H, Ar), 7.61 (d, $J=4.9$ Hz, 4H, Ar), 7.82 (s, 2H, =CH), 10.28 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 20.3, 112.1, 125.8, 127.4, 129.6, 135.3, 135.6, 142.3. ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır – ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4$) [$\text{M}+\text{H}^+$] 343.1918, tapılmışdır – 343.1915.

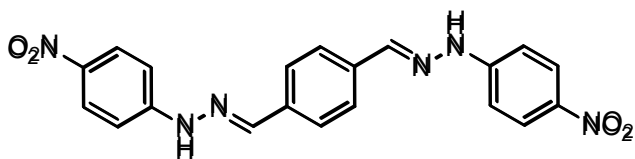
1,4-Bis{(E)-[2-(4-metoksifenil) hidrazon]metil}benzol (22)



Tereftal alhidinin etil spirti iştirakında 4-metoksifenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (875%), sarı rəngli kristal. $T_{\text{er.}}=255-256^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 2.19 (s, 6H, OCH_3), 6.96-7.01 (m, 8H, Ar), 7.57 (s, 4H, Ar), 7.79 (s, 2H, =CH), 11.02 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 20.29, 112.07, 125.77, 127.36, 129.59, 135.56,

142.99.

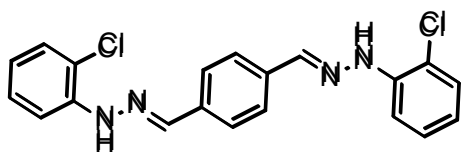
1,4-Bis{(E)-[2-(4-nitrofenil) hidrazon]metil}benzol (23)



Tereftal alhidinin etil spirti iştirakında 4-nitrofenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (88 %), sarı rəngli kristal.

$T_{or}=252\text{ }^{\circ}\text{C}$ $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7.15 (d, $J=4.9$ 4H, Ar), 7.30 (d, $J=4.9$ 4H, Ar), 7.98 (s, 2H, =CH), 8.21 (s, 4H, Ar), 10.12 (s, 2H, NH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ 112.87, 123.65, 128.72, 135.83, 140.01, 148.84.

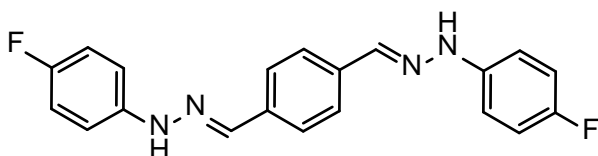
1,4-Bis{(E)-[2-(2-xlorofenil) hidrazon]metil}benzol (24)



Tereftal alhidinin etil spirti iştirakında 2-xlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (85%), sarı rəngli kristal. $T_{or}=255\text{-}256\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (400

MHz, DMSO- d_6): δ 6.79-6.62(t, 2H, Ar), 7.25-7.29(t, 2H, Ar), 7.33(d, $J=7.82$, 2H, Ar), 7.59 (d, $J=8.12$, 2H, Ar), 7.70 (s, 4H, Ar), 8.30(s, 2H, =CH), 9.98(s, 2H, NH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ 114.12, 116.28, 119.79, 126.40, 128.13, 129.43, 135.53, 139.97, 141.31.

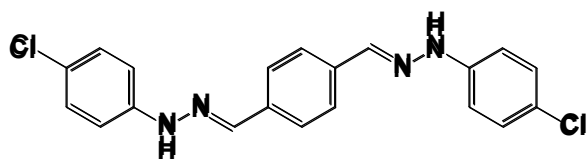
1,4-Bis{(E)-[2-(4-flüorfenil) hidrazon]metil}benzol (25)



Tereftal alhidinin etil spirti iştirakında 4-flüorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (87%), sarı rəngli kristal. $T_{or}=225\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 6.52-6.88 (m, 8H, Ar), 7.18 (s, 4H, Ar), 7.89 (s, 2H, =CH), 10.78(s, 2H, NH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ 114.87, 116.35, 127.76, 136.98, 139.45, 155.67.

1,4-Bis{(E)-[2-(4-xlorofenil) hidrazon]metil}benzol (26)

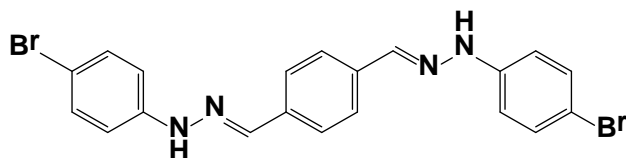


Tereftal alhidinin etil spirti iştirakında 4-xlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (83%), sarı rəngli kristal. $T_{or}=242\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7.64-7.99 (m, 8H, Ar), 8.18 (s, 4H, Ar), 9.23 (s,

2H, =CH), 11,54(s, 2H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 118.45, 127.19, 128.67, 129.55, 139.45, 142.67.

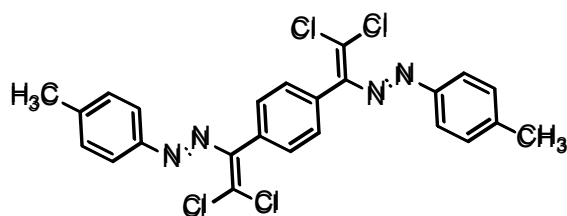
1,4-Bis{(E)-[2-(4-bromfenil) hidrazon]metil}benzol (27)



Tereftal aldehydinin etil spirti iştirakında 4-bromfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (80%), sarı rəngli kristal.

T_{gr}=250 °C ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.54-7.87 (m, 8H, Ar), 8.05 (s, 4H, Ar), 9.78 (s, 2H, =CH), 10.54 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 117.15, 129.99, 131.24, 132.56, 142.45, 142.67.

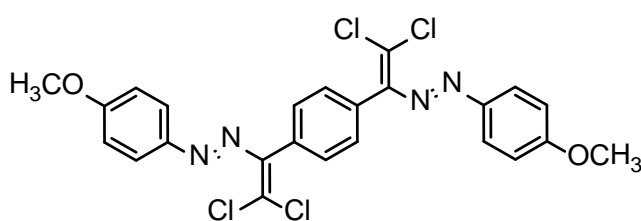
1,4-Bis[2,2-dixlor-1-(p-tolidiazenil)vinil]benzol (28)



1,4-bis ((Z)-[2-(p-tolil) hidrazon] metil) benzenin CCl₄lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 60%. Sarı rəngli maddə. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 3.32 (s, 6H,

CH₃), 7.35 (d, J=7.53, 8H, Ar), 7.62(d, J=7.24, 4H, Ar). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-d₆): 21.6, 123.39, 129.7, 129.8, 132.9, 134.4, 142.4, 150.98, 151.8. ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır (C₂₄H₁₉Cl₄N₄⁺) [M+H⁺] 505.0329, tapılmışdır 505.0313

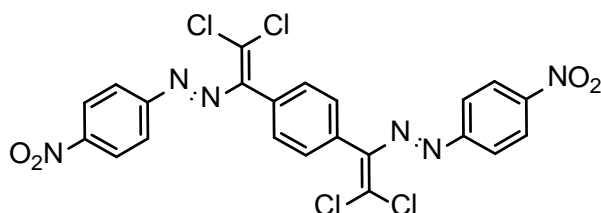
1,4-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-metoksifenil) diazenil]vinil}benzol (29)



1,4-Bis{(Z)-[2-(p-tolil)hidrazon]metil} benzolun CCl₄lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 60%. Sarı rəngli maddə. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₆): δ 3.24 (s, 6H,

OCH₃), 7.28(d, J=7.62, 8H Ar), 7.71(d, J=7.17, 4H, Ar). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-d₆): δ 54.1, 111.9, 126.3, 127.2, 128.8, 134.8, 135.2, 139.27, 141.6.

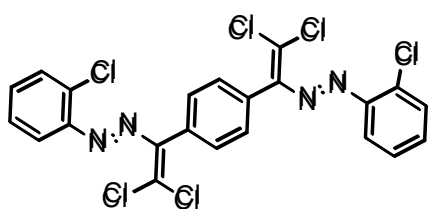
1,4-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-nitrofenil) diazenil]vinil} benzol (30)



1,4-Bis{(E)-[2-(4-nitrofenil)hidrazon]metil} benzolun CCl₄lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 60%. Narıncı rəngli maddə. ¹H NMR

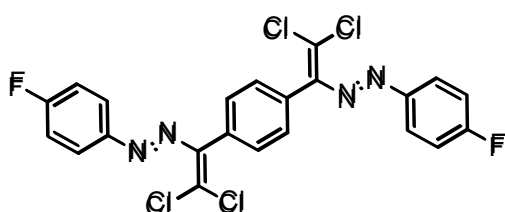
(400 MHz, CDCl₃): δ 7.18 (d, 8H, Ar), 7.48 (d, 4H, Ar). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 125.43, 126.39, 128.12, 128.71, 130.5, 132.84, 137.89, 140.70.

1,4-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(2-xlorofenil)diazenil]vinil}benzol (31)



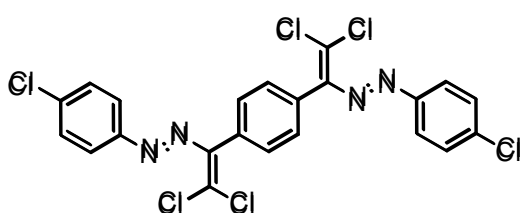
1,4-Bis{(E)-[2-(2-xlorofenil)hidrazon]metil} benzolun CCl₄lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 50%. Sarı rəngli maddə. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.21 (t, 2H, Ar), 7.29-7.32 (t, 2 H, Ar), 7.44 (d, J=7, 2H, Ar), 7.59 (d, J=7.78, 2H, Ar). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 125.61(2 C=), 126.45, 127.92, 128.33, 129.24, 130.48, 135.32, 137.12.

1,4-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-flüorfenil) diazenil]vinil}benzol (32)



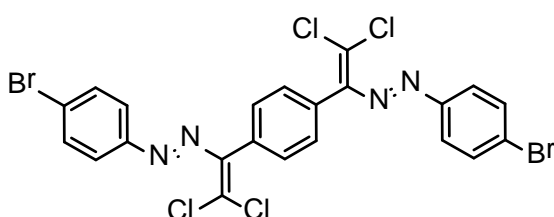
1,4-Bis{(E)-[2-(4-flüorfenil)hidrazon]metil} benzolun CCl₄lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 52%. Sarı rəngli maddə. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.22 (d, J=8, 4H, Ar), 7.32 (d, J=8, 4H, Ar), 8.14 (d, J=7.75, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 125.18, 126.24, 127.11, 129.92, 130.78, 135.26, 142.87, 161.90.

1,4-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-xlorofenil)diazenil]vinil}benzol (33)



1,4-Bis{(E)-[2-(4-xlorofenil)hidrazon]metil} benzolun CCl₄lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 55%. Narıncı rəngli maddə. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.98 (d, J=8.8, 4H, Ar), 7.24 (d, J=8.8, 4H, Ar), 8.36 (d, J=7.78, 4H, Ar). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 124.07, 125.12, 126.04, 128.84, 131.56, 134.17, 142.64, 162.04.

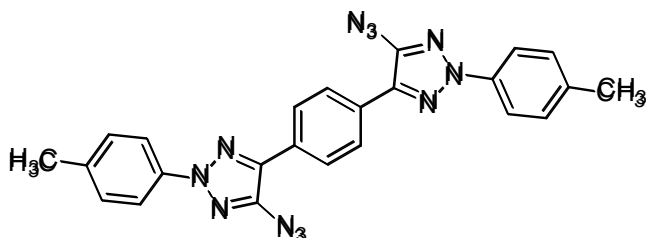
1,4-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-bromfenil) diazenil]vinil}benzol (34)



1,4-Bis{(E)-[2-(4-xlorofenil)hidrazon]metil} benzolun CCl₄lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 55%. Narıncı rəngli maddə. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.18 (d, J=8.22, 4H,

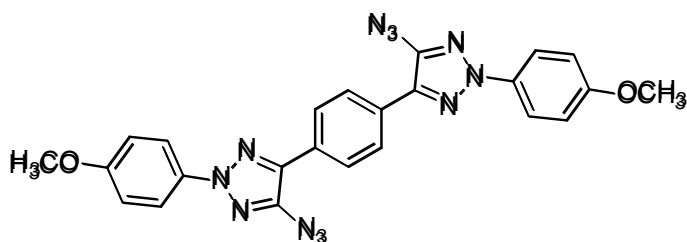
Ar), 7.5 (d, J=8.71, 4H, Ar), 7.67 (d, J=8.8, 4H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 124.28, 129.41, 130.47, 131.11, 131.94, 132.31, 140.08, 153.64.

1,4-Bis[5-azido-2-(p-tolil)-2H-1,2,3-triazol-4-il]benzol (35)



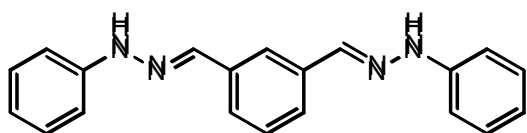
1,4-Bis(2,2-dixlor-1-(p-tolidiazenil)vinil)benzolun NaN_3 -lə reaksiyasından alınmışdır. Açıq qəhvəyi rəngli maddə, Çıxım 63% Spektr NMR ^1H (CDCl_3 ; δ , m.d.): 2.24 (s, 6H, CH_3), 7.24 (d, J=8, 4H, Ar), 7.54 (d, J=8, 4H, Ar), 8.42 (d, J=7.82, 4H, Ar). NMR ^{13}C (CDCl_3 ; δ , m.d.): 22.43, 120.92, 127.64, 130.84, 132.69, 133.14, 134.78, 137.95.

1,4-Bis[5-azido-2-(4-metoksifenil)-2H-1,2,3-triazol-4-il]benzol (36)



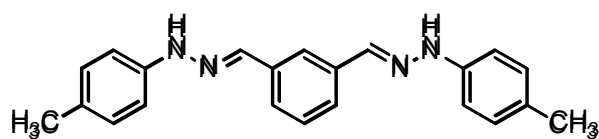
1,4-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-metoksi)fenil]diazenil}vinil}benzolun NaN_3 -lə reaksiyasından alınmışdır. Açıq qəhvəyi rəngli maddə, Çıxım 73% Spektr NMR ^1H (CDCl_3 ; δ , m.d.): 2.32 (s, 6H, OCH_3), 7.42 (d, J=8.7, 4H, Ar), 7.87 (d, J=8.7, 4H, Ar), 8.76 (d, J=7.4, 4H, Ar). NMR ^{13}C (CDCl_3 ; δ , m.d.): 21.44, 121.84, 126.93, 131.44, 131.56, 132.94, 134.67, 138.54.

