

**1,1-DİXLORDİAZADİENLƏRİN SİNTEZ VƏ DİZAYNINDA  
QEYRİ-KOVALENT ƏLAQƏLƏRİN ROLU**

İxtisas: 2306.01 – Üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş

**DİSSERTASIYA**

İddiaçı: **Gülzar Tofiq qızı Süleymanova**

Elmi rəhbərlər: kimya elmləri doktoru, professor,  
AMEA-nın həqiqi üzvü  
**Abel Məmmədli oğlu Məhərrəmov**

kimya elmləri doktoru  
**Namiq Qurbət oğlu Şıxaliev**

## MÜNDƏRİCAT

<b>GİRİŞ</b> .....	<b>5</b>
<b>I fəsil. ƏDƏBİYYAT İCMALI</b> .....	<b>10</b>
<b>1.1.</b> Benzoy aldehydi törəmələri üzvi sintezdə əlverişli sintonlar kimi .....	11
<b>1.2.</b> Aromatik aldehidlərdən N-əvəzolunmamış, eləcə də N-əvəzolunmuş hidrazonların sintezi və bəzi çevrilmələri.....	15
<b>1.2.1.</b> N-əvəzolunmamış hidrazonlar funksional əvəzli vinilbenzol törəmələrinin sintezində əlverişli sinton kimi.....	17
<b>1.2.2.</b> Aromatik aldehidlərdən N-əvəzolunmuş fenilhidrazonların sintezi və bəzi çevrilmələri .....	19
<b>1.3.</b> Aromatik aldehidlərin nukleofil və binukleofillərlə reaksiyası.....	21
<b>1.4.</b> Farmazanların törəmələri bioloji aktiv birləşmələr kimi .....	22
<b>1.5.</b> Qeyri-kovalent əlaqələr.....	25
<b>1.5.1.</b> Xalkogen əlaqələnmə .....	25
<b>1.5.2.</b> Koordinasion, hidrogen və halogen əlaqələrinin metal komplekslərin sintezində rolu.....	30
<b>1.5.3.</b> Halogen-azot qarşılıqlı əlaqələri .....	35
<b>1.5.4.</b> Halogen-xalkogen qarşılıqlı əlaqələri .....	40
<b>1.6.</b> Heterodienlərin üzvi sintezdə tətbiqi .....	43
<b>1.7.</b> Aromatik nitro birləşmələrin fizioloji aktiv birləşmələr kimi .....	55
<b>II fəsil. NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ</b> .....	<b>60</b>
<b>2.1.</b> (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(paraəvəzlifenil)-diazinlərdə pnikogen, halogen və hidrogen qeyri-kovalent əlaqələri.....	62
<b>2.1.1.</b> Birləşmələrin görünən ultrabənövşəyi spektri .....	67
<b>2.2.</b> m- və p- nitrobenzoy aldehydi əsasında müvafiq dixlordiazadienlərin sintezi və RQA tədqiqatları .....	71

2.3.	Üç izotip maddə olan (E)-1-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]-2-(4-flüorfenil)diazinin, (E)-1-(4-bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)etenil]diazinin və (E)-1-(4-xlorfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)etenil]diazinin kristal quruluşları və Hirşfeld səthi analizləri .....	80
2.3.1.	Supramolekulyar xüsusiyyətləri və Hirşfeld səth analizi .....	90
2.4.	o, m, p-Nitrobenzaldehydlərin 2,4-; 2,6; 3,4-dixlor-fenilhidrazonları əsasında müvafiq dixlordiazadienlərin sintezi və RQA tədqiqatları .....	96
2.5.	Fenilhidrazonlardakı funksional qrupların kristal dizaynına və reaksiyanın istiqamətinə təsiri .....	101
2.5.1.	Nitro və metil qrupu saxlayan fenilhidrazonlar əsasında dixlordiazadienlərin sintezi, antibakterial xassələri.....	113
2.5.1.1.	Birləşmələrin antibakterial xüsusiyyətləri .....	115
2.6.	Dixlordiazadienlər üzvi sintezdə əlverişli sintonlar kimi. Metil 2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetatın (E) / (Z) izomerlərinin sintezi.....	118
2.6.1.	(Z)-metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazono)asetatın antimikrob xassələrinin tədqiqi .....	126
2.6.2.	1,2-Diazet törəməsinin sintezi .....	128
<b>III fəsil.</b>	<b>TƏCRÜBİ HİSSƏ</b> .....	<b>131</b>
3.1.	Hidrazonların sintezinin ümumi metodikası.....	131
3.2.	((2,2-Dixlor-1-fenilvinil) diazenil) fenil) metanların sintezinin ümumi metodikası.....	143
3.3.	(Z)/(E)-etil 2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetatların və 1.2-diazet törəmələrinin sintezinin ümumi metodikası .....	155
3.4.	Minimum inqibirləşmə qatığılının (MİQ) müəyyən edilməsi.....	160
3.5.	Ardıcıl durulaşdırma üsulu ilə maddələrin antimikrob xassələrinin öyrənilməsi.....	161

<b>NƏTİCƏ.....</b>	<b>163</b>
<b>İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI .....</b>	<b>164</b>
<b>İXTİSARLARIN VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏRİN SİYAHISI.....</b>	<b>194</b>

## GİRİŞ

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Aromatik nitrobirləşmələrin sintetik analoqlarının sənayedə, tibdə və s. sahələrdə faydalı xassələrə malik olması və geniş tətbiq edilməsi üzvi sintezdə qeyd olunan birləşmələrin kimyasını aktual edir. Bu sintezlərin əsas səbəbi aromatik nitrobirləşmələrin müxtəlif funksionaləvəzli törəmələrinin boyaq maddələri, partlayıcı maddələr, yüksək enerjili birləşmələr, antimikrob və digər xassələrə malik olması ilə əlaqədardır. Nitrobirləşmələrin insan orqanizminə müəyyən zərərləri olsa da, onların sintezi göstərilən tətbiq sahələrinə görə böyük əhəmiyyət daşıyır. Məhz bu baxımdan, katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində o, m, və p-nitrobenzoyaldehidləri əsasında 1,1-dixlordiazadien törəmələrinin sintezi aktual bir məsələdir. Bu birləşmələrdə nitro qrupun elektroakseptor xassəsinə əsaslanaraq oksigen və azot atomlarının molekul daxili, eləcə də molekullararası qeyri-kovalent təsirlərin (pnikogen, xalkogen) yaranmasında iştirakının Rentgen Quruluş Analizi (RQA) metodu ilə tədqiq edilməsi xüsusi ilə qeyd edilməlidir. Nitro qrupların aromatik halqadakı vəziyyətinin kristal quruluşun dizayna təsiri, həm də hidrazin fraqmentinə metil və dimetil qruplarının daxil edilməsi ilə sintez edilmiş müvafiq nitro törəmələrinin antimikrob aktivliyinin müqayisəli tədqiq olunması xüsusilə qeyd olunmalıdır. Bununla yanaşı fenilhidrazonlarda aldehid xüsusən də hidrazin fraqmentində elektrodonor və elektroakseptor qrupların reaksiya istiqamətinə təsirinin xüsusi olaraq tədqiq edilməsi və bu zaman yeni reaksiya məhsulunun (farmazan) alınması zərif-üzvi sintez baxımından böyük əhəmiyyət kəsb edir. Molekullararası qarşılıqlı təsirlərin öyrənilməsində təkmilləşdirilmiş üsullardan biri olan Hirşfeld səth analizinin aparılması işin aktuallığına xüsusi bir töhfə vermişdir. 1,1-Dixlordiazadienlərin spirt mühitində solvoliz reaksiyasından fenilsirkə turşusunun mürəkkəb efirlərinin hidrazon törəmələrinin sintezi onların üzvi sintezdə nə qədər əlverişli sintonlar kimi istifadə olunmasını göstərir. 1,1-Dixlordiazadienlərin tərkibində azo qrupun olması və onların azoboyalar kimi tədqiq edilməsi dissertasiya işinin aktuallığını bir daha artırır. Azoboyalarda molekul daxili pnikogen rabitəsi və molekullararası hidrogen və

halogen rabitələri, həmçinin  $\pi \cdots \pi$  qarşılıqlı təsirlərin olması strukturun stabilləşməsi, kristalların *E*-izomeri kimi formalaşması və ilk dəfə olaraq bu təsirlərin azoboyaların müvafiq həlledicilərdə maksimum absorbsiya xassələrinə təsirinin öyrənilməsi tədqiqatın işinin aktuallığının əyani göstəricisidir.

**Tədqiqatın obyektı və predmeti.** Tədqiqatın obyektı 1,1-dixlordiazadienlər, tədqiqatın predmeti dixlordiazadienlərin sintezində qeyri-kovalent əlaqələrin öyrənilməsi, boya maddələri kimi və antimikrob xassələrinin tədqiqindən ibarətdir.

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri.** Dissertasiya işinin əsas məqsədi katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində müvafiq aldehidlər əsasında 1,1-dixlordiazadien törəmələrinin sintezi, RQA tədqiqatları əsasında qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin monokristalların formalaşmasında rolunun öyrənilməsi, Hirşfeld səth analiz metodu ilə molekullarası qarşılıqlı təsirlərin müəyyən edilməsi, sintez edilmiş birləşmələrin boyaq maddələri və eləcə də fizioloji aktiv birləşmələr kimi antimikrob xassələrinin tədqiqi, funksional qrupların reaksiyanın istiqamətinə təsirinin öyrənilməsi və dixlordiazadienlərin üzvi-sintezdə əlverişli sintonlar kimi tətbiqinin araşdırılması olmuşdur.

Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı *vəzifələr* yerinə yetirilmişdir.

- Polifunksional 1,1-dixlordiazadien törəmələrinin sintezi
- RQA tədqiqatları əsasında qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin ( $N \cdots Cl$ ,  $Cl \cdots O$ ,  $\pi \cdots \pi$ , və zəif  $F \cdots \pi$  halogen,  $CH \cdots F$  növ hidrogen rabitələri) monokristalların formalaşmasında rolunun öyrənilməsi və Hirşfeld səth analiz metodu ilə molekullarası qarşılıqlı təsirlərin müəyyən edilməsi;
- Sintez edilmiş birləşmələrin boyaq maddələri və fizioloji aktiv birləşmələr kimi antimikrob xassələrinin tədqiqi;
- Dixlordiazadienlərin spirtlərlə solvoliz reaksiyasından fenilsirkə turşusunun mürəkkəb efirlərinin aril-hidrozo törəmələrinin *E/Z* izomerlərinin sintezi.

**Tədqiqatın metodları.** Bütün sintezlər Bakı Dövlət Universiteti, Zərif-üzvi sintez ETL-də məlum metodlar üzrə həyata keçirilmişdir. Birləşmələrinin rentgen quruluş analizi Bruker APEX II CCD difraktometri ilə aparılıb. NMR  $^1H$  və  $^{13}C$  spektrləri Bruker Avance 300 MHz spektrometriyasında  $CDCl_3$  və DMSO-da da

qeydə alınmışdır. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya (NTX) Silufol lövhəsində UB-254 aparılmış, əmələ gəlmiş ləkələrin aydın görünməsi üçün UB lampa şüalarından istifadə edilmişdir. Kolonka xromatoqrafiyası Merk firmasının silikogelində aparılmışdır. Kütlə spektri (ESI-MS) spektrometriyası metodu ilə müəyyən edilmişdir. Element analizi Carlo Erba analizatorunda aparılmışdır. Birləşmələrin antimikrob xassələri Bakı Dövlət Universiteti, Molekulyar biologiya və biotexnologiyalar kafedrasında və Azərbaycan Respublikası, Səhiyyə Nazirliyi, Respublika Sanitariya Karantin Müfəttişliyində öyrənilmişdir.

### **Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar.**

- o, m, və p-Nitrobenzoyaldehydlərinin müxtəlif fenilhidrazinlərlə reaksiyasından müvafiq hidrazonlarının alınması və sonunculardan katalitik olefinləşmə reaksiyası (KOR) şəraitində 1,1-dixlordiazadien törəmələrinin sintezi;

- Nitro qrupun vəziyyətinə əsasən qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin kristal dizaynda rolunun RQA tədqiqatları əsasında müqayisəli tədqiqinin araşdırılması və molekullararası qarşılıqlı təsirlərin müəyyən edilməsində Hirşfeld səth analiz metodundan istifadə edilməsi;

- Funksional qrupların vəziyyətinin və təbiətinin reaksiyanın istiqamətinə və kristalın dizaynına təsiri;

- o,m,p-Nitrobenzoyaldehydi əsasında sintez edilmiş dixlordiazadienlərin antimikrob xassələrinin tədqiq edilməsi;

- 1,1-Dixlordiazadienlərin üzvi sintezdə əlverişli sintonlar kimi tədqiqinin aparılması.

**Tədqiqatın elmi yeniliyi.** Tərəfimizdən o, m, p-nitrobenzoy aldehydlərinin müxtəlif fenilhidrazonlarının CuCl katalizatoru iştirakında KOR şəraitində 1,1-dixordiazadien törəmələri sintez edilmiş, reaksiyaların stereokimyası NMR, RQA metodu ilə araşdırılmışdır və müəyyən edilmişdir ki, bütün dixlordiazadienlər E-izomerin alınması ilə müşahidə edilir.

Sintez edilmiş 1,1-dixordiazadienlərdə molekul daxili və molekullararası qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin olması RQA tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir. Bununla yanaşı funksional qrupların təbiətinin və benzol halqasındakı vəziyyətinin

kristal dizayna təsiri öyrənilmişdir.

Digər fenilhidrazonlardan fərqli olaraq (E)-4-{2-[4(dimetilamin)benziliden]hidrazinil}benzonitril ilə aparılmış reaksiya zamanı əsas reaksiya məhsulu olaraq müvafiq dixlordiazadien deyil fenilhidrazonun dimerləşməsi nəticəsində farmazan törəməsinin alınması müəyyən edilmişdir. Belə ki, onun əmələ gəlməsinin səbəbi (E)-4-{2-[4(dimetilamin)benziliden]hidrazinil}benzonitrildə benzol halqalarının elektron sıxlığının müxtəlifliyi ilə əlaqədardır. Benzol nüvələri arasında  $\pi$ - $\pi$  qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin yaranması nəticəsində kristal daha kompakt qablaşdığından hidrazonun dimerləşməsinə əlverişli şərait yaranmışdır ki, bu da RQA tədqiqatları ilə öz təsdiqini tapmışdır.

2-Nitrobenzoyaldehyd əsasında sintez edilmiş (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(p-əvəzlifenil)diazinlərin azo boya maddələri kimi tətbiqi öyrənilmişdir. Bu tip birləşmələrdə E izomerlərinin üstünlük təşkil etməsi molekul daxili pnikogen, hidrogen və molekullararası halogen rabitələri hesabına yaranmışdır.

Nitro, metil və dimetil qrupları saxlayan dixlordiazadienlərin antimikrob xassələrinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələr *Acinetobacter baumannii* BDU32, *Escherichia coli* BDU12, *Klebsiella pneumoniae* BDU44, *Pseudomonas aeruginosa* BDU49, *Staphylococcus aureus* BDU23 bakterialarına qarşı daha effektiv təsirə malikdir.

Sintez edilmiş müvafiq dixlordiazadienlər fenil sirkə turşusu törəmələrinin və 1,2-diazet törəmələrinin alınmasında əlverişli sintonlar kimi tətbiq edilmişdir.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Sintez edilmiş 1,1-dixlordiazadienlərdə formokor polifunksional qruplar (metil, halogen, nitro, dimetilamin) olduğundan onlar *Acinetobacter baumannii* BDU32, *Escherichia coli* BDU12, *Klebsiella pneumoniae* BDU44, *Pseudomonas aeruginosa* BDU49, *Staphylococcus aureus* BDU23 bakterialarına tətbiq edilə bilirlər. Bununla yanaşı (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(paraəvəzlifenil)diazinlərin azo boya maddəsi kimi tətbiq edilə bilirlər. Əlverişli sintonlar kimi zərif üzvi sintezdə bir sıra birləşmələrin əsasən də efirlərin və 1,2-diazetlərin alınmasında yeni bir üsul kimi təklif edilə bilirlər. Dixlordiazadienlərdən nəzəri olaraq qeyri-kovalent əlaqələrin ( $N\cdots Cl$  (pnikogen),



Cl...Cl (halogen), Cl...O (xalkogen),  $\pi \cdots \pi$ , və zəif F... $\pi$  halogen, CH...F növ hidrogen rabitələri) yeni xüsusiyyətlərinin öyrənilməsində əlverişli birləşmələr kimi istifadə oluna bilərlər.

**İşin aprobasiyası və dərc edilməsi.** Fərdi elmi hesabatlar və dissertasiya işinin bəzi nəticələri müxtəlif beynəlxalq və yerli konfranslarda məruzə və müzakirə olunmuşdur. O cümlədən:

- The Fourth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing» RUDN University (Moscow, 2017);
- Kimyanın aktual problemləri XII Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2018);
- The 2<sup>nd</sup> Struchkov Meeting, International Workshop on Chemical Crystallography and Structural Biology, RUDN University (Moscow, 2018);
- Kimyanın aktual problemləri XII Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2019),
- The Fifth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Moscow, 2019);
- Uluslararası kimya kongresi, Yıldız Teknik Üniversitesi (İstanbul, 2019).

Dissertasiya işinin əsas müddəaları və alınmış nəticələr 21 elmi əsərdə, o cümlədən 9 məqalə və 12 konfrans materialında dərc olunmuşdur.

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.** Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin «Üzvi kimya» kafedrasında yerinə yetirilmişdir

**Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi.** Dissertasiya işi Giriş, 3 fəsil, Nəticə və İstifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, A4 formatında yazılmış 194 səhifəni əhatə edir. İşin əsas hissəsi (şəkillər, cədvəllər, qrafiklər və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) 165829 (o cümlədən, Giriş – 9518, I fəsil – 47596, II fəsil – 55370, III fəsil – 51706, Nəticə – 1639) işarədir. İstifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısına dissertasiyada istinad olunan 261 adda mənbə daxildir. Dissertasiyada nəticələri əks etdirən 20 cədvəl və 64 şəkil verilmişdir.

## I FƏSİL

### ƏDƏBİYYAT İCMALI

Təqdim olunan dissertasiya işində dixlordiazadienlərin katalitik olefinləşmə reaksiyası (KOR) şəraitində benzoy aldehidinin törəmələri əsasında alınmış fenilhidrazonlardan sintez edildiyindən ədəbiyyat icmalında benzoy aldehidi əsasında aparılmış bəzi maraqlı çevrilmələr, katalitik olefinləşmə reaksiyalarında N-əvəzolunmamış, N-əvəzolunmuş hidrazonların çevrilmələri və bu sahədə aparılan son elmi tədqiqat işləri öz əksini tapmışdır. Aromatik aldehidlərin iki, üç və dörd komponentli reaksiyaları əsasında bioloji aktiv heterotsiklik birləşmələrin sintezində tətbiqi son illərdə daha da geniş tədqiq olunduğundan ədəbiyyat icmalında bu sinif reaksiyalara yer verilmişdir. Tədqiqatlar zamanı farmazan törəməsi sintez edildiyindən icmalda farmazanların sintezi və bioloji aktivliyi barəsində də məlumat verilmişdir.

Eyni zamanda sintez edilmiş birləşmələrin əksəriyyətinin monokristalları yetişdirildiyindən və kristal qəfəsin formalaşmasında qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər müəyyən edildiyindən ədəbiyyat icmalında son illərdə bu əlaqələrdən (koordinasion, halogen, hidrogen, azot- halogen, halogen-xalkogen, halogen-halogen, Cl...Cl, Cl...O, pnikogen N...Cl əlaqələri və s.) bəhs edilən məlumatlar verilmişdir.

Dixlordiazadienlər heterodienlər sinifinə aid edildiyindən son illərdə bu tip birləşmələrdən xüsusi ilə Ariliden Piroüzüm Turşusu (APT), (E)-2-okso-1(fenilsulfonil)-3-alken törəmələri, 5-ariliden-4-tioksotiazolindin, 1-azadienlər, asil fosfonatlar əsasında aparılmış reaksiyalara yer verilmişdir. Bu birləşmələr öz quruluş xüsusiyyətlərinə görə dixlordiazadienlərə yaxın olduğundan onların müxtəlif çevrilmələrinə əsasən də Hetero Dils-Alder (HDA) reaksiyalarına, alkenlər kimi bəzi çevrilmə reaksiyalarına, eləcə də bir neçə funksional qrupun iştirakı ilə gedən reaksiyalara icmalda yer verilmişdir. Məhz bu polifunksional birləşmələrin müxtəlif istiqamətlərdə reaksiyaya girmə qabiliyyətlərini əsas tutaraq dixlordiazadienlərin də spirtlərlə reaksiyaları tədqiq edilərək fenilsirkə turşunun mürəkkəb efirlərinin hidrozotörəmələrinin alınmasına nail olunmuşdur ki, bu da onların üzvi sintezdə əlverişli

sinton olduqlarını göstərir. Qeyd edək ki, bu efirlərin sintezi barəsində ədəbiyyatda 3-4 məqaləyə rast gəlinmişdir ki, onlar barəsində də məlumatlar nəticələrin müzakirəsi bölməsində qısa olaraq qeyd edilmişdir.

Aromatik nitro birləşmələrin tibbdə, sənayedə, materialşünaslıqda, aqrar sahədə tətbiqinə yer verilmiş və onlar əsasında aparılmış sintezlər ədəbiyyatda geniş yayılmışdır. Dissertasiyada nitrobenzoy aldehydi əsasında sintezlər aparıldığından və onların antimikrob xassələri tədqiq edildiyindən ədəbiyyat icmalında yalnız aromatik nitro birləşmələrin bioloji aktivliyinə yer verilmişdir.

### **1.1. Benzoy aldehydi törəmələri üzvi sintezdə əlverişli sintonlar kimi**

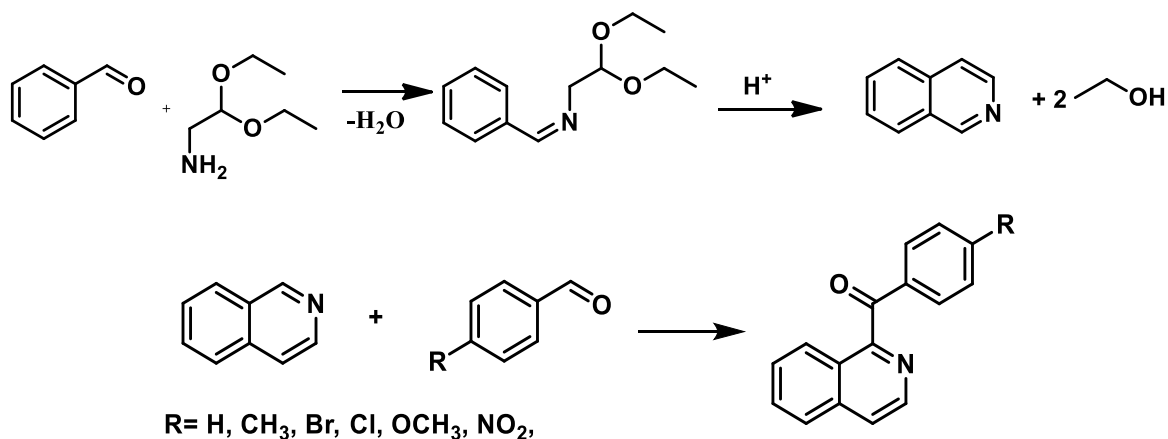
Qeyd etdiyimiz kimi aldehidlər bir çox üzvi birləşmələrin sintezində əlverişli substrat olaraq geniş istifadə edilir. Xüsusi ilə onlar Perkin, Knevanagel, aldol, krotan kondensləşməsində, Kannissarro reaksiyalarında, iminlərin, oksimlərin, hidrazonların, fenilhidrazonların alınmasında, iki və daha çox komponentli reaksiyalar əsasən, heterotsiklik birləşmələrin sintezində geniş istifadə olunurlar. Benzoy aldehydi törəmələrinin metilen aktiv birləşmələrlə reaksiyasından boya xassələri göstərən müxtəlif ksanten törəmələrinin sintezini və s. göstərmək olar. Son illərdə ksanten törəmələrinin sintezinin daha asan getməsi üçün müxtəlif katalizatorlardan, əsasən də ion mayesindən istifadə edilmişdir ki, bu da yaşıl kimyanın əsas prinsiplərindən birini təmin edir. Məlumdur ki, ion mayesi 10 dəfə və daha çox istifadə edilməsinə baxmayaraq öz effektivliyini itirmir [214, s. 63526-63530; 215, s. 38581-38585]. Qeyd edək ki, ksanten törəmələrini benzoy aldehydi və  $\beta$ -naftol törəmələrindən 1:2 nisbətində kondensləşmə reaksiyasından da sintez edilmişdir [28, s. 96-100]. Aromatik aldehidlərin 5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion ilə reaksiyasından 2,2'-arilmetilen-bis-(3-hidroksi-5,5-dimetil-2-tsikloheksen-1-on) alınır ki, onlar da ksanten törəmələrinin alınması üçün əlverişli sintonlardır. Bununla yanaşı ksantenlərin sintezi üçün aromatik aldehidlərin Knevanagel-Mixael kondensləşmə reaksiyası vasitəsilə səmərəli və ekoloji cəhətdən əlverişli sintez reaksiyası da işlənilib hazırlanmışdır [68, s.29-35; 72, s.555-557; 148, s.198-202].

Aromatik aldehidlərdən tibbdə antimikrob, antibakterial, antifunqal, antikanser,

antituberkular, antiviral, antiinflamator və s. kimi geniş tətbiq sahəsinə malik olan xalkon törəmələrinin sintezdə də istifadə olunurlar [56, s.121; 57, s.8151-8155; 92, s.163-168; 96, s. 63-65; 108, s.927-928; 111, s.433-435; 146, s.192-194; 153, s.1530-1532; 169, s.707-708; 177, s.501-503; 180, s.697-700; 186, s.2159-2160; 196, s. 47086-47090; 202, s.5-8; 203, s.203-205; 221, s.331-334; 223, s.7479-7480; 257, s.793-796].

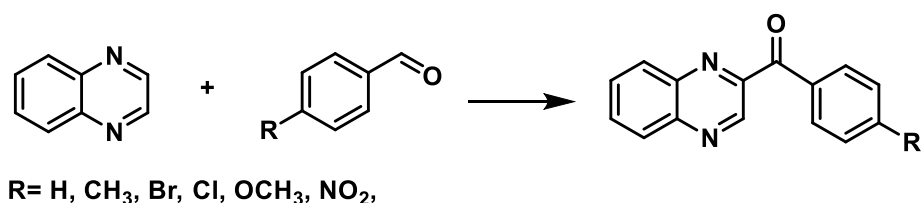
Qeyd etmək lazımdır ki, aromatik aldehidlər iki və daha çox komponentli reaksiyaları əsasında heterotsikilləşmə reaksiyalarında geniş tətbiq olunur. Bunun da əsas səbəbi bir çox heterotsiklik birləşmələrin – izoxinolinlərin, benzopirazinlərin, xromenlərin (benzopiranlar), izoksazolların, tetrahidrotriazoloakridinlərin və s. alınmasında əlverişli sinton kimi istifadə olunmasıdır [43, s.3883-3888; 78, s.1135-1141; 80, s.1735-1742; 84, s.2119-2125; 106, s.20-25; 110, s.3350-3354; 124, s.490; 145, s.259-264; 258, s.5744-5745].

Üzvi boyaların və dərman maddələrinin alınmasında istifadə olunan izoxinolin törəmələri aromatik aldehidlərin 2,2-dietoksietanamin Pomeranz-Fritsç reaksiyasından alınır ki, sonuncunun benzoy aldehidləri ilə C–H asilləşməsindən izoxinolin-1-il (fenil) metanon törəmələri sintez olunur [124, s.490; 258, s.5744-5745] (sxem 1.1.1).



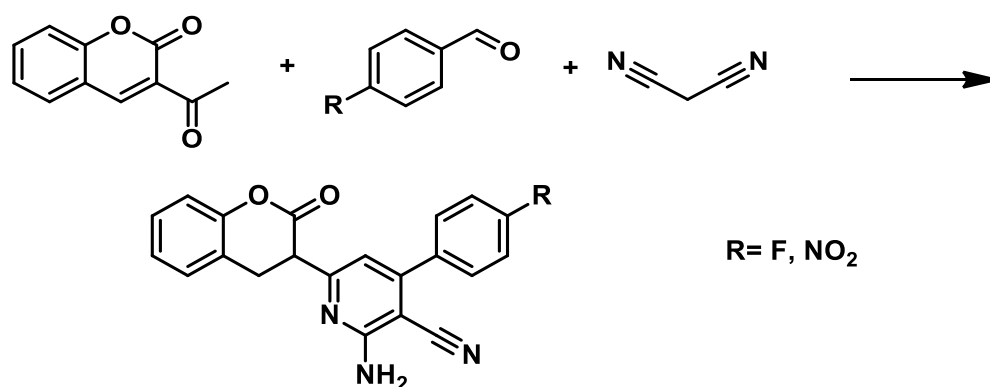
**Sxem 1.1.1.** İzoxinolin-1-il (fenil) metanon törəmələrinin sintezi

Katalitik liqandlar kimi istifadə olunan benzopirazinin də aromatik aldehidlərlə C–H asilləşmə reaksiyasından fenil (xinoksalin-2-il) metanon törəmələri sintez edilir [110, s.3350-3354] (sxem 1.1.2).



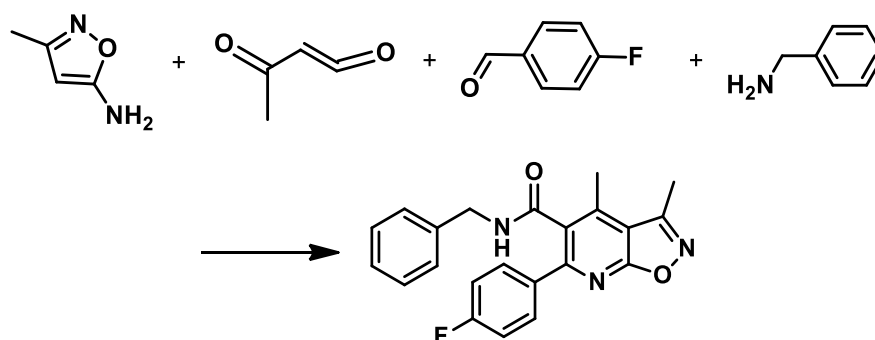
**Sxem 1.1.2.** Fenil (xinoxalin-2-il) metanon törəmələrinin sintezi

Bir çox xəstəliklərə qarşı geniş istifadə olunan xromenlərdən 2-amino-6-(2-okso-2H-xromen-3-il)-4-aryl nikotinonitrillərin alınmasında da aldehidlərin üç komponentli reaksiyasından istifadə edilir [78, s.1135-1141; 84, s.2119-2130; 106, s.20-28; 145, s.259-264; 211, s.76-78] (sxem 1.1.3).



**Sxem 1.1.3.** 2-Amino-6-(2-okso-2H-xromen-3-il)-4-aryl nikotinonitrillərin alınması

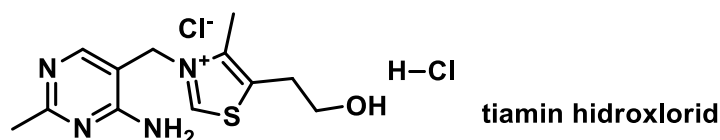
Aromatik aldehidlərdən dörd komponentli, bir mərhələli sintezi nəticəsində antibiotiklərin tərkibinə daxil olan heterotsiklik izoksazol törəmələri sintez olunur [43, s.3883-3387] (sxem 1.1.4).



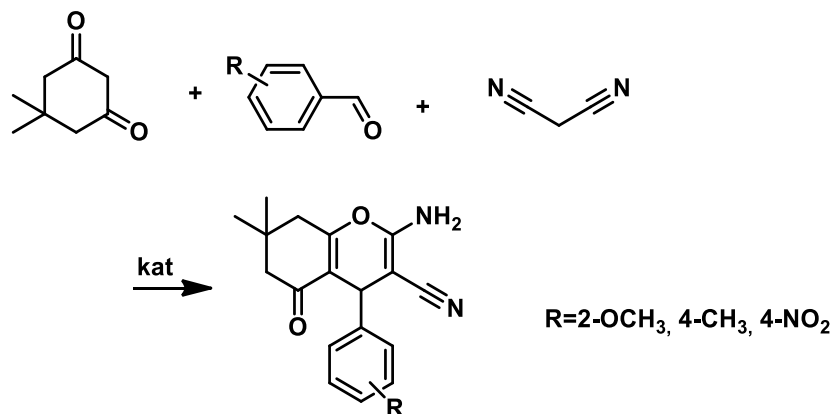
**Sxem 1.1.4.** Heterotsiklik izoksazol törəmələrinin sintezi

Benzoyl aldehidinin dimidon və malonnitrillə üç komponentli reaksiyasından 4H-benzo [b] piransların sintezi üçün səmərəli katalizator kimi tiamin hidroxloriddən

istifadə edilmişdir [110, s.3350-3354] (sxem 1.1.5 və şəkil 1.1.1).

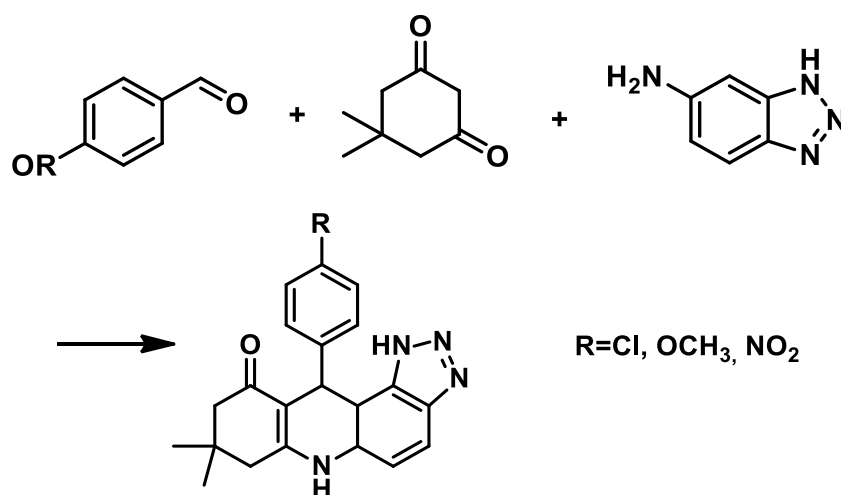


**Şəkil 1.1.1.** Tiamin hidroxloridin formulu



**Sxem 1.1.5.** 4H-benzo [b] piranların sintezi

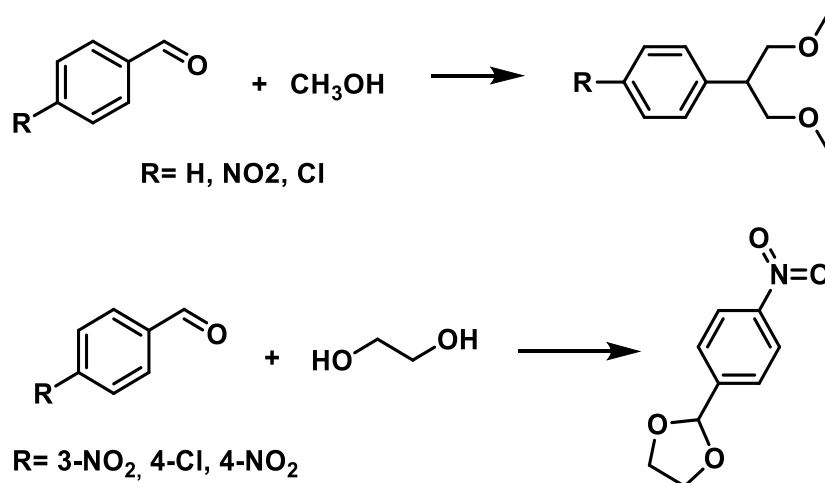
Antitumor, antibakterial, antiparazit, antiviral, antifunqal, antiseptiks, antimikrob kimi bir çox bioloji və farmakoloji xassələrə malik tetrahidrotriazoloakridinlərin sintezində də aromatik aldehidlərdən istifadə olunur [40, s.10194-10198; 124, s.490] (sxem 1.1.6).



**Sxem 1.1.6.** Tetrahidrotriazoloakridinlərin sintezi

Qeyd edək ki, sənayedə yüksək keyfiyyətli polimer materialları kimi rezinlərin alınmasında eyni zamanda ekoloji cəhətdən effektiv asetilləşmə katalizatoru kimi

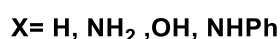
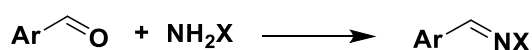
tanınan folyasilonitril liflərinin sintezində istifadə olunan asetallar, aldehidlərin zəif nukleofil xassəyə malik olan spirtlərlə reaksiyasından alınır [36, s.2306-2311; 75, s.2565-2570; 91, s.122-123; 97, s.1933-1935; 192, s.208-222; 245, s.833-835] (sxem 1.1.7).



**Sxem 1.1.7.** Asetallar və yarımetalların alınması

## 1.2. Aromatik aldehidlərdən N-əvəzolunmamış, eləcə də N-əvəzolunmuş hidrazonların sintezi və bəzi çevrilmələri

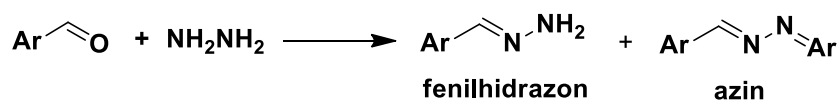
Qeyd etdiyimiz kimi, aromatik aldehidlərin NH<sub>2</sub>X törəmələri ilə reaksiyalarından üzvi sintezdə böyük praktiki əhəmiyyətə malik iminlərin, oksimlərin, hidrazonların, fenilhidrazonların sintezinə nail olunmuşdur [35, s.48-50; 37, s.431-433; 112, s.151-152; 119, s.825-840; 122, s.1-4; 156, s.70-71; 182, s.387-388; 199, s.1386-1430] (sxem 1.2.1).



**Sxem 1.2.1** İminlərin, oksimlərin, hidrazonların, fenilhidrazonların sintezi

Bu reaksiya məhsullarından N-əvəzolunmuş və N-əvəzolunmamış hidrazonların sintezini xüsusi ilə qeyd etmək lazımdır. Belə ki, hidrazonlar fizioloji aktivlik göstərməklə yanaşı, bir çox komplekslərin, çətin sintez olunan birləşmələrin, ümumiyyətlə üzvi sintezdə çox geniş tətbiq sahələrinə malikdirlər. Üzvi sintezdə

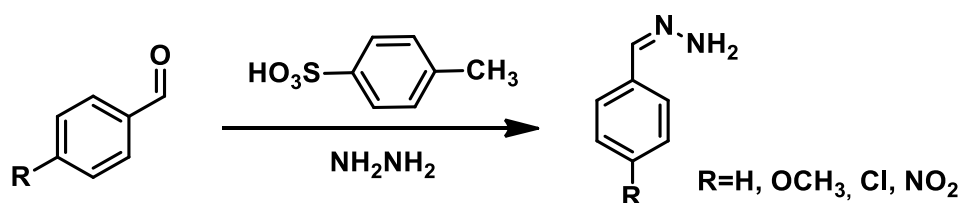
sinton kimi daha geniş tətbiq sahələri olan N-əvəzolunmamış hidrazonların sintezi zamanı ortaya çıxan problemlərdən biri əlavə məhsul olan azinlərin alınmasıdır [41, s.62-67; 45, s.2425-2431; 121, s.6-9; 147, s.218-225; 163, s.100-107; 201, s.696-700; 207, 140-142; 220, s.1-4; 224, s.16-20; 227, s.264-272; 252, s.448-450; 255, s.120-125; 259, s.123-128] (sxem 1.2.2).



**Sxem 1.2.2.** Fenilhidrazonların və azinlərin alınması

Əlavə məhsul olaraq alınan azinlər kimyəvi cəhətdən aktiv hesab edilmirlər. Bu isə əsasən də onların üzvi həlledicilərdə çox pis həll olması ilə əlaqədardır. Lakin azinlər üzrə də müəyyən tədqiqat işləri aparılmışdır [136, s.5579-5580; 193, s.111-124; 233, s.2163-2165].

Məhz buna görə də N-əvəzolunmamış hidrazonların yüksək çıxımla sintezinə nail olmaq üçün müxtəlif katalizatorlardan istifadə olunmuşdur. Belə ki, paratoluolsulfo turşu və bu kimi müxtəlif katalizatorlardan istifadə etməklə N-əvəzolunmamış hidrazonun yüksək çıxımla sintezinə nail olunmuşdur [70, s.2461-2462; 161, s.569-568; 216, s.2171-2172; 249, s.10573-10579] (sxem 1.2.3). Bu reaksiyada adətən aldehid və hidrazinin nisbəti 1:5, 1:10 nisbəti kimi götürülür, lakin bəzi əsərlərdə bu nisbət 1:100 kimi də olduğu göstərilmişdir.



**Sxem 1.2.3.** Paratoluolsulfo turşu iştirakında hidrazonun sintezi

N-əvəzolunmamış, eləcə də N-əvəzolunmuş hidrazonlar əsasında müxtəlif istiqamətlər üzrə aparılan elmi tədqiqat işləri üzvi kimyaçıların daim diqqət mərkəzində olmuşdur. Son illərdə bu sahədə görülən işlər də bunu bir daha göstərir [24, s.481-486; 47, s.11-12].

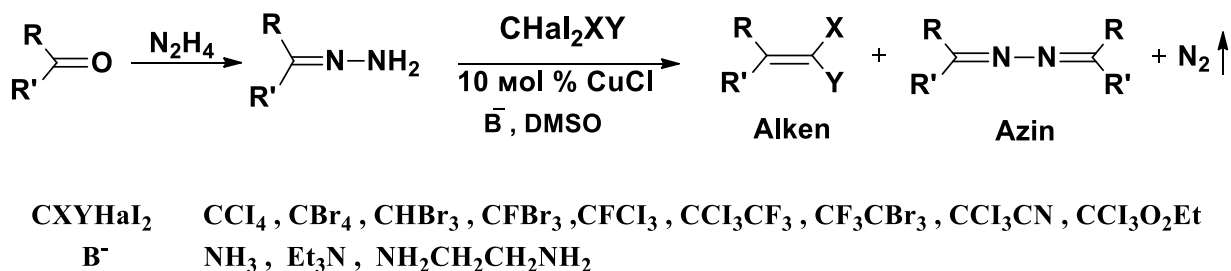
N-əvəzolunmamış hidrazonlardan eyni zamanda KOR-da da istifadə olunmasını



xüsusi ilə qeyd etmək olar [1, s.139-140; 10, s.36-42; 11, s.97-103; 12, s.78-80; 15, s.22-27; 16, s.71-150; 20, s.1-3; 194, s.1910-1935; 218, s.4807-4810].

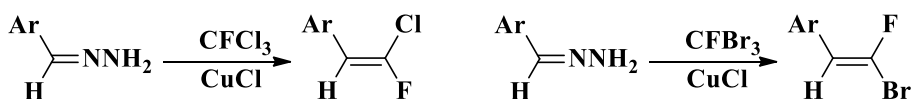
### 1.2.1. N-əvəzolunmamış hidrazonlar funksional əvəzli vinilbenzol törəmələrinin sintezində əlverişli sinton kimi

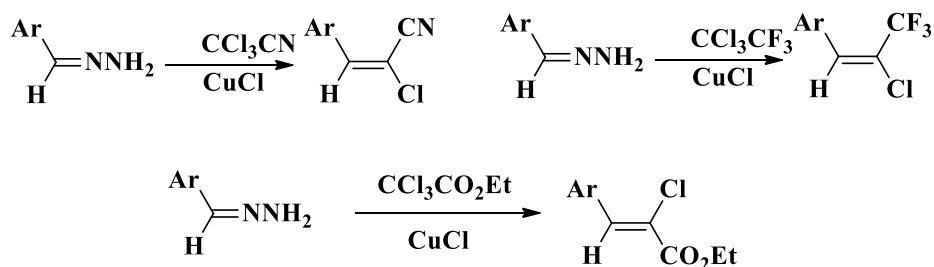
Alkenlərin alınması üçün bir çox reaksiyalardan istifadə olunmuşdur. Misal olaraq Vittiq reaksiyasını, Knevanagel reaksiyasını və s. göstərmək olar. Son zamanlarda isə V.G.Nenaydenko tərəfindən N-əvəzolunmamış hidrazonlar əsasında funksional əvəzli alkenlərin alınması reaksiyası işlənib hazırlanmışdır. Reaksiya aldehid və ketonların müvafiq N-əvəzolunmamış hidrazonlarının CuCl katalizatorunun katalitik miqdarı iştirakında polihalogen alkanlarla reaksiyasına əsaslanır [23, s.2210] (sxem 1.2.4).



**Sxem 1.2.4.** Polihalogen alkenlərin alınması reaksiyası

Bu reaksiyanın üstün cəhətlərindən biri odur ki, qarışıq polihalogen metanlar və ya eləcə də etanlarla reaksiya aparılan zaman iki qat rəbitə yanında müxtəlif əvəzəciləri yerləşdirmək mümkün olur. Misal olaraq,  $\text{CFBr}_3$ -lə reaksiyada iki qat rəbitədə F; Br,  $\text{CFCl}_3$ -lə F; Cl,  $\text{CCl}_3\text{CN}$ -lə Cl; CN,  $\text{CCl}_3\text{CF}_3$ -lə Cl;  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$ -lə reaksiyalarda Cl;  $\text{CO}_2\text{Et}$  qrupları saxlayan alkenlər sintez olunmuşdur (sxem 1.2.5).

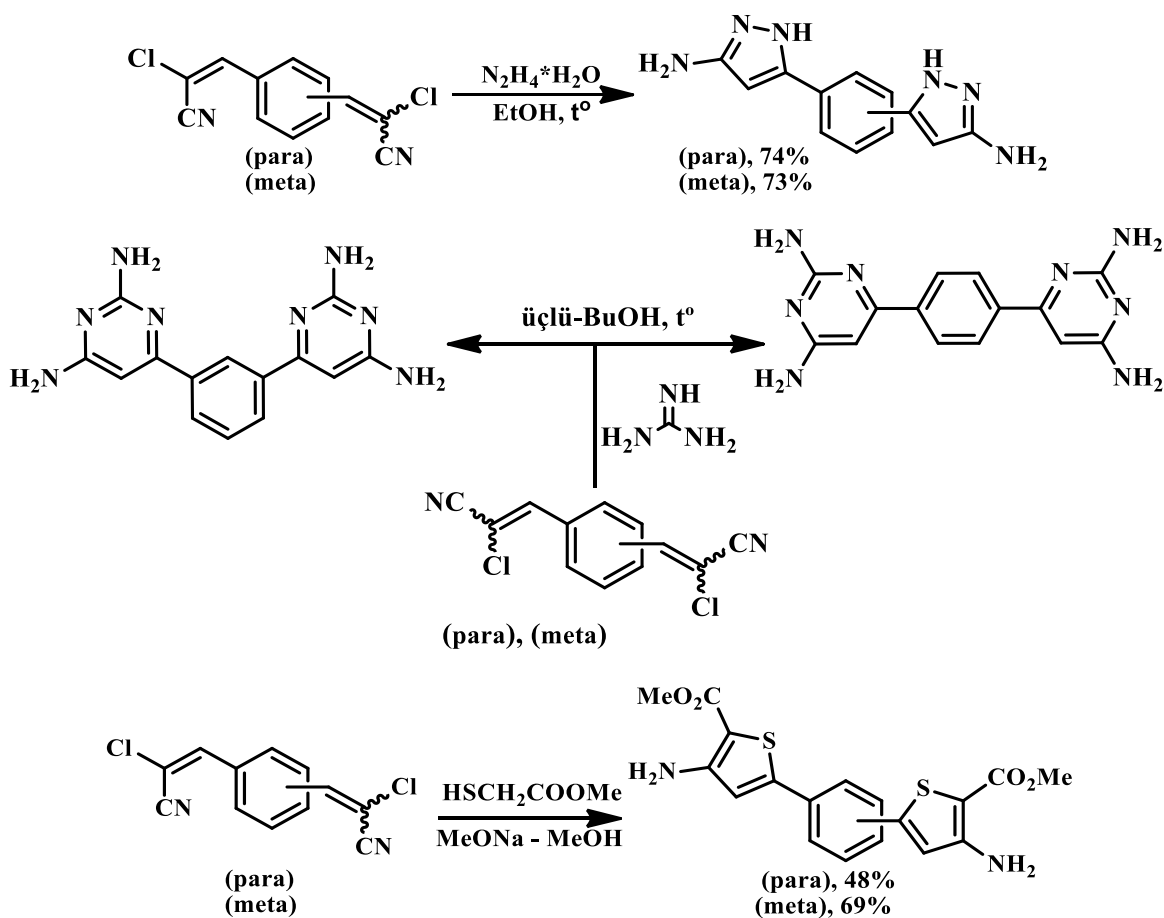




**Sxem 1.2.5.** Müxtəlif polihalogen alkanlarla alkenlərin alınması reaksiyası

Sxemlərdən də görüldüyü kimi bu reaksiya vasitəsi ilə iki qat rəbitə ətrafında funksional qruplar saxlayan birləşmələrin asanlıqla sintezinə nail olunur.

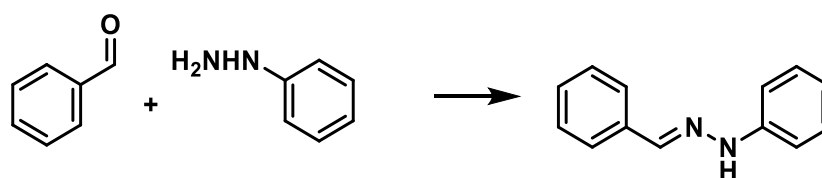
Qeyd edək ki, bu sintez olunmuş birləşmələr üzvi sintezdə əlverişli sintonlar hesab olunur. Belə ki, bunlarda iki qat rəbitə yanında güclü elektroakseptor qruplar olduğu üçün onlar iki qat rəbitənin karbon atomları elektrofil xassəyə malik olur ki, onlar da nukleofillərin həmləsinə məruz qalırlar. Misal olaraq, Cl və CN qrupu saxlayan bisalkenlərin binukleofillərlə reaksiyalarından müxtəlif reaksiyaları göstərmək olar [16, s.114] (sxem 1.2.6).



**Sxem 1.2.6.** Bisalkenlərin alınması reaksiyası

## 1.2.2. Aromatik aldehidlərdən N-əvəzolunmuş fenilhidrazonların sintezi və bəzi çevrilmələri

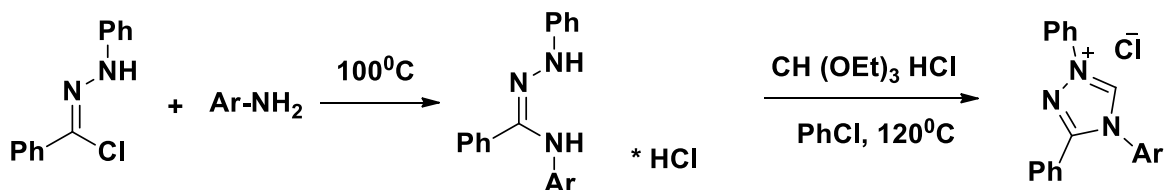
N-əvəzolunmamış hidrazonlarla müqayisədə N-əvəzolunmuş hidrazonların sintezi və onlar əsasında aparılmış sintezlər daha geniş tədqiq edilmişdir. Bu isə onların quruluş xüsusiyyətləri ilə əlaqədardır ( $R_1R_2C=NNHR$ ). Hidrazonların azot atomları nükleofil xassəli, karbon atomu isə həm elektrofil həm də nükleofil təbiətə malikdir. Hidrazonların digər funksional qruplarla birləşməsi unikal fiziki və kimyəvi təbiətə malik birləşmələr əmələ gətirir. Hidrazonlar antibakterial, ağrıkəsici, ürək-qoruyucu, qıcolma əleyhinə, depressiyaya, iltihaba, göbələyə, tüberklyoza, şişə, virusa, xərçəngə, malyariyaya, qurda qarşı, və s. kimi müxtəlif bioloji və farmakoloji xüsusiyyətlərinə malikdirlər. Bioloji və farmakoloji xüsusiyyətlərinə görə isə heterosiklik birləşmələrin sintezi üçün olduqca əhəmiyyətli birləşmələrdir. Hidrazonlardan yeni dərman preparatlarının hazırlanmasında istifadə edilir. Bir çox tədqiqatçılar hidrazonların sintezi və onların bioloji fəallığının tədqiqi ilə məşğuldur [181, s. 496-498] (sxem 1.2.7).



**Sxem 1.2.7.** N-əvəzolunmuş hidrazonların ümumi alınma sxemi

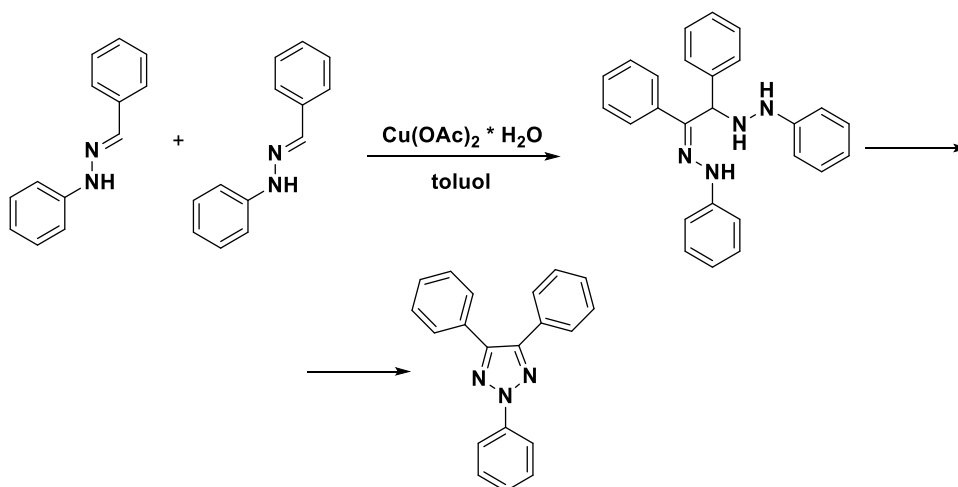
Qeyd etdiyimiz kimi onlardan tibbdə dərman preparatlarının alınmasında geniş istifadə olunması ilə yanaşı, Şift əsaslı fenilhidrazonlar üzvi sintezdə əlverişli sintonlar kimi eyni zamanda zərif üzvi sintezdə, kompleks birləşmələrin, müxtəlif heterotsiklik birləşmələrin alınmasında əlverişli sintonlar kimi tətbiq edilməkdədir. Bu sahədə də görülmüş işlər olduqca çox olduğundan əlbəttə ki, bir qısa icmalda onların haqqında məlumat vermək mümkün deyil. Lakin fenilhidrazonların Cu katalizatoru iştirakında heterotsikilləşməyə məruz qalaraq triazolların alınmasını göstərmək olar. Belə ki, dissertasiyada da CuCl katalizatorunun iştirakında çevrilmə reaksiyaları aparıldığından bu reaksiya icmalda öz əksini tapmışdır.

Qeyd edək ki, triazolların antimikrob, antiviral xassələr göstərdiyi müəyyən edildiyindən onların alınmasının zəruriliyini daha aktual məsələ halına gəlmişdir. Son illərdə fenilhidrazonlardan triazol törəmələrinin alınması aktual bir məsələ kimi üzvi kimyaçıların diqət mərkəzinədədir. Belə ki, bu birləşmələrin anti-xərçəng xassəyə malik olması müəyyən edilmişdir [93, s.9865-9867] (sxem 1.2.8).



**Sxem 1.2.8.** Fenilhidrazonlardan triazol törəmələrinin alınması

Geniş şəkildə sinton olaraq istifadə olunan bisarilhidrazonlardan 2,4,5-triaril-1,2,3-triazollar və 1,3,5-triaril-1,2,4-triazolların mis (II) katalizatorunun katalitik miqdarında C–N əlaqələrinin əmələ gəlməsi yolu ilə əldə edilmişdir [93, s.9865-9867] (sxem 1.2.9).

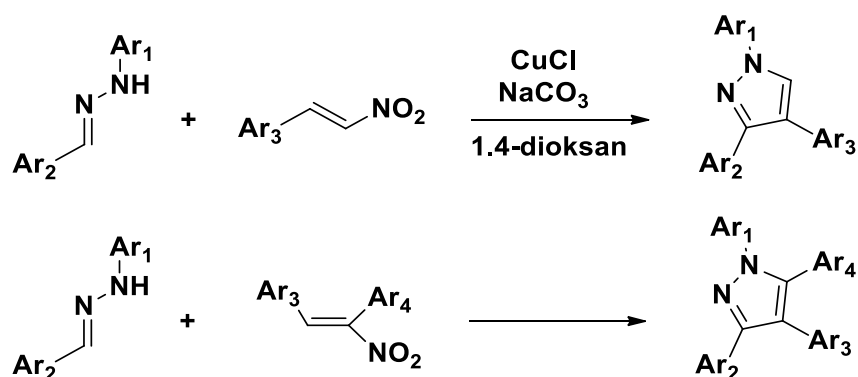


**Sxem 1.2.9.** Bisarilhidrazonlardan triazolların alınması

Triazolların alınması ilə C–H əlaqələrinin funksionallaşması yeni sintetik yolların səmərəliliyi daha güclü vurğulanmışdır. Belə ki, keçid metallik katalizatoru iştirakında C–N əlaqəsinin tikilməsi nəticəsində heterotsiklik birləşmələrin alınması müşahidə edilmişdir. Tikilmələrdə C–H rabitələrinin parçalanması ilə C–C və C–Heteroatom əlaqələrinin yaranması üçün rodium, rutenium və palladium əsaslı katalizatorlardan istifadə edilməsi nəzərdə tutulsa da həm katalizatorların dəyərinə həm də

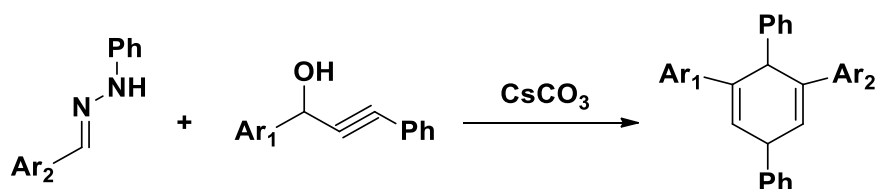
toksikiliyinə görə mis katalizatorundan istifadə edilməsi daha məqsədə uyğun qəbul olunmuşdur [102, s.917-918].

Eyni zamanda hidrazonlardan CuCl katalizatorundan istifadə edilməklə 1,3,4-triəvəzölünmüş və 1,3,4,5-tetraəvəzölünmüş pirazolların sintezi üçün nitroolefinlərdən istifadə edilmişdir [93, s.9865-9867] (sxem 1.2.10).



**Sxem 1.2.10.** 1,3,4-Triəvəzölünmüş və 1,3,4,5-tetraəvəzölünmüş pirazolların sintezi

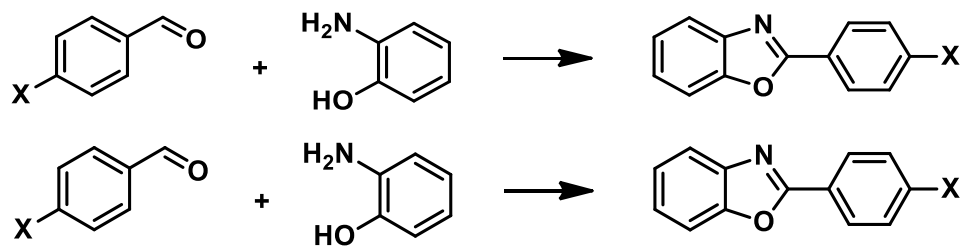
Eyni zamanda Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katalizatoru iştirakında propargil spirtlərdən və fenilhidrazonlardan yüksək fizioloji aktivliyə malik 1,4-dihidropiridazinlər də sintez olunur (sxem 1.2.11).



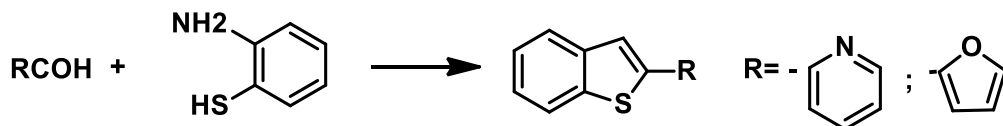
**Sxem 1.2.11.** 1,4-Dihidropiridazinlərin sintezi

### 1.3. Aromatik aldehidlərin nukleofil və binukleofillərlə reaksiyası

Aldehidlər bir çox heterotsiklik birləşmələrin sintezində də geniş tətbiq olunurlar. Benzoyaldehydi törəmələrinin 1,2-fenilendiamin, 2-aminotiofenol və 2-aminofenol kimi bifunksional aromatik birləşmələrlə reaksiyalarından əvəzölünmüş benzimidazolların, benzotiazolların, benzoksazolların sintezinə nail olunmuşdur [206, s.6986-6988; 238, s.579-583; 253, s.65-66] (sxem 1.3.1).

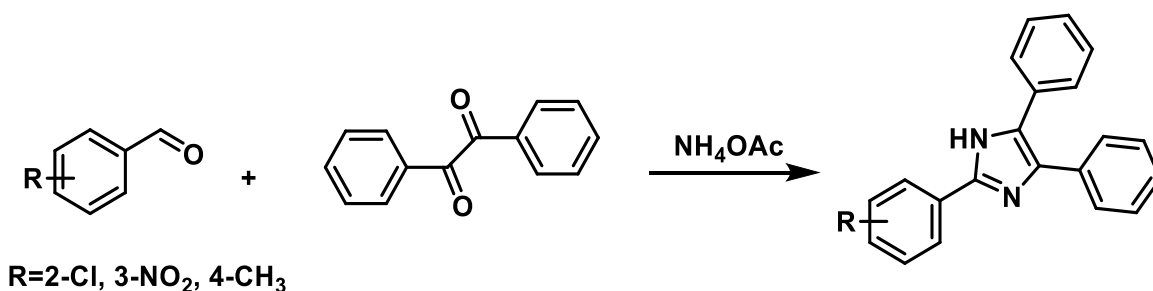


X= NO<sub>2</sub>, Cl



**Sxem 1.3.1.** Benzoimidazolların, benzotiazolların, benzoksazolların sintezi

Eyni zamanda aldehidlərin benzol ilə reaksiyasından heterotsiklik birləşmələr olan imidazol törəmələrinin sintezində də istifadə olunur [69, s.60-69] (sxem 1.3.2).



**Sxem 1.3.2.** İmidazol törəmələrinin sintezi

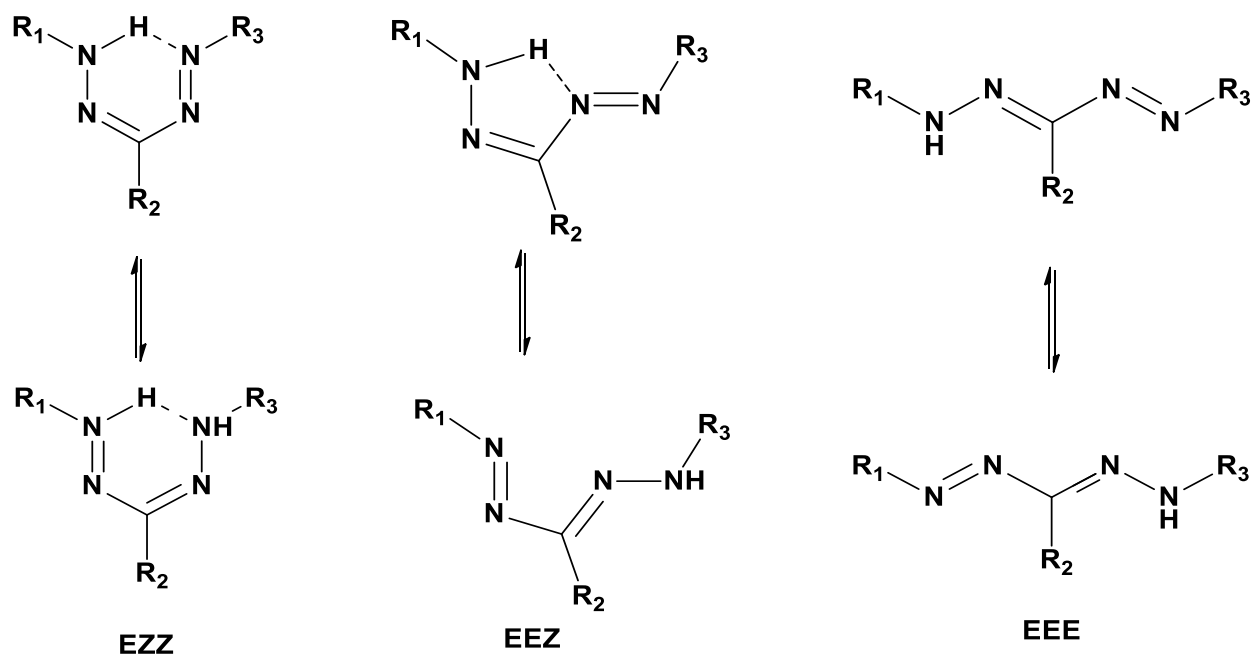
#### 1.4. Farmazan törəmələri bioloji aktiv birləşmələr kimi

Qeyd edək ki, KOR şəraitində elektroakseptor qrup saxlayan fenilhidrazonla sintez zamanı əsas məhsul kimi dioxidiazadienlərin sintezi deyil farmazan törəməsinin sintezi müşahidə edildiyindən ədəbiyyat icmalında farmazanların alınması və onların tətbiq sahələri haqqında məlumat verilmişdir.

Farmazan sintezinin əsas üsulu 10-50% çıxımla bis-diazo duzlarının metilen-aktiv və metin birləşmələri ilə reaksiyasına əsaslanır [168, s.118-120].

Farmazanların elektron strukturuna əsasən onlar müxtəlif izomer və tautomer konfigurasiyalarda mövcud olurlar [39, s.152; 219, s.885-887]. Bu birləşmələrin konfigurasiyası əvəzedicilərin vəziyyətindən və təbiətindən asılıdır. Beləliklə,

farmazan zənciri bir neçə fərqli izomer konfigurasiyaları formasında mövcud ola bilər (sxem 1.4.1). Qeyd edək ki, burada sıralama  $[N(R_1)-N=C(R_2)-N]$  farmazan skelet parçasına uyğun gəlir. Azollar kimi heterosiklik əvəzedicilərin daxil edilməsi, əvəzedicilərin heteroatomunda proton keçidi hesabına əlavə tautomerlik baş verir [60, s.50-60; 79, s.126].



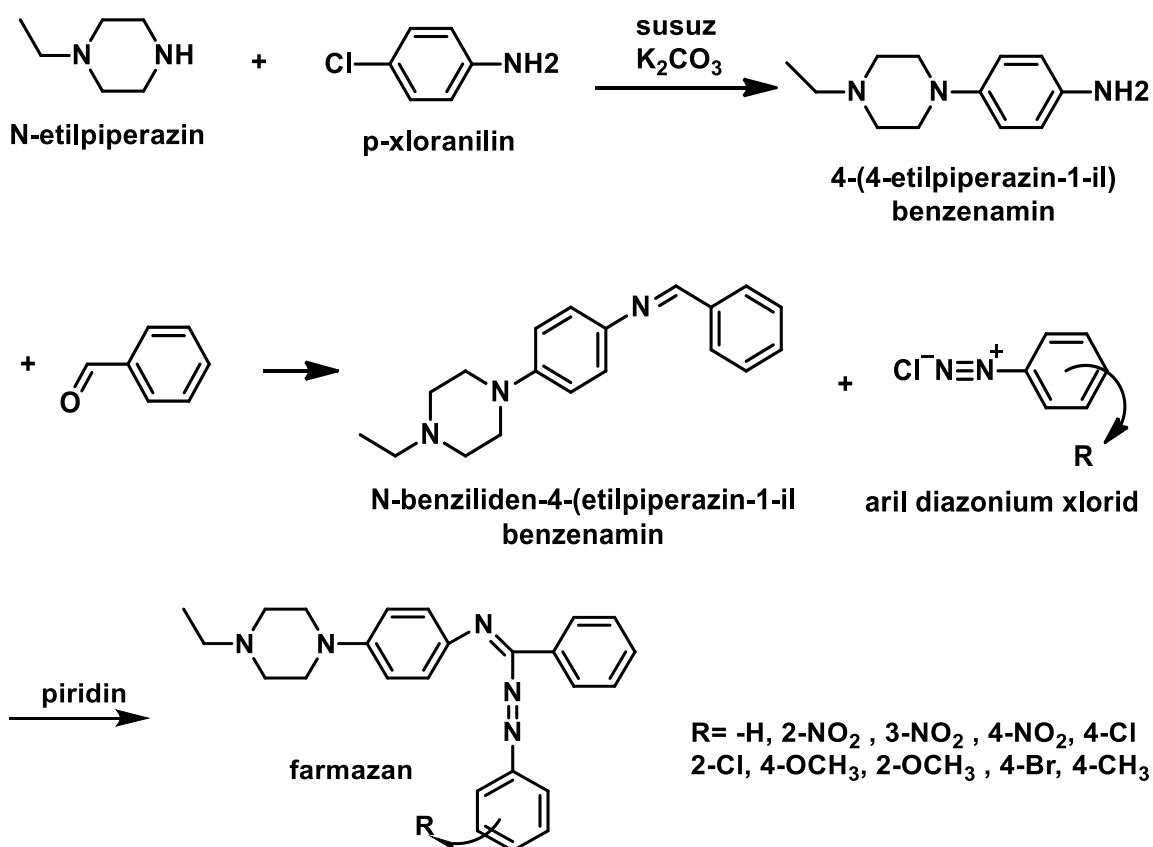
**Sxem 1.4.1.** Bəzi farmazanların izomer və tautomer konfigurasiyalarının nümunələri

Göründüyü kimi farmazanlar konformasiya və tautomer izomerlər kimi geniş imkanlara malikdirlər. EZZ-, EEZ- və EEE-izomerlərinin quruluşları xarakterizə olunanda müəyyən olunub ki, EEZ-konfigurasiyası qaz fazasında daha stabildir. Məhlulda 1,3,5-triazin farmazanların «Qapalı» (qırmızı) və «açıq» (sarı) formalarda mövcud olduğu məlum olmuşdur. Daha ətraflı tədqiqatlar EZZ-(qırmızı), EEZ-(narıncı) və EEE (sarı) izomerlərinin ayrılmasına imkan vermişdir. Bəzi tədqiqatlarda isə farmazanların rənginin konkret quruluşdan deyil, elektronların paylanması və xüsusi konfigurasiya ilə müqayisədə həlledicilərlə qarşılıqlı əlaqəsindən asılı olduğu göstərilmişdir [60, s.1-65; 79, s.126-127; 154, s.585-586; 176, s.37-38; 219, s.885].

Farmazanlar selektiv ekstraksiya, metal ionlarının aşkarlanması və təyini üçün də istifadə olunur. Göründüyü kimi farmazanların tətbiqi onların elektron quruluşu, müxtəlif izomer və tautomer formalarda mövcud olması, həmçinin kompleks

birleşmələr yaratma qabiliyyətindən də asılıdır.

Farmazan törəmələri tibbdə bioloji aktiv birləşmələr kimi antiviral [53, s.631-635; 155, s.790-791], antimikrob [185, s.1605-1608], antienflamatuar [55, s.2097-2098], antifunqal [25, s.241-250], antixərçəng [33, s.611-612; 71, s.207-210; 167, s.355-373; 200, s.4827-4830; 229, s.178-180] və s. kimi geniş tətbiq olunurlar. Farmazanların antiparkinson aktivliyinin olması [35, s.48-50; 118, s.2589; 120, s.267-268; 150, s.2363] gələcəkdə onların tətbiqinin yüksək olmasına gətirib çıxarda bilər. Farmazanın piperazin törəmələri də antihistamin [149, s.844-847], antiklinik [53, s.631-634; 104, s.218-221], antikonvulsan [54, s.1083-1085], antibakterial və potensial kokain buzaterapevtik maddələr kimi [120 s.267; 228, s.358-360] müxtəlif bioloji xüsusiyyətlərə malik olduğunu göstərmişdir [51, s.881-885; 153, s.585]. Aşağıda farmazanın müxtəlif törəmələri sintez edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələrin antimikrob aktivlikləri tədqiq edilmişdir (sxem 1.4.2).



**Sxem 1.4.2.** Farmazanların alınmasının ümumi sxemi



## 1.5. Qeyri-kovalent əlaqələr

Qeyri-kovalent əlaqə, elektronların ümumiləşdirilməsinə (paylanılmasına) əsaslanmayan nisbətən zəif bir kimyəvi əlaqədir. Bir neçə qeyri-kovalent əlaqə çox vaxt makromolekulların konformasiyasını sabitləşdirir və molekullar arasında çox spesifik qarşılıqlı təsirlərə vasitəçilik edir. Qeyri-kovalent əlaqələrin əmələ gəlməsi zamanı ayrılan enerji cəmi 1-5 kkal/mol təşkil edir ki, bu da tək qat kovalent rabitənin enerjisindən çox azdır. Otaq temperaturunda (25 °C) molekulların orta kinetik enerjisi təxminən 0,6 kkal/mol olduğu üçün bir çox molekul qeyri-kovalent əlaqəni qırmaq üçün kifayət qədər enerjiyə sahib ola bilər. Əslində, bu zəif əlaqələri bəzən əlaqə deyil, qarşılıqlı təsir adlandırırlar. Qeyri-kovalent əlaqələr otaq temperaturunda zəif və müvəqqəti olmasına baxmayaraq, çox vaxt bir neçə qeyri-kovalent əlaqə birlikdə təsir göstərərək böyük bir molekulun müxtəlif hissələri arasında və ya fərqli makromolekullar arasında olduqca sabit və spesifik assosiasiyalar yaradırlar [128 s.110-121].

Qeyri-kovalent əlaqələrə  $\pi \cdots \pi$ , kation $\cdots\pi$ , anion $\cdots\pi$  qarşılıqlı təsirləri [135, s.1038-1040], halogen əlaqəsini, xalkogen əlaqəsini [242, s.1880-1883], hidrogen əlaqələrini, Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləri və s. misal göstərə bilərik [109, s.63].

### 1.5.1. Xalkogen əlaqələnmə

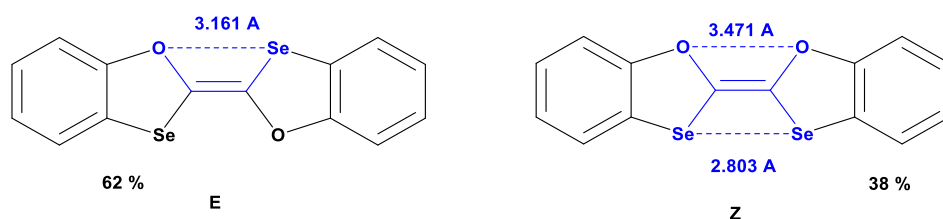
Müsbət yüklənmiş xalkogen atomu ilə Lüs əsası arasındakı qarşılıqlı təsir kimi təyin olunan xalkogen əlaqələnmə halogen əlaqələnməyə bənzəyir. Xalkogen əlaqələnməyə töhfə verən əsas cazibə amilləri bunlardır: elektrostatik qüvvələr, yük ötürülməsi və dispersion qüvvələr (dispersion qüvvələr xüsusilə zəif kompleksləri nəzərdən keçirdikdə vacibdir). Lüs əsası ilə xalkogen saxlayan Lüs turşusu arasındakı elektrostatik cazibə, xalkogen atomunun ətrafındakı elektron sıxlığının anizotrop paylanması ilə meydana gəlir və nəticədə müsbət elektrostatik potensial ( $\sigma$ -çuxur) bölgəsi yaranır. Xalkogen əlaqələnməsində yük ötürülməsi, Lüs əsasından R-xalkogen əlaqəsinin  $\sigma^*$  orbitalına elektron ötürülməsidir. Bu amilin güclü

komplekslər üçün daha vacib olduğu hesab edilir [242, s. 1880-1883].