1,3-Bis[(E)-(2-fenilhidrazon)metil]benzol (37)



İzoftal alhidinin etil spirti iştirakında fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (85%), sarı rəngli maddə. $T_{\text{er}}=255-256$ °C. ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 6.78(t, 2H, Ar), 7.10(d, J=8.10, 4H, Ar), 7.25(t, 4H, Ar), 7.41(t, 1H, Ar), 7.60(d, J=7.72, 2H, Ar), 7.88(s, 1H, Ar), 7.91 (s, 2 H, =CH), 10.41 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ 107.91, 114.71, 118.94, 120.80, 124.86, 125.04, 132.06, 132.11, 141.10

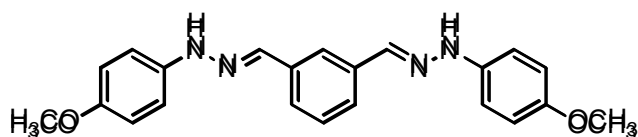
1,3-Bis{(E)-[2-(p-tolil)hidrazon]metil}benzol (38)



İzoftal aldehidinin etil spirti iştirakında 4-metilfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb.

Çıxım (86%), sarı rəngli maddə. $T_{\text{er}}=239^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 2.21 (s, 6H, CH_3), 6.99 (d, $J=8.31$, 4H, Ar), 7.04 (d, $J=8.22$, 4H, Ar), 7.35-7.38(t, 1H, Ar), 7.54 (d, $J=7.53$, 2H, Ar), 7.8 (s, 1H, Ar), 7.85 (s, 2H, =CH), 10.25 (s, 2H, NH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ 20.28, 112.11, 122.80, 124.71, 127.40, 128.96, 129.61, 135.59, 136.37, 143.04.

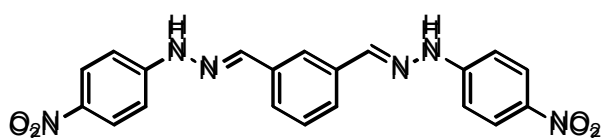
1,3-Bis{(E)-[2-(4-metoksifenil)hidrazon]metil}benzol (39)



İzoftal aldehidinin etil spirti iştirakında 4-metoksifenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (88%), sarı rəngli maddə.

$T_{\text{er}}=234^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 2.32 (s, 6H, OCH_3), 7.08 (d, $J=8.3$, 4H, Ar), 7.46 (d, $J=8.2$, 4H, Ar), 7.65-7.74(t, 1H, Ar), 7.89 (d, $J=7.5$, 2H, Ar), 7.8 (s, 1H, Ar), 7.94 (s, 2H, =CH), 10.33 (s, 2H, NH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ 21.18, 111.22, 121.74, 123.75, 126.20, 127.76, 128.83, 134.69, 135.37, 142.09.

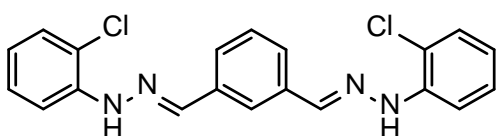
1,3-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]vinil}benzol (40)



İzoftal aldehidinin etil spirti iştirakında 4-metilfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb.

Çıxım (85%), sarı rəngli kristal. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 6.98 (d, $J=8$, 4H, Ar), 7.26 (d, $J=8$, 4H, Ar), 7.14-7.26(t, 1H, Ar), 7.78 (d, $J=7.2$, 2H, Ar), 7.98 (s, 1H, Ar), 8.31 (s, 2H, =CH), 10.53 (s, 2H, NH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ 114.32, 123.764, 125.45, 128.03, 129.09, 130.89, 136.69, 137.07, 144.17.

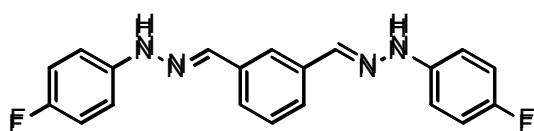
1,3-Bis{(E)-[2-(2-xlorofenil)hidrazon]metil}benzol (41)



İzoftal aldehidinin etil spirti iştirakında 2-xlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (83%), sarı rəngli maddə. $T_{\text{er}}=139^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (400

MHz, DMSO-d₆): δ6.78-6.82 (t, 2H, Ar), 7.25-7.29 (t, 2H, Ar), 7.33 (d, J=7.82, 2H, Ar), 7.45 (t, 1H, Ar), 7.58 (d, J=8.12, 2H, Ar), 7.65 (d, J=7.53, 2H, Ar), 7.87 (s, 1H, Ar), 8.33 (s, 2H, =CH), 9.95 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 114.10, 116.30, 119.80, 123.86, 125.92, 128.13, 129.45, 135.96, 140.05, 141.37.

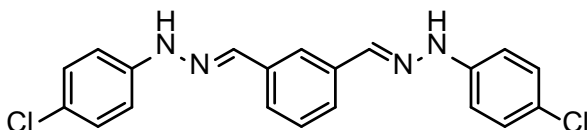
1,3-Bis{(E)-[2-(4-fluorofenil)hidrazon]metil}benzol (42)



İzoftal aldehydinin etil spirti iştirakında 4-metilfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (85%), sarı rəngli kristal. T_{or}=134°C

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.04 (d, J=8, 4H, Ar), 7.32 (d, J=8, 4H, Ar), 7.35-7.43 (t, 1H, Ar), 7.78 (d, J=7.5, 2H, Ar), 7.86 (s, 1H, Ar), 7.92 (s, 2H, =CH), 10.11 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 114.14, 129.16, 130.67, 131.03, 133.90, 134.04, 136.73, 137.91, 145.01.

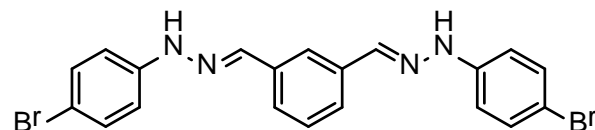
1,3-Bis{(E)-[2-(4-fluorofenil)hidrazon]metil}benzol (43)



İzoftal aldehydinin etil spirti iştirakında 4-metilfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (85%), sarı rəngli kristal. T_{or}=137°C

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.12 (d, J=8, 4H, Ar), 7.31 (d, J=8.61, 4H, Ar), 7.34-7.42 (t, 1H, Ar), 7.5 (d, J=7.53, 2H, Ar), 7.64 (s, 1H, Ar), 7.78 (s, 2H, =CH), 10.32 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 113.24, 126.07, 127.45, 128.03, 130.79, 131.11, 133.08, 133.14, 144.01.

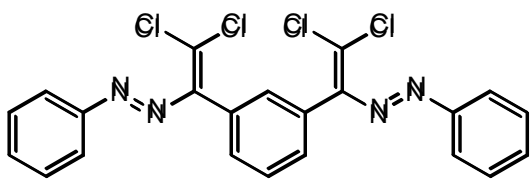
1,3-Bis{(E)-[2-(4-bromfenil)hidrazon]metil}benzol (44)



İzoftal aldehydinin etil spirti iştirakında 4-metilfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (80%), sarı rəngli kristal. T_{or}=244°C

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.03 (d, J=8.61, 4H, Ar), 7.37 (d, J=8.71, 4H, Ar), 7.39-7.41 (t, 1H, Ar), 7.6 (d, J=7.53, 2H, Ar), 7.84 (s, 1H, Ar), 7.90 (s, 2H, =CH), 10.52 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 112.17, 127.06, 128.69, 129.33, 131.94, 132.46, 134.53, 134.95, 143.21.

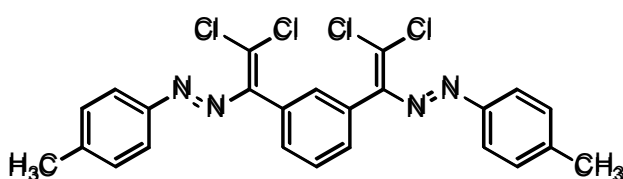
1,3-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-fenildiazenil]vinil}benzol (45)



1,3-Bis[(E)-(2-fenilhidrazon)metil]benzolun CCl_4 -lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 50%. Narıncı rəngli maddə. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ

6.78(s, 1H, Ar), 7.12 (t, 2H, Ar), 7.20 (t, 1H, Ar), 7.26 (d, J=8, 4H, Ar), 7.64 (d, J=7.7, 4H, Ar), 7.88 (d, J=7.8, 2H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 121.09, 122.74, 124.42, 125.72, 128.17, 129.24, 136.72, 146.91.

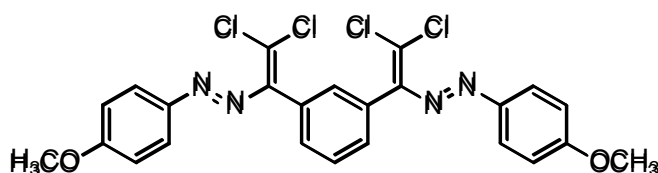
1,3-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-p-tolildiazenil]vinil}benzol (46)



1,3-Bis{(E)-[2-(p-tolil)hidrazon]metil}benzol CCl_4 -lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 60%. Sarı rəngli maddə. ^1H NMR (400

MHz, CDCl_3): δ 2.32 (s, 6H, CH_3), 6.72 (s, 1H, Ar), 7.32 (d, J=7.8, 4H, Ar), 7.04 (t, 1H, Ar), 7.82 (d, J=8.2, 4H, Ar), 8.02 (d, J=7.7, 2H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 21.28, 121.93, 123.83, 124.63, 125.74, 128.05, 129.12, 135.94, 138.24, 144.08.

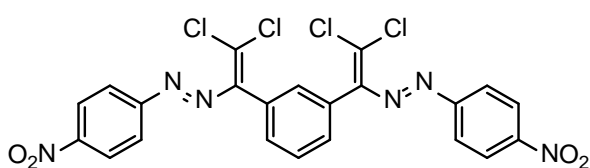
1,3-Bis{(2,2-dixlor-1-[(E)-(4-metoksifenil)diazenil]vinil}benzol (47)



1,3-Bis{(E)-[2-(4-metoksifenil)hidrazon]metil}benzolun CCl_4 -lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 60%. Sarı rəngli

maddə. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 2.34 (s, 6H, OCH_3), 6.64 (s, 1H, Ar), 7.52 (d, J=7.2, 4H, Ar), 7.74 (t, 1H, Ar), 7.88 (d, J=8, 4H, Ar), 8.12 (d, J=7.8, 2H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 21.28, 121.93, 123.83, 124.63, 125.74, 128.05, 129.12, 135.94, 138.24, 144.08.

1,3-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]vinil}benzol(48)

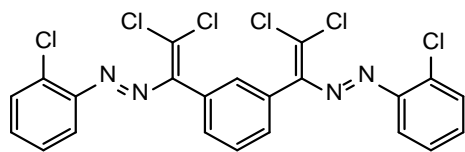


1,3-Bis{(E)-[2-(4-nitrofenil)hidrazon]metil}benzolun CCl_4 -lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 60%. Sarı rəngli maddə. ^1H

NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 6.84 (s, 1H, Ar), 7.54 (d, J=7, 4H, Ar), 7.14 (t, 1H, Ar), 7.74 (d, J=8.2, 4H, Ar), 8.12 (d, J=7, 2H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ

120.03, 122.33, 123.92, 124.23, 127.08, 128.56, 134.78, 137.04, 146.98.

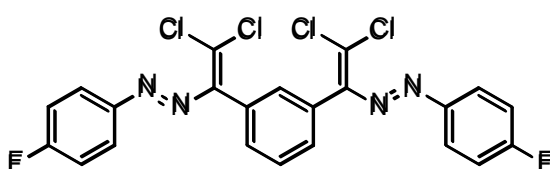
1,3-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(2-xlorfenil)diazenil]vinil}benzol (49)



1,3-Bis{(E)-[2-(2-xlorofenil)hidrazon]metil}benzolun CCl_4 lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 50%. Sarı rəngli maddə. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ

6.58 (s, 1H, Ar), 7.24 (d, $J=8$, 2H, Ar), 7.37 (t, 2H, Ar), 7.42 (t, 2H, Ar), 7.54 (d, $J=7.7$, 2H, Ar), 8.02 (d, $J=8.2$, 2H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 121.8, 122.15, 124.83, 126.28, 127.32, 128.04, 128.95, 130.09, 133.12, 139.07

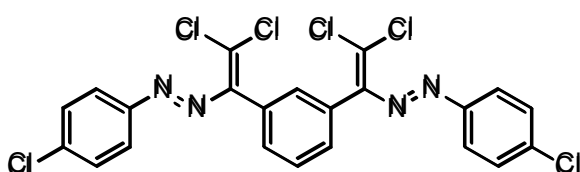
1,3-bBis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-flüorfenil)diazenil]vinil}benzol (50)



1,3-Bis{(E)-[2-(4-flüorfenil)hidrazon]metil}benzolun CCl_4 lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 60%. Sarı rəngli maddə. ^1H NMR (400 MHz,

DMSO-d_6): δ 7.04 (s, 1H, Ar), 8.14 (m, 4H, Ar), 8.28 (t, 1H, Ar), 8.84 (d, $J=8.2$, 4H, Ar), 8.98 (d, $J=7.7$, 2H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 117.08, 122.19, 124.05, 124.82, 125.74, 129.04, 130.25, 137.18, 144.11, 161.08.

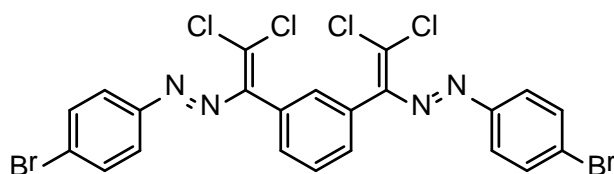
1,3-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-xlorofenil)diazenil]vinil}benzol (51)



1,3-Bis{(E)-[2-(4-xlorofenil)hidrazon]metil}benzolun CCl_4 lə reaksiyasından alınmışdır.

Çıxım 60%. Sarı rəngli maddə. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.98 (s, 1H, Ar), 7.28 (d, $J=8$, 4H, Ar), 7.37 (t, 1H, Ar), 7.86 (d, $J=8.2$, 4H, Ar), 8.06 (d, $J=7.38$, 2H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 115.56, 120.09, 122.65, 124.52, 125.04, 128.12, 133.25, 137.16, 143.01, 162.8.

1,3-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]vinil}benzol (52)

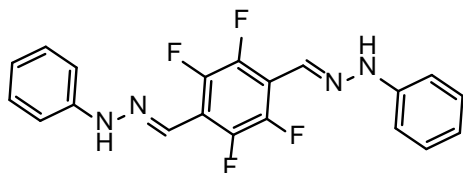


1,3-bis((E)-(2-(4-bromfenilm)hidrazon)-metil)benzolun CCl_4 lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 60%. Sarı rəngli maddə.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 6.74 (s, 1H, Ar), 7.02 (d, $J=8$, 4H, Ar), 7.17 (t, 1H, Ar), 7.36 (d, $J=8$, 4H, Ar), 7.76 (d, $J=7.25$, 2H,

Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 112.67, 122.06, 124.23, 125.12, 126.36, 127.57, 131.98, 135.05, 141.11, 160.42.

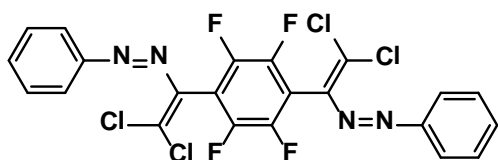
2,2'-[(Perflüör-1,4-fenil)bis(metaniliden)]bis(1-fenilhidrazin) (53)



Tetraflüörtereftal aldehydinin etil spirti iştirakında fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (87%), sarı rəngli maddə. $T_{\text{er}}=175^\circ\text{C}$ Spektr NMR ^1H

(CD_3) $_2\text{CO}$; δ , m.d.): 6.89(t, 2H,Ar), 7.19-7.33 (m, 8H, Ar), 7.97 (s, 2H,=CH), 10.11 (s, 2H, NH). NMR ^{13}C (CD_3) $_2\text{O}$; δ , m.d.): NMR ^{13}C (CD_3) $_2\text{O}$; δ , m.d.):112.68, 120.42, 124.38, 129.16, 144.50

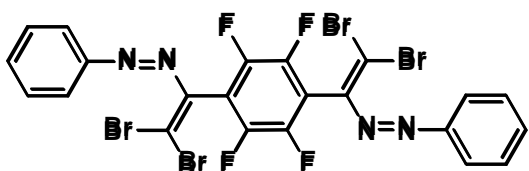
2,2'-[(Perflüör-1,4fenilen)bis(2,2-dixloreten-1,1-diil)]bis(1-fenildiazin) (54)



Tetraflüör bis-fenilhidrazonun əsas kimi TMEDA, CuCl və DMSO iştirakında CCl_4 ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (64%) tünd qırmızı kristallar

$T_{\text{er}}=112^\circ\text{C}$. Spektr NMR ^1H (CDCl_3 ; δ , m.d.): 7.50-7.54 (m, 6H, Ar), 7.81-7.88 (m, 4H, Ar), NMR ^{13}C (CDCl_3 ; δ , m.d.): 123.62, 129.18, 132.37, 139.12, 141.36, 144.78, 152.38

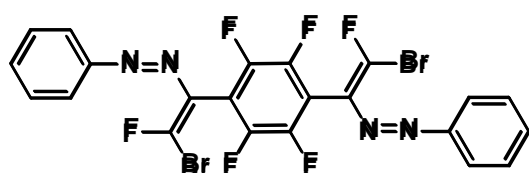
2,2'-[(Perflüör-1,4fenilen)bis(2,2-dibrometen-1,1-diil)]bis(1-fenildiazin) (55)



Tetraflüör bis-fenilhidrazonun əsas kimi TMEDA, CuCl və DMSO iştirakında CBr_4 ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (71%) tünd qırmızı

kristallar. $T_{\text{er}}=98-99^\circ\text{C}$. Spektr NMR ^1H (CDCl_3 ; δ , m.d.): 7.28-7.46 (m, 10H, Ar). NMR ^{13}C (CDCl_3 ; δ , m.d.): 88.15, 151.94, 123.23, 129.52, 133.11, 145.76, 111.73, 142.34(145.92).

2,2'-(1Z,1'Z)-(perflüör-1,4-fenilen)bis(2-brom-2-flüoreten-1,1-diil)bis(1-fenildiazin) (56)

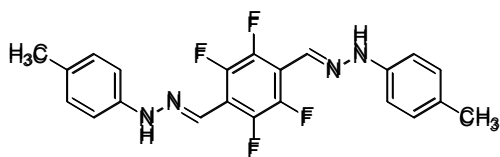


Tetraflüör bis-fenilhidrazonun əsas kimi TMEDA, CuCl və DMSO iştirakında CFBr_3 ilə reaksiyasından alınıb. Spektr NMR ^1H (CDCl_3 ;

δ , m.d.) və NMR ^{13}C (CDCl_3 ; δ , m.d.):spektrlərində E/Z izomerlər qarışığının olması

müşahidə edilmişdir. Müvafiq siqnallar **2a** və **2b** ilə uyğun gəlir.

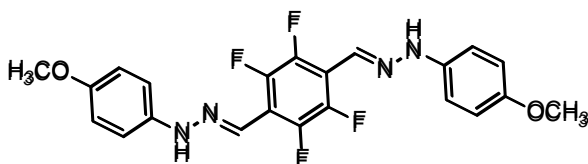
(2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenil)bis(metanililden)]bis[1-(p-tolil)hidrazin] (57)



Tetraflüortereftal aldehydinin etil spirti iştirakında 4-metil-fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (87%) sarı toz. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 2.22. (s, 6H, CH₃); 6.96-7.03(m, 4H, Ar); 7.06-7.11(m, 4H, Ar); 7.85

(s, 2H, Ar); 10.84 (s, 2H, Ar); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): 20.31;112.85;112.40; 128.81; 129.71; 129.81; 141.35; 141.94. ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır (C₂₂H₁₉F₄₂N₄⁺) [M+H⁺] 415.1541, tapılmışdır 415.2148

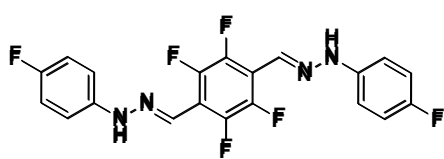
(2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenilen)bis(metanililiden)]bis[1-(4-metoksi-fenil)hidrazin] (58)



Tetraflüortereftal aldehydinin etil spirti iştirakında 4-metoksi-fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (88%) sarı toz. ¹H

NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 2.22 (s, 6H, CH₃); 6.96 (d, J=8.44, 4H,Ar); 7.07(d, J=7.95, 4H, Ar), 7.84 (s, 2H,=CH); 10.83(s, 2H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): 20.74, 112.84, 113.29, 124.09, 129.30, 130.16, 141.77, 142.35

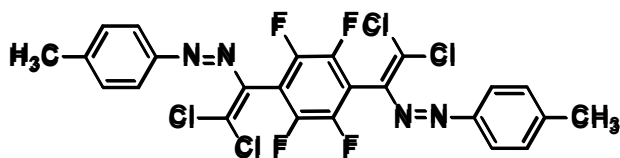
(2E,2'E)-2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen)bis(metanililiden)]bis[1-(4-flüorofenil)hidrazin] (59)



Tetraflüortereftal aldehydinin etil spirti iştirakında 4-flüor-fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (85%) sarı toz. ¹H NMR (400 MHz,(CD₃)₂CO-d₆): δ δ

7.04-7.09 (m, 4H, Ar);7.16-7.19(m, 4H, Ar); 7.92(s, 2H,=CH); 10.09 (s, 2H, NH) ¹³C NMR (100 MHz, CD₃)₂CO-d₆): 113.78, 115.52, 123.42, 124.47, 140.98, 156.27, 158.62

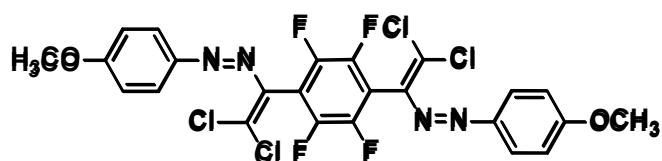
(1E,1'E)-2,2'-[(Perflüoro-1,4-fenilen)bis(2,2-dixloreten-1,1-diil)]bis[1-(p-tolil)diazen] (60)



(2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenil)bis (metanilililden)]bis[1-(p-tolil)hidrazin]in əsas

kimi TMEDA, CuCl və DMSO iştirakında CCl₄ ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (58 %) narıncı kristallar. T_{er}=143°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 2.45 (s, 6H, CH₃); 7.31 (d, J=8.2, 4H, Ar); 7.78-7.72(m, 4H, Ar); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 21.68; 29.74; 123.66; 129.86; 138.00; 141.35; 143.32; 150.54. ESI-HRMS (m/z): hesablanmışdır (C₂₄H₁₅Cl₄F₄N₄⁺) [M+H⁺] 576.9952, tapılmışdır 576.9954

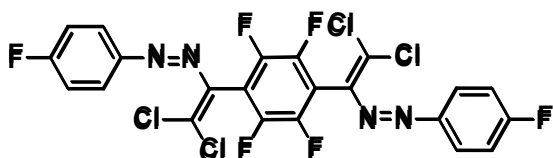
1,4-Bis{2,2-dixlor-1-[(E)-(4-metoksifenil)diazenil]vinil}benzol (61)



(2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenilen) bis (metanililiden)]bis[1-(4-me-toksifenil)hidrazin]nin əsas kimi TMEDA, CuCl

və DMSO iştirakında CCl₄ ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım 56%, narıncı kristallar. T_{er}=140°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.90(s, 6H, OCH₃); 6.96-7.02 (m, 4H, Ar); 7.79-8.67 (m, 4H, Ar). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 55.66; 114.35; 125.77; 136.62; 141.45; 144.99; 146.84; 163.19

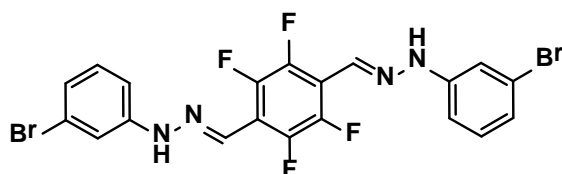
2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dixloroeten-1,1-diil)]bis[1-(4-flüorofenil) diazen] (62)



(2E,2'E)-2,2'-[(perflüor-1,4-fenilen)bis (metaniliden)]bis[1-(4-flüorofenil)hidrazin]in əsas kimi TMEDA, CuCl və DMSO iştirakında

CCl₄ ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (55 %) narıncı kristallar ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.14-7.23 (m, 4H, Ar); 7.81-7.89 (m, 4H, Ar). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 110.30, 115.10, 116.14, 116.44, 125.69, 125.82, 149.24, 162.33

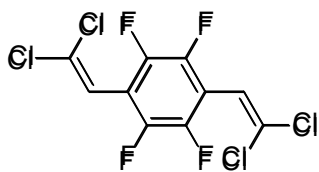
2,2'-[(Perflüor-1,4-fenil)bis(metanililiden)]bis[(1-(3-bromfenil)hidrazin] (63)



Tetraflüortereftal aldehydinin etil spirti iştirakında 3-bromfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım (87%) Spektr NMR ¹H (DMSO-

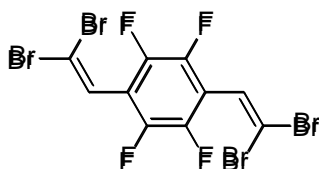
*d*₆; δ, m.d.): 7.20-6.97 (m, 8H, Ar) 7.87 (s, 2H, =CH), 11.08 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (CDCl₃), δ: 149.31 ;142.94; 143.82; 131.67; 123.28; 120.91; 114.59 ; 112.35; 111.30.

1,4-Bis(2,2-dixlorovinil)-2,3,5,6-tetraflüorobenzol (64)



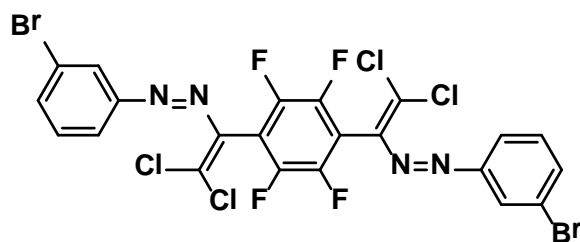
Rəngli kristallar, T_{gr} 94–95 °C. 1H NMR ($CDCl_3$), δ : 6.65 (s, 2 H, =CH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$), δ : 113.9 (CAr–CH); 115.0 (CAr–CH); 129.9 (=CCl₂); 142.2–142.4 (m, 2 CFAr); 144.7–144.9 (m, 2 CFAr). ^{19}F NMR ($CDCl_3$), δ : -138.7 (s, CF).

1,4-Bis(2,2-dibromvinil)-2,3,5,6-tetraflüorobenzol (65)



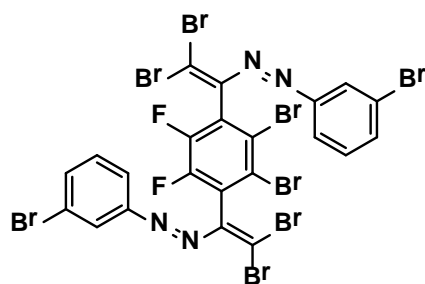
1H NMR ($CDCl_3$), δ : 7.23 (s, 2 H, C=CH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$), δ : 99.7 (=CBr₂); 116.1 (CAr–CH); 123.6 (CAr–CH); 141.7–142.0 (m, 2 CFAr); 144.2–144.5 (m, 2 CFAr). ^{19}F NMR ($CDCl_3$), δ : -138.8 (s, CF).