Beləliklə, xalkogen əlaqəsinin gücü aşağıdakılardan asılıdır:

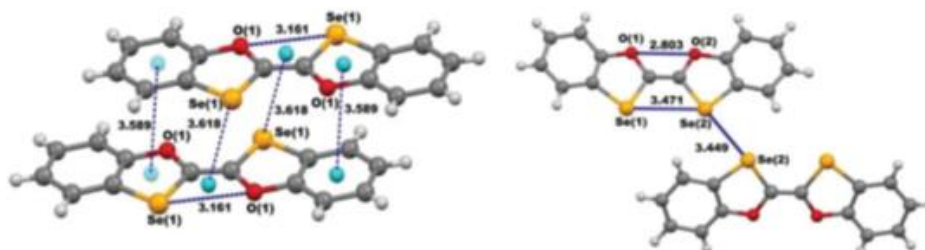
- 1) qarşılıqlı təsirdə olan tərəfin Lüs əsaslığından,
- 2) xalkogen atomunun təbiətindən (Te > Se > O > S),
- 3) xalkogen atomunun polyarlaşmasından (hansı ki, kation-heteroaren və ya poliflüorlaşmış aren karkasların istifadəsi ilə) arta bilər
- 4) R-xalkogen ilə Lüs əsası arasındakı qarşılıqlı təsir bucağından: güclü xalkogen əlaqələnmə üçün 180°-yə yaxın bucaqlar tələb olunur.

Son illərdə xalkogen əlaqələnməyə aid aparılmış elmi tədqiqatlar nəticəsində bu əlaqələrin də halogen əlaqələri kimi kristal dizaynda, katalizdə, E↔Z izomerlərin çevrilməsində və bir çox proseslərdə iştirak etdiyi müəyyən edilmişdir. Misal olaraq, molekul daxili və molekullararası xalkogen əlaqələnmələri nəticəsində (E/Z)-2,2'-bibenzo[d][1,3]okseselenililiden birləşməsində məhlulda E↔Z çevrilməsinin və bərk halda E və Z izomerlərinin ayrılmasında əsas rola malik olduğunu göstərmək olar (şəkil 1.5.1) [143, s.10121-10122].



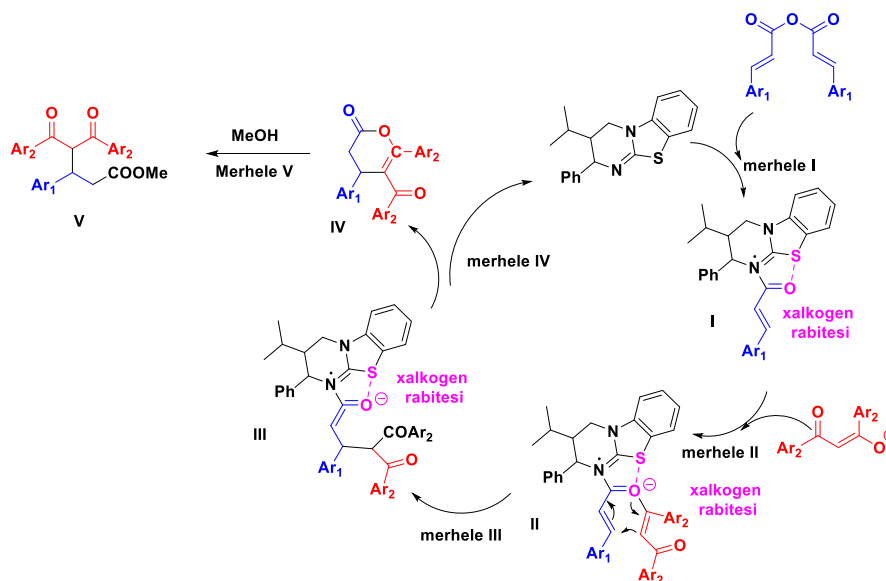
**Şəkil 1.5.1.** (E/Z)-2,2'-bibenzo[d][1,3]okseselenililiden birləşmələrinin quruluşu

Şəkildən də görüldüyü kimi E izomer bir neçə xarici və molekul daxili qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin – xalkogen (Se⋯O) və hidrogen (C-H⋯Se) həmçinin iki tip π⋯π qarşılıqlı təsirlərin ( $\pi_{\text{fenil}}-\pi_{\text{okseselenol}}$ ,  $\text{Se}-\pi_{\text{Se}\cdots\text{O}}$ ) hesabına stabil olmuşdur [143, s.10121-10122].



**Şəkil 1.5.2.** (E/Z)-2,2'-bibenzo[d][1,3]okseselenililiden birləşmələrinin molekulyar quruluşu

Qeyd etdiyimiz kimi, qeyri-kovalent qarşılıqlı hidrogen və halogen əlaqələri ilə yanaşı xalkogen əlaqələri də katalizdə iştirak edərək intermediatların əlavə stabilizməsində rol oynayırlar. Misal olaraq (2S,3R)-3-izopropil-2-fenil-3,4-dihidro-2H-benzo[4,5]tiazolo[3,2-a]pirimidinlərin bir çox nukleofillərlə (1,3-diketonlar,  $\beta$ -ketoefirlər, azaarilketonlar, (E,E)- $\alpha,\beta$ -doymamış anhidridlər) reaksiyalarında dihidropiranonların alınmasında aralıq mərhələlərdə xalkogen əlaqələrinin iştirak etdiyini göstərmək olar (sxem 1.5.1) [143, s.10121-10122].

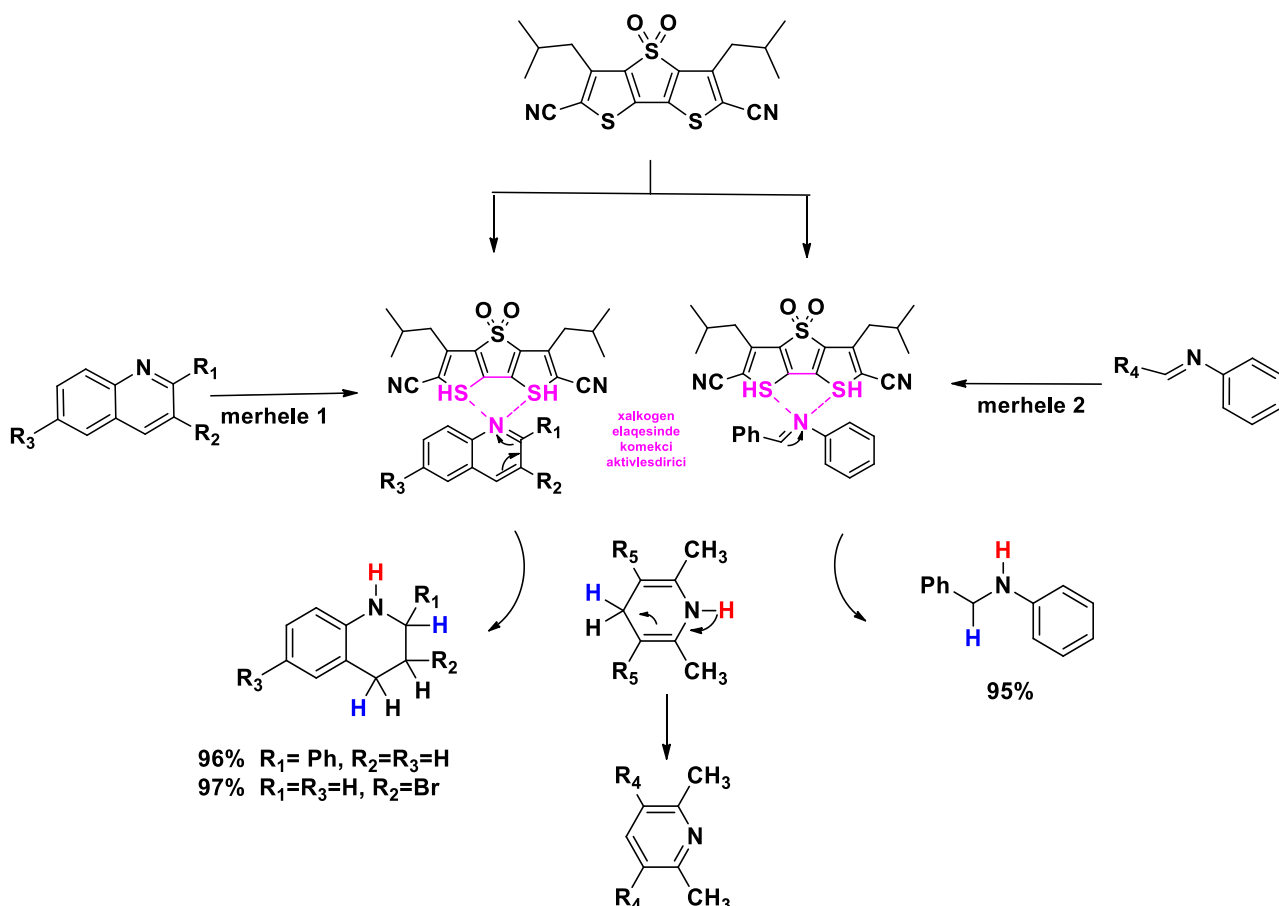


**Sxem 1.5.1.** Aralıq mərhələdə xalkogen əlaqəsinin iştirakı ilə asimmetrik dihidropiranonun formalaşması mexanizmi

Sxemdən də göründüyü kimi katalizator (E,E)- $\alpha,\beta$ -doymamış anhidridlə qarşılıqlı təsirdə olaraq karbonil oksigeni ilə kükürd atomu arasında xalkogen əlaqəsi yaranması hesabına stabilizə edilən sin formada olan beş üzvlü **I** intermediatını əmələ gətirmişdir. Sonra isə **I** intermediatının üzərinə diketon enolyatı əlavə etdikdə əmələ gələn **II** intermediatının [3,3]-yenidənqruplaşması nəticəsində **III** aralıq birləşməsi alınır. Sonra isə proton keçidi nəticəsində laktonlaşmadan dehidropiran **IV**, onun da metil spirtilə işlədikdə 97% çıxımla mürəkkəb quruluşlu **V** maddəsinin alınması baş vermişdir.

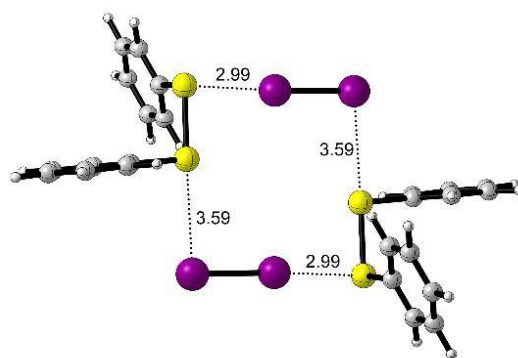
Ümumiyyətlə, xalkogen əlaqələrinin katalizdə roluna aid çox saylı elmi tədqiqat işləri olduğundan onların hamısı haqqında məlumat vermək mümkün deyil. Lakin buna baxmayaraq, Sebastian Bens tərəfindən aparılmış işlərdə [34, s.830-831]. Xalkogen əlaqələrinin xinolinlərin (mərhələ **I**) və iminlərin (mərhələ **II**)

hidrogenləşməsinin sürətləndirdiyi göstərilmişdir və bu reaksiyada katalizator olaraq ditieno[3,2-b;2',3'-d]tiofenilər və ya onların diimidlərindən istifadə edilmişdir. Təklif edilmiş mexanizmə əsasən aralıq mərhələnin məhsulu xalkogen əlaqələri hesabına stabilləşir və beşüzvlü halqanın yaranmasına gətirib çıxarır ki, bu da xinolinlər və iminlərdə C=N rabitəsinin hidrogenləşməsinə şərait yaradır [143, s.10121-10122].



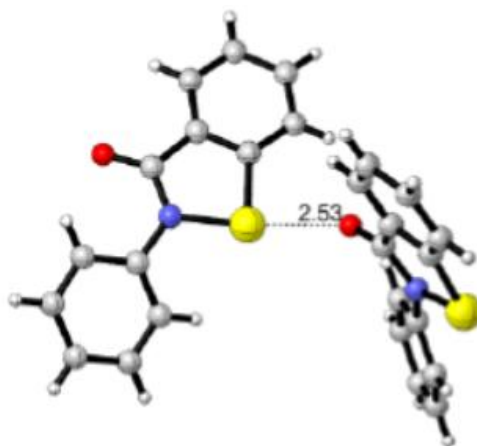
**Sxem 1.5.2.** Xalkogen əlaqələnmə iştirakında xinolinlərin (mərhələ I) və iminlərin (mərhələ II) hidrogenləşməsi

Toşimitsu və əməkdaşları tərəfindən 1987-ci ildə nəşr olunmuş məqalədə difenildiseledinlərin yod molekulu ilə əmələ gətirdikləri kompleksdə xalkogen əlaqələrində xalkogen və halogen atomlarının özlərini həm elektofil həm də nukleofil kimi apardıqları qeyd edilmişdir. Şəkil 1.5.3.-dən də görüldüyü kimi düzbucaqlı formadakı koordinasiya iki güclü halogen əlaqəsi ( $d_{\text{I-Se}}=2,99 \text{ \AA}$ ) və iki xalkogen əlaqəsi ( $d_{\text{I-Se}}=3,59 \text{ \AA}$ ) hesabına yaranmışdır [242, s.1180-1885].



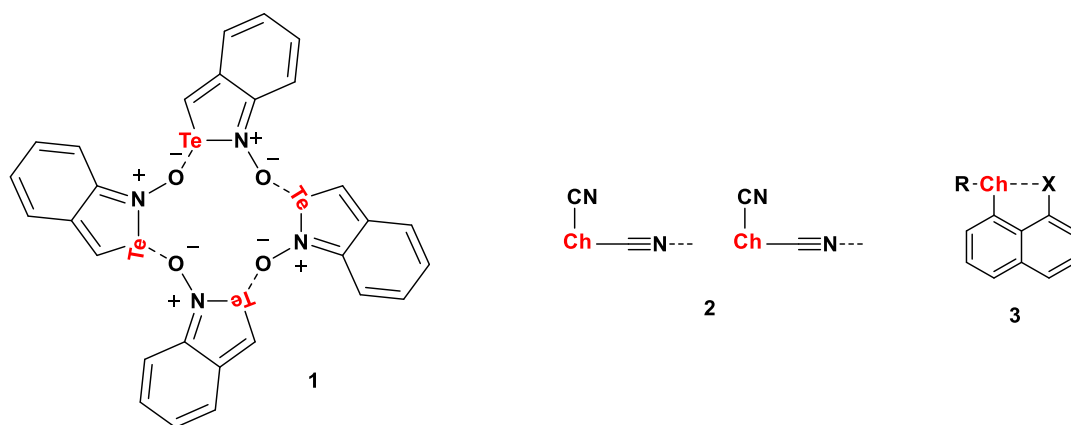
**Şəkil 1.5.3.** Halogen və xalkogen əlaqələri qırıq-qırıq xətlərlə verilmişdir.

Heterotsiklik sistemlərdə xalkogen atomlarının daxil edilməsi nəticəsində kifayət qədər polyarlaşma yarandığından bu sistemlərdə xalkogen əlaqələri özlərini daha aydın şəkildə büruzə verir. Bu molekullara ən yaxşı nümunə kimi Ebselen (1)-i göstərmək olar. Onun kristal quruluşunda molekullar arasındakı qısa Se-O əlaqələri (2,522 Å və 2,533 Å) müşahidə edilmişdir [242, s.1880].



**Şəkil 1.5.4.** Ebselenin kristal quruluşunda xalkogen əlaqəsi qırıq-qırıq xətlərlə göstərilmişdir.

Varqasom- Bakoy tərəfindən aparılmış işlərdə xalkogen əlaqələrinin isotellurazol oksidlərinin supramolekulyar yığılmasını (1), molekullararası xalkogen əlaqələrinin yaranmasını (2) və molekul daxili 8-xalkogen-1-halogen-naftalin molekulunda (3) əlaqələrinin mövcud olmasını qeyd etmişlər.



**Şəkil 1.5.5.** (1); isotellarazol oksidlərinin supramolekulyar yığılması; (2) xalkogenodisianidlərin xətti yığılımı; (3) 8-xalkogen-1-halogen-naftalində molekul daxili xalkogen əlaqəsi qırıq-qırıq xətlərlə göstərilmişdir.

Beləliklə, molekul daxili və molekullararası xalkogen əlaqələnmə kristal dizaynında, katalizdə, reaksiyaların yüksək stereoselektivliyinin təmin edilməsində, aralıq maddələrin sabilliyinin artırılmasında bir vasitə kimi əhəmiyyətli rola malik olduğunu qeyd etmək olar.

Qeyd edək ki, son illərdə məhlullarda da molekullararası xalkogen əlaqələnməsi araşdırılır. Xalkogen əlaqələnmə müxtəlif monodentat və ya bidentat, neytral və ya kation donorları, anionların tanınması və nəqli üçün, həm də üzvi sintezdə istifadə olunur. Son təcrübələr açıq şəkildə göstərir ki, xalkogen əlaqələnmənin müxtəlif donorları üzvi kataliz üçün Lüs turşuları kimi istifadə edilə bilər [30, s.830; 117, s.431].

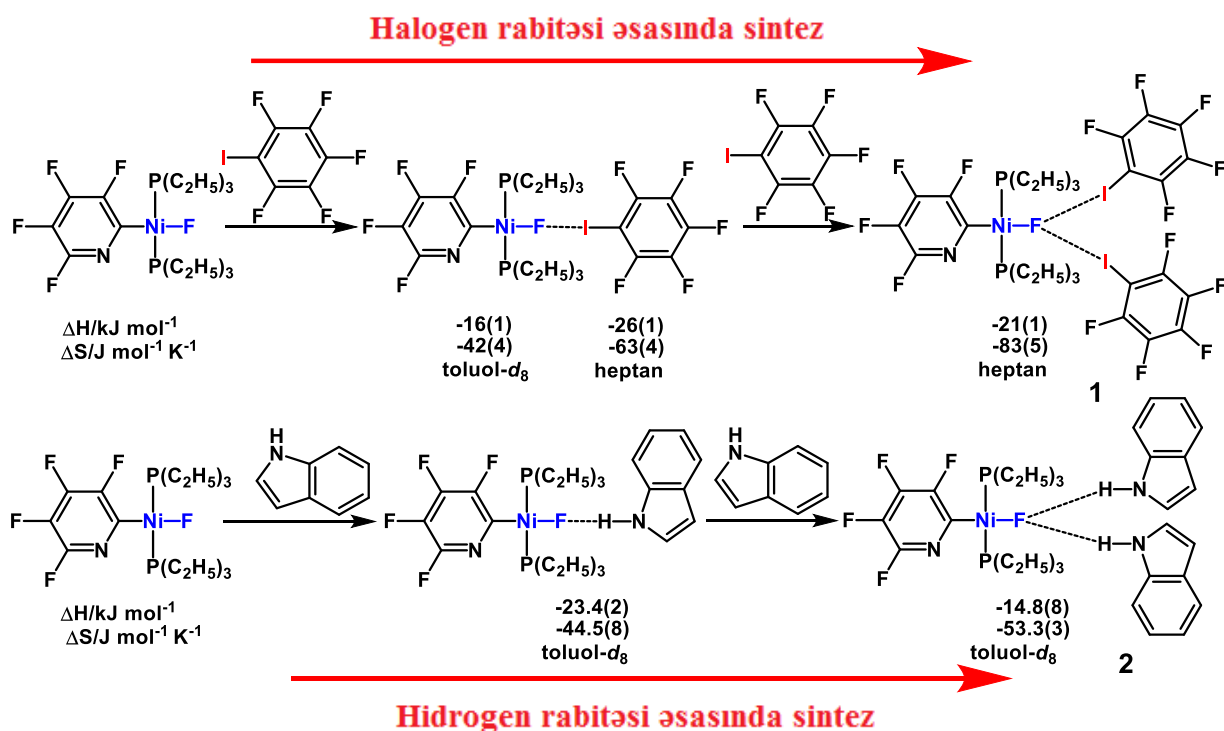
### 1.5.2. Koordinasion, hidrogen və halogen əlaqələrinin metal komplekslərinin sintezində rolu

Son dövrlərdə qeyri-kovalent əlaqələr sahəsində görülmüş işlərin analizi zamanı üzvi sintezdə, əsasən də metal komplekslərinin sintezindən alınan birləşmələrin kristallarının formalaşmasında koordinasion, hidrogen və halogen əlaqələrinin birgə təsir etdiyi müəyyən edilmişdir [138, s.380].

Qeyd edək ki, halogen əlaqəsinin kristalların formalaşmasındakı rolu hidrogen

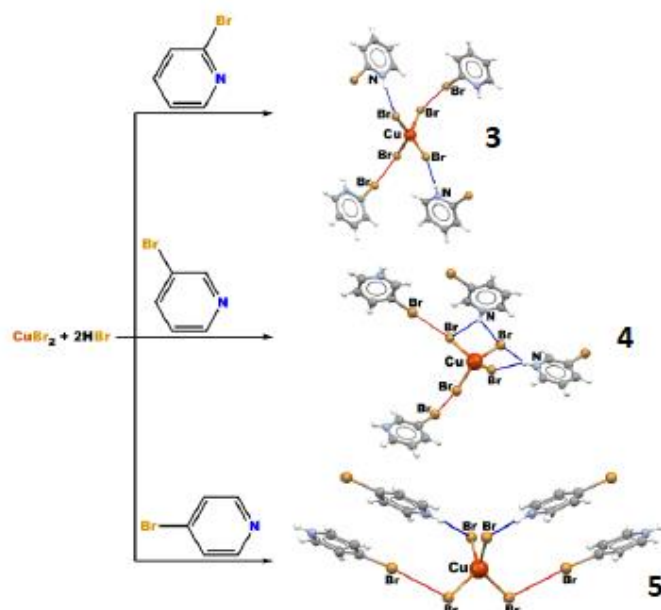
rabitəsi qədər eyni dərəcədə əhəmiyyətli olduğu nikel flüorid kompleksinin C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>I və indol ilə aparılmış reaksiyalar zamanı özünü açıq şəkildə büruzə vermişdir [50, s.413-415; 126, s.7842-7843].

Məhlulda titrləmənin Nüvə maqnit rezonansı (NMR) nəticələrinə əsasən C—I…F—Ni halogen və N—H…F—Ni hidrogen rabitələrinin əmələgəlmə entalpiyası və entropiyasının müqayisəsi aşağıdakı şəkildə verilmişdir.



**Sxem 1.5.3.** Halogen və hidrogen rabitələrinin əmələgəlmə entalpiyası və entropiyasının müqayisəsi

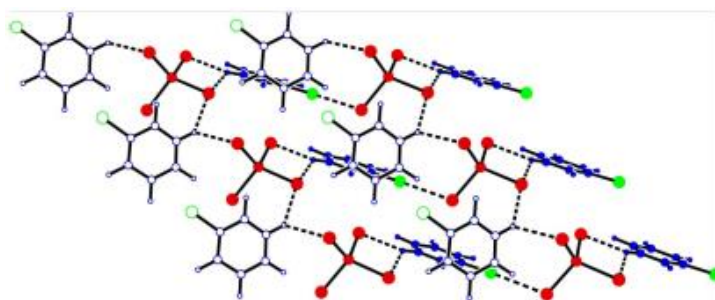
Digər bir araşdırmada mis (II) bromidin hidrogenbromid və yaxud xlorid turşusu iştirakında **3,4** və **5** brompiridinlə qarşılıqlı əlaqəsi koordinasiya, hidrogen və halogen əlaqələrinin əmələ gəlməsi nəticəsində bir sıra brompiridinium tetrahalogenkupratların (II) alınmasına gətirib çıxartdığı göstərilmişdir (sxem 1.5.4) [248, s.301-306].



**Sxem 1.5.4.** 3-5 Birləşmələrində sintonların qarşılıqlı əlaqəsi və sintezi

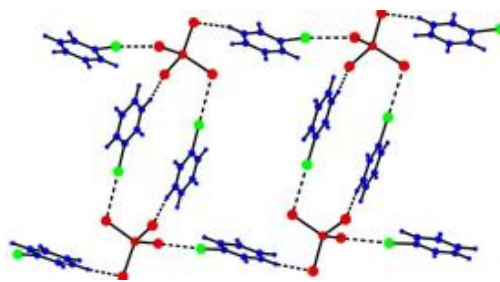
**3-5** Quruluşlarının əmələ gəlməsi faktiki olaraq  $\text{Br}\cdots\text{Cl}$  3,27-3,36Å,  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  3,39-3,45Å,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}-\text{Cu}$  və  $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{X}-\text{Cu}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) halogen əlaqələrinin birgə təsiri hesabına baş vermişdir [151, s.8153-8155].

3-Halogenidpiridiniumun əksionlar kimi 3-xlorpiridin, 3-brompiridin və 3-yodpiridin kationları ilə oxşar tetraalkokobaltatlarında (II)  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}-\text{Co}$  və  $\text{C}-\text{X}\cdots\text{Cl}-\text{Co}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) əlaqələnməsinin olması müəyyən edilmişdir ki, bu da  $\text{X}\cdots\text{Cl}$  məsafəsinin azalması sayəsində  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  sırasında daha az nəzərə çarpan olur.

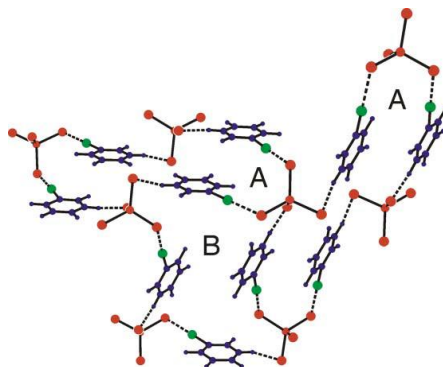


**Şəkil 1.5.6.** Anionlar (qırmızı), kationlar (mavi), karbon ilə əlaqəli halogenlər (yaşıl) göstərilmişdir





**Şəkil 1.5.7.** N-H...Cl-Co hidrogen əlaqələri və C-Br...Cl-Co halogen əlaqələri kimi hesabına kristalın formalaşması

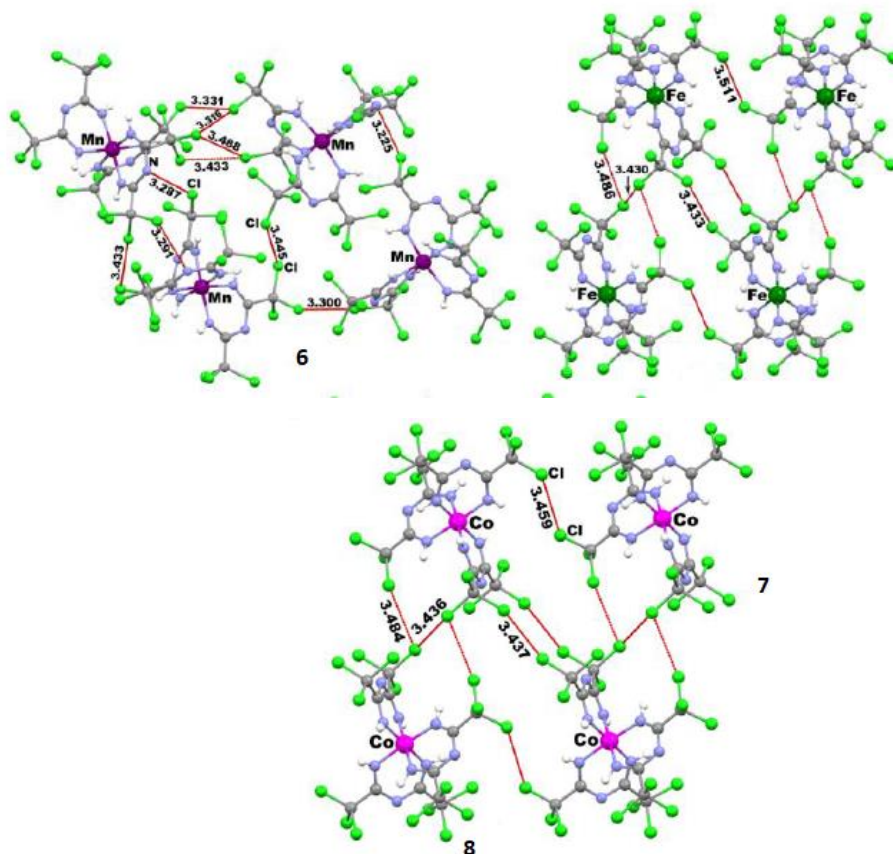


**Şəkil 1.5.8.** N-H...Cl-Co hidrogen əlaqələri və C-I...Cl-Co halogen əlaqələri iki müstəqil A və B zəncirlərinin əlaqələnməsi

Keçid metalları (Mn, Co, Fe) duzlarının  $\text{CCl}_3\text{C}\equiv\text{N}$  ilə ammonyak məhlulunda templat kondensləşməsi zamanı koordinasiya, hidrogen və halogen əlaqələrinin birgə təsiri tris{2,4-bis(trixlorometil)-1,3,5-triazapentadienat}-M (III) komplekslərinin əmələ gəlməsinə səbəb olmuşdur [94, s.1857]. Həlləddici kimi istifadə olunan dimetilsulfoksid (DMSO) qeyri-kovalent əlaqələr şəbəkəsinin əmələ gəlməsində aktiv şəkildə iştirak edir və beləliklə də, reaksiyanın gedişində əhəmiyyətli rol oynayır.

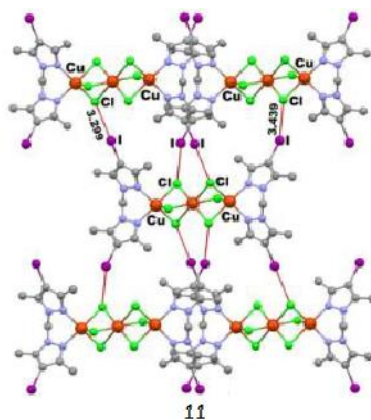
**6-7** Birləşmələrinin kristallarında qablaşma oxşardır və bir-biri ilə xlor atomları arasında  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  molekullarası qarşılıqlı əlaqələrlə möhkəmləndirilmiş sonsuz komplekslər zəncirindən ibarətdir (şəkil 1.5.9). Molekullarası  $\text{N}\cdots\text{Cl}$  qarşılıqlı əlaqələri altüzvlü metaltsikllərin mərkəzi azot atomları ilə  $\text{CCl}_3$ -qruplarının xlor atomları arasında əlaqə məsafəsi 3.221(6)-3.225(6) Å olmaqla müşahidə olunur. Ümumilikdə, hidrogen rabitəsi əmələ gətirmək və  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  qarşılıqlı əlaqəsinə daxil olmaq qabiliyyəti olan altüzvlü sistemlərin qarşılıqlı əlaqəsi supramolekulyar 1D

quruluşlarının əmələ gəlməsinə gətirib çıxarmışdır.



Şəkil 1.5.9. 6-8 Birləşmələrində Cl...Cl qarşılıqlı əlaqəsi

Digər bir tədqiqatda halogen rabitələri sayəsində əmələ gələn bir sıra komplekslər  $[\text{CuLCl}_2]$  (9),  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (10) və  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Cl})_6\text{L}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11) HCl, aseton və etanol iştirakında  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ilə bis(3,5-dimetil-4-yodpirazol-1-il)metanı (L) reaksiyası əsasında alındığı göstərilmişdir (şəkil 1.5.10) [240, s.92-95].



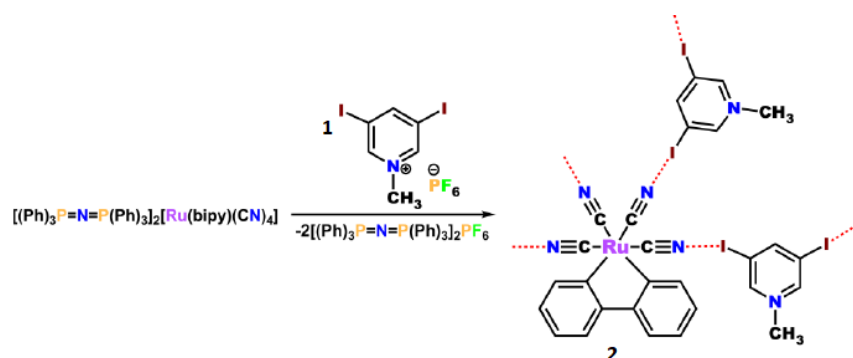
Şəkil 1.5.10. 11 Birləşməsində halogen rabitələri

**11**-Birləşməsində iki eyni, müstəqil qeyri-kovalent qarşılıqlı simmetrik əlaqənin (müvafiq olaraq, I1...Cl3 və I2...Cl1 uzunluqları 3,299 (2) və 3,439(2) Å) olması aşkar edilmişdir ki, onlar da yod və xlorun Van-der-Vaals radiuslarının cəmindən xeyli qısaadır. Daha qısa I1...Cl3 əlaqələrində struktur polimer lentini xatırladır. Lentlər əlavə olaraq 2D şəbəkəsində daha uzun I2...Cl1 qarşılıqlı əlaqələrlə birləşirlər. Bundan əlavə, koordinasiya olunmamış xlorid anionları həmçinin koordinasiya olunmuş su molekulları ilə hidrogen əlaqəsinin əmələ gəlməsində iştirak edirlər. Bütün qeyd edilmiş əlaqələrin əmələ gəlməsi və onların fəzada yerləşməsi uzun müddət tələb etsə də, nəticədə quruluş **11**-in stabilləşməsini təmin etmişlər.

### 1.5.3. Halogen-azot qarşılıqlı əlaqələri

Sintez edilmiş 1,1-dixloridiazadienlərin monokristallarının formalaşmasında azot-halogen əlaqələrinin də rol oynadığını nəzərə alaraq, ədəbiyyat icmalında halogen-azot əlaqələri sahəsində görülmüş son elmi tədqiqat işlərinin qısa icmalı verilmişdir.

Hal-N qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələri əsasən supramolekulyar birləşmələrin əmələ gəlməsində xüsusi ilə seçilir. Məsələn N-metilhalogenpiridinium heksaflüorfosfatla **1** [(Ph)<sub>3</sub>P=N=P(Ph)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Ru(bipy)(CN)<sub>4</sub>] birləşməsinin reaksiyası zamanı Hal-N qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələri birləşmə **2**-nin alınmasına səbəb olmuşdur. Kompleksin məhlulda əmələ gəlməsinin tədqiqi halogen rabitəsinin rolunu sual altında qoysa da, bərk adduktların kristal quruluşlarından aydın görünür ki, halogen-azot qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələri onlara güclü təsir göstərir. Ayrı-ayrı halogenli qarşılıqlı təsirləri öz quruluşlarına görə xeyli fərqlənirlər: C—I...N—C qarşılıqlı əlaqəsinin I...N rabitəsinin uzunluğu 2.74-2.97Å olan üç müxtəlif növü mövcuddur. İkiüzlü C—I...N bucaqları nisbətən kiçik diapazon (166.4-174.0°) hüdudunda yerləşsə də, ikitərəfli I...N—C bucaqları bir-birindən xeyli fərqlənir (152,7 və 144,0°-dən 104,9°-ə qədər). Bu, π(CN) elektronu donorlarının töhfəsinin azotun bölünməyən elektron cütləri ilə müqayisədə artması ilə bağlı ola bilər ki, bu da I...N rabitəsinin uzanmasına gətirib çıxarır.

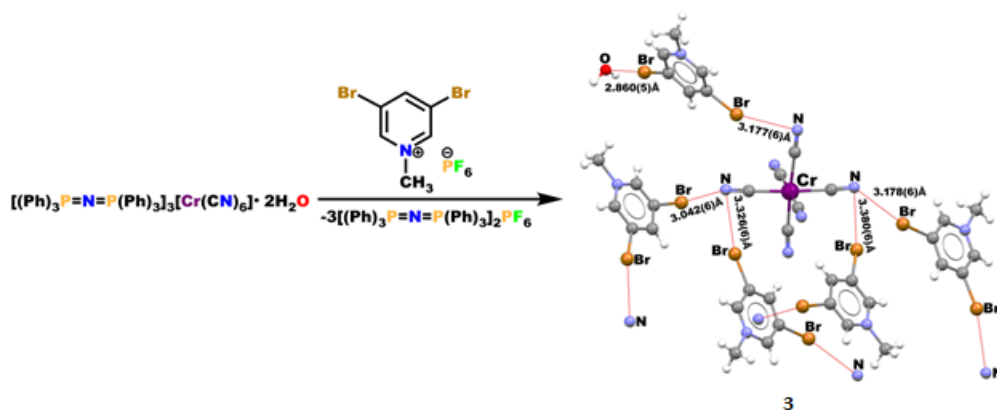


**Sxem 1.5.5.** Birləşmə 2-də C-I...NC halogen rabitələri ilə birləşmiş N-metil-3,5-diyodpiridinium kationları və  $[\text{Ru}(\text{bipy})(\text{CN})_4]^{2-}$  anionlarından ibarət supramolekulyar zəncirlər

Digər elmi tədqiqat işlərində halogen əlaqələrin akseptorları kimi sianometrallarla aparılmış elmi tədqiqat işlərində Hal-N qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrinin rolundan bəhs edilmişdir. Misal olaraq, heksasianometallathalogen piridiniumun iki növ duzlarının  $-(3\text{-XpyMe})_3[\text{M}(\text{CN})_6]$  və  $(3,5\text{-X}_2\text{pyMe})_3[\text{M}(\text{CN})_6]$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ )  $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{Ph})_3$  $[\text{M}(\text{CN})_6]$  birləşməsinin ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) N-metil-3-halogen və N-metil-3,5-dihalogenpiridinium duzları ilə  $(3\text{-X}\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3$  və  $3,5\text{-X}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NCH}_3$ ,  $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) reaksiyasından alınması zamanı da halogen-azot əlaqələrinin əsas rol onadığı müəyyən edilmişdir [172, s.205-209]. Tədqiq edilən birləşmələr arasında xeyli quruluş oxşarlığının olması halogen rabitəsinin akseptoru kimi sianid saxlayan liqandlar iştirakında qarşılıqlı təsirlər zamanı halogen əlaqələnməsini, başqa sözlə,  $\text{C}-\text{X}\cdots\text{NC}(\text{M})$  rabitəsinə öyrənməyə imkan verir. Halogen rabitələri hər bir izoquruluş sırasında aşağıdakı ardıcılıqda qısalır:  $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Co}$ .

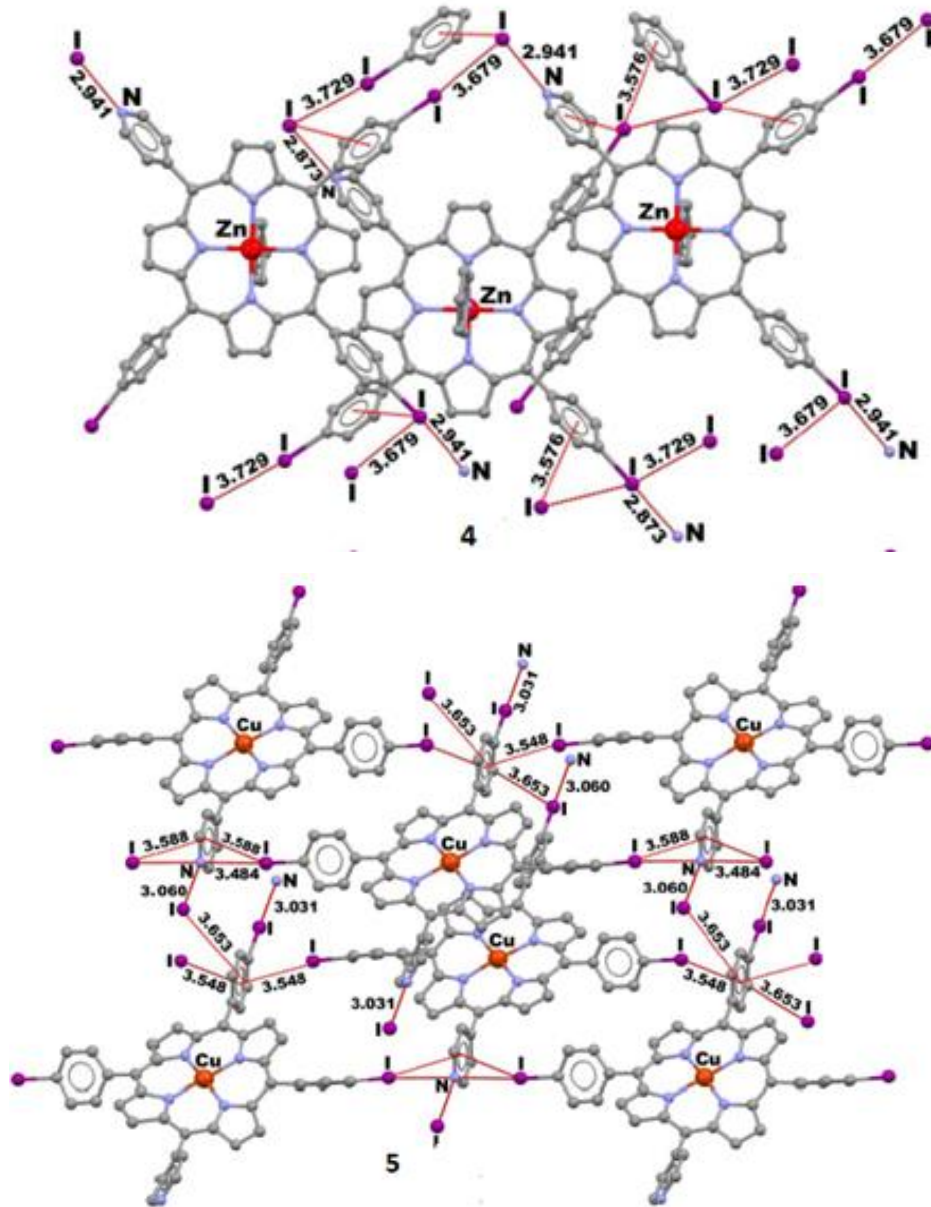
Aşağıdakı sxemdə verilmiş reaksiyada 3,5-dibrom-N-metilpiridin heksaflorofosfat duzunun tərkibindəki bütün halogen atomları halogen əlaqələrinin yaranmasında iştirak edərək, bir halda  $\text{C}-\text{X}\cdots\text{NC}(\text{M})$ , digər halda isə  $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{OH}_2$  ( $2,86\text{Å}$ ) rabitələri olan **3** birləşməsinin  $-(3,5\text{-Br}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NCH}_3)_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (sxem 1.5.6) əmələ gəlməsinə səbəb olmuşdur. Daha uzun halogen rabitələri ( $\text{Br}\cdots\text{N}$  məsafəsi  $3.041(6)\text{-}3.380(6)\text{Å}$ ) **3** birləşməsində  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  hidrogen rabitələrinin rəqabətli yaranması nəticəsində əmələ gəlir. Bütün halogen rabitələri xətti quruluşa

yaxın həndəsəyə malikdir [172, s.205-210].



**Sxem 1.5.6.** Birləşmə **3**-ün sintezi və C—Br···N və C—Br···O halogen rabitələrinin əmələ gəlməsini göstərən quruluşu.

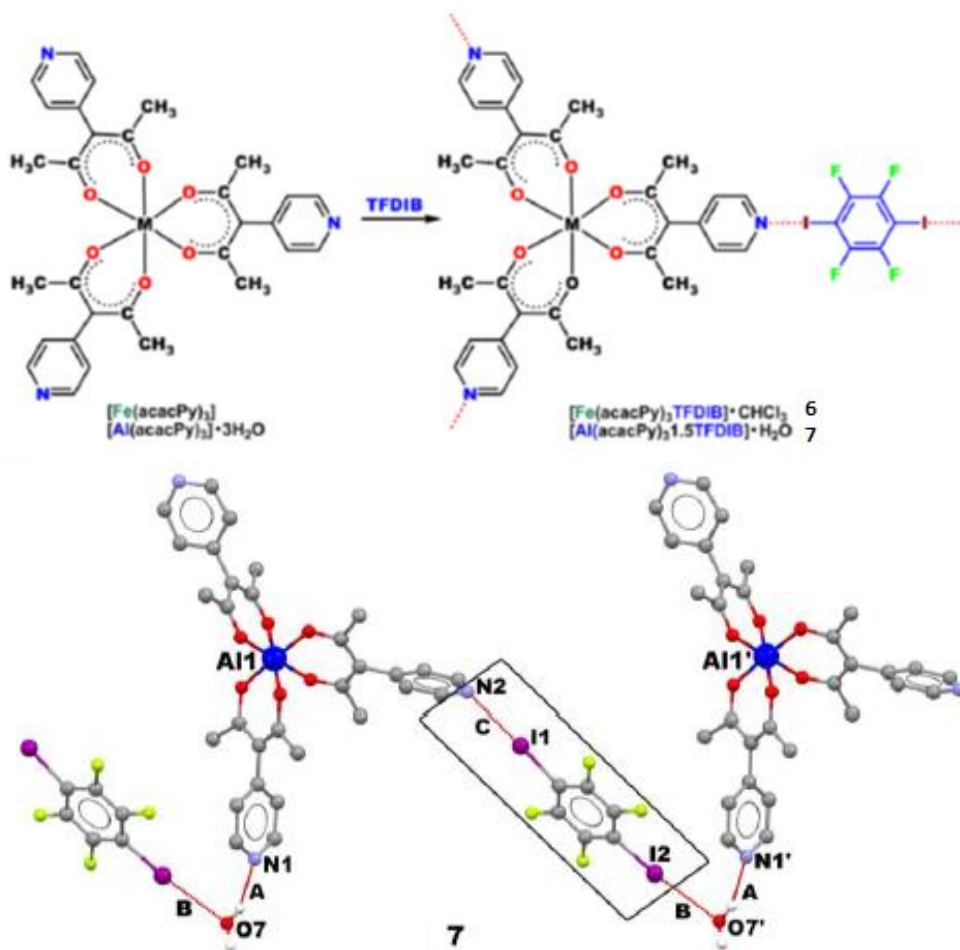
Halogen rabitələri, həmçinin yodfenil və piridil qrupları ilə funksionallaşmış porfirinlər əsasında qeyri-mərkəzi simmetrik kristal birləşmələrin alınması zamanı da tədqiq olunmuşdur [151, s.8153-8155]. Bunun üçün  $M(\text{OAc})_2$  ( $M=\text{Cu}(\text{II})$  və  $\text{Zn}(\text{II})$ ) hidratını reaksiyaya porfirinlərlə birlikdə daxil edirlər ki, bu da müvafiq metal komplekslərinin əmələ gəlməsinə səbəb olur və bunlar da, sonradan dimetilformamiddə (DMFA) piridinin təsiri ilə  $[\text{Zn}(\text{py})\text{PyTIPP}]$  (**4**) metal kompleksinə və  $[\text{Cu-PyTIPP}]$  (**5**) [burada PyTIPP=5-(4'-piridil)-10,15,20-tris(4'-yodfenil)porfirin] piridinium solvatına çevrilir. Hər iki birləşmə düz xətt üzrə yerləşir və bir-biri ilə  $\text{N}\cdots\text{I}$  halogen əlaqələri (qonşu molekullar arasında məsafə 2.87-3.06 Å) vasitəsilə “baş-quyruq” qaydada birləşmiş müstəvi supramolekulyar porfirin blokları qatından ibarətdir [151, s.8153-8155]. Bu zaman porfirin fraqmentlərinin trans-piridil və yodfenil qrupları N və I atomlarının Van-der-Vaals radiuslarının cəmindən xeyli az olan məsafələrdə yerləşir (3,5-3,8 Å yaxın). Qonşu zəncirlər əlavə  $\text{I}\cdots\pi$  qarşılıqlı əlaqələri sayəsində böyüməyə davam edirlər (uzunluğu 3,4-3,6 Å olan zəncirlər C-I rabitəsinə tərəf istiqamətlənir və  $\text{N}\cdots\text{I}$  halogen-əlaqəsi qonşu zəncirlərin yodfenil və piridil-aril qruplarına perpendikulyar şəkildə yerləşir). Birləşmə **4**-də, həmçinin  $\text{I}\cdots\text{I}$  zəncirlərarası əlaqələri də əmələ gəlmişdir (məsafələr - 3.68-3.73 Å) [52, s.1666-1668].



**Şəkil 1.5.12.** 4 və 5 Birləşmələrində Hal-N və halogen qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələri

3-(4-Piridil)-2,4-pentandionat öz nukleofil və əsasi xassələrdən əlavə yüksək koordinasiya olunmaq qabiliyyətinə də malikdir və müvafiq olaraq  $[\text{Fe}(\text{acacPy})_3]$  və yaxud  $[\text{Al}(\text{acacPy})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -nun tetraflüordiyodbenzolla (TFDIB) reaksiyasında  $[\text{Fe}(\text{acacPy})_3\text{TFDIB}] \cdot \text{CHCl}_3$  (6) və  $[\text{Al}(\text{acacPy})_3 \cdot \text{TFDIB}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (7) komplekslərinin əmələ gəlməsində N-I qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirləri göstərmək olar [159, s.1777-1778]. Birləşmə 6-da deprotonlaşmış acacPy metalın xelat asetilasetonat qrupu ilə koordinasiyasında, həmçinin halogen əlaqələnməsində iştirak edir.  $[\text{Fe}(\text{acacPy})_3]$

neytral kompleksinin üç piridin azot atomundan ikisi nukleofil kimi çıxış edərək TFDİB-də yod atomu ilə yaxınlaşırlar və  $N \cdots I$  məsafəsi 2,8 Å-dən bir qədər azdır. Birləşmə **6**-da genişləndirilmiş şəbəkə quruluş blokları arasında koordinasiya və halogen əlaqələri vasitəsilə formalaşır, birləşmə **7**-nin əmələ gəlməsində isə əlavə qarşılıqlı təsirlər əhəmiyyətli rol oynayır:  $[Al(acacPy)_3]$  fraqmentinin piridilasetilasetonat azot atomu su molekulu ilə sadə hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak edir. Sözügedən su molekulu O atomu TFDİB (B qarşılıqlı təsiri) ilə halogen rabitəsinin əmələ gəlməsi zamanı nukleofil rolunu oynayır, sonuncu isə öz növbəsində translyasion ekvivalent  $[Al(acacPy)_3]$  molekulunun N2 atomuna nəzərən elektrofildir (sxem 1.5.7). Sonuncu halda kovalent, koordinasiya, hidrogen və halogen rabitələri şəbəkəsinin əmələ gəlməsi genişləndirilmiş kristal quruluşun yaranmasına səbəb olur. Beləliklə, halogen və hidrogen əlaqələrinin birləşməsi heteroöçlü zəncirin quraşdırılmasına səbəb olur.

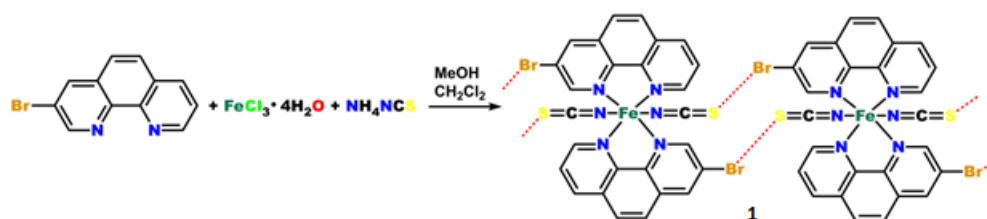


**Sxem 1.5.7.** (a) TFDİB-in  $[Fe(acacPy)_3]$  və  $[Al(acacPy)_3] \cdot 3H_2O$  ilə öz-özünə quraşdırılmasının sxematik təsviri; (b) birləşmə **7**-də (A) hidrogen rabitələri,  $O \cdots I$  (B)

və N···I (C) qarşılıqlı təsirləri ilə əlaqədar olan qısa molekullararası əlaqələr [124, s.8153-8155]

#### 1.5.4. Halogen-xalkogen qarşılıqlı əlaqələri

Yuxarıda da qeyd etdiyimiz kimi, nitrobenzoy aldehidi əsasında sintez edilmiş müvafiq dixlordiazadienlərdə RQA tədqiqatları zamanı bir çox qeyri-kovalent əlaqələrin olduğu müəyyən edilmişdir. Bir çox nümunələrdə halogen-xalkogen əlaqələrinin də olduğunu nəzərə alaraq burada halogen-xalkogen əlaqələri üzrə tətbiq olunmuş bəzi ədəbiyyat məlumatlarına da yer verilmişdir. Misal olaraq, NH<sub>4</sub>SCN iştirakında FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O ilə 3-brom-1,10-fenantrolin (3-Br-Phen) arasında gedən, halogen-xalkogen əlaqələnmə və koordinasiya ilə istiqamətlənən reaksiya [Fe(3-Br-phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> birləşməsinin əmələ gəlməsinə səbəb olmuşdur **1** (sxem 1.5.8) [160, s.1365-1366].



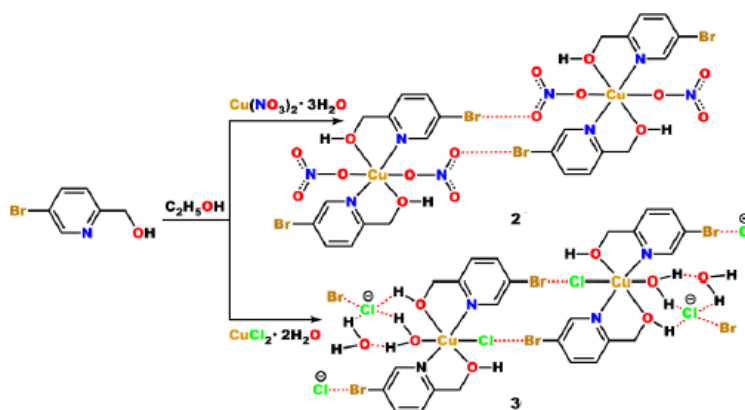
**Sxem 1.5.8.** Birləşmə **28**-in sintezi və C—Br···SCN halogen rabitələri sayəsində əmələgələn supramolekulyar zəncirlər [160, s.1365-1366]

Sxemdən görüldüyü kimi tiosianat liqandları da həmçinin halogen əlaqəsinin əmələ gəlməsində iştirak edir; kompleksin neytral fraqmentləri iki halogen əlaqəsinin C—Br···SCN (Br···S məsafəsi 3.32 Å və Br···S=C bucağı 86°, sxem 1.5.8) yaranması nəticəsində zəncirlər formalaşdırır, sözügedən zəncirlər isə sonradan C—H···π və π···π qarşılıqlı əlaqələrinin hesabına birləşir.

5-Brom-2-hidroksimetilpiridin Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O və CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ilə etanol iştirakında gedən reaksiyası zamanı əmələ gələn hidrogen və halogen rabitələrinin birgə təsiri müvafiq olaraq [Cu(5-brom-2-hidroksimetilpiridin)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) və

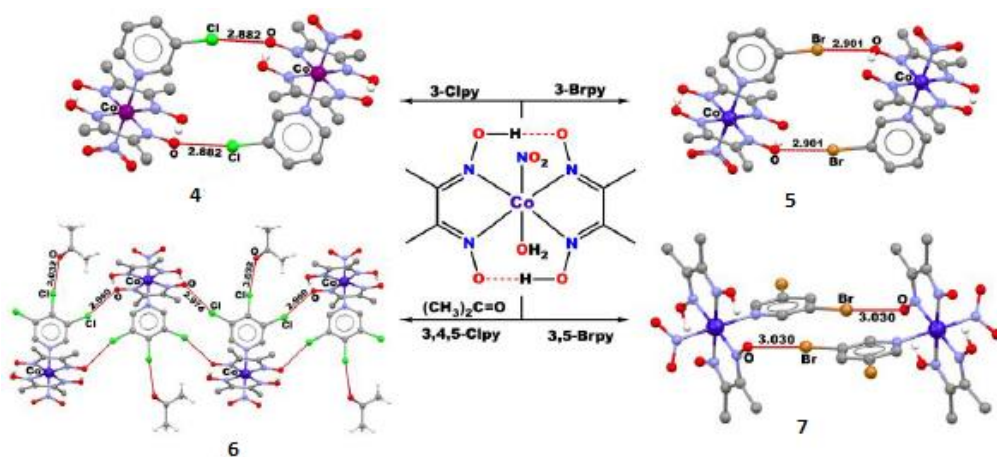


[CuCl(H<sub>2</sub>O)(5-brom-2-hidroksimetilpiridin)<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O (**3**) birləşmələrinin əmələ gəlməsi ilə nəticələnmişdir [195, s.1135-1137]. Quruluş **2**-də 5-brom-2-hidroksimetilpiridin liqandları və koordinasiya edən nitrat anionları arasında iki C—Br···ONO<sub>2</sub> (Br···O 3.00Å) halogen rabitələrinin əmələ gəlməsi nəticəsində kompleksin fraqmentləri bir-birləri ilə əlaqələnmişdir. Belə əmələ gələn paralel zəncirlər sonradan yaranan O—H···ONO<sub>2</sub> hidrogen rabitələri ilə birləşir. Birləşmə **3**-ün quruluşunda koordinasiya olunmuş və olunmamış xlorid anionları mövcuddur ki, onların da hər ikisi C—Br···Cl—Cu (3.26) və C—Br···Cl (3.30 Å) halogen əlaqələrinin əmələ gəlməsində iştirak edir (sxem 1.5.8).



**Sxem 1.5.8.** Birləşmə **2** və **3** hidrogen və halogen rabitələrinin köməyi ilə supramolekulyar zəncirlərin əmələ gəlməsi

Akvabis(dimetilqliksimat)nitrokobalt(III) kompleksinin 3-xlorpiridin, 3,4,5-trixlorpiridin, 3-brompiridin və 3,5-dibrompiridinlə reaksiyaya daxil olaraq halogen rabitələrinin yaranmasına səbəb olur və nəticədə **4-7** supramolekulyar quruluşları formalaşır ki, onlarda da donör piridin fraqmenti kompleksdəki akva (suyu) liqandı əvəz edir (sxem 1.5.9) [195, s.1135-1136] və alınan törəmələrdə nüvə kimi dimetilqliksimat fraqmentində kobaltın koordinasiya ətrafında nitro-liqand və halogenpiridin liqqandı yerləşir. Quruluşda güclü C—Cl/Br···O(oksım) halogen qarşılıqlı əlaqələri müşahidə olunur; bu birləşmələrdə daha əhəmiyyətli molekullararası əlaqələr uzunluğu 2.9Å olan çox qısa oksigen···halogen rabitələridir. Bromla halogen rabitəsinin uzunluğu xlorə nisbətən çoxdur.



**Sxem 1.5.9.** 4-7 Birləşmələrinin sintezi və onların supramolekulyar quruluşlarında qoşa halogen əlaqələnmələri. Birləşmə 5-in quruluşunda, həmçinin aseton molekulu ilə  $\text{Cl}\cdots\text{O}=\text{C}$  halogen rabitəsi göstərilmişdir.

Beləliklə, ədəbiyyat icmalının araşdırılması zamanı son illərdə qeyri-kovalent əlaqələrin üzvi sintezdə, katalizdə, metal komplekslərin sintezində əhəmiyyətli rola malik olduğuna aid çoxsaylı elmi-tədqiqat işlərinin, bu sahədə çoxsaylı monoqrafiyaların, bəzi yüksək impakt faktorlu jurnalların xüsusi nömrələrinin geniş icmal məqalələrinin yazıldığı görsənir. Bu isə kimya sahəsində yeni bir elmi istiqamətin formalaşmasını söyləməyə imkan verir. Qeyd edək ki, bütün bu sadalananaların mərkəzində əsasən RQA quruluş analiz tədqiqatları dayanır. Çünki əldə edilmiş reaksiya məhsullarında qeyri-kovalent əlaqələrin mövcudluğu, yəni atomlar arasındakı məsafənin Van-Der-Vaals radiusundan kiçik olması hansı ki, bu qeyri-kovalent əlaqələr adlandırılmışdır, yalnız mono kristalların molekulyar quruluşlarının öyrənilməsi zamanı müəyyən edilir. Xüsusi olaraq qeyd etmək lazımdır ki, bəzi tədqiqatlarda artıq məhlullarda da bu əlaqələrin tədqiq ilə bağlı işlər görülməyə başlanmışdır. Burada əsasən nüvə maqnit rezonansı (NMR) tədqiqatlarından da istifadə olunmasını xüsusi ilə qeyd etmək lazımdır. Bu əlaqələrin gücünü heç də bir-birləri ilə müqayisə etmək düzgün olmazdı. Çünki bəzi hallarda bir deyil, bir neçə bu növ əlaqələrin eyni vaxtda təsirinin olduğuna aid çox saylı misallar vardır. Məhz buna görə də, ədəbiyyat icmalında koordinasiya halogen, hidrogen əlaqələri, azot-halogen, halogen-xalkogen əlaqələrinin individual formada tədqiqatları və birgə koordinasiya-halogen-hidrogen, halogen-xalkogen və halogen-

halogen birgə əlaqələrinə aid misallar da verilmişdir [195, s.1135-1137].

## **1.6. Heterodienlərin üzvi sintezdə tətbiqi**

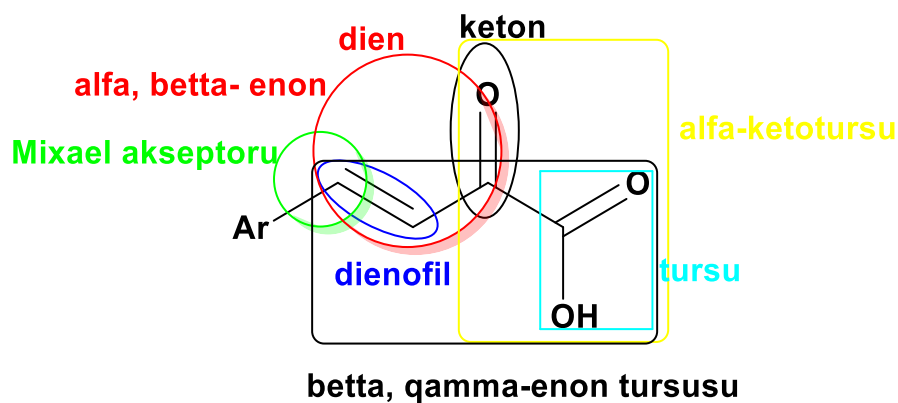
Bildiyimiz kimi dien sintezi keçən əsrin ortalarında böyük sürətlə inkişaf etməyə başlamışdır. Rus alimlərinin adını daşıyan Favorski reaksiyasından karbon əvəzli dienlərin alınmasını, Lebedev reaksiyasından divinilin sintezi böyük marağa səbəb olmuşdur və qeyd etmək lazımdır ki, alınan birləşmələr polimer sahəsində xammal kimi istifadə olunur. Bu sahədə aparılan çox saylı reaksiyalara baxmayaraq sintez olunan dienlərdə heteroatomların olmaması işin sadəliyini göstərir. Dissertasiyada verilmiş dioxlordiazadienlər isə heterodienlər olduğundan işin aktuallığına xüsusi rəng qatmışdır.

Bunu nəzərə alaraq heterodienlərin sintezi və onlar əsasında aparılan son elmi tədqiqat işlərinin icmalına yer verilmişdir.

Ədəbiyyat icmalının analizi göstərdi ki, heterodienlərdən müxtəlif istiqamətlərdə reaksiyalar aparılsa da bu reaksiyalardan Hetero Dils-Alder (HDA) reaksiyası xüsusi ilə geniş tədqiq edilmişdir. Belə ki, bu tədqiqatlarda asimmetrik katalizatorlar da tətbiq edilərək müxtəlif tip heterotsiklik birləşmələrin sintezinə nail olunmuşdur ki, bu birləşmələr də geniş tətbiq sahələrinə (xüsusən də fizioloji aktiv birləşmələr kimi) malikdirlər [46, s.2123-2124].

Bu heterodienlərdən Ariliden Piroüzüm turşusunu (APT), (E)-2-okso-1(fenilsulfonil)-3-alkeni, 5-ariliden-4-tioksotiazolindindən birləşmələrin törəmələri əsasında aparılmış elmi tədqiqat işlərinin nəticələrini qısa icmanla nəzərdən keçirək.

APT aril hissədən, ikiqat rabitədən, karbonil qrupundan və müvafiq olaraq karboksil qrupundan ibarət polifunksional birləşmə kimi müxtəlif istiqamətlərdə reaksiyalar aparmaq üçün əlverişli sinton hesab edilir [105, s.1068-1069].

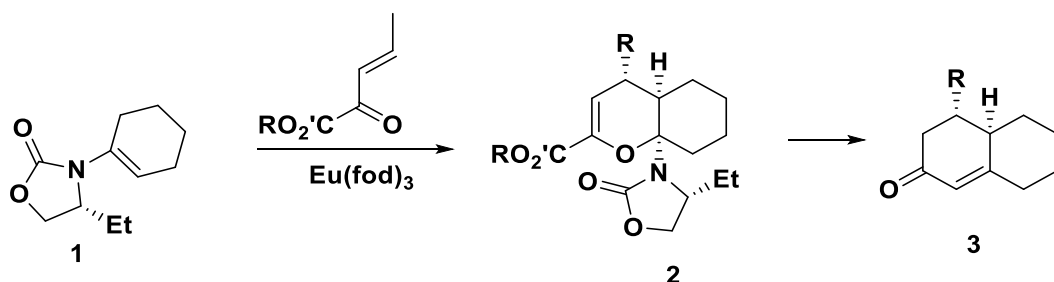


**Şəkil 1.6.1.** Ariliden piroüzüm turşusu (APT)

Şəkil 1.6.1-dən görüldüyü kimi APT [157, s.6593] özünü Mixael akseptorları,  $\alpha,\beta$ -enonlar, alkenlər, dienofillər, heterodienlər, ketonlar, karbon turşuları,  $\alpha$ -keto turşular,  $\beta,\gamma$ -enon turşuları və s. kimi göstərilir. Bu xüsusiyyətlər qeyd etdiyimiz kimi, APT-lərdən müxtəlif sinif reaksiyaların gedişatını planlaşdırmağa, xiral heterotsiklik birləşmələrin sintezinə ümumiyyətlə çətin əldə oluna bilən birləşmələrin sintezinə yol açır [239, s.2197-2198].

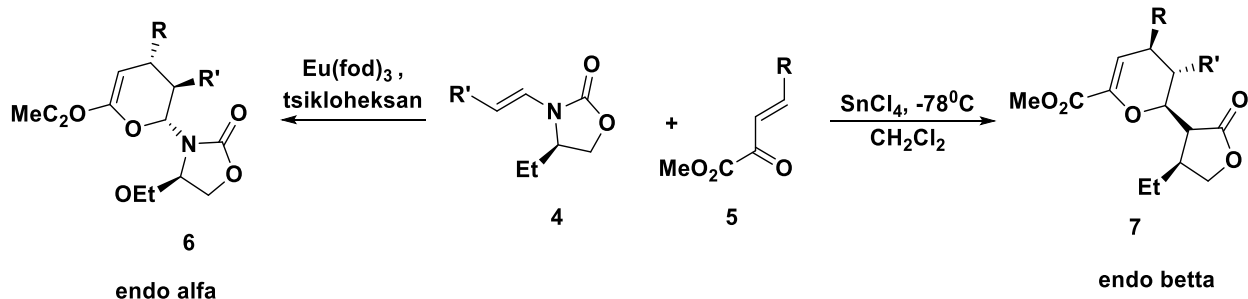
Yüksək səviyyədə arzuolunan üzvi birləşmələrin sintezi üçün APT-lərin istifadəsi barədə çoxlu araşdırmalar mövcud olmasına baxmayaraq, ədəbiyyat icmalının bu hissəsində APT-lərin yalnız heterodien və alkenlər kimi reaksiyalarından bəhs edilmişdir [77, s.4192-4193; 100, s.1005-1065; 179, s.1-20].

APT heterodienlər kimi Dils-Alder reaksiyalarında geniş istifadə edilirlər. Xiral enamidin aktivləşmiş oksadienlərlə aparılmış reaksiyalarında Sieverin reagenti ( $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ ) effektiv katalizator kimi tətbiq olunmuşdur (sxem 1.6.1). Alınmış heteroadduktlar 2 Robinson annulyasiyası nəticəsində tsiklik enonketonlara asimmetrik modifikasiyası baş vermişdir [74, s.3060-3065].



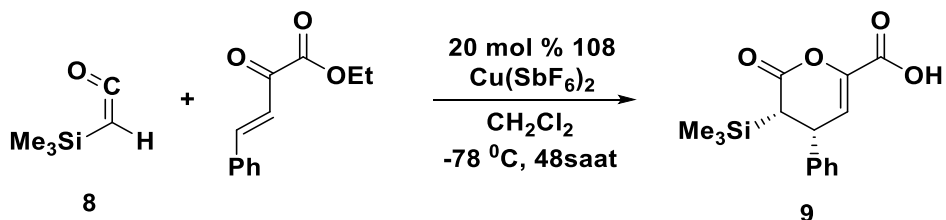
**Sxem 1.6.1.** APT-lərin HDA reaksiyası

Digər bir dionofil **4** ilə də katalizator iştirakında aparılan reaksiya zamanı da yüksək selektivliklə endo hetero addukt sintez edilmişdir [65, s.2125-2126].



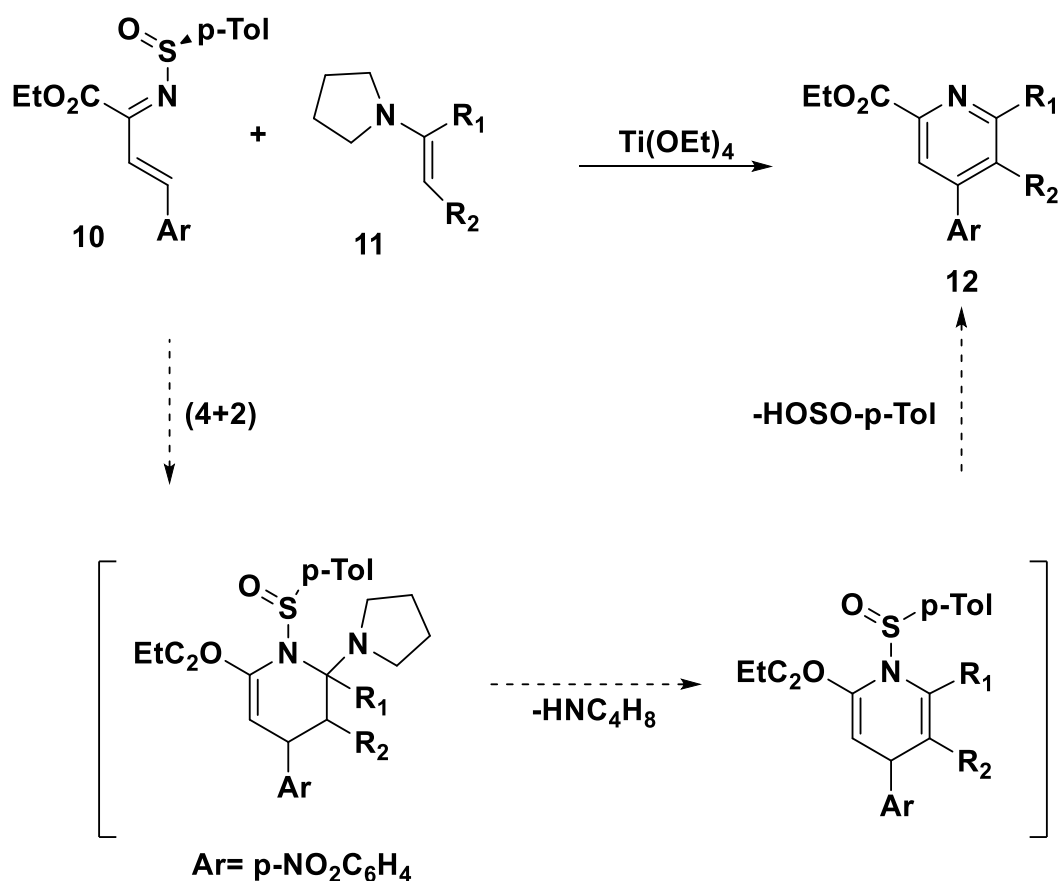
**Sxem 1.6.2.** APT əsasında yüksək selektivliklə endo heteroadduktların sintezi

Evans və Ceyn Cu(II) oksazolin kompleksi katalizatorundan istifadə edərək  $\beta,\gamma$ -doymamış  $\alpha$ -keto turşu efirləri ilə trimetilsilisil keten ilə HDA reaksiyasını apararaq 96% çıxım ilə d-laktonun 95:5 endo/ekso diasteroselektivliklə sintezinə nail olmuşlar. [174, s.6747-6749]



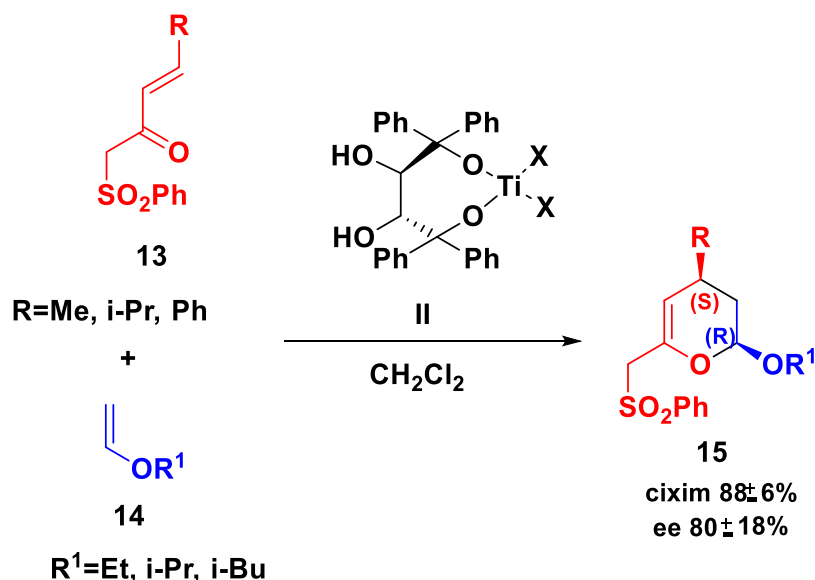
**Sxem 1.6.3.** APT efirlərinin trimetilsilisil keten ilə HDA reaksiyası sxemi

APT turşusu əsasında sintez edilmiş  $\alpha,\beta$ -doymamış sulfaniliminlər 1-azadien kimi yüksək elektron sıxlığına malik olan dienofillərlə **10** aza Dils-Alder reaksiyasına daxil olaraq sonda piridin-2-karboksilat törəmələrinin sintezinə nail olunmuşdur [86, s.15088-15089].