2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dixloroeten-1,1-diil)]bis[1-(3-bromfenil) diazen] (66)



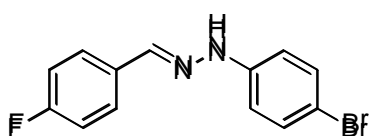
(2E,2'E)-2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen)bis (metanililiden)]bis[1-(3-bromfenil)hidrazin]in əsas kimi TMEDA, CuCl və DMSO iştirakında CCl_4 ilə reaksiyasından alınır. Çıxım (55 %) narıncı kristallar 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.14–7.23 (m, 4H, Ar); 7.81–7.89 (m, 4H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 110.30, 115.10, 116.14, 116.44, 125.69, 125.82, 149.24, 162.33

2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dibrometen-1,1-diil)]bis[1-(3-bromfenil) diazen] (67)



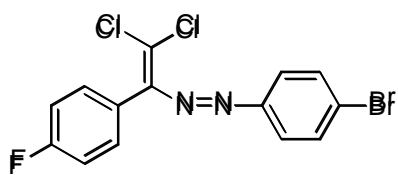
(2E,2'E)-2,2'-[(Perflüor-1,4-fenilen)bis(metanililiden)]–bis[1-(3-bromfenil)hidrazin]in əsas kimi TMEDA, CuCl və DMSO iştirakında CBr_4 ilə reaksiyasından alınır. Çıxım (55 %) narıncı kristallar 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.14–7.23 (m, 4H, Ar); 7.81–7.89 (m, 4H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 110.30, 115.10, 116.14, 116.44, 125.69, 125.82, 149.24, 162.33

(E)-1-(4-bromfenil)-2-(4-flüorbenziliden)hidrazin (68)



4-Flüorbenzaldehydin etil spirti iştirakında 4-bromfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım 30 %, açıq sarı maddə, $T_{ar}=130-132^{\circ}C$ 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 7.01-7.03(d, J=6.04, 2H, Ar), 7.19-7.25(t, J=9.05, 2H, Ar), 7.35-7.38 (d, J=9.12, 2H, Ar), 7.68-7.73 (m, 2H, Ar), 7.87 (s, 1H, =CH), 10.49 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 114.35, 115.94, 116.23, 128.07, 132.18, 132.63, 136.73, 145.03, 109.98

(E)-1-(4-bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil]diazin (69)



(E)-1-(4-bromfenil)-2-(4-flüorbenziliden)hidrazinin əsas kimi TMEDA iştirakında CCl_4 ilə reaksiyasından alınıb. Çıxım 28 %, qırmızı bərk maddə, $T_{ar}=67-65^{\circ}C$, 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.14-7.15 (d, J=3.12, 3H, Ar), 7.17 (s, 1H, Ar), 7.58-7.68 (m, 4H, Ar), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 115.29, 115.58, 124.67, 126.28, 131.87, 132.36, 151.49, 161.20, 162.32, 164.49

NƏTİCƏLƏR

1. Benzoy aldehydinin fenilhidrazonu ilə aparılan katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində sintez edilmiş didiazabutadienlərin kristallik quruluşda molekullararası qeyri-kovalent $Cl\cdots Cl$ 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 $Br\cdots Cl$ 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 ($Cl\cdots F$, $F\cdots H$, $Cl\cdots \pi$) əlaqələrinin olması RQA tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir. Bununla yanaşı funksional qrupların kristal dizayna təsiri öyrənilmişdir.

6. Bis (4-hidrazinilfenil) metan əsasında sintez edilmiş müvafiq bis-hidrazonlarla aparılan reaksiyalar zamanı sintez edilmiş bis-(4-((E)-(2,2-dixlor-1-(4-əvəzli-fenil) vinil) diazenil) fenil) metanların azoboyalar kimi tətbiqi öyrənilmişdir. Bu tip birləşmələrdə E izomerlərinin üstünlük təşkil etməsi molekul daxili tetral $N\cdots Cl$ 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 π – π qarşılıqlı təsirlərinin də bu quruluşun yaranmasında rolu olduğu aşkar olunub. Həmçinin molekullarası qarşılıqlı təsirin enerjisi hesablanıb.

İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Əhmədova, N.E. Bis (4-((E)-(2,2-dixloro-1-(4-nitrofenil) vinil) diazenil) fenil) metanın Hirşfeld səth analizi // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Gəncə Bölməsi. "Xəbərlər Məcmusu" - 2019, 3 (77), - s. 47-55.
2. Məhərrəmov, A.M. Benzoy aldehydinin 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, - s.5-11.
3. Məhərrəmov, A.M. Katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında tereftal və 2,3,5,6- tetraflüortereftal aldehydlərindən bis-dihalogendiazadienlərin sintezi. A.M. Məhərrəmov N.Q. Şıxaliev, N.E. Əhmədova [və b.] // Bakı Universiteti Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, - 2016, №1, - s. 40-49.
4. Şıxaliev, N.Q. Benziliden -2- fenilhidrazindən katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında dihalogendiazadienlərin sintezi. N.Q. Şıxaliev, N.V. Qurbanova, N.E. Əhmədova [və b.] // Bakı Universiteti Xəbərləri., Təbiət elmləri seriyası, - 2016, №3, - s. 5-12.
5. Şıxaliev, N.Q., Əhmədova, N.E., Muxtarova, S.H., Abdullayeva, N.Ə., Qəhrəmanova, N.E., Qurbanov, A.V., Məhərrəmov, A.M. Tetraflüortereftal aldehydinin bis-fenilhidrazonu əsasında bis-dixlordiazabutadienin sintezi // Kimyanın aktual problemləri X Respublika Elmi Konfransı, - Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, 04-05 may, -2016, - s.3.
6. 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.
7. 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 aldehydinin bis- fenilhidrazonları əsasında bis-dixlordiazabutadienlərin

- sintezi. // Kimyanın aktual problemləri XI Respublika Elmi Konfransı,- Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, 03-04 may, - 2017,- s. 4.
8. Şıxaliyev, 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
 9. Şıxaliyev, N.Q. Katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında üzvi sintez və koordinasiya kimyada yeni yanaşmalar: / kimya üzrə elmlər doktoru dissertasiyası / – Bakı, 2015. – 304 s.
 10. Ахмедова Н.Э., Горбачев В.М., Шастин А.В., Ненайденко В.Г. Синтез бис- дихлордиазабутадиеновых структур // Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней. Школа – конференция молодых ученых «Органическая химия: традиции и современности», - Красновидово, Россия: 13-18 января, -2017. - с. 66
 11. Ахмедова, Н.Э., Сулейманова, Г.Т., Гурбанова, Н.В., Гаразаде, Х.А., Абдуллаева, А.А., Магеррамов, А.М., Шихалиев. Н.Г., Ненайденко, В.Г. Синтез производных 4-азидотриазолов на основе дихлорадиенов // Научная конференция «марковниковские чтения. органическая химия: от марковникова до наших дней».- Красновидово, Россия: 18-21 января,- 2019, - с. 102
 12. Греков, А.П. Органическая химия гидразина / А.П.Греков – Киев: Техника, – 1966. – 235 с.
 13. Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Алексеев В.В. Физиологически активные комплексы гидразонов // Хим.-фарм. журн., – 1992. 26 (5), – с. 30-36.
 14. Иоффе, Б.В. Химия органических производных гидразина / Б.В.Иоффе, М.А. Кузнецов, А.А. Потехин – Ленинград: Химия, – 1979. – 224 с.
 15. Китаев Ю.П. Гидразоны / Ю.П.Китаев, Б.И.Бузыкин – Москва: Наука, – 1974. – 415 с

16. Колла, В.Э. Фармакология и химия производных гидразина / В.Э.Колла, И.С.Бердинский – Йошкар-Ола: Мар.: кн. изд-во, – 1976. – 264 с.
17. Кукушкин, Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин – Москва: Высшая школа, – 1987. – 289 с.
18. Маггеррамов, А.М., Ахмедова, Н.Э., Гурбанова, Н.В., Маммедов, И.Г., Шихалиев, Н.Г., Ненайденко, В.Г. Реакция каталитического олефинирования замещенных бис-фенилгидразонов тетрафтортерефталевого альдегида // V Конференция по химии гетероциклов «Новые направления в химии гетероциклических соединений» XXI Школа-конференция по органической химии, посвященная 120-летию со дня рождения академика АН СССР И.Я. Постовского -Россия, Владикавказ: 10-14 сентября, - 2018 - с. 257.
19. Музалевский, В.М. Синтез бисгетероциклических соединений с фениленовым мостиком на основе 1,4-и 1,3-бис (2-хлор-2-циановинил)бензолов / В.М.Музалевский, А.М.Магеррамов, Н.Г.Шихалиев [и др.] // Химия гетероциклических соединений, – 2013. №6, – с. 973-979.
20. Музалевский, В.М. Синтез диенов с тетрафторфениленовым мостиком на основе реакции каталитического олефинирования. Новые перспективные мономеры для конструирования молекулярных архитектур с взаимодействиями галоген-галоген / В.М.Музалевский, А.М.Магеррамов, Е.С.Баленкова [и др.] // Известия Академии Наук, Серия химическая, – 2016. № 6, – с. 1541-1544.
21. Музалевский, В.М. Синтез диенов с тетрафторфениленовым мостиком на основе реакции каталитического олефинирования. Новые перспективные мономеры для конструирования молекулярных архитектур со связью галоген-галоген / В.М.Музалевский, А.М.Магеррамов, Н.Г.Шихалиев [и др.] // Известия РАН, – 2016. № 1, – с. 677-683.
22. Ненайденко, В.Г. Новый метод синтеза 3-арил-1H-пиразол-5-аминов / В.Г.Ненайденко, И.В.Голубинский, О.Н.Ленкова [и др.] // ЖОрХ, – 2004.

- №10, – с. 1566-1568.
23. Ненайденко, В.Г. Новый метод синтеза алифатических дихлоралкенов / В.Г.Ненайденко, А.В.Шастин, В.М.Музалевский [и др.] // Известия Академии Наук, Серия химическая, – 2004. №11, – с. 2538-2540.
 24. Ненайденко, В.Г. Превращение ароматических альдегидов в дихлоралкены / В.Г.Ненайденко, А.В.Шастин, В.Н.Коротченко // Известия Академии Наук, Серия химическая, – 2001. №6, – с. 1003-1006.
 25. Ненайденко, В.Г., Реакция каталитического олефинирования. Новый метод синтеза нитрилов коричных кислот / В.Г.Ненайденко, И.В.Голубинский, О.Н.Ленкова [и др.] // Известия Академии Наук, Серия химическая, – 2005. №1, – с. 247-249.
 26. Неорганическая биохимия: [в 2 томах] / Под ред. Г. Эйхгорна. – Москва: Мир, – 1978. – 1447с.
 27. Хьюи, Дж. Неорганическая химия / Дж. Хьюи – Москва: Химия, – 1987. – 347 с.
 28. Шастин, А.В. Новая реакция образования двойной углерод-углеродной связи: синтез 2,2-дихлорстиролов / А.В.Шастин, В.Н.Коротченко, В.Г.Ненайденко [и др.] // Известия Академии Наук, Серия химическая, – 1999. № 11, – с. 2210-2211.
 29. 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.
 30. Abd El-Gaber, M.K. Synthesis, biological investigation and molecular docking study of N-malonyl-1,2-dihydroisoquinoline derivatives as brain specific and shelf-stable MAO inhibitors / M.K.Abd El-Gaber, H.Y.Hassan, N.M.Mahfouz [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry, – 2015. 93 (3), – p. 481-491.
 31. Abdel-Zaher, A.E. Chemistry of carbofunctionally substituted hydrazones /

- A.E.Abdel-Zaher, H.D.Hicham, A.A.Nouria [et al.] // ARKIVOC, – 2007. II, – p. 272-315.
32. Abraham, M.H. Hydrogen bonding. Part 10. A scale of solute hydrogen-bond basicity using log *K* values for complexation in tetrachloromethane / M.H.Abraham, P.L.Grellier, D.V.Prior [et al.] // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, – 1990. 4, – p. 521-529.
33. Adam F., Iqbal A. The liquid phase oxidation of styrene with tungsten modified silica as a catalyst // Chemical Engineering Journal, – 2011. 171 (3), – p. 1379-1386.
34. Agreeda, L. Antimicrobial selectivity of ruthenium, rhodium, and iridium half sandwich complexes containing phenyl hydrazone Schiff base ligands towards *B. thuringiensis* and *P. aeruginosa* bacteria / L.Agreeda, D.Lincoln, J.Nidhi [et al.] // Inorganica Chimica Acta, – 2019. 484 (1), – p. 255-263.
35. 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.
36. Aisa, H.A., Lu, W., Cai, J. Synthesis and Antitumor Activity of Tanshinone Analogues // Chemistry of Natural Compounds, – 2003. 39 (4), – p. 404-406.
37. Ajani, O.O. Microwave Assisted Synthesis and Antimicrobial Potential of Quinoline-Based 4-Hydrazide-Hydrazone Derivatives / O.O.Ajani, K.T.Iyaye, O.Y.Audu [et al.] // J. Heterocyclic Chemistry, – 2018. 55 (1), – p. 302-312.
38. Ajibade, T.O. Occidentalis and Vitamin C Attenuate Phenylhydrazine-Induced Haemolytic Anaemia and Associated Cardio-renal Dysfunctions via Inhibition of Oxidative Stress and Proapoptotic-Protein (Bax) Expressions / T.O.Ajibade, A.A.Oyagbemi, T.O.Omobowale [et al.] // Drug. Research, – 2018. 68 (2), – p. 104-112.
39. Alagesan, M., Bhuvanesh, N.S.P., Dharmaraj, N. Binuclear copper complexes: Synthesis, X-ray structure and interaction study with nucleotide/protein by *in vitro* biochemical and electrochemical analysis // European Journal of

- Medicinal Chemistry, – 2014. 78 (10), – p. 281-293.
40. Al-Kahraman Yasser, M.S.A., Yasinzai, M., Singh, G.S. Evaluation of some classical hydrazones of ketones and 1,2-diketones as antileishmanial, antibacterial and antifungal agents // Archives of Pharmacal Research, – 2012. 35 (6), – p. 1009-1013.
 41. Al-Mawsawi, L.Q. Discovery of novel non-cytotoxic salicylhydrazide containing HIV-1 integrase inhibitors / L.Q.Al-Mawsawi, R.Dayam, L.Taheri [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Lett., – 2007. 17 (23), – p. 6472-6475.
 42. Amit, N. Synthesis, anti-tuberculosis activity, and 3D-QSAR study of 4-(adamantan-1-yl)-2-substituted quinolones / N.Amit, M.Vikramdeep, M.Alpeshkumar [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry, – 2007. 15 (2), – p. 626-640.
 43. Amorati, R., Franchi, P., Pedulli, G.F. Intermolecular hydrogen bonding modulates the hydrogen-atom-donating ability of hydroquinones // Angew. Chem., Int. Ed., – 2007. 46 (33), – p. 6336-6338.
 44. Amorati, R., Valgimigli, L. Advantages and limitations of common testing methods for antioxidants // Free Radic. Res., – 2015. 49 (5), – p. 633-649.
 45. Angulo, O., Gandrillon, O., Crauste, F. Investigating the role of the experimental protocol in phenylhydrazine-induced anemia on mice recovery // Journal of Theoretical Biology, – 2018. 437 (2), – p. 286-298.
 46. Anshu, D. Cobalt doped ZnS nanoparticles as a recyclable catalyst for solvent-free synthesis of heterocyclic privileged medicinal scaffolds under infrared irradiation / D.Anshu, V.Parewa, Sh.L.Gupta [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, – 2013. 373 (7), – p. 61-71.
 47. Arbabi A. Synthesis of (1-H) pyrazolo [4,5-b] quinoxaline as potential anti-microbial agent / A.Arbabi, A.Bekhradnia, K.M.Semnani [et al.] // Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, – 2018. 27 (156), – p. 28-37.
 48. Archana, S., Trivedi Darshak, R. «Naked-eye» detection of biologically important anions in aqueous media by colorimetric receptor and its real life

- applications // *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, – 2017. 179, – p. 95-103.
49. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (International Series of Monographs on Chemistry)– Oxford: Oxford University Press, – 1994. – 458 s.
 50. Baev, A. *Specific Intermolecular Interactions of Nitrogenated and Bioorganic Compounds*. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, – 2014. – XXVII, 579 p.
 51. Baev, A. *Specific Intermolecular Interactions of Organic Compounds*. – Berlin: Springer Science & Business Media, – 2012. – 434 p.
 52. Bakale, R.P. Structural characterization and antimicrobial activities of transition metal complexes of a hydrazone ligand / R.P.Bakale, G.N.Naik, Sh.S.Machakanur // *Journal of Molecular Structure*, – 2018. 1154 (4), – p. 92-99.
 53. Bamford, W.R., Stevens, T.S. The decomposition of toluene-p-sulphonylhydrazones by alkali // *J. Chem. Soc.*, – 1952. – p. 4735-4740.
 54. Banerjee, S. Pseudohalide-induced structural variations in hydrazone-based metal complexes: Syntheses, electrochemical studies and structural aspects / S.Banerjee, A.Ray, S.Sen [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.*, – 2008. 361 (9-10), – p. 2692-2700.
 55. Baroncini, M., Bergamini, G. Azobenzene: A Photoactive Building Block for Supramolecular Architectures // *The Chemical Record*, – 2017. 17 (7), – p. 700-712.
 56. Barthelmes, K. New Ruthenium Bis (terpyridine) Methanofullerene and Pyrrolidinofullerene Complexes: Synthesis and Electrochemical and Photophysical Properties / K.Barthelmes, J.Kübel, A.Winter [et al.] // *Inorganic Chemistry*, – 2015. 54 (7), – p. 3159-3171
 57. Bartrum, H.E. Continuous-flow generation of diazoesters and their direct use in S-H and P-H insertion reactions: Synthesis of α -sulfanyl, α -sulfonyl, and α -phosphono carboxylates / H.E.Bartrum, D.C.Blakemore, C.J.Moody [et al.] // *Tetrahedron Lett.*, – 2013. 69 (10), – p. 2276-2282.
 58. Berger, R. Organic fluorine compounds: a great opportunity for enhanced

- materials properties / R.Berger, G.Resnati, P.Metrangolo [et al.] // Chem. Soc. Rev., – 2011. 40 (7), – p. 3496-3508.
59. Bhanuchandra, M., Yorimitsu, H., Osuka, A. Synthesis of spirocyclic diarylfluorenes by one-pot twofold S_NAr reactions of diaryl sulfones with diarylmethanes // Organic Lett., 2016. 18 (3), – p. 384-387.
60. Bingul, M. Synthesis, Characterization and Anti-Cancer Activity of Hydrazone Derivatives Incorporating a Quinoline Moiety / M.Bingul, O.Tan, R.Christopher [et al.] // Molecules, – 2016. 21 (7), – p. 916-934.
61. Blankenstein, J., Zhu, J. Conformation-Directed Macrocyclization Reactions // Eur. J. Org. Chem., – 2005. 2005 (10), – p. 1949-1969.
62. Blass, B.E. Synthesis and evaluation of (2-phenethyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl) (phenyl)methanones as Kv1.5 channel blockers for the treatment of atrial fibrillation // Bioorganic & Medicinal Chemistry Lett., – 2006. 16 (17), – p. 4629-4632.
63. Bondi, A.J. Van der Waals Volumes and Radii // – Wasington: J. Phys. Chem., – 1964. 6 (3), – p. 441-451.
64. Brown, A., Beer, P.D. Halogen bonding anion recognition // Chem. Commun., – 2016. 52, – p. 8645-8658.
65. Brown, E.V., Granneman G.R. Cis-trans isomerism in the pyridyl analogs of azobenzene. Kinetic and molecular orbital analysis // J. Am. Chem. Soc., – 1975. 97 (3), – p. 621-627.
66. Bulfield, D., Huber, S.M. Halogen Bonding in Organic Synthesis and Organocatalysis // Chem. Eur. J., – 2016. 22 (41), – p. 14434-14450.
67. Bunck, D.N., Dichtel, W.R. Bulk Synthesis of Exfoliated Two-Dimensional Polymers Using Hydrazone-Linked Covalent Organic Frameworks // J. Am. Chem. Soc., – 2013. 135 (40), – p. 14952-14955.
68. Burt, S. Essential oils: Their antibacterial properties and potential applications in foods-A review // Int. J. Food Microbiol., 2004. 94 (3), – p. 223-253.
69. Burton, D.D. Halogen bonding driven self-assembly of (*E*)-1,2-diiodo-1,2-difluoroethene with nitrogen substituted hydrocarbons / D.D.Burton,

- F.Fontana, P.Metrangolo [et al.] // *Tetrahedron Lett.*, – 2003. 44 (4), – p. 645-648.
70. Busch, D.H. First Considerations: Principles, Classification, and History // *Top. Curr. Chem.*, – 2005. 249 (1), – p. 1-65
71. Bush, A.I. Metals and neuroscience // *Current Opinion in Chemical Biology*, – 2000. 4 (2), – p. 184-191.
72. Caliendo, G. Preparation and local anaesthetic activity of benzotriazinone and benzoyltriazole derivatives / G.Caliendo, F.Fiorino, P.Grieco [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*, – 1999. – 34 (12), – p. 1043-1051.
73. Cametti, M. The fluorous effect in biomolecular applications / M.Cametti, B.Crousse, P.Metrangolo [et al.] // *Chem. Soc. Rev.*, – 2012. 41 (1), – p. 31-42.
74. Canistro, D. Redox-Based Flagging of the Global Network of Oxidative Stress Greatly Promotes Longevity / D.Canistro, C.Boccia, R.Falconi [et al.] // *J. Gerontol. A Biol. Sci. Med. Sci.*, – 2015. 70 (8), – p. 936-943.
75. Cavallo, G. Halogen bonding: a general route in anion recognition and coordination / G.Cavallo, P.Metrangolo, T.Pilati [et al.] // *Chem. Soc. Rev.*, – 2010. 39 (10), – p. 3772-3783.
76. Cavallo, G. Naming Interactions from the Electrophilic Site / G.Cavallo, P.Metrangolo, Pilati T. [et al.] // *Cryst. Growth Des.*, – 2014. 14 (6), – p. 2697-2702.
77. Chandrasekhar, S., Hydroxyphthalimide allied triazole-pyrrolidine catalyst for asymmetric Michael additions in water / S.Chandrasekhar, T.P.Kumar, K.Haribabu [et al.] // *Tetrahedron: Asymmetry*, – 1996. 21 (19), – p. 2372-2375.
78. Chattaway, F.D., Daldy, F.G. CCCLXIV. – The interaction of chloral and 2:4:6-trihalogen-substituted phenylhydrazines // *J. Chem. Soc.*, – 1928. – p. 2756-2762.
79. Chattaway, F.D., Ethelred, T., Browne W. CXXXIX. – The interaction of halogen-substituted *p*-tolylhydrazines with chloral // *J. Chem. Soc.*, – 1931. – p. 1088-1092.

80. Chohan, Z.H., Farooq, M.A., Pak, J. Effect of cobalt (II), copper (II), nickel (II) and zinc (II) metal ions on the biological activity of triazine derived ligand // *J. Pharmaceutical Sciences*, – 1994. 83 (1), – p. 45-53.
81. Christelle, M., Gerard, M. The synthesis of important pharmaceutical building blocks by palladium-catalyzed coupling reaction: access to various arylhydrazines // *Advanced Synthesis and Catalysis*, – 2005. 347 (6), – p. 773-782.
82. Cindrić, M. Copper (II) complexes with benzhydrazone-related ligands: synthesis, structural studies and cytotoxicity assay / M.Cindrić, A.Bjelopetrović, G.Pavlović [et al.] // *New J. Chem.*, – 2017. 41 (1), – p. 1-13.
83. Cole, T.B., Martyanova, A., Palmiter, R.D. Removing zinc from synaptic vesicles does not impair spatial learning, memory, or sensorimotor functions in the mouse // *Brain Research*, – 2001. 891 (1-2), – p. 253-256.
84. Corey, E.J., Enders, D. Synthetic routes to polyfunctional molecules via metalated N,N-dimethylhydrazones // *Tetrahedron Lett.*, – 1976. 17 (1), – p. 11-14.
85. Dale, J., Daasvatn, K. Selective preparation of cation-complexing cyclic oligoethers from ethylene oxide by a template effect // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, – 1976. 8, – p. 295-296.
86. Davis, P.J. Substituted diaryldiazomethanes and diazofluorenes: Structure, reactivity and stability / P.J.Davis, L.Harris, A.Karim [et al.] // *Tetrahedron Lett.*, – 2011. 52 (14), – p. 1553-1556.
87. Dianxi, Z. Design, synthesis and biological evaluation of novel substituted N,N'-diaryl ureas as potent p38 inhibitors / Z.Dianxi, L.Xingzhou, W.Zhong [et al.] // *Molecules*, – 2015. 20 (9), – p. 16604-16619.
88. Diederich, F. Modern supramolecular chemistry: strategies for macrocycle synthesis / F.Diederich, P.J.Stang, R.R.Tykwinski – Weinheim: Wiley-VCH, – 2008. – XVII, 400 p.
89. Dinakaran, M. Antimycobacterial and phototoxic evaluation of novel 6-fluoro/nitro-4-oxo-7-(sub)-4*H*-[1,3]thiazeto[3,2-*a*]quinoline-3-carboxylic acid /

- M.Dinakaran, P.Senthilkumar, P.Yogeeswari [et al.] // *Int. J. Antimicrob Agents*, – 2008. 31 (4), – p. 337-344.
90. Ding, Z.-C. Synthesis of 1,4-Dihydropyridazines from Propargylic Alcohols and Hydrazones via a Cs_2CO_3 -mediated Process / Z.-C.Ding, Y.Yang, Sh.-N.Cai [et al.] // *Chemistry Lett.*, – 2016. 45 (8), – p. 925-927.
91. Dunn, N.J. pH-Dependent cis-trans isomerization rates for azobenzene dyes in aqueous solution / N.J.Dunn, W.H.Humphries, A.R.Offenbacher [et al.] // *J. Phys. Chem. A*, – 2009. 113 (30), – p. 13144-13151.
92. El-Azab, A.S. Lewis acid-promoted direct synthesis of N-unsubstituted hydrazones via the reaction of hydrazine with acetophenone and isatin derivatives / A.S.El-Azab, H.A.Ghabbour, W.M.El-Husseiny [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*, – 2016. 86 (12), – p. 2837-2844.
93. El-Dissouky, A. Synthesis, characterization, and biological activity studies of copper (II)-metal (II) binuclear complexes of dipyridylglyoxal bis (2-hydroxybenzoyl hydrazone) / A.El-Dissouky, O.Al-Fulaij, M.K.Awad [et al.] // *J. Coord. Chem.*, – 2010. 63 (2), – p. 330-345.
94. El-Tabl, A.S., El-Saied, F.A., Al-Hakimi, A.N. Spectroscopic characterization and biological activity of metal complexes with an ONO trifunctionalized hydrazone ligand // *J. Coord. Chem.*, – 2008. 61 (15), – p. 2380-2401.
95. Erdélyi, M. Halogen bonding in solution // *Chem. Soc. Rev.*, – 2012. 41 (9), – p. 3547-3557.
96. Ermler, U.W. Active sites of transition-metal enzymes with a focus on nickel / U.W.Ermler, S.Sh.Grabarse, M.Goubeaud [et al.] // *Curr. Opin. Struct. Biol.*, – 1998. 8 (6), – p. 749-758.
97. Eswaran, S. Design and synthesis of some new quinoline-3-carbohydrazone derivatives as potential antimycobacterial agents / S.Eswaran, A.V.Adhikari, N.K.Pal [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Lett.*, – 2010. 20 (3), – p. 1040-1044.
98. Eswaran, S. New quinoline derivatives: synthesis and investigation of antibacterial and antituberculosis properties / S.Eswaran, A.V.Adhikari,

- I.H.Chowdhury [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry, – 2010. 45 (8), – p. 3374-3383.
99. Ewen, S.L., Steinke, J.H.G. Molecularly imprinted polymers using *anions* as templates // Recognition of Anions, – 2008. 129, – p. 207-248.
100. Feigl, F. Organic reagents in Inorganic analysis // Analytical Chemistry, – 1936. 8 (6), – p. 401-410.
101. Fekri, R. Synthesis, characterization, anticancer and antibacterial evaluation of Schiff base ligands derived from hydrazone and their transition metal complexes / Fekri R., Salehi M., Asadi A. [et al.] // Inorganica Chimica Acta, – 2019. 484 (1), – p. 245-254.
102. Ferreira, V.F. Novel 1H-1,2,3-, 2H-1,2,3-, 1H-1,2,4-and 4H-1,2,4-triazole derivatives: a patent review (2008-2011) / V.F.Ferreira, D.R.Rocha, F.C.Silva [et al.] / Expert. Opin. Ther. Pat., – 2013. 23 (12), – p. 319-331.
103. Freeman, H.S. Colorants for non-textile applications / H.S.Freeman, A.T.Peters. – London: Elsevier. – 2000. – 636p.
104. Fuse, S. Regioselective, One-Pot, Three-Component Synthesis of 1,3,4- and 1,3,5-Triarylpyrazoles from 1- and 2-Aryl-1-alkenyl Sulfones / S.Fuse, H.Sugiyama, D.Kobayashi [et al.] // European Journal of Organic Chemistry, – 2015. 2015 (21), – p. 4756-4764.
105. Gale, P.A. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials / P.A.Gale, J.W.Steed (Eds.). – United Kingdom: John Wiley & Sons, 2012. – 4014 p.
106. Garima V. A review exploring biological activities of hydrazones / V.Garima, M.Akranth, Sh.Mohammad [et al.] // Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences, – 2014. 6 (2), – p. 69-80.
107. Gilli, P. The Nature of the Hydrogen Bond / P. Gilli, G. Gilli – Oxford: Oxford University Press, – 2009. – 324 p.
108. Goldie, U. Therapeutic Review Exploring Antimicrobial Potential of Hydrazones as Promising Lead / U.Goldie, B.Suman, K.Sunil [et al.] // Der Pharma Chemica, – 2011. 3 (1), – p. 250-268.