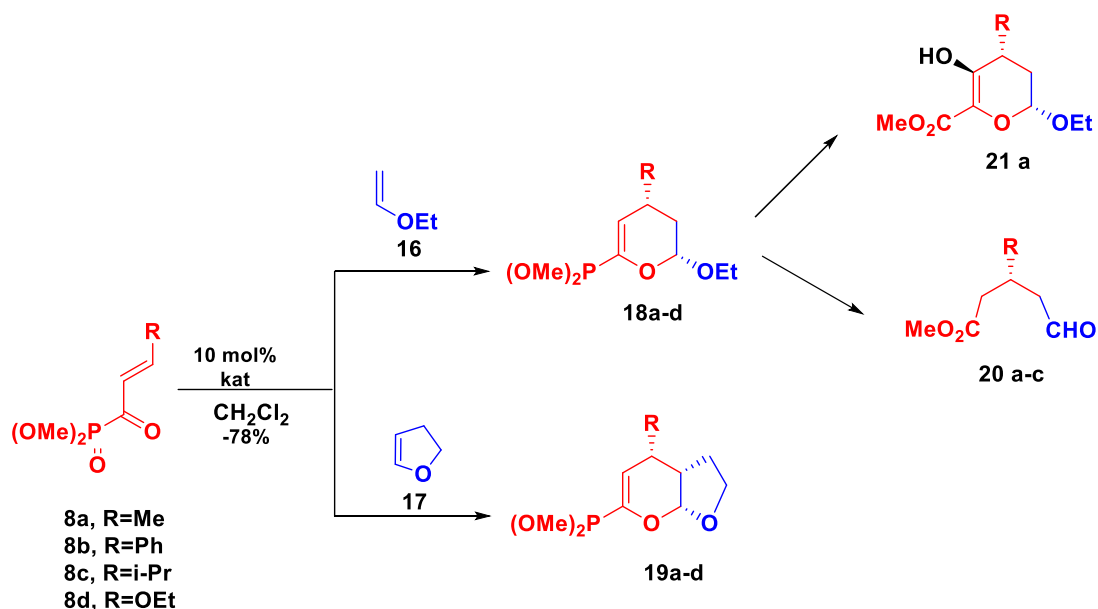
**Sxem 1.6.4.** Aza HDA reaksiyaları əsasında piridin-2-karboksilat törəmələrinin sintezi

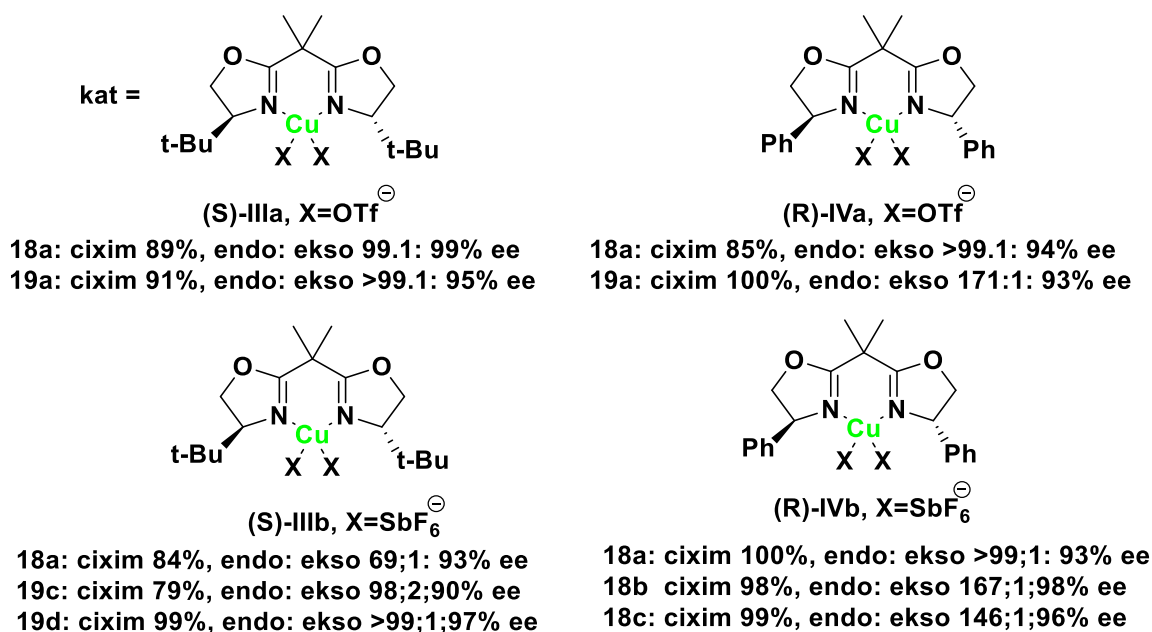
Digər heterodien olan (E)-2-okso-1(fenilsulfonyl)-3-alken törəmələri də HDA reaksiyalarında müvəffəqiyyətlə istifadə edilmişdir. Belə ki, (E)-2-okso-1(fenilsulfonyl)-3-alkenlərin **13** vinil efirləri **14** ilə Ti(IV)/TADDOL( $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraaril-2,2-diəvəzolonmuş 1,3-dioksolin-4,5-dimetanol) katalizatoru iştirakında asimmetrik HDA reaksiyası enantioselektiv gedərək yüksək çıxımla 3,4-dihidropiranların **15** sintezi ilə nəticələnmişdir. Reaksiya yalnız endo adduktun alınması ilə getmişdir [234, s.329-330; 243, s.1637-1639].



**Sxem 1.6.5.** Oksosulfonilalkenlərin vinil efirləri ilə HDA reaksiyası

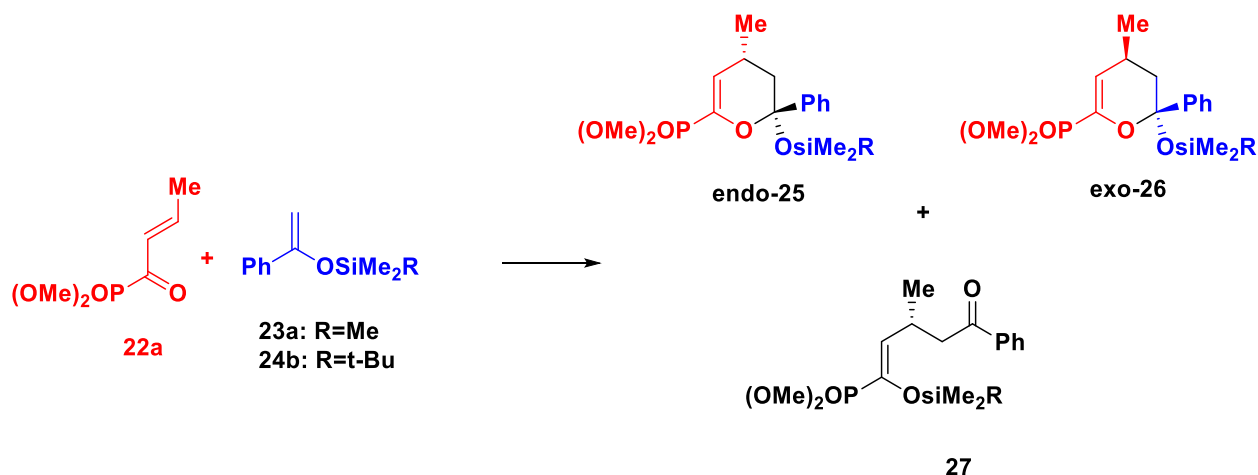
Xiral bis-oksalinlərin Cu(II) komplekslərindən asimmetrik katalizator kimi istifadə edilərək 1998-ci ildə Evans tərəfindən asilfosfonatların  $\alpha,\beta$ -doymamış törəmələrinin heterodien qismində vinil efirləri ilə enantioselektiv HDA tsiklobirləşmə reaksiyaları geniş tədqiq olunmuş və müvafiq 3,4-dihidropiran törəmələri sintez olunmuşdur [66, s.4895-4896].





**Sxem 1.6.6.** Co(II)/BOKS kompleksləri vasitəsi ilə asilfosfonat törəmələri və vinil efirləri arasında asimmetrik HDA reaksiyası

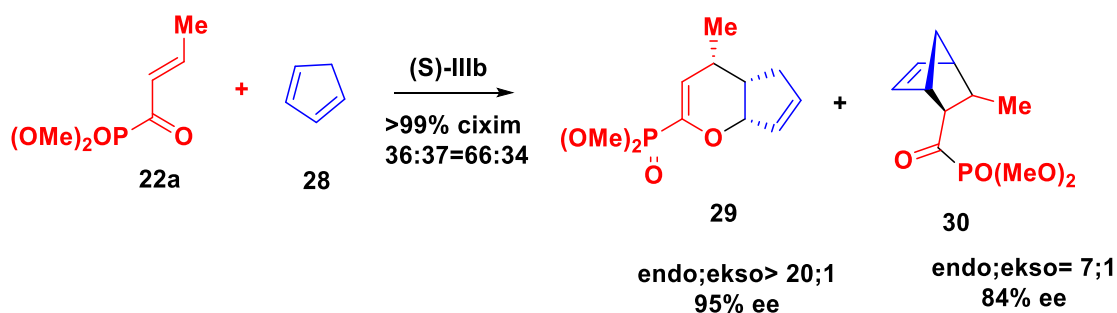
Asil fosfonatların Sb(III) katalizatoru iştirakında sililenol efirləri ilə başqa bir reaksiyasından endo **25** və ekso **26** adduktlarla yanaşı əlavə məhsul olaraq Mixael adduktunun da **27** alınması müşahidə edilmişdir.



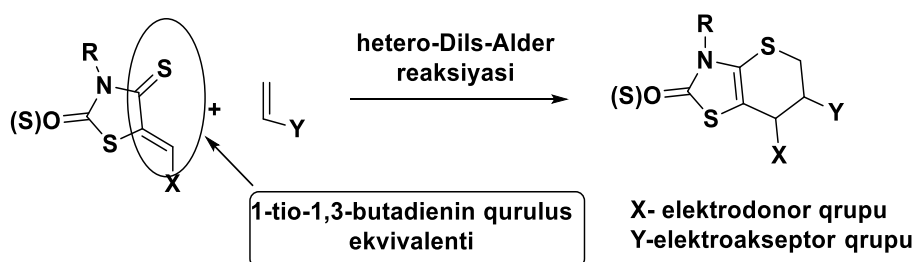
**Sxem 1.6.7.** Asil fosfonatların sililenol efirləri ilə reaksiyası

Bu katalizatorun iştirakında tsiklopentadien ilə aparılan reaksiyada isə birgə reaksiyalar getmişdir. Belə ki, asilfosfonat özünü həm alken kimi apararaq Dils-Alder reaksiyasına **30** həm də heterodien kimi **29** HDA reaksiyasına daxil olmuşdur.

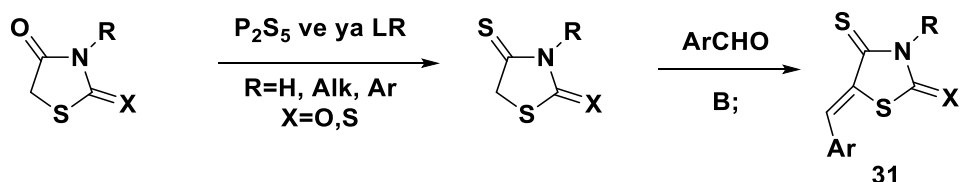




Digər bir heterodien olan 5-ariliden-4-tioksotiazolindindən HDA reaksiyasında istifadə etməklə tiopiran [2,3-d]tiazolların sintezinə nail olunmuşdur [67, s.1635-1639; 116, s.26]. Bu metodla ilk dəfə olaraq İ.D.Komarıs, N.A.Kasabo və b tərəfindən HDA reaksiyaları aparılmışdır. Bu dienlərin tərkibində  $\alpha,\beta$ -doymamış tiokarbonil fraqmenti (1-tio-1,3-butadienə analogi olması) onların (4+2) tsiklobirləşmə reaksiyasına çox asanlıqla daxil olmasına gətirib çıxarır.

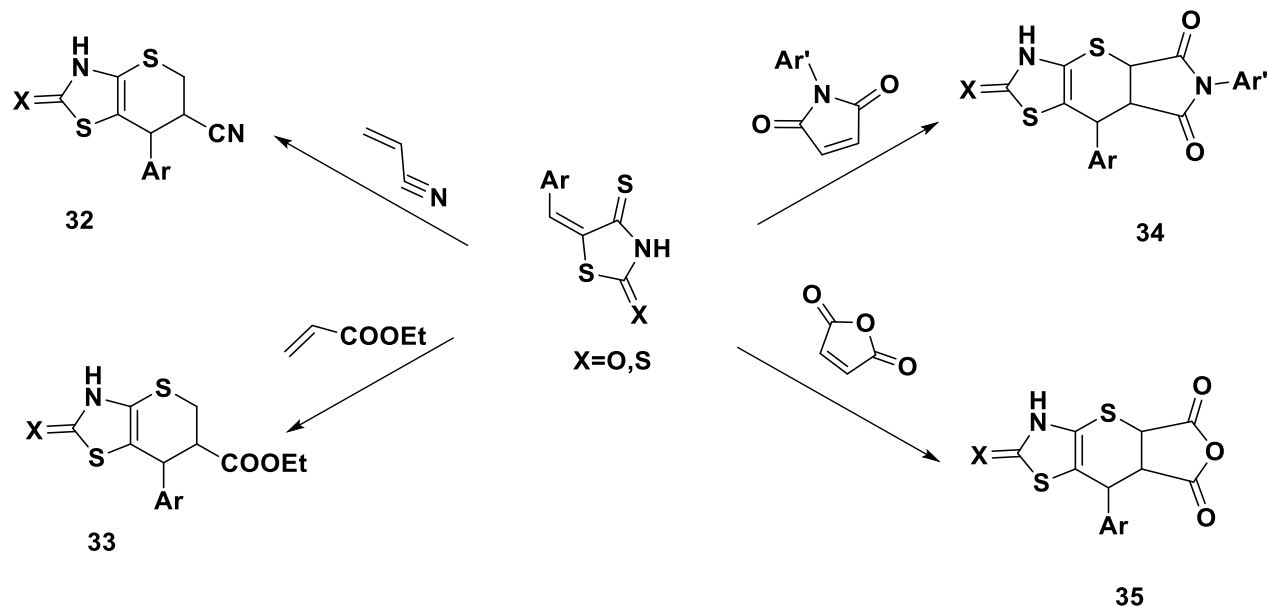


5-Ariliden-4-tioksotiazolindin **31** Knevanagel reaksiyası üzrə 4-tiazolidinlərdən, sonuncular isə 2-tioksi-4-tiazolidin və 2,4-tiazolidindionların tionlaşma reaksiyasından sintez edilmişdir [81, s.541-542; 114, s.533-534; 152, s.528-530; 171, s.721-728; 178, s.144-145].



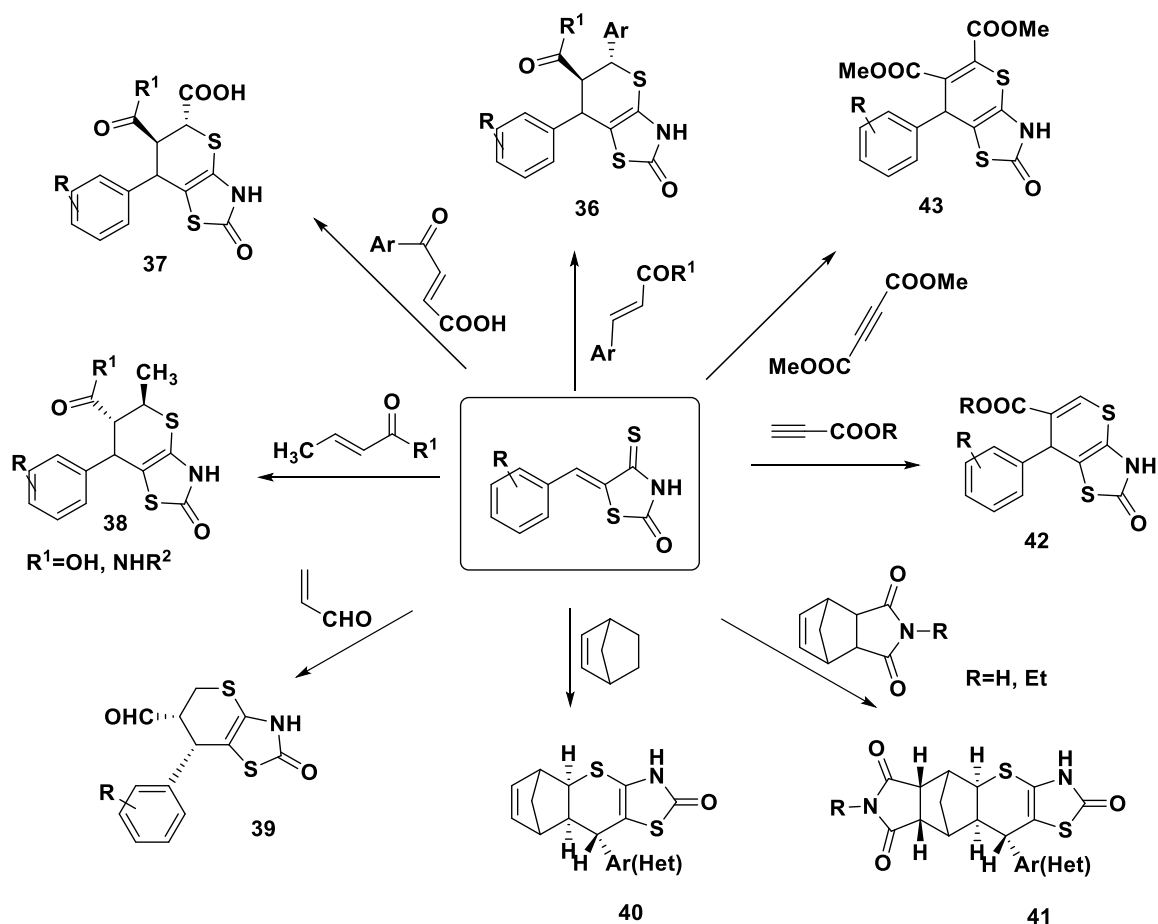
Tiopiran [2,3-d] tiazol törəmələrinin sinezində 5-ariliden-4-tioksotiazolindin ilə

ilk aparılan reaksiyalarda dienofil olaraq malein turşusu törəmələrindən (malein anhidridi, maleinimid), akril turşusu və törəmələrindən istifadə edilərək **32-35** birləşmələri sintez edilmişdir [107, s.24].



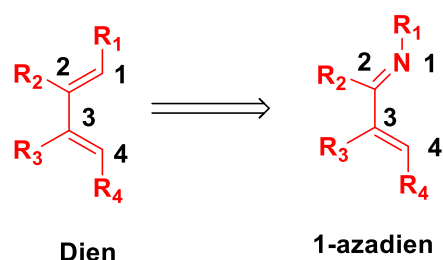
**Sxem 1.6.11.** 5-Ariliden-4-tioksotiazolindin ilk HDA reaksiyası

Hal-hazırda tiopiran[2,3-d]tiazol törəmələrinin sintezində istifadə edilən dienofillərin siyahısı daha da genişlənmişdir. Belə ki, dienofil olaraq sianamin turşusu [30, s.151-158] və onların amidləri [133, s.723-730], arilakril [130, s.427-430] və arilidenpiroüzum turşusu [131, s.2266-2267], həmçinin dimetilasetilendikarboksilat [116, s.26], propiol turşusu və onun etil efiri [256, s.720-726], akrolein [132, s.1245-1246], 2-norbornen [30, s.151-158] və 5-norbornen-2,3-dikarbon turşusu [31, s.151-158] istifadə edilməsi yeni tiopiran[2,3-d]tiazolların **36-43** alınmasına imkan vermişdir [95, s.8645].



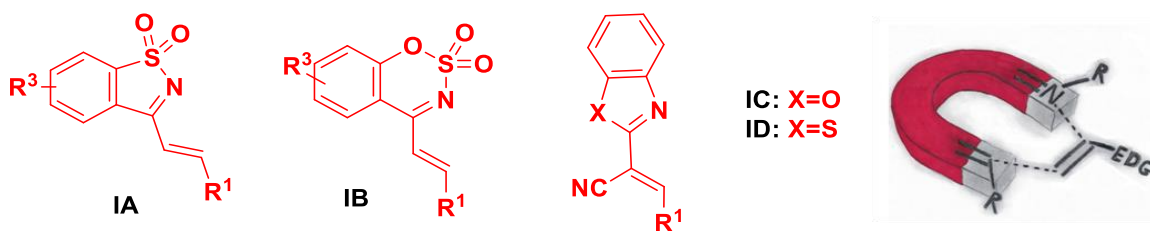
**Sxem 1.6.12.** Tiopiran[2,3-d]tiazolların alınma sxemi

Butadien 1,3-ün analoqu olan 1-azadienlər əsasında son illərdə görülmüş işlər xüsusi diqqət çəkməkdədir. Xüsusən də tsiklik 1-azadienlərin HDA reaksiyalarında tətbiqini qeyd etmək olar (şəkil 1.6.2) [222, s.1688-1690].



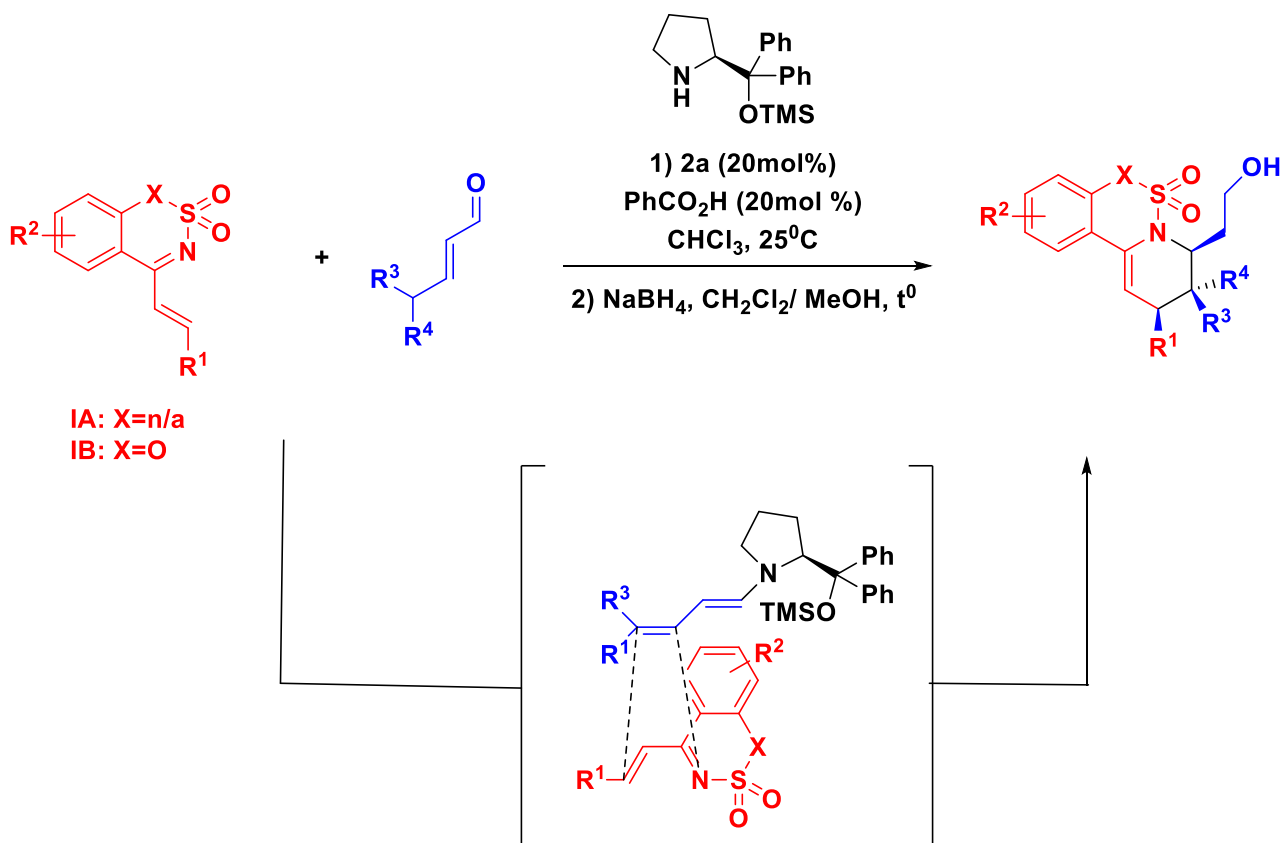
**Şəkil 1.6.2.** Dien və 1-azadienlərin ümumi formulu

Bu sahə üzrə Anna Skzinska, Sebastian Frakovski və Lukas Albertöz işlərində tsiklik 1-azadienləri obrazlı şəkildə dienofilləri özünə çəkən maqnitə bənzətmişlər [59, s.8619-8620; 222, s.1692-1693] (şəkil 1.6.3.).



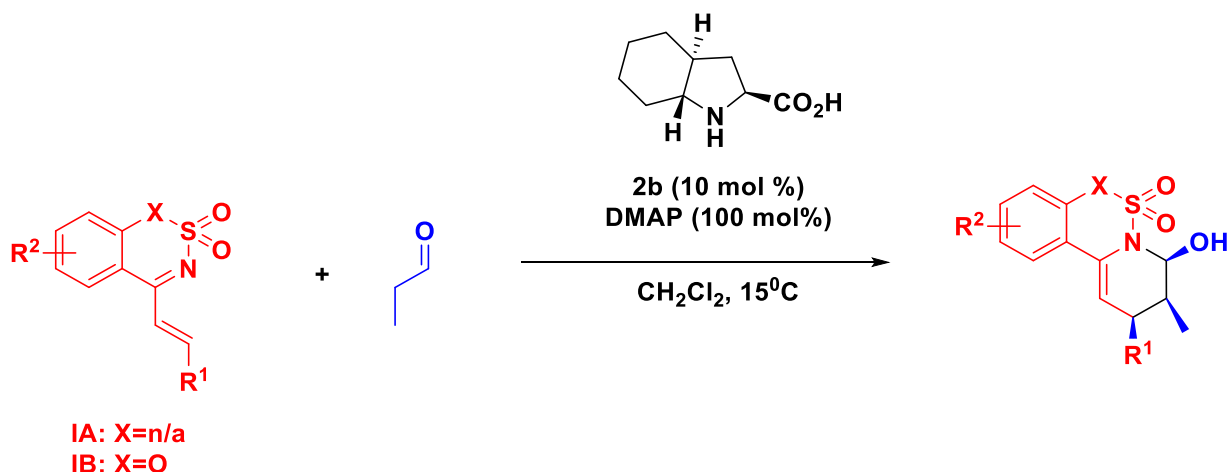
**Şəkil.1.6.3.** Tsiklik azadienlər

2014-cü ildə Çen və onun əməkdaşları tsiklik 1-azadienlərin IA, IB  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehidlərlə stereoselektiv tsiklobirləşmə reaksiyalarını apararaq yüksək çıxımla (60-80% ) piperidin törəmələrinin sintezinə nail olmuşlar [83, s.3986-3988].



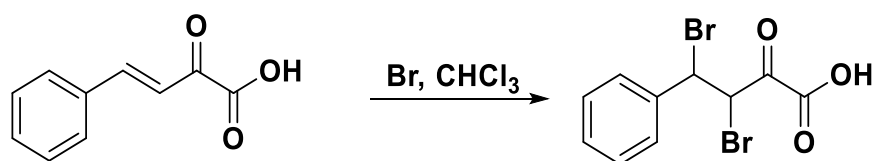
**Sxem 1.6.13.1-**Azadienlərin HDA reaksiyasında piperidin törəmələrinin sintezi

Bu işlərdən sonra Çijan və onun əməkdaşları tərəfindən 1-azadienlərin IA, IB asimmetrik tsiklobirləşmə əza Dils-Alder reaksiyalarını aparmışlar. Müəlliflər bu reaksiya əsasında bir neçə stereomərkəzə malik olan xiral 3-metil-4-aril piperidinlərin effektiv sintez üsulunu işləyib hazırlamışlar. Onlar katalizator kimi perhidroindol turşusundan istifadə edərək reaksiyaya ümumi mexanizm vermişlər [29, s.3627-



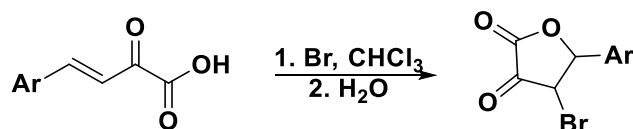
**Sxem 1.6.14.** Xiral 3-metil-4-aril piperidinlərin sintezi

Qeyd edək ki, heterodienlər bəzi hallarda özlərini alkenlər kimi apararaq onlara xas olan reaksiyalara girirlər. Misal olaraq, APT-yə bromun əlavə edilməsindən dibrom birləşməsinin, qələvi mühitdə əlavə edilməsindən isə uyğun halohidrin birləşmələrinin alınması ilə nəticələnmişdir [190. s.3147-3148].



**Sxem 1.6.15.** APT-nin ikiqat rabitə üzrə bromlaşma reaksiyası

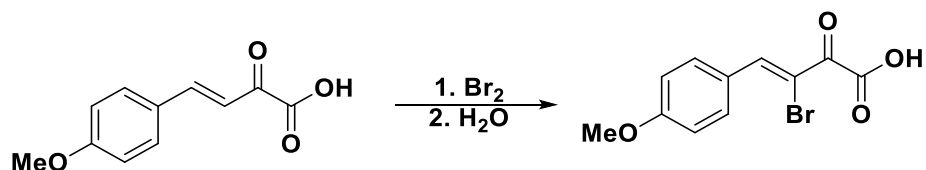
Rimer və digərləri bu bromlaşma reaksiyası zamanı müəyyən etmişlər ki, reaksiyanı su ilə işlədikdə reaksiya məhsulu olaraq 4-brom-5-arildihidrofuran-2,3-dion birləşməsi əmələ gəlir [188, s.2515-2518].



**Sxem 1.6.16.** APT-nin bromlaşması zamanı 4-brom-5-arildihidrofuran-2,3-dionun alınması

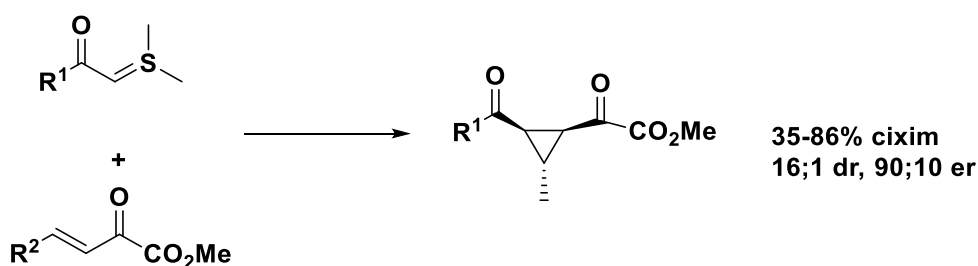
Rimerin başqa bir tədqiqatında isə o, dibrom adduktunun suda qızdırılması zamanı  $\beta$ -brom-anizilpiroüzüm turşusunun alındığını aşkar etmişdir [189, s.2454-

2460].



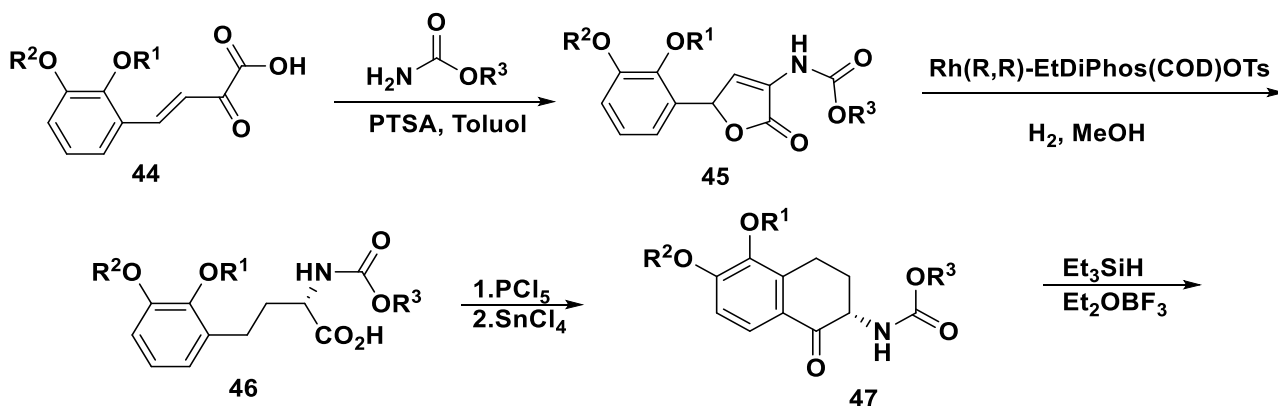
**Sxem 1.6.17.**  $\beta$ -Brom-anizilpiroüzum turşusunun sintezi

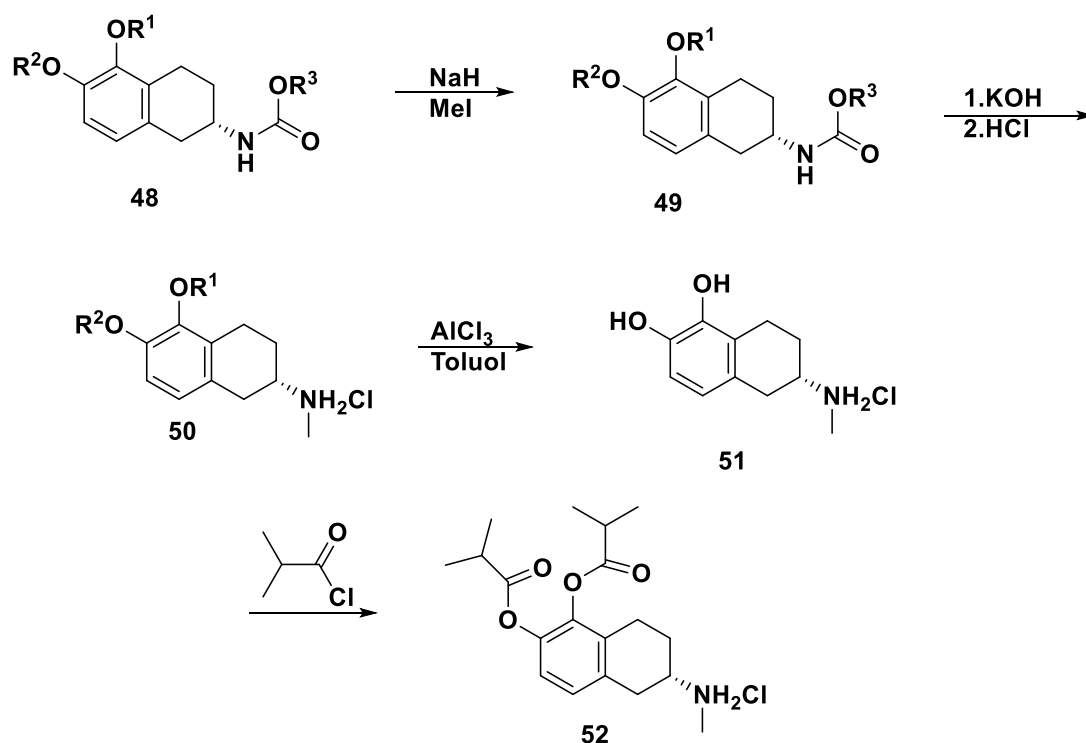
$\beta,\gamma$ -doymamış  $\alpha$ -keoturşuların mürəkkəb efirlərinin tsiklopropanlaşma reaksiyası əsasında yüksək çıxımla 1,2,3-əvəzli tsiklopropanların sintez edilməsi effektiv bir metod kimi xüsusilə diqqət çəkir [44, s.281-282].



**Sxem 1.6.18.** 1,2,3-əvəzli tsiklopropanların sintezi

Bir çox reaksiyalar məlumdur ki, hansı ki, APT-dəki funksional qruplardan biri deyil, bir neçəsinin qarışığı iştirak edir. Misal olaraq, Amari və başqaları tərəfindən alınmış patentdə ürək damar xəstəliklərində istifadə edilən optiki aktiv 5,6-dihidroksi-2-metilamintetralin **51** və onun asil efirini **52** sintez etmək üçün substrat olaraq APT-dən istifadə etdiklərini göstərmişlər. Sxemdən də görüldüyü kimi **51** və **52**-ci maddələrin sintezi APT-dən başlayır.

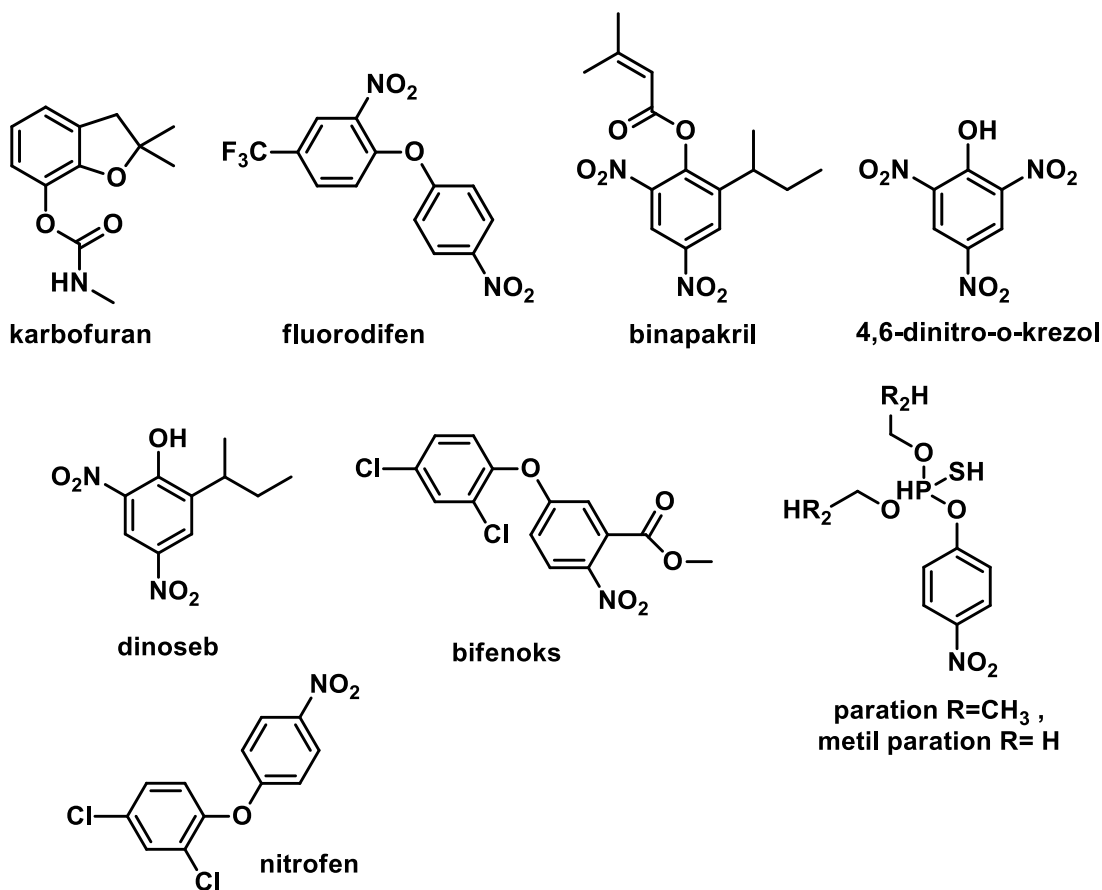




**Sxem 1.6.19.** APT əsasında optiki aktiv 5,6-dihidroksi–2-metilamintetralin və onun asil efirinin sintezi

### 1.7. Aromatik nitro birləşmələr fizioloji aktiv birləşmələr kimi

Nitrobenzoy aldehydi əsasında sintez edilmiş dixlordiazadienlərin antimikrob xassəsi tərəfimizdən öyrənildiyindən ədəbiyyat icmalında son illərdə aromatik nitro birləşmələrin fizioloji aktiv birləşmələr kimi tətbiqi barəsində də qısa icmal verilmişdir. Qeyd edək ki, nitroaromatik birləşmələrin mutagenikliyi və toksikiliyi, biodegenerasiyası [62, s.467-471; 73, s.1930-1931; 81, s.409-412; 205, s.1629-1631; 223, s.425-427] barəsində bir çox məqalələrdə xüsusi ilə vurğulanmışdır. Lakin bütün bunlara baxmayaraq geniş şəkildə istifadə olunan bir sıra sənaye istehlak məhsullarının sintezində başlanğıc maddə olaraq nitroaromatik birləşmələrdən istifadə edilmişdir. Nitrobenzollar, nitrotoluenlər, nitrofenollar və onların halogenləşdirilmiş törəmələri müxtəlif pestisidlərin istehsalında başlanğıc maddələr kimi istifadə edilirlər (sxem 1.7.1).



**Sxem 1.7.1.** Sənayedə istifadə olunan bir sıra nitroaromatik birləşmələr

Nitrofenollar karbofuran [208, s.228-231], paration [232, s.129-130], flüordifen [113, s.833-837], nitrofen və bifenoks kimi birləşmələrin sintezində istifadə olunur. Dinitrofenollar bütün növ pestisidlərin (insektisidlər, herbisidlər, funqisidlər və s.) istehsalında istifadə olunması ilə yanaşı eyni zamanda 2,5-dinitro-o-kresol, dinoseb və binapakril [129, s.3-5] kimi birləşmələrin tərkibinə daxildir (sxem 1.7.1).

Həmçinin, bir sıra dərmanların tərkibində nitroaromatik birləşmələr var. Əvəzolunmuş nitrobenzollar və nitropiridinlər indolların müxtəlif törəmələrinin alınmasında istifadə olunur. Bunu da qeyd etmək lazımdır ki, onlar sadəcə dərmanların deyil həm də aqrokimyanın bioaktiv birləşmələridir [166, s.233-235].

Kimya sənayesində istifadə olunan xammalın böyük siniflərindən birini təşkil edən aromatik aminlər nitroaromatik birləşmələrin katalitik reduksiya məhsullarıdır. 2003-cü ildə, dünya miqyasında təqribən 3 milyon ton istehlak olunmuş Anilin yalnız dərmanların, pestisidlərin və partlayıcı maddələrin sintezində deyil, poliuretanların, rezinlərin, boyaların və lakların alınmasında ilkin birləşmələr kimi tətbiq olunurlar

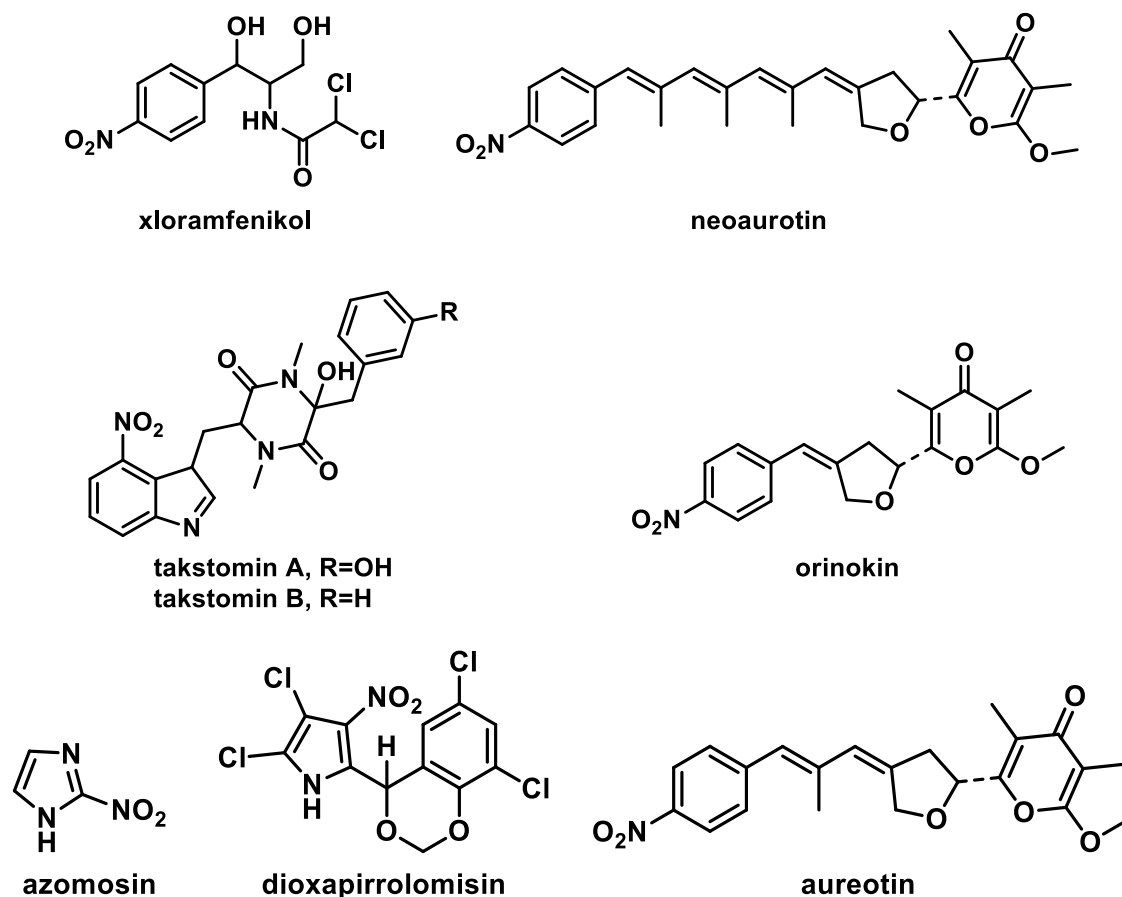


[42, s.29-31].

Aromatik nitrobirləşmələrin əksəriyyətinin kimyəvi yolla sintez olunmasına baxmayaraq, bu birləşmələr bakteriyalar, göbələklər və s. bitkilər kimi bir sıra təbii məhsullarda da aşkar ediləblər [173, s.105-107].

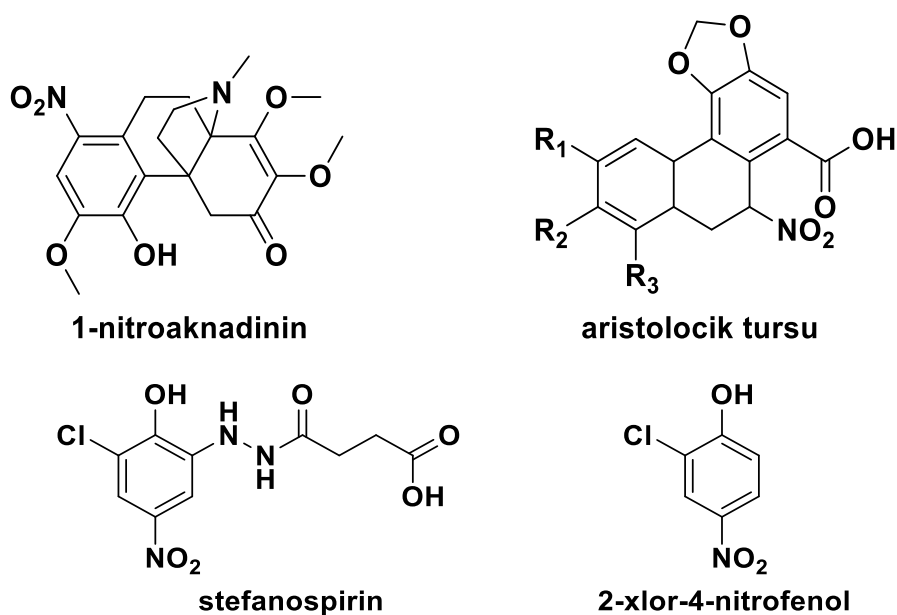
Streptomis bakteriyaların bəzi növləri tərəfindən sintez olunan nitroaromatik birləşmələr geniş antibiotik kimi tətbiq olunurlar. Belə ki, *Streptomis venezulla* tərəfindən sintez olunan ən geniş yayılmış nitroaromatik antibiotik birləşməsi xloramfenikoldur [103, s.217-220; 158, s.7835-7836; 173, s.105-107; 236, s.1841-1845].

Streptomisinlərdən bir sıra nitroaromatik tərkibli birləşmələr məsələn, ilamisinlər, [90, s.252-253; 137, s.137-138], rufomisinlər, takstominlər [127, s.217-220; 245, s.263-264], dioksisopirrolomisinlər [49, s.33-35; 123, s.1704-1705], azomisinlər [58, s.4283-4285], neoaurotin, orinokin, areotinlər [87, s.794-798; 183, s.4003-4004; 217, s.1675-1677] sintez olunmuşdur (sxem 1.7.2).



**Sxem 1.7.2.** Streptomisin bakteriyaları tərəfindən sintez olunan nitroaromatik antibiotiklər

Bitkilərdə və göbələklərdə rast gəlinən aromatik nitrobirləşmələr biolojiaktiv metabolitlər kimi xalq təbabətində də istifadə edilir. Misal olaraq 1-Nitroaknadin [247, s.263-265] (Çin bitkisi olan Stepaninin alkaloidi) ürək-damar və boğaz ağrısının müalicəsində istifadəsini [38, s.738-741; 98, s.3-4], arıqlamaq üçün qidaya əlavə kimi istifadə edilən Aristoloksu, [101, s.86-88] parlaq narıncı piqmentasiya əmələ gətirən və buna görə də yırtıcılardan qorunmaq üçün istifadə olunan [237, s.250-253] Stenosporfin və onun parçalanma məhsulu olan 2-xlor-4-nitrofenolu göstərmək olar (sxem 1.7.3).



**Sxem 1.7.3.** Bitkilər və göbələklər tərəfindən istehsal olunan nitro aromatik metabolitlər

Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, nitro qrup saxlayan birləşmələr hüceyrələrə siqnalların ötürülməsində əhəmiyyətli rol oynayır. 2-Nitrofenol məməlilər üzərində gənələrin toplaşmasının qarşısını almaqda istifadə olunur. Aromatik amino turşuların nitrolaşması məməlilərdə zülalların funksiyalarının dəyişməsinə gətirib çıxardır.

Beləliklə, ədəbiyyat icmalında nəzərdə tutulmuş məsələlər üzrə son illərdə aparılmış elmi tədqiqat işlərinin müzakirəsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, dissertasiyada verilmiş məsələlər öz aktuallığı ilə seçilmişdir. Əldə edilmiş nəticələrin yeniliyi və dəqiqliyi bu sahədə görülmüş işlərdən fərqlidir və öz orijinallığı ilə seçilir. Əsasən də qeyri-kovalent əlaqələrin (koordinasion, halogen, hidrogen,

azot- halogen, halogen-xalkogen, halogen-halogen, Cl...Cl, Cl...O, pnikogen N...Cl əlaqələri və s.) kristal dizayndakı rolunun hərtərəfli tədqiqinin ümumiləşdirilərək analizinin verilməsi və əlaqələrin müəyyən mənada bir-birlərindən asılı olmayaraq və eyni zamanda bir çox hallarda birgə təsirə malik olduğunun müəyyənləşdirilməsi gələcəkdə bu sahədə aparılacaq tədqiqatlarda istifadə edilməsinə imkan verəcəkdir.

Ədəbiyyat icmalında polifunksional birləşmələr üzrə aparılmış tətqiqat işlərinin müzakirəsindən sintez edilmiş dixlordiazadienlərin polifunksional birləşmələr kimi geniş tətbiq sahələrinə malik olması qənaətinə gəlməyə əsas verir. Dissertasiyada  $\alpha$ -ketoturşu efirlərinin hidrozotörəmələrinin sintezi reaksiyası bu fikri bir daha özündə əks etdirmişdir.

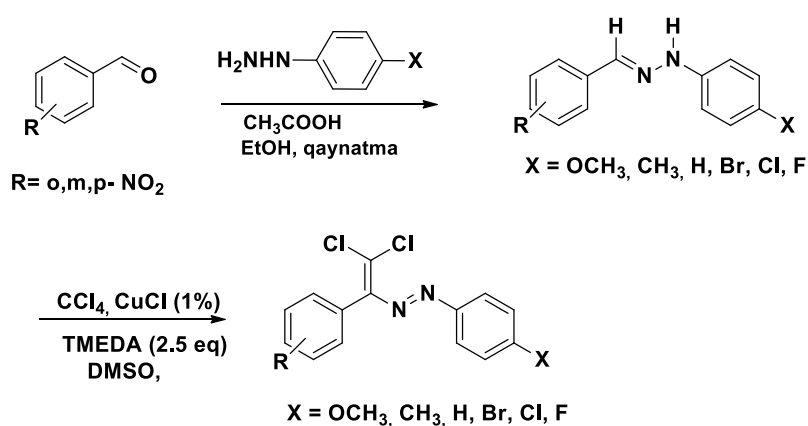
Dixlordiazadienlərin sintezində ilkin birləşmələr kimi tətbiq edilmiş bəzi fenilhidrazonların NMR spektrləri ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşmüşdür.

## II FƏSİL

### NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Dissertasiya işinin əsas məqsədi katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində o, m, və p-nitrobenzoy aldehydləri əsasında 1,1-dixlordiazadien törəmələrinin sintezi, Rentgen Quruluş Analizi (RQA) tədqiqatları əsasında qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin ( $N\cdots Cl$  (pnikogen),  $Cl\cdots Cl$  (halogen),  $Cl\cdots O$  (xalkogen),  $\pi\cdots\pi$ , və zəif  $F\cdots\pi$  halogen,  $CH\cdots F$  hidrogen əlaqələri) monokristallarının formalaşmasında rolunun öyrənilməsi və funksional qrupların təbiətinin kristal dizayna təsirinin araşdırılması, Hirsfeld səth analiz metodu ilə molekullarası qarşılıqlı təsirlərin müəyyən edilməsi, sintez edilmiş birləşmələrin boyaq maddələri və eləcə də fizioloji aktiv birləşmələr kimi antimikrob xassələrinin tədqiqi və dixlordiazadienlərin üzvi-sintezdə əlverişli sintonlar kimi tətbiqinin araşdırılması olmuşdur. Bunun üçün aşağıdakı məsələləri həll edilməsi nəzərdə tutulmuşdur.

1. o, m, və p-Nitrobenzoy aldehydlərinin paraəvəzli bəzi fenilhidrazinlərlə müvafiq hidrazonlarının sintezi və sonuncuların  $CuCl$ -un katalitik miqdarında katalitik olefinləşmə reaksiyası (KOR) şəraitində reaksiyasından 1,1-dixlordiazadien törəmələrinin sintezi (sxem 2.1).



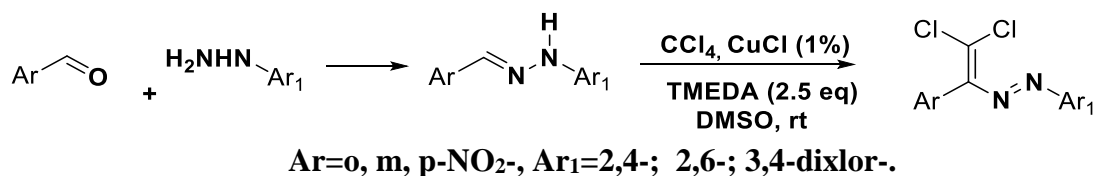
**Sxem 2.1.** Nitrobenzoy aldehydi əsasında 1,1-dixlordiazadienlərin alınması

2. Nitro qrupun benzol halqasındakı vəziyyətinə əsasən qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin kristal dizaynda rolunun RQA tədqiqatları əsasında müqayisəli tədqiqinin

araşdırılması və molekullararası qarşılıqlı təsirlərin müəyyən edilməsində Hirşfeld səth analiz metodundan istifadə edilməsi.

**3.** Aldehid və hidrazin fraqmentindəki funksional qrupların təbiətinin reaksiyanın çıxımına, istiqamətinə və kristalın dizaynına təsirinin araşdırılması.

**3.1.** o,m,p-Nitrobenzoy aldehidinin dixlorfenilhidrazinlərlə reaksiyasından sintez edilmiş fenilhidrazonlarda və eləcə də müvafiq dixlordiazadienlərdə nitro qrupun və xlor atomlarının benzol halqasındakı vəziyyətinə görə yaranan qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin kristal dizaynda rolunun müqayisəli tədqiqinin aparılması (sxem 2.2).



**Sxem 2.2.** 1-(2,2-Dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin nitro, dixlor törəmələrinin sintezi

**3.2.** Hidrazin fraqmentində Cl atomlarını elektrodonor metil qrupları ilə və eləcə də, aldehidlərdəki mövcud nitro qrupu F atomu ilə əvəz edərək sintez ediləcək müvafiq dixlordiazadienlərdəki qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin, əvvəlcədən sintez edilmiş və heç bir əvəzedicisi olmayan **A** (*E*)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazen) birləşməsi ilə müqayisəli tədqiqinin aparılması.

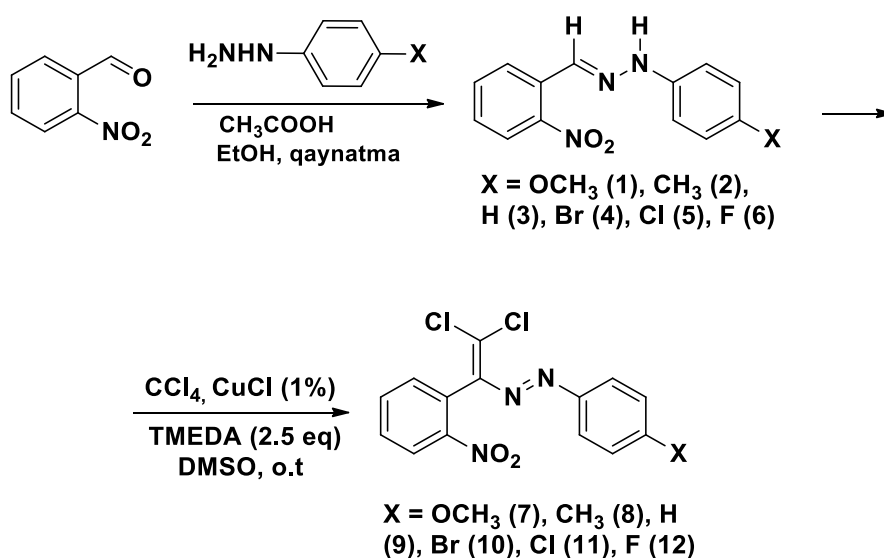
**3.3.** Aldehid fraqmentindəki nitroqrupun güclü elektrodonor dimetilamin qrupu ilə əvəzedilməsi, hidrazin fraqmentinə isə elektroakseptor və eləcədə elektrodonor qrupların daxil edilməsi ilə aparılan reaksiyaların nəticələrinin müqayisəli tədqiqinin araşdırılması.

**4.** o,m,p-Nitrobenzoy aldehidləri əsasında sintez edilmiş dixlordiazadienlərin antimikrob xassələrinin müqayisəli tədqiq edilməsi.

**5.** 1,1-Dixlordiazadienlərin üzvi sintezdə əlverişli sintonlar kimi tədbiqinin (müxtəlif spirtlərlə) araşdırılması.

## 2.1. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(para əvəzli fenil)-diazinlərdə pnikogen, halogen və hidrogen qeyri-kovalent əlaqələri

Əvvəldə də, qeyd etdiyimiz kimi o,m,p-nitrobenzoy aldehydlərindən ilk olaraq o-nitrobenzoy aldehydi əsasında müvafiq sintezlər aparılmışdır. Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu NMR və RQA metodları vasitəsi ilə müəyyən edilmişdir (sxem 2.1.1).



Sxem 2.1.1. 1–12 Birləşmələrinin sintezi

Bunun üçün ilk olaraq (E)-1-(para əvəzli benziliden)-2-(2-nitrofenil)hidrazinlər [ $-\text{OCH}_3$  (1),  $-\text{CH}_3$  (2),  $-\text{H}$  (3),  $-\text{Br}$  (4),  $-\text{Cl}$  (5),  $-\text{F}$  (6)], 2-nitrobenzaldehydin 80 dərəcə temperaturda etanolda  $\text{CH}_3\text{COONa}$  mühitində kondensləşmə reaksiyası üzrə sintez olunmuşdur. 300 MHz-də  $\text{DMSO}-d_6$  həlledicisində birləşmələrin  $^1\text{H}$  NMR spektrində,  $\text{N}-\text{H}$  və  $-\text{CH}=\text{N}$ -protonlarının siqnalları müvafiq olaraq sinqlet formasında 10.76-11.01 və 8.19-8.26 milyon hissədə (m.h) rezonanslıq yaratmışdır. Bütün aromatik və alifatiklər, eləcə də  $-\text{OCH}_3$  (1 üçün) və  $-\text{CH}_3$  (2 üçün), protonlar ehtimal edilən sahələrdə müşahidə edilmişdir. ESI-MS kütlə spektrləri də göstərmişdir ki, tapılmış  $(\text{M}+\text{H})^+$  piki hesablanmış qiymətə uyğundur. Element analizi həm də birləşmələrin molekulyar tərkibinə uyğundur. 3 Birləşməsinin NMR spektrləri ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [164, s.205-207]. Sonra isə 1-6

birləşmələrinin tetrametiletildiamin (TMEDA) mühitində  $\text{CCl}_4$  ilə  $\text{CuCl}$  iştirakında katalitik olefinləşmə reaksiyasından müvafiq olaraq (E)-1-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)-2-(para-əvəzli fenil)-diazinlər [ $-\text{OCH}_3$  (**7**),  $-\text{CH}_3$  (**8**),  $-\text{H}$  (**9**),  $-\text{Br}$  (**10**),  $-\text{Cl}$  (**11**),  $-\text{F}$  (**12**)] sintez edilmişdir. **7-12** birləşmələrinin  $^1\text{H}$  NMR spektrində ( $\text{CDCl}_3$  xlorform-D) aromatik hissədəki protonların spektrləri  $\delta 6,93-8,24$  m.h sahədə müşahidə edilir. Bütün aromatik, alifatik [ $-\text{OCH}_3$  (**1**) və  $-\text{CH}_3$  (**2**)] protonlar gözlənilən sahələrdə müşahidə edilir. **7-12**-in  $^{13}\text{C}$  NMR spektrində də bütün karbon atomlarının spektrləri gözlənilən sahələrdə müşahidə edilmişdir. Onların metanol həlledicidəki ESI-MS kütlə spektrləri göstərmişdir ki, tapılmış  $(\text{M}+\text{H})^+$  + piki hesablanmış qiymətə uyğundur. 353.08  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (**7**), 337.10  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (**8**), 323.12  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (**9**), 402.00  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (**10**), 357.46  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (**11**) və 341.06  $[\text{M}+\text{H}]^+$ -də (**12**) əsas pikləri onların alınmasını təsdiq edir. **9** Birləşməsinin NMR spektrləri ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [164, s.205-207].

Bununla yanaşı **8, 9, 12** birləşmələrinin monokristalları yetişdirilmiş, onlar üzərində RQA tədqiqatları aparılmış və qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin xüsusiyyətləri öyrənilmişdir.

Ümumiyyətlə, qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin üzvi və qeyri-üzvi molekulların quruluşundan asılılığı məlumdur. Molekul daxili və molekullararası halogen, xalkogen, pnikogen və tetral və s. xüsusi qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin kristalın əmələ gəlməsində rolu ilə yanaşı maddələrin sintezində, katalizdə də vacib mövzuya çevrilmişdir. H rabitələrinə oxşar olaraq, « $\sigma$ -oyuq» əlaqələri mənfi yüklü, müsbət yüklü, neytral və rezonans təsirə malik halogen, xalkogen, pnikogen yaxud tetral qarşılıqlı təsirləri kimi bir neçə fundamental növlərə təsnifatlaşdırıla bilər. Molekullararası ilə müqayisədə, molekul daxili qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərə daha az rast gəlinir. Eyni zamanda bu qarşılıqlı təsirlər sintez, kataliz, kristal əmələ gəlmədə və s. mühüm rol oynayır. Sintez edilmiş **8, 9, 12** birləşmələrində molekul daxili  $\text{N}\cdots\text{Cl}$  pnikogen rabitəsinin rolu ilə yanaşı, eyni zamanda bu diazo boyaların sintezindəki molekullararası halogen və hidrogen rabitələrinin rolu da tədqiq edilmişdir. Molekul daxili  $\text{N}\cdots\text{Cl}$  pnikogen qarşılıqlı təsiri həmçinin diazin boyalarında  $\text{N}=\text{N}$  və  $\text{C}=\text{C}$  rabitələrinə və bəzi dalğavari görünən işıq foton enerjisinin

udulmasına təsir edir. Bu səbəbdən (E)-1-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)-2-(para-əvəzlifenil)diazin seriyasında molekul daxili pnikogen rabitəsi, həmçinin molekullarası halogen rabitəsinin möhkəmliyi sistemli şəkildə tədqiq edilmişdir. Bunun üçün aromatik hissədə para-əvəzedicilər səciyyəvi olaraq elektrodonor qruplardan ( $-\text{OCH}_3$  və  $-\text{CH}_3$ ) elektroakseptor qruplara qədər ( $-\text{Br}$ ,  $-\text{Cl}$  və  $-\text{F}$ ) seçilmişdir [85, s.151].

**8**, **9** və **12**-in rentgen difraksiya modelləri müvafiq olaraq, 296 K-də ( $\lambda=0.71073\text{Å}$ ) Mo-K $\alpha$  radiyasiyası ilə monoxromatlaşmış qrafit vasitəsilə təchiz olunmuş Bruker Smart Apex-II CCD sahə detektorundan istifadə olunmaqla toplanmışdır. Absorbsiya düzəlişi SADABS vasitəsilə tətbiq edilmişdir. Quruluşlar birbaşa metodlar vasitəsilə müəyyən edilmiş və F2 üzərində Brukerin SHELXTL-97-proqramından istifadə olunmaqla «ən kiçik hissəli tam matris metodu» vasitəsilə aydınlaşdırılmışdır. Bütün hidrogensiz atomlar anizotropik şəkildə əldə edilmişdir. Hidrogen atomları isə hesablanmalar əsasında daxil edilmişdir. **8**, **9** və **12** üçün kristalloqrafik məlumatın qiymətləri cədvəl 2.1.1-də ümumiləşdirilmişdir. Quruluş analizi üçün kristalloqrafik məlumat Kembric Kristalloqrafik Məlumat Mərkəzinə (KKMM **8** üçün 1841658, **9** üçün 1841659 və **12** üçün 1841657) daxil edilmişdir.

### Cədvəl 2.1.1

**8**, **9** və **12** birləşməsi üçün kristalloqrafik və quruluş məlumatları

	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>12</b>
Empirik formul	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{FN}_3\text{O}_2$
Fw	336.17	322.14	340.13
Temperatur (K)	296 (2)	296 (2)	296 (2)
Kristal qəfəsi	Triklinik	Ortorombik	Ortorombik
Xüsusi qrup	P-1	Pbcn	Pbcn
<i>a</i> (Å)	8.3927 (14)	15.0020 (6)	14.9218 (6)
<i>b</i> (Å)	14.112 (3)	15.0993 (6)	15.3776 (6)
<i>c</i> (Å)	14.251 (3)	13.0629 (5)	13.0918 (5)



Cədvəl 2.1.1-in ardı

	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>12</b>
$\alpha, ^\circ$	72.648 (5)		
$\beta, ^\circ$	89.988 (6)		
$\gamma, ^\circ$	80.342 (6)		
$V (\text{Å}^3)$	1586.0 (5)	2959.0 (2)	3004.1 (2)
Z	4	8	8
$P_{\text{hes}} (g \text{ cm}^{-3})$	1.408	1.446	1.504
$\mu (Mo K\alpha) (mm^{-1})$	0.418	0.445	0.452
F (000)	688	1312	1376
$R1^a (I \geq 2\sigma)$	0.0720	0.0377	0.0540
$wR2^b (I \geq 2\sigma)$	0.1559	0.0934	0.1361
GOOF	1.015	1.048	1.012

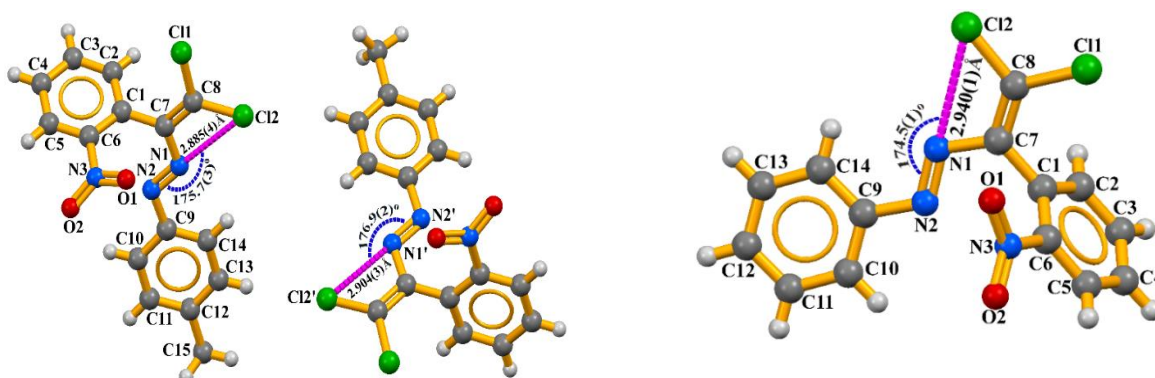
$${}^a R1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_C\|}{\sum \|F_0\|}; \quad {}^b wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_C^2)}{\sum w(F_0^2)^2}}$$

Element analizi həmçinin **7-12**-in güman edilən kimyəvi strukturlarını da aydın şəkildə ifadə edir.

**8, 9** və **12**-in monokristallarının RQA tədqiqatları göstərir ki, güclü molekul daxili pnikogen əlaqələrinə malik bu molekullar 1,4-üzvlü halqalarında N=N...Cl bucaqlarında N...Cl qarşılıqlı təsirinin qiyməti 175.7 (3)°, 2.885 (4), 176.9 (2)°, 2.904 (3) Å (**8**), 174.5 (1)°, 2.940 (1) Å (**9**), 174.3 (2)°, 2.935 (2) (**12**), atomların nəzəri Van-der-Vaals radiuslarının cəmindən əhəmiyyətli dərəcədə kiçikdir (N + Cl=1.55 + 1.75=3.30 Å) (şəkil 2.1.1). **8**-in kristal quruluşuna nəzər yetirsək görərik ki, müxtəlif molekul daxili pnikogen əlaqəsi parametrlərinə malik iki müstəqil molekuldan ibarətdir.

Bununla yanaşı **9** və **12** birləşmələrində müşahidə edilən 164.3 (7) və 163.03° bucaqlı C-Cl...O halogen-xalkogen qeyri-kovalent əlaqələrinin qiymətləri də (Cl + O=1.75 + 1.52=3.27 Å) (şəkil 2.1.2) Van-der-Vaals radiusları cəmindən qısadır.

Birləşmə 12-də F (1) atomu kortəbii şəkildə özünü halogen rabitəsi donoru kimi aparır və H-rabitəli akseptor qonşu aromatik  $\pi$  sistemi istiqamətində yönəlir və aromatik hissənin CH fraqmenti zəif molekullarası  $F \cdots \pi$  halogen, 3.754 və 2.699 Å məsafəli  $CH \cdots F$  növ hidrogen rabitələrini müvafiq olaraq zəiflədir (şəkil 2.1.2) [212, s.84]. Pnikogen və halogen əlaqələri ilə yanaşı, bütün quruluşlar çoxlu zəif molekullarası hidrogen rabitələri, eləcə, də  $\pi \cdots \pi$  qarşılıqlı təsirləri ilə stabiləşdirilir.

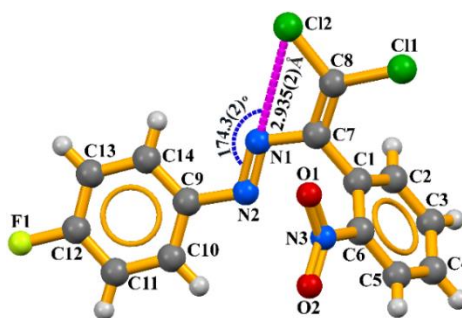


8

9

(E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-p-toluidiazen

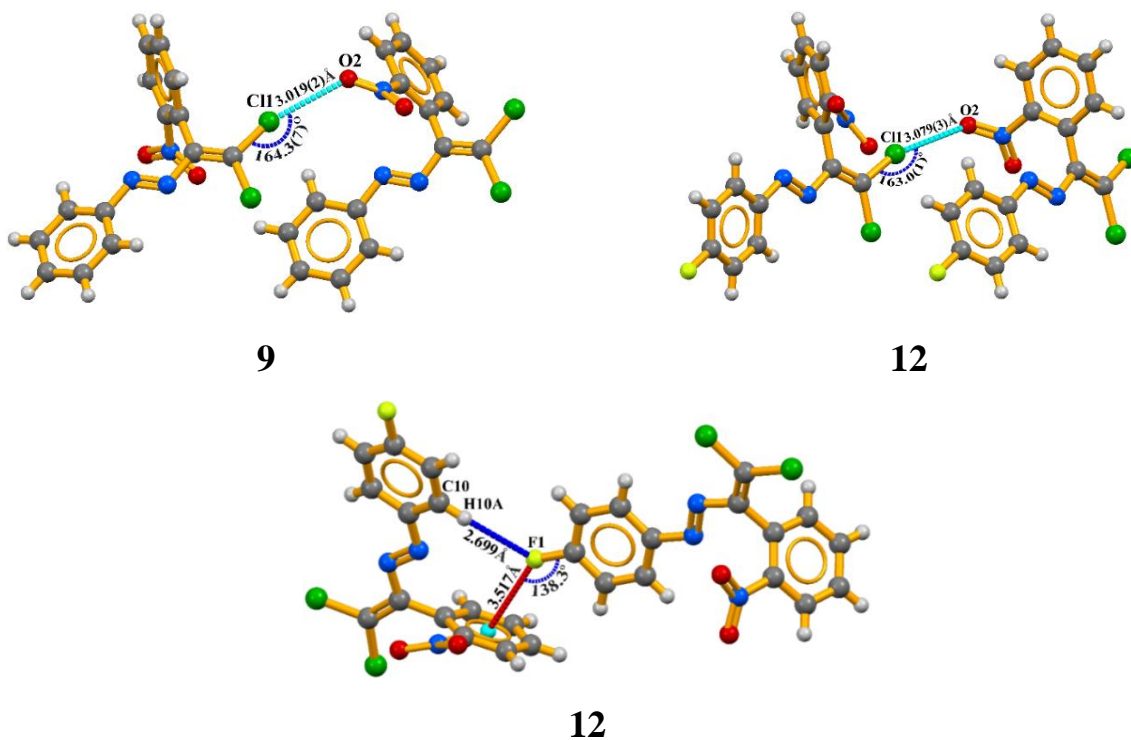
(E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-fenildiazen



12

(E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-flüorfenil)diazen

Şəkil 2.1.1. 8, 9 və 12 Birləşmələrinin molekulyar quruluşları. Molekul daxili pnikogen əlaqələr qırıq-qırıq çəhrayı xətlər kimi göstərilir



**Şəkil 2.1.2.** Birləşmə 9 və 12-də (qırıq-qırıq yaşıl və mavi xətlər şəklində göstərilmiş) molekullarası halogen əlaqələri

### 2.1.1. Birləşmələrin ultrabənövşəyi spektri

(E)-1-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)-2-(para-əvəzli fenil)diazinlərin (7–12) solvatoxromizmini (hipsoxromik keçid) öyrənmək məqsədilə müxtəlif polyar həlledicilər olan dixlormetan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), dimetilformamid (DMF) və metanol (MeOH) seçilmişdir. Absorbsiya spektri  $10^{-6}$  mol/l qatılıqda 200-700 nm dalğa uzunluğunda qeydə alınmışdır. Boyalar görünən ultrabənövşəyi (UB) spektrdə bütün həlledicilərdə 3 absorbsiya maksimumu göstərmişdir (cədvəl 2.1.2, şəkil 2.1.3). Birinci udma zolağı 265-308 nm ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 231-269 nm (DMF) və 232-278 nm ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) aralığında olefin fraqmentində C=C rabitələrindəki  $\pi$ -elektronları həyəcanlanmasına aid ola edilə bilər. İkinci ultrabənövşəyi udma zolağı isə 358–375 nm ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 302–349 nm (DMF) və 262–326 nm ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) nm aralığında aromatik halqalarda  $\pi \rightarrow \pi^*$  keçidinə mənsubdur. 7-12-nin ultrabənövşəyi spektrindəki udma zolağında üçüncü maksimumlar isə 410–447 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -də), 352–395 (DMF-də) və 365–402 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ -də) nm aralığında 3-cü N=N rabitələrindəki  $n \rightarrow \pi^*$  keçidinə, həmçinin

molekullararası qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərə və pnikogen rabitələri hesabına yaranan 1,4-üzvlü qapalı halqalara aid ola bilərlər.