109. Goldman, R.C., Laughon, B.E. Discovery and validation of new antitubercular compounds as potential drug leads and probes // *Tuberculosis (Edinb)*, – 2009. 89 (5), – p. 331-333.
110. Grünewald, J., Marahiel, M.A. Chemoenzymatic and template-directed synthesis of bioactive macrocyclic peptides // *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, – 2006. 70 (1), – p. 121-146.
111. Gülseven, Y. An experimental study on relationship between hammett substituent constant and electronic absorption wavelength of some azo dyes / Y.Gülseven, E.Taşal, I.Sıdır [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*, – 2009. 34 (12), – p. 5255-5259.
112. Guru, M.M., Punniyamurthy, T. Copper (II)-Catalyzed Aerobic Oxidative Synthesis of Substituted 1,2,3-and 1,2,4-Triazoles from Bisarylhydrazones via C-H Functionalization/C-C/N-N/C-N Bonds Formation // *The Journal of Organic Chemistry*, – 2012. 77 (11), – p. 5063-5073.
113. Hansch C., Leo A., Taft W.R. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters // *Chem. Rev.*, – 1991. 91 (2), – p. 165-195.
114. Hird, M. Fluorinated liquid crystals-properties and applications // *Chem. Soc. Rev.*, – 2007. 36 (12), – p. 2070-2095.
115. Hobza, P. Non-covalent Interactions: Theory and Experiment / K.Müller-Dethlefs. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, – 2009. 238 p.
116. Hu, J.R., Zhang, W.J., Zheng, D.G. A one-pot synthesis of bisarylhydrazones by Cu (I)-catalyzed aerobic oxidation // *Tetrahedron*, – 2013. – 69 (46), – p. 9865-9869.
117. Huang, Y.R., Katzenellenbogen, J.A. Synthesis of 1,3,5-Triaryl-4-alkylpyrazoles: Novel Ligands for the Estrogen Receptor // *Organic Lett.*, – 2000. 2 (18), – p. 2833-2836.
118. Ibrahim, K.M., Gabr, I.M. Synthesis and magnetic, spectral and thermal eukaryotic DNA studies of some 2-acetylpyridine-[N-(3-hydroxy-2-naphthoyl)] hydrazone complexes // *J. Coord. Chem.*, – 2009. 62 (7), – p. 1100-1111.

119. Israyilova, A., Buroni S., Forneris F., Scoffone, V. C., Shixaliyev N.Q., Riccardi G., and Chiarelli L.R. Biochemical Characterization of Glutamate Racemase – a new candidate drug target against *Burkholderia cenocepacia* infections // *PLoS One*, – 2016. 11 (11), – p. e0167350.
120. Jiang, H. Strained Aromatic Oligoamide Macrocycles as New Molecular Clips / H.Jiang, J.M.Léger, P.Guionneau [et al.] // *Organic Lett.*, – 2004. 6 (17), – p. 2985-2988.
121. Jiang, S.Q. The Important Role of Halogen Bond in Substrate Selectivity of Enzymatic Catalysis / S.Jiang, L.Zhang, D.Jui [et. al.] // *Sci. Rep.*, – 2016. 6 (1), – p. 34750-34757.
122. Jiang, Y., Kuang, C. Recent advances in the synthesis of 1-monosubstituted 1,2,3-triazoles // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, – 2013. 13 (5), – p. 713-719.
123. Jinnouchi, H. Divergent synthesis of (%20)-tanikolide and its analogues employing stereoselective rhodium (II)-catalyzed reaction / H.Jinnouchi, H.Nambu, T.Fujiwara [et al.] // *Tetrahedron Lett.*, – 2018. 74 (10), – p. 1059-1070.
124. John, A.A. Synthesis and Site-Specific Incorporation of Red-Shifted Azobenzene Amino Acids into Proteins / A.A.John, C.P.Ramil, Y.Tian [et al.] // *Org. Lett.*, – 2015. 17 (24), – p. 6258-6261.
125. Jolliffe K.A. Backbone-modified Cyclic Peptides: New Scaffolds for Supramolecular Chemistry // *Supramol. Chem.*, – 2005. 17 (1-2), – p. 81-86.
126. Juwarker, H., Jeong, K.S. Anion-controlled foldamers // *Chem. Soc. Rev.*, – 2010. 39 (10), – p. 3664-3674.
127. Kaku, T. 17,20-Lyase inhibitors. Part 4: Design, synthesis and structure-activity relationships of naphthylmethylimidazole derivatives as novel 17,20-lyase inhibitors / T.Kaku, M.Nobuyuki, O.Akio [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, – 2011. 19 (5), – p. 1751-1770.
128. Kalisiak, J., Sharpless, B.K., Fokin, V.V. Efficient synthesis of 2-substituted-1,2,3-triazoles // *Organic Lett.*, – 2008. 10 (15), – p. 3171-3174.

129. Kamijo, Sh. Regiospecific synthesis of 2-allyl-1,2,3-triazoles palladium-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition / Sh.Kamijo, T.Jin, Z.Huo [et al.] // *Tetrahedron Lett.*, – 2002. – 43 (52), – p. 9707-9710.
130. Karshikoff, A. Non-covalent interactions in proteins / A.Karshikoff. – Singapore: Imperial College Press, – 2006. – XII, 333 p.
131. Kitaev, Yu.P., Buzykin, B.I., Troepolskaya, T.V. The structure of hydrazones // *Russian Chemical Reviews*, – 1970. 39 (6), – p. 441-456.
132. Knittl, E.T., Abou-Hussein, A.A., Linert, W. Syntheses, characterization, and biological activity of novel mono-and binuclear transition metal complexes with a hydrazone Schiff base derived from a coumarin derivative and oxalyldihydrazine // *Monatshefte fur Chemie*, – 2018. 149 (2), – p. 431-443.
133. Kobayashi, A. Photoinduced Dimerization Reaction Coupled with Oxygenation of a Platinum (II)-Hydrazone Complex / A.Kobayashi, D.Yamamoto, H.Horiki [et al.] // *Inorg. Chem. Acta.*, – 2014. 53 (5), – p. 2573-2581.
134. Kondratuk, D.V. Vernier-Templated Synthesis, Crystal Structure, and Supramolecular Chemistry of a 12-Porphyrin Nanoring / D.V.Kondratuk, J.K.Sprafke, M.C.O’Sullivan [et al.] // *Chem. Eur. J.*, – 2014. 20 (40), – p. 12826-12834.
135. Konrad, D.B., Frank, J.A., Trauner, D. Synthesis of Redshifted Azobenzene Photoswitches by Late-Stage Functionalization // *Chem. Eur. J.*, – 2016. 22 (13), – p. 4364-4368.
136. Koszytkowska-Stawinska, M., Mironiuk-Puchalska, E., Rowicki, T. Synthesis of 1,2,3-triazolo-nucleosides via the post-triazole N-alkylation // *Tetrahedron*, – 2012. – 68 (1), – p. 214-225.
137. Koul, A. The challenge of new drug discovery for tuberculosis / A.Koul, E.Arnoult, N.Lounis [et al.] // *Nature*, – 2011. 469 (7331), – p. 483-490.
138. Kubik, S. Synthetic Peptide-Based Receptors / In *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials* / ed. J. W.Steed, P.A.Gale. – Hoboken: John Wiley & Sons. Inc., – 2012. – p. 1179-1205.

139. Kumaraswamy, G. Enantioenriched calcium complexes mediated efficient synthesis of (S)-(+)-fenoprofen / G.Kumaraswamy, J.Nivedita, M.N.V.Sastry [et al.] // *ARKIVOC*, – 2005. Part (xv): General Papers, – p. 53-58.
140. Lankshear, M.D., Beer, P.D. Strategic anion templation // *Coord. Chem. Rev.*, – 2006. 250 (23-24), – p. 3142-3160.
141. Leber, Ph.A. Gas phase thermal reactions of exo-8-cyclopropylbicyclo [4.2.0] oct-2-ene (1-exo) / Ph.A.Leber, A.J.Nocket, W.Hancock-Cerutti [et al.] // *Molecules*, – 2014. 19 (2), – p. 1527-1543.
142. Lehn, J.M. Dynamic Combinatorial Chemistry and Virtual Combinatorial Libraries // *Chem. Eur. J.*, – 1999. 5 (9), – p. 2455-2463.
143. Lehn, J.M. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry // *Chem. Soc. Rev.*, – 2007. 36 (2), – p. 151-160.
144. Lehn, J.M. Perspectives in chemistry-steps towards complex matter // *Angew. Chem., Int. Ed.*, – 2013. 52 (10), – p. 2836-2850.
145. Li, P., Alper, H. Poly (ethylene glycol) promoted reactions of vinylic dibromides. Dehydrohalogenation and palladium (0)-catalyzed formal oxidative homologation // *J. Org. Chem.*, – 1986. 51 (23), – p. 4354-4356.
146. Lilienkampf, A. Structure-Activity Relationships for a Series of Quinoline-Based Compounds Active against Replicating and Nonreplicating *Mycobacterium tuberculosis* / A.Lilienkampf, J.Mao, B.Wan [et al.] // *Med. Chem.*, – 2009. 52 (7), – p. 2109-2118.
147. Lipinski, C.A. Lead-and drug-like compounds: the rule-of-five revolution // *Drug Discovery Today: Technologies*, 2004. 1 (4), – p. 337-341.
148. Liu, Y. Efficient synthesis of N-2-aryl-1,2,3-triazole fluorophores via post-triazole arylation / Y.Liu, W.Yan, Y.Chen // *Organic Lett.*, 2008. – 10 (23), – p. 5389-5392.
149. Loncle, C. Synthesis and antifungal activity of cholesterol-hydrazone derivatives / C.Loncle, J.M.Brunel, N.Vidal [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*, – 2004. 39 (12), – p. 1067-1071.

150. Lucarini, M. Hydrogen-Bonding Effects on the Properties of Phenoxy Radicals. An EPR, Kinetic, and Computational Study / M.Lucarini, V.Mugnaini, G.F.Pedulli [et al.] // J. Am. Chem. Soc., – 2003. 125 (27), – p. 8318-8329.
151. Macielag, M.J. Chemical properties of antibacterials and their uniqueness // T.J. Dougherty and M.J. Pucci, – 2012. – p. 801-802.
152. Maharramov, A.M. Non-Covalent Interactions in the Synthesis and Design of New Compounds / A.M.Maharramov, K.T.Mahmudov, M.N.Kopylovich, A.J.L. Pombeiro. (Eds.). – Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., – 2016. – 480 p.
153. 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». – Moscow: RUDN, 24-28 April, – 2017, – s. 95.
154. 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), – s. 4-7
155. Mahmudov, K.T. Chalcogen bonding in synthesis, catalysis and design of materials / K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, M.F.C. Guedes da Silva [et al.] // Dalton Trans., – 2017. – 46 (31), – p. 10121-10138.
156. Mahmudov, K.T. Non-covalent interactions in the synthesis of coordination compounds: Recent advances / K.T.Mahmudov, M.N.Kopylovich, M.F.C. Guedes da Silva [et al.] // Coord. Chem. Rev., – 2017. 345, – p. 54-72.
157. Mahmudov, K.T., Pombeiro, A.J.L. Resonance-Assisted Hydrogen Bonding as a Driving Force in Synthesis and a Synthone in the Design of Materials // Chem. Eur. J., – 2016. 22 (46), – p. 16356-16398.
158. Maki, T. Construction of Persistent Phenoxy Radical with Intramolecular Hydrogen Bonding / T.Maki, Y.Araki, Y.Ishida [et al.] // J. Am. Chem. Soc., –

2001. 123 (14), – p. 3371-3372.
159. Malament, D.S., Nissim, L. Beta.,beta.,beta.',beta.'-Tetrabromo-azoethenes. Synthesis, bromine addition, and molecular decomposition // J. Org. Chem., – 1975. 40 (22), – p. 3285-3287
160. Mandal, S.K. Sythesis and antitubercular activity of some triazole derivatives of propyl gallate / S.K.Mandal, D.Saha, V.K.Jain [et al.] // Int. J. Pharm. Sci. Res., – 2010. 1 (11), – p. 465-472.
161. Mandewale, M.C. Synthesis and biological evaluation of new hydrazone derivatives of quinoline and their Cu (II) and Zn (II) complexes against Mycobacterium tuberculosis / M.C.Mandewale, B.R.Thorat, D.Shelke [et al.] // Bioinorganic Chemistry and Applications, – 2015. – p. 1-14.
162. Mandewale, M.C. Synthesis, structural studies and antituberculosis evaluation of new hydrazone derivatives of quinoline and their Zn (II) complexes / M.C. Mandewale, B.Thorat, Y. Nivid [et al.] // Journal of Saudi Chemical Society, – 2018. 22 (2), – p. 218-228
163. Mandewale, M.C., Thorat, B.R., Yamgar, R.S. Synthesis and antimycobacterium study of some fluorine containing Schiff bases of quinoline and their metal complexes // Der Pharma Chemica, – 2015. 7 (5), – p. 207-215.
164. Manikandan R., Viswanathamurthi P., Muthukumar M., Ruthenium (II) hydrazone Schiff base complexes: Synthesis, spectral study and catalytic applications // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, – 2011. 83 (23), – p. 297-303.
165. Marcus Y.J. The effectiveness of solvents as hydrogen bond donors // Sol. Chem., – 1991. 20 (9), – p. 929-944.
166. Marmion, D.M. Handbook of U.S. Colorants / D.M.Marmion – New York: Wiley, – 1991. – 592 p.
167. Merino, E., Ribagorda, M. Control over molecular motion using the cis-trans photoisomerization of the azo group // Beilstein J. Org. Chem., – 2012. 8, – p. 1071-1090.
168. Metrangolo P. The fluorine atom as a halogen bond donor, viz. a positive site //

- London: CrystEngComm, – 2011. 13 (22), – p. 6593-6596.
169. Metrangolo, P. Halogen bonding II : impact on materials chemistry and life sciences/ P.Metrangolo, G.Resnati, – Heidelberg: Springer, – 2015. – 359 p.
170. Metrangolo, P. Halogen bonding: fundamentals and applications. Structure and bonding series / P.Metrangolo, G.Resnati. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, – 2008. 126 – 230 p.
171. Mlostoń, G. Trifluoromethylated 2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazoles via the regioselective [3+2]-cycloadditions of fluorinated nitrile imines with aryl, hetaryl, and ferrocenyl thioketones / G.Mlostoń, K.Urbaniak, G.Utecht [et al.] // Journal of Fluorine Chemistry, – 2016. 192 (12), – p. 147-154.
172. Murugesan, D. Antimycobacterial activities of novel 2-(sub)-3-fluoro/nitro-5,12-dihydro-5-oxobenzothiazolo[3,2-*a*]quinoline-6-carboxylic acid / D.Murugesan, S.Palaniappan, Y.Perumal [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry, – 2008. 16 (6), – p. 3408-3418.
173. Musialik, M., Litwinienko, G. Scavenging of dpph[•] Radicals by Vitamin E Is Accelerated by Its Partial Ionization: the Role of Sequential Proton Loss Electron Transfer // Organic Lett., – 2005. 7 (22), – p. 4951-4954.
174. Nagula, N. Spectro Analytical, Computational and In Vitro Biological Studies of Novel Substituted Quinolone Hydrazone and it's Metal Complexes / N.Nagula, S.Kunche, M.Jaheer [et al.] // Journal of Fluorescence, – 2018. 28 (1), – p. 225-241.
175. Nambu, H. Total Synthesis of (+)-Tanikolide by a Traceless Stereoinduction Method Using Rhodium (II)-Catalyzed Oxonium Ylide Formation-[2,3]-Sigmatropic Rearrangement and NHC-Catalyzed Ring-Expansion Lactonization / H.Nambu, H.Jinnouchi, T.Fujiwara [et al.] // Synlett, – 2016. 27 (7), – p. 1106-1109.
176. Narang, R, Narasimhan, B., Sharma S. A review on biological activities and chemical synthesis of hydrazide derivatives // Curr. Med. Chem., – 2012. 19 (4), – p. 569-612.
177. Natansohn A., Rochon P. Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers

- // – Washington: Chem. Rev., – 2002. 102 (11), – p. 4139-4176.
178. Negi, V.J. Biological activities of hydrazone derivatives in the new millennium / V.J.Negi, A.K.Sharma, J.S.Negi [et al.] // Int. J. Pharmac. Chem., – 2012. 2 (4), – p. 100-109.
179. Nenajdenko, V.G. Copper-Catalyzed Transformation of Hydrazones into Halogenated Azabutadienes, Versatile Building Blocks for Organic Synthesis / V.G.Nenajdenko, A.V.Shastin, V.M.Gorbachev [et al.] // ACS Catalysis, – 2017. 7 (1), – p. 205-209.
180. Newman, S.G. Rapid Wolff-Kishner reductions in a silicon carbide microreactor / S.G.Newman, L.Gu, Ch.Lesniak [et al.] // Green Chemistry, – 2014. 16 (1), – p. 176-180
181. Nickon, A., Bronfenbrenner, J.K. Migrating-group orientation in carbene rearrangements // J. Am. Chem. Soc., – 1982. 104 (7), – p. 2022-2023.
182. Niranjana, P., Subhadra, O. Facile synthesis of pyrazoles by iron-catalyzed regioselective cyclization of hydrazone and 1,2-diol under ligand-free conditions // Journal of Organometallic Chemistry, – 2018. 861 (8), – p. 244-251.
183. O'Sullivan, M.C. Vernier templating and synthesis of a 12-porphyrin nano-ring / M.C.O'Sullivan, J.K.Sprafke, D.V.Kondratuk [et al.] // Nature, – 2011. 469 (7328), – p. 72-75.
184. Oleksii, I. Oxidative electrochemical aryl C-C coupling of spiropyrans / I.Oleksii, V.Herpt, T.Jochem [et al.] // Chemical Communications, – 2013. 49 (60), – p. 6737-6739.
185. Otto, S. Dynamic Molecular Networks: From Synthetic Receptors to Self-Replicators // Accounts Chem. Res., – 2012. 45 (12), – p. 2200-2210.
186. Owens, E.A. A microwave-assisted and environmentally benign approach to the synthesis of near-infrared fluorescent pentamethine cyanine dyes / E.A.Owens, N.Bruschi, J.G.Tawney [et al.] // Dyes and Pigments, – 2015. 113 (2), – p. 27-37.
187. Özdemir, M.C., Özgün, B. Tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs) based on

- 1-aryl-3,5-dimethyl-1H-pyrazoles // Journal of Molecular Liquids, – 2017. 248 (12), – p. 314-321.
188. Padhy, S.B., Kauffman, G.B. Transition metal complexes of semi carbazones and thiosemicarbazones // Coord. Chem. Rev., – 1985. 68, – p. 127-160.
189. Palepu, N.R. Antibacterial, *in vitro* antitumor activity and structural studies of rhodium and iridium complexes featuring the two positional isomers of pyridine carbaldehyde picolinic hydrazone ligand / N.R.Palepu, P.Richard, A.K.Verma [et al.] // Arabian Journal of Chemistry, – 2018. 11 (5), – p. 714-728
190. Panitsiri, A. Synthesis and anion recognition studies of novel bis (4-hydroxycoumarin) methane azo dyes / A.Panitsiri, S.Tongkhan, W.Radchatawedchakoon, [et al.] // J. Mol. Struct., – 2016. 1107, – p. 14-18.
191. Parisini, E. Halogen bonding in halocarbon-protein complexes: a structural survey / E.Parisini, P.Metrangolo, T.Pilati [et al.] // Chem. Soc. Rev., – 2011. 40 (5), – p. 2267-2278.
192. Patel, H.V. Facile synthesis of hydrazone halides by reaction of hydrazones with N-halosuccinimide-dimethyl sulfide complex / H.V.Patel, K.A.Vyas, S.P.Pandey [et al.] // Tetrahedron, – 1996. 52 (2), – p. 661-668.
193. Pedersen, C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // J. Am. Chem. Soc., – 1967. 89 (26), – p. 7017-7036.
194. Pihko, P.M. Hydrogen Bonding in Organic Synthesis. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, – 2009. – 397 p.
195. Politzer, P., Murray, J.S., Concha, M.C. Halogen bonding and the design of new materials: organic bromides, chlorides and perhaps even fluorides as donors // J. Mol. Model., – 2007. 13 (6-7), – p. 643-650.
196. Priimagi, A. The Halogen Bond in the Design of Functional Supramolecular Materials: Recent Advances / A.Priimagi, G.Cavallo, P.Metrangolo [et al.] // Accounts Chem. Res., – 2013. 46 (11), – p. 2686-2695.
197. Prusiner P., Sundaralingam M. The crystal and molecular structures of two polymorphic crystalline forms of virazole (1- β -D-ribofuranosyl-1,2,4-triazole-

- 3-carboxamide). A new synthetic broad spectrum antiviral agent // *Acta Crystallogr., B*, – 1976. B32 (2), – p. 419-426.
198. Prusiner, P., Sundaralingam, M. A New Class of Synthetic Nucleoside Analogues with Broad-spectrum Antiviral Properties // *Nature New Biology*, – 1973. 244 (134), – p. 116-118.
199. Punzi, A. Croconaines as molecular materials for organic electronics: synthesis, solid state structure and use in transistor devices / A.Punzi, M.A.M.Capozzi, V.Fino [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*, – 2016. 4 (15), – p. 3138-3142.
200. Rakhtshah, J. Synthesis of pyrazole derivatives in the presence of a dioxomolybdenum complex supported on silica-coated magnetite nanoparticles as an efficient and easily recyclable / J.Rakhtshah, S.Salehzadeh, E.Gowdini [et al.] // *RSC Advances: Catalyst.*, – 2016. 6 (106), – p. 104875-104885.
201. Rao, S. Oxovanadium binuclear (IV) Schiff base complexes derived from aroyl hydrazones having subnormal magnetic moment / S.Rao, D.D.Mishra, R.V.Mourya [et al.] // *Polyhedron*, – 1997. 16 (11), – p. 1825-1829.
202. Ratovelomanana, V. DBU/DMSO promoted dehydrobromination of 1,1-dibromoolefins. A general synthesis of 1-bromoaromatic alkynes under mild conditions / V.Ratovelomanana, Y.Rollin, C.Gebehenne [et al.] // *Tetrahedron Lett.*, – 1994. – 35 (27), – p. 4777-4780.
203. Rau, H. Spectroscopic Properties of Organic Azo Compounds // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, – 1973. 12 (3), – p. 224-235.
204. Roghayeh, F. Spectroscopic studies, structural characterization and electrochemical studies of two cobalt (III) complexes with tridentate hydrazone Schiff base ligands: Evaluation of antibacterial activities, DNA-binding, BSA interaction and molecular docking / R.Fekri, M.Salehi, A.Asadi [et al.] // *Applied Organometallic Chemistry*, – 2018. 32 (2), – p. e4019.
205. Rollas, S., Küçükgülzel, S.G. Biological Activities of Hydrazone Derivatives // *Molecules*, – 2007. 12 (8), – p. 1910-1939.
206. Rowan, S.J. Dynamic Covalent Chemistry / S.J.Rowan, S.J.Cantrill,

- G.R.L.Cousins [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed.*, – 2002. 41 (6), – p. 898-952.
207. Saber A. Solvent-free regioselective synthesis of novel isoxazoline and pyrazoline n-substituted saccharin derivatives under microwave irradiation / A.Saber, M.Driowya, A.Soukaina [et al.] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, – 2016. 52 (1), – p. 31-40.
208. Saccone, M. Photoresponsive ionic liquid crystals assembled *via* halogen bond: en route towards light-controllable ion transporters / M.Saccone, F.F.Palacio, G.Cavallo [et al.] // *Faraday Discuss.*, – 2017. 203, – p. 407-422.
209. Saka, E.T. Synthesis and characterization of peripheral and non-peripheral substituted Co (II) phthalocyanines and their catalytic activity in styrene oxidation / E.T.Saka, I.Acar, Z.Biyiklioglu [et al.] // *Synthetic Metals*, – 2013. 169 (8), – p. 12-17.
210. Sangeetha, N.R. Synthesis, structure and properties of a dicopper (II) complex / N.R.Sangeetha, K.Baradi, R.Gupta [et al.] // *Polyhedron*, – 1999. 18 (10), – p. 1425-1429.
211. Sanna, P., Carta, A., Nikookar, M.E.R. Synthesis and antitubercular activity of 3-aryl substituted-2- (1H (2H)benzotriazol-1 (2)-yl)acrylonitriles // *European Journal of Medicinal Chemistry*, – 2000. – 35 (5), – p. 535-543.
212. Sarva, J. Design, synthesis, and SAR studies of mefloquine-based ligands as potential antituberculosis agents / J.Sarva, I.Yasuyoshi, W.Baojie [et al.] // *Chem. Med. Chem.*, – 2006. 1 (6), – p. 593-597.
213. Savini, L. Synthesis and anti-tubercular evaluation of 4-quinolyhydrazones / L.Savini, L.Chiasserini, A.Gaeta [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, – 2002. 10 (7), – p. 2193-2198.
214. Savini, L.L. New α - (N)-heterocyclichydrazones: Evaluation of anticancer, anti-HIV and antimicrobial activity / L.L.Savini, V.Chiasserini, C.Travagli [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*, – 2004. 39 (2), – p. 113-122.
215. Schalley, C.A. Theory and Experiment in Concert: Templated Synthesis of Amide Rotaxanes, Catenanes, and Knots / C.A.Schalley, W.Reckien, S.Peyerimhoff [et al.] // *Chem. Eur. J.*, – 2004. 10 (19), – p. 4777-4789.

216. Scheiner, S. The Pnicogen Bond: Its Relation to Hydrogen, Halogen, and Other Noncovalent Bonds // *Accounts Chem. Res.*, – 2013. – 46 (2), – p. 280-288.
217. Sessler, J.L., Mody, T.D., Lynch, V. Synthesis and x-ray characterization of a uranyl (VI) Schiff base complex derived from a 2:2 condensation product of 3,4-diethylpyrrole-2,5-dicarbaldehyde and 1,2-diamino-4,5-dimethoxybenzene // *Inorg. Chem.*, – 1992. 31 (4), – p. 529-531.
218. Sessler, J.L., Mody, T.D., Lynch, V.M. Neutral substrate complexation by an «expanded porphyrin // *J. Am. Chem. Soc.*, – 1993. 115 (8), – p. 3346-3347.
219. Shapiro, R.H., Heath, M.J. Tosylhydrazones. V. Reaction of Tosylhydrazones with Alkylolithium Reagents. A New Olefin Synthesis // *J. Am. Chem. Soc.*, – 1967. 89 (22), – p. 5734-5735.
220. Sharaby C.M. Synthesis, spectroscopic, thermal and antimicrobial studies of some novel metal complexes of Schiff base derived from [N1-(4-methoxy-1,2,5-thiadiazol-3-yl)sulfanilamide] and 2-thiophene carboxaldehyde // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, – 2007. 66 (5), – p. 1271-1278.
221. Shastin, A.V. A Novel Synthesis of β,β -Dibromostyrenes / A.V.Shastin, V.N.Korotchenko, V.G.Nenajdenko [et al.] // *Synthesis*, – 2001. 14, – p. 2081-2084.
222. Shastin, A.V. A Novel Synthetic Approach to Dichlorostyrenes / A.V.Shastin, V.N.Korotchenko, V.G.Nenajdenko [et al.] // *Tetrahedron*, – 2000. 56 (35), – p. 6557-6563.
223. Sheng, G.H. Characterization and crystal structure of a novel mononuclear cobalt (II) complex with hydrazone derived from protocatechuic acid / G.H.Sheng, C.F.Wang, S.X.Feng [et al.] // *J. Structural Chemistry*, – 2018. 59 (1), – p. 140-144.
224. Shixaliyev, N.Q. Halogen-bonded tris (2,4-bis (trichloromethyl)-1,3,5-triazapentadienato)-M (III) [M=Mn, Fe, Co] complexes and their catalytic in the peroxidative oxidation of 1-phenylethanol to acetophenone / N.Q.Shixaliyev, A.V. Gurbanov, A.M.Maharramov [et al.] // *New J. Chem.*, –