Cədvəl 2.1.2 və şəkil 2.1.3-də görüldüyü kimi absorbsiya maksimumu və bu boyaların intensivliyi həlledicinin polyarlığından asılı olaraq fərqlilik göstərilir. Ümumiyyətlə, bir qayda olaraq, mənfi solvatoxromizm həlledicinin polyarlığının artması zamanı müşahidə edilir (cədvəl 2.1.3). Beləliklə, **7-12** boyaları adi halda və həyəcanlanmış vəziyyətdə müxtəlif polyarlıqlara malik olurlar. Həyəcanlanmış vəziyyətdə **7-12** boyalarının E və Z izomer formaları arasında müxtəlif yerdəyişmələr həlledicinin hidrogen rabitəsinin akseptor və ya donor xassəsinə malik olma qabiliyyətindən, əvəzedicilərin elektrodonor yaxud elektroakseptor xassəindən və molekullararası qeyri-kovalent əlaqələrdən asılıdır. Cədvəl 2.1.2-dəki məlumatlardan görünür ki, maksimum absorbsiyanın dalğa uzunluğu para-əvəzedicilərin təbiətindən asılıdır, lakin burada  $\lambda_{\max}$  və  $\sigma_p$  arasında aydın korrelyasiya yoxdur. Şəkil 2.1.3-dən də görüldüyü kimi, boyaların absorbsiya intensivliyi, həlledicinin polyarlığı azaldıqca artır, bu isə boya molekulları və  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  arasında nisbətən güclü qeyri-kovalent əlaqələrin olmasını göstərir [8, s.3; 139, s.135-139].

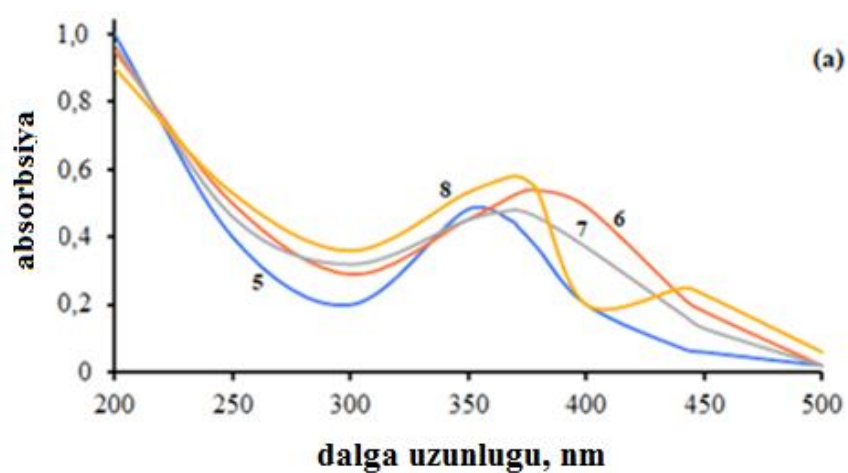
### Cədvəl 2.1.2

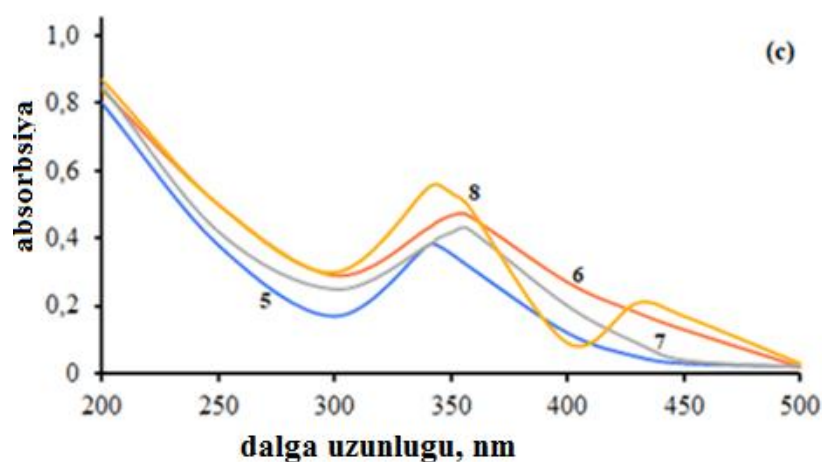
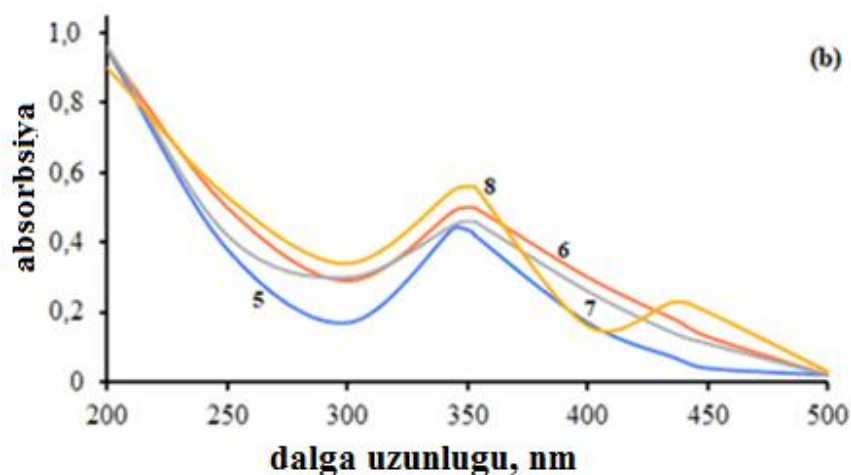
#### $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF və MeOH-da 7–12-nin maksimal absorbsiyası ( $\lambda_{\max}$ )

	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	DMF	MeOH	$\sigma_p$ [25]
<b>7</b>	265	231	256	-0.83
	372	349	326	
	393	395	390	
<b>8</b>	300	245	232	-0.17
	361	326	302	
	431	375	402	
<b>9</b>	304	263	278	0.00
	365	319	313	
	434	364	398	

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF və MeOH-da 7–12-nin maksimal absorbsiyası ( $\lambda_{\max}$ )

	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMF	MeOH	$\sigma_p$ [25]
<b>10</b>	308	269	257	0.23
	375	322	288	
	440	375	394	
<b>11</b>	276	265	249	0.23
	373	318	264	
	437	375	395	
<b>12</b>	269	258	242	0.78
	358	302	262	
	424	352	365	
$\epsilon^a$	41	44	52	
$\alpha^b$ [26]	0.13	0.00	0.86	
$\beta^c$ [26]	0.10	0.69	0.75	





**Şəkil 2.1.3.** UB spektrləri: Həlledicinin elektrik keçiriciliyi (a); Həlledicinin H-rabitəsinin donor qabiliyyəti (b); Həlledicinin H-rabitəsinin akseptor qabiliyyəti (c)

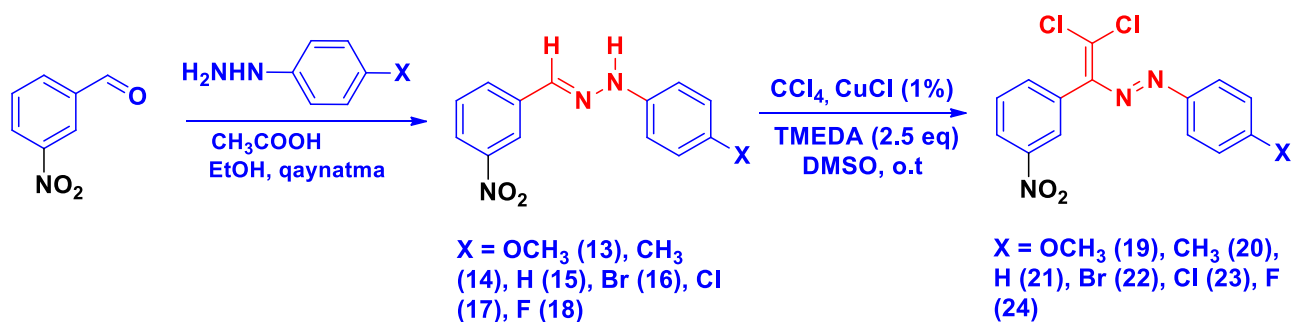
Beləliklə, **7-12** birləşmələri  $\text{CDCl}_3$  məhlulunda E-izomer formada və bərk halda molekul daxili pnikogen və molekullararası  $\pi \cdots \pi$  qarşılıqlı təsirlər, hidrogen və halogen əlaqələri vasitəsilə stabilləşdirilmişdir. 7-12-nin ultrabənövşəyi spektrində bütün həlledicilərdə ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) C=C rabitələrində  $\pi$  elektronların həyəcanlanmasını, aromatik halqada  $\pi \rightarrow \pi^*$  keçidini və N=N rabitəsində  $n \rightarrow \pi^*$  keçidini, eləcə də 1-4 üzvlü pnikogen əlaqəli qapalı halqalarda  $\pi \rightarrow \pi^*$  keçidini və müvafiq olaraq molekullararası qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərə aid edilə bilən 3 absorbsiya maksimumunun olduğu göstərilmişdir. Boyaların görünən absorbsiya spektrləri həlledicinin polyarlığından kəskin surətdə asılıdır. Başqa sözlə desək, həlledicinin polyarlığının artması mənfi solvatoxromizmlə (hipsoxromik keçid)

müşahidə edilmişdir.  $\lambda_{\max}$  İsə para-əvəzedicilərin təbiətindən kəskin surətdə asılıdır, halbuki burada  $\sigma_p$  ilə aydın korrelyasiya olmadığı müəyyən edilmişdir .

Beləliklə, RQA və UB tədqiqatları nəticəsində diazin boyalarının quruluşundakı qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin (molekul daxili pnikogen əlaqəsi və molekullararası hidrogen və halogen əlaqələri, həmçinin  $\pi \cdots \pi$  qarşılıqlı təsirləri) birgə təsirə malik olduğu müəyyən edilmişdir. Əldə edilən nəticələr yeni boyaların və əlverişli fiziki-kimyəvi xassələrə malik funksional materialların hazırlanmasında yararlı ola bilər [8, s.3; 139, s.135-139].

## 2.2. m- və p-Nitro benzoy aldehydi əsasında müvafiq dixlordiazadienlərin sintezi və RQA tədqiqatları

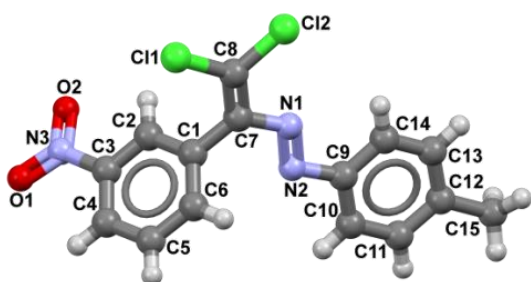
o-Nitrobenzoy aldehydi əsasında sintez edilmiş müvafiq dixlordiazadienlər üzərində aparılmış NMR, RQA və UB tədqiqatları əsasında əldə edilmiş bu nəticələri əsas götürərək m- və p-benzoy aldehydi üzrə də reaksiyalar davam etdirilmişdir. Bu istiqamətdə tədqiqatların davam etdirilməsində əsas məqsəd nitro qrupun benzol halqasındakı vəziyyətlərinin ilk növbədə kristal dizayna, reaksiyanın çıxım və istiqamətinə təsirinin öyrənilməsi olmuşdur. İlk olaraq m-nitrobenzoy aldehydinin müvafiq fenilhidrazonları sintez edilmiş və sonunculardan da analoji olaraq dixlordiazadienlər sintez edilmişdir. Sintez reaksiyalarında nitro qrupunun meta vəziyyətdə olması reaksiyanın çıxımına əsaslı təsir etmədiyi müəyyən edilmişdir.



**Sxem 2.2.1. 13-24 Birləşmələrinin sintezi**

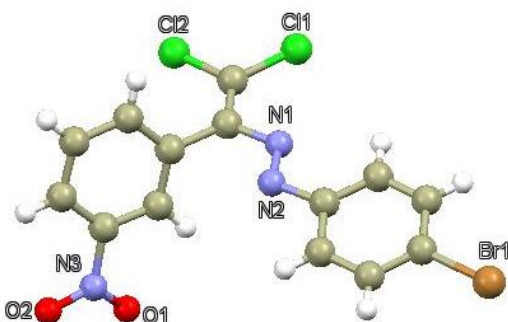
Alınmış birləşmələrin quruluşları NMR, kütlə spektri ilə yanaşı, RQA vasitəsi

ilə də müəyyən edilmişdir (şəkil 2.2.1). **14**, **15**, **17** və **21** birləşmələrinin NMR spektrləri ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [125, s.14; 164, s.205-207; 175, s.244-250].



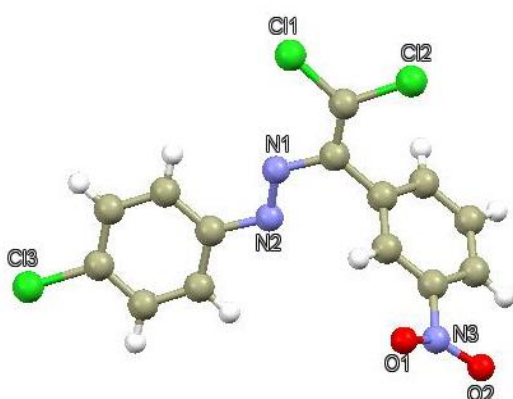
**20**

(E)-1-(2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil)-  
2-(p-toluol)diazen



**22**

(E)-1-(4-bromfenil)-2-(2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil)diazen



**23**

(E)-1-(4-xlorfenil)-2-(2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil)diazen

Şəkil 2.2.1. **20**, **22** və **23** birləşmələrinin molekulyar quruluşu

**20**, **22** və **23** birləşmələrinin kristalloqrafik və quruluş məlumatları aşağıdakı cədvəldə verilmişdir (cədvəl 2.2.1).

Cədvəl 2.2.1

**20**, **22** və **23** birləşmələrinin kristalloqrafik və quruluş məlumatları

	<b>20</b>	<b>22</b>	<b>23</b>
Formul	$C_{15}H_{11}Cl_2N_3O$	$C_{14}H_8BrCl_2N_3O_2$	$C_{14}H_8Cl_3N_3O_2$



## 20, 22 və 23 birləşmələrinin kristalloqrafik və quruluş məlumatları

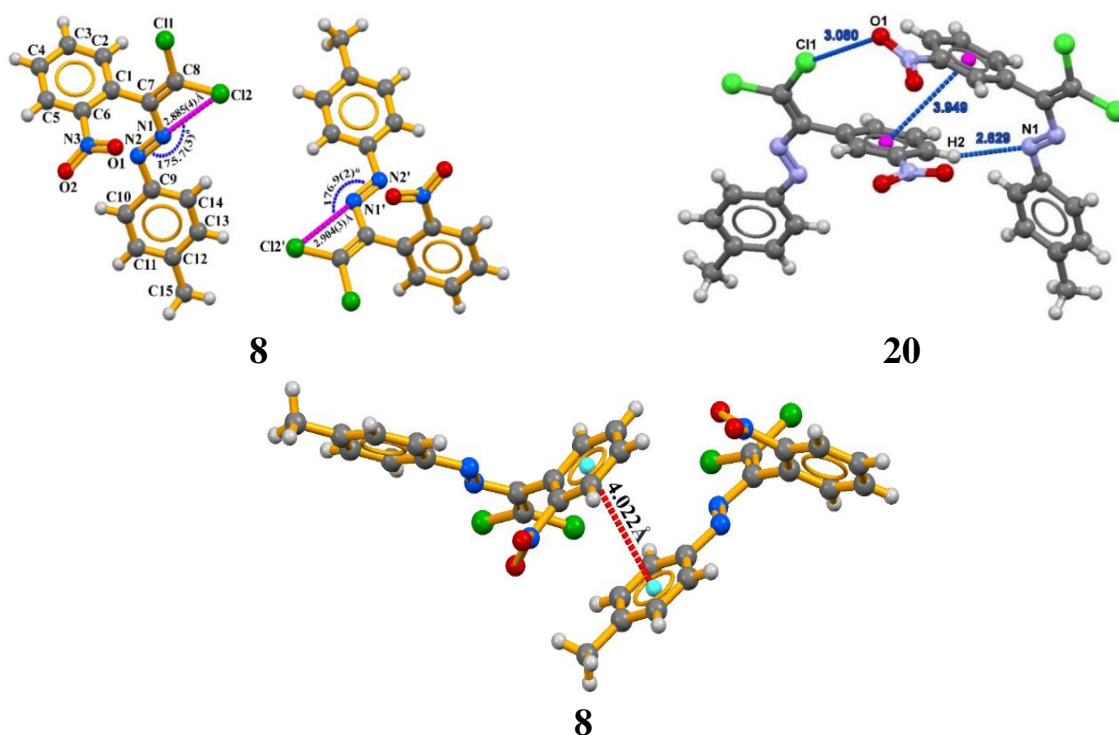
	20	22	23
Mr	336.17	401.03	356.58
Fəza qrupu	P2 <sub>1</sub> /c	P -1	P -1
a, (Å)	a=7.971 (3)	a=8.5664 (9)	a=8.4857 (7)
b, (Å)	b=29.176 (9)	b=9.6577 (10)	b=9.5516 (8)
c, (Å)	c=7.083 (2)	c=10.2478 (10)	c=10.3250 (9)
$\alpha$ , °	90	68.386 (4)	68.031 (3)
$\beta$ , °	111.510 (12)	79.545 (4)	79.064 (3)
$\gamma$ , °	90	87.299 (4)	87.923 (3)
V, (Å <sup>3</sup> )	1532.4 (8)	774.94 (14)	761.45 (11)
$\rho$ (hesab.), g/sm <sup>3</sup>	1.457	1.719	1.555
Z	4	2	2

Yuxarıda da qeyd etdiyimiz kimi, bu reaksiyaları aparmaqda əsas məqsədimizdən biri nitro qrupun vəziyyətinin kristal dizayna təsirini araşdırmaq olmuşdur. Birləşmələrdə yeganə fərq nitro qrupun aromatik halqadakı vəziyyətidir. Birləşmələrin molekulyar dizaynlarında olan oxşar və fərqli xüsusiyyətlər **8** və **20** maddələrinin molekulyar quruluşlarının aşağıdakı şəkillərindən aydın görmək olar (şəkil 2.2.2).

Kristal quruluşlara nəzər yetirdikdə benzol halqaları arasında molekullararası  $\pi \cdots \pi$  qarşılıqlı təsirlər müşahidə olunur. Ancaq bu təsirlər **8** birləşməsində aldehid və hidrazin fraqmentlərinin benzol halqaları arasında [4.022 Å] olduğu halda **20** birləşməsində [3.948 Å] yalnız aldehid fraqmentinin benzol halqalarında müşahidə olunmuşdur.

**20** birləşməsində molekullararası Cl $\cdots$ O halogen əlaqəsi [3.080 Å] müşahidə olunduğu halda **8** birləşməsində isə molekul daxili N $\cdots$  Cl [2.885Å və 2.905Å] pnikogen əlaqələri olduğu müəyyən edilmişdir. Eyni zamanda **8** birləşməsindən fərqli olaraq **20** birləşməsində H $\cdots$ N zəif hidrogen rabitəsi [2.829Å] müşahidə olunmuşdur.

Bu müqayisələrdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, nitro qrupların aromatik halqada yerinin dəyişməsi kristal dizayna əsaslı təsir edir. Məhz bu baxımdan funksional qrupların yerini dəyişməklə kristal dizaynı idarə etmək mümkündür.



Şəkil 2.2.2. 8 və 20 birləşməsinin müqayisəli tədqiqi

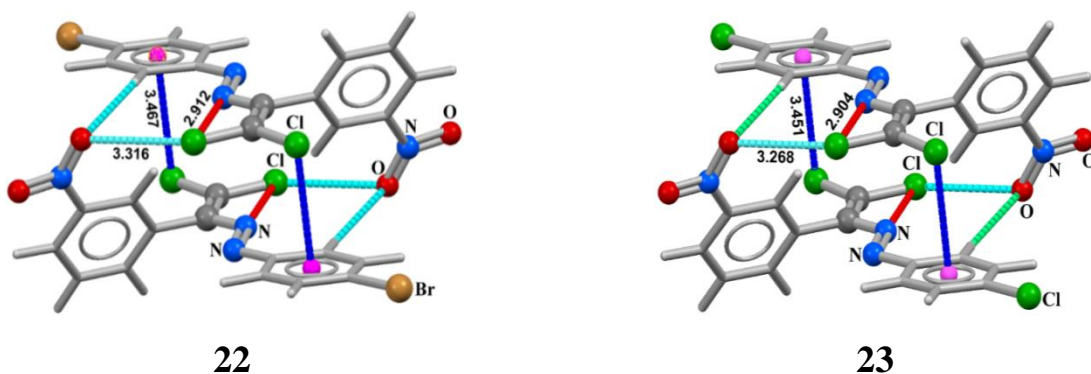
22 və 23 Birləşmələrini sintez etdikdə halogen atomlarının təbiətinin kristal dizayna təsirinin öyrənilməsi də nəzərdə tutulmuşdur. Bunun üçün 22 və 23 birləşmələrində hidrazin fraqmentində para vəziyyətlərdə olan müxtəlif halogen atomlarının (Br və Cl) təbiətinin kristal dizayna təsiri də müqayisəli şəkildə araşdırılmışdır. İlk növbədə qeyd edək ki, dizaynlar bir-birinə çox oxşardır. Belə ki, hər iki kristalda molekullarası  $Cl \cdots \pi$ ,  $Cl \cdots O$ , molekuldaxili  $N \cdots Cl$  pnikogen əlaqələri müşahidə olunmuşdur ki, bu əlaqələrin qiymətləri də bir-birinə çox yaxındır (şəkil 2.2.3). Bu əlaqələrin qiymətləri cədvəl 2.2.2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.2.2

22 və 23 birləşmələrindəki qeyri-kovalent əlaqələrin müqayisəli tədqiqi

	Hesablanmış	22	23
$O \cdots Cl$	$1.75 + 1.52 = 3.27 \text{ \AA}$	3,316 Å	3,268 Å
$Cl \cdots N$	$1.75 + 1.55 = 3.30 \text{ \AA}$	2,912 Å	2,904 Å

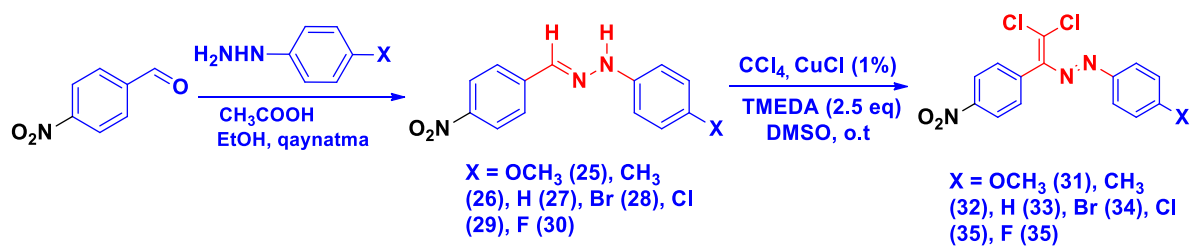
Molekulyar quruluşdan göründüyü kimi molekullar bir-birinə nəzərən “baş-quyruq” prinsipi ilə dayandığından hidrazin fraqmentindəki halogen atomları (Br, Cl) heç bir qarşılıqlı təsirdə iştirak etmir. Çünki vinil qrupundakı Cl atomları hidrazin fraqmentindəki benzol nüvəsi ilə molekullarası elektron cütü Cl $\cdots\pi$ , molekul daxili N $\cdots$ Cl və molekullarası Cl $\cdots$ O qeyri-kovalent əlaqələr yaradır ki, bu da kristal qəfəsin formalaşmasında molekulların «baş-quyruq» prinsipi ilə yerləşməsinə şərtləndirir [230, s.101; 231, s.260]. Bu səbəbdən də halogen atomları molekulun uc kənarlarında qalır ki, bu da gözlənilən Br $\cdots$ Br, Br $\cdots$ Cl, Cl $\cdots$ Cl halogen əlaqələrinin yaranmaması ilə nəticələnir. Kristalda vinil Cl atomlarının **22** birləşməsində 4-brom benzol halqası ilə Cl $\cdots\pi$ , **23** birləşməsində isə 4-xlorbenzol halqası ilə Cl $\cdots\pi$  molekullarası əlaqələr yaratması qeyri-kovalent əlaqələrin qiymətlərinə cüzi olsa da öz təsirini göstərmişdir ki, bu da şəkindəki qiymətlərdən aydın seçilir (cədvəl 2.2.2.).



Şəkil 2.2.3. **22** və **23** birləşmələrinin müqayisəli tədqiqi

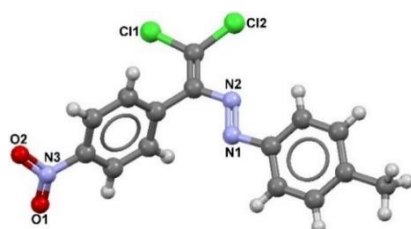
Beləliklə, buradan belə nəticə çıxartmaq olar ki, **22** və **23** birləşmələrinin və ümumiyyətlə polfunksional birləşmələrdə kristalların formalaşması müxtəlif qeyri-kovalent əlaqələrin birgə təsiri ilə əlaqəlidir. Başqa sözlə desək, burada hansısa bir qeyri-kovalent əlaqəni əsas kimi götürmək heç də düzgün sayılmazdı.

Bu istiqamətdə tədqiqatları davam etdirərək para nitrobenzoy aldehydinin müvafiq fenilhidrazinlərlə hidrazonları (**25-30**) alınmış və onların eyni şəraitdə CCl<sub>4</sub>-lə reaksiyasından müvafiq olaraq **31-36** birləşmələri sintez edilmişdir.



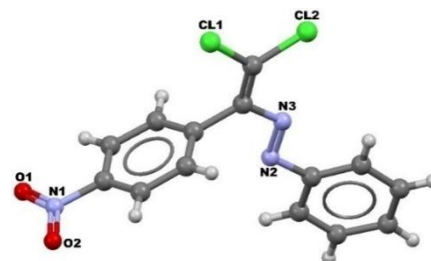
### Sxem 2.2.3. 25-36 Birləşmələrinin sintezi

Alınmış birləşmələrin quruluşları NMR ilə yanaşı RQA tədqiqat metodu ilə təsdiq edilmişdir (şəkil 2.2.4). **25**, **26**, **27**, **29** və **33** birləşmələrinin NMR spektrləri ədəbiyyat məlumatları ilə üst üstə düşür [125, s.14; 164, s.205-207; 197, s.12297-12298].



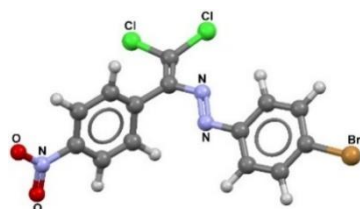
**32**

(E)-1-(2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)  
vinil)-2-(p-toluol)diazen



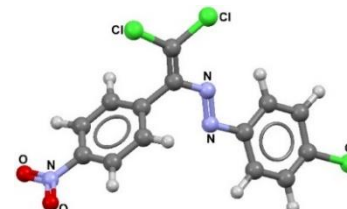
**33**

(E)-1-(2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)  
vinil)-2-fenildiazen



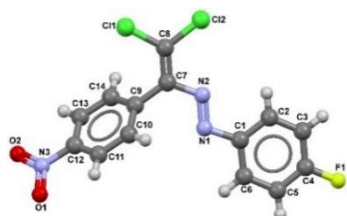
**34**

(E)-1-(4-bromfenil)-2-(2,2-dixlor  
-1-(4-nitrofenil)vinil)diazen



**35**

(E)-1-(4-xlorfenil)-2-(2,2-dixlor-  
1-(4-nitrofenil)vinil)diazen



36

Şəkil 2.2.4. 32-36 Birləşmələrinin molekulyar quruluşu.

(E)-1-(4-bromfenil)-2-(2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil)diazen

Maddələrin kristalloqrafik və quruluş məlumatları cədvəl 2.2.3-də verilmişdir.

Cədvəl 2.2.3

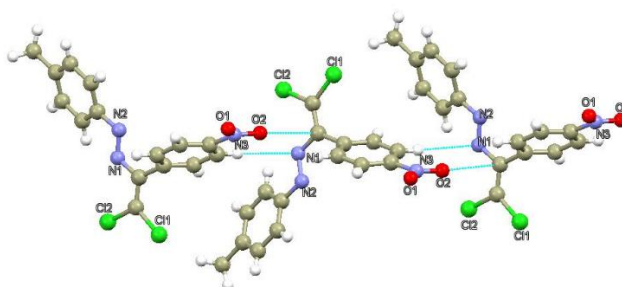
32-36 birləşmələrinin kristalloqrafik və quruluş məlumatları

	32	33	34	35	36
Empirik Formul	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Fw	336.17	322.14	401.04	356.58	340.13
Kristal sistemi	Ortorombik	Tetraqonal	Ortorombik	Ortorombik	Monoklinik
Xüsusi Qrup	Pna2 <sub>1</sub>	P-4c2	Pna2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	13.904(2)	15.0889(14)	13.9181(7)	13.8689(7)	15.8644(5)
b (Å)	13.443(2)	15.0889(14)	13.4336(6)	13.3674(7)	7.2242(2)
c (Å)	8.4016(17)	12.6584(12)	8.4080(4)	8.3620(5)	12.7595(4)
α, °	90	90	90	90	90
β, °	90	90	90	90	97.038(2).
γ, °	90	90	90	90	90
V, (Å <sup>3</sup> )	1570.3(5)	2882.0(6)	1572.05(13)	1550.24(15)	1451.32(8)
ρ <sub>calc</sub> (g sm <sup>-3</sup> )	1.422	1.485	1.694	1.528	1.557
μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> )	0.423	0.457	2.963	0.600	0.468
Z	4	8	4	4	4

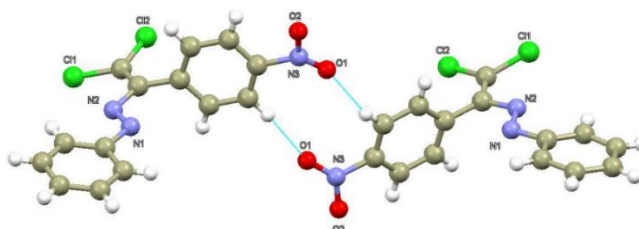
32-36 Birləşmələrinin RQA metodu ilə araşdırılması zamanı kristalların

formalaşmasında qeyri-kovalent əlaqələrin (halogen, pnikogen, hidrogen, halogen- $\pi$ ) olduğu müəyyən edilmişdir.

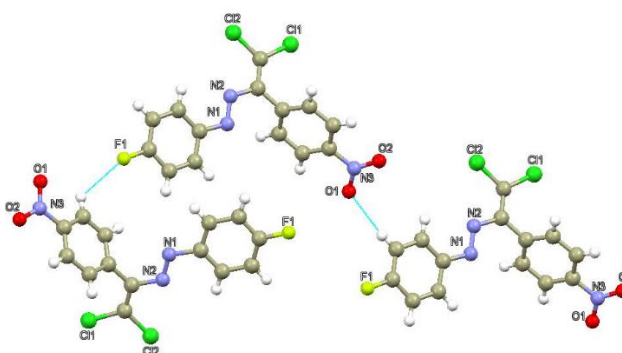
Hidrazin fraqmentində para vəziyyətdə halogen atomları (**34**, **35**) olan halda kristalın formalaşmasında əsasən həmin para vəziyyətdəki halogen atomları (Cl, Br) və vinil qrupundakı Cl atomları arasında qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər  $-\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  [3.488Å],  $\text{Br}\cdots\text{Cl}$  [3.521 Å] rol oynayır. Eyni zamanda **34** birləşməsində  $\text{Br}\cdots\pi$  [4.411 Å] qarşılıqlı təsirin olması müəyyən edilmişdir. Amma para vəziyyətdə  $\text{CH}_3$  (**32**), F(**36**), və H(**33**) olduqda isə kristalların formalaşmasında əsasən sadəcə olaraq molekullarası hidrogen rabitəsinin əsas rol oynadığı müəyyən edilmişdir (şəkil 3.2.5).



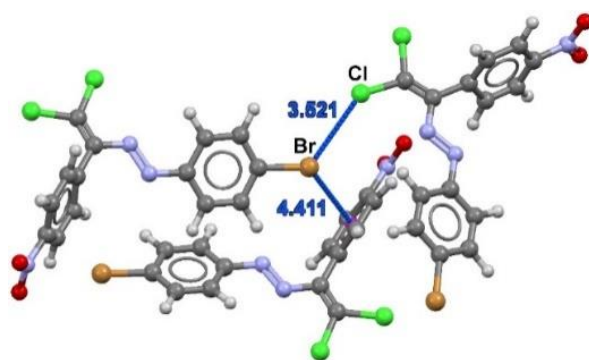
**32**



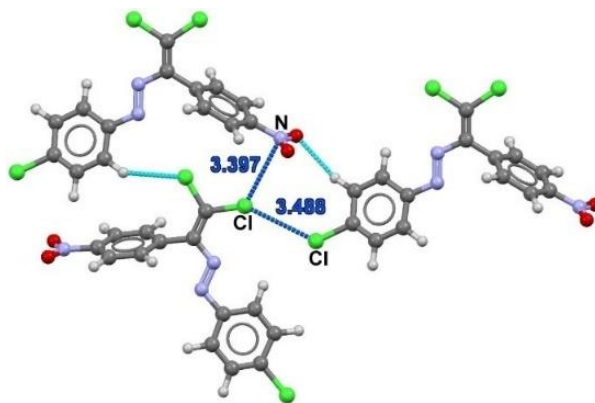
**33**



**36**



34



35

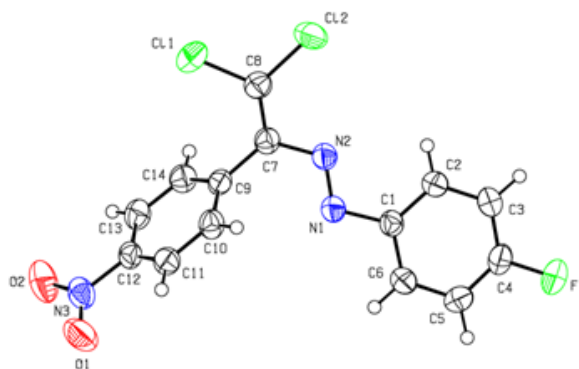
**Şəkil 2.2.5.** 32-36 Birləşmələrinin molekullarası və molekul daxili əlaqələri qırıq-qırıq xətlərlə verilmişdir

Qeyd edək ki, o- və m-benzoy aldehydi əsasında sintez edilmiş müvafiq dixlor-diazadienlərdən (**36**) fərqli olaraq p-nitrobenzoy aldehydi olan halda (**34** və **35**) p-vəziyyətdəki halogen atomlarının vinil qrupunun xlor atomları ilə yaratmış olduğu qeyri-kovalent ( $\text{Br}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ ) əlaqələr müşahidə edilmiş və onlar da kristalın formalaşmasında əsas rol oynamışdılar. Bu isə halogen atomlarından fərqli olaraq nitro qrupun benzol nüvəsindəki vəziyyətinin kristal dizayna əsaslı sürətdə təsir etdiyini göstərir. Qeyd edək ki, meta vəziyyətdə olduqda kristalın vinil qrupundakı halogen atomları müxtəlif qeyri-kovalent əlaqələrdə ( $\text{Cl}\cdots\pi$ ,  $\text{N}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}\cdots\text{O}$ ) iştirak edərək kristalın «baş-quyruq» prinsipi ilə formalaşmasını şərtləndirmişdir. Bununla yanaşı p-vəziyyətdəki halogen atomlarının təbiətinin kristal dizayna təsiri müəyyən edilmişdir. Belə ki, xlor və bromdan fərqli olaraq flüor atomu olduqda molekullarası qeyri-kovalent əlaqələrin təsiri müəyyən edilməmişdir ki, bu da flüor atomunun bu tip əlaqələrə çox zəif girməsi ilə əlaqədardır [22, s.230].

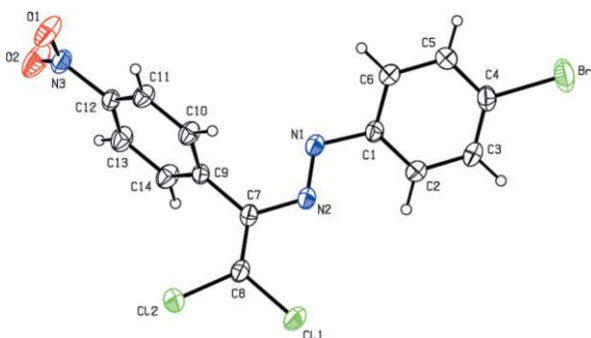
### 2.3. Üç izotip maddə olan (E)-1-(2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil)-2-(4-flüorfenil)diazinin, (E)-1-(4-bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)etenil]diazinin və (E)-1-(4-xlorfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)etenil]diazinin kristal quruluşları və Hirsfeld səthi analizləri

Azo-hidrazonlara üzvi, qeyri-üzvi sintez, kataliz və tibbi kimyada tutmuş material kimyasına qədər müxtəlif sahələrdə rast gəlinir. Onlar tətbiqinə görə boyalar, liqandlar, solvatoxromik materiallar, molekulyar saatlar və ya analitik reagentlər kimi istifadə edilir.

Azo-hidrazonların qeyri-kovalent donor/akseptor xassələri qoşulmuş funksional qruplardan əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Əvvəlki tədqiqatlarda halogen atomlarını boya molekullarına əlavə edilməsindən bu da halogen rabitəsinin yaranması ilə müşahidə olunmuşdur. Bu birləşmələrin molekulyar və kristal quruluşu barədə məlumatlar ətraflı tədqiq edilmişdir (şəkil 2.3.1-3) [22, s.230; 230, s.101; 231, s.260].

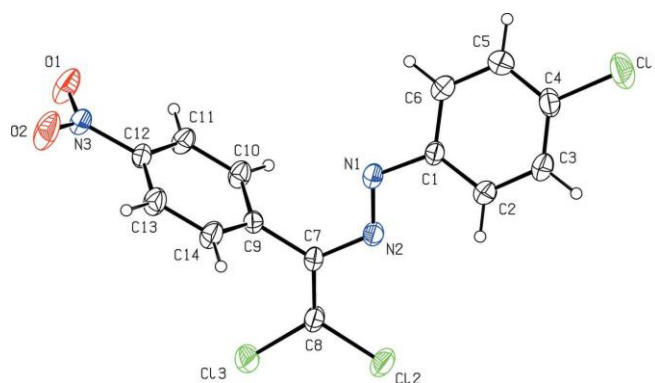


Şəkil 2.3.1. 36 Birləşməsi üçün qruplaşdırılmış 50% ehtimalla ellipsvari yerdəyişməsilə çəkilmiş molekulyar quruluş



Şəkil 2.3.2. 35 Birləşməsi üçün 30% ehtimalla ellipsvari yerdəyişməsilə çəkilmiş molekulyar quruluş





**Şəkil 2.2.3. 34** Birləşməsi üçün 30% ehtimalla ellipsvari yerdəyişməsilə çəkilmiş molekulyar quruluş

Son illərdə molekullarası qarşılıqlı təsirlərin öyrənilməsi üçün Hirşfeld səth analizindən geniş istifadə edildiyindən bu üç izotip birləşmənin Hirşfeld səth analizi tədqiq edilmişdir [26, s.1199-1201; 31, s.237-239].

Hirşfeld səthi analizi hər bir birləşmənin kristal quruluşundakı molekullarası qarşılıqlı təsirləri araşdırmaq məqsədilə istifadə edilir.  $d_{\text{norm}}$  Üzərində xəritələşdirilmiş səth sahələri, molekullarası qarşılıqlı təsirləri ölçmək və vizuallaşdırmaq və müşahidə olunan kristal quruluşu açıqlamaq üçün yaradılmışdır.  $d_{\text{norm}}$  Səthi üzərindəki tünd qırmızı nöqtələr qısa molekullarası qarşılıqlı təsirlər şəklində meydana gəlmiş halda, digər daha zəif molekullarası qarşılıqlı təsirlər açıq qırmızı nöqtələr şəklində özünü göstərir.

Bunu nəzərə alaraq ilk olaraq (E)-1-(2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil)-2-(4-flüorfenil)diazinin **36** kristal quruluşuna istinadən Hirşfeld səth analizi aparılmışdır.

Kristal qəfəs C–Cl $\cdots\pi$ , C–F $\cdots\pi$  və N–O $\cdots\pi$  qarşılıqlı təsirlər vasitəsilə daha da stabilləşdirilmişdir. Kristal quruluşun Hirşfeld səth analizi müəyyən edir ki, kristal qəfəsin yaranmasında ən əhəmiyyətli təsirlər H $\cdots$ O/O $\cdots$ H (15.5%), H $\cdots$ H (15.3%), Cl $\cdots$ H/H $\cdots$ Cl (13.8%), C $\cdots$ H/H $\cdots$ C (9.5%) və F $\cdots$ H/H $\cdots$ F (8.2%) qarşılıqlı təsirləridir.

Qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər, belə ki hidrogen, aerogen, halogen, xalkogen, pnikogen, tetral və ikosagen əlaqələri, n- $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$  cütü,  $\pi$ -kation,  $\pi$ -anion və hidrofob qarşılıqlı təsirlər və s. kimi molekulun quruluşu, aqreqasiyası (toplanması), üçüncülü və dördüncülü quruluşları, onun sabitliyi və xüsusi xassələrini idarə edir.

**36** Birləşməsinin molekulyar quruluşu müstəvi quruluşda deyil. Mahiyyətə müstəvi quruluşlu flüorfenil halqası [C1 atomunda maksimum ayrılma=-0.006 (1) Å] və nitro-əvəzli benzol halqası [C14 atomunda maksimum ayrılma=-0.013 (2) Å] bir-biri ilə 63.29 (8)° dərəcəli dihedral bucaq əmələ gətirir. C2–C1–N1–N2, C1–N1–N2–C7, N1–N2–C7–C8, N2–C7–C8–C11, N2–C7–C8–C12, C11–C8–C7–C9 və C8–C7–C9–C14 torsion bucaqları müvafiq olaraq 1.1 (2), 178.86 (13), 174.62 (14), –176.19 (11), 2.9 (2), –5.1 (2) və 63.4 (2)° dərəcəlidir. Standart hədd daxilində rabitə uzunluqları və bucaqlar oxşar quruluşlar üçün qarşılıqlı müqayisə oluna bilər, bu o deməkdir ki, o, KKMM-də olan aşağıdakı birləşmələrlə **I** (2*E*)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-on, **II** (2*E*)-3-(3-benziloksifenil)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)prop-2-en-1-on, **III** (2*E*)-3-[3-(benziloksi)fenil]-1-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on, **IV** (2*E*)-1-(2,5-dimetoksifenil)-3-(3-nitrofenil)prop-2-en-1-on və **V** (2*E*)-3-(3-nitrofenil)-1-[4-(piperidin-1-il)fenil]prop-2-en-1-on ilə müqayisə oluna bilər.

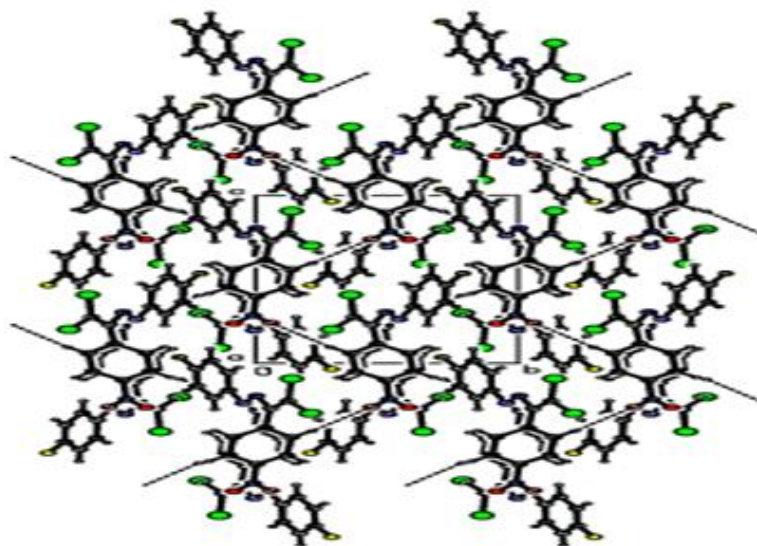
Kristalda molekullar ikiölçülü şəbəkələr daxilində *bc* müstəvisinə paralel şəkildə C–H···O hidrogen rabitələri ilə birləşmişdir (cədvəl 2.3.1, şəkil 2.3.4 və 2.3.5). Kristal quruluşlar C–Cl···π, C–F···π və N–O···π qarşılıqlı təsirlər vasitəsilə daha da stabilləşdirilir (cədvəl 2.3.2).

**Cədvəl 2.3.1**

**Hidrogen-rabitəsi həndəsi quruluşu Å**

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
C10–H10···O1I	0.93	2.52	3.369 (2)	152
C8–Cl2···Cg2I	1.7120 (17)	3.6792 (8)	4.4597 (17)	105.76 (6)
C4–F1···Cg1II	1.3569 (19)	3.5408 (16)	3.848 (2)	92.57 (11)
N3–O1···Cg1III	1.225 (2)	3.9815 (16)	3.9993 (18)	81.99 (10)

Simmetriya kodları: (I)  $x, -y+5/2, z+1/2$ ; (II)  $-x+1, -y+2, -z+2$ ; (III)  $x, -y+1/2, z-3/2$ .



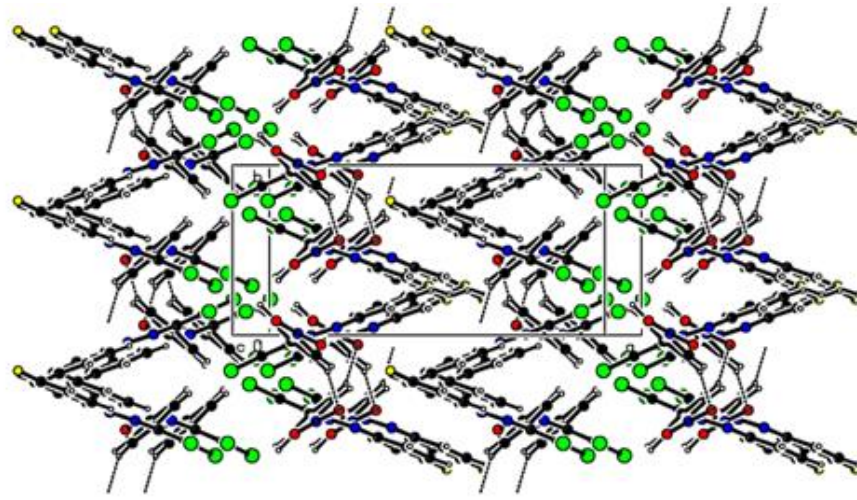
**Şəkil 2.3.4.** Ox istiqaməti boyunca C–H···O hidrogen rabitələrinin görüntüsü

Kristalloqrafik məlumat faylına (*CIF*) əsasən başlanğıc maddə üçün Hirşfeld səthləri və «barmaq izi sahələri» öyrənilmişdir. Qeyd edək ki, belə adlandırılmaqda məqsəd kristal daxilində həmin sahələrin hər birinin ayrı və bənzərsiz olmasından irəli gəlir. Hirşfeld səthinin sahələri  $d_{\text{norm}}$  üzərində şəkil 2.3.6-da göstərildiyi kimi, standart səth daxilində – 0.1603 (qırmızı)-dan 1.2420 (mavi)-dək təyin edilmiş rənglər şkalası ilə sxemləşdirilmişdir. Bu sahə molekullarası rabitələri kəmiyyət baxımından xarakterizə etmək, təsvir etmək və tədqiq olunmuş kristal quruluşları izah etmək üçün yaradılmışdır.  $d_{\text{norm}}$  səthindəki tünd-qırmızı nöqtələr qısa atomlararası əlaqələr nəticəsində yaranarkən (cədvəl 2.3.1), digər daha zəif molekullarası qarşılıqlı təsirlər isə açıq-qırmızı nöqtələrlə özünü göstərir.

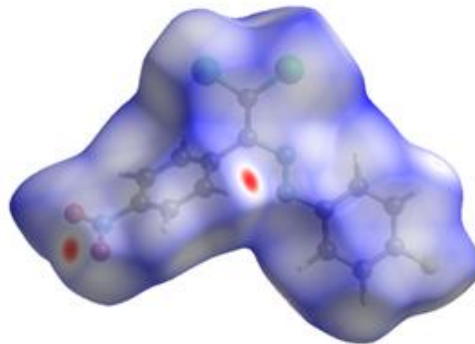
Səth üzərində daha yaxın əlaqələri və mənfi  $d_{\text{norm}}$  qiymətləri ifadə edən qırmızı nöqtələr C–H···O qarşılıqlı təsirlərə uyğun gəlir. Hirşfeld səthinə müxtəlif əlaqələrin təsir nisbəti şəkil 2.3.6-dakı ikiölçülü «barmaq izi sahələri»ndə göstərildiyi kimidir. O···H/H···O qarşılıqlı təsirləri  $d_e + d_i \approx 2.2$  Å və Hirşfeld səthinə 15,5% təsiri ilə (şəkil 2.3.7b) iki simmetrik obrazlı şəkildə desək geniş qanad şəklində özünü ifadə edir. 13.8%, 9.5% və 8.2% təsirli Cl···H/H···Cl, C···H/H···C və F···H/H···F qarşılıqlı təsirləri isə  $d_e + d_i \approx 2.9, 3.0$  aralığında kəskin simmetrik sivri xətlər şəklində mövcuddur (şəkil 2.3.7-də d-f). **36** Birləşməsi üçün üçün bütün qarşılıqlı əlaqələr (a) göstərilməklə və (b) O···H/H···O, (c) H···H, (d) Cl···H/H···Cl, (e) C···H/H···C, (f)

$F\cdots H/H\cdots F$ , (g)  $Cl\cdots Cl$ , (h)  $N\cdots H/H\cdots N$  və (i)  $Cl\cdots C/C\cdots Cl$  qarşılıqlı təsirlər daxilində təsvir edilməklə dolu ikiölçülü «barmaq izi sahələri»ndə öz əksini tapmışdır.  $d_i$  və  $d_e$  dəyərləri Hirşfeld səth əlaqələri üzərində göstərilmiş ən yaxın daxili və xarici məsafələrdir.  $O\cdots H/H\cdots O$ ,  $H\cdots H$ ,  $Cl\cdots H/H\cdots Cl$ ,  $C\cdots H/H\cdots C$ ,  $F\cdots H/H\cdots F$ ,  $Cl\cdots Cl$ ,  $N\cdots H/H\cdots N$  və  $Cl\cdots C/C\cdots Cl$  bütün qarşılıqlı təsirlər üçün səth üzərində yerləşdirilmiş  $d_{norm}$  funksiyalı Hirşfeld səth təsvirləri şəkil 2.3.8-də göstərilmişdir.

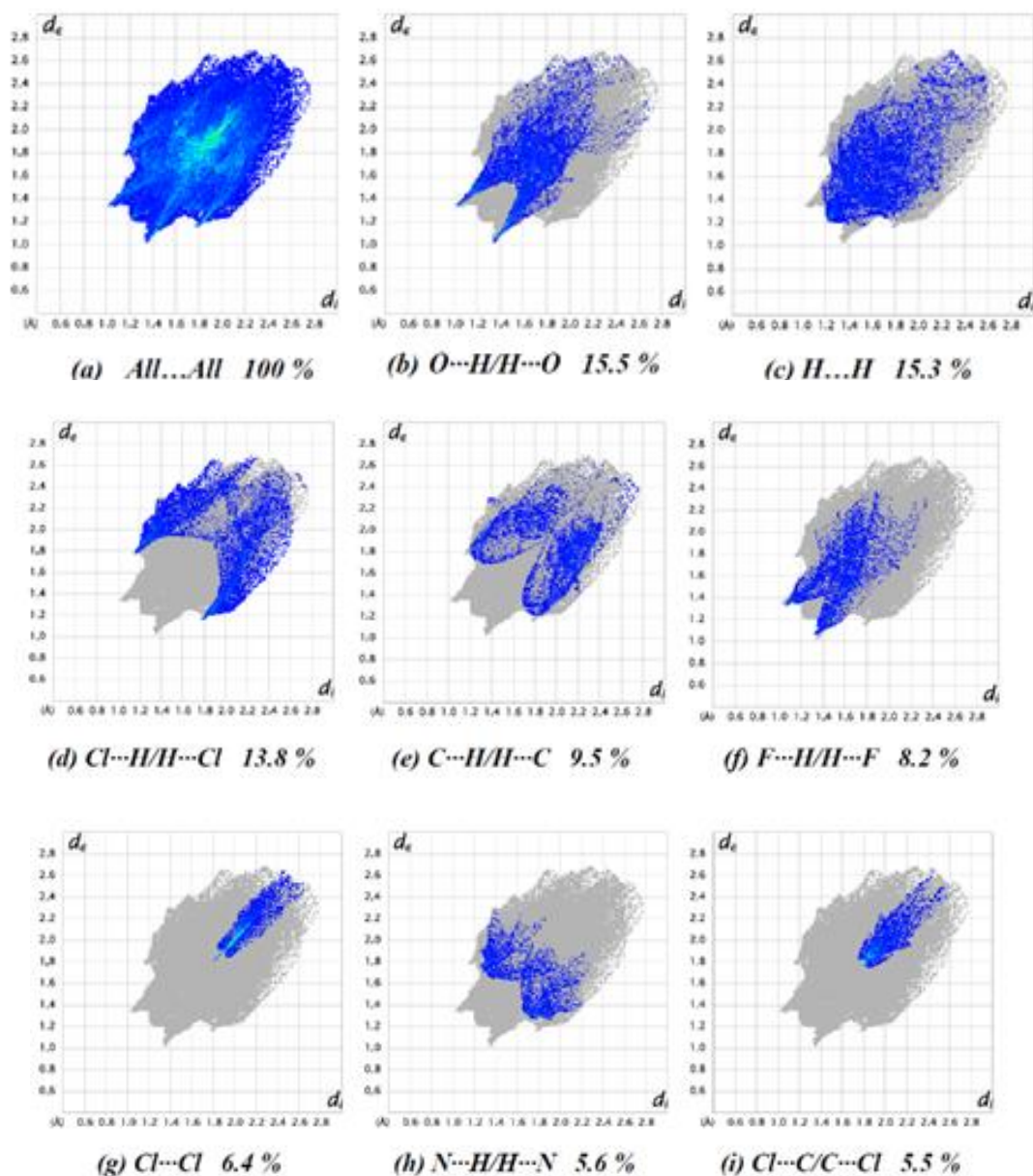
(Å-da). Digər müxtəlif atomlararası əlaqələrdən Hirşfeld səthlərinə edilən az miqdarda təsirlər cədvəl 2.3.4-də sıralanmışdır.



**Şəkil 2.3.5.** Qapalı diaqramın və c-oxları istiqamətindəki  $C-H\cdots O$  hidrogen rabitələrinin görüntüsü



**Şəkil 2.3.6.** Əsas maddənin 0.1603 to 1.2420 a.u. aralığındakı  $d_{norm}$  üzərində üçölçülü Hirşfeld səthində yerləşmə görüntüsü



Şəkil 2.3.7. 36 Birləşməsi üçün «barmaq izi sahələri»

Cədvəl 2.3.2

Əsas maddədəki qısa atomlar arası əlaqələrin (Å) cəmi

Əlaqə	Məsafə	Ümumi əməliyyat
(C8) C11...C8 (C11)	3.6040	2-x,1/2+y,3/2-z
(C13) H13...C11 (C8)	3.0800	2-x,2-y,1-z
(C8) C12...C12 (C8)	3.6506	2-x,2-y,2-z
(C10) H10...O1 (N3)	2.5200	x,5/2-y,1/2+z

Cədvəl 2.3.2-nin ardı

Əsas maddədəki qısa atomlar arası əlaqələrin (Å) cəmi

Əlaqə	Məsafə	Ümumi əməliyyat
(C4) F1...H11 (C11)	2.6000	1-x,-1/2+y,3/2-z
(C4) F1...H6 (C6)	2.5600	x,3/2-y,1/2+z
(N3) O1...H3 (C3)	2.6700	x,y,-1+z
(C5) H5...O1 (N3)	2.7400	1-x,2-y,1-z
(N3) O1...H10 (C10)	2.5200	x,5/2-y,-1/2+z
(F1) C4...C4 (F1)	3.5410	1-x,2-y,2-z

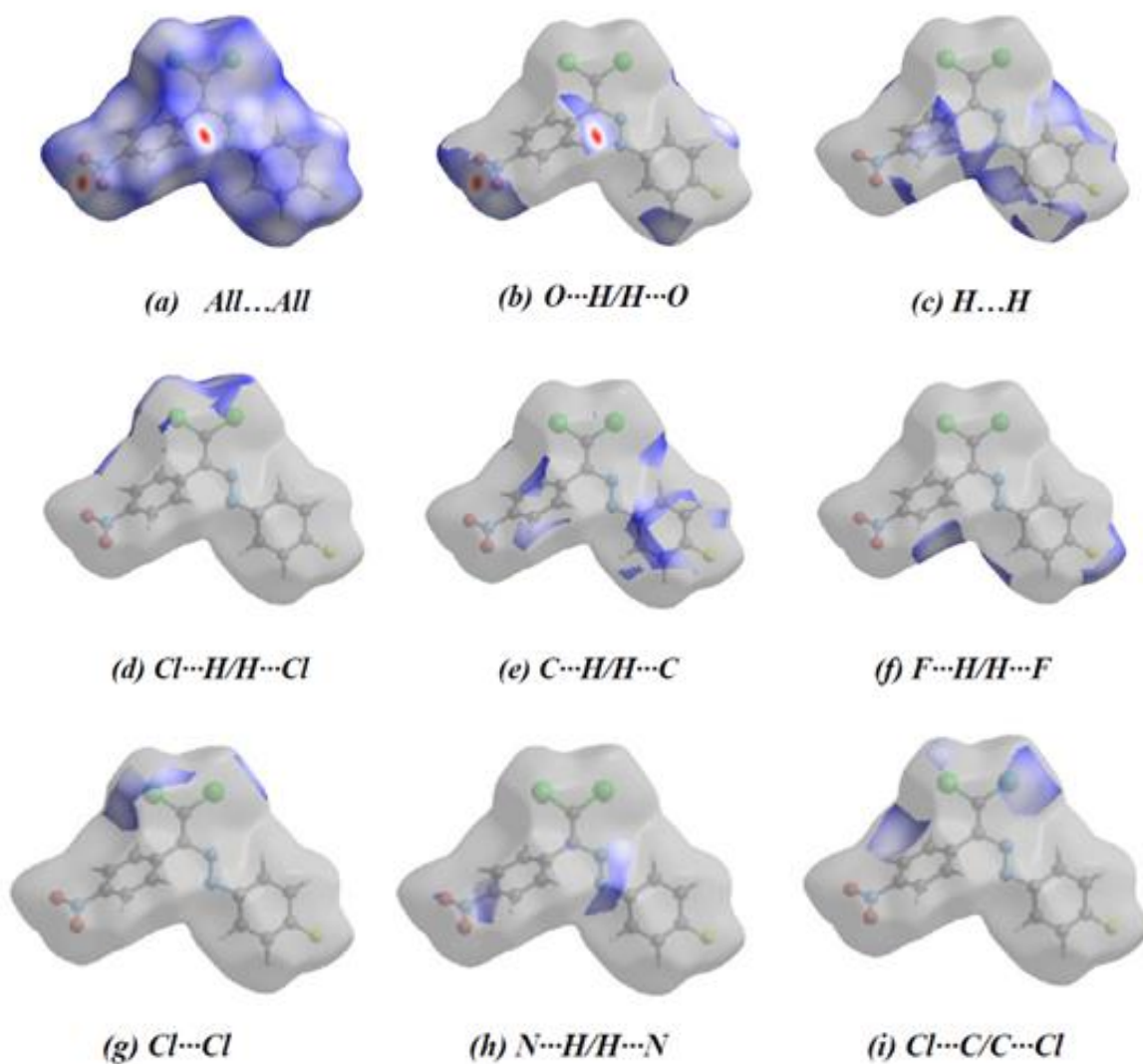
Cədvəl 2.3.3

Əsas maddə üçün Hirşfeld səthinə atomlararası əlaqələrin təsir nisbəti

Əlaqə	Təsir nisbəti
1	2
O...H/H...O	15.5
H...H	15.3
Cl...H/H...Cl	13.8
C...H/H...C	9.5
F...H/H...F	8.2
Cl...Cl	6.4
N...H/H...N	5.6
Cl...C/C...Cl	5.5
C...C	4.1
O...C/C...O	3.7
Cl...O/O...Cl	3.1

## Əsas maddə üçün Hirşfeld səthinə atomlararası əlaqələrin təsir nisbəti

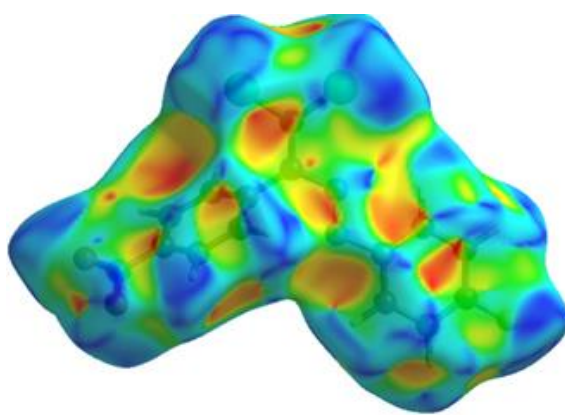
Əlaqə	Təsir nisbəti
$F\cdots C/C\cdots F$	3.1
$N\cdots C/C\cdots N$	2.2
$O\cdots N/N\cdots O$	2.1
$F\cdots F$	0.9
$N\cdots N$	0.8



Şəkil 2.3.8. 36 Birləşməsi üçün Hirşfeld sahə təsvirləri

Bütün (a) qarşılıqlı təsirlər üçün, (b)  $O\cdots H/H\cdots O$ , (c)  $H\cdots H$ , (d)  $Cl\cdots H/H\cdots Cl$ , (e)  $C\cdots H/H\cdots C$ , (f)  $F\cdots H/H\cdots F$ , (g)  $Cl\cdots Cl$ , (h)  $N\cdots H/H\cdots N$  və (i)  $Cl\cdots C/C\cdots Cl$  üçün sahə üzərində yerləşdirilmiş  $d_{norm}$  funksiyalı Hirşfeld sahə təsvirləri göstərilmişdir.

Geniş sayda  $O\cdots H/H\cdots O$ ,  $H\cdots H$ ,  $Cl\cdots H/H\cdots Cl$ ,  $C\cdots H/H\cdots C$ ,  $F\cdots H/H\cdots F$ ,  $Cl\cdots Cl$ ,  $N\cdots H/H\cdots N$  və  $Cl\cdots C/C\cdots Cl$  qarşılıqlı təsirlər kristal quruluşun əmələ gəlməsində Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirlərin və hidrogen rabitəsinin əsas rol oynadığını ifadə edir. Başlanğıc maddənin üçölçülü quruluş indeks səthi şəkil 2.3.9-da göstərilmişdir.



**Şəkil 2.3.9.** Quruluş indeksi üzərində yerləşdirilmiş əsas maddənin Hirşfeld səthi

**34** Və **35** birləşmələri də **36** birləşməsinin yalnız halogen atomlarının təbiəti ilə fərqləndiyindən onlara izotipik birləşmələr kimi baxmaq olar .

Onların molekulyar quruluşu (şəkil 2.3.2 və 2.3.3) müstəvi quruluşda deyil. Brom əvəzli birləşmələr üçün (**34**), əslində müstəvi quruluşa malik 4-bromfenil halqası C1–C6 [C5 atomunda maksimum ayrılma=0,015 (6) Å] və nitro-əvəzli benzol halqası C9–C14 [C9 atomunda maksimum ayrılma=-0,009 (6) Å] 60,9 (2)° dərəcəli dehidral bucaq əmələ gətirir, xlor-əvəzli birləşmə (**36**) üçün müvafiq bucaq isə 64,1 (2)°-dir.

Mərkəzdəki diazin qrupu daxil olmaqla torsion bucaqlar (**34**) üçün müvafiq olaraq C2–C1–N1–N2 üçün 18,3 (6)°, C1–N1–N2–C7 üçün -179,1 (3)° və N1–N2–C7–C8 üçün 175,4 (4)° aralığındadır. (**35**) Üçün uyğun qiymətlər müvafiq olaraq 17,0 (5)°, 179,0 (3)° və 175,4 (4)° kimidir. Rabitə uzunluqları və bucaqları normal hədd daxilindədir və *Elektron bazasında* oxşar quruluşların məlumatları ilə



qarşılaşdırıla bilərlər.

#### Cədvəl 2.3.4

#### (34) Üçün hidrogen-əlaqə geometriyası ( $A^\circ$ ) $Cg_2$ $C_9$ – $C_{14}$ -ün mərkəzidir

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
$C_6$ -H $_6$ ...Cl $_2$ <sup>I</sup>	0.93	2.92	3.593 (5)	131
$C_8$ -Cl $_2$ ...Cg $_2$ <sup>II</sup>	1.71 (1)	3.66 (1)	4.710 (5)	118 (1)

Simmetriya kodları: (I)  $x+1/2, -y+3/2z$ , (II)  $x-1/2, -y+3/2 z$

#### Cədvəl 2.3.5

#### (35) Üçün C–Cl... $\pi$ geometriyası ( $A^\circ$ ) $Cg_2$ $C_9$ – $C_{14}$ -ün mərkəzidir

C–C... $\pi$	C–Cl	Cl... $\pi$	C... $\pi$	C–C... $\pi$
$C_8$ -Cl $_3$ ...Cg $_2$ <sup>II</sup>	1.71 (1)	3.62 (1)	4.703 (3)	120 (1)

Simmetriya kodları: (I)  $x-1/2, -y+1/2 z$ .

Sözügedən iki izotip birləşmədə,  $C_{14}H_8BrCl_2N_3O_2$  (**34**) və  $C_{14}H_8Cl_3N_3O_2$  (**35**), fenil halqalarının birində əvəzedicilər (**34**) üçün Br və (**35**) üçün Cl fərqli olur [26, s.1199-1121]. Aromatik halqalar müvafiq olaraq  $60.9 (2)^\circ$  və  $64.2 (2)^\circ$  dehidral bucaqları formalaşdırır. Molekullar təbəqələr arasında zəif  $X\cdots Cl$  qarşılıqlı təsirləri [**34** üçün  $X=Br$ , **35** üçün Cl],  $C-H\cdots Cl$  və  $C-Cl\cdots\pi$  qarşılıqlı təsirləri boyunca ab müstəvisinə paralel formada birləşir. Əlavə olaraq Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləri üçölçülü quruluşları möhkəmləndirir. Kristal quruluşların Hirşfeld səthi analizi göstərir ki, **34**-ün kristalının qurulması üçün ən vacib rolu  $C\cdots H/H\cdots C$  (16,1%),  $O\cdots H/H\cdots O$  (13,1%),  $Cl\cdots H/H\cdots Cl$  (12,7%),  $H\cdots H$  (11,4%),  $Br\cdots H/H\cdots Br$  (8,9%),  $N\cdots H/H\cdots N$  (6,9%) və  $Cl\cdots C/C\cdots Cl$  (6,6%) qarşılıqlı təsirləri və **35** üçün  $Cl\cdots H/H\cdots Cl$  (21,9%),  $C\cdots H/H\cdots C$  (15,3%),  $O\cdots H/H\cdots O$  (13,4%),  $H\cdots H$  (11,5%),  $Cl\cdots C/C\cdots Cl$  (8,3%),  $N\cdots H/H\cdots N$  (7,0%) və  $Cl\cdots Cl$  (5,9%) qarşılıqlı təsirləri oynayır. Öyrənilən kristal sintez olunmuş (saf halda), komponentləri 0.9917 (12):0.0083 (12) nisbətində «*inversiya cütü*»dür

### 2.3.1. Supramolekulyar xüsusiyyətləri və Hirşfeld səthi analizi

(34) Və (35)-in izotipliyi nəticəsində hər iki quruluşda quruluşun əmələgəlmə xüsusiyyətləri ümumilikdə çox oxşardır. Molekullar zəif  $\text{Br}\cdots\text{Cl}$  əlaqələri [(34) üçün] yaxud  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  əlaqələri [(35) üçün] və zəncir daxilində a-oxu istiqaməti boyunca uzanan  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  qarşılıqlı təsirləri vasitəsilə birləşirlər (cədvəl 2.3.6, 2.3.7, şəkil 2.3.10, 2.3.11 və 2.3.12). Əlavə  $\text{C}-\text{Cl}\cdots\pi$  qarşılıqlı təsirləri *ab* müstəvisinə paralel şəkildə təbəqələrin yaranmasını təmin edir. Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləri (cədvəl 2.3.6) üçölçülü quruluşları möhkəmləndirir.

**Cədvəl 2.3.6**

**(34) və (35) birləşmələrin kristal quruluşlarında qısa interatomik əlaqələrin ( $\text{Å}^\circ$ )**

**xülasəsi**

Əlaqə	Məsafə	Simmetriya əməliyyatı
1	2	3
<b>Birləşmə 34</b>		
$\text{H}_{10}\cdots\text{Br}_1$	3.18	$1-x, 1-y, 1/2+z$
$\text{Br}_1\cdots\text{Cl}_1$	3.5125 (12)	$1/2+x, 1/2-y, z$
$\text{H}_2\cdots\text{H}_{11}$	2.54	$1/2-x, -1/2+y, -1/2+z$
$\text{Cl}_2\cdots\text{H}_6$	2.92	$-1/2+x, 1/2-y, z$
$\text{O}_2\cdots\text{H}_3$	2.68	$x, 1+y, z$
$\text{H}_{13}\cdots\text{N}_2$	2.73	$1/2-x, 1/2+y, -1/2+z$
<b>Birləşmə 35</b>		
$\text{H}_{10}\cdots\text{Br}_1$	3.13	$2-x, -y, -1/2+z$
$\text{Br}_1\cdots\text{Cl}_1$	3.4847 (14)	$1/2+x, -1/2-y, z$
$\text{H}_2\cdots\text{H}_{11}$	2.56	$1/2-x, -1/2+y, 1/2+z$
$\text{Cl}_2\cdots\text{H}_6$	2.98	$-1/2+x, 1/2-y, z$
$\text{O}_2\cdots\text{H}_3$	2.66	$x, 1+y, z$
$\text{H}_{13}\cdots\text{N}_2$	2.69	$1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$

**Cədvəl 2.3.7**

**(34) və (35) Birləşmələrin kristal quruluşlarında Hirşfeld səthinə interatomik**

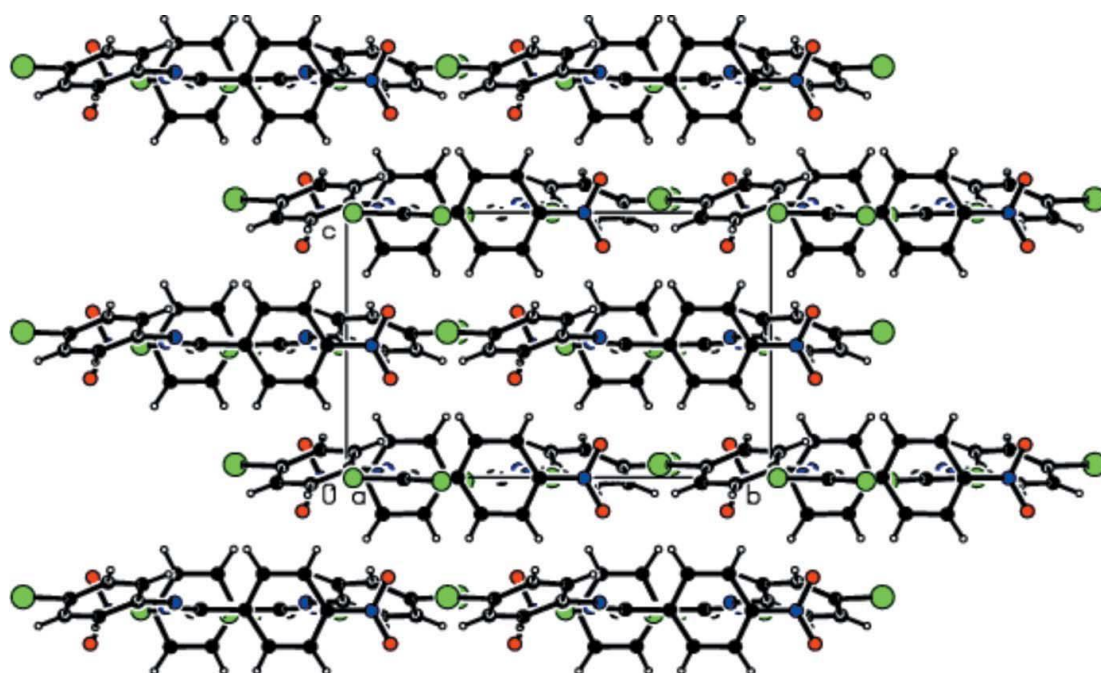
**təmasların faiz göstəriciləri**

Əlaqə	(34)	(35)
$\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$	16.1	15.3

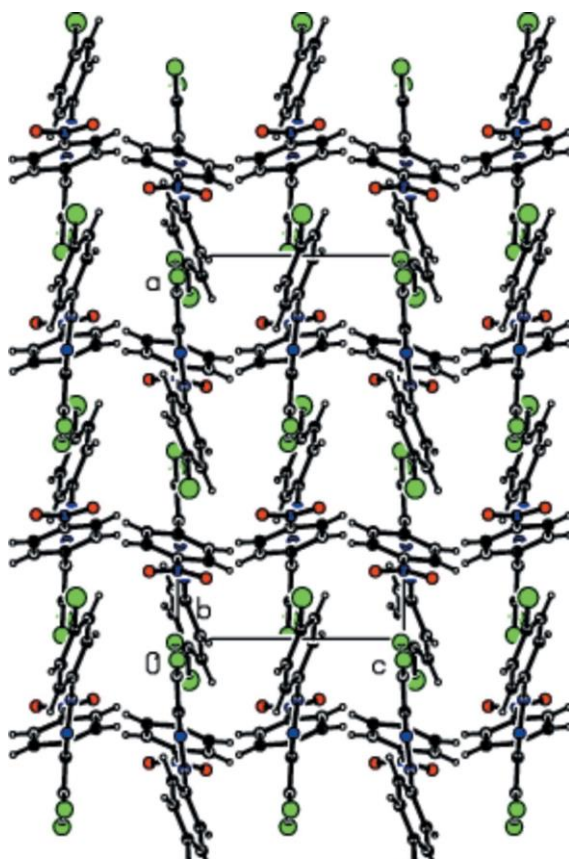
Cədvəl 2.3.7-nin ardı

(34) və (35) Birləşmələrinin kristal quruluşlarında Hirşfeld səthinə interatomik təmasların faiz göstəriciləri

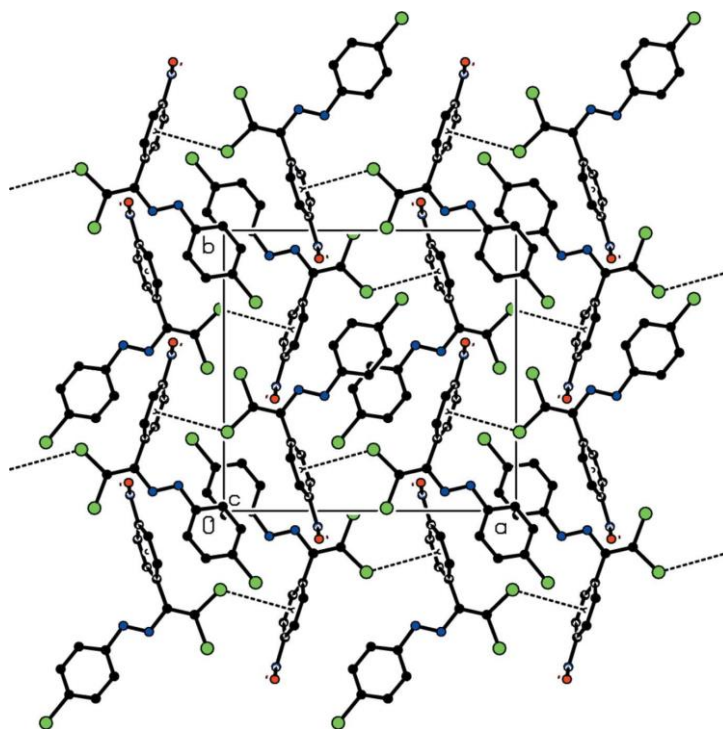
Əlaqə	(34)	(35)
O···H/ H···O	13.1	13.4
Cl···H/ H···Cl	12.7	21.9
H···H	11.4	11.5
Br···H/ H···Br	8.9	-
N···H/ H···N	6.9	7.0
Cl···C/ C···Cl	6.6	8.3
Cl···Br/ Br···Cl	5.2	-
Cl···O/ O···Cl	4.9	5.8
O···C/ C···O	3.8	3.9
Cl···N/ N···Cl	3.4	3.4
C···C	2.1	2.3
Br···C/ C···Br	1.5	-
Br···O/ O···Br	1.2	-
N···O/ O···N	1.1	1.0
Cl···Cl	1.0	5.9
N···C/ C···N	0.1	0.2
Br···N/ N···Br	0.1	-



Şəkil 2.3.10. Birləşmə (34)-ün kristalında zəncirlərin a oxuna paralel şəkildə uzandığını göstərən düzülüş.



**Şəkil 2.3.11.** Birləşmə (34)-də a oxu boyunca C–H···Cl əlaqələrini göstərən quruluşun təsviri.



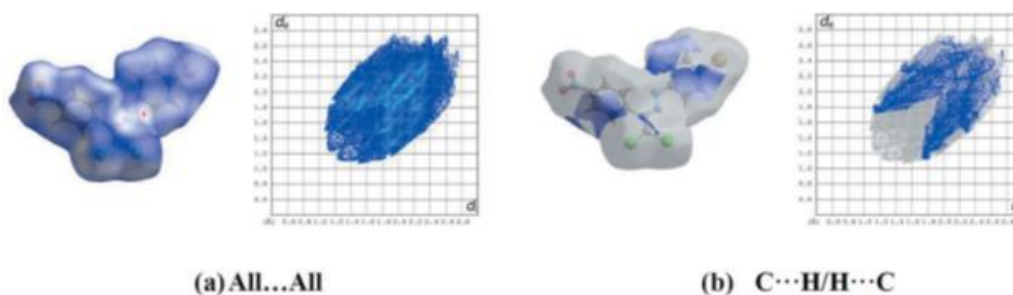
**Şəkil 2.3.12** Birləşmə (35)-də C–Cl··· $\pi$  əlaqələri vasitəsilə  $ab$ -ə paralel olan təbəqələrin yaranması.

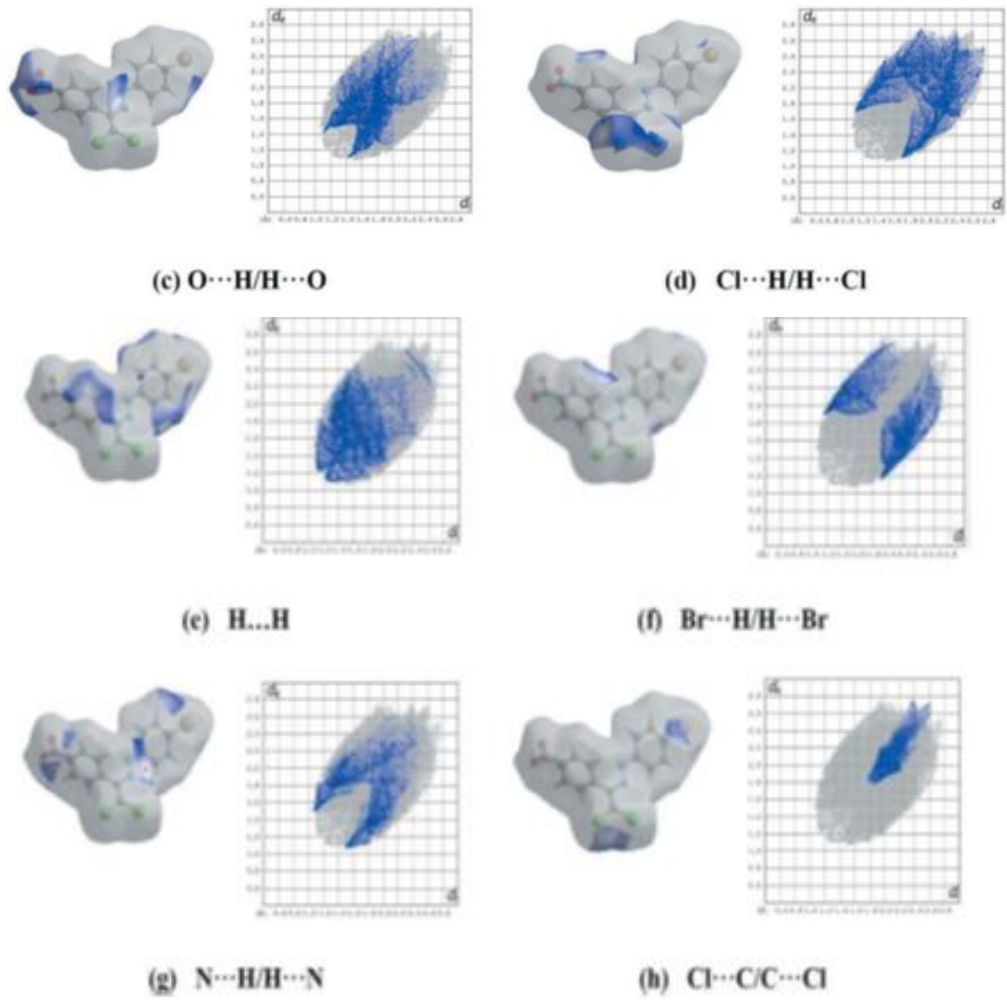
(34) Üçün daha yaxın əlaqələri və səthi üzərindəki mənfi  $d_{\text{norm}}$  qiymətlərini göstərən qırmızı nöqtələr C–H···O qarşılıqlı əlaqələrinə uyğun gəlir. O···H/H···O qarşılıqlı əlaqələri ikiölçülü barmaq izi sahələrində  $d_e+d_i\approx 2.5$  Å və Hirşfeld səthinə 13.1% təsiri ilə iki simmetrik geniş qanad şəklində özünü ifadə edir. 13.8% Payla (iştirakla) Cl···H/H···Cl qarşılıqlı əlaqələri  $d_e+d_i\approx 2.8$  Å -da kəskin simmetrik xətlər şəklində mövcuddur.

Əvvəldə də qeyd etdiyimiz kimi, molekullarası qarşılıqlı təsirləri ölçmək və vizuallaşdırmaq üçün  $d_{\text{norm}}$  səthi üzərindəki tünd qırmızı nöqtələr qısa molekullarası, açıq qırmızı nöqtələr isə digər daha zəif molekullarası qarşılıqlı təsirlər və “barmaq izləri” 34 üçün şəkil 2.3.13-də və 35 üçün isə şəkil 2.3.14-da əyani şəkildə verilmişdir.

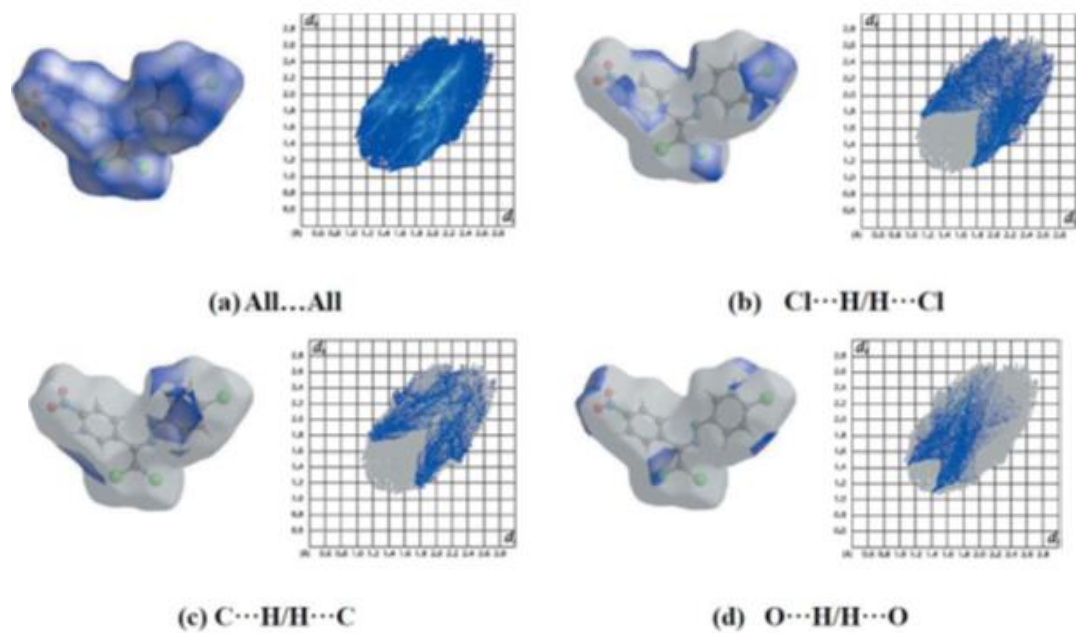
Birləşmə 35 üçün bütün qarşılıqlı təsirləri (a) göstərən və (b) C···H/H···C, (c) O···H/H···O, (d) Cl···H/H···Cl, (e) H···H, (f) Br···H/H···Br, (g) N···H/H···N və (h) Cl···C/C···Cl qarşılıqlı əlaqələri içərisində təsvir edilən Hirşfeld səthi təsvirləri və tam ikiölçülü barmaq izi sahələrini və  $d_i$  və  $d_e$  Hirşfeld səthində verilmiş nöqtəyə ən yaxın daxili və xarici məsafələri (Å-da) ifadə edir.

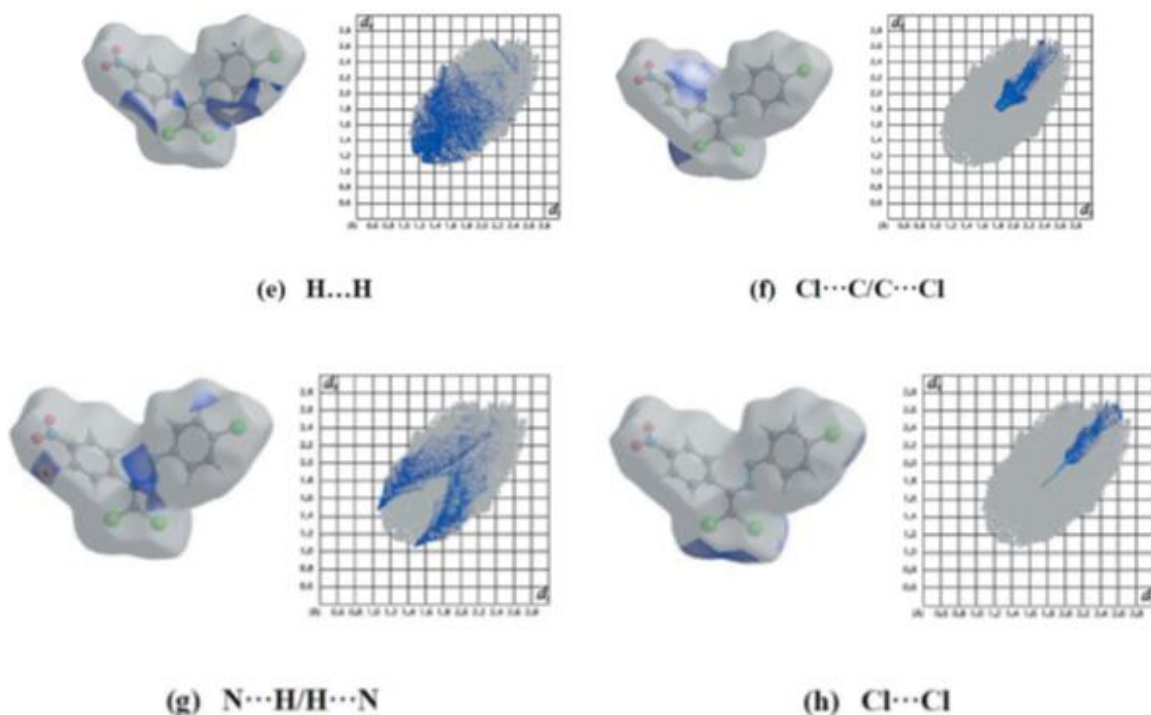
Birləşmə 34 üçün bütün qarşılıqlı təsirləri (a) göstərən və (b) Cl···H/H···Cl, (c) C···H/H···C, (d) O···H/H···O, (e) H···H, (f) Cl···H/H···Cl, (g) N···H/H···N və (h) Cl···Cl qarşılıqlı əlaqələri içərisində təsvir edilən Hirşfeld səthi təsvirləri və tam ikiölçülü barmaq izi sahələrini və  $d_i$  və  $d_e$  Hirşfeld səthində verilmiş nöqtəyə ən yaxın daxili və xarici məsafələri (Å-da) ifadə edir.





**Şəkil 2.3.13.** 34 Birləşməsi üçün «barmaq izi sahələri» və  $d_{\text{norm}}$  funksiyalı Hirşfeld sahə təsvirləri göstərilmişdir.



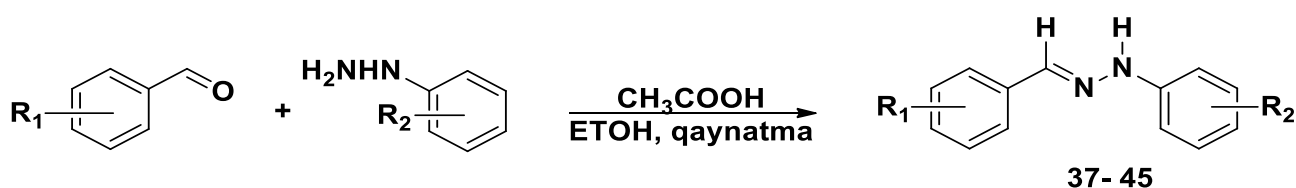


**Şəkil 2.3.14. 35** Birləşməsi üçün «barmaq izi sahələri» və  $d_{\text{norm}}$  funksiyalı Hirşfeld sahə təsvirləri göstərilmişdir

Birləşmə **35** üçün ümumilikdə Hirşfeld səthinə müxtəlif əlaqələrin faiz payı şəkil 2.3.14-də ikiölçülü barmaq izi sahələrində göstərilir. Cl...H/H...Cl qarşılıqlı əlaqələri  $d_e+d_i \approx 2.9$  Å ilə iki simmetrik qanad şəklində təsvir olunur və Hirşfeld səthinə 21.9% təsir edir (şəkil 2.3.16c). C...H/H...C və O...H/H...O qarşılıqlı əlaqələri müvafiq olaraq,  $d_e+d_i \approx 2.95$  və 2.5 Å-da (uyğun olaraq, 15.3%, 13.4% təsir edir) kəskin simmetrik xətlər şəklində mövcuddur. Hər iki birləşmənin Hirşfeld səthinə digər müxtəlif molekullarası qarşılıqlı əlaqələrdən göstərdiyi az faiz təsirləri cədvəl 2.3.8-də müqayisəli şəkildə verilmişdir. Baxmayaraq ki, **34** və **35** molekulları üçün verilmiş dəyərlər demək olar uyğun gəlir, lakin fenil halqasında müxtəlif halogen atomlarının – Br və Cl-un olması kristal quruluşlardakı fərqli molekulyar mühitin yaranması nəticəsində bəzi müxtəlifliklərin mövcud olmasına gətirib çıxarmışdır.

## 2.4. o, m, p-Nitrobenzalhidlərin 2,4-; 2,6-; 3,4-dixlor-fenilhidrazonları əsasında müvafiq dixlordiazadienlərin sintezi və RQA tədqiqatları

o, m, p-Nitrobenzalhidləri əsasında sintez edilmiş və hidrazin fraqmentində para vəziyyətdə halogen atomları olan dixlordiazadienlərdə (10, 22, 23, 34, 35, 36) halogen atomunun kristal dizayna əsaslı təsir göstərdiyini nəzərə alaraq 2,4-; 2,6-; 3,4-dixlor-fenilhidrazinlərlə tədqiqatlar davam etdirilmişdir (sxem 2.4.1). Burada əsas məqsəd sintez ediləcək müvafiq birləşmələrdə hidrazin fraqmentindəki Cl atomlarının sayının və vəziyyətinin kristal dizayna təsirinin öyrənilməsi olmuşdur.

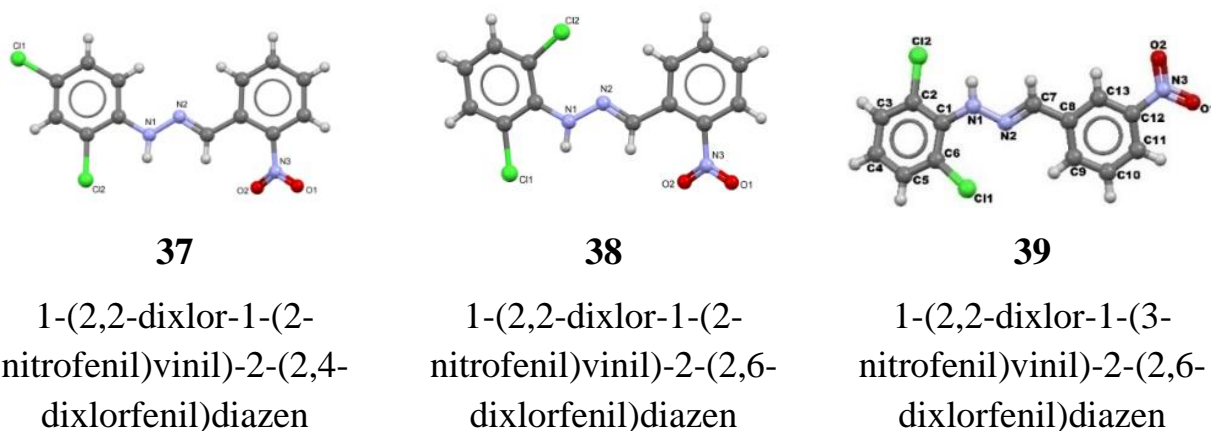


$R_1 = o, m, p\text{-NO}_2$ ,  $R_2 = 2,4\text{-dixlor-}, 2,6\text{-dixlor-}, 3,4\text{-dixlor-}$ .

### Sxem 2.4.1. 37-45 Fenilhidrazonların alınmasının ümumi sxemi

Sintez edilmiş fenilhidrazonlardan dixlordiazadienlərin sintezi ilə yanaşı funksional qrupların benzol halqasındakı vəziyyətinin kristal dizayna təsirini müəyyən etmək məqsədi ilə onlar üzərində RQA tədqiqatları aparılmışdır.

Birləşmələrin (şəkil 2.4.1) kristalloqrafik və quruluş məlumatları cədvəl 2.4.1-də verilmişdir.



**Şəkil 2.4.1. 37-39 Maddələrinin molekulyar quruluşları**



## Cədvəl 2.4.1

### 37, 38 və 41 birləşmələrinin kristaloqrafik və quruluş məlumatları

	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>41</b>
Formul	$C_{13}H_8Cl_2N_3O_2$	$C_{13}H_8Cl_2N_3O_2$	$C_{13}H_8Cl_2N_3O_2$
Mr	310.13	310.13	310.13
Kristallik qəfəsi	Triklirik	Monoklinik	Monoklinik
Fəza qrupu	$P_1$	$P2_1/c$	$P2_1$
a, (Å)	7.6115 (11)	4.0673 (5)	7.1169 (15)

### Cədvəl 2.4.1-nin ardı

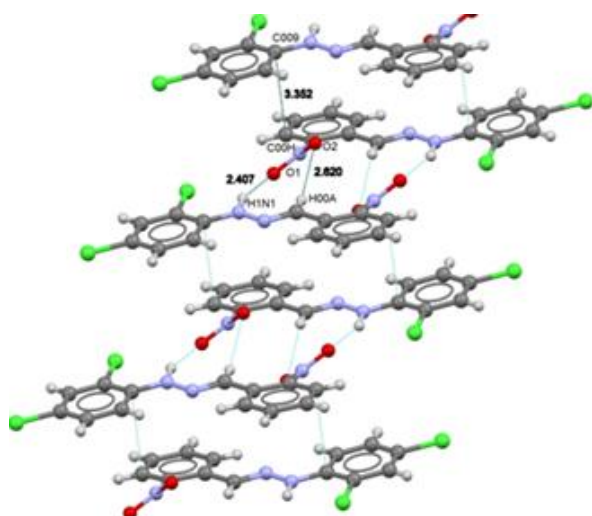
### 37, 38 və 41 birləşmələrinin kristaloqrafik və quruluş məlumatları

	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>41</b>
b, (Å)	11.5961 (17)	25.200 (3)	12.689 (3)
c, (Å)	37.959 (5)	12.9655 (16)	7.6890 (17)
$\alpha$ , °	84.661 (4)	90	-
$\beta$ , °	88.681 (4)	97.662 (5)	105.978 (8)
$\gamma$ , °	85.477 (4)	90	-
V, (Å <sup>3</sup> )	3325.1 (8)	1317.0 (3)	667.6 (3)
$\rho$ (hesab.), g/sm <sup>3</sup>	1.326	1.564	0.49
Z	8	4	2

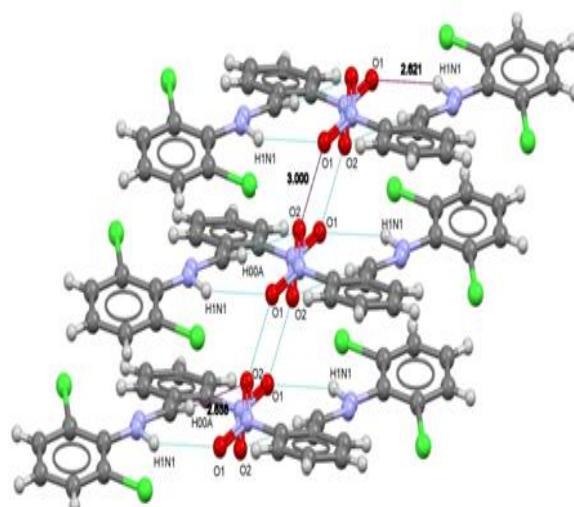
Birləşmə **37**-yə nəzər yetirdikdə görünür ki, nitro qrupda olan oksigen atomları azometin qrupu ilə (–HN=N–CH–) iki hidrogen rabitəsi [ $O\cdots HC$  (2.620 Å),  $O\cdots NH$  (2.407 Å)] yaratmışdır. Birləşmə **38**-in quruluşunda isə hidrogen rabitələri [( $O\cdots HC$  (2.58 Å),  $O\cdots NH$  (2.621 Å)] ilə yanaşı  $O\cdots O$  qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər də [ $O\cdots O$  (3.000 Å)] müşahidə edilmişdir ki, bu da  $NO_2$  qruplarının fəzada bir-birini örtməsi ilə əlaqədar olmuşdur. Bele ki, **38**-in quruluşunda  $NO_2$  qrupları  $113.13^\circ$  bucaq altında yerləşmişlər (şəkil 2.4.2). Birləşmə **37** -də isə bu  $O\cdots O$  qarşılıqlı təsir müşahidə olunmamışdır.

Şəkil 2.4.3-də **41** quruluşuna nəzər yetirsək görərik ki, burada güclü hidrogen rabitəsinin [ $O\cdots NH$  (2.377Å)] mövcudluğu ilə yanaşı digər molekulardan fərqli

olaraq oksigen və xlor atomu arasında [O...Cl (3.286 Å)] qeyri-kovalent rabitə əmələ gətirmişdir. Bu qarşılıqlı təsir isə nitro qrupun meta vəziyyətdə olması hesabına yaranmışdır. Eyni zamanda burada Cl-O-HN atomları arasındakı bucağın 48.69° təşkil etməsi bu qarşılıqlı təsirin yaranmasına imkan verir. Beləliklə, nitro qrupların və xlor atomlarının benzol halqasındakı vəziyyətlərinə görə kristalın qablaşması zamanı fərqli dizaynların yarandığı müşahidə edilmişdir. Buradan belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, benzoy aldehydində nitro qrupun və fenilhidrazində isə Cl atomlarının vəziyyətini dəyişməklə kristal qəfəsə yeni dizayn vermək olar [140, s.37-43].

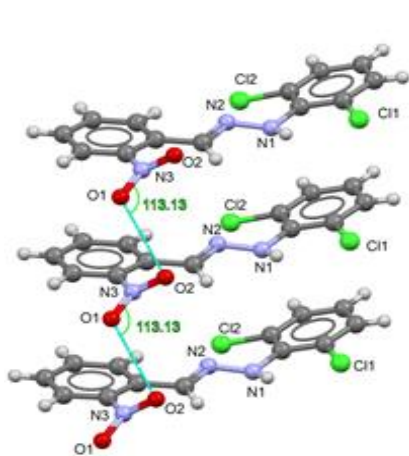


**37.** 1-(2,4-dixlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazin

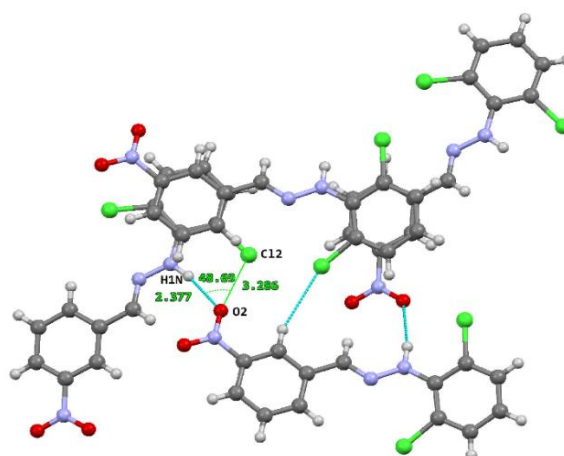


**38.** 1-(2,6-dixlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazin

**Şəkil 2.4.2.** (E)-1-(2,4-dixlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazin (**37**) və (E)-1-(2,6-dixlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin (**38**) molekulyar quruluşları



**38**

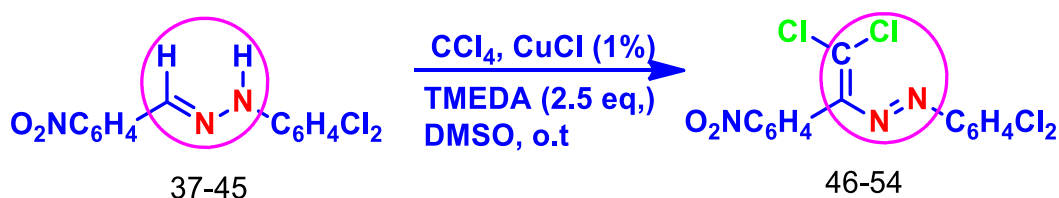


**41**

**Şəkil 2.4.3.** **38** və **41** birləşmələrində molekullar arasındakı qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər və bucaqlar qırıq-qırıq xətlərlə göstərilmişdir.

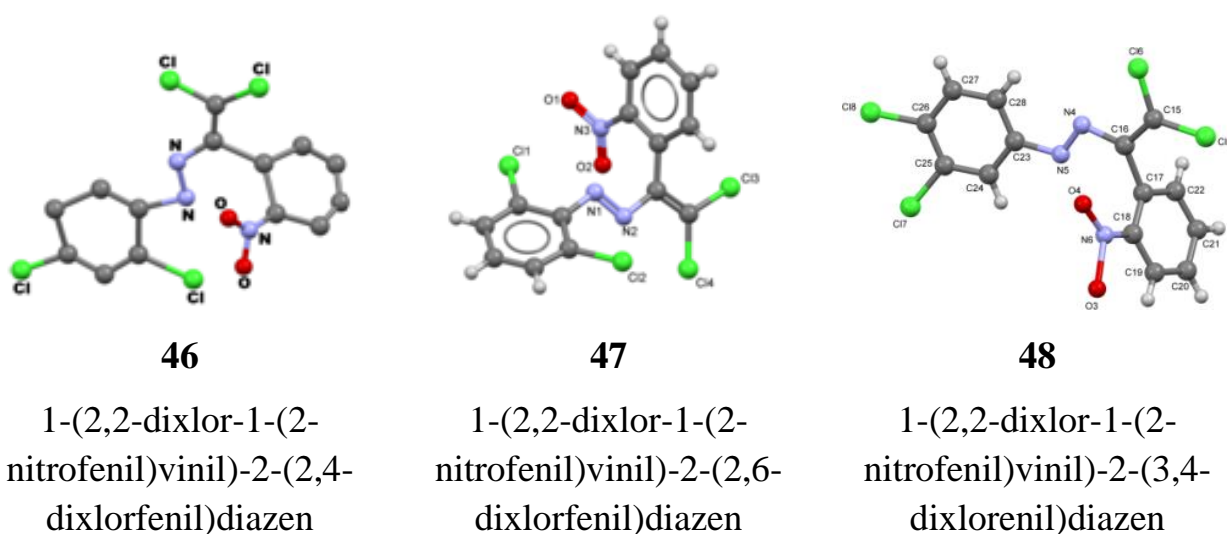
Qeyd edək ki, hidrazin molekullarında iki xlor atomunun olmasına baxmayaraq, dixlordiazadienlərdən fərqli olaraq, bu molekullarda Cl...Cl əlaqələri müşahidə edilməmişdir. Bu isə fenilhidrazonlarda molekullarası güclü hidrogen rabitəsinin yaranması, kristalının qablaşmasında Cl atomlarının bir-birindən maksimum uzaqlaşması, başqa sözlə molekulların “baş-quyruq” prinsipi ilə yerləşməsilə əlaqədar olmuşdur. Sintez edilmiş fenilhidrazonların kristallarının formalaşmasında əsasən qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrin (O...HC (2.58Å), O...NH(2.377Å), O...Cl (3.164Å), O...O(3.000Å) rolu müəyyən edilmişdir.

Sintez edilmiş **37-45** fenilhidrazonlardan müvafiq **46-54** dixlordiazadinenlər sintez edilmişdir (sxem 2.4.2).



**Sxem 2.4.2.** 46-54 Birləşmələrinin alınmasının ümumi sxemi

Dixlordiazadienlərin quruluşu NMR ilə yanaşı RQA tədqiqat üsulu ilə tam təsdiq olunmuşdur. Maddələrin molekulyar quruluşları aşağıdakı şəkildə göstərilmişdir (şəkil 2.4.4).



**Şəkil 2.4.4.** 46-48 Birləşmələrinin molekulyar quruluşları

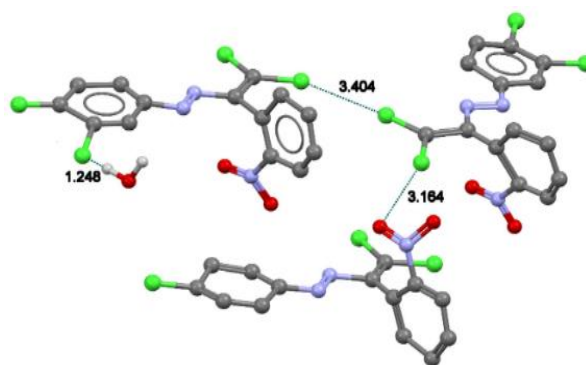
**46-48** Birləşmələrinin kristalloqrafik quruluş və məlumat parametrləri aşağıdakı cədvəldə verilmişdir (cədvəl 2.4.2).

**Cədvəl 2.4.2**

**46, 47 və 48 maddələrinin quruluş parametrləri**

	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>
Formul	$C_8H_6Cl_4N_4O_2$	$C_{14}H_7Cl_4N_3O_2$	$C_{14}H_7Cl_4N_3O_2$
Mr	391.03	391.03	391.03
$\lambda$ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Temperatur, K	296 (2)	296 (2)	296 (2)
Kristallik qəfəsi	Triklirik	Monoklinik	Triklirik
Fəza qrupu	P1	$P2_1/c$	P1
a, (Å)	7.6115 (11)	a=8.0881 (9)	a=14.009 (2)
b, (Å)	11.5961 (17)	b=28.668 (3)	b=15.4757 (18)
c, (Å)	37.959 (5)	c=7.4787 (9)	c=31.497 (4)
$\alpha$ , °	84.661 (4)	90	90
$\beta$ , °	88.681 (4)	111.756 (4)	90
$\gamma$ , °	85.477 (4)	90.	90
V, (Å <sup>3</sup> )	3325.1 (8)	1610.6 (3)	6828.6 (16)
$\rho$ (hesab.), g/sm <sup>3</sup>	1.326	1.613	1.458
Z	8	4	8

Xlor atomlarının sayının kristal dizayna təsirini öyrənmək məqsədi ilə yalnız orto nitrobenzoy aldehidi əsasında sintez edilmiş birləşmələrdən monokristallar yetişdirilmiş və RQA tədqiqatları aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, **48** birləşməsində benzol nüvəsindəki halogen atomları kristal dizaynın formalaşmasında iştirak etmir. Bunun isə əsas səbəbi vinil qrupunun xlor atomunun digər molekulun nitro qrupunun oksigen atomu [ $Cl \cdots O$  (3.554 Å)] və ikinci bir molekulun vinil qrupundakı xlor atomu ilə [ $Cl \cdots Cl$  (3.404Å)] ilə yaratmış olduğu qeyri-kovalent əlaqələr hesabına kristalın qablaşmasında sözügedən halogen atomları iştirak edə bilməmişdir (şəkil 2.4.5).



**Şəkil 2.4.5. 48** Birləşməsinin molekullararası əlaqəsi yaşıl qırıq-qırıq xətlərlə göstərilmişdir

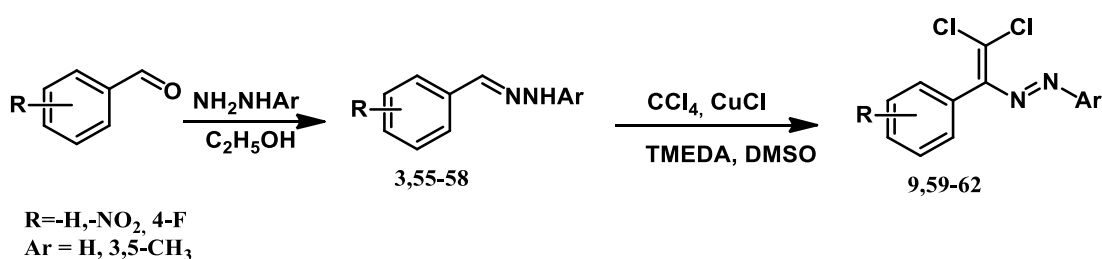
Beləliklə, belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, kristalların formalaşmasında ciddi bir qanunauyğunluq yoxdur. Bu isə polifunksional birləşmələrdə zaman zaman müxtəlif qeyri-kovalent əlaqələrin önə çıxması və yaxud da birgə qeyri-kovalent əlaqələrin təsirlərinin əsas rola malik olduğunu göstərir [3, s.139-140].

## **2.5. Fenilhidrazonlardakı funksional qrupların kristal dizaynına və reaksiyanın istiqamətinə təsiri**

o, m, p-Nitrobenzoy aldehydləri əsasında sintez edilmiş dixlordiazadienlərdə aldehyd və hidrazin fraqmentindəki qrupların təbiətinin, vəziyyətinin və sayının kristal qəfəsin formalaşması ilə yanaşı kristal dizayna da əsaslı sürətdə təsir etdiyini nəzərə alaraq [13, s.5-10; 21, s.1541-1543; 76, s.482-485; 141, s.24-28; 209, s.1220-1221; 210, s.213-215], bu istiqamətdə yeni tədqiqat işləri aparılmışdır. Belə ki, aldehyd fraqmentində nitro, flüor, dimetilamin, metoksi qrupları, hidrazin fraqmentində isə elektrodonor metil ( $4\text{-CH}_3$ ;  $3,5\text{-(CH}_3)_2$ ) və elektroakseptor sian ( $4\text{-CN}$ ) qrupları daxil etməklə müvafiq dixlordiazadienlər sintez edilmiş, onların RQA tədqiqatları aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bəzi hallarda funksional qruplar hətta reaksiyanın istiqamətinə belə təsir edir. Sintez olunan birləşmələrin fizioloji aktivlik göstərəcəyini də qabaqcadan söyləmək olar. Qeyd edək ki, birləşmələrin tərkibində azo qrupun, heminal dixlorəvəzli ikiqat rabitənin, farmokor  $\text{CH}_3$  və  $\text{NO}_2$

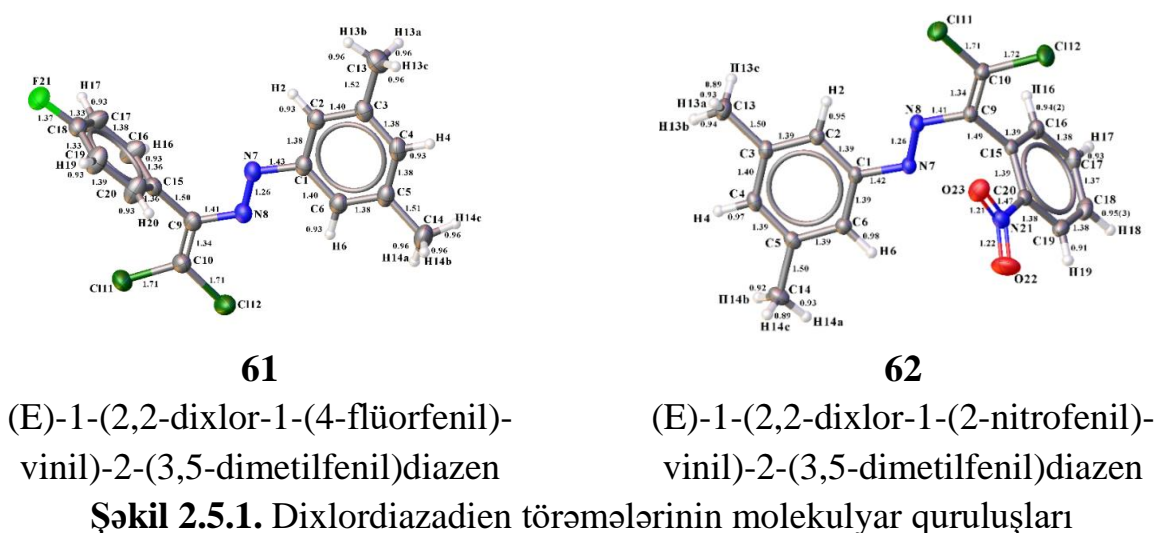
qruplarının olması buna əsas verir [164, s.205-207].

İlk olaraq hidrazin fraqmentindəki halogen atomlarının elektrodonor dimetil qrupları ilə əvəz edərək 2-NO<sub>2</sub> və 4-F benzoy aldehydlərinin reaksiyaları aparılmış və sintez edilmiş birləşmələrin kristal quruluşları əvvəlki tədqiqatlarda sintez edilmiş **A** [(E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazen] [13 s.5-10] maddəsi ilə müqayisəli tədqiq edilmişdir. Bu cür seçimdə əsas məqsəd dixlordiazabutadien törəmələrinin sintezi ilə yanaşı alınan birləşmələrdə yaranan yeni qeyri-kovalent əlaqələrin öyrənilməsi olmuşdur. Fenilhidrazin və 3,5-dimetilfenilhidrazin əsasında sintez edilən fenilhidrazonların CCl<sub>4</sub>-lə reaksiyaları tədqiq edilmişdir (sxem 2.5.1).



### Sxem 2.5.1. 55-62 Birləşmələrinin alınmasının ümumi sxemi

Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu NMR ilə təsdiq olunmuşdur. **55**, **56** və **59** birləşmələrinin NMR spektrləri ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [164, s.205-207; 241, s.5649-5650; 260, s.1334-1337]. **61** və **62** birləşmələrinin molekulyar quruluşları RQA tədqiqatlarına əsasən təsdiq edilmişdir (şəkil 2.5.1).

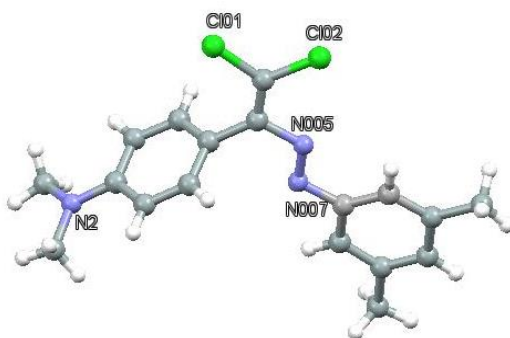


Sintez olunmuş birləşmələrdən **61** və **62**-nin kristaloqrafik və quruluş məlumatları aşağıdakı cədvəldə verilmişdir (cədvəl 2.5.1).

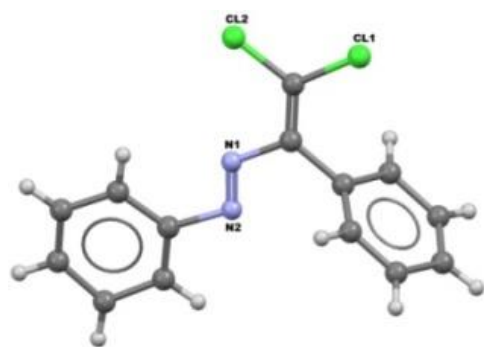
## 61 və 62 birləşmələrinin kristaloqrafik və quruluş məlumatları

	<b>61</b>	<b>62</b>
Formul	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Mr	323.18	331.97
Kristallik qəfəsi	Rombik	Triklirik
Fəza qrupu	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P1
a, (Å)	5.4674 (10)	7.6115 (11)
b, (Å)	15.586 (3)	11.5961 (17)
c, (Å)	18.687 (3)	37.959 (5)
α, °		84.661 (4)
β, °		88.681 (4)
γ, °		85.477 (4)
V, (Å <sup>3</sup> )	1592.4 (5)	3325.1 (8)
ρ (hesab.), g/sm <sup>3</sup>	1.348	1.326
Z	4	8

Alınmış birləşmələrin (**61**, **62**) kristal quruluşları əvvəlki tədqiqatlarda sintez edilmiş **A**, **B**[14, s.45-50] 4-(2,2-dixlor-1-((3,5-dimetilfenil)diazenil)vinil)-N,N-dimetilanilin və **9** (E)-1-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)-2-fenildiazen maddələri ilə müqayisə edilmişdir.

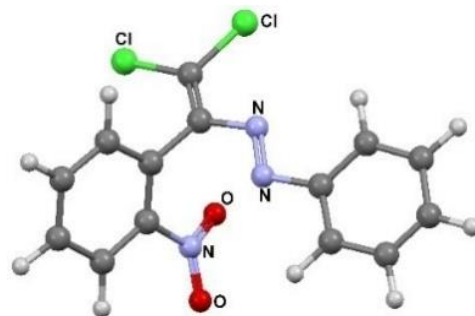
**B.**

4-(2,2-Dixlor-1-((3,5-dimetilfenil)diazenil)vinil)-N,N-dimetilanilin



**A**

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



**9**

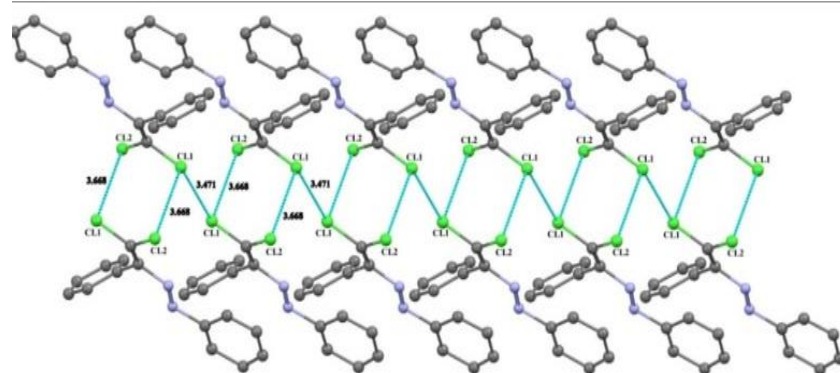
(E)-1-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)-  
2-fenildiazen

**Şəkil 2.5.2. A, B və 9 birləşmələrinin molekulyar quruluşları**

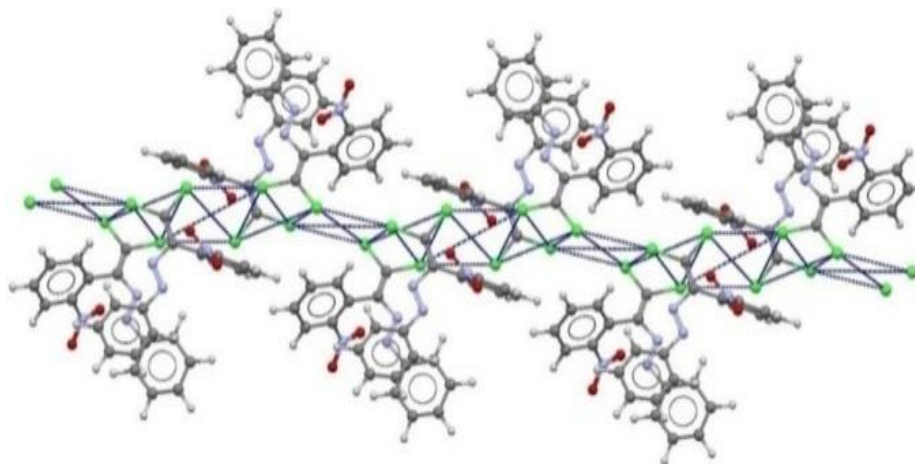
**A** ilə müqayisə zamanı görünür ki, fenilhidrazin molekulunda elektrodonor metil qruplarının, aldehid molekulunda isə elektroakseptor nitro qrupun və flüor atomunun olması kristal qəfəsin dizaynına, kristal qəfəsin həcminə, qəfəsdəki molekulların sayına və beləliklə də molekullararası qeyri-kovalent əlaqələrin parametrlərinə əsaslı təsir etmişdir.

Maraqlıdır ki, əvvəlki tədqiqatlarda sintez edilmiş **9** (E)-1-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)-2-fenildiazen, **B**, və **62** (E)-1-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)-vinil)-2-(3,5-dimetilfenil)diazen birləşmələrindən fərqli olaraq **61** (E)-1-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil)-2-(3,5-dimetilfenil)diazen birləşməsində Cl $\cdots$ Cl əlaqələri müşahidə edilməmişdir. Bu isə quruluşdan da göründüyü kimi, **9**, **A**, **B** və **62** birləşmələrindən fərqli olaraq **61**-də CH<sub>3</sub> qrupunun H atomları qonşu molekulun vinil qrupunun xlor atomları ilə yeni Cl $\cdots$ H hidrogen rabitələri yarandığından Cl atomları bir-birindən maksimum məsafədə yerləşmiş və nəticədə kristalın dizaynında iştirak etməmişdir. Buradan belə bir qənaətə gəlmək olar ki, benzol halqasındakı funksional qrupların təbiəti kristal dizayna əsaslı surətdə təsir edir [2, s.230-236] (şəkil 2.5.3).

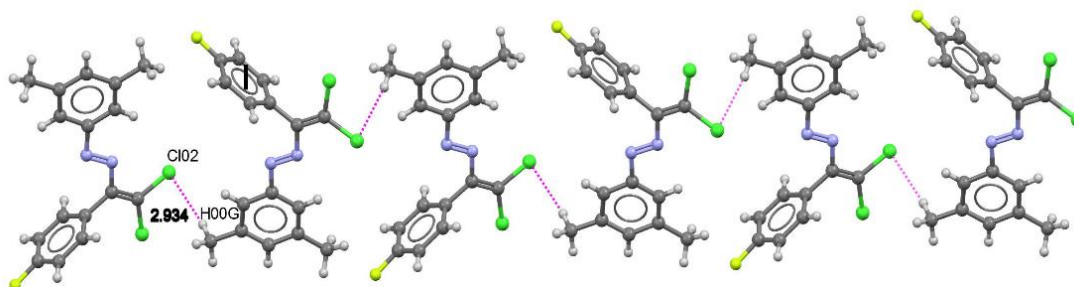




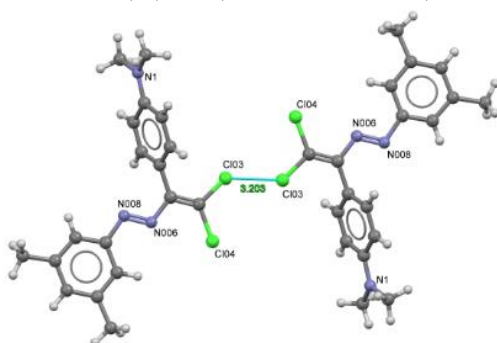
**A.** (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenil-diazen



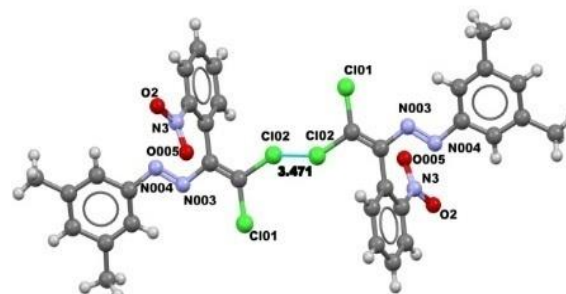
**9.** (E)-1-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)-2-fenildiazen



**61.** (E)-1-(2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil)-2-(3,5-dimetilfenil)diazen



**B.** 4-(2,2-dixlor-1-((3,5-dimetilfenil)diazenil)vinil)-N,N-dimetilanilin

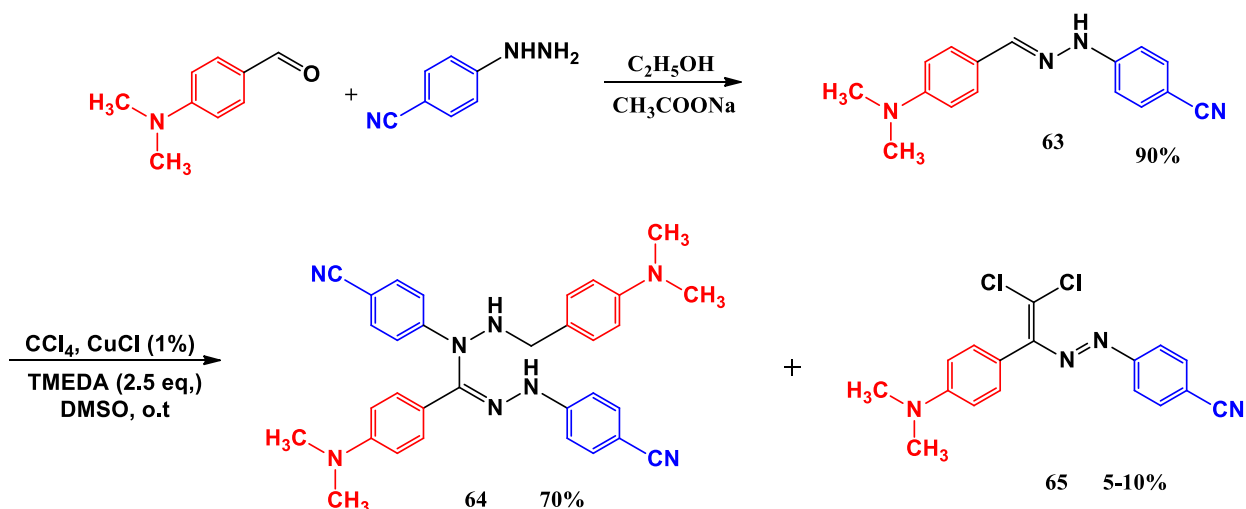


**62.** (E)-1-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)-2-(3,5-dimetilfenil)diazen

**Şəkil 2.5.3.** Ştrixlənmiş xətlər molekullararası qeyri-kovalent Cl...Cl əlaqələrini göstərir.

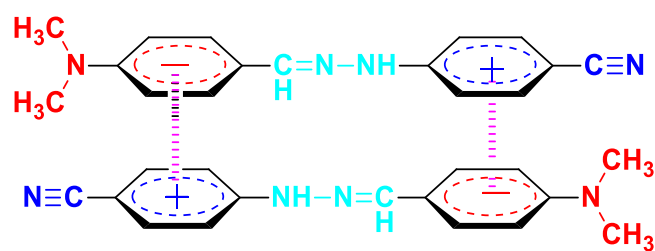
Beləliklə, müəyyən edilmişdir ki, benzoy aldehydinə və fenilhidrazinə müxtəlif funksional qrupların daxil edilməsi qeyri-kovalent əlaqələrin parametrlərinə təsir etmiş və bu əlaqələr kristal qəfəsin dizaynında özünü əsaslı surətdə büruzə vermişdir [4, s.5-6].

Elektroakseptor qrup olan nitro qrupu elektrodonor dimetilamin ilə əvəz edərək tədqiqatlar davam etdirilmişdir. Digər fenilhidrazonlardan fərqli olaraq 4-dimetilaminobenzoy aldehydi ilə 4-siano-fenilhidrazin əsasında sintez edilmiş (E)-4-(2-(4-dimetilamin)benziliden)hidrazinil)benzonitril (**63**) ilə eyni şəraitdə aparılmış reaksiya zamanı əsas reaksiya məhsulu olaraq müvafiq dixlordiazadien deyil fenilhidrazonun dimerləşməsi nəticəsində farmazan törəməsinin alınması müəyyən edilmişdir (sxem 2.5.2).



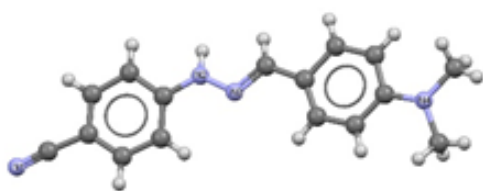
**Sxem 2.5.2. 63-65 irləşmələrinin alınmasının ümumi sxemi**

Farmazan törəməsinin əmələ gəlməsinin səbəbi çox ehtimal ki, birləşmə **63**-də benzol halqalarının elektron sıxlığının müxtəlifliyi ilə əlaqədardır. Belə ki, benzol nüvələri arasında  $\pi$ - $\pi$  qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin yaranması nəticəsində kristal daha kompakt qablaşdığından hidrazonun dimerləşməsinə əlverişli şərait yaratmışdır. Hidrazonun quruluşu həm NMR həm də RQA metodu ilə təsdiqləndiyindən həm də belə bir ehtimal etmək olar ki, reaksiya zamanı məhlulda benzol nüvələri arasında  $\pi$ - $\pi$  qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin yaranması nəticəsində molekullarası məsafə kiçilmiş, bu da hidrazon molekullarının tikilməsi ilə nəticələnmişdir (sxem 2.5.4).

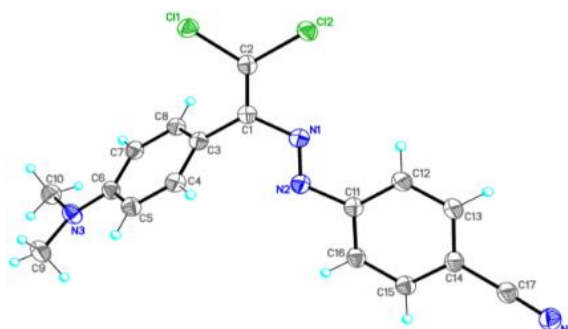


Şəkil 2.5.4. Benzol nüvələri arasında  $\pi$ - $\pi$  qarşılıqlı təsirlər

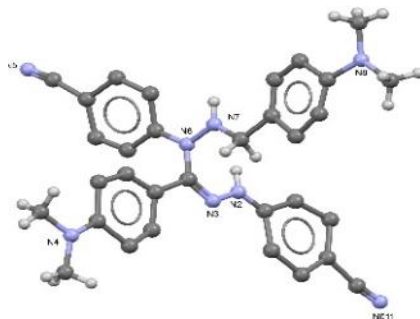
Sintez edilmiş **63-65** birləşməsinin quruluşu RQA metodu ilə təsdiq olunmuş quruluşları şəkil 2.5.5-də verilmişdir.



**63.** ((E)-4-{2-[4-(dimetilamin)benziliden]hidrazinil}benzonitril



**65.** (E)-4-{(2,2-dixlor-1-[4-(dimetilamin)fenil]vinil) diazenil}benzonitril



**64.** (Z)-1,4-bis(4-sianofenil)-4-(dimetilamin)-5-[4-(dimetilamin)benzil]farmazan

Şəkil 2.5.5 Alınmış birləşmələrin molekulyar quruluşları

Alınmış birləşmələrin kristalloqrafik və quruluş məlumatları aşağıdakı cədvəldə verilmişdir (cədvəl 2.5.2).

Cədvəl 2.5.2

**63, 64 və 65 birləşmələrinin kristalloqrafik və quruluş məlumatları**

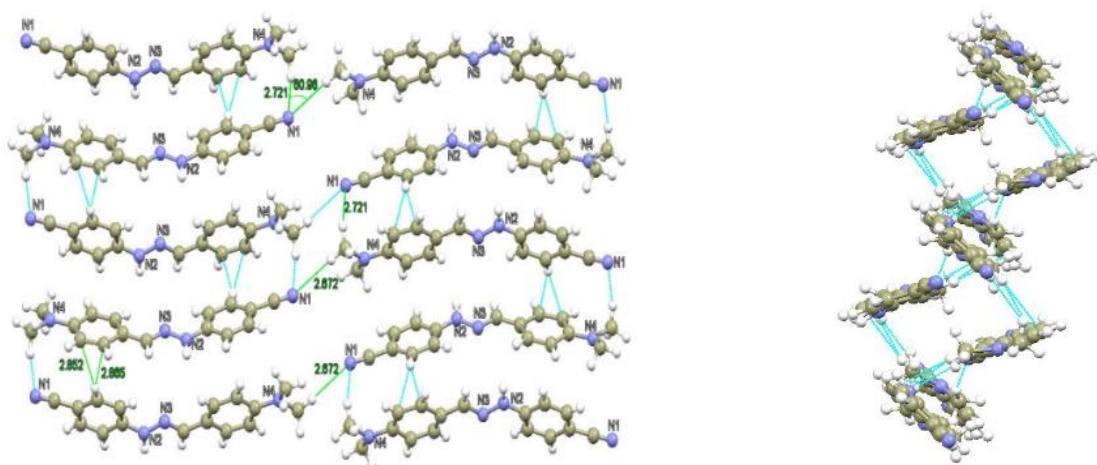
	<b>63</b>	<b>64</b>
Formul	$C_{16} H_{16} N_4$	$C_{32} H_{32} N_8$
Mr	264	528
Kristallik qəfəsi	Monoklinik	Triklirik

## 63, 64 və 65 birləşmələrinin kristalloqrafik və quruluş məlumatları

	<b>63</b>	<b>64</b>
Fəza qrupu	P2 <sub>1</sub> /n	P <sub>1</sub>
a, (Å)	6.0325 (8)	11.3580 (19)
b, (Å)	7.5897 (10)	11.732 (2)
c, (Å)	30.814 (4)	12.428 (2)
$\alpha$ , °	90	108.058 (5)
$\beta$ , °	90.885 (5)	98.545 (5)
$\gamma$ , °	90	99.731 (5)
V, (Å <sup>3</sup> )	1410.6 (3)	1515.8 (5)
$\rho$ (hesab.), g/sm <sup>3</sup>	1.278	1.009
Z	4	4

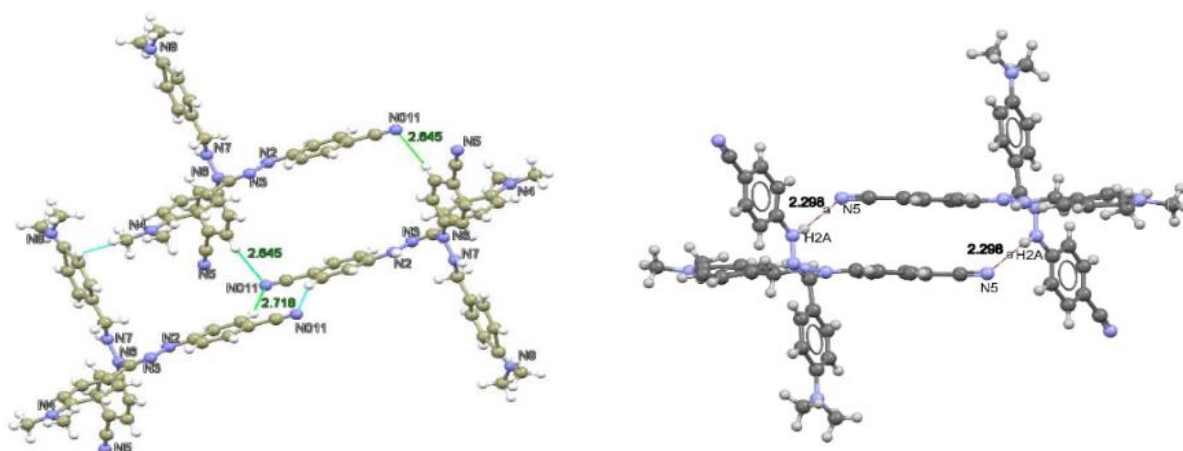
Qeyd edək ki, farmazanların geniş tətbiq sahələrinə malik olduğu müsbət xüsusiyyətləri əsas götürərək bu reaksiyadan farmazanların yeni alınma üsulu kimi geniş spektrdə istifadə etmək olar.

Qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrin enerjisi müvafiq kovalent rabitələrin enerjisi ilə müqayisədə xeyli aşağıdır, lakin müxtəliflik və yayılmasına görə onların reaksiyanın gedişinə ümumi təsiri həlledici ola bilər. Molekulyar quruluş formulundan da göründüyü kimi benzol nüvələrinin qarşılıqlı cəzətməsi nəticəsində yaranmış  $\pi$ - $\pi$  qarşılıqlı təsirlərin (2.852Å) və eləcə də nitril qrupunun qonşu molekullarla yaratmış olduğu iki hidrogen rabitəsinin [(2.721Å), (2.571Å)] olması hesabına molekullar üfqü istiqamətdə «quyruq-quyruq», paralel olaraq «baş-quyruq» prinsipi [88, s.661-663; 89, s.889-891] ilə bir-birinə maksimum yaxınlaşmışdır. Bu isə sonda dimerləşmə məhsulunun **64** alınmasına gətirib çıxartmışdır [141, s.24-28; 142. s.77-78] (şəkil 2.5.6).



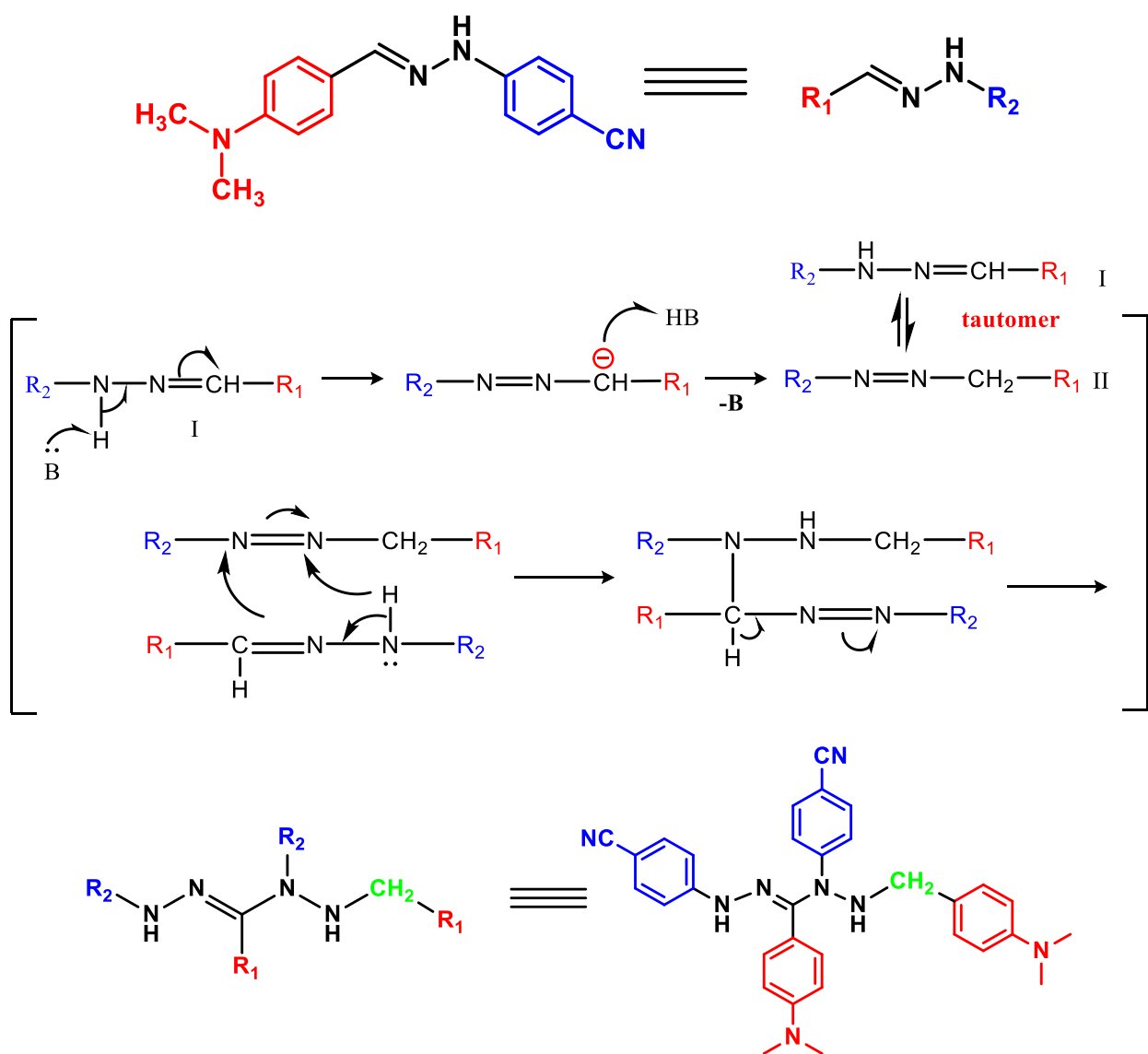
**Şəkil 2.5.6 63** Molekulunda  $\pi$ - $\pi$  qarşılıqlı təsirlər və hidrogen rabitələri qırıq-qırıq xətlərlə göstərilmişdir

Ədəbiyyatda fenilhidrazonların bu tip dimerləşmə reaksiyaları barəsində məlumatlara rast gəlinə də heç bir halda onun quruluşu RQA metodu ilə təsdiq olunmamışdır. Misal olaraq aldehidlərin fenilhidrazonları əsasında uyğun turşulara oksidləşməsi zamanı da aralıq birləşmə kimi dimerləşmə məhsulunun alınması kütlə spektrometriyası və NMR metodu ilə təsdiq edilməsini göstərmək olar. Belə ki, müəlliflər [168, s.118-120] dimerləşmə məhsulunun davamsız olduğunu qeyd edərək quruluşunu yalnız bu metodlar vasitəsilə öyrəndiklərini qeyd etmişdirlər. Bizim misalda isə dimerləşmə məhsulunun monokristal yetişdirilmiş və RQA vasitəsi ilə quruluşu öyrənilmişdir. **64** Birləşməsinə nəzər yetirsək görərik ki, birləşmənin davamlı olmasının əsas səbəbi molekullararası 2 növ güclü hidrogen rabitəsinin ( $\text{NH}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$  (2.298 Å) və  $\text{Ar-H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$  (2.645 Å)) olmasıdır (şəkil 2.5.7).



**Şəkil 2.5.7. 64** Birləşmədə molekullararası hidrogen rabitələri qırıq-qırıq xətlərlə verilmişdir.

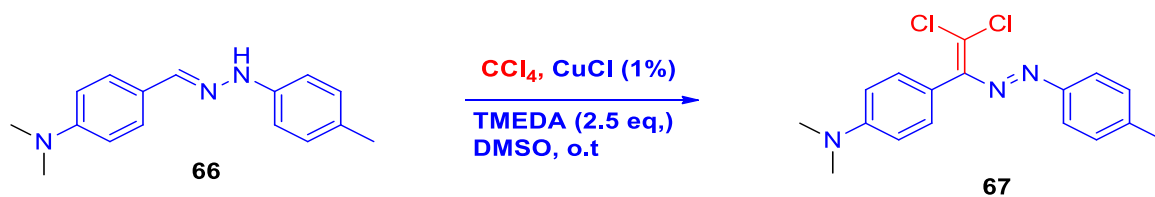
Yuxarıda deyilənlərə əsaslanaraq, dimerləşmə məhsulunun alınmasının ehtimal olunan mexanizmi aşağıdakı sxemdə göstərilmişdir. İlk olaraq TMEDA mühitində fenilhidrazonun tautomer formaya **II** keçməsi baş verir. Sonra isə hidrazonla yaxın məsafədə yerləşməsi nəticəsində molekullarası tikilmə (C–N rabitəsinin yaranması) və müvafiq qruplaşmalar nəticəsində **64** birləşməsinin – farmazan törəməsinin alınması baş verir. Ümumilikdə isə bu çevrilmələr sinxron baş verdiyindən reaksiya mexanizmi üçün aşağıdakı sxemi təklif etmək olar.



**Sxem 2.5.3.** **64** Birləşməsinin alınmasının ümumi mexanizmi

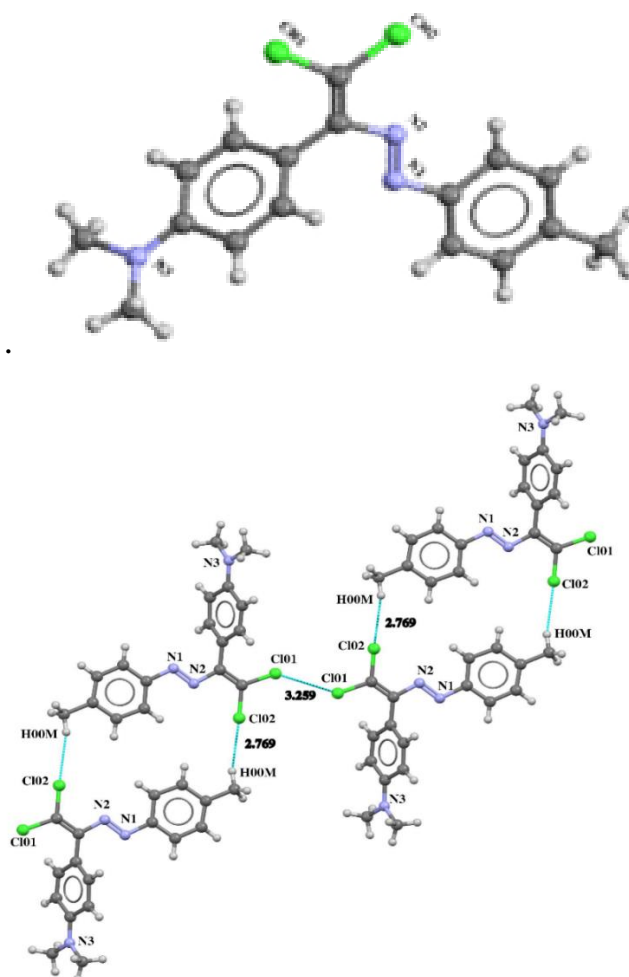
Tədqiqatları davam etdirərək hidrazin fraqmentində elektroakseptor CN əvəzinə elektrodonor CH<sub>3</sub> qrupu əvəzlədikdə farmazanın alınması müşahidə edilməmiş,

yalnız yüksək çıxımla yalnız dioxlordiazadien alınmışdır. **67** Birləşməsinin quruluşu RQA metodu ilə təsdiqlənmişdir [14, s.45-50].



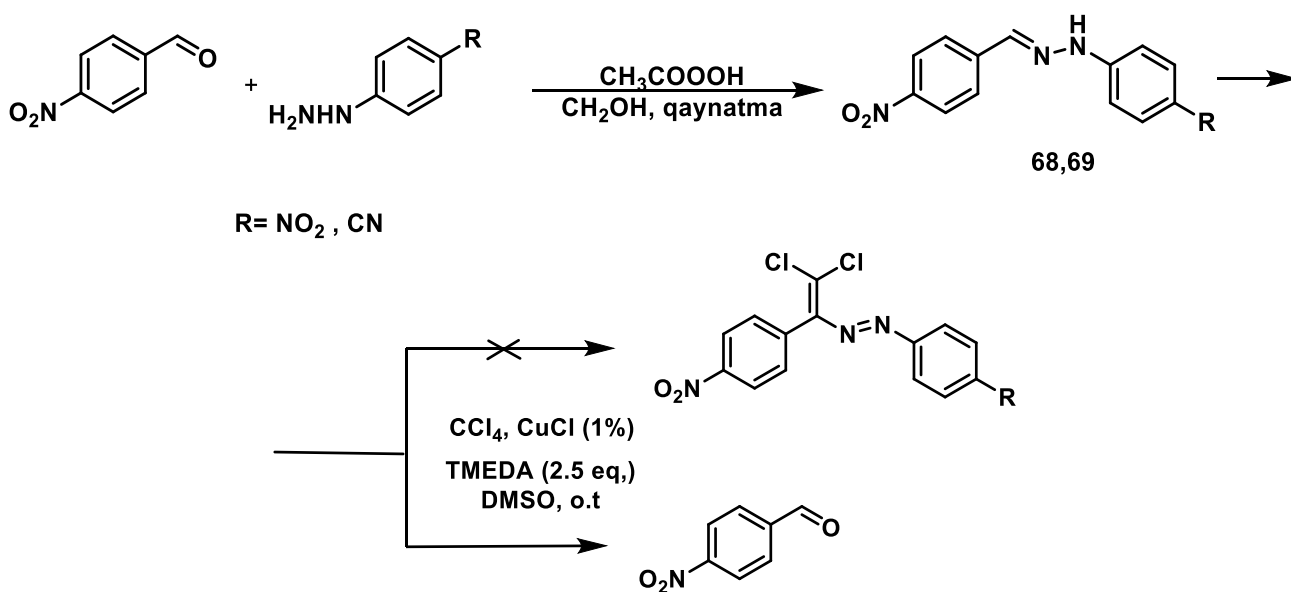
**Sxem 2.5.4** (E)-4-(2,2-dixlor-1-(p-toluldiazenil)vinil)-N,N-dimetilanilin alınması sxemi

Şəkildən də görüldüyü kimi kristalın formalaşmasında molekullarası  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  [3.399Å] və  $\text{Cl}\cdots\text{H}$  [2.769Å] qeyri-kovalent əlaqələri rol oynamışdır ki, bu əlaqələr də qırıq-qırıq xətlərlə göstərilmişdir (şəkil 2.5.8)



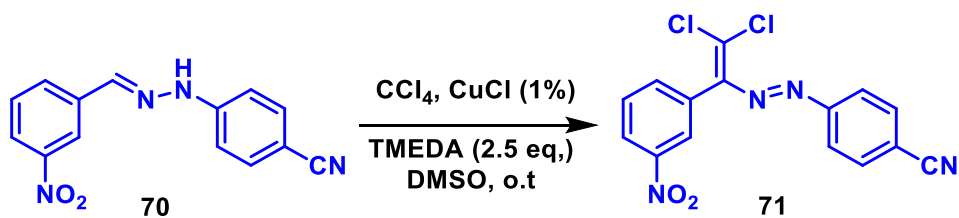
**Şəkil 2.5.8.** (E)-4-(2,2-dixlor-1-(p-toluol-diazenil)vinil)-N,N-dimetil anilin (67) molekulyar quruluşu və birləşmədə molekullarası halogen əlaqələri yaşıl qırıq-qırıq xətlərlə verilmişdir.

Benzol halqalarında əvəzədi qrupların hər ikisi elektroakseptor olduqda reaksiya məhsullarının analizindən məlum olmuşdur ki, nəinki farmazan heç dixlordiazadienlərdə alınmamışdır. Belə ki, bu şərtlər daxilində hidrazon ilkin aldehidə parçalanmışdır ki, bu da Cu duzları iştirakında bu tip reaksiyaların ədəbiyyatlarda rast gəlinməsi ilə tam izah oluna bilər (sxem 2.5.5) [18, s.110-131; 19, s.328-329; 63, s.420-421; 187, 326; 261, s.524].