2014. 38 (10), – p. 4807-4815.
- 225 Shikhaliyev, N.Q. Noncovalent interactions in the design of bis-azo dyes. N.Q. Shikhaliyev, M. Kuznetsov, A. M. Maharramov, // *CrystEngComm*, - 2019, 21, - p. 5032-5038,
226. Shixaliyev, N.Q. Structure and supramolecular arrangement of bis (2,4-bis (trichloromethyl)-1,3,5-triazapenta-dienato)-M (II) [M=Ni (II), Cu (II) and Pd (II)] complexes / N.Q.Shixaliyev, A.M.Maharramov, A.V.Gurbanov [et al.] // *J. Mol. Struct.*, – 2013. 1041 (11), – p. 213-218.
- 227 Shikhaliyev, N.Q. "Tetral, 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, 150 - p. 377-381.
228. Shixaliyev, N.Q. Zinc (II)-1,3,5-triazapentadienate complex as effective catalyst in Henry reaction / N.Q.Shixaliyev, A.M.Maharramov, A.V.Gurbanov [et al.] // *Catalysis Today*, – 2013. 217, – p. 76-79.
229. Shur, V.B., Tikhonova, I.A. Perfluorinated polymercuramacrocycles as anticrowns. Applications in catalysis // *Russ. Chem. Bull.*, – 2003. 52 (12), – p. 2539-2554.
230. Sibi, M.P., Stanley, L.M., Jasperse, C.P. An Entry to a Chiral Dihydropyrazole Scaffold: Enantioselective [3+2] Cycloaddition of Nitrile Imines // *Journal of the American Chemical Society*, – 2005. 127 (23), – p. 8276-8277.
231. Singh, R.B. Hydrazones as analytical reagents: a review // *Talanta*, – 1982. 29 (2), – p. 77-84.
232. Singh, V.K. Coumarin congeners as antidepressants / V.Singh, V.K..Srivastava, G.Palit [et al.] // *Arzneim-Forsch. Drug. Res.*, – 1992. 42 (8), – p. 993-996.
233. Snehlata, Y. Atmospheric oxygen mediated synthesis of pyrazole under visible irradiation / Y.Snehlata, R.Pratibha, S.Madhulika [et al.] // *Tetrahedron Lett.*, – 2015. 56 (43), – p. 5831-5835.
234. Speziale, A.J., Ratts K.W. Reactions of Phosphorus Compounds. III. Synthesis

- of Phosphinedihalomethylenes via Dihalocarbenes. A Novel Synthesis of 1,1-Dihaloolefins // *J. Amer. Chem. Soc.*, – 1962. 84 (5), – p. 854-859.
235. Tan, S.L. Hepatitis C therapeutics: current status and emerging strategies / S.L. Tan, A.Pause, Y.Shi [et al.] // *Nat. Rev. Drug. Discov.*, – 2002. 1 (11), – p. 867-881.
236. Tan, X.-J. Theoretical insight into the disordered structure of (Z)-2-[(E)-(4-methoxybenzylidene)hydrazinylidene]-1,2-diphenylethanone: the role of noncovalent interactions / Tan, X.-J. Wang D., Lei X.-G. [et al.] // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, – 2018. 78 (9), – p. 1058-1067
237. Tapiero H., Tew K.D. Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins // *Biomedicine & Pharmacotherapy*, – 2003. 57 (9), – p. 399-411.
238. Thielepape; Spreckelsen-*Chemische Berichte*, 1922. vol. 55, p. 2936
239. Thomas, K.D. Design, synthesis and docking studies of new quinoline-3-carbohydrazide derivatives as antitubercular agents / K.D.Thomas, A.V.Adhikari, S.Telkar et al. [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*, – 2011. 46 (11), – p. 5283-5292.
240. Tian, F.F. The adsorption of an anticancer hydrazone by protein: An unusual static quenching mechanism / F.F.Tian, J.H.Li, F.L.Jiang, Han X.L. [et al.] // *RSC Advances*, – 2012. 2 (2), – p. 501-513.
241. Tirkey, V. Synthesis, characterization and antibacterial studies of ferrocenyl and cymantrenyl hydrazone compounds / V.Tirkey, S.Mishra, H.R.Dash [et al.] // *J. of Organometallic Chemistry*, – 2013. – 732 (15), – p. 122-129.
242. Tong, J. Improvement of catalytic activity in selective oxidation of styrene with H₂O₂ over spinel Mg-Cu ferrite hollow spheres in water / J.Tong, X.Cai, H.Wang [et al.] // *Materials Research Bulletin*, – 2014. 55 (7), – p. 205-211.
243. Topolski, M. Electrophilic Reactions of Carbenoids. Synthesis of Fused Heterocyclic Systems via Intramolecular Nucleophilic Substitution of Carbenoids // *J. Org. Chem.*, – 1995. 60 (17), – p. 5588-5594.

244. Uenishi J., Kawahama R., Yonemitsu O., Tsuji J. Stereoselective Hydrogenolysis of 1,1-Dibromo-1-alkenes and Stereospecific Synthesis of Conjugated (Z)-Alkenyl Compounds // *J. Org. Chem.*, – 1998. 63 (24), – p. 8965-8975.
245. *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: [in 40 vol.] / ed. H.-J.Arpe. – Weinheim: Wiley-VCH, 1999. – 25566p.*
246. Uribe-Romo, F.J. Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages / F.J.Uribe-Romo, C.J.Doonan, H.K.Furukawa [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.*, – 2011. 133 (30), – p. 11478-11481.
247. Valgimigli, L. Oxidative stress and aging: a non-invasive EPR investigation in human volunteers / L.Valgimigli, A.Sapone, D.Canistro [et al.] // *Aging. Clin. Exp. Res.*, – 2015. 27 (2), – p. 235-238.
248. Valgimigli, M. Oxidative stress EPR measurement in human liver by radical-probe technique. Correlation with etiology, histology and cell proliferation / M.Valgimigli, L.Valgimigli, D.Trerè [et al.] // *Free Radic. Res.*, – 2002. 36 (9), – p. 939-948.
249. Vallee, B.L., Auld, D.S. Zinc coordination, function, and structure of zinc enzymes and other proteins // *Biochemistry*, – 1990. 29 (24), – p. 5647-5659.
250. Vavri'kova, E. New fluorine-containing hydrazones active against MDR-tuberculosis / E.Vavri'kova, S.Polanc, M.Kocevar [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*, – 2011. 46 (10), – p. 4937-4945.
251. Vicini P. Hydrazones of 1,2-benzisothiazole hydrazides: synthesis, antimicrobial activity and QSAR investigations / P.Vicini, F.Zani, P.Cozzini [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*, – 2002. 37 (7), – p. 553-564.
252. Vickers, M.S., Beer, P.D. Anion templated assembly of mechanically interlocked structures // *Chem. Soc. Rev.*, – 2007. 36 (2), – p. 211-225.
253. Vilar R. Anion Templates in Synthesis and Dinmamic Combinatorial Libraries // *Struct. Bond.*, – 2008. 129 (23-24), – p. 175-206.
254. Vilar, R. Anion Recognition and Templatation in Coordination Chemistry // *Eur.*

- J. Inorg. Chem., – 2008. 2008 (3), – p. 357-367.
255. Vilar, R. Anion-Templated Synthesis // *Angew. Chem., Int. Ed.*, – 2003. 42 (13), – p. 1460-1477.
256. Von Mutius, E., Drazen, J. A Patient with Asthma Seeks Medical Advice in 1828, 1928, and 2012 // *New England Journal of Medicine*, – 2012. 366 (9), – p. 827-834.
257. Vos, J.G., Pryce, M.T. Photoinduced rearrangements in transition metal compounds // *Coord. Chem. Rev.*, – 2010. 254 (21-22), – p. 2519-2532.
258. Vrdoljak V. From one-dimensional ribbon to three-dimensional microporous framework: The syntheses, crystal structures, and properties of a series of mercury antimony chalcogenides / V.Vrdoljak, B.Prugovečki, D.Matković-Čalogović [et al.] // *Cryst. Growth Des.*, – 2010. 10 (3), – p. 1373-1382.
259. Vrdoljak, V. Supramolecular hexagon and chain coordination polymer containing the MoO_2^{2+} core: Structural transformation in the solid state / V.Vrdoljak, B.Prugovečki, D.Matković-Čalogović [et al.] // *Cryst. Growth Des.*, – 2011. 11 (4), – p. 1244-1252.
260. Wang, M.F. Lanthanide complex of 1-phenyl-3-methyl-5-hydroxypyrazole-4-carbaldehyde- (isonicotinoyl) hydrazone: Crystal structure and DNA-binding properties / M.F.Wang, Z.Y.Yang, Y.Li [et al.] // *J. Coord. Chem.*, – 2011. 64 (17), – p. 2974-2983.
261. Waring, D.R. The chemistry and application of dyes / D.R.Waring, G.Hallas. – New York: Plenum Press, – 1990. – XVI, 430 p.
262. Weinberg, D.R. Proton-Coupled Electron Transfer / D.R.Weinberg, C.J.Gagliardi, J.F.Hull [et al.] // – Washington: *Chem. Rev.*, – 2012. – 112 (7), – p. 4016-4093
263. Wenzel, M., Hiscock, J.R., Gale, P.A. Anion receptor chemistry: highlights from 2010 // *Chem. Soc. Rev.*, – 2012. 41 (1), – p. 480-520.
264. West, D.X. Structural and physical correlations in the biological properties of transition metal heterocyclic thiosemicarbazone and S-alkyldithiocarbazate complexes / D.X.West, S.B.Padhy, P.B.Sonawane [et al.] // *Structure and*

- Bonding, 1991. 76, – p. 1-50.
265. West, D.X. Thiosemicarbazone complexes of copper (II): structural and biological studies / D.X.West, A.E.Liberta, S.B.Padhye [et al.] // *Coord. Chem. Rev.*, – 1993. 123 (1-2), – p. 49-71.
266. Wheeler, S.E. Non-covalent Interactions in Organocatalysis and the Prospect of Computational Catalyst Design / S.E.Wheeler, T.J.Seguin, Y.Guan [et al.] // *Accounts Chem. Res.*, – 2016. 49 (5), – p. 1061-1069.
267. White, C.J., Yudin, A.K. Contemporary strategies for peptide macrocyclization // *Nat. Chem.*, – 2011. 3 (7), – p. 509-524.
268. Wommack, A.J., Kingsbury, J.S. Synthesis of acyclic ketones by catalytic, bidirectional homologation of formaldehyde with nonstabilized diazoalkanes. Application of a chiral diazomethyl (pyrrolidine) in total syntheses of erythroxyton alkaloids // *Journal of Organic Chemistry*, – 2013. 78 (21), – p. 10573-10587.
269. Wu, L.M. Supramolecular Networks in Crystals of Metal (II) Complexes with Water-Soluble Salicylaldehyde-2-sulfobenzoylhydrazone Anion Ligand / L.M.Wu, H.B.Teng, X.C.Feng [et al.] // *Cryst. Growth Des.*, – 2007. 7 (7), – p. 1337-1342.
270. Yan, Z.Y. Combining proline and «click chemistry»: a class of versatile organocatalysts for the highly diastereo- and enantioselective Michael addition in water / Z.Y.Yan, Y.N.Niu, H.L.Wei [et al.] // *Tetrahedron: Asymmetry*, – 2006. 17 (23), – p. 3288-3293
271. Yang, X. Host-Guest Chemistry of a New Class of Macrocyclic Multidentate Lewis Acids Comprised of Carborane-Supported Electrophilic Mercury Centers / X.Yang, C.B.Knobler, Z.Zheng [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.*, – 1994. 116 (16), – p. 7142-7159
272. Yang, X., Knobler, C.B., Hawthorne, M.F. [12]Mercuracarborand-4», the First Representative of a New Class of Rigid Macrocyclic Electrophiles: The Chloride Ion Complex of a Charge-Reversed Analogue of [12]Crown-4 // *Angew. Chem., Int. Ed.*, – 1991. 30 (11), – p. 1507-1508.

273. Yehua, S. Cascade synthesis of substituted 4-amino-1,2,4-triazol-3-ones from aldehyde hydrazones and azodicarboxylates / S.Yehua, J.Zhen, H.Deng [et al.] // *Tetrahedron*, – 1996. 66 (13), – p. 2427-2432
274. Yoshida, Y., Takizawa, Sh., Sasa, H. Design and synthesis of spiro bis (1,2,3-triazolium) salts as chiral ionic liquids // *Tetrahedron: Asymmetry*, – 2012. 23 (11-12), – p. 843-851
275. Yu, X. Preparation of periodic mesoporous silica-included divacant Keggin units for the catalytic oxidation of styrene to synthesize styrene oxide / X.Yu, L.Xu, X.Yang [et al.] // *Applied Surface Science*, – 2008. 254 (15), – p. 4444-4451.
276. Yuan, X. A novel naphthalimide-based probe for highly sensitive and selective recognition of fluoride ion / X.Yuan, Ch.-Xi. Zhao, Y.-X.Lu [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, – 2018. 361, – p. 41-47
277. Zhang, L.X. Preparation of highly ordered Fe-SBA-15 by physical-vapor-infiltration and their application to liquid phase selective oxidation of styrene / L.X.Zhang, Z.L.Hua, X.P.Dong [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, – 2007. 268 (1-2), – p. 155-162.
278. Zhang, Y. Synthesis, crystal structures of oxovanadium (V) complexes with hydrazone ligands and their catalytic performance for the styrene oxidation / Y.Zhang, T.Yang, B.Y.Zheng [et al.] // *Polyhedron*, – 2017. 121 (1), – p. 123-129.
279. Zheng, Z. An iodide ion complex of a hydrophobic tetraphenyl [12]mercuracarborand-4 having a sterically encumbered cavity / Z.Zheng, X.Yang, C.B.Knobler [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.*, – 1993. 115 (12), – p. 5320-5321.
280. Zhu, S. Hydrogen bonding and halogen bonding co-existing in the reaction of heptafluorobenzyl iodide with *N,N,N',N'*-tetramethylethylene diamine / S.Zhu, C.Xing, W.Xu [et al.] // *Tetrahedron Lett.*, – 2004. 45 (4), – p. 777-780.
281. Zimmermann, T., Hennig, L. Ring transformations of heterocyclic compounds. XXII. Pyrido[1,2-a]indolium salts from 2-methyl-3H-indoles by pyrylium mediated three carbon annelation // *J. Heterocyclic Chemistry*, – 2002. 39 (2),

– p. 263-269.

İXTİSARLARIN VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏRİN SİYAHISI

KOR – Katalitik Olefinləşmə Reaksiyası

NMR – Nüvə Maqnit Rezonansı

İQ – İnfra Qırmızı

RQA – Rentgen Quruluş Analizi

MAS – kütlə spektroskopiyası metodu

DMSO – Dimetilsulfoksid

DMF – dimetilformamid