**Sxem 2.5.5.** p-Nitrobenzoy aldehidi əsasında gedən sintezin ümumi mexanizmi

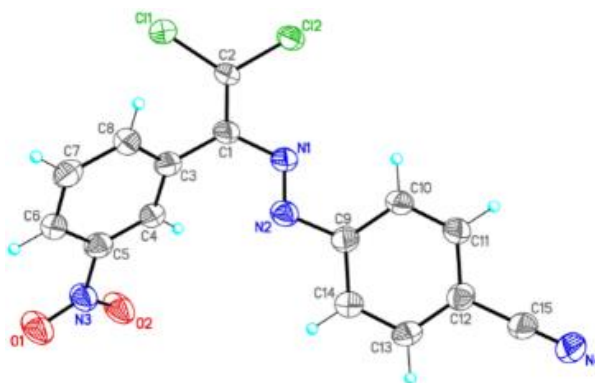
Amma nitro qrupun yerini benzol halqasında para vəziyyətdən meta vəziyyətə dəyişdikdə isə reaksiyanın gətirdiyi müəyyən edilmişdir. Bunun isə m-nitro qrupunun delokallaşmada iştirak etməməsi ilə birbaşa əlaqədar olduğunu ehtimal etmək olar.



**Sxem 2.5.6.** 70-71 Birləşmələrinin alınması mexanizmi

Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu NMR ilə təsdiq olunmuşdur. **68, 69** və **70** birləşmələrinin NMR spektrləri ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [184, s.197-206; 191, s.188-190]. Alınmış **71** birləşmənin quruluşu RQA üsulu ilə təsdiq edilmişdir.





**Şəkil 2.5.9.** (E)-4-{[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]diazetil}benzonitrilin (71) molekulyar quruluşu

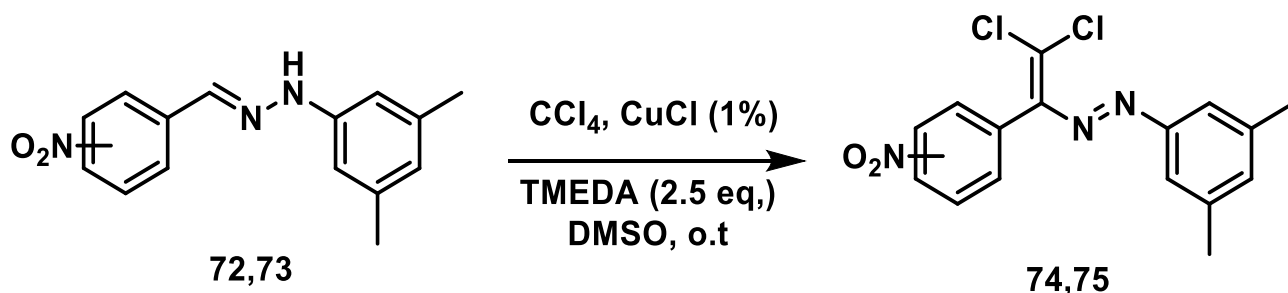
Beləliklə, sintez edilmiş müvafiq fenilhidrazonda (63) molekullarası  $\pi$ - $\pi$  qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin olması RQA metodu ilə müəyyən edilmiş və digər reaksiyalardan fərqli olaraq, aldehid fraqmentində elektrodonor dimetilamin, hidrazin fraqmentində isə elektroakseptor CN qrupunun olması nəticəsində yaranan  $\pi$ - $\pi$  qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər reaksiyanın istiqamətinə, alınan məhsulların çıxımına və kristalın dizaynına əsaslı surətdə təsir etmişdir. Bununla yanaşı müəyyən edilmişdir ki, dixlordiazadien ilə yanaşı fenilhidrazonların “baş-quyruq” prinsipi ilə bir-birini cəzb etməsi nəticəsində dimerləşməsi baş vermiş və bu isə reaksiyada əsas məhsul olan farmazanın sintezinə yol açmışdır [141, s.24-28].

### 2.5.1. Nitro və metil qrupu saxlayan fenilhidrazonlar əsasında dixlordiazadienlərin sintezi, antibakterial xassələri

Ədəbiyyat icmalından da məlum olduğu kimi nitro qrupa malik olan aromatik birləşmələr yüksək antimikrob xüsusiyyətlərə malikdirlər. Bununla yanaşı metil qrupları bir çox birləşmələrin antimikrob xassələrini gücləndirir. Məlum ədəbiyyatlarda dörd metil qrupu saxlayan doymamış laktonların bəziləri patogenə bakteriyaların ştamlarına (*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas fluorescens*), mayalar (*Candida albicans*) və filamentous göbələklərinə (*Alternaria* sp., *Penicillium* sp.) qarşı yüksək antimikrob aktivliyin olması sübuta yetirilmişdir.

Nitro və metil qruplarının yuxarıda göstərilən xassələrini nəzərə alaraq, əvvəlcədən sintez edilmiş 8, 20, 32 və 62 birləşmələrində metil qruplarının sayını

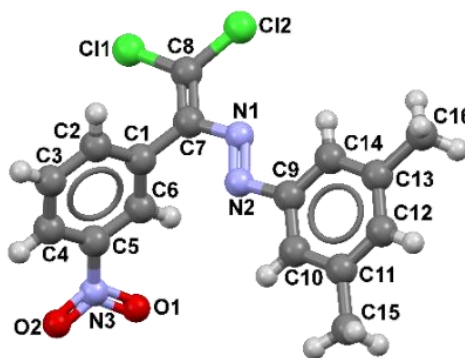
artırmaqla bioloji aktivlikdə müəyyən müsbət dəyişikliklərin yaranmasını ehtimal edərək 3,5-dimetilfenilhidrazin əsasında da **74** və **75**-ci maddələr sintez edilmişdir (sxem 2.5.7).



**Sxem 2.5.7** (E)-1-(2,2-dixlor-1-(nitrofenil)vinil)-2-(3,5-dimetilfenil)diazenlərin alınması sxemi

Bəzi sintez edilmiş birləşmələrin antibakterial aktivliyi oyuq açma metodu ilə tədqiq edilmişdir. Bundan əlavə, birləşmələrin minimum inqibirləşdirici qatılığı (MİQ) iki qat durulaşdırma metodu ilə müəyyən edilmişdir.

Sintez edilmiş **74**-cü maddənin quruluşu RQA metodu ilə bir daha təsdiqlənmişdir.



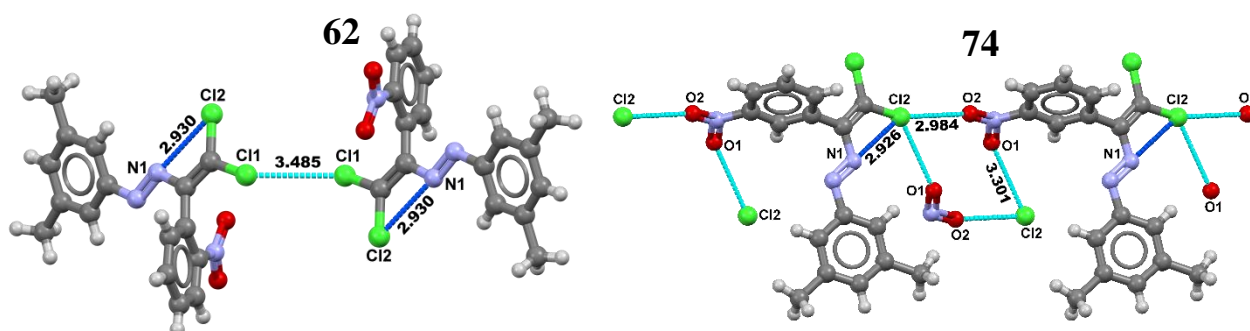
**74**

(E)-1-(2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil)-2-(3,5-dimetilfenil) diazen

**Şəkil 2.5.10** Dixordiazadienlərin molekulyar quruluşları

Burada da **75**-ci maddə ilə əvvəlcədən sintez edilmiş **62**-ci maddənin kristal dizaynlarının nitro qrupun benzol halqasındakı vəziyyəti ilə əlaqədar müqayisəsi

aparılmışdır. RQA tədqiqatlarından da görüldüyü kimi, molekullararası qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər mövcuddur. Nitro qrupun aromatik halqadakı vəziyyətini dəyişməklə müxtəlif növ rabitələrin yaranması müşahidə olunmuşdur.



**Şəkil 2.5.11.** Qeyri-kovalent əlaqələr qırıq-qırıq xətlərlə verilmişdir

Şəkildən də görüldüyü kimi, **62** birləşməsində molekullararası Cl $\cdots$ Cl [3.485 Å] əlaqəsi və molekul daxili pnikogen N $\cdots$ Cl [2.930 Å] əlaqəsi müşahidə olunmuşdur. Görüldüyü kimi, burada atomlar arasında məsafə Van-der-Vaals radiuslarının cəmindən [(Cl + Cl=1.75 + 1.75=3.5 Å), (N + Cl=1.55 + 1.75=3.30 Å)] kiçikdir. Eyni zamanda **74** birləşməsində molekul daxili pnikogen N $\cdots$ Cl [2.926 Å] əlaqəsi ilə yanaşı molekullararası xalkogen O $\cdots$ Cl [2.984, 3.301 Å], əlaqələri də müşahidə olunmuşdur ki, bura da məlum Van-der-Vaals radiuslarının (Cl+O=1.75+1.52=3.27 Å) cəmindən kiçikdir.

Beləliklə bu misalda da nitro qrupun benzol halqasındakı vəziyyətinin kristal dizayna müxtəlif təsirlər etdiyini göstərmək olar.

### 2.5.1.1 Birləşmələrin antibakterial xüsusiyyətləri

Kimyəvi birləşmələrinin antibakterial aktivliyi *Escherichia coli* BDU12, *Acinetobacter baumannii* BDU32, *Pseudomonas aeruginosa* BDU49, *Klebsiella pneumoniae* BDU44 və *Staphylococcus aureus* BDU23 bakteriya ştamına qarşı öyrənilmişdir. Kimyəvi birləşmələrin bəziləri ilk dəfə olaraq oyuqaçma metodu ilə müəyyən edilmişdir. Belə ki, birləşmələr 0.2% qatılıqda dimetilsulfooksiddə (DMSO) hazırlanmışdır. Qidalı mühitdə açılmış oyuqların ətrafında yaranan inqibirləşmə

zonası ölçülmüş və əldə olunan nəticələr cədvəldə göstərilmişdir (Cədvəl 2.5.3).

### Cədvəl 2.5.3

#### Bakterial şamlara qarşı birləşmələrin antibakterial aktivliyi və inhibe zonasının diametri (mm)

Birləşmə	<i>Acenitobacter baumanii</i> BDU32	<i>Escherichia coli</i> BDU12	<i>Klebsiella pneumoniae</i> BDU44	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> BDU49	<i>Staphylococcus aureus</i> BDU23
20	11.00	15.50	14.50	17.00	11.00
74	19.50	16.67	17.57	20.33	18.67
8	16.33	14.33	16.67	15.67	13.33
62	16.00	16.33	16.67	15.33	13.67
32	-	12.33	15.33	12.67	-
75	15.33	16.00	16.33	18.67	14.67

20 Birləşməsinin göstərdiyi nəticələr bakterial şamlarına qarşı təsiri qənaətbəxş olmuş və daha yaxşı nəticəni *Pseudomonas aeruginosa* BDU49' bakteriya şamına qarşı göstərmişdir.

Nəticələrdən də göründüyü kimi, 74-cü birləşmənin antibakterial aktivliyi başqa birləşmələrə nisbətən bakterial şamlara qarşı daha yaxşı olduğu aşkar edilmişdir. Cədvəl 2.5.3-dən göründüyü kimi, 74-cü birləşmənin maksimal antibakterial aktivliyi *Staphylococcus aureus* BDU23 bakteriya şamlarında müşahidə edilmişdir, nisbətən zəif aktivlik *Acenitobacter baumanii* BDU32 və *Staphylococcus aureus* BDU23 bakteriya şamlarında qeydə alınmışdır. Alınmış nəticələr ilə müqayisədə *Pseudomonas aeruginosa* BDU49 bakteriya şamına qarşı ən yüksək antibakterial aktivliyi 74-cü maddə nümayiş etdirmişdir.

Birləşmə 8 və 62-nin maksimum və minimal antibakterial təsiri, sırasına uyğun olaraq *Klebsiella pneumoniae* BDU44 və *Staphylococcus aureus* BDU23 bakteriya şamlarına qarşı qeydə alınmışdır.

Alınan nəticələrdən məlum oldu ki, 32-ci birləşmə digər maddələr ilə müqayisədə zəif antibakterial aktivliyə malikdir. Belə ki, onun maksimum antibakterial təsiri *Klebsiella pneumoniae* BDU44 bakteriya şamına qarşı göstərdiyi

halda, *Acenitobacter baumannii* BDU32 və *Staphylococcus aureus* BDU23 bakteriya kulturalarının inkişafına təsir göstərməmişdir.

*Acenitobacter baumannii* BDU32 kulturası digər kulturalarla müayisədə 75-ci birləşməyə qarşı daha yüksək həssaslıq nümayiş etdirmişdir. *Pseudomonas aeruginosa* BDU49 kulturasına qarşı antibakterial aktivliyi aşağıdakı kimi vermək olar.

**74 > 75 > 20 > 8 > 62 > 32**

Kimyəvi birləşmələrin oyuqaçma metodu ilə ilkin antibakterial aktivliyini təyin etdikdən sonra həmin birləşmələrin minimum inhibirləşdirici qatılığı (MİQ) iki qat durulaşdırma metodu ilə öyrənilmişdir.

**Cədvəl 2.5.4**

**Birləşmələrin minimal inhibirləşmə qatılıqları (µq/ml)**

<b>Birləşmə</b>	<b><i>Acenitobacter baumannii</i> BDU32</b>	<b><i>Escherichia coli</i> BDU12</b>	<b><i>Klebsiella pneumoniae</i> BDU44</b>	<b><i>Pseudomonas aeruginosa</i> BDU49</b>	<b><i>Staphylococcus aureus</i> BDU23</b>
20	500	1000	2000	500	1000
74	31.25	1000	1000	500	31.25
8	500	1000	2000	500	2000
62	1000	1000	2000	500	2000
32	-	1000	1000	500	-
75	500	2000	2000	500	2000

Cədvəl 2.5.4-də göstərildiyi kimi, bakteriya kulturaları digər kimyəvi maddələrə nisbətən 74-cü maddəyə qarşı daha çox həssaslıq nümayiş etdirmişdir. Belə ki, bu birləşmənin *Acenitobacter baumannii* BDU32 və *Staphylococcus aureus* BDU23 bakteriya ştamlarına qarşı göstəricisi 31,25 µq/ml olmuşdur.

Cədvəl 2.5.3-dən göründüyü kimi, bütün maddələrin MİQ-i *Pseudomonas aeruginosa* BDU49'a qarşı 500 mg/ml olmuşdur ki, bu da eynilik təşkil etmiş və 20 birləşməsinin MİQ göstəricisi iki qat aşağı olmuşdur. Qeyd edilən birləşmələrin MİQ göstəricisi *Klebsiella pneumoniae* BDU44 bakteriyası üçün 1000-2000 mg/ml aralığında dəyişmişdir.

**20, 8** və **75** birləşməsinin MIQ göstəricisi *Acenitobacter baumanii* BDU32 bakteriyası ilə yoxlanıldığında 500 mg/ml idi, bu qiymət **62** birləşməsi ilə yoxlanıldıqda isə 1000 mq/ml təşkil etmişdir.

*Acenitobacter baumanii* BDU32 və *Staphylococcus aureus* BDU23 bakteriya kulturaları digər maddələr ilə müqayisədə **32**-ci birləşməyə qarşı heç bir həssaslıq nümayiş etdirməmişdir. Hər iki metodla qoyulan antimikrob aktivliyin nəticəsindən məlum oldu ki, **74**-cü maddə digər bakteriya şamları ilə müqayisədə *Acenitobacter baumanii* BDU32 [qram(+)] və *Staphylococcus aureus* BDU23 [qram(-)] bakteriyalarına qarşı yüksək antimikrob aktivliyə malikdir.

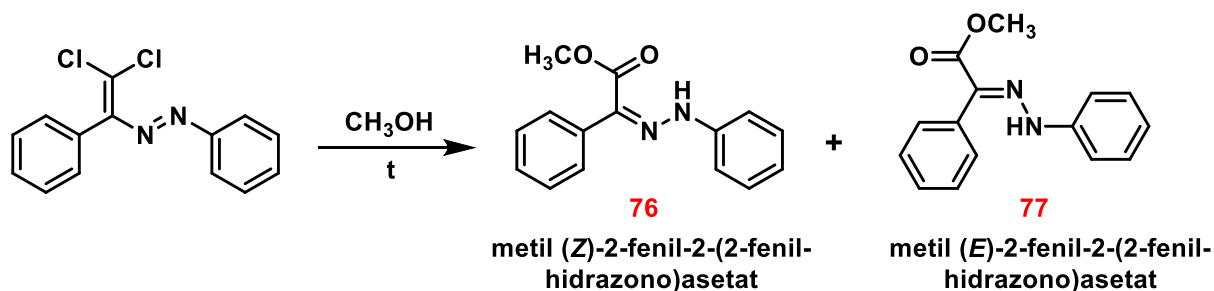
Beləliklə, bu birləşmələrin ilkin antibakterial göstəricilərindən aydın olur ki, iki metil qrupu olan birləşmələr bir metil qrupuna malik olan birləşmələrə nisbətən daha aktivdirlər. Eyni zamanda, nitro qruplarının aromatik halqadakı vəziyyətinin bu xassələrə təsiri əldə edilən nəticələrdə özünü açıq şəkildə göstərmişdir. Belə ki, m-nitro benzoyaldehydi əsasında sintez edilmiş dixlordiazadienlər o- və p-nitro benzoyaldehydi əsasında sintez olunmuş dixlordiazadienlərdən daha yüksək aktivlik nümayiş etdirmişdir [213, s.64-69].

## **2.6. Dixlordiazadienlər üzvi sintezdə əlverişli sintonlar kimi. Metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetatın (E)/(Z) izomerlərinin sintezi**

Əvvəlki tədqiqatlarda göstərmişik ki, sintez olunmuş dixlordiazadienlər öz unikal quruluşuna görə əlverişli sintonlar hesab edilirlər. Belə ki, birləşmələrin tərkibində müxtəlif funksional qrupların olması (qoşulmuş azo qrupun, heminal atomların, dien sisteminin) onların üzvi sintez baxımından əlverişli sintonlar kimi aktuallığını artırır. Belə ki, onlardan triazolların, müxtəlif sinif heterotsiklik birləşmələrin və bir çox mürəkkəb quruluşlu birləşmələrin alınmasında ilkin birləşmə kimi istifadə olunması tərəfimizdən müəyyən edilmişdir.

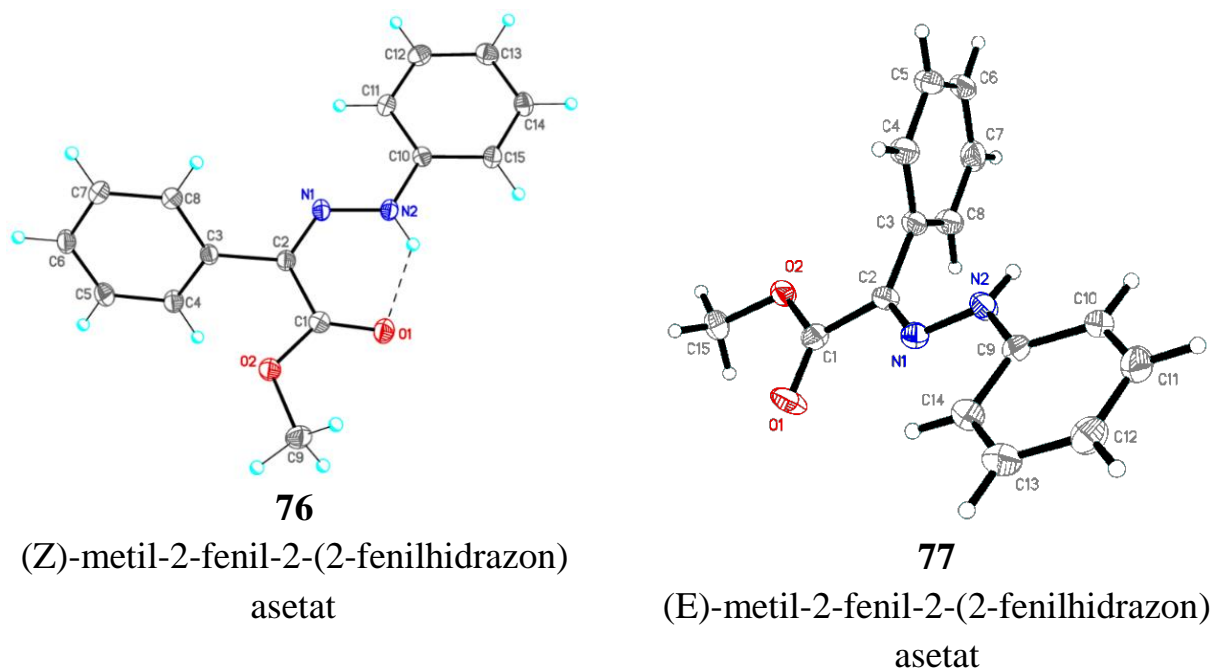
Məhz bu baxımdan, sintez edilmiş dixlordiazadienlərin növbəti çevrilmə reaksiyaları həyata keçirilmişdir. Spirt iştirakında halogenlərin hidrolizi nəticəsində (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin solvoliz reaksiyasından metil(E)/(Z)-2-

fenil-2-(2-fenil-hidrazon)asetatların izomerlər qarışığı sintez edilmişdir [17, s.404] (sxem 2.6.1).



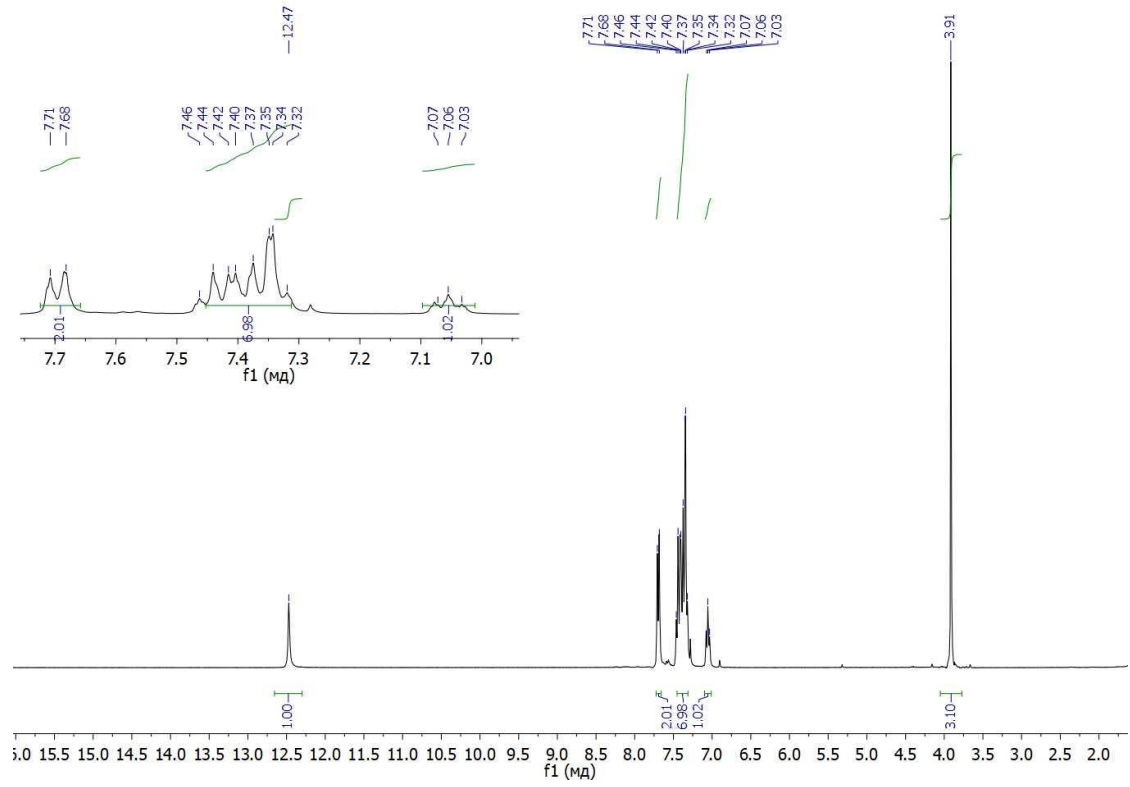
**Sxem 2.6.1.** Metil (E)/(Z)-2-fenil-2-(2-fenil-hidrazon)asetatların sintezi

Reaksiya nəticəsində hər iki izomerin 1:1 nisbətində alındığı müəyyən edilmişdir. Birləşmələrin quruluşu NMR və RQA metodları ilə öyrənilmişdir (şəkil 2.6.1).

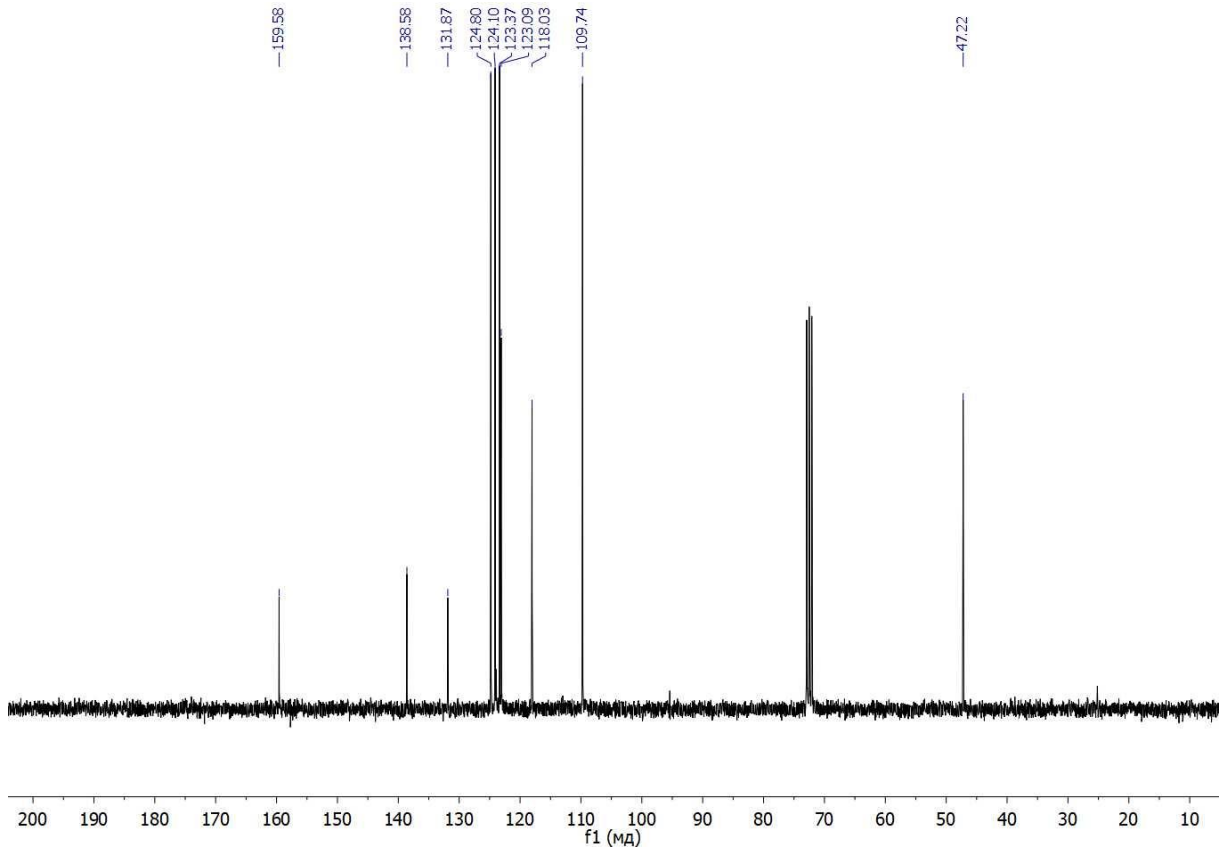


**Şəkil 2.6.1.** 76 və 77 birləşməsinin molekulyar quruluşları

Reaksiya nəticəsində sintez olunmuş metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetatın (E) / (Z) izomerlər qarışığı kolonka xromatoqrafiyası vasitəsi ilə ayrılmış və onların quruluşu NMR tədqiqat metodu ilə müəyyən edilmişdir (şəkil 2.6.2-5).

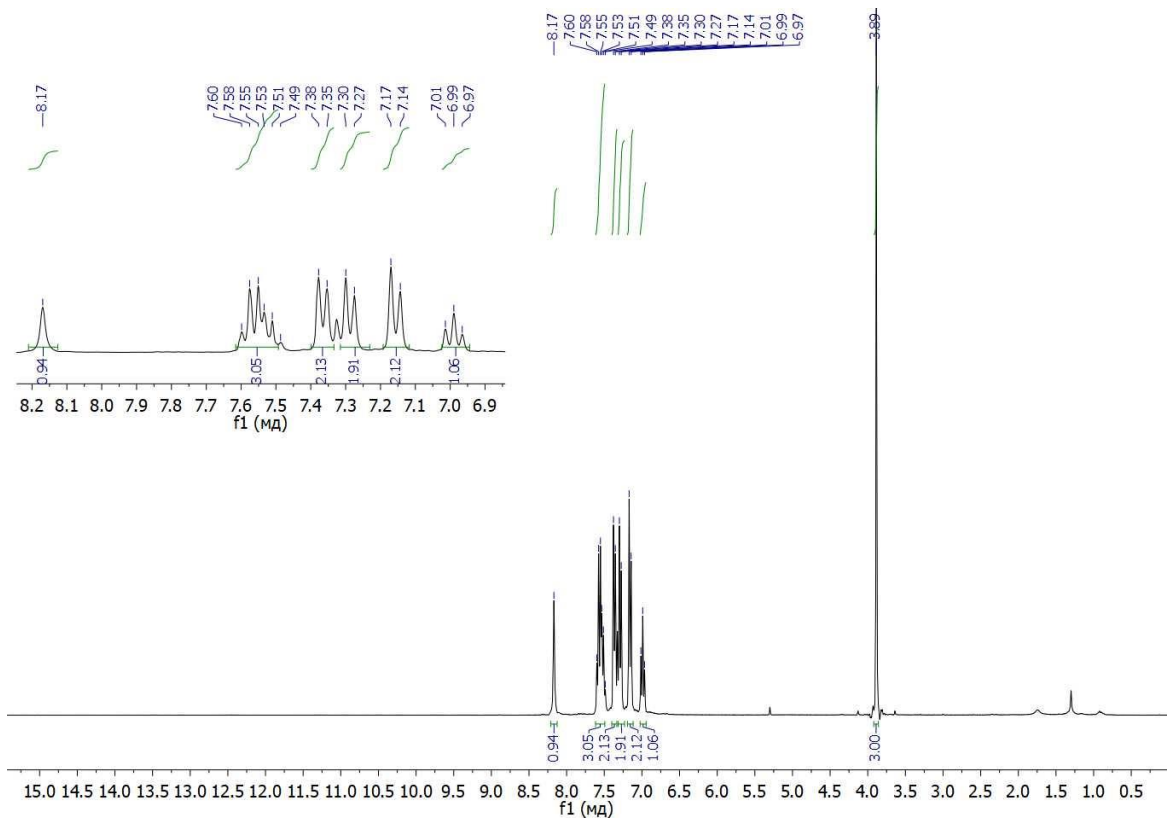


Şəkil 2.6.2. 76 Maddəsinin  $^1\text{H}$  NMR spektri

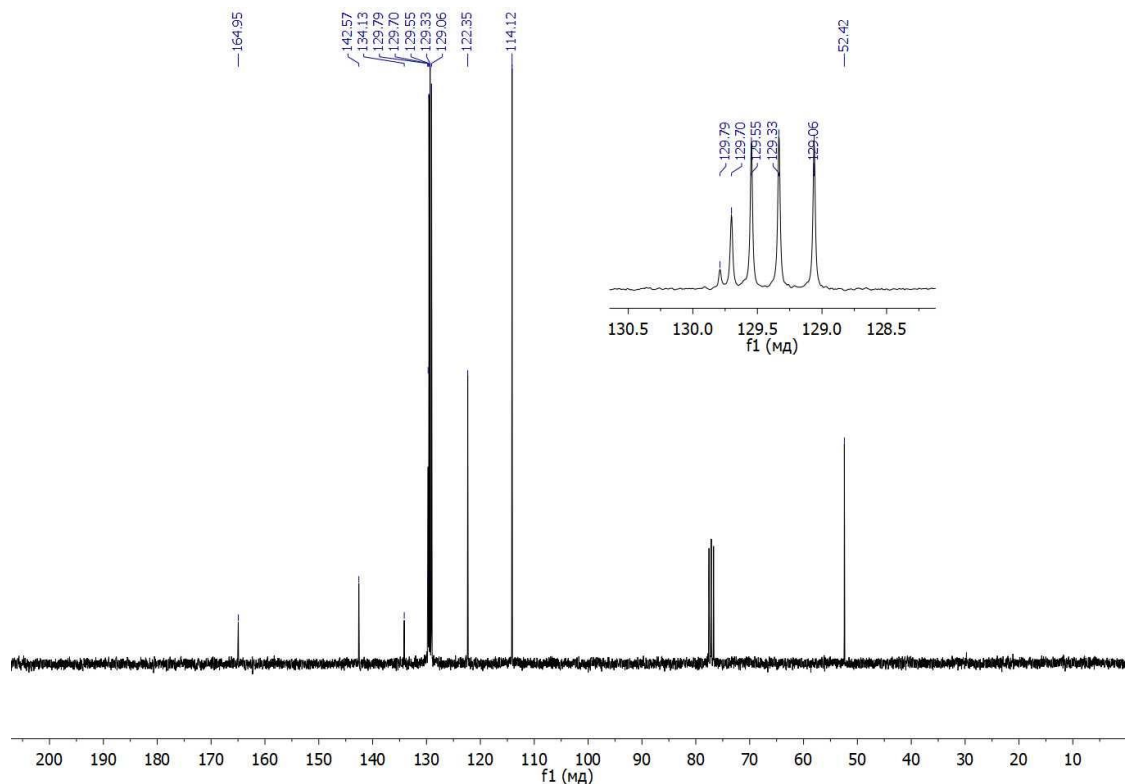


Şəkil 2.6.3. 76 Maddəsinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektri





Şəkil 2.6.4. 77 Maddəsinin  $^1\text{H}$  NMR spektri



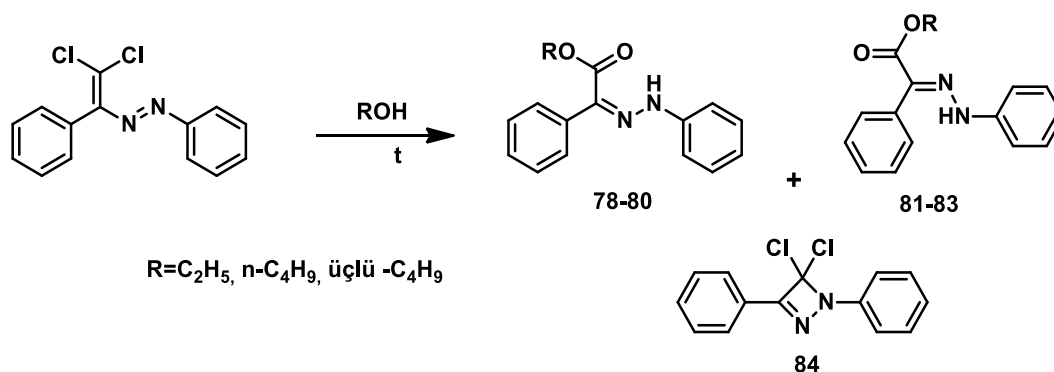
Şəkil 2.6.5. 77 Maddəsinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektri

Spektrdən də görüldüyü kimi, Z izomerə mənsub olan  $^1\text{H}$  NMR spektrində NH hidrogenin siqnalı hidrogen rabitəsi hesabına daha zəif sahəyə sürüşmüşdür (12.47

m.h). E izomerində isə bu müvafiq siqnal hidrogen rabitəsi olmadığından Z izomərə nisbətən güclü sahədə (8.17 m.h) müşahidə edilmişdir ki, bunlar da reaksiya nəticəsində hər iki izomerin qarışığının alındığını bir daha sübut edir [6, s.64-66]. **76** və **77** birləşmələrinin NMR spektrləri ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [235, s.1309-1310].

Alınan birləşmələrin antimikrob xassəsinin olmasını nəzərə alaraq dixlordiazadienləri müxtəlif spirtlərlə reaksiyaları tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, hidroliz reaksiyası metil spirti ilə daha sürətlə (2 saat müddətində), butil spirti ilə isə 24 saat müddətində getmişdir. Bu isə radikalın həcmnin böyüməsinin, reaksiyanın sürəti ilə tərs mütənəsb olduğunu söyləməyə imkan verir (sxem 2.6.2) [7, s.338].

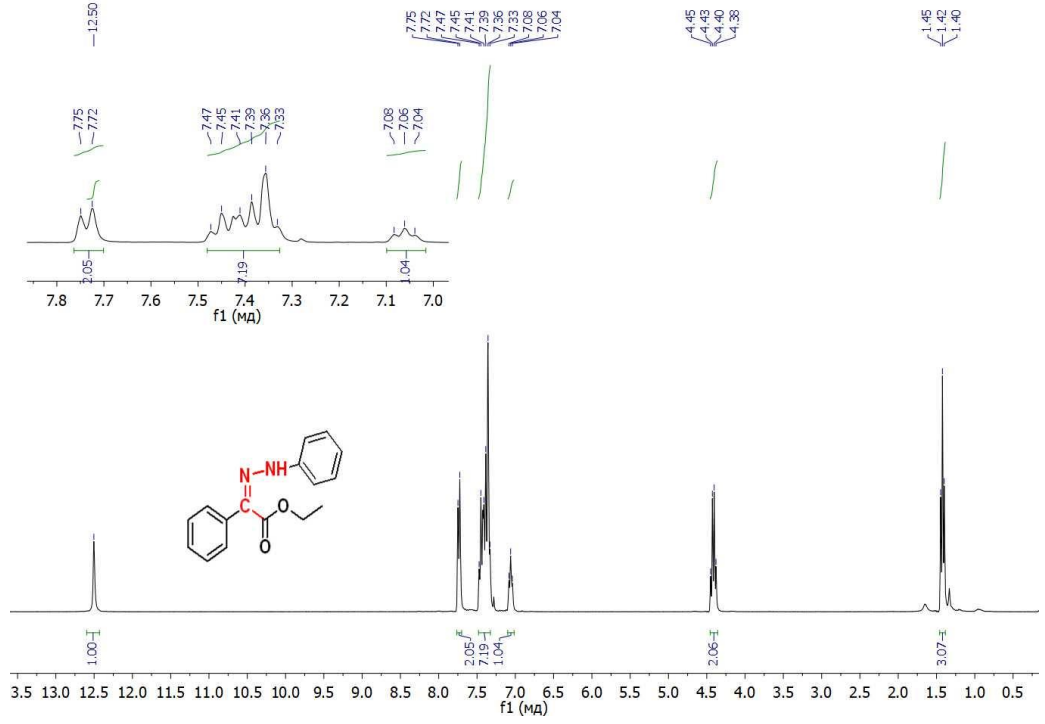
Reaksiya nəticəsində hər iki izomerin alınmasını həm NMR həm də RQA metodu vasitəsi ilə sübut olunmasına baxmayaraq ədəbiyyatda bu tip birləşmələrin alınmasında bəzi müəlliflər [235, s.1309-1310] yalnız bir izomerin alınmasını göstərmişlər. Bizim metod digər reaksiyalardan yalnız alınma üsuluna görə fərqlənir, eyni zamanda həm hər iki izomerin həm də əlavə məhsul kimi bioloji aktiv 1,2-diazetin alınmasına görə də fərqlənir ki, bu da tərəfimizdən reaksiyanın ətraflı tədqiq olunduğunu deməyə əsas verir.



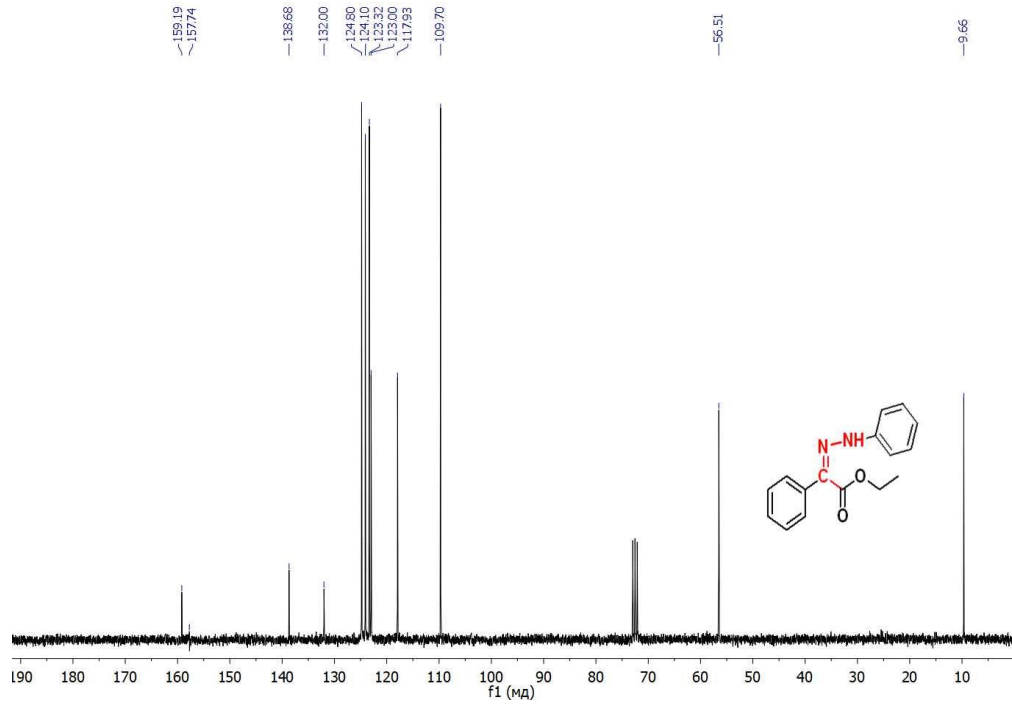
**Sxem 2.6.2.** Fenilsirkə turşusunun hidrozo törəmələrinin və 1,2-diazetin alınması

**78** Birləşməsinin Z izomerinin NMR spektrindəki NH hidrogen atomunun mürəkkəb efirin karbonil qrupu ilə yaratmış olduğu H rabitəsi hesabına siqnallarının **76**-nın Z izomerində olduğu kimi daha zəif sahəyə (12.5 m.h) sürüşməsi <sup>1</sup>H NMR spektrindən aydın görünür. Bu efirin E izomerində (**81**) isə bu siqnal birləşmə **77**-nin E izomerində olduğu kimi Z izomerinə nisbətən daha güclü sahədə (8.13 m.h)

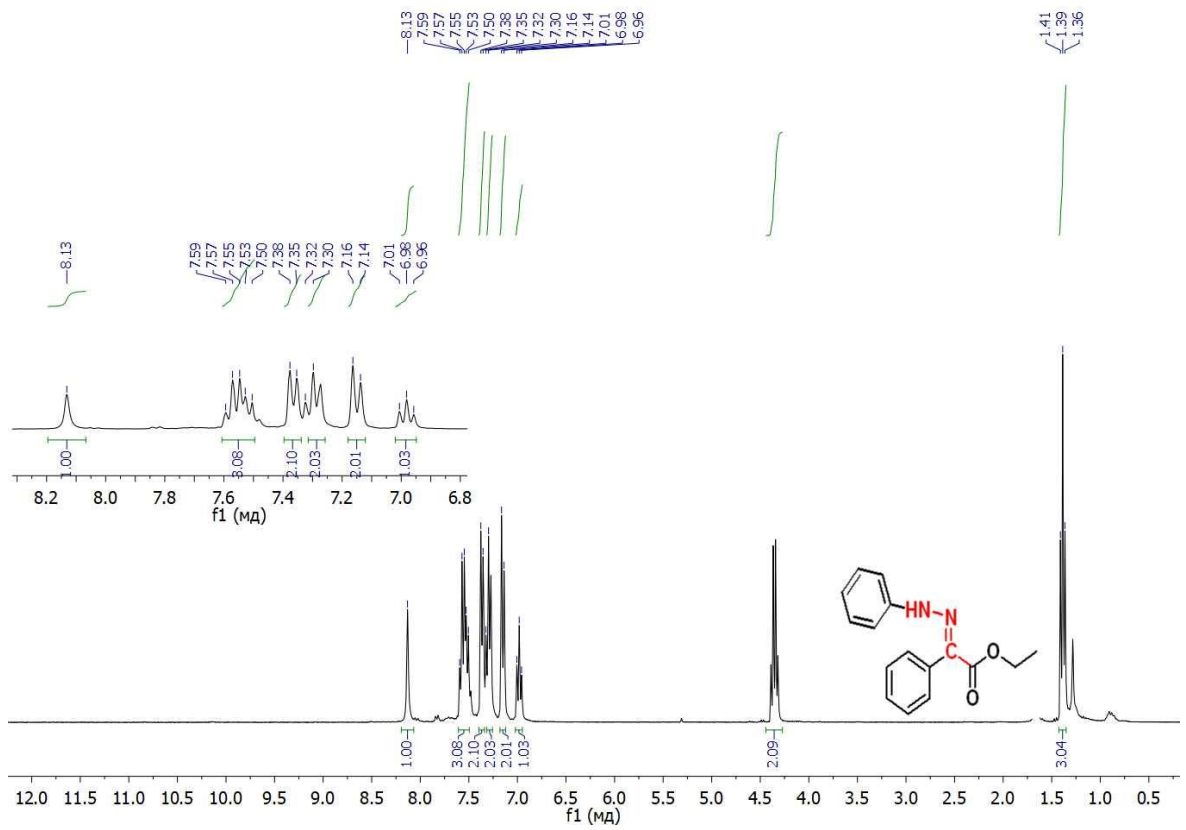
müşahidə edilmişdir.



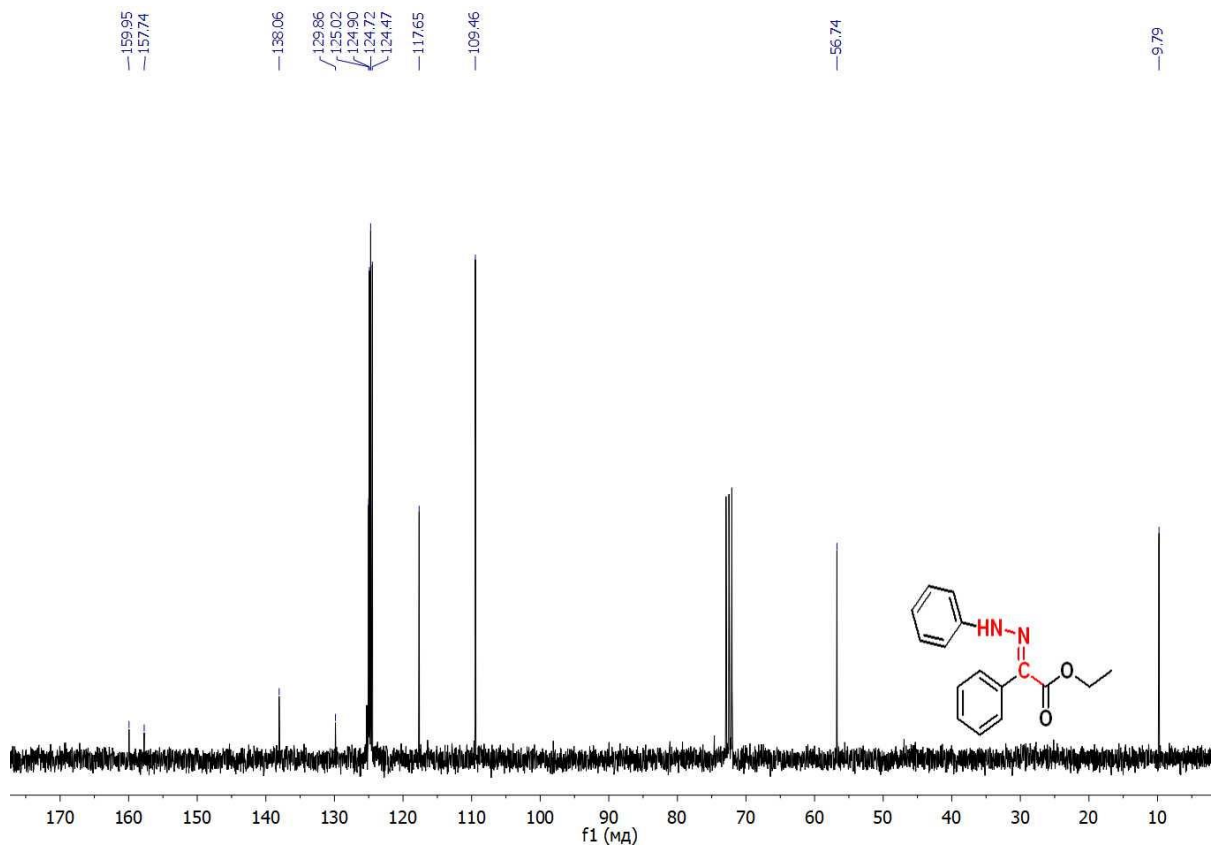
Şəkil 2.6.6. 78 Maddəsinin <sup>1</sup>H NMR spektri



Şəkil 2.6.7. 78 Maddəsinin <sup>13</sup>C NMR spektri

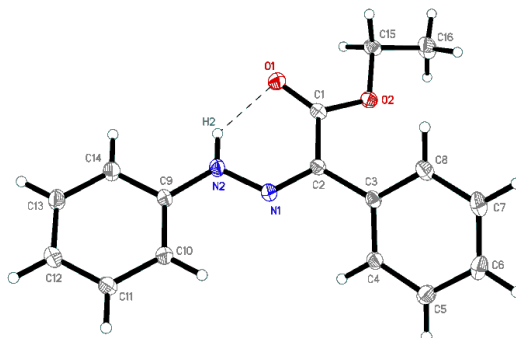


Şəkil 2.6.8. 81 Maddəsinin  $^1\text{H}$  NMR spektri



Şəkil 2.6.9. 81 Maddəsinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektri

Etil-(Z)-2-fenil-2-(2-fenil-hidrazon)asetatın molekulyar quruluşu RQA metodu ilə də bir daha müəyyən edilmişdir və molekulyar quruluşdan da hidrogen rabitəsinin mövcudluğu aydın şəkildə görünür (şəkil 2.6.10). **78** və **81** birləşmələrinin NMR spektrləri ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [134, s.619-620].



**Şəkil 2.6.10.** Etil-(Z)-2-fenil-2-(2-fenil-hidrazon)asetatın molekulyar quruluşu

Beləliklə, çox sadə bir sintez reaksiyası əsasında üzvi sintez və farmakoloji baxımdan mühim birləşmə hesab edilən metil(E)/(Z)-2-fenil-2-(2-fenil-hidrazono)asetatların və etil(E)/(Z)-2-fenil-2-(2-fenil-hidrazono)asetatların sintezinə nail olunmuşdur. Bu efirlərin quruluşuna digər prizmadan baxdıqda onların  $\alpha$ -keto turşu efirlərinin aril hidrazonları olduğunu da söyləmək olar [99, s.8393-8394]. Ədəbiyyat məlumatlarına əsasən,  $\alpha$ -keto turşu efirlərinin müxtəlif sintez üsulları aparılmışdır. Bu reaksiyalarda keçid metal komplekslərinin katalizator kimi tətbiq edildiyindən [61, s.151-152; 64, s.802-805; 115, s.471-472; 162, s.8071-8078; 165, s.4070-4077; 170, s.451-455] sintez üsulunun bizim apardığımız bu reaksiyadan nə qədər mürəkkəb və iqtisadi cəhətdən bahalı olduğunu göstərir. Ümumiyyətlə isə bu tip sintezlərin aparılmasında ortaya çıxan əsas problemlərdən biri reaksiya nəticəsində dekarboksilləşmənin, yəni başqa sözlə, efirin hidrolizi sonradan dekarboksilləşmənin baş verməsidir [32, s.13513-13518]. Məhz bu baxımdan bəzi müəlliflər tərəfindən  $\alpha$ -keto turşu efirinin substrata birbaşa daxil edilməsi ilə aparılmış reaksiyalar da mövcuddur [99, s.8393-8394]. Misal olaraq 2020-ci ildə Erman Caved və əməkdaşları tərəfindən aparılmış reaksiyanı göstərmək olar. Bu reaksiyalarda müəlliflər platin katalizatoru iştirakında C-H rabitəsinin

aktivləşdirilməsi üsulu ilə etilxlorksoasetatla birbaşa asilləşmə reaksiyası nəticəsində  $\alpha$ -keto turşu efir qrupunu molekula daxil etmişlər [27, s.1424-1425; 48, s.1878-1879; 144, s.4142-4143; 246, s.9924-9925; 250, s.12252-12265]. Digər üsullarda isə metal üzvi reagentlərdən məsələn, Qrinyar reaktivindən istifadə edildiyindən, sonuncunun yüksək reaksiya qabiliyyəti nəticəsində əlavə məhsulların alındığı reaksiyanın çox aşağı temperaturda aparılması bu üsulun çatışmayan cəhətlərindən biridir. Fridel Krafts reaksiyası [226, s.2874-2875; 244, s.4434-4443; 251, s.55-56; 254, s.4103-4105] üzrə asilləşmə zamanı isə Lüis turşusunun artıq miqdarda tətbiqi reaksiya qarışığının təmizlənməsində bir çox problemlər yaradır və həmçinin selektivliyə də tam riayət olunmur. Ümumiyyətlə, isə  $\alpha$ -keto turşu efirləri bir çox bioloji və tibbi üzvi molekulların tərkibinə daxil olması ilə yanaşı həm də, bir çox mühüm üzvi birləşmələrin ( $\alpha$ -hidroksi turşuların,  $\alpha$ -amin turşuların) sintezində ilkin birləşmə kimi istifadə edilir. Bundan əlavə  $\alpha$ -keto turşu efirləri üzvi sintezin digər sahələrində məsələn heterotsikllərin sintezində də mühüm birləşmə kimi tətbiq edilir. Məhz, yuxarıda bu qeyd etdiyimiz səbəblərdən  $\alpha$ -keto turşu efirin funksional qrupunun birləşmələrə daxil edilməsi üzvi sintez baxımından böyük əhəmiyyət kəsb edir.

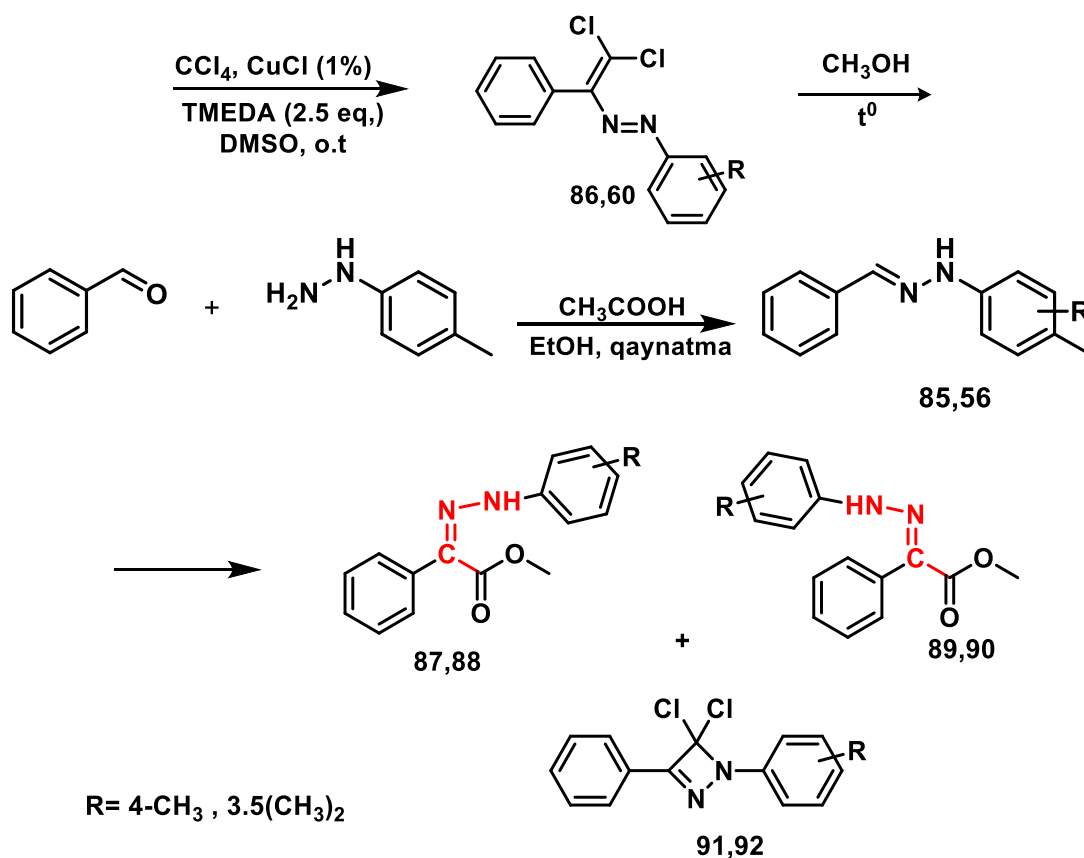
Beləliklə, tərəfimizdən dixlordiazadienlərin spirtə solvoliz reaksiyasından  $\alpha$ -keto turşu efirlərinin aril hidrazonlarının sintezi yeni bir əlverişli üsuldur və bu reaksiya nəticəsində bir çox antimikrob, bakterisid və funqisid xassəyə malik birləşmələrin sintezinə imkanlar yaranmışdır.

### **2.6.1. (Z)-metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetatin antimikrob xassələrinin tədqiqi**

Qeyd etmək lazımdır ki, son illərdə istifadə olunan bir neçə dərman preparatları fenilsirkə turşusunun bəzi törəmələri əsasında sintez edilmişdir. Onlardan voltaren, diklofenak, ibuprofen və flurbiprofenlərdən soyuqdəyməyə qarşı qeyri-steroid dərman preparatları kimi istifadə edilirlər [16, s.150]. Bununla yanaşı əvvəlki bölmədə nitro benzoy aldehydinin 4-metil və 3,5-dimetilfenilhidrazin əsasında sintez edilmiş dixlordiazadienlərin antimikrob xassə göstərdikləri tərəfimizdən müəyyən edilmiş və

nitro qrupla yanaşı metil qruplarının da fizioloji aktivliyin yaranmasına səbəb olduğu müəyyən edilmişdir.

Bunu nəzərə alaraq, hidrazin fraqmentində müvafiq olaraq metil və dimetil qrupları olan dixlordiazadienlər sintez edilmiş və bu birləşmələrin efirləşmə reaksiyaları əsasında **87-90** fenilsirkə turşusunun mürəkkəb efirlərinin hidrozotörəmələri alınmışdır (sxem 2.6.3). Sintez olunan birləşmələrdə digər farmokor qruplarla yanaşı metil qrupları da olduğundan bu birləşmələrin antimikrob xassə göstərəcəyini qabaqcadan söyləmək olar.



**Sxem 2.6.3.** Metil-2-fenil-2-(2-(p-toluol) hidrazon)asetatın E və Z izomerinin və 1,2-diazet törəmələrinin sintezi

**85, 86** və **90** birləşmələrinin NMR spektrləri ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [198, s.8686-8687; 204, s.7803-7806; 260, s.1334-1337].

İlk olaraq sintez edilmiş efirlərdən **76** birləşməsinin antimikrob xassəsi tədqiqi edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 2.6.1-də verilmişdir.

## Sintez olunan birləşmənin antimikrob təsiri

Bakteriya	<i>Staphylococcus Aureus</i>		<i>Escherichia coli</i>		<i>Aspergillus niger</i>		<i>Candida albicans</i>	
	24 saat	48 saat	24 saat	48 saa	24 saat	48 saat	24 saat	48 saat
Təsir müddəti	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir müddəti
<b>1000 mkq</b>	24 mm	36 mm	15 mm	-	12 mm	20 mm	-	-
<b>100 mkq</b>	18 mm	27 mm	10mm	-	10 mm	16 mm	-	-
<b>10 mkq</b>	12 mm	20 mm	8 mm	-	3 mm	5 mm	-	-

Cədvəl 2.6.1-dən göründüyü kimi yeni sintez olunmuş maddə antimikrob xassəyə malikdir, lakin müxtəlif mikroblara təsirinə görə fərqlənir. Bunların içərisində *Staphylococcus aureus* bakteriyasına qarşı daha aktiv təsir göstərmişdir

Yeni sintez olunan maddənin antimikrob təsiri – şərti işarələr: 1:1000, 1:100, 1:10 nisbətində durulaşmalardır: «-» işarəsi mikrobun təsirinin olmamasını göstərir.

Belə ki, bu maddə 1:1000 nisbətində *Staphylococcus aureus* bakteriyasına qarşı aktiv təsir göstərir, *Aspergillus niger* göbələyinə qarşı isə nisbətən daha az təsir göstərmişdir. *Escherichia coli* bakteriyasının aktivliyi təsir müddətindən asılı olmamışdır. *Candida albicans* göbələyinə qarşı heç bir təsir göstərməmişdir.

Beləliklə, bakterisid və funqisid aktivliyinə görə mikrobioloji laboratoriyada öyrənilmiş (Z)-metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetat antimikrob maddə kimi tövsiyə oluna bilər [5, s.120-122]. Alınmış bu nəticəyə əsaslanaraq **87** və **88** birləşmələrinin də antimikrob xassələri öyrənilmiş və mübət nəticələr əldə edilmişdir.

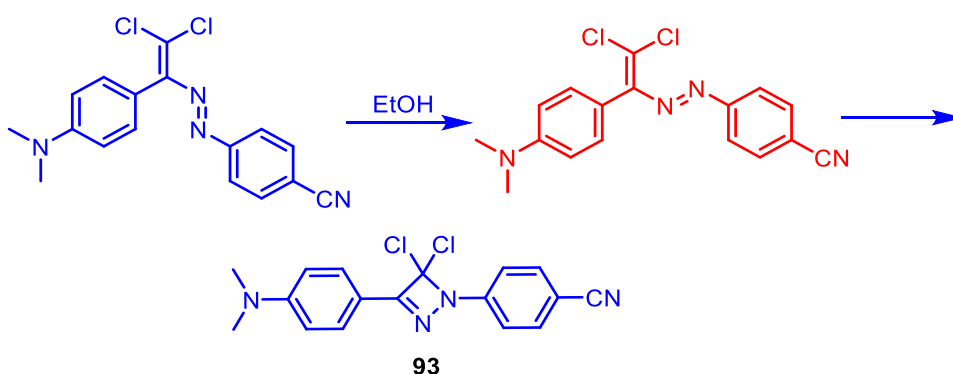
### 2.6.2. 1,2-Diazet törəməsinin sintezi

Ədəbiyyatlardan məlumdur ki, azo qrup saxlayan birləşmələr sin və anti formada mövcud olur və onların bir-birinə keçidi- anti↔sin ultrabənövşəyi şüalar altında, sin↔anti keçidi isə yüksək temperatur iştirakında mümkündür. Sintez etdiyimiz dixlordiazadienlər əsasən anti formada mövcud olur ki, onların quruluşu RQA tədqiqat metodu ilə təsdiq olunmuşdur. Tərəfimizdən ilk dəfə olaraq müəyyən



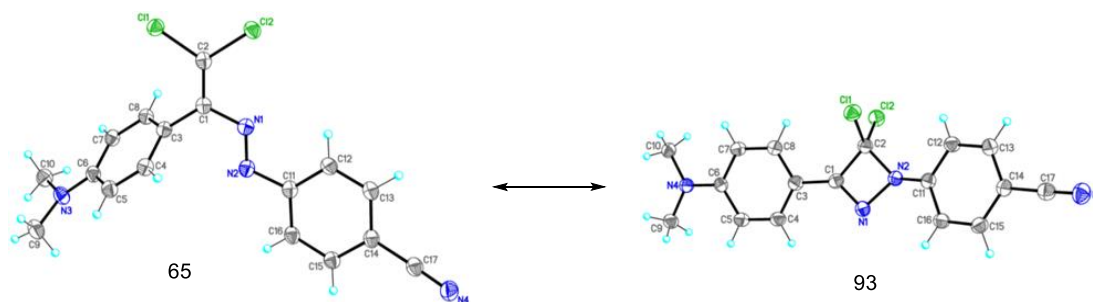
edilmişdir ki, etil spirti iştirakında mürəkkəb efirin alınması ilə yanaşı azid törəməsi də alınmışdır ki, bu zaman anti forma sin formaya keçir və nəticədə molekul daxili tsikilləşmə nəticəsində 1,2-diazet törəməsinin alınmasına gətirib çıxarır (sxem 2.6.7) [9, s.301-302].

Ədəbiyyat məlumatlarının araşdırılması zamanı 1,3-diazet törəmələri barəsində geniş məlumatlar olmasına baxmayaraq 1,2-diazet törəmələrinin sintezinə aid çox az sayda (cəmi iki məqalə) məlumata rast gəlinir. Bu isə tərəfimizdən aparılmış reaksiya nəticəsində 1,2-diazetlərin çox sadə bir yolla alınmasının nə qədər əhəmiyyətli olduğunu göstərir.



**Sxem 2.6.4.** 4-(4,4-Dixlor-3-(4-(dimetilamin)fenil)-1,2-diazet-1(4H)-ilbenzonitrilin (**93**) alınması

Alınmış birləşmələrin quruluşu RQA tədqiqat metodu ilə müəyyən edilmişdir və şəkil 2.6.11-də verilmişdir.



**Şəkil 2.6.11.** **65** və **93** birləşmələrinin molekulyar quruluşları

Birləşmələrin kristalloqrafik və quruluş məlumatları cədvəl 2.6.2-də verilmişdir.

## 65 və 93 birləşməsinin kristalloqrafik və quruluş məlumatları

	65	93
Formula	$C_{17}H_{14}Cl_2N_4$	$C_{17}H_{14}Cl_2N_4$
Mr	345.22	345.22
Xüsusi qrup	P 21/n	P21
a, (Å)	12.396 (3)	10.068 (2)
b, (Å)	6.5280 (7)	6.0690 (7)
c, (Å)	20.758 (3)	13.378 (3)
$\alpha$ , °	90	90
$\beta$ , °	104.39 (2)	99.22 (3)
$\gamma$ , °	90	90
V, (Å <sup>3</sup> )	1627.1 (5)	806.9 (3)
$\rho$ (hesab.), g/sm <sup>3</sup>	1.409	1.421
Z	4	2

**65** maddəsinin anti formadan sin formaya keçərək diazetin alınması dixlordiazadienlərdə yeni istiqamətdə reaksiyaaların aparılmasına imkan verə bilər. Belə ki, bu zaman yaranan sin quruluşlu dien dienofillərlə HDA reaksiyalarına da daxil ola bilirlər ki, bu istiqamətdə də gələcəkdə tədqiqatların aparılması nəzərə tutulur.

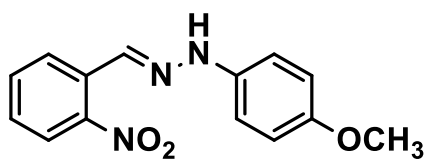
### III FƏSİL

#### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez olunmuş birləşmələrin Rentgen Quruluş Analizi Bruker APEX II CCD difraktometri ( $T=273$  K,  $\lambda\text{MoK}_\alpha$ - şüalanma, qrafit monoxromator,  $\phi$ - və  $\omega$ -skan) köməti ilə analiz edilib. NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  spektrləri Bruker Avance 300 (iş tezliyi uyğun olaraq 300 MHz və 75 MHz spektrometriyasında  $\text{CDCl}_3$  və DMSO həlledicilərində qeydə alınmışdır. Daxili standart kimi  $\text{SiMe}_4$  istifadə edilmişdir. NTX Silufol lövhəsində UB-254 aparılmış, əmələ gəlmiş ləkələrin aydın görünməsi üçün isə UB lampa şüalarından istifadə edilmişdir. Kolonka xromatoqrafiyası Merk firmasının (63-200) silikogelində aparılmışdır. Kütlə spektri (ESI-MS) spektrometriyası metodu ilə müəyyən edilmişdir. Element analizi Carlo Erba analizatorunda aparılmışdır.

#### 3.1. Hidrazonların sintezinin ümumi metodikası

Müvafiq fenilhidrazin (5 mmol) üzərinə etanol (20-50 ml) və 0.820 q  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (10 mmol) əlavə edilir. Damcı qıfı vasitəsilə 5 mmol müvafiq aldehid əlavə olunur və reaksiya qarışığı qarışdırılaraq qızdırılır. Temperatur etanolun qaynama temperaturuna çatdıqda qarışıq əlavə olaraq 20 dəqiqə daha qaynadılır. Daha sonra reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulur və onun üzərinə 50 ml su əlavə edilir. İntensiv qarışdırmaqla temperatur  $60^\circ\text{C}$ -yə çatdırılır və qızdırılma dayandırılır. Otaq temperaturuna qədər soyudulmuş reaksiya qarışığı filtdən keçirilir. Alınmış hidrazon otaq temperaturunda qurudulur (15-20 saat). NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  spektrləri ədəbiyyat göstəriciləri ilə uyğunluq təşkil edir.



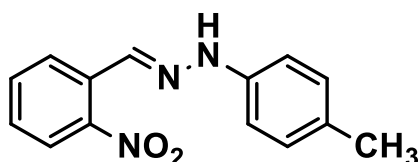
**Maddə 1. (E)-1-(4-metoksifenil)-2-(2-nitrobenzili-**

**den)hidrazin.** Maddə 2-nitrobenzaldehydin 4-

metoksifenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır,

Çəhrayı rəngli bərk maddədir, çıxım 90%,  $T_{\text{er}}=180-183^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$  ( $M=271.10$ ): C, 61.99; H, 4.83; N, 15.49; tapılıb C,

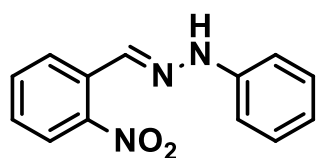
61.93; H, 4.81; N, 15.43%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.): 3.70 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 7.03 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 2H, arom), 7.06 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 2H, arom), 7.48 (t,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.71 (t,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.96 (d,  $J=6\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.16 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.19 (s, 1H, –CH), 10.76 (s, 1H, –NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.): 55.72, 113.92, 115.16, 124.99, 127.17, 128.14, 129.63, 130.64, 133.51, 138.85, 146.88, 149.25. ESI-MS:  $m/z$ : 272.22 [M+H]<sup>+</sup>.



**Maddə 2. (E)-1-(2-nitrobenziliden)-2-p-toluol**

**hidrazin.** Maddə 2-nitrobenzaldehydin para toluol-

fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 90%,  $T_{\text{ər}}=140-143^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=255.10$ ): C, 65.87; H, 5.13; N, 16.46; tapılıb: C, 65.83; H, 5.08; N, 16.40%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.): 2.50 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>), 7.02 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 2H, arom), 7.08 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 2H, arom), 7.50 (t,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.72 (t,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.97 (d,  $J=6\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.17 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.22 (s, 1H, –CH), 10.82 (s, 1H, –NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.): 162.32, 147.02, 142.68, 133.56, 130.52, 130.27, 128.92, 128.36, 127.27, 125.00, 112.87, 20.74. ESI-MS:  $m/z$ : 256.26 [M+H]<sup>+</sup>.



**Maddə 3. (E)-1-(2-nitrobenziliden)-2-fenilhidrazin.** Maddə

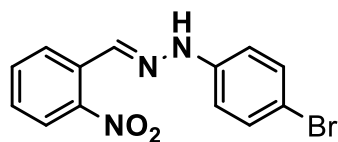
2-nitrobenzaldehydin fenilhidrazin ilə reaksiyasından

alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 92%,  $T_{\text{ər}}=150-$

$152^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=241.09$ ): C, 64.72; H, 6.81; N, 17.03; tapılıb, C, 64.66; H, 6.77; N, 17.00%.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [144, s.205-207]. ESI-MS:  $m/z$ : 242.18 [M+H]<sup>+</sup>.

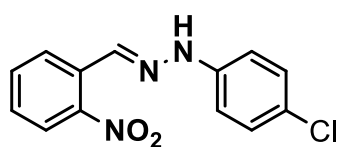
**Maddə 4. (E)-1-(4-bromfenil)-2-(2-nitrobenziliden) hid-**

**razin.** Maddə 2-nitrobenzaldehydin 4-bromfenilhidrazin ilə



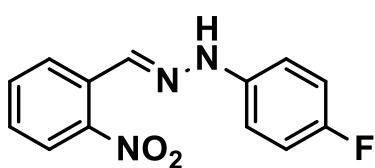
reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı bərk maddədir, çıxım 95%,  $T_{\text{ər}}=170-173^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{O}_2$  ( $M=319.00$ ): C, 48.77; H, 3.15; N, 13.13; tapılıb: C, 48.71; H, 3.07; N, 13.08%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.): 7.12 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 2H, arom), 7.30 (d,  $J=9\text{Hz}$ ,

2H, arom), 7.54 (t,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.74 (t,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.99 (d,  $J=6\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.17 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.26 (s, 1H, -CH), 11.01 (s, 1H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.): 114.28, 123.51, 125.02, 127.55, 128.91, 129.51, 130.09, 132.11, 133.64, 143.94, 147.31. ESI-MS:  $m/z$ : 321.12  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



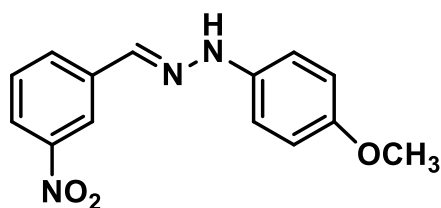
**Maddə 5. (E)-1-(4-xlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden) hidrazin.** Maddə 2-nitrobenzaldehydin 4-xlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Çəhrayı rəngli bərk maddədir,

çıxım 80%,  $T_{\text{er}}=183\text{-}185^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2$  ( $M=275.05$ ): C, 56.64; H, 3.66; N, 15.24; tapılıb: C, 56.59; H, 3.58; N, 15.20%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.): 7.07 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 2H, arom), 7.42 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 2H, arom), 7.54 (t,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.99 (d,  $J=6\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.74 (t,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.17 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.26 (s, 1H, -CH), 11.01 (s, 1H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.): 111.16, 114.78, 125.03, 127.55, 128.94, 130.09, 132.23, 132.34, 133.65, 144.31, 147.31. ESI-MS:  $m/z$ : 276.56  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



**Maddə 6. (E)-1-(4-flüorfenil)-2-(2-nitrobenziliden) hidrazin.** Maddə 2-nitrobenzaldehydin 4-flüorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir,

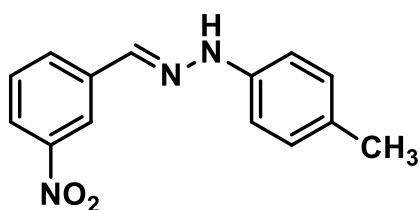
çıxım 93%,  $T_{\text{er}}=150^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{O}_2$  ( $M=259.09$ ): C, 60.23; H, 3.89; N, 16.21; tapılıb: C, 60.19; H, 3.81; N, 16.15%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.): 7.11 (d,  $J=6\text{Hz}$ , 4H, arom), 7.51 (t,  $J=9\text{Hz}$ , 3H, arom), 7.72 (t,  $J=6\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.98 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.16 (d,  $J=6\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.23 (s, 1H, -CH), 10.90 (s, 1H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.): 113.93, 116.09, 116.39, 124.98, 127.43, 128.61, 130.29, 131.14, 133.56, 141.64, 147.16, 155.33, 158.44. ESI-MS:  $m/z$ : 260.20  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



**Maddə 13. (E)-1-(4-metoksifenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidrazin.**

Maddə 3-nitrobenzaldehydin 4-metoksifenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 91%,  $T_{\text{er}}=125\text{-}128^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:

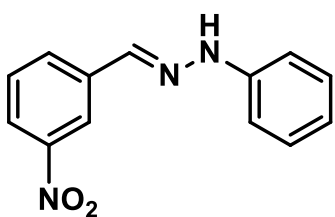
$C_{14}H_{13}N_3O_3$  ( $M=271.10$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 3.70 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.89 (d,  $J=9$ Hz, 2H, arom), 7.08 (d,  $J=9$ Hz, 2H, arom), 7.66 (t,  $J=6$ Hz, 1H, arom), 7.89 (s, 1H, arom), 8.08 (t,  $J=6$ Hz, 2H, arom), 8.40 (s, 1H, CH), 10.51 (s, 1H, NH).  $^{13}C$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 55.70, 113.77, 115.14, 119.66, 122.00, 130.53, 131.69, 132.89, 138.58, 139.15, 148.76, 153.52. ESI-MS:  $m/z$ : 272.28  $[M+H]^+$ .



**Maddə 14. (E)-1-(3-nitrobenziliden)-2-(p-toluol) hidrazin.**

Maddə 3-nitrobenzaldehydin paratoluol-fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 90%,  $T_{er}= 146-150^{\circ}C$ . Dəqiq

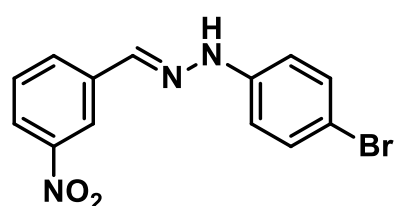
hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{14}H_{13}N_3O_2$  ( $M= 255.10$ ).  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [125, s.14].



**Maddə 15. (E)-1-(3-nitrobenziliden)-2-fenilhidrazin.**

Maddə 3-nitrobenzaldehydin fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Tünd sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 85%,  $T_{er}=119-121^{\circ}C$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:

$C_{13}H_{11}N_3O_2$  ( $M=241.09$ ).  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [144, s.205-207].

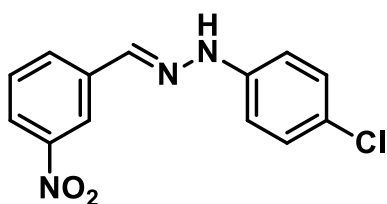


**Maddə 16. (E)-1-(4-bromfenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidrazin.**

Maddə 3-nitrobenzaldehydin 4-bromfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 94%,  $T_{er}=151-153^{\circ}C$ . Dəqiq

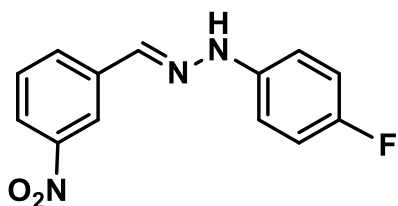
hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{13}H_{10}ClN_3O_2$  ( $M=319.00$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.09 (d,  $J=9$ Hz, 2H, arom), 7.42 (d,  $J=9$ Hz, 2H, arom), 7.69 (t,  $J=9$ Hz, 1H, arom), 7.97 (s, 1H, arom), 8.13 (t,  $J=6$ Hz, 2H, arom), 8.44 (s, 1H, -CH), 10.81 (s, 1H, -NH).  $^{13}C$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 110.78, 114.67, 120.17, 122.70, 130.61, 132.12, 132.30, 135.23, 138.00, 144.53, 148.74. ESI-MS:  $m/z$ :

321.08 [M+H]<sup>+</sup>.



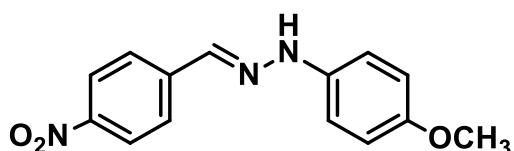
**Maddə 17. (E)-1-(4-xlorfenil)-2-(3-nitrobenziliden) hidrazin.**

Maddə 3-nitrobenzaldehydin 4-xlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 88%,  $T_{\text{er}}=147-150^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{O}_2$  ( $M=275.05$ ).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [175, s.244-250].



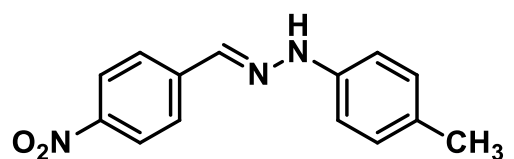
**Maddə 18. (E)-1-(4-flüorfenil)-2-(3-nitrobenziliden) hidrazin.**

Maddə 3-nitrobenzaldehydin 4-flüorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 95%,  $T_{\text{er}}=133-136^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{O}_2$  ( $M=259.08$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.09 (s, 2H, arom), 7.12 (s, 2H, arom), 7.65 (t,  $J=7.9$  Hz, 1H, arom), 7.94 (s, 1H, arom), 8.07 (s, 1H, -CH), 8.09 (ddt,  $J=4.7, 3.4, 1.9$  Hz, 1H, arom), 8.43 (d,  $J=2.1$  Hz, 1H, arom), 10.68 (s, 1H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 113.68, 113.78, 116.04, 116.34, 119.97, 122.42, 130.57, 131.95, 134.24, 138.25, 141.86, 148.75. ESI-MS:  $m/z$ : 260.08 [M+H]<sup>+</sup>.



**Maddə 25. (E)-1-(4-metoksifenil)-2-(4-nitrobenziliden)hidrazin.**

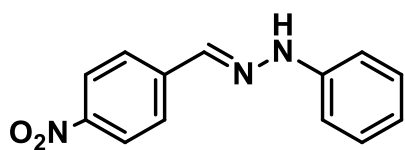
Maddə 4-nitrobenzaldehydin 4-metoksifenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 80%,  $T_{\text{er}}=175-178^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$  ( $M=271.10$ ).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [197, s.12297-12298].



**Maddə 26. (E)-1-(4-nitrobenziliden)-2-(p-toluol)hidrazin.**

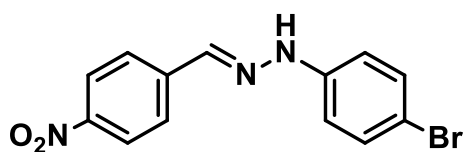
Maddə 4-nitrobenzaldehydin 4-toluolfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 87%,  $T_{\text{er}}=152-155^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=255.10$ ).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür düşür [197, s.12297-12298; 127, s.14].



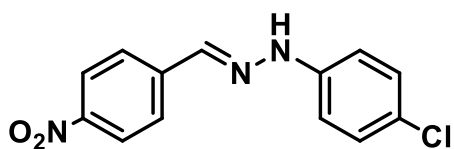
**Maddə 27. (E)-1-(4-nitrobenzyliden)-2-phenilhidrazin.**

Maddə 4-nitrobenzaldehydin fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 88%,  $T_{\text{er}}=130-133^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=241.09$ ).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [144, s.205-207].



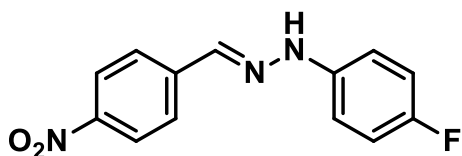
**Maddə 28. (E)-1-(4-bromfenil)-2-(4-nitrobenzyliden)hidrazin.**

Maddə 4-nitrobenzaldehydin 4-bromfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 93%,  $T_{\text{er}}=142-145^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{O}_2$  ( $M=309.00$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 7.11-7.08 (d, 2H,  $J=9.05$  Hz, arom), 7.43-7.40 (d, 2H,  $J=9.12$  Hz, arom), 7.90-7.87 (d, 2H,  $J=9$  Hz, arom), 7.94 (s, 1H, -CH), 8.24-8.21 (d, 2H,  $J=9.24$  Hz, arom), 11.00 (s, 1H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 111.33, 114.92, 124.51, 126.70, 132.35, 135.07, 142.70, 144.23, 146.68, 162.32.



**Maddə 29. (E)-1-(4-xlorfenil)-2-(4-nitrobenzyliden)hidrazin.**

Maddə 4-nitrobenzaldehydin 4-xlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 91%,  $T_{\text{er}}=148-151^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2$  ( $M=275.05$ ).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür düşür [197, s.12297-12298].

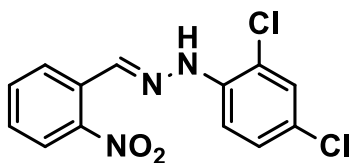


**Maddə 30. (E)-1-(4-flüorfenil)-2-(4-nitrobenzyliden)hidrazin.**

Maddə 4-nitrobenzaldehydin 4-flüorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 95%,  $T_{\text{er}}=155-158^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{O}_2$  ( $M=259.08$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ,

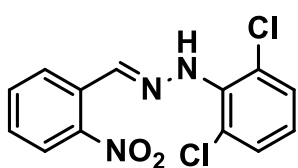


m.h.) 7.14-7.08 (m, 4H, arom), 7.88-7.86 (d, 2H,  $J=6.14\text{Hz}$ , arom), 7.91 (s, 1H, -CH), 8.23-8.20 (d, 2H,  $J=9.12\text{Hz}$ , arom), 10.90 (s, 1H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 114.09, 116.12, 116.42, 124.51, 126.47, 134.06, 141.56, 143.00, 146.46.



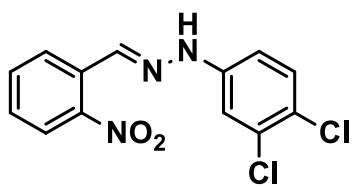
**Maddə 37. (E)-1-(2,4-dixlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden) hidrazin.** Maddə 2-nitrobenzalhididin 2,4-dixlorfenil-

hidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Parlaq narıncı bərk maddədir, çıxım 88%,  $T_{\text{er}}=178-181^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=309.01$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.32 (d,  $J=11.3$  Hz, 1H, arom), 7.61-7.44 (m, 3H, arom), 7.73 (t,  $J=7.6$  Hz, 1H, arom), 7.98 (d,  $J=9.4$  Hz, 1H, arom), 8.15 (d,  $J=9.4$  Hz, 1H, arom), 8.69 (s, 1H, -CH), 10.61 (s, 1H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 115.87, 117.61, 123.66, 124.87, 127.80, 128.57, 129.21, 129.57, 129.61, 133.61, 135.69, 140.55, 147.90.



**Maddə 38. (E)-1-(2,6-dixlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden) hidrazin.** Maddə 2-nitrobenzalhididin 2,6-dixlorfenilhidrazin ilə

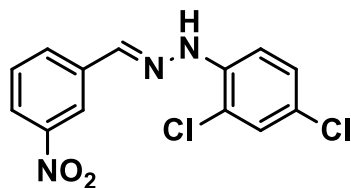
reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 90%,  $T_{\text{er}}=120-123^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=309.01$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.13 (t,  $J=8.0$  Hz, 1H, arom), 7.57-7.44 (m, 3H, arom), 7.69 (t,  $J=7.6$  Hz, 1H, arom), 7.98 (d,  $J=8.2$  Hz, 1H, arom), 8.08 (d,  $J=8.0$  Hz, 1H, arom), 8.41 (s, 1H, -CH), 10.20 (s, 1H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 124.96, 125.86, 127.08, 128.00, 129.16, 129.85, 130.17, 133.32, 133.76, 137.80, 147.47.



**Maddə 39. (E)-1-(3,4-dixlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden) hidrazin.** Maddə 2-nitrobenzalhididin 3,4-

dixlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Tünd qırımızı bərk maddədir, çıxım 90%,  $T_{\text{er}}=244-247^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=309.01$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.01 (dd,  $J=3$  Hz, 1H, arom), 7.29 (d,  $J=3$  Hz, 1H, arom), 7.56-7.37 (m, 2H, arom), 7.73 (t,  $J=8$  Hz, arom), 7.79 (d,  $J=9.0$  Hz, 1H, arom), 8.17 (d,  $J=9.0$  Hz, 1H, arom), 8.28 (s, 1H, -CH), 11.12 (s, 1H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,

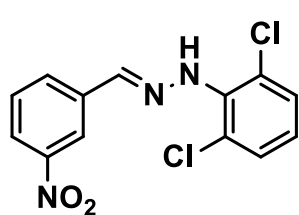
DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 113.15, 113.74, 120.98, 124.99, 127.87, 129.30, 129.73, 131.48, 132.21, 133.63, 133.71, 145.10, 147.48.



**Maddə 40. (E)-1-(2,4-dixlorfenil)-2-(3-nitrobenziliden)**

**hidrazin.** Maddə 3-nitrobenzaldehydin 2,4-dixlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 95%, T<sub>er</sub>=196-199°C. Dəqiq

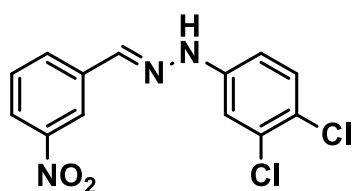
hesablanmış molekulyar kütlə: C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (M= 309.01). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 7.20-7.21 (d, 1H, J=3Hz, arom), 7.38-7.40 (d, 1H, J=6Hz, arom), 7.52 (s, 1H, arom), 7.65 (s, 1H, arom), 7.70-7.73 (t, 1H, J=9Hz, arom), 8.08-8.10 (d, 1H, J=6Hz, arom), 8.14-8.16 (d, 1H, J=6Hz, arom), 8.43 (s, 1H, -CH), 10.20 (s, 1H, -NH). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 146.40, 142.48, 138.00, 136.43, 132.59, 129.39, 129.09, 128.00, 124.45, 124.13, 122.31, 121.65, 117.86.



**Maddə 41. (E)-1-(2,6-dixlorfenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidra-**

**zin.** Maddə 3-nitrobenzaldehydin 2,6-dixlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 72%, T<sub>er</sub>=150-153°C. Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:

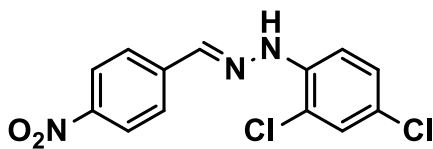
C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (M=309.01). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 6.99-7.02 (t, 1h, J=9Hz, arom), 7.35-7.36 (d, 1H, J=3Hz, arom), 7.69-7.73 (m, 2H, arom), 8.08-8.10 (d, 1H, J=6Hz, arom), 8.14-8.16 (d, 1H, J=6Hz, arom), 8.43 (s, 1H, -CH), 11.13 (s, 1H, -NH). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 121.65, 124.13, 124.48, 128.17, 128.95, 129.39, 132.59, 136.43, 138.41, 142.54, 146.40.



**Maddə 42. (E)-1-(3,4-dixlorfenil)-2-(3-nitrobenziliden)**

**hidrazin.** Maddə 3-nitrobenzaldehydin 3,4-dixlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı bərk maddədir, çıxım 81%, T<sub>er</sub>= 177-180°C. Dəqiq hesablanmış

molekulyar kütlə: C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (M=309.01). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 6.93-6.95 (d, 1H, J=6Hz, arom), 7.32-7.33 (d, 1H, J=3Hz, arom), 7.64-7.73 (m, 3H, arom), 8.08-8.16 (m, 2H, arom), 8.43 (s, 1H, CH), 10.75 (s, 1H, NH). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 116.73, 119.58, 121.65, 124.13, 126.10, 129.32, 129.39, 131.98, 132.59, 136.43, 142.73, 142.81, 146.40.



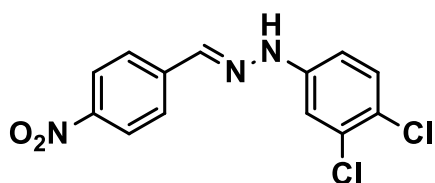
**Maddə 43. (E)-1-(2,4-dixlorfenil)-2-(4-nitrobenziliden)hidrazin.** Maddə 4-nitro benzaldehydin 2,4-dixlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı

rəngli bərk maddədir, çıxım 87%,  $T_{ar}=190-193^{\circ}C$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{13}H_9Cl_2N_3O_2$  ( $M=309.01$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.17 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom), 7.39 (dd,  $J=7.4, 1.9$  Hz, 1H, arom), 7.52 (d,  $J=2.1$  Hz, 1H, arom), 7.66 (d,  $J=1.4$  Hz, 1H, arom), 7.90-7.84 (m, 2H, arom), 8.30-8.24 (m, 2H, -CH), 10.13 (s, 1H, -NH).  $^{13}C$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 117.86, 122.31, 124.45, 125.58, 125.92, 128.00, 129.09, 138.00, 141.44, 141.60, 148.56.



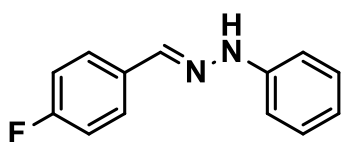
**Maddə 44. (E)-1-(2,6-dixlorfenil)-2-(4-nitrobenziliden)hidrazin.** Maddə 4-nitrobenzaldehydin 2,6-dixlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı

rəngli bərk maddədir, çıxım 92%,  $T_{ar}=150-153^{\circ}C$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{13}H_9Cl_2N_3O_2$  ( $M=309.01$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.), 7.12-7.17 (t, 1H,  $J=15$ Hz, arom), 7.47-7.50 (d, 2H,  $J=9$ Hz, arom), 7.77-7.80 (d, 2H,  $J=9$ Hz, arom), 8.00 (s, 1H, -CH), 8.19-8.21 (d, 2H,  $J=6$ Hz, arom), 10.13 (s, 1H, -NH),  $^{13}C$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 124.51, 126.20, 126.61, 128.31, 129.88, 135.95, 137.51, 142.62, 146.86.



**Maddə 45. (E)-1-(3,4-dixlorfenil)-2-(4-nitrobenziliden)hidrazin.** Maddə 4-nitro benzaldehydin 3,4-dixlorfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır.

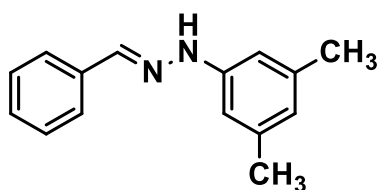
Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 90%,  $T_{ar}=185-188^{\circ}C$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{13}H_9Cl_2N_3O_2$ , ( $M=309.01$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 6.94 (dd,  $J=7.5, 2.0$  Hz, 1H, arom), 7.29 (d,  $J=2.0$  Hz, 1H, arom), 7.69-7.62 (m, 2H, arom), 7.90-7.84 (m, 2H, arom), 8.30-8.24 (m, 2H, -CH), 10.15 (s, 1H, -NH).  $^{13}C$  NMR (75 MHz, DMSO,  $\delta$ , m.h.) 116.73, 119.58, 125.58, 125.92, 126.10, 129.32, 131.98, 140.72, 142.73, 145.66, 148.56.



**Maddə 55. (E)-1-(4-flüorbenziliden)-2-fenilhidrazin.**

Maddə 4-flüorbenzaldehydin fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Ağ rəngli bərk maddədir, çıxım 93%,  $T_{ar}=144-$

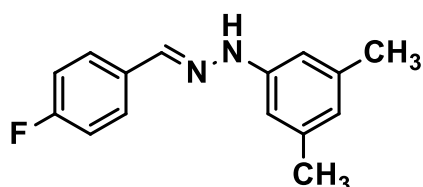
173°C. Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>FN<sub>2</sub>, (M=214.09), <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) və <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [208, s.5649-5650, 147, s.205-207].



**Maddə 56. (E)-1-benziliden-2-(3,5-dimetilfenil)**

**hidrazin.** Maddə benzaldehydin (3,5-dimetilfenil)hidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Ağ rəngli bərk maddədir, çıxım 80%, T<sub>ər</sub>=90-93°C. Dəqiq hesablanmış molekulyar

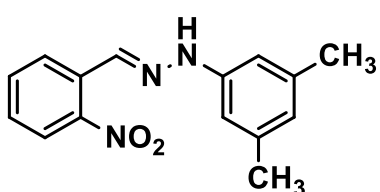
kütlə: C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (M=224.13). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) və <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [262, s1334-1337].



**Maddə 57. (E)-1-(3,5-dimetilfenil)-2-(4-flüorbenziliden)hidrazin.**

Maddə 4-flüorbenzaldehydin 3,5-dimetil-fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Ağ rəngli bərk maddədir, çıxım 93%, T<sub>ər</sub>=95-98°C. Dəqiq

hesablanmış molekulyar kütlə: C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>FN<sub>2</sub> (M=242.12), <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 2.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.39 (s, 1H, arom), 6.68 (s, 2H, arom), 7.20 (d, J=15.6 Hz, 2H, arom), 7.66 (d, J=14.4 Hz, 1H, arom), 7.82 (s, 1H, -CH), 10.19 (s, 1H, -NH). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 21.68, 110.29, 115.90, 116.19, 121.13, 127.88, 132.89, 135.38, 138.54, 145.61.

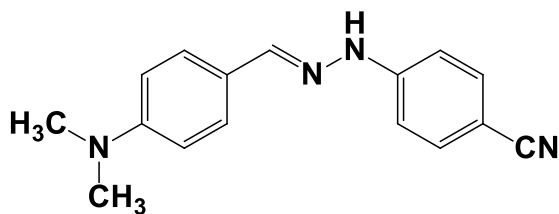


**Maddə 58. (E)-1-(3,5-dimetilfenil)-2-(2-nitrobenziliden)**

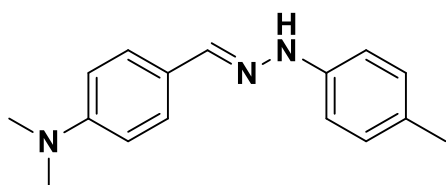
**hidrazin.** Maddə 2-nitrobenzaldehydin (3,5-dimetilfenil)hidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Bənövşəyi rəngli bərk maddədir, çıxım 90%, T<sub>ər</sub>=98-101°C. Dəqiq

hesablanmış molekulyar kütlə: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (M=269.12). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 2.21 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 7.45 (t, J=7.6 Hz, 1H, arom), 7.68 (t, J=6.21 Hz 1H, arom), 7.93 (d, J=9.02 Hz, 1H, arom), 8.13 (d, J=7.9 Hz, 1H, arom), 8.20 (s, 1H, -CH), 10.74 (s, 1H, -NH). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) 21.62, 110.73, 122.17, 124.94, 127.31, 128.47, 130.40, 130.60, 133.57, 138.75, 144.84, 147.04.

**Maddə 63. (E)-4-{2-[4-(dimetilamin)benziliden]hidrazinil}benzonitril.** Maddə 4-dimetilaminobenzaldehydin 4-sianofenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı

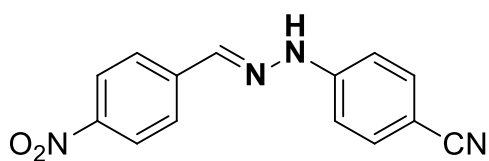


rəngli bərk maddədir, çıxım 90%,  $T_{\text{er}}=112-115^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$  ( $M=264.14$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 3.28 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.82 (t,  $J=7.3$  Hz, 2H, arom), 7.11 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H, arom), 7.26 (t,  $J=7.8$  Hz, 4H, arom), 7.47 (dt,  $J=15.5, 1.7$  Hz, 1H, arom), 7.48 (s, 1H, arom), 7.70 (t,  $J=7.7$  Hz, 2H, arom), 8.00-7.91 (m, 2H, arom), 8.16 (dd,  $J=8.1, 1.6$  Hz, 2H, arom), 8.26 (s, 2H, -CH), 10.89 (s, 2H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 32.28, 112.88, 120.24, 124.95, 127.41, 128.56, 129.67, 130.38, 131.08, 133.53, 144.98, 147.18.



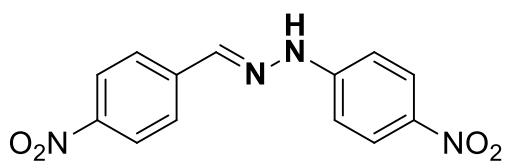
**Maddə 66. (E)-N,N-dimetil-4-[[2-(p-toluol)hidrazon]methyl]anilin.** Maddə 4-dimetilaminobenzaldehydin paratoluolfenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Ağ rəngli bərk maddədir, çıxım 74%;

$T_{\text{er}}=160-163^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3$  ( $M=253.16$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.20 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 2.93 (s, 6H, - $\text{CH}_3$ ), 6.72 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H, arom), 6.91 (d,  $J=8.3$  Hz, 2H, arom), 6.99 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H, arom), 7.45 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H, arom), 7.73 (s, 1H, -CH), 9.82 (s, 1H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 20.69, 112.12, 112.58, 124.27, 126.75, 127.15, 129.89, 137.55, 144.09, 150.63.



**Maddə 68. (E)-4-[2-(4-nitrobenziliden) hidrazinil]benzonitril.** Maddə 4-nitrobenzaldehydin 4-sianofenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır.

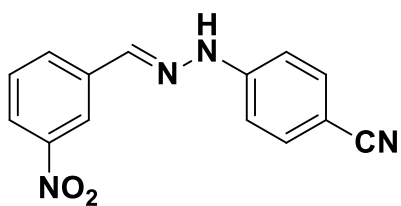
Narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 93%,  $T_{\text{er}}=198-200^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  ( $M=266.08$ ),  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [161, s.197-206].



**Maddə 69. (E)-1-(4-nitrobenziliden)-2-(4-nitrofenil) hidrazin.** Maddə 4-nitrobenzaldehydin 4-nitrofenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır.

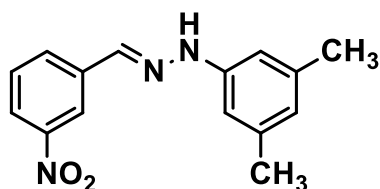
Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 65%,  $T_{\text{er}}=209^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar

kütlə:  $C_{13}H_{10}N_4O_4$  ( $M=286.07$ ).  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [167, s.188-190].



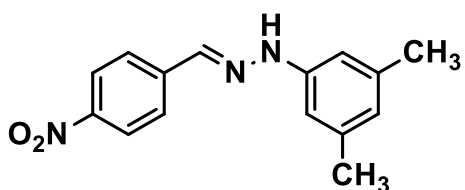
**Maddə 70. (E)-4-[2-(3-nitrobenziliden)hidrazinil]benzonitril.** Maddə 3-nitobenzaldehydin 4-sianofenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 94%,  $T_{er}=254-256^{\circ}C$ . Dəqiq

hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{14}H_{10}N_4O_2$  ( $M=266.08$ ).  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [161, s.197-206].



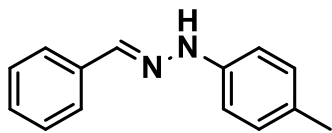
**Maddə 72. (E)-1-(3,5-dimetilfenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidrazin.** Maddə 3-nitrobenzaldehydin (3,5-dimetilfenil)hidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 87%,  $T_{er}=169-171^{\circ}C$ , Dəqiq

hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{14}H_{13}N_3O_2$  ( $M=269.12$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.23 (s, 6H,  $-CH_3$ ), 6.44 (s, 1H, arom), 6.73 (s, 2H, arom), 7.65 (t,  $J=8.0$  Hz, 1H, arom), 7.93 (s, 1H, arom), 8.09 (d,  $J=9.6$  Hz, 2H, arom), 8.39 (s, 1H, -CH), 10.55 (s, 1H, -NH).  $^{13}C$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 21.70, 110.60, 119.99, 121.78, 122.30, 130.56, 131.79, 133.84, 138.36, 138.63, 145.13, 148.76, 162.31.



**Maddə 73. (E)-1-(3,5-dimetilfenil)-2-(4-nitrobenziliden)hidrazin.** Maddə 4-nitrobenzaldehydin (3,5-dimetilfenil)hidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Al qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 93%,

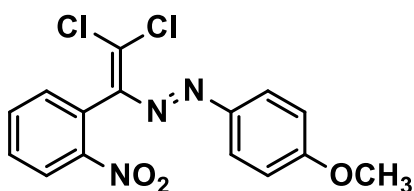
$T_{er}=150-153^{\circ}C$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{14}H_{13}N_3O_2$  ( $M=269.12$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.23 (s, 6H,  $-CH_3$ ), 6.46 (s, 1H, arom), 6.77 (s, 2H, arom), 7.83 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H, arom), 7.88 (s, 1H, -CH), 8.18 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H, arom), 10.74 (s, 1H, -NH).  $^{13}C$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) 21.63, 31.16, 110.88, 122.25, 124.44, 126.30, 133.61, 138.68, 143.12, 144.80, 146.30.



**Maddə 85. (E)-1-benziliden-2-(p-toluol) hidrazin.** Maddə benzaldehydin para toluol-fenilhidrazin ilə reaksiyasından alınmışdır. Ağ rəngli bərk maddədir, çıxım 75%,  $T_{\text{er}}=90-93^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$  ( $M=210.12$ ).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [172, s.58686-58687].

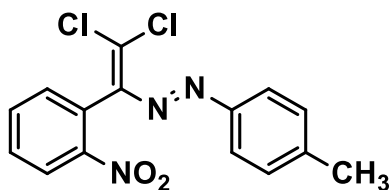
### 3.2. ((2,2-Dixlor-1-fenilvinil)diazenil)fenil)metanların sintezinin ümumi metodikası

1 mmol başlanğıc maddə olan hidrazon, 10-12 ml dimetilsulfooksid (DMSO), daha sonra zəif əsasi mühit üçün tetrametiletildiamid (TMEDA) (290 mq; 1,25 mol/ekv) götürülür və yuxarıdakı ardıcılıqla kolbaya əlavə edilir. Bundan sonra katalizator kimi CuCl (3 mq; 1 mol%) əlavə edilir. Sonuncu olaraq  $\text{CCl}_4$  (4-5 mol/ekv; 1.5 q) əlavə edilir və reaksiya gedişinə nazik təbəqəli xromotqrafiya (NTX) ilə nəzarət edilir. Adətən reaksiya 2-3 saata başa çatır. Reaksiya qarışığı ayırıcı qıfa keçirilib ekstraksiya edilir. Bunun üçün qıfa 50-70 ml su əlavə edilir. İlk öncəliklə metilen xlorid (3x30 ml) ilə ekstraksiya edilir. Üzvi fazanı (3x50 ml) su ilə yuduqdan sonra bir dəfə doymuş NaCl məhlulu (1x70 ml) ilə yuyulur.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilə qurudulur, filtdən keçirilir və vakuumda rotor buxarlandırıcı ilə metilenxlorid qovulur. Qalıq (elüent metilenxlorid/heksan 1:7,1:5 və ya 1:3) kalonka xromotqrafiya üsulu ilə yenidən təmizlənir. Nazik təbəqəli xromotqrafiya (NTX) ilə maddənin təmizlik dərəcəsinə nəzarət edilir.



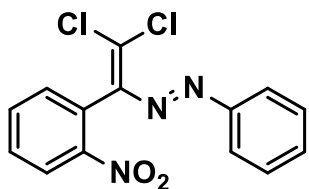
**Maddə 7. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-metoksifenil)diazen.** Maddə (E)-1-(4-metoksifenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngi bərk maddədir, çıxım 50%,  $T_{\text{er}}=93-96^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$  ( $M=351.01$ ): C, 51.16; H, 3.15; N, 11.93; tapılıb: C, 51.09; H, 3.11; N, 11.90%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.): 3.86 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 6.92 (d,  $J=8.85\text{Hz}$ , 2H, arom), 7.34 (d,

$J=7.72\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.63 (t,  $J=9.04\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.69 (d,  $J=8.85\text{ Hz}$ , 2H, arom), 7.71 (t,  $J=7.72\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.23 (d,  $J=9.04\text{Hz}$ , 1H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.): 55.61, 114.21, 124.40, 125.46, 129.28, 129.95, 130.53, 132.27, 133.56, 135.74, 146.84, 162.83. ESI-MS:  $m/z$ : 353.08  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



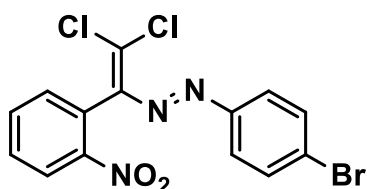
**Maddə 8. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-p-toluldiazen.** Maddə (E)-1-(2-nitrobenziliden)-2-p-toluolhidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 74%,  $T_{\text{er}}=92-95^\circ\text{C}$ .

Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=335.03$ ): C, 53.59; H, 3.30; N, 12.50; tapılıb C, 53.55; H, 3.29; N, 12.46%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.): 2.38 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 7.23 (d,  $J=7.72\text{ Hz}$ , 2H, arom), 7.34 (d,  $J=7.16\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.60 (t,  $J=7.35$ , 1H, arom), 7.68 (d,  $J=7.72$ , 2H), 7.68 (t,  $J=7.16$ , 1H, arom), 8.21 (d,  $J=7.35\text{Hz}$ , 1H, arom),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.): 21.65, 123.47, 124.47, 128.56, 129.85, 130.25, 132.32, 133.85, 134.40, 142.95, 148.19, 150.46, 150.59. ESI-MS:  $m/z$ : 337.10  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



**Maddə 9. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-fenil-diazen.** Maddə (E)-1-(2-nitrobenziliden)-2-fenilhidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Tünd-qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 71%,  $T_{\text{er}}=130-133^\circ\text{C}$ , Dəqiq hesablanmış

molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=321.00$ ): C, 52.20; H, 2.82; N, 13.04; tapılıb: C, 52.15; H, 2.78; N, 13.00%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [144, s.205-207]. ESI-MS:  $m/z$ : 323.12  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

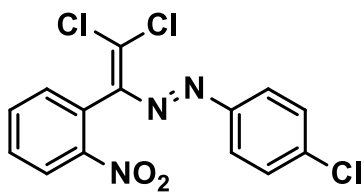


**Maddə 10. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-bromfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(4-bromfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı-qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım

63%;  $T_{\text{er}}=75-78^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=398.91$ ): C, 41.93; H, 2.01; N, 10.48; tapılıb: C, 41.89; H, 2.00; N, 10.36%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.): 7.33 (d,  $J=7.35\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.62-7.51 (m, 5H,



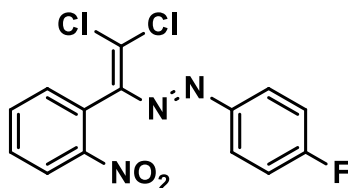
arom), 7.70 (t,  $J=7.35\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.21 (d,  $J=8.10\text{Hz}$ , 1H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.): 124.56, 124.79, 126.57, 128.17, 130.36, 132.25, 132.36, 133.87, 136.10, 148.04, 150.46, 151.05. ESI-MS:  $m/z$ : 402.00  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



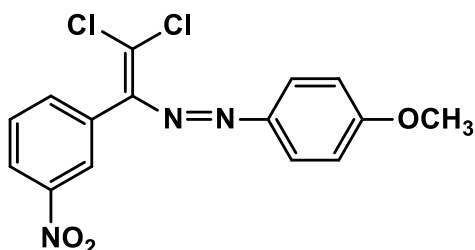
**Maddə 11. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-xlorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(4-xlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım

55%,  $T_{\text{er}}=70-72^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=354.96$ ): C, 47.16; H, 2.26; N, 11.78; tapılıb: C, 47.11; H, 2.13; N, 11.70%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.): 7.40-7.33 (m, 3H, arom), 7.75-7.59 (m, 4H, arom), 8.23 (d,  $J=8.10\text{Hz}$ , 1H, arom),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.): 124.56, 124.62, 128.25, 129.37, 130.32, 132.24, 133.82, 135.99, 137.96, 148.07, 150.41, 150.73. ESI-MS:  $m/z$ : 357.46  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Maddə 12. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-flüorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(4-flüorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 70%;



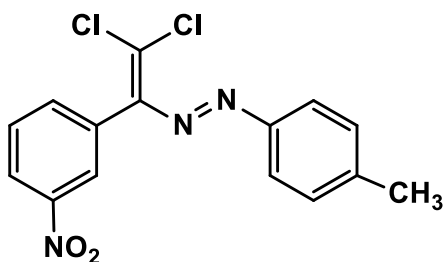
$T_{\text{er}}=100-103^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{FN}_3\text{O}_2$  ( $M=338.99$ ): C, 49.44; H, 2.37; N, 12.35; tapılıb: C, 49.40; H, 2.29; N, 12.33%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.): 7.10 (t,  $J=8.29\text{Hz}$ , 2H, arom), 7.35 (d,  $J=7.35\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.63 (t,  $J=8.10\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.76-7.70 (m, 3H, arom), 8.23 (d,  $J=8.10\text{Hz}$ , 1H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.): 115.98, 116.28, 124.42, 125.45, 125.58, 128.34, 130.26, 132.25, 133.79, 148.10, 148.95, 150.25, 163.21, 166.57. ESI-MS:  $m/z$ : 341.06  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



**Maddə 19. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]-2-(4-metoksifenil)diazen.** Maddə (E)-1-(4-metoksifenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$

ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 70%,  $T_{\text{er}}=142-145^\circ\text{C}$ , Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$  ( $M=351.01$ ),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,

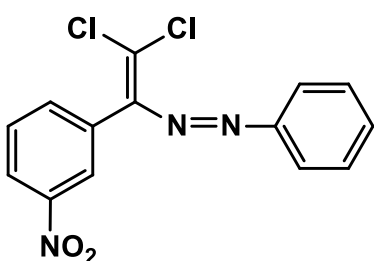
CDCl<sub>3</sub>, δ, m.h.) 3.89 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 6.97 (d, *J*=9Hz, 1H, arom), 7.53 (d, *J*=6Hz, 1H, arom), 7.66 (t, *J*=9Hz, 1H, arom), 7.77 (d, *J*=9Hz, 2H, arom), 8.09 (s, 1H, arom), 8.31 (d, *J*=12Hz, 1H, arom). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.h.) 55.65, 114.32, 118.98, 120.15, 123.57, 124.32, 125.45, 129.09, 136.39, 145.04, 147.06, 148.06, 150.08. ESI-MS: *m/z*: 353.11 [*M*+H]<sup>+</sup>.



**Maddə 20. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]-2-(p-toluol)diazen.**

Maddə (E)-1-(3-nitrobenziliden)-2-p-toluolhidrazinin CCl<sub>4</sub> ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 80%, T<sub>er</sub>=140-143<sup>0</sup>C. Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:

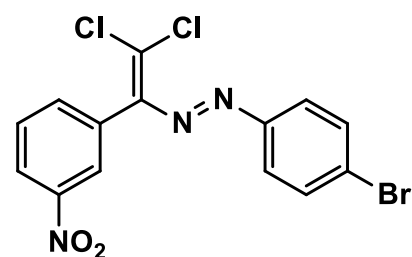
C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (M=335.02), <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.h.) 2.42 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 7.27 (d, 2H, *J*=9.36Hz, arom), 7.53 (d, 1H, *J*=6.19Hz, arom), 7.62 (d, 1H, *J*=6.06Hz, arom), 7.68 (d, 2H, *J*=6.13Hz, arom), 8.11 (d, 1H, *J*=9.23Hz, arom), 8.30 (d, 1H, *J*=9.06.Hz, arom). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.h.) 21.64, 123.38, 123.65, 125.40, 129.15, 129.86, 134.35, 136.40, 143.04, 148.07, 150.18, 150.74, 162.32. ESI-MS: *m/z*: 337.08 [*M*+H]<sup>+</sup>.



**Maddə 21. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]-2-fenildiazen.**

Maddə (E)-1-(3-nitrobenziliden)-2-fenilhidrazinin CCl<sub>4</sub> ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 70%, T<sub>er</sub>=125-127<sup>0</sup>C. Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə: C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

(M=321.00). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) və <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [144, s.205-207].

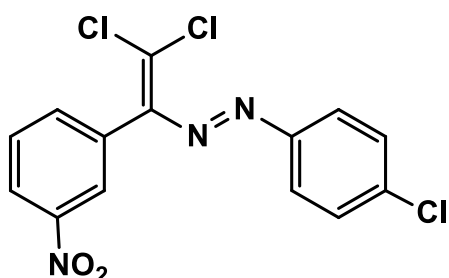


**Maddə 22. (E)-1-(4-bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]diazen.**

Maddə (E)-1-(4-bromfenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidrazinin CCl<sub>4</sub> ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı-qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 50%, T<sub>er</sub>=109-111<sup>0</sup>C. Dəqiq hesablanmış molekulyar

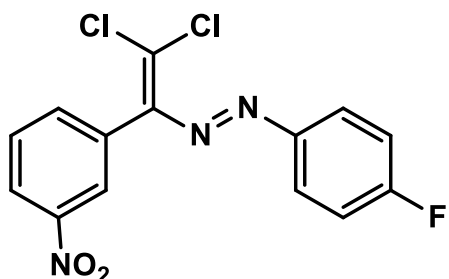
kütlə: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>BrC<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (M=398.91), <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.h.) 7.53 (d,

$J=6\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.67-7.58 (m, 5H, arom), 8.09 (s, 1H, arom), 8.32 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 1H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 123.82, 124.75, 125.34, 126.77, 129.29, 132.46, 133.92, 136.30, 137.53, 148.12, 150.28, 151.22, 162.32. ESI-MS:  $m/z$ : 402.01  $[M+H]^+$ .



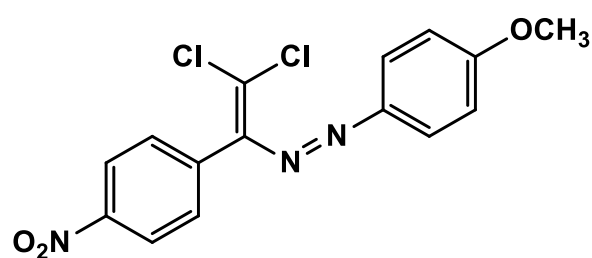
**Maddə 23. (E)-1-(4-xlorfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]diazen.** Maddə (E)-1-(4-xlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı-qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 64%,  $T_{\text{ər}}=105-107^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış

molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2$ , ( $M=354.96$ ),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.24-7.21 (m, 2H, arom), 7.35-7.31 (m, 1H, arom), 7.52-7.44 (m, 3H, arom), 7.86 (t,  $J=3\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.10-8.06 (m, 1H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 123.65, 124.42, 125.01, 129.28, 133.70, 136.27, 137.84, 147.85, 150.06, 150.68. ESI-MS:  $m/z$ : 357.34  $[M+H]^+$ .



**Maddə 24. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]-2-(4-flüorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(4-flüorfenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli kristallik maddədir, çıxım 52%,  $T_{\text{ər}}=100-102^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar

kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{FN}_3\text{O}_2$  ( $M=338.99$ ),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.19-7.12 (m, 2H, arom), 7.54-7.51 (m, 1H, arom), 7.67 (t,  $J=6\text{Hz}$ , 1H, arom), 7.82-7.77 (m, 2H, arom), 8.10 (t,  $J=3\text{Hz}$ , 1H, arom), 8.33-8.29 (m, 1H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 116.10, 116.40, 121.28, 123.76, 125.35, 125.43, 125.55, 129.24, 136.30, 143.77, 146.33, 151.70. ESI-MS:  $m/z$ : 341.09  $[M+H]^+$ .

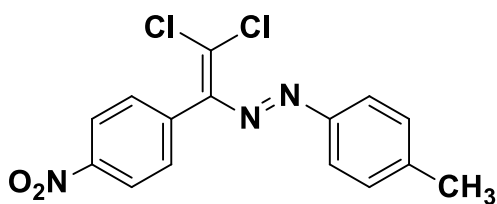


**Maddə 31. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]-2-(4-metoksifenil)diazen.**

Maddə (E)-1-(4-metoksifenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir,

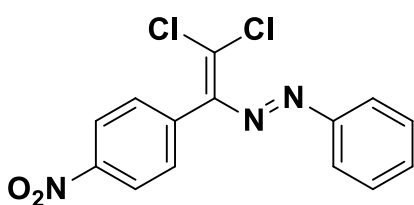
çıkım 40%,  $T_{\text{ər}}=120-122^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$

(M=351.01),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 3.88 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 6.95 (d, 2H,  $J=9.04\text{Hz}$ , arom), 7.37 (d, 2H,  $J=9.15\text{Hz}$ , arom), 7.76 (d, 2H,  $J=9.21\text{Hz}$ , arom), 8.29 (d, 2H,  $J=9.32\text{Hz}$ , arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 55.64, 114.35, 123.31, 125.41, 131.29, 133.98, 139.97, 147.09, 147.80, 150.40, 163.02.



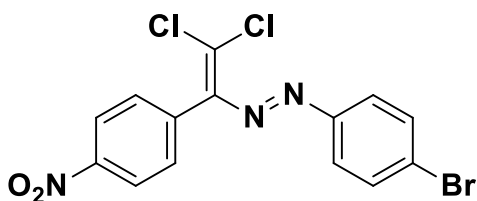
**Maddə 32. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]-2-(p-toluol)diazen.** Maddə (E)-1-(4-nitrobenziliden)-2-p-toluolhidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir,

çıxım 82%,  $T_{\text{er}}=140-143^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  (M=335.02);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.42 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 7.26 (d, 2H,  $J=9.14\text{Hz}$ , arom), 7.37 (d, 2H,  $J=9.02\text{Hz}$ , arom), 7.70 (d, 2H,  $J=9.12\text{Hz}$ , arom), 8.28 (d, 2H,  $J=9.15\text{Hz}$ , arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 21.64, 123.33, 123.38, 129.92, 131.32, 135.36, 139.68, 143.13, 147.86, 150.54, 150.81.



**Maddə 33. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]-2-fenildiazen.** Maddə (E)-1-(4-nitrobenziliden)-2-fenilhidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır.

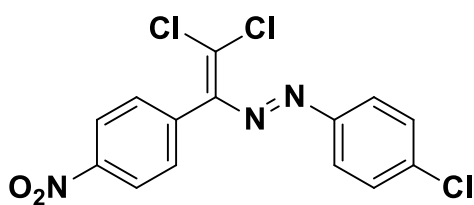
Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 70%,  $T_{\text{er}}=125-128^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  (M=321.00),  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [144, s.205-207].



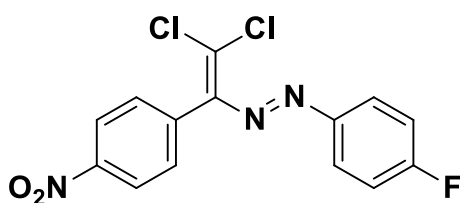
**Maddə 34. (E)-1-(4-bromfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]diazen.** Maddə (E)-1-(4-bromfenil)-2-(4-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir,

çıxım 88%,  $T_{\text{er}}=145-148^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  (M=398.91),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.39-7.36 (d, 2H,  $J=9.24\text{Hz}$ , arom), 7.65-7.56 (m, 4H, arom), 8.31-8.28 (d, 2H,  $J=9.02\text{Hz}$ , arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , .h) 123.44, 124.72, 126.83, 131.28, 132.49, 137.18, 139.21, 147.97, 150.60, 151.26.

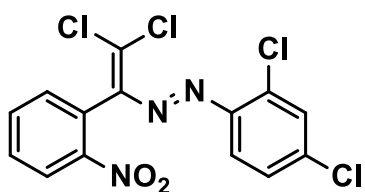
**Maddə 35. (E)-1-(4-xlorfenil)-2-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]diazen.** Maddə



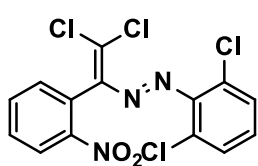
(E)-1-(4-xlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 64%,  $T_{\text{er}}=175-178^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2$ , ( $M=356.59$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.39-7.37 (d, 2H,  $J=6.13\text{Hz}$ , arom), 7.44 (d, 2H,  $J=9.05\text{Hz}$ , arom), 7.72 (d, 2H,  $J=9.21$ , arom), 8.31 (d, 2H,  $J=6.15$ , arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 123.44, 124.52, 129.49, 131.24, 137.02, 138.22, 139.28, 147.98, 150.55, 150.91.



**Maddə 36. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]-2-(4-flüorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(4-flüorfenil)-2-(3-nitrobenziliden) hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 62%,  $T_{\text{er}}=148-150^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{FN}_3\text{O}_2$  ( $M=338.99$ ), NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.15 (t, 2H,  $J=9.22\text{Hz}$ , arom), 7.39 (d, 2H,  $J=9.02\text{Hz}$ , arom), 7.81-7.77 (m 2H, arom), 8.30 (d, 2H,  $J=9.21\text{Hz}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 116.11, 116.42, 123.41, 125.39, 125.51, 131.26, 139.40, 147.95, 149.17, 150.43, 163.32, 166.69.

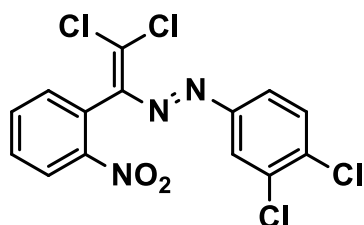


**Maddə 46. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(2,4-dixlorfenil)diazen.** Maddə 1-(2,4-dixlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 55%,  $T_{\text{er}}=99-101^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=388.92$ ),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.), 7.33-7.37 (m, 2H, arom), 7.44-7.46 (d, 1H,  $J=6\text{Hz}$ , arom), 7.56-7.63 (m, 2H, arom), 7.67-7.69 (d, 1H,  $J=6\text{Hz}$ , arom), 7.87-7.89 (d, 1H,  $J=6\text{Hz}$ , arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 123.72, 123.97, 128.05, 129.50, 129.59, 129.69, 132.53, 133.89, 136.19, 137.25, 143.54, 147.96, 149.53.



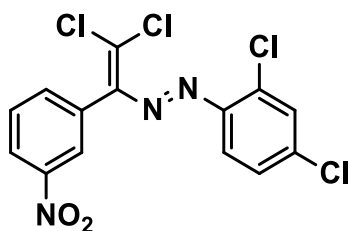
**Maddə 47. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(2,6-dixlorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(2,6-dixlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 40%,  $T_{\text{er}}=122-124^\circ\text{C}$ , Dəqiq hesablanmış

molekulyar kütlə:  $C_{14}H_7Cl_4N_3O_2$  ( $M=388.92$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.33-7.39 (m, 2H, arom), 7.40 (s, 3H arom), 7.57-7.60 (t, 1H,  $J=9$ Hz arom), 7.67-7.69 (d, 1H,  $J=6$ Hz arom), 7.91-7.93 (d, 1H,  $J=6$ Hz arom).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 123.72, 127.29, 127.70, 127.76, 129.69, 132.53, 133.89, 136.19, 136.58, 147.34, 149.53.



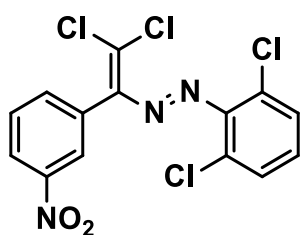
**Maddə 48. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(3,4-dixlorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(3,4-dixlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin  $CCl_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 45%,  $T_{or}=58-61^\circ C$ .

Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{14}H_7Cl_4N_3O_2$  ( $M=388.92$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.33-7.37 (t, 1H,  $J=12$ Hz, arom), 7.50-7.59 (m, 3H, arom), 7.64-7.66 (d, 1H,  $J=6$ Hz, arom), 7.73 (s, 1H, arom), 7.84-7.86 (d, 1H,  $J=6$ Hz, arom).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 149.53, 148.98, 143.54, 136.19, 133.89, 132.53, 132.08, 131.43, 130.28, 129.88, 129.69, 123.72, 122.41.



**Maddə 49. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]-2-(2,4-dixlorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(2,4-dixlorfenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidrazinin  $CCl_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım=30%,  $T_{or}=147-150^\circ C$ .

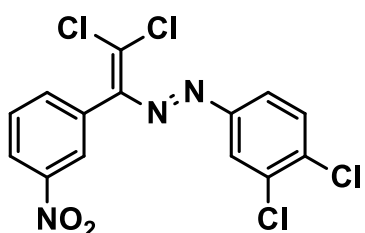
Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{14}H_7Cl_4N_3O_2$  ( $M=388.92$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.32-7.33 (d, 1H,  $J=3$ Hz, arom), 7.45-7.52 (m, 2H, arom), 7.64-7.66 (m, 2H, arom), 8.18-8.20 (m, 1H, arom), 8.33-8.34 (t, 1H,  $J=3$ Hz, arom),  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 123.97, 126.40, 127.37, 128.05, 129.50, 129.59, 130.37, 133.48, 133.98, 135.51, 137.25, 138.29, 147.58, 147.69.



**Maddə 50. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]-2-(2,6-dixlorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(2,6-dixlorfenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidrazinin  $CCl_4$ -lə reaksiyasından alınmışdır.

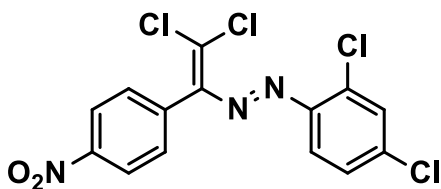
Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 30%,  $T_{or}=128-131^\circ C$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{14}H_7Cl_4N_3O_2$  ( $M=388.92$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.38-7.43 (m, 3H, arom), 7.49-7.52 (t, 1H,  $J=9$ Hz, arom), 7.63-7.65 (m, 1H, arom), 8.17-8.20 (m, 1H, arom), 8.37

(s, 1H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 126.40, 127.29, 127.37, 127.70, 127.76, 130.37, 133.48, 133.98, 135.51, 138.29, 147.34, 147.58.

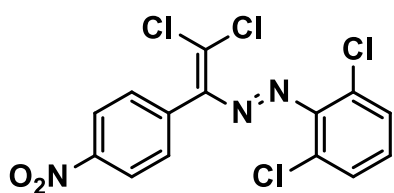


**Maddə 51. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]-2-(3,4-dixlorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(3,4-dixlorfenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 35%,

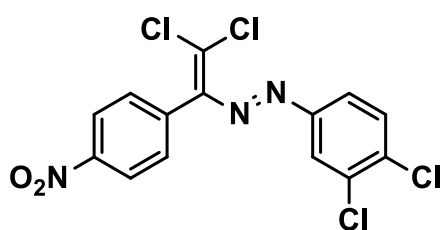
$T_{\text{er}}=122-123^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=388.92$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.49-7.53 (m, 2H, arom), 7.57-7.62 (m, 2H, arom), 7.65, (s, 1H, arom), 8.18-8.20 (t, 1H,  $J=6\text{Hz}$ , arom), 8.37-8.38 (t, 1H,  $J=3\text{Hz}$ , arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 122.41, 126.40, 127.37, 129.88, 130.28, 130.37, 131.43, 132.08, 133.48, 133.98, 135.51, 138.29, 147.58, 152.29.



**Maddə 52. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]-2-(2,4-dixlorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(2,4-dixlorfenil)-2-(4-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 50%,  $T_{\text{er}}=111-112^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=388.92$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.33 (s, 1H, arom), 7.45-7.48 (d, 3H,  $J=9\text{Hz}$ , arom), 7.65-7.66 (d, 1H,  $J=3\text{Hz}$ , arom), 8.12-8.15 (m, 2H, arom),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 123.97, 125.98, 128.05, 129.50, 129.59, 129.71, 134.98, 137.25, 137.76, 147.75, 147.96, 148.26.

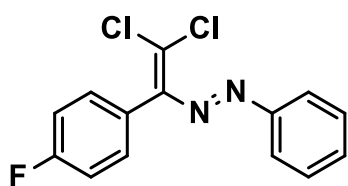


**Maddə 53. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]-2-(2,6-dixlorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(2,6-dixlorfenil)-2-(4-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 45%,  $T_{\text{er}}=95-97^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=388.92$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.41-7.43 (t, 1H,  $J=9\text{Hz}$ , arom), 7.47-7.49 (d, 2H,  $J=6\text{Hz}$ , arom), 8.12-8.14 (m, 4H, arom),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 125.98, 127.29, 127.70, 127.76, 129.71, 134.98, 137.76, 145.55, 147.76, 148.26.



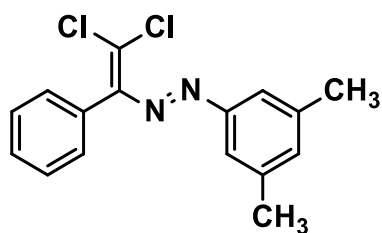
**Maddə 54. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]-2-(3,4-dixlorfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(3,4-

dixlorfenil) -2-(4-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiya-sından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 35%,  $T_{\text{er}}=65-68^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=388.92$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.45-7.47 (m, 2H, arom), 7.52 (s, 1H, arom), 7.57-7.59 (d, 1H,  $J=6\text{Hz}$ , arom), 7.66-7.65 (d, 1H,  $J=3\text{Hz}$ , arom), 8.12-8.15 (m, 2H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 122.41, 125.98, 129.71, 129.88, 130.28, 131.43, 132.08, 134.98, 137.76, 147.76, 148.26, 148.98.



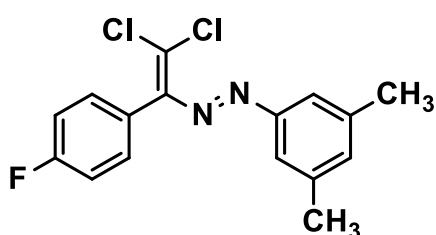
**Maddə 59. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil]-2-fenildiazen.** Maddə (E)-1-(4-flüorbenziliden)-2-

fenilhidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 53%,  $T_{\text{er}}=100-101^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{FN}_2$  ( $M=294,01$ ).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [144, s.205-207].



**Maddə 60. (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-(3,5-dimetilfenil)diazen.** 1-benziliden-2-(3,5-

dimetilfenil)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınıb. Tünd qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 77%,  $T_{\text{er}}=51-53^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$  ( $M=304.05$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.44 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 7.17 (s, 1H, arom), 7.29-7.26 (2H, arom), 7.51 (s, 5H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 21.29, 77.61, 121.17, 128.22, 128.73, 130.09, 132.89, 133.45, 134.78, 138.76, 152.45, 153.16.

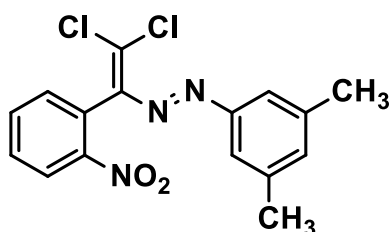


**Maddə 61. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(4-flüorfenil)vinil]-2-**

**(3,5-dimetilfenil)diazen.** Maddə 1-(3,5-dimetilfenil)-2-(4-flüorbenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 51%,  $T_{\text{er}}=112-113^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{FN}_2$  ( $M=322.04$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.39 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 7.42-7.11 (m, 7H, arom),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 21.20, 115.19, 115.48, 121.06,



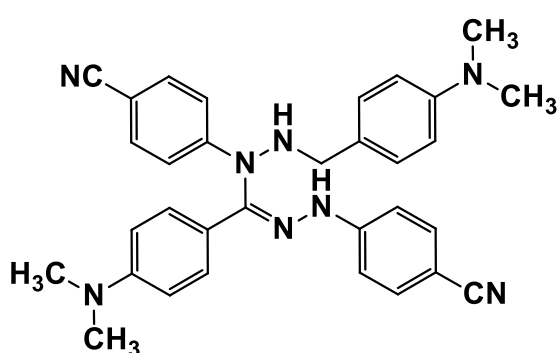
128.47, 131.89, 132.00, 138.77, 151.46, 152.96, 161.12.



**Maddə 62. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(3,5-dimetilfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(3,5-dimetilfenil)-2-(2-nitrobenziliden) hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından

alınıb. Tünd narıncı rəngli bərk maddədir, çıxım 60%,

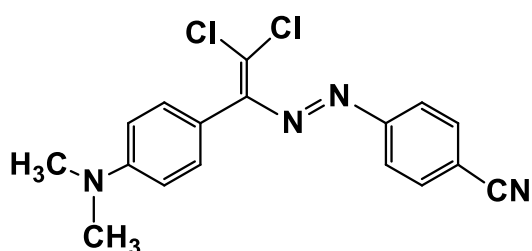
$T_{\text{er}}=63-64^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=349.03$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.35 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 7.09 (s, 1H, arom), 7.34 (dd,  $J=5.7, 1.6$  Hz, 3H, arom), 7.67 (dtd,  $J=30.5, 7.6, 1.5$  Hz, 2H, arom), 8.23 (dd,  $J=8.2, 1.4$  Hz, 1H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 31.61, 121.15, 124.46, 128.70, 130.04, 132.22, 133.69, 134.64, 138.73, 148.13, 150.36, 152.55.



**Maddə 64. (Z)-1,4-bis(4-sianofenil)-4-(dimetilamin)-5-[4-(dimetilamin)benzil]formazan.** Maddə (E)-4-(2-(4-nitrobenziliden)hidrazinil)benzonitrilin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından

alınmışdır. Qəhvəyi rəngli bərk maddədir, çıxım 70%. Dəqiq hesablanmış molekulyar

kütlə:  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_8$  ( $M=528.27$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.69 (s, 1H,  $-\text{NH}$ ), 3.02 (s, 12H,  $-\text{CH}_3$ ), 3.79 (s, 1H,  $-\text{NH}$ ), 6.60-6.54 (m, 2H, arom), 6.75-6.69 (m, 2H, arom), 7.02-6.96 (m, 2H, arom), 7.13 (dt,  $J=7.5, 1.1$  Hz, 2H, arom), 7.36-7.28 (m, 4H, arom), 7.62-7.56 (m, 2H, arom), 7.75-7.69 (m, 2H, arom), 9.00 (s, 1H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 40.42, 54.40, 107.37, 112.13, 112.77, 116.75, 118.11, 120.13, 122.33, 123.90, 125.09, 128.34, 129.22, 130.02, 132.02, 143.65, 145.96, 150.55, 153.47.



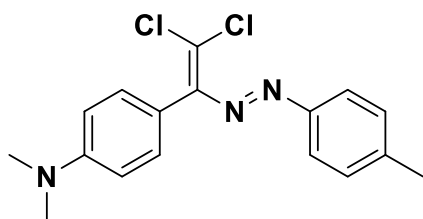
**Maddə 65. (E)-4-[(2,2-dixlor-1-[4-(dimetilamin)fenil]vinil]diazenil]benzonitril.** Maddə

(E)-4-[2-[4-dimetilamin]benziliden]hidrazinil} benzonitrilin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınmışdır.

Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 5-10%.

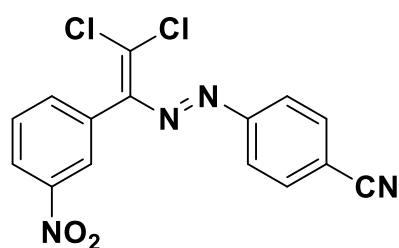
Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4$ , ( $M=344.06$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 3.04 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 6.79-6.75 (d, 2H,  $J=12$  Hz, arom), 7.09-7.06 (d,

2H,  $J=9\text{Hz}$ , arom), 7.77-7.74 (d, 2H,  $J=9\text{Hz}$ , arom), 7.89-7.86 (d, 2H,  $J=9\text{Hz}$ , arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 38.42, 115.52, 117.76, 120.90, 128.75, 131.25, 132.50, 135.98, 146.76, 152.59, 154.31, 162.08.



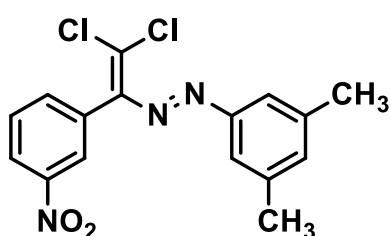
**Maddə 67. (E)-4-[2,2-dixlor-1-(p-toluoldiazenil)vinil]-N,N-dimetilanilin.** Maddə (E)-N,N-dimetil-4-[[2-(p-toluol)hidrazono]metil]anilin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınıb. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım

55%,  $T_{\text{er}}=110-113^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3$  ( $M=333.08$ ),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 3.06 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 6.80 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H, arom), 7.16 (d,  $J=8.6$  Hz, 2H, arom), 7.30 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H, arom), 7.79 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  21.62, 40.30, 111.42, 119.47, 123.30, 129.71, 131.15, 133.28, 142.01, 150.28, 151.30, 152.33.



**Maddə 71. (E)-4-[[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]diazenil]benzonitril.** Maddə (E)-4-[2-(3-nitrobenziliden)hidrazinil]benzonitrilin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınıb. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 30%,

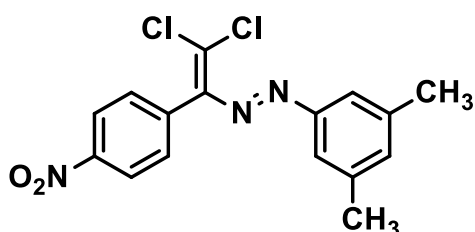
$T_{\text{er}}=102-104^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$  ( $M=347.12$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.43 – 7.36 (m, 2H, arom), 7.50 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, arom), 7.64 (dt,  $J=7.5, 2.0$  Hz, 1H, arom), 7.88 – 7.81 (m, 2H, arom), 8.19 (dt,  $J=7.5, 2.0$  Hz, 1H, arom), 8.33 (t,  $J=2.0$  Hz, 1H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 114.52, 116.76, 122.90, 126.40, 127.37, 130.37, 133.48, 133.50, 133.98, 135.51, 145.84, 147.58, 152.31.



**Maddə 74. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]-2-(3,5-dimetilfenil)diazen.** Maddə (E)-1-(3,5-dimetilfenil)-2-(3-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınıb. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 64%,  $T_{\text{er}}=73-$

$75^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=349.03$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.38 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 7.13 (s, 1H, arom), 7.39 (s, 2H, arom), 7.52 (d,  $J=7.6$  Hz, 1H, arom), 7.64 (t,  $J=7.9$  Hz, 1H, arom), 8.10 (s, 1H, arom), 8.30 (d,  $J=7.2$  Hz, 1H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 21.18,

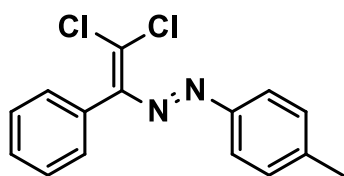
121.15, 123.65, 125.38, 129.16, 133.91, 134.37, 136.36, 138.88, 148.07, 150.25, 152.73, 162.32.



**Maddə 75. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(4-nitrofenil)vinil]-2-(3,5-dimetilfenil)diazen.**

Maddə (E)-1-(3,5-dimetilfenil)-2-(4-nitrobenziliden)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınıb. Qırmızı rəngli bərk maddədir,

çıxım 65%,  $T_{\text{er.}}=85-88^{\circ}\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$  ( $M=349.03$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.38 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 7.13 (s, 1H, arom), 7.37 (dd,  $J=6.8, 1.9$  Hz, 4H, arom), 8.30 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 21.17, 99.98, 121.10, 123.35, 131.26, 133.94, 138.91, 139.75, 147.87, 150.55, 152.75.



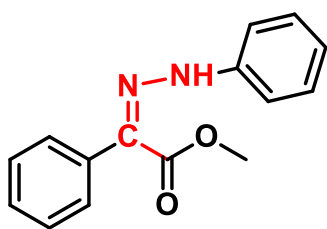
**Maddə 86. (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-(p-toluol)diazen.**

Maddə 1-benziliden-2-(4-dimetilfenil)hidrazinin  $\text{CCl}_4$  ilə reaksiyasından alınıb. Tünd qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 56%,  $T_{\text{er.}}=65-66^{\circ}\text{C}$ ,

Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2$  ( $M=290.03$ ).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [25, s.7803-7806].

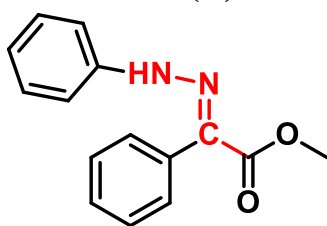
### 3.3. (Z)/(E)-etil 2-fenil-2-(2-fenilhidrazon) asetatların və 1.2-diazet törəmələrinin sintezinin ümumi metodikası

10 mq 1,1-dixlordiazadien götürülür və 30 ml etanol məhlulunda 2 saat müddətində maqnit qarışdırıcı vasitəsi ilə spirtin qaynama temperaturunda qarışdırılır. Təyin olunmuş müddət bitdikdən sonra məhlul rotorla qovulur. Kalonka xromotoqrafiyası vasitəsi ilə reaksiya məhsulları ayrı-ayrılıqda seçilir. Bunun üçün istifadə edilmiş elüentlər dimetilxlorid və n–heksan (1:1), dimetilxlorid və etanoldur. Nazik təbəqəli xromotoqrafiya ilə ayırd edilən əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılır və çıxım hesablanır.

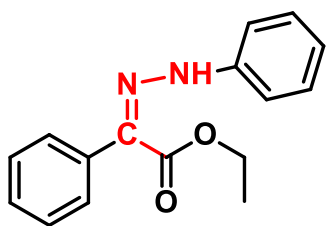


**Maddə 76. (Z)-metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetat.**

Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin  $\text{CH}_3\text{OH}$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 30%,  $T_{\text{er}}=125-126^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  ( $M=254.10$ ),  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [201, s.1309].

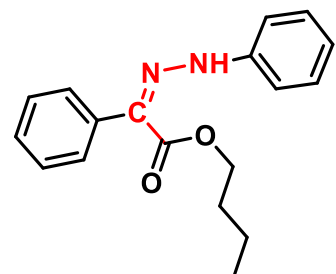


**Maddə 77. (E)-metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetat.** Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin  $\text{CH}_3\text{OH}$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 35%,  $T_{\text{er}}=95-96^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  ( $M=254.10$ ),  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [201, s.1309].



**Maddə 78 (Z)-etil 2-fenil-2-(2-fenilhidrazon) asetat.**

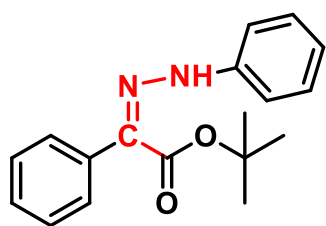
Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 25%,  $T_{\text{er}}=90-91^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  ( $M=268.12$ ),  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [201, s.1309].



**Maddə 79. (Z)-butil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetat.**

Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 20%,  $T_{\text{er}}=115-116^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ , ( $M=296.15$ );  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 1.54-1.44 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.78 (p,  $J=6.8$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 4.36 (t,  $J=6.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3$ ), 7.07 (t,  $J=6.6$  Hz, 1H, arom), 7.48-7.34 (m, 7H, arom), 7.74 (d,  $J=7.7$  Hz, 2H, arom), 12.52 (s, 1H,  $-\text{NH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 13.79, 19.22, 30.71, 65.16, 114.01, 122.21, 127.83, 128.63, 129.02, 129.30, 129.46,

129.58, 130.95, 134.43, 142.66.

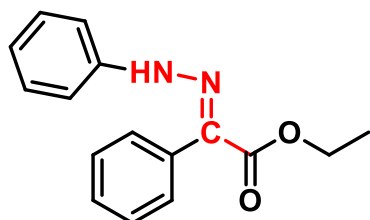


**Maddə 80. (Z)-tert-butil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetat.**

Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin

$C_4H_9OH$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 20%,  $T_{gr}=85-86^{\circ}C$ . Dəqiq hesablanmış

molekulyar kütlə  $C_{18}H_{20}N_2O_2$ , ( $M=296.15$ ),  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 1.52-1.36 (m, 3H,  $-CH_3$ ), 1.58 (s, 2H,  $-CH_2$ ), 1.74 (dt,  $J=14.2, 6.6$  Hz, 3H, arom,  $-CH_3$ ), 4.32 (t,  $J=6.7$  Hz, 2H,  $-CH_2$ ), 7.02 (t,  $J=6.0$  Hz, 1H, arom), 7.37 (dt,  $J=19.7, 8.6$  Hz, 6H, arom), 7.68 (d,  $J=7.7$  Hz, 2H, arom), 12.45 (s, 1H,  $-NH$ ),  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 13.69, 19.28, 29.72, 30.51, 114.23, 122.45, 127.52, 127.83, 128.62, 129.34, 132.09, 143.20, 181.96, 186.67.

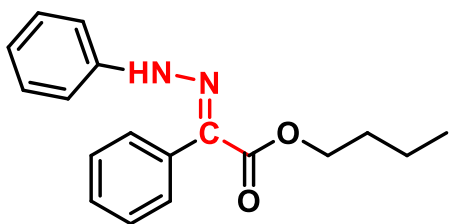


**Maddə 81. (E)-etil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetat.**

Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin

$C_2H_5OH$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 32%,  $T_{gr}=98-100^{\circ}C$ . Dəqiq hesablanmış

molekulyar kütlə  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  ( $M=268.12$ ),  $^1H$  NMR ( $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}C$  NMR ( $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [201, s.1309].



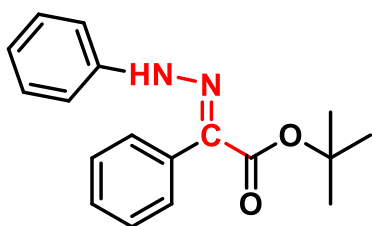
**Maddə 82. (E)-butil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetat.**

Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-

fenildiazenin  $C_4H_9OH$  ilə reaksiyasından alınmışdır.

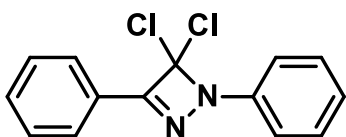
Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 20%,  $T_{gr}=-78-80^{\circ}C$ .

Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{18}H_{20}N_2O_2$  ( $M=296.15$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 1.51-1.38 (m, 3H,  $-CH_3$ ), 1.81-1.67 (m, 3H,  $-CH_3$ ), 4.28 (d,  $J=6.7$  Hz, 3H,  $-CH_3$ ), 6.98 (t,  $J=7.2$  Hz, 1H, arom), 7.15 (d,  $J=7.7$  Hz, 2H, arom), 7.39-7.25 (m, 6H, arom), 7.60-7.48 (m, 3H, arom), 8.12 (s, 1H, NH).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.88, 18.23, 49.94, 51.51, 96.56, 99.98, 127.82, 128.62, 154.36, 162.32, 173.78, 190.40.



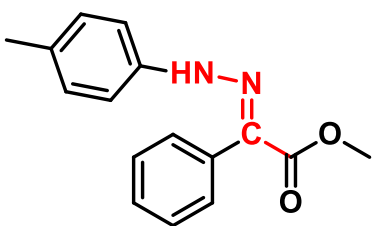
**Maddə 83. (E)-tert-butyl 2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetat.**

Maadə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin  $C_4H_9OH$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, Çıxım 20%,  $T_{ar}=97-98^{\circ}C$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə  $C_{18}H_{20}N_2O_2$ , ( $M=296.15$ );  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 1.44 (q,  $J=7.4$  Hz, 3H,  $-CH_3$ ), 1.80-1.65 (m, 3H,  $-CH_3$ ), 4.32 (t,  $J=6.6$  Hz, 2H,  $-CH_3$ ), 7.03 (d,  $J=7.5$  Hz, 2H, arom), 7.37 (t,  $J=9.2$  Hz, 6H, arom), 7.67 (d,  $J=7.5$  Hz, 2H, arom).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 1.25, 5.02, 18.23, 51.51, 99.98, 127.82, 128.62, 154.36, 162.32, 173.78, 175.04, 190.40, 193.32, 201.98, 209.10.



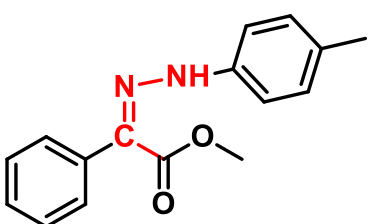
**Maddə 84. 4,4-dixlor-1,3-difenil-1,4-dihidr-1,2-diazet.**

Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin bir atomlu spirtlər ilə reaksiyasından alınmışdır. Qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 5%,  $T_{ar}=220^{\circ}C$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$  ( $M=276.02$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 7.13 (tt,  $J=7.4$ , 2.0 Hz, 1H, arom), 7.33 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H, arom), 7.48-7.42 (m, 2H, arom), 7.53-7.47 (m, 3H, arom), 8.04-7.96 (m, 2H, arom).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 106.27, 120.17, 121.93, 128.32, 129.57, 129.61, 130.14, 130.84, 135.60, 138.19.



**Maddə 87. (E)-metil-2-fenil-2-[2-(p-toluol)hidrazon]asetat.**

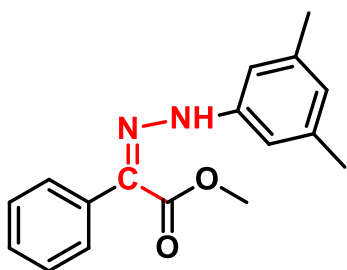
Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-(p-toluol) diazenin  $CH_3OH$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 35%,  $T_{ar}=104-105^{\circ}C$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  ( $M=268.12$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.35 (s, 3H,  $-CH_3$ ), 3.90 (d,  $J=1.0$  Hz, 3H,  $-CH_3$ ), 7.31-7.11 (m, 4H, arom), 7.48-7.25 (m, 3H, arom), 7.72-7.62 (m, 2H, arom), 12.45 (s, 1H,  $-NH$ ).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 16.21, 47.11, 109.69, 122.92, 123.32, 124.05, 125.30, 127.55, 136.28, 159.63.



**Maddə 88. (Z)-metil 2-fenil-2-[2-(p-toluol)hidrazon]asetat.**

Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-(p-toluol) diazenin  $CH_3OH$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 35%,  $T_{ar}=112-113^{\circ}C$ . Dəqiq hesablanmış

molekulyar kütlə:  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  ( $M=268.12$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.31 (s, 3H,  $-CH_3$ ), 3.88 (s, 3H,  $-CH_3$ ), 7.08 (q,  $J=8.5$  Hz, 4H, arom), 7.36 (d,  $J=6.7$  Hz, 2H, arom), 7.55 (dt,  $J=10.6, 5.7$  Hz, 3H, arom), 8.11 (s, 1H,  $-NH$ ).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 16.13, 47.77, 109.47, 124.51, 124.93, 125.01, 125.23, 125.29, 127.23, 128.89, 135.67, 160.41.

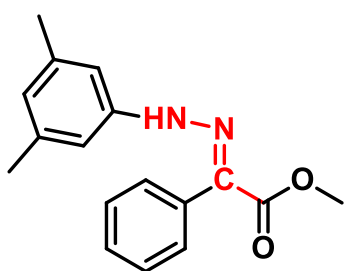


**Maddə 89. (Z)-metil 2-[2-(3, 5-dimetilfenil)hidrazon]-2-fenilasetat.** Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-(3,5-

dimetilfenil) diazenin  $CH_3OH$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı-ağ rəngli bərk maddədir, çıxım 35%,  $T_{ar}=90-93^\circ C$ .

Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{17}H_{18}N_2O_2$

( $M=282.13$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.40 (s, 6H,  $-CH_3$ ), 3.93 (s, 3H,  $-CH_3$ ), 6.75 (s, 1H, arom), 7.01 (s, 2H, arom), 7.46 (dt,  $J=12.3, 7.0$  Hz, 3H, arom), 7.74 (d,  $J=7.9$  Hz, 2H, arom), 12.48 (s, 1H,  $-NH$ ),  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 16.95, 47.15, 107.66, 120.03, 122.71, 123.04, 123.39, 124.20, 132.07, 134.59, 138.58, 159.60.

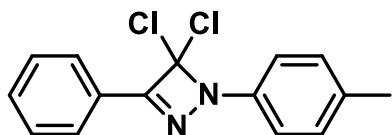


**Maddə 90. (E)-metil-2-[2-(3,5-dimetilfenil)hidrazon]-2-fenilasetat.** Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-(3,5-

dimetilfenil) diazenin  $CH_3OH$  ilə reaksiyasından alınmışdır.

Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 35%,  $T_{ar}=110-113^\circ C$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{17}H_{18}N_2O_2$  ( $M=282.14$ ),  $^1H$

NMR ( $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) və  $^{13}C$  NMR ( $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , m.h.) spektrlərində müvafiq siqnallar ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür [201, s.1309].

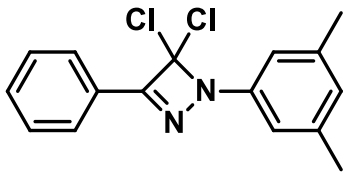


**Maddə 91. 4,4-dixlor-3-fenil-1-(p-toluol)-1,4-dihidro-1,2-diazet.** Maddə (E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-(p-

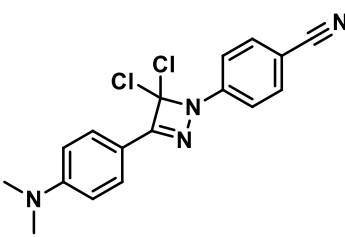
toluol) diazenin  $CH_3OH$  ilə reaksiyasından alınmışdır.

Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 5%,  $T_{ar}=208-210^\circ C$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $C_{15}H_{12}Cl_2N_2$ , ( $M=290.04$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.39(s, 3H,  $-CH_3$ ), 7.47-7.45 (4H, m, arom), 7.63-7.65(m, 3H, arom), 7.90 (d, 2H,  $J=6.04$ Hz, arom).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 20.82, 106.27, 121.13, 129.58, 129.61, 130.14, 130.83, 135.52, 135.60, 140.94.

**Maddə 92. 4,4-dixlor-3-fenil-1-(p-toluol)-1,4-dihidro-1,2-diazet.** Maddə (E)-1-



(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-(3,5-dimetilfenil)diazenin  $\text{CH}_3\text{OH}$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 7%,  $T_{\text{er}}=195-198^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$  ( $M=304.05$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.41 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 7.35 (s, 1H, arom), 7.41-7.46 (m, 2H, arom), 7.51-7.54 (m, 3H, arom), 7.85 (d, 2H,  $J=6.04$  Hz, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 22.47, 106.27, 125.21, 127.74, 129.57, 129.61, 130.14, 130.84, 135.60, 138.66, 139.71.



**Maddə 93. 4-(4,4-dixlor-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1,2-diazet-1(4H)-il)benzonitril.** Maddə (E)-4-((2,2-dixlor-1-(4-(dimetilamin)fenil)vinil)diazenil)benzonitrilin  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ilə reaksiyasından alınır. Sarı rəngli bərk maddədir, çıxım 10%,  $T_{\text{er}}=170-173^\circ\text{C}$ . Dəqiq hesablanmış molekulyar kütlə:  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4$  ( $M=344.06$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 2.24 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 6.72-6.80 (m, 2H, arom), 7.22-7.18 (m, 2H, arom), 7.52-7.45 (m, 2H, arom), 7.88-7.78 (m, 2H, arom).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.h.) 40.42, 106.27, 108.03, 113.32, 118.11, 122.57, 125.97, 130.62, 132.92, 135.60, 136.99, 152.21.

### 3.4. Minimum inqibirləşmə qatılığının (MİQ) müəyyən edilməsi

Aqarlı mühitdə oyuq açma metodu ilə qeyd olunan bəzi birləşmələrin antibakterial təsirini yoxlamaq üçün ilk olaraq, qidalı mühit yaradılmış və avtoklavda ( $121^\circ\text{C}$ , 20 dəq.) sterilizasiya edilmişdir. Təxminən 30 ml həcmində “Muller-Hinton” aqarlı qidalı mühiti steril petri qablarına əlavə edilmiş və otaq temperaturunda 24 saat müddətində gözlədilmişdir. Petri qablarının bu şəraitdə saxlanmasının əsas səbəbi isə təcrübə zamanı baş verə biləcək çirklənmələrin qarşısını öncədən almaqdır. Bu müddət ərzində kimyəvi birləşmələrin antibakterial təsirlərinin öyrənilə biləcək müəyyən qatılığı (0.2%) hazırlanır. Qeyd edilən birləşmələrin həll olma xüsusiyyətindən asılı olaraq dimetilsulfooksiddə (DMSO) nəzərdə tutulmuş qatılıqda məhlulları hazırlanmışdır. Test üçün orqanizmlər 2 ml “Muller Hinton” duru qidalı mühitdə 24 saat müddətində inkubasiya olunmuşdur.



Təcrübə zamanı 24 saatlıq bakteriya kulturalarının optik sıxlığı 0.5 McFarland ( $1 \times 10^8$  KƏV/ml) olana qədər tənzimlənmişdir. Durulaşdırılmış kulturalardan 100 µl miqdarında əvvəlcədən aqarlı qidalı mühit əlavə edilmiş petri qablarına əkilmək üçün qoyulmuş, daha sonra petri qablarında olan aqarlı qidalı mühit üzərində steril dəmir çubuqla diametri 8 mm olan oyuqlar əmələ gətirilmişdir. Yuxarıda qeyd edilən qatılıqda hazırlanmış kimyəvi maddə 150 -200 µl həcmində həmin oyuqlara əlavə edilmişdir. Qeyd edək ki, bütün maddələr üçün təcrübələr 4 dəfə təkrar qoyulmuşdur.

Kimyəvi maddələrin test kulturaları minimum inqibirləşmə qatılığı (MİQ) 2 dəfə durulaşdırma metodu ilə aparılmışdır. Təcrübə zamanı “Luria Bertani” və ya “Muller Hinton” duru qidalı qidalı mühitlərindən və 96 oyuqlu steril plənşetlərdən istifadə edilmişdir. Bakteriya hüceyrələri ( $10^5$  KƏV/ml), qatılıqları 1000 µg/ml – 7.8 µg/ml aralığında dəyişən birləşmələrdən ibarət olan oyuqlara əlavə edilmiş və mikrotayterlər 24 saat müddətində 37 °C temperaturda inkubasiya olunmuşdur. Bakteriya hüceyrələrinin inkişafı müəyyən metodla- Resazurin metodu ilə müəyyən olunmuşdur. Belə ki, steril distillə suyunda həll olmuş 0.01%- li resazurin natrium duzu 30 µl miqdarında hər bir oyuğa əlavə olunmuş və 37 °C temperaturda 4 saat müddətində inkubasiya edilmişdir. Testə qoyulmuş maddələrin minimum inqibirləşdirici qatılığı rəng dəyişməsinə yəni mavi rəngdən çəhrayı rəngə çevrilməyə mane olan ən az qatılığı hesab edilir. Belə ki, çəhrayı rəng mikroorqanizmin inkişafını, mavi rəng isə mikroorqanizmin inkişaf etmədiyini bildirir.

### **3.5. Ardıcıl durulaşdırma üsulu ilə maddələrin antimikrob xassələrinin öyrənilməsi**

Sintez edilmiş birləşmənin (76) antimikrob xassələrinin tədqiqi ardıcıl durulaşdırma üsulu ilə öyrənilmişdir. Bunun üçün maddəni DMSO-da həll edib 1 mkq/ml məhlulu hazırlanıb aşağıdakı durulaşdırılmalar həyata keçirilmişdir (1:1000, 1:100, 1:10).

Bu maddələrin antimikrob təsiri test-kultura kimi qram müsbət mikroorqanizmlərdən, qızılı stafilokoklar (*Staphylococcus aureus* HTCC®25923), qram mənfilərdən

bağırsağ çöpləri (*Escherichia coli* HTCC®25922), göbələklərdən isə *Candida* cinsindən olan *Candida albicans* ® 90028, steril olunmamış sudan *Aspergillus niger* götürülmüşdür.

Bakteriyaları əkmək üçün ƏPA (ətli-peptonlu aqar), göbələkləri əkmək üçün Saburo qidalı mühitindən istifadə edilmişdir.

Əkmələr 24 və 48 saatdan bir aparılmışdır. Bakteriyalar üçün 37°C temperaturu termostatda 24 saat, göbələklər üçün 28°C temperaturu termostatda 48 saat saxlanılmışdır.

Təcrübələrdə sınaq şüşələrinin hər birinə (hər durulaşmaya) 1 ml-də 500 milyon mikrob hissəciyi olan emulsiyadan 1 damcı damızdırılmışdır. Hər bir sınaq şüşəsindən 24 və 48 saatdan sonra əkmə aparılmışdır.

## NƏTİCƏ

1. o, m, p-Nitrobenzoy aldehydlərinin müxtəlif fenilhidrazinlərlə müvafiq hidrazonlarının sintezi və sonuncularının katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində reaksiyasından 1,1-dixlordiazadien törəmələrinin sintezi aparılmış və RQA tədqiqatları əsasında qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin  $Cl \cdots Cl$ ,  $N \cdots Cl$ ,  $Cl \cdots O$ ,  $\pi \cdots \pi$ , və zəif  $F \cdots \pi$  halogen, ,  $Cl \cdots \pi$ , eləcə də,  $CH \cdots F$  ,  $N \cdots H$ ,  $O \cdots H$  növ hidrogen rabitələrinin mövcudluğu müəyyən edilmişdir.
2. Nitro qrupu və Cl atomlarının benzol nüvəsindəki vəziyyəti ilə əlaqədar olaraq yeni qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin kristal dizayna təsirinin olması RQA tədqiqatları əsasında müəyyən edilmişdir.
3. Hidrazin fraqmentində Cl atomlarının elektrodonor metil qrupları ilə və eləcə də aldehyd fraqmentində nitro qrupu F atomu ilə əvəz edərək, sintez edilmiş dixlordiazadiendə yeni qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərin meydana gəlməsi müəyyən edilmişdir.
4. Aldehyd fraqmentindəki güclü elektrodonor dimetilamin qrupu hidrazin fraqmentində isə para vəziyyətdə nitril qrupu olduqda fenilhidrazonların “baş-quyruq” prinsipi ilə dimerləşməsi baş vermiş və bu isə reaksiyada əsas məhsul olaraq farmazanın sintezinə yol açmışdır.
5. o,m,p-Nitrobenzoy aldehydi əsasında sintez edilmiş dixlordiaza-dienlərin antimikrob xassələri müqayisəli tədqiq edilmiş və quruluşla bu xassələr arasında asılılığa əsasən (E)-1-[2,2-dixlor-1-(3-nitrofenil)vinil]-2-(3,5-dimetilfenil)diazenin ən yüksək antibakterial aktivliyə malik olduğu müəyyən edilmişdir.
6. 1,1-Dixlordiazadienlərin spirtlərlə reaksiyasından fenilsirkə turşusu efirinin hidrazono törəmələrinin E/Z izomer qarışığının sintezi ilə yanaşı əlavə məhsul olaraq diazet birləşmələrinin alınması müəyyən edilmişdir

## İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Qurbanov, A.V., Əhmədova N.E., Yusifli A.M., Ağayeva N.T., Mahmudov K.T., Məhərrəmov A.M. Tris-(2,4-bis(trixlorometil))-1,3,5-triazpentadienato Co(III) kompleksinin sintezi və kristallik quruluşu // II İnternational Scientific Conference of «Young Researchers Proceedings», – Bakı: – 14-15 oktyabr, – 2014, – s. 139-142.
2. Məhərrəmov, A.M. Katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında benzoy aldehidi və bəzi törəmələrinin fenilhidrazonlarından dixlordiazabutadien strukturlu birləşmələrin sintezi / A.M.Məhərrəmov, G.T.Süleymanova, G.V.Babayeva [və b.] // Kimya Problemləri, – Bakı: – 2018. №2, – s. 230-238.
3. Məhərrəmov, A.M., Süleymanova, G.T., Şıxaliev, N.Q., Babayeva, G.V., Qacar, A.M., Əməş-zadə, Ü.A., Bağirova, X.N., Mehdiyeva, K.N. 1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin nitro və dixlor törəmələrinin sintezi // «Kimyanın aktual problemləri» XII Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, – 03-04 may, – 2018, – s. 139-140.
4. Məhərrəmov, A.M., Süleymanova, G.T., Şıxaliev, N.Q., Əsgərova, U.F., Muxtarova, S.H., Mikayılova, N.F., Nenaydenko, V.G., Musayev, F.N. Benzoy aldehidinin fenilhidrazonlarından dixlordiazabutadien strukturlu birləşmələrin sintezi // «Kimyanın aktual problemləri» XII Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, – 03-04 may, – 2018, – s. 5-6.
5. Süleymanova, G.T. (Z)-metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazono)asetatın antimikrob xassələrinin tədqiqi // – Bakı: Bakı Mühəndislik Universiteti, – 2018. – №2, – s. 120-122.
6. Süleymanova, G.T. Metil 2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetatın (E)/(Z) izomerlərinin sintezi // – Bakı: Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Gəncə bölməsi, Xəbərlər Məcmuəsi, – 2019. – №3, – s. 64-67.
7. Süleymanova, G.T., Babazadə, Ə.Ə., Babayeva, G.V., Şıxaliev, I.M., Qarazadə, X.A., Şıxaliev, N.Q., Məhərrəmov, A.M. (Z)-etil 2-(4-(dimetilamino)fenil)-2-(2-fenilhidrazon)asetat törəmələrinin sintezi // «Kimyanın aktual problemləri» XII Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, – 03-04 may, – 2018, – s. 139-140.

- ləri» XIII Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, – 15-16 may, – 2019, – s. 338.
8. Süleymanova, G.T., Əməş-zadə, Ü.A., Əkbərli, K.E., Muxtarova, S.H., Məmmədova, G.Z., Bağırova, X.N., Şıxaliyev, N.Q., Məhərrəmov, A.M. Benzoyl aldehydinin nitro törəmələri əsasında heminal dixlor əvəzli heterodien törəmələrinin sintezi və molekulyar quruluşu // «Kimyanın aktual problemləri» XI Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, – 03-04 may, – 2017, – s. 3.
  9. Süleymanova, G.T., Süleymanov, İ.E., Babazadə, Ə.Ə., Niyazova, A.A., Mehdiyeva, K.N., Şıxaliyev, N.Q. Dixlordiazadienlərin bəzi çevrilmə reaksiyaları // «Kimyanın aktual problemləri» XIII Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, – 15-16 may, – 2019, – s. 301-302.
  10. Şıxaliyev N.Q. 2,3,5,6-tetraflüortereftal aldehydinin katalitik olefinləşmə reaksiyaları // – Bakı: Bakı Universiteti Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, – 2014. – №1, – s. 36-48.
  11. Şıxaliyev, N.Q. 1,1-diasetilferrosen əsasında sintez edilmiş bis hidrozonun katalitik olefinləşmə reaksiyaları // – Bakı: Journal of Qafqaz University, Chemistry and Biology series, – 2014. 2 (2), – s. 97-103.
  12. Şıxaliyev, N.Q. Asetilferrosen əsasında sintez edilmiş hidrozonun  $CBr_4$  və  $CBr_3CF_3$ -lə katalitik olefinləşmə reaksiyası / N.Q.Şıxaliyev, S.C.Heydərova, A.Q.Rəhimova [və b.] // – Bakı: Azərbaycan Kimya Jurnalı, – 2013. – №3, – s. 78-83.
  13. Şıxaliyev, N.Q. Benziliden-2-fenilhidrazindən katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında dihalogendiazadienlərin sintezi / N.Q.Şıxaliyev, N.V.Qurbanova, N.E.Əhmədova [və b.] // – Bakı: Bakı Universiteti Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, – 2016. – №3, – s. 5-12.
  14. Şıxaliyev, N.Q. Dixlordiazadienlərin sintezində funksional qrupların təsiri və kristalların formalaşmasında qeyri-kovalent əlaqələrin rolu. N.Q.Şıxaliyev Ü.F.Əsgərova, S.H.Muxtarova, G.T.Suleymanova // – Gəncə: Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Gəncə bölməsi, Xəbərlər Məcmuəsi, – 2019. – №4, –

s. 45-53.

15. Şıxaliev, N.Q. Katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında ferrosen sırası alkenlərin sintezi və reaksiyanın stereokimyəvi xüsusiyyətləri // – Bakı: Bakı Universiteti Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, – 2014. – №2, – s. 22-34.
16. Şıxaliev, N.Q. Katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında üzvi sintez və koordinasiya kimyada yeni yanaşmalar: / kimya üzrə elmlər doktoru dissertasiyası / – Bakı, 2015. – 304 s.
17. Yücel, S., Süleymanova, T.G., Maharramov, M.A., Babayeva, V.G., Nurana, V.G., Şıxaliev, G.N., Keçeciler, C. Metil-(Z)/(E)-2-fenil-2-(2-fenil-hidrazono)asetatın sintezi və karakterizasyonu // 31. Ulusal Kimya Kongresi, – İstanbul, Türkiyə: Türkiyə Kimya Derneği, – 10-13 Eylül, – 2019, – s. 404.
18. Дьяконов, И.А. Алифатические diazosоединения / – Ленинград: Изд. Ленинградского ун-та, – 1958. – 140с.
19. Китаев Ю.П. Гидразоны / Ю.П.Китаев, Б.И.Бузыкин, – Москва: Наука, – 1974. – 416с.
20. Магеррамов, А.М. Синтез алкенов ферроценового ряда на основе реакции каталитического олефинирования / А.М.Магеррамов, С.Дж.Гейдарова, М.А.Мамедова [и др.] // – Баку: Вестник Бакинского Университета, Серия естественных наук, – 2012. – №2, – с. 1-5.
21. 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, Н.Г.Шихалиев, А.М.Магеррамов [и др.] // Известия Академии наук, Серия химическая, – 2016. №6, – с. 1541-1544.
22. Сулейманова, Г.Т., Ахмедова, Н.Э., Аскерова, У.Ф., Гаразаде, Х.А., Шахмурадова, А.А., Гусейнова, Л.Р., Бабаева, Г.В., Абдулов, М.С., Шыхалиев, Н.Г. Синтез дихлордиазадиенов на основе 4-нитробензальдегида» // Марковниковский Конгресс по Органической Химии МС150, – Казань-Москва, – Россия: Адмирал Принт, – 21-28 Июнь, – 2019, – р. 230.

23. Шастин, А.В., Коротченко, В.Н., Ненайденко В.Г. Новая реакция образования двойной углерод-углеродной связи: синтез 2,2-дихлорстиролов // Известия Академии наук, Серия химическая, – 1999. №11, – с. 2210-2211.
24. 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, – p. 481-491.
25. Ahmad, S.Sh. Functionalized formazans: A review on recent progress in their pharmacological activities // Journal of Advanced Research, – 2015, 6 (3), – p. 241-254.
26. Akkurt, M. Crystal structures and Hirshfeld surface analyses of the two isotopic compounds (E)-1-(4-bromo phenyl)-2-[2,2-dichloro-1-(4-nitrophenyl)ethenyl] diazene and (E)-1-(4-chloro phenyl)-2-[2,2-dichloro-1-(4-nitrophen-yl)ethenyl] diazene  $C_{14}H_8BrCl_2N_3O_2$  and  $C_{14}H_8Cl_3N_3O_2$  / M.Akkurt, N.Q.Shikhaliyev, G.T.Suleymanova [et al.] // Acta Crystallographic Communications E, – 2019. Aug; 75(8). – p. 1199-1204.
27. Allen, C.L., Williams, J.M.J. Ruthenium-Catalyzed Alkene Synthesis by the Decarbonylative Coupling of Aldehydes with Alkynes // Angewandte Chemie International Edition, – 2010. Mar; 49 (10). – p. 1724-1725.
28. Amoozadeh, A., Rahmani, S. Nano- $WO_3$ -supported sulfonic acid: New, efficient and high reusable heterogeneous nano catalyst // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, – 2015. Jan; 396. – p. 96-107.
29. An, Q. The Construction of 3-Methyl-4-arylpiperidines via a trans-Perhydroindolic Acid-Catalyzed Asymmetric Aza-Diels – Alder Reaction / Q.An, J.Shen, N.Butt [et al.] // Advanced Synthesis & Catalysis, – 2015. Nov; 357(16-17). – p. 3627-3638.
30. Atamanyuk, D., Zimenkovsky, B., Lesyk, R. Synthesis and anticancer activity of novel thiopyrano [2, 3-d] thiazole-based compounds containing norbornane moiety // Journal of Sulfur Chemistry, – 2008. Apr; 29(2). – p. 151-162.
31. Atioğlu, Z. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-1-(2,2-

- dichloro-1-(4-nitrophenyl)vinyl)-2-(4-fluorophenyl)diazene / Z.Atioğlu, M.Ak-kurt, N.Q.Shikhaliyev [et al.] // *Acta Crystallographica*, – 2019, 75(2), – p. 237-241.
32. Babudri, F. A general and straightforward approach to  $\alpha,\omega$ -ketoesters / F.Babudri, V.Fiandanese, G.Marchese [et al.] // *Tetrahedron*, – 1996. Oct; 52(42). – p. 13513-13520.
33. Barltrop, J.A. 5-(3-Carboxymethoxyphenyl)- 2-(4, 5-dimethylthiazolyl)-3-(4-sulfophenyl) tetrazolium inner salt (MTS) and related analogs of 3-(4, 5-dimethylthiazolyl)-2, 5 diphenyltetrazolium bromide (MTT) reducing to purple water-soluble formazans as cell-viability indicators / J.A.Barltrop, T.C.Owen, A.H.Cory [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, – 1991, 1(11), – p. 611-614.
34. Benz, S. Catalysis with chalcogen bonds / S.Benz, J.LópezAndarias, J. Mareda [et al.] // *Angewandte Chemie*, – 2017, Jan; 129(3). – p. 830-833.
35. Bhardwaj, S.D., Jolly, V.S. Synthesis, anti HIV and anticancer activities of some new formazans // *Asian Journal of Chemistry*, – 1997, 9 (1), – p. 48-51.
36. Bin, L., Thayumanavan, S. Substituent Effects on the pH Sensitivity of Acetals and Ketals and Their Correlation with Encapsulation Stability in Polymeric Nanogels // *Journal of the American Chemical Society*, – 2017. Jan; 139 (6). – p. 2306-2317.
37. Braden, T.M. A convergent kilogram-scale synthesis of the PPAR $\alpha$  Agonist LY518674: Discovery of a novel acid-mediated triazolone synthesis / T.M.Braden, D.S.Coffey, C.W.Doecke [et al.] // *Organic Process Research and Development*, – 2007. Apr; 11 (3). – p. 431-440.
38. Bukhalid, R.A. Horizontal transfer of the plant virulence gene, *necl1*, and flanking sequences among genetically distinct *Streptomyces* strains in the *Diastatochromogenes* cluster / R.A.Bukhalid, T.Takeuchi, D.Labeda [et al.] // *Applied and Environmental Microbiology*, – 2002, 68 (2), – p. 738-744.
39. Buzykin, B.I. The Chemistry of Formazans / B.I.Buzykin, G.N.Lipunova, L.P.Sysoeva [et al.] – Moscow: Nauka, – 1992. – 262 p.



40. Cao, H.J. Catalyst design based on agostic interactions: synthesis, characterization, and catalytic activity of bis (pyrazolyl) borate copper complexes / H.J.Cao, Q.Zhao, Q-F.Zhang [et al.] // Dalton Transactions, – 2016, 45 (25), – p. 10194-10199.
41. Cao, W. Synthesis, characterization, theoretical and antimicrobial studies of tridentate hydrazone metal complexes of Zn (II), Cd (II), Cu (II) and Co (III) / W.Cao, Y.Liu, T.Zhang [et al.] // Polyhedron, – 2018. Jun; 147. – p. 62-68.
42. Charan, R.D. Dioxapyrrolomycin biosynthesis in *Streptomyces fumanus* / R.D.Charan, G.Schlingmann, V.S.Bernan [et al.] // Journal of Natural Products, – 2006, 69 (1), – p. 29-33.
43. Chen, L. Cheap thiamine hydrochloride as efficient catalyst for synthesis of 4H-benzo[b]pyrans in aqueous ethanol / L.Chen, S.Bao, L.Yang [et al.] // Research on Chemical Intermediates, – 2017, 43 (7), – p. 3883-3891.
44. Cheng, Y. Asymmetric cyclopropanation of  $\beta$ ,  $\gamma$ -unsaturated  $\alpha$ -ketoesters with stabilized sulfur ylides catalyzed by C 2-symmetric ureas / Y.Cheng, J.An, L.Q.Lu [et al.] // Journal of Organic Chemistry, – 2011. Jan; 76 (1). – p. 281-284.
45. Cindrić, M. Copper (II) complexes with benzhydrazone-related ligands: synthesis, structural studies and cytotoxicity assay / M.Cindrić, A.Bjelopetrović, G.Pavlović // New Journal of Chemistry, – 2017, 41 (6), – p. 2425-2435.
46. Claisen, L., Antweiler, P.J. About cinnamyl cyanide and cinnamyl formic acid // Reports of the German Chemical Society, – 1880. Jul; 13 (2). – p. 2123-2325.
47. Corey, E.J., Enders, D. Synthetic routes to polyfunctional molecules via metalated N,N-dimethylhydrazones // Tetrahedron Letters, – 1976. Oct; 17 (1). – p. 11-14.
48. Correa, A., Cornella, J., Martin, R. Nickel-Catalyzed Decarbonylative C-H Coupling Reactions: A Strategy for Preparing Bis-(heteroaryl)backbones // Angewandte Chemie International Edition, – 2013. Feb; 52 (7). – p. 1878-1880.
49. Cosyns J.P. Aristolochic acid and «Chinese herbs nephropathy»: a review of the evidence to date // Drug Saf., – 2003. Feb; 26 (1). – p. 33-48.

50. Das S., Brudvig G.W., Crabtree R.H. Molecular recognition in homogeneous transition metal catalysis: a biomimetic strategy for high selectivity // *Chemical communications*, – 2008. Sep; 4. – p. 413-424.
51. Davis, I.N. Synthesis of some new formazans as potential antiviral agents / I.N.Davis, B.M.Nineham, W.Ashley [et al.] // *Journal of the Chemical Society*, – 1953, 3, – p. 881-888.
52. Derossi, S. Halogen bonded supramolecular assemblies of [Ru (bipy)(CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>-anions and N-methyl-halopyridinium cations in the solid state and in solution / S.Derossi, L.Brammer, C.A.Hunter [et al.] // *Inorganic chemistry*, – 2009. Feb; 48(4). – p. 1666-1677.
53. Desai, J.M., Shah, V.H. Synthesis and antimicrobial profile of 5-imidazolinones, sulphonamides, azomethines, 2-azetidiones and formazans derived from 2-amino-3-cyano-5-(5-chloro-3-methyl-1-phenyl pyrazol-4-yl vinyl)-7,7-dimethyl-6,7-dihydro benzo (b) thiophenes // *Indian Journal of Chemistry*, – 2003, 42 (3), – p. 631-635.
54. Desai, K.G., Desai, K.R. Microbial screening of novel synthesized formazans having amide linkages // *Journal of Heterocyclic Chemistry*, – 2006, 43 (4), – p. 1083-1089.
55. Desai, K.G., Desai, K.R. Synthesis of some novel pharmacologically active Schiff bases using microwave method and their derivatives formazans by conventional method // *Indian Journal of Chemistry*, – 2005, 44 B, – p. 2097-2101.
56. Dhar, D.N. *The chemistry of chalcones and related compounds*. – New York: – Wiley, – 1981. – 285 p.
57. Dong, X. Identification of SVM-based classification model, synthesis and evaluation of prenylated flavonoids as vasorelaxant agents / X.Dong, Y.Liu, J.Yan [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, – 2008, 16 (17), – p. 8151-8160.
58. Donze, G., McMahon, C., Guerin, P.M. Rumen metabolites serve ticks to exploit large animals // *Journal of Experimental Biology*, – 2004, 207 (24), –

- p. 4283-4289.
59. Dujardin, G., Maudet, M., Brown, E. High yield endoselective heterocycloadditions involving benzyldenepyruvic esters as the heterodiene and an alkoxy styrene as the dienophile // *Tetrahedron Letters*, – 1994. Nov; 35 (46). – p. 8619-8622.
  60. Eberhard, S. The Tetrazolium-fomazan system: design and histochemistry // *Progress in Histochemistry and Cytochemistry*, – 1991, 24 (1), – p. 1-79.
  61. Eftekhari-Sis, B., Zirak, M. Chemistry of  $\alpha$ -Oxoesters: A Powerful Tool for the Synthesis of Heterocycles // *Chemical Reviews*, – 2015. Nov; 115 (1). – 151-264.
  62. Ehrlich, J. *Streptomyces venezuelae* n. sp., the source of chloromycetin / J.Ehrlich, D.Gottlieb, P.R.Burkholder [et al.] // *Journal of Bacteriology*, – 1948 Oct; 56 (4). – p. 467-477.
  63. Eistert, B., Regitz M., Heck G., and Schwall H., *Methoden Herstellung und Umwandlung von aliphatic Diazoverbindungen*, in Houben-Weil, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968, 10/4, 473
  64. Elsebai, M.F. Antimicrobial Phenalenone Derivatives from the Marine-derived Fungus *Coniothyrium Cereal* / M.F.Elsebai, S.Kehraus, U.Lindequist [et al.] // *Organic & Biomolecular Chemistry*, – 2011. Nov; 9 (3). – p. 802-808.
  65. Evans, D.A., Janey, J.M. C 2-Symmetric Cu (II) Complexes as Chiral Lewis Acids. Catalytic, Enantioselective Cycloadditions of Silyl Ketenes // *Organic Letters*, – 2001. Jun; 3 (13). – p. 2125-2128.
  66. Evans, D.A., Johnson, J.S. Catalytic Enantioselective Hetero Diels-Alder Reactions of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Acyl Phosphonates with Enol Ethers // *Journal of the American Chemical Society*, – 1998. May; 120 (19). – p. 4895-4896.
  67. Evans, D.A., Johnson, J.S., Olhava, E.J. Enantioselective Synthesis of Dihydropyrans. Catalysis of Hetero Diels-Alder Reactions by Bis (oxazoline) Copper (II) Complexes // *Journal of the American Chemical Society*, – 2000. Mar; 122 (8). – p. 1635-1649.
  68. Fallah, A. Natural phosphate as an efficient and green catalyst for synthesis of

- tetraketone and xanthene derivatives / A.Fallah, M.Tajbakhsh, H.Vahedi [et al.] // *Research on Chemical Intermediates*, – 2017. Jan.; 43 (1). – p. 29-43.
- 69.** Fekri, L.Z. Synthesis and characterization of amino glucose-functionalized silica-coated NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: A heterogeneous, new and magnetically separable catalyst for the solvent-free synthesis of 2,4,5-trisubstituted imidazoles, benzo[d]imidazoles, benzo[d] oxazoles and azo-linked benzo[d]oxazoles / L.Z.Fekri, M.Nikpassand, S.Shariati [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*, – 2018, 871, – p. 60-73.
- 70.** Fletcher, J.H. The synthesis of parathion and some closely related compounds / J.H.Fletcher, J.C.Hamilton, I.Hechenbleikner [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.*, – 1950, 72, – p. 2461-2464.
- 71.** Frysova, I., Slouka, J., Hlavac J. The synthesis of condensed imidazoles II. A simple Synthesis of some 1,5-diaryl-3-[2-(naphtho[2,3-d]imidazol-2-yl)]formazans and its derivatives // *Arkivoc*, – 2006. Feb; 2, – p. 207-212.
- 72.** Fu, Y. Promiscuous enzyme-catalyzed cascade reaction: Synthesis of xanthone derivatives / Y.Fu, B.Fan, H.Chen [et al.] // *Bioorganic Chemistry*, – 2018. Jul.; 80, – p. 555-559.
- 73.** Fujino, M. Tryptophan moiety of rufomycin homologs / M.Fujino, T.Kamiya, H.Iwasaki [et al.] // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, – 1964. Nov; 12 (1). – p. 1930-1932.
- 74.** Gallier, F. Hetero-Diels-Alder Reactions of Cyclic Ketone Derived Enamide. A New and Efficient Concept for the Asymmetric Robinson Annulation / F.Gallier, H.Hussain, A.Martel [et al.] // *Organic Letters*, – 2009. Jul; 11 (14). – p. 3060-3063.
- 75.** Gang, X. Phosphorylated Polyacrylonitrile Fibers as an Efficient and Greener Acetalization Catalyst / X.Gang, C.Jian, Z.Yali [et al.] // *Chemistry – An Asian Journal*, – 2017, 12 (19), – p. 2565-2575.
- 76.** Garibov, E.N., Shixaliev, N.Q., Rzaeva I.A. Synthesis and antioxidation properties of 2,6-bis-(2'-hidroxyphenil)-hexahydro-1,3,5-triazin-4-thions // – *Bakı: Kimya problemləri*, – 2008. №3, – p. 482-486.

77. Gaulon, C., Dhal, R., Chapin T, Maisonneuve V, Dujardin G. N-vinyl-2-oxazolidinones: Efficient chiral dienophiles for the [4+2]-based de novo synthesis of new N-2-deoxyglycosides / C.Gaulon, R.Dhal, T.Chapin [et al.]. *The Journal of Organic Chemistry*, – 2004. Jun; 69 (12). – p. 4192-4202.
78. Ghashang, M., Aswin, K., Mansoor S.S. An eco-friendly catalytic route for one-pot synthesis of 2-amino-6-(2-oxo-2Hchromen-3-yl)-4-arylnicotinonitrile derivatives by silica-supported perchloric acid (HClO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>) under solvent-free conditions // *Research on Chemical Intermediates*, – 2014, 40 (3), – p. 1135-1145.
79. Gilroy, J.B. Formazans as  $\beta$ -diketiminates analogues. Structural characterization of boratetetrazines and their reduction to borataverdazyl radical anions / J.B.Gilroy, M.J.Ferguson, R.McDonalds [et al.] // *Chemical Communications*, – 2007. Jan; 2, – p. 126-127.
80. Golchin, S. DABCO-catalyzed multi-component domino reactions for the one-pot efficient synthesis of diverse and densely functionalized benzofurans in water / S.Golchin, M.M.Hosseini, Y.E.A.Afshin [et al.] // *Research on Chemical Intermediates*, – 2017, 43 (3), – p. 1735-1749.
81. Gottlieb, D. Some properties of an antibiotic obtained from a species of *Streptomyces* / D.Gottlieb, P.K.Bhattacharyya, H.W.Anderson [et al.] // *Journal of Bacteriology*, – 1948, 55, – p. 409-417.
82. Grischuk, A.P., Komaritsa, I.D., Baranov S.N. 4-Thionazolidones, derivatives and analogs // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, – 1966. Sep; 2(5). – p. 541-543.
83. Gu, J.  $\beta$ ,  $\gamma$ -Regioselective inverse-electron-demand aza-Diels – Alder reactions with  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes via dienamine catalysis / J.Gu, C.Ma, Q.Z.Li [et al.] // *Organic Letters*, – 2014. Aug; 16 (15). – p. 3986-3989.
84. Guleli, M. A three-component, one-pot synthesis of 1,8-naphthyridine and isoxazole derivatives and computational elucidation of the mechanism / M.Guleli, S.S.Erdem, N.Ocal [et al.] // *Research on Chemical Intermediates*, – 2019. Apr; 45 (2). – p. 2119-2134.

- 85.** Gurbanova, N.V, Magerramov, A.M., Shikhaliyev, N.G, Suleymanova, G.T., Gurbanov, A.V., Mamedov, I.G., Babaeva, G.V., Nenajdenko, V.G. Pnycogenic, halogen and hydrogen bonds in (E)-(2,2-dicloro-1-(2-nitrophenyl)vinyl)-2-(para-substituted phenyl)diazenes // The Fifth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing», – RUDN University, – Moscow, Russia: RUDN, – 22-26 April, – 2019, – p. 151.
- 86.** He, M., Uc, G.J., Bode, J.W. Chiral N-heterocyclic carbene catalyzed, enantioselective oxodiene Diels-Alder reactions with low catalyst loadings // Journal of the American Chemical Society, – 2006. Nov; 128 (47). – p. 15088-15089.
- 87.** Healy, F.G. The txtAB genes of the plant pathogen *Streptomyces acidiscabies* encode a peptide synthetase required for phytotoxin thaxtomin A production and pathogenicity / F.G.Healy, M.J.Wach, S.B.Krasnoff [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry, – 2000. Nov; 38 (4). – p. 794-804.
- 88.** Hernández, V. Combined theoretical and vibrational study of dihexylbithienoquinonoid derivatives with regioregular head-to-head, head-to-tail, and tail-to-tail orientations / V.Hernández, S.C.Losada, J.Casado [et al.]. // The Journal of Physical Chemistry A, – 2000. Jan; 104 (3). – p. 661-672.
- 89.** Higuchi, H. Synthesis and Properties of Head-to-head, Head-to-tail, and Tail-to-tail Orientational Isomers of Extended Dihexylbithiophene – Octaethylporphyrin System [OEP – (DHBT)  $n$  – OEP] Connected with 1,3-Butadiyne Linkages / H.Higuchi, T.Ishikura, K.Mori [et al.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan, – 2001. May; 74 (5). – p. 889-906.
- 90.** Hirata, Y. The structure of aureothin, a nitro compound obtained from *Streptomyces thioluteus* / Y.Hirata, H.Nakata, K.Yamada [et al.] // Tetrahedron, – 1961, 14 (3-4), – p. 252-274.
- 91.** Hong, Y. Visible-light-induced acetalization of aldehydes with alcohols / Y.Hong, N.Linbin, W.Shengchun [et al.] // Organic Letters, – 2017, 19 (1), – p. 122-125.
- 92.** Hsieh, H.K. Synthesis and anti-inflammatory effect of chalcones / H.K.Hsieh,

- L.T.Tsao, J.P.Wang [et al.] // Journal of Pharmacy and Pharmacology, – 2000. Feb.; 52 (2). – p. 163-171.
- 93.** Hu, J.-R., Zhang, W.-J., Zheng, D.-G. A one-pot synthesis of bisarylhydrazones by Cu(I)-catalyzed aerobic oxidation // Tetrahedron, – 2013. Nov; 69 (46). – p. 9865-9869.
- 94.** Hubrich, M. Complexes of 4-and 5-bromo derivatives of 2-(hydroxymethyl) pyridine with copper (II) and cobalt (II) salts. Synthesis and X-ray crystal structures / M.Hubrich, M.Peukert, W.Seichter [et al.] // Polyhedron, – 2010. May; 29 (7). – p. 1854-1862.
- 95.** Hugo, L.  $\beta$ -Aryl- $\alpha$ -nitro- $\alpha,\beta$ -enals as Heterodienes and Dienophiles / L.Hugo, L.P.Martínez-Bescos, M.Fernandez-González [et al.] // Journal of Organic Chemistry, – 2014. 79 (18), – p. 8645-8651.
- 96.** Hui-Li, Ng. Applying the design multiple ligands approach to inhibit dihydrofolate reductase and thioredoxin reductase for anti-proliferative activity / Ng.Hui-Li, Ch.Shangying, Ch.Eng-Hui [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry, – 2016. Jun; 115, – p. 63-74.
- 97.** Huo, C., Hang, Ch.T. Carbon tetrabromide/sodium triphenylphosphine-m-sulfonate (TPPMS) as an efficient and easily recoverable catalyst for acetalization and tetrahydropyranlation reactions // Advanced Synthesis and Catalysis, – 2009. Aug; 351 (11-12). – p. 1933-1938.
- 98.** Isolde, M.F. The Cellobiose Sensor CebR Is the Gatekeeper of Streptomyces scabies Pathogenicity / M.F.Isolde, S.Jourdan, S.Fanara [et al.] / Antonie van Leeuwenhoek, – 2008, 94 (1), – p. 3-10.
- 99.** Javed, E. Introducing an  $\alpha$ -Keto Ester Functional Group through Pt-Catalyzed Direct C – H Acylation with Ethyl Chlorooxoacetate / E.Javed, J.D.Guthrie, J.Neu [et al.] // ACS Omega, – 2020. Apr; 5 (14). – p. 8393-8402.
- 100.** John Wiley & Sons, Inc. Polymers Containing the 1,2,4-Triazine Nucleus, Chemistry of Heterocyclic Compounds: A Series Of Monographs Chemistry of Heterocyclic Compounds, – 2008, – p. 1005-1072.
- 101.** Johnson, G.R., Jain, R.K., Spain, J.C. Properties of the trihydroxytoluene

oxygenase from *Burkholderia cepacia* R34: an extradiol dioxygenase from the 2,4-dinitrotoluene pathway // *Archives of Microbiology*, – 2000. Feb; 173 (2). – p. 86-90.

- 102.** Junji, K. 1,2,4-Triazole derivative as an electron transport layer in organic electroluminescent devices / K.Junji, Ch.Ohtaki, K.Hongawa [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*, – 1993, – 32 (7A), – p. 917-920.
- 103.** Kakinuma, K., Hanson, C.A., Rinehart, K.L. Spectinabilin, a new nitro-containing metabolite isolated from *Streptomyces spectabilis* // *Tetrahedron*, – 1976. Apr; 32 (2). – p. 217-222.
- 104.** Kalsi, R. Novel formazans as potent anti-inflammatory and analgesic agents / R.Kalsi, K.Pande, T.N.Bhalla [et al.] // *Pharmacology*, – 1988, 37 (4), – p. 218-224.
- 105.** Kametani, T., Tanaka, S., Kozuka, A. Studies on the syntheses of heterocyclic compounds. CDXLII. Syntheses of streptonigrin and related compounds. X. A synthesis of methyl 3-acetamido-1,2-dihydro-4-(2,3,4-trimethoxyphenyl)-5-methyl-2-oxo-6-pyridinecarboxylate // *Yakugaku zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan*, – 1971. Oct; 91 (10). – p. 1068-1072.
- 106.** Karimi, F., Zolfigol, M.A, Yarie M. A novel and reusable ionically tagged nanomagnetic catalyst: Application for the preparation of 2-amino-6-(2-oxo-2H-chromen-3-yl)-4-arylnicotinonitriles via vinylogous anomeric based oxidation // *Molecular Catalysis*, – 2019. Feb; 463, – p. 20-29.
- 107.** Kassab, N.A., Abd-Allah, S.O., Abd-El-Razik, F.M. Reactions of 5-substituted 2-thiazolidinone-4-thiones with dienophiles, acrylonitrile, ethyl acrylate, styryl ethyl ketone,  $\omega$ -nitrostyrene, n-arylmaleimides and maleic anhydride // *Chemischer Informationsdienst*, – 1977. Jun; 8 (24). – p. 24.
- 108.** Katade, S. Microwave studies on synthesis of biologically active chalcone derivatives / S.Katade, U.Phalgune, S.Biswas [et al.] // *Indian Journal of Chemistry*, – 2008, 47B, – p. 927-931.
- 109.** Kataev E.A. Non-covalent interactions in the synthesis of macrocycles / In *Non-covalent Interactions in Synthesis and Design of New Compounds*, – Wiley-



VCH, Weinheim, – 2016, Chapter 4, – p. 63-83.

110. Khaligh, N.Gh. Synthesis of Tetrahydrotriazoloacridines: A Synergistic Effect of Microwave Irradiation and Brønsted Acidic Ionic Liquids // *Journal of Heterocyclic Chemistry*, – 2017, 54 (6), – p. 3350-3357.
111. Khatib, S. Chalcones as potent tyrosinase inhibitors: the importance of a 2,4-substituted resorcinol moiety / S.Khatib, O.Nerya, R.Musa [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, – 2005, 13 (2), – p. 433-41.
112. Kim, Y. Heteroaromatic moieties in the sphingosine backbone of  $\alpha$ -Galactosylceramides for noncovalent interactions with CD1d / Y.Kim, J.Kim, K.Oh [et al.] // *ACS Medicinal Chemistry Letters*, – 2012, 3 (2), – p. 151-154.
113. King, R.R., Calhoun, L.A. The thaxtomin phytotoxins: sources, synthesis, biosynthesis, biotransformation, and biological activity // *Phytochemistry*, – 2009, 70, – p. 833-841.
114. Komaritsa, I.D., Baranov, S.N., Grishuk A.P. 4-Thiazolidines, derivatives and analogs // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, – 1967. Jul; 3(2). – p. 533-534.
115. Kovacs, L. Methods for the Synthesis of  $\alpha$ -Keto Esters // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, – 1993. Sep; 112 (09). – p. 471-496.
116. Kryshchyshyn, A. Thiopyrano [2,3-d] thiazoles as new efficient scaffolds in medicinal chemistry / A.Kryshchyshyn, O.Roman, A.Lozynskyi [et al.] // *Scientia Pharmaceutica*, – 2018. Jun; 86 (2). – p. 26.
117. Kubiniok, S. The reagent diphenyldiselane/iodine: no phenylselenenyl iodide but a charge transfer complex with cyclic moieties / S.Kubiniok, W.W. du Mont, S.Pohl [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition in English*, – 1988. Mar; 27 (3). – p. 431-433.
118. Kulkarni, S.S., Jianjing, C.J. Dual probes for the dopamine transporter and  $\sigma_1$  receptors: novel piperazinyll alkyl-bis(4'-fluorophenyl)amine analogues as potential cocaine-abuse therapeutic agents // *Journal of Medicinal Chemistry*, – 2003. Jun; 46 (13). – p. 2589-2598.
119. Kumar, P. N'-[4-[(Substituted imino)methyl]benzylidene]-substituted benzohyd-

razides: synthesis, antimicrobial, antiviral, and anticancer evaluation, and QSAR studies / P.Kumar, B.Narasimhan, K.Ramasamy [et al.] // Monatshefte fur Chemie, – 2013, 144 (6), – p. 825-849.

120. Kumar, P., Nath, C., Shanker, K. Newer dopamine quinazolones as anti-parkinsonian agents // Pharmazie, – 1985. Apr; 40 (4). – p. 267-268.
121. Kurbah, S.D. Pi-pi interaction and hydrogen bonding in crystal structure of vanadium (V) complex containing mono hydrazone ligand: Synthesis and protein binding studies / S.D.Kurbah, A.Kumar, I.Syiemlieh [et al.] // Inorganic Chemistry Communications, – 2017. Dec; 86. – p. 6-9.
122. Lakhinath, S., Baruah, J.M., Thakur A.J. A rapid, convenient, solventless green approach for the synthesis of oximes using grindstone chemistry // Organic and Medicinal Chemistry Letters, – 2011, 1 (12), – p. 1-6.
123. Lang, M. Stephanosporin, a «traceless» precursor of 2-chloro-4-nitrophenol in the gasteromycete *Stephanospora caroticolor* / M.Lang, P.Spiteller, V.Hellwig [et al.] // Angewandte Chemie International Edition, – 2001. May; 40 (9). – p. 1704-1705.
124. Li, J.J. Name Reactions: A collection of detailed mechanisms and synthetic applications. – Switzerland: Springer, – 2014. 704 p.
125. Li, Y. Sequential Three-Component Reactions for the Assembly of Functionalized Pyrazoles / Y.Li, J.Huang, J.Gu [et al.] // Chinese Journal of Organic Chemistry, – 2016, 36 (3), – p. 520-526.
126. Libri, S. Metal fluorides form strong hydrogen bonds and halogen bonds: measuring interaction enthalpies and entropies in solution / S.Libri, N.A.Jasim, R.N.Perutz [et al.] // Journal of the American Chemical Society, – 2008. Jun; 130 (25). – p. 7842-7844.
127. Liu, W.K., Wang, X.-K., Che, C.-T. Cytotoxic effects of sinococuline // Cancer Letters, – 1996, 99 (2), – p. 217-224.
128. Lodish, H. Intracellular ion environment and membrane electric potential / H.Lodish, A.Berk, S.L.Zipursky [et al.] // In Molecular Cell Biology. 4<sup>th</sup> edition 2000. WH Freeman.

- 129.** Loria, R. Thaxtomin biosynthesis: the path to plant pathogenicity in the genus *Streptomyces* / R.Loria, D.R.Bignell, S.Moll [et al.] // *Antonie Van Leeuwenhoek*, – 2008. Jun; 94 (1). p.3-10.
- 130.** Lozynskiy A, Zasadko V, Atamanyuk D, Kaminsky D, Derkach H, Karpenko O, Ogurtsov V, Kutsyk R, Lesyk R. Synthesis, antioxidant and antimicrobial activities of novel thiopyrano [2, 3-d] thiazoles based on acryloylacrylic acids. *Molecular diversity*. 2017 May;21(2):427-36.
- 131.** Lozynskiy, A. Arylidene pyruvic acids motif in the synthesis of new 2 H, 5 H-chromeno [4',3':4,5] thiopyrano [2,3-d] thiazoles via tandem hetero-Diels-Alder-hemiacetal reaction / A.Lozynskiy, B.Zimenkovsky, A.K.Gzella [et al.] // *Synthetic Communications*, – 2015. Oct; 45(19). – p. 2266-2270.
- 132.** Lozynskiy, A. Synthesis, anticancer and antiviral activities of novel thiopyrano [2, 3-d] thiazole-6-carbaldehydes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2016 Sep 1;191(9):1245-9.
- 133.** Lozynskiy, A., Zimenkovsky, B., Lesyk, R. Synthesis and anticancer activity of new thiopyrano [2,3-d] thiazoles based on cinnamic acid amides // *Scientia Pharmaceutica*, – 2014. Dec; 82 (4). – p. 723-734.
- 134.** Luca, B., Luisa, G., Gaetano, Z. Thermally induced fragmentation and cyclisation of C-azidohydrazone // *Journal of Heterocyclic Chemistry*, – 1989. – May/June; 26 (3). – p. 619-624.
- 135.** Lucas, X. A thorough anion- $\pi$  interaction study in biomolecules: on the importance of cooperativity effects / X.Lucas, A.Bauzá, A.Frontera [et al.] // *Chemical Science*, – 2016. Feb; 7(2). – p. 1038-1050.
- 136.** Lucas-Hourani, M. Original 2-(3-alkoxy-1 H-pyrazol-1-yl) azines inhibitors of human dihydroorotate dehydrogenase (DHODH) / M.Lucas-Hourani, H.Munier-Lehmann, F.El Mazouni // *Journal of Medicinal Chemistry*, – 2015. Jul; 58 (14). – p. 5579-5598.
- 137.** Maeda, K. Chemical studies on antibiotic substances. IV. A crystalline toxic substance of *Streptomyces thioluteus* producing aureothricin // *Journal of Antibiotics*, – 1953. Jul; 6 (3). – p. 137-138.

- 138.** Maharramov A.M. Non-covalent interactions in the synthesis and design of new compounds / A.M.Maharramov, N.G.Shikhaliev, A.V.Gurbanov [et al.]. – United Kingdom: John Wiley & Sons Limited; 1<sup>st</sup> edition, – 2016, – 480 p.
- 139.** Maharramov, A.M. Pnicogen, halogen and hydrogen bonds in(E)-1-(2,2-dichloro-1-(4-substituted phenyl)vinyl)-2-(2-nitrophenyl)diazenes / A.M.Maharramov, N.Q.Shixaliyev, G.T.Suleymanova [et al.] // *Dyes and Pigments*, – 2018. Dec; 159. – p. 135-141.
- 140.** Maharramov, A.M. Synthesis and X-ray investigation of nitro, dichlorine derivatives of 1-(2,2-dichloro-1-phenylvinyl)-2-phenyldiazene by catalytic olefination reaction / A.M.Maharramov, G.T.Suleymanova, Kh.A.Garazadeh [et al.] // *Journal of Low Dimensional Systems*, – 2018, 2 (1), – p. 37-44.
- 141.** Maharramov, A.M. Synthesis of dihalogendiazadiene and farmazan derivatives in the catalytic olefinization reaction / A.M.Maharramov, N.G.Shikhaliev, G.T.Suleymanova [et al.] // *Journal of Low Dimensional Systems*, – 2018, 2 (2), – p. 24-29.
- 142.** Maharramov, A.M., Suleymanova, G.T., Askerova, U.F., Babaeva, G.V., Shikhaliev, N.G., Nenaidenko, V.G. Non-covalent interactions in the reactions of catalytic olefination // *The 2<sup>nd</sup> Struchkov Meeting, International Workshop on Chemical Crystallography and Structural Biology*, – RUDN University, Moscow: RUDN, – 13-16 November, – 2018, – s. 77-78.
- 143.** Mahmudov, K.T. Chalcogen bonding in synthesis, catalysis and design of materials / K.T.Mahmudov, M.N.Kopylovich, M.F. da Silva // *Dalton Transactions*, – 2017. Jun; 46(31). – p. 10121-10138.
- 144.** Malapit, C.A., Ichiishi, N., Sanford, M.S. Pd-Catalyzed Decarbonylative Cross-Couplings of Aroyl Chlorides // *Organic Letters*, – 2017. Aug; 19 (15). – p. 4142-4145.
- 145.** Maleki, A., Movahed, H., Ravaghi, P. Magnetic cellulose / Ag as a novel eco-friendly nanobiocomposite to catalyze synthesis of chromene-linked nicotinonitriles // *Carbohydrate Polymers*, – 2017. Jan; 156, – p. 259-267.
- 146.** Mamedov, I.G. Dependence of biological activities of some chalcone derivatives

from the molecular structure / I.G.Mamedov, Y.V.Mamedova, V.N.Khrustalev [et al.] // Indian Journal of Chemistry, – 2017. Jan; 56B (2). – p. 192-196.

- 147.** 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 // Journal of Saudi Chemical Society, – 2018. Feb; 22 (2). – 218-228.
- 148.** Mandlimath, T.R. Rapid one pot synthesis of xanthene derivatives by an efficient and reusable nano-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – An insight into a new process / T.R.Mandlimath, B.Umamahesh, K.I.Umamahesh [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, – 2014, 391, – p. 198-207.
- 149.** Marjadi, S.I., Solanki, J.H., Patel A.L. Synthesis and antimicrobial activity of some new formazan derivatives // E-Journal of Chemistry, – 2009. Jul; 6 (3). – p. 844-848.
- 150.** Mazaahir, K., Negi, N., Gupta, S.D. Synthesis and antifertility activity of 1,5-diaryl-3-(3'-indolyl) formazans // Chemical and Pharmaceutical Bulletin, – 1994. Jul-Sep; 42 (11). – p. 2363-2364.
- 151.** Merkens, C., Pan, F., Englert, U. 3-(4-Pyridyl)-2,4-pentanedione-a bridge between coordinative, halogen, and hydrogen bonds // Crystal engineering Communication, – 2013. Aug; 15(40). – p. 8153-8158.
- 152.** Metwally, N.H. A simple green synthesis of (Z)-5-arylmethylene-4-thioxothiazolidines and thiopyrano [2, 3-d] thiazolidine-2-thiones in PEG-400 under catalyst-free conditions // Journal of Sulfur Chemistry, – 2014. Sep; 35 (5). – p. 528-537.
- 153.** Misra, N. Synthesis of novel substituted 1,3-diaryl propenone derivatives and their antimalarial activity in vitro / N.Misra, A.Preeti, K.Brajesh [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry, 2008, 43 (7), – p. 1530-1535.
- 154.** Misra, V.S., Dhar S. Synthesis of some newer formazans and tetrazolium salts and their effect on Ranikhet disease virus and the vaccinia virus // Pharmazie, – 1980. Jan; 35 (10). – p. 585-586.
- 155.** Misra, V.S., Dhar, S., Chowdhary B.L. Synthesis of some newer formazans and

tetrazolium salts as antiviral agents // *Pharmazie*, – 1978. Dec; 33 (12). – p. 790-792.

- 156.** Mitchell, D. Development and a practical synthesis of the JAK2 inhibitor LY2784544 / D.Mitchell, K.P.Cole, P.M.Pollock [et al.] // *Organic Process Research and Development*, – 2012, 16 (1), – p. 70-81.
- 157.** Morteza, S., Majid, M.H., Bitar, S. Arylidene pyruvic acids (APAs) in the synthesis of organic compounds // *Tetrahedron*, – 2012, Aug; 68 (33). – p. 6593-6650.
- 158.** Muller, M. Photochemical origin of the immunosuppressive SNF4435C / D and formation of orinocin through «polyene splicing / M.Muller, B.Kusebauch, G.Liang [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*, – 2006. Nov; 45 (46). – p. 7835-7838.
- 159.** Muniappan, S., Lipstman, S., Goldberg, I. Rational design of supramolecular chirality in porphyrin assemblies: The halogen bond case // *Chemical Communications*, – 2008. Feb; 15. – p. 1777-1779
- 160.** Naik, A.D. Relevance of supramolecular interactions, texture and lattice occupancy in the designer iron (II) spin crossover complexes / A.D.Naik, B.Tinant, K.Muffler [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*, – 2009. Jun; 182 (6). – p. 1365-76.
- 161.** Narang, R., Narasimhan, B., Sharma S. A review on biological activities and chemical synthesis of hydrazide derivatives // *Current Medicinal Chemistry*, – 2012. Dec; 19 (4). – p. 569-612.
- 162.** Nazir, M. Phenalenones: Insight into the Biosynthesis of Polyketides from the Marine Alga-derived Fungus *Coniothyrium Cereale* / M.Nazir, F.El Maddah, S.Kehraus [et al.] // *Organic & Biomolecular Chemistry*, – 2015. Jun; 13 (29). – p. 8071-8079.
- 163.** Negi, V.J. Biological activities of hydrazone derivatives in the new millennium / V.J.Negi, A.K.Sharma, J.S.Negi [et al.] // *International Journal of Pharmacy and Chemistry*, – 2013. Jan; – 2 (4). – p. 100-109.
- 164.** Nenajdenko, V.G. Copper-Catalyzed Transformation of Hydrazones into Halo-

- generated 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.
- 165.** Nie, Y. Novel anti-Prelog Stereospecific Carbonyl Reductases from Canadian Parapsilosis for Asymmetric Reduction of Prochiral Ketones / Y.Nie, R.Xiao, Y.Xu [et al.] // Organic & Biomolecular Chemistry, – 2011. Jun; 9 (11). – p. 4070-4078.
- 166.** Nietsche, J. LL-F42248 $\alpha$ , A Novel chlorinated pyrrole antibiotic / J.Nietsche, J.Goodman, M.J.Torrey [et al.] // Journal of Antibiotics, – Tokyo: – 1987. Feb; 40 (2). – p. 233-236.
- 167.** Nineham, A.W. The chemistry of formazans and tetrazolium salts // Chemical Reviews, – 1955. Apr; 55 (2). – p. 355-483.
- 168.** Nineham, A.W., Raphael, R.A. Compounds related to penicillic acid. Part IV. Synthesis of a phenyl analogue // Journal of the Chemical Society, – 1949. 1, – p. 118-121
- 169.** Nowakowska, Z., Kedzia, B., Schroeder G. Synthesis, physicochemical properties and antimicrobial evaluation of new (E)-chalcones // European Journal of Medicinal Chemistry, – 2008, 43 (4), – p. 707-713.
- 170.** Ocain, T.D.; Rich, D.H.  $\alpha$ -Keto Amide Inhibitors of Aminopeptidases // Journal of Medicinal Chemistry, – 1992. Feb; 35 (3). – p. 451-456.
- 171.** Omar, M.T. Synthesis and stereochemistry of thiapyranothiazoles as Diels-Alder adducts obtained from spirodimers of 1,3-Thiazolidines with cinnamic acid and its ester / M.T.Omar, A.El-Khamry, A.M.Youssef [et al.] // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, – 2003. Apr; 178 (4). – p. 721-735.
- 172.** Ormond-Prout, J.E., Smart, P., Brammer, L. Cyanometallates as halogen bond acceptors // Crystal growth & design, – 2012. Jan; 12(1). – 205-216.
- 173.** Osato, T. Production of tertiomycin (a new antibiotic substance), azomycin, and eurocidin by *S. eurocidicus* / T.Osato, M.Ueda, S.Fukuyama [et al.] // Journal of Antibiotics, – 1955. Aug; 8 (4). – p. 105-109.
- 174.** Palacios, F., Vicario, J., Aparicio, D. Aza-Diels – Alder reaction of  $\alpha,\beta$ -

unsaturated sulfinylimines derived from  $\alpha$ -amino acids with enoethers and enamines // *Tetrahedron Letters*, – 2007. Sep; 48 (38). – p. 6747-6750.

- 175.** Panda, N., Ojha, S. Facile synthesis of pyrazoles by iron-catalyzed regioselective cyclization of hydrazone and 1, 2-diol under ligand-free conditions // *Journal of Organometallic Chemistry*, – 2018. Apr; 861. – p. 244-251.
- 176.** Pandey V.K., Negi H.S. Synthesis of 1-(2'aryl-4'-oxo-3H-quinazolyl)-3- aryl-5-phenyl-formazans as potential anti-viral agents // *Indian Drugs Journal*, – 1990, 36 (1), – p. 37-40.
- 177.** Patila, S.G. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of 6-bromo-4-methoxy4-(substituted phenyl) iminoflavone / S.G.Patila, P.S.Utaleb, S.B.Gholsea [et al.] // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, – 2012, 4 (1), – p. 501-507.
- 178.** Plevachuk, N.E., Komaritsa, I.D. A study of azolidones and their derivatives / *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, – 1970. Feb; 6 (2). – p. 144-145.
- 179.** Profft, E., Stühmer, K. On the knowledge of aromatic 1,3-dialdehydes: reactions of 5-methoxy-6-hydroxy-isophthalaldehyde // *Pharmacy Archives*, – 1967. Jan; 300 (1). – p. 1-30.
- 180.** Qing, X., Jianhui, Ch., Quan, L. Aldehyde-catalyzed transition metal-free dehydrative  $\beta$ -alkylation of methyl carbinols with alcohols // *Advanced Synthesis and Catalysis*, – 2013. Mar; 355 (4). – p. 697-704.
- 181.** Queiroz, Jr. Real-time mechanistic monitoring of an acetal hydrolysis using ultrafast 2D NMR / Jr.Queiroz, H.K.Luiz, G.Patrick [et al.] // *Magnetic Resonance in Chemistry*, – 2012. Jul; 50 (7). – p. 496-501
- 182.** Racakova V. Substituted monoquaternary oximes as reactivators of cyclosarin- and chlorpyrifos-inhibited acetylcholinesterase / V.Racakova, M.Hrabanova, D.Jun [et al.] // *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, – 2006. Dec; 57 (4). – p. 387-390.
- 183.** Radi, R. Nitric oxide, oxidants, and protein tyrosine nitration // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2004. March; 101 (12). – p. 4003-4008.



- 184.** Rajarajan, M. Synthesis, spectral correlations and antimicrobial activities of substituted 4-((E)-2-benzylidenehydrazinyl)benzonitriles / M.Rajarajan, R.Senbagam, R.Vijayakumar [et al.] // Indian Journal of Chemistry, – 2016. Feb; 55B (02). – p. 197-206.
- 185.** Rajput, A.P., Rajput S.S. Synthesis of benzaldehyde substituted phenyl carbonyl hydrazones and their formulation using Vilsmeier-Haack reaction // International Journal of Pharmacy and Chemistry, – 2009. Dec; 1 (4). – p. 1605-1611.
- 186.** Ram, V.J. Oxygenated chalcones and bischalcones as potential antimalarial agents / V.J.Ram, A.S.Saxena, S.Srivastava [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, – 2000. Oct; 10 (19). – p. 2159-2161.
- 187.** Regitz, M., Maas, G. Diazo Compounds / M.Regitz, G.Maas, – London: Academic Press, – 1986. – 596 p.
- 188.** Reimer M, Tobin E. Addition reactions of unsaturated alpha-ketonic acids. VI // American Chemical Society, – 1940. Sep; 62 (9). – p. 2515-2520.
- 189.** Reimer M. Addition reactions of unsaturated alpha-ketonic acids // American Chemical Society, – 1926. Sep; 48(9). – p. 2454-2462.
- 190.** Reimer, M. Benzalpyruvic acid dibromide // American Chemical Society, – 1931. Aug; 53 (8). – p. 3147-3149.
- 191.** Reinov M.V. Heterocyclic Derivatives of Fullerene C<sub>60</sub>. 1. Synthesis of New Fulleropyrazolines by the 1,3-Dipolar Cycloaddition of Nitrile Imines / M.V.Reinov, M.A.Yurovskaya, D.V.Davydov [et al.] // Chemistry of Heterocyclic Compounds, – 2004. Feb; 40 (2). – p. 188-193.
- 192.** Ren, Sh. Development of a reduced polyoxymethylene dimethyl ethers (PODEn) mechanism for engine applications / Sh.Ren, W.Zhi, L.Bowen [et al.] // Fuel, – 2019. Feb; 238 (15). – p. 208-224.
- 193.** Ridley, J., Zerner, M. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: pyrrole and the azines // Theoretica chimica acta, – 1973. Jun; 32 (2). – p. 111-134.
- 194.** Rollas, S., Küçükgülzel, S.G. Biological activities of hydrazone derivatives //

Molecules, – 2007. Aug; 12 (8). – p. 1910-1939.

- 195.** Rubin-Preminger ,J.M., Englert U. Halogen bonding in substituted cobaloximes // *Inorganica Chimica Acta*, – 2009. Mar; 362 (4). – p. 1135-1142.
- 196.** Ruirui, H. Hierarchical-structure-dependent high ductility of electrospun polyoxymethylene nanofibers / H.Ruirui, G.Enlai, X.Zhiping [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*, – 2019. Feb; 136 (8). – p. 47086-47092.
- 197.** Rutte, R.N., Parsons, T.B., Davis, B.G. Modification of fulleropyrazolines modulates their cleavage by light // *Chemical Communications*, – 2014. Aug; 50 (82). – p. 12297-12299.
- 198.** Rylan, J.L., Mark S. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Chlorides and Tosylates with Hydrazine // *Angewandte Chemie International Edition*, – 2010. Nov; 49 (46). – p. 8686-8690.
- 199.** Ryszard, L. N,N-Dialkylhydrazones in organic synthesis. From simple N,N-dimethylhydrazones to supported chiral auxiliaries / L.Ryszard, A.Nodzewska, E.J. Corey [et al.] // *Chemical Reviews*, – 2010. Dec; 110 (3). – p. 1386-1434.
- 200.** Scudiero, D.A. Evaluation of a soluble tetrazolium/formazan assay for cell growth and drug sensitivity in culture using human and other tumor cell lines / D.A.Scudiero, R.H.Shoemaker, K.D.Paull [et al.] // *Cancer Research*, – 1988. Sep; 48 (17). – p. 4827-4833.
- 201.** Shaabani, B. Chromium (III), manganese (II) and iron (III) complexes based on hydrazone Schiff-base and azide ligands: synthesis, crystal structure and antimicrobial activity / B.Shaabani, A.A.Khandar, N.Ramazani [et al.] // *Coordination Chemistry*, – 2017. Feb; 70 (4). – p. 696-708.
- 202.** Shahr, Y.M. Ahmad, S.A., Ashraf, A.M. Synthesis and antimycobacterial activity of novel // *Journal of the Serbian Chemical Society*, – 2007, 72 (1), – p. 5-11.
- 203.** Sharma, V., Sharma K.V. Synthesis and Biological Activity of Some 3,5-Diarylisoaxazoline Derivatives: Reaction of Substituted Chalcones with Hydroxylamine Hydrochloride // *E-Journal of Chemistry*, – 2009. Apr; 6 (2). – p. 203-209.

- 204.** Shastin, A.V. Synthesis of a New Family of 1,1-Diazidoethenes: One-Pot Construction of 4-Azido-1,2,3-triazoles via Nitrene Cyclization / A.V.Shastin, B.D.Tsyrenova, P.G.Sergeev [et al.] // *Organic Letters*, – 2018, 20 (24), – p. 7803-7806.
- 205.** Shaw, D., Paul, J., Wang, N. Biosynthesis of nitro compounds. Nitrogen and Carbon Requirements for the Biosynthesis of  $\beta$ -Nitropropionic Acid by *Penicillium atrovirens* // *Journal of Bacteriology*, – 1964. Dec; 88 (6). – p. 1629-1635.
- 206.** Shelkar, R., Sarode, S., Nagarkar J. Nano ceria catalyzed synthesis of substituted benzimidazole, benzothiazole, and benzoxazole in aqueous media // *Tetrahedron Letters*, – 2013. Dec; 54 (51). – p. 6986-6990.
- 207.** 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.Feng [et al.] // *Structural Chemistry*, – 2018. Jan; 59(1). – p. 140-144.
- 208.** Shibata, M., Higashide, E., Yamamoto H. Studies on streptomycetes. I. *Streptomyces atratus* nov. sp., producing new antituberculous antibiotics rufomycin A and B // *Agricultural and Biological Chemistry*, – 1962. Dec; 26 (4). – p. 228-233.
- 209.** Shikhaliev, N.G. [N-(1-Azanylidene)-2,2,2-trichloroethylidene]-2,2,2-trichloro-ethanimid amide]copper(II) / N.G.Shikhaliev, A.M.Maharramov, V.M.Muzalevskiy [et al.] // *Acta Crystallographica*, – 2012. Dec; 68 (9). – p. 1220-1221.
- 210.** Shikhaliev, N.G. 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.G.Shikhaliev, A.M.Maharramov, A.V.Gurbanov [et al.] // *Journal of Molecular Structure*, 2013. Oct; 1041. – p. 213-218.
- 211.** Shikhaliev, N.G. Zinc(II)-1,3,5-triazapentadienate complex as effective catalyst in Henry reaction / N.G.Shikhaliev, A.M.Maharramov, A.V.Gurbanov [et al.] // *Catalysis Today*, – 2013. Nov; 217. – p. 76-79.
- 212.** Shikhaliev N.G., Ahmedova N.E., Mammadova G.Z, Suleymanova G.T,

- Babayeva G.S, Gurbanov A.V., Garazade Kh.A, Nenajdenko, V.G. Synthesis of dichlorodiazobutadienes from nitrobenzaldehydes // The Fourth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing», – RUDN University, – Moscow, Russia: RUDN, – 24-28 April, – 2017, – p. 84.
- 213.** Shikhaliyev, N.G. Synthesis, characterization and antibacterial studies of derivatives / N.G.Shikhaliyev, G.T.Suleymanova, A.A.İsrayilova [et al.] // Arki-voc, – 2019, – part vi, – p. 64-75.
- 214.** Shirini, F. Introduction of a new bi-SO<sub>3</sub>H ionic liquid based on 2,2'-bipyridine as a novel catalyst for the synthesis of various xanthene derivatives / F.Shirini, M.Abedini, M.Seddighi [et al.] // RSC Advances, – 2014. Nov; 4 (108). – p. 63526-63532.
- 215.** Shirini, F. Introduction of O-sulfonated poly(4-vinylpyrrolidonium) chloride as a polymeric and reusable catalyst for the synthesis of xanthene derivatives / F.Shirini, P.N.Moghadam, S.Moayedi [et al.] // RSC Advances, – 2014. Aug; 4 (73). – p. 38581-38588.
- 216.** Shirinian, V.Z., Belen'kii, L.I., Krayushkin M.M. A convenient method for the preparation of N-unsubstituted hydrazones of aromatic ketones and aldehydes // Russian Chemical Bulletin, – 1999. Nov; 48 (11). – p. 2171-2172.
- 217.** Shishehbor, M.H. Association of nitrotyrosine levels with cardiovascular disease and modulation by statin therapy / M.H.Shishehbor, R.J.Aviles, M.-L.Brennan [et al.] // Journal of the American Medical Association, – 2003. Apr; 289 (13). – p. 1675-1680.
- 218.** 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 Journal of Chemistry., – 2014, 38 (10), – p. 4807-4815.
- 219.** Sigeikin, G.I., Lipunova, G.N., Pervova, I.G. Formazans and their metal complexes // Russian Chemical Reviews., – 2006. Oct; 75 (10). – p. 885-900.
- 220.** Singh, Y.P. Structure and antioxidant superoxide dismutase activity of copper

- (II) hydrazone complexes / Y.P.Singh, R.N.Patel, Y.Singh [et al.] // *Polyhedron*, – 2017. Jan; 122 (1). – p. 1-5.
- 221.** Sinhamahapatra, A. Mesoporous Borated Zirconia: A Solid Acid-Base Bifunctional / A.Sinhamahapatra, P.Provas, T.Abhijit [et al.] // *ChemCatChem*. (European Society Journal for Catalysis), – 2013. Jan; 5 (1). – p. 331-338.
- 222.** Skrzyńska, A., Frankowski, S., Albrecht, Ł. Cyclic 1-Azadienes in the Organocatalytic Inverse-Electron-Demand Aza-Diels-Alder Cycloadditions // *Asian Journal of Organic Chemistry*, – 2020. Nov; 9 (11). – p. 1688-700.
- 223.** Smith, R.M. Chloromycetin/biological studies / R.M.Smith, D.A.Joslyn, O.M.Gruhzt [et al.] // *Journal of Bacteriology*, – 1948. March; 55 (3). – p. 425-448.
- 224.** Soliman, S.M. Synthesis, structural and biological studies of two new Co (III) complexes with tridentate hydrazone ligand derived from the antihypertensive drug hydralazine / S.M.Soliman, J.H.Albering, M.Farooq [et al.] // *Inorganica chimica acta*, – 2017. Sep; 466. – p. 16-29.
- 225.** Sonmez, F. Evaluation of new chalcone derivatives as polyphenol oxidase inhibitors / F.Sonmez, S.Sevmezler, A.Atahan [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, – 2011. Dec; 21 (24). – p. 7479-7482.
- 226.** Sprenger, R.D., Ruoff, P.M., Frazer, A.H. Citrinin Studies. Hydroxy- and Methoxy-phenylglyoxylic Acids // *American Chemical Society*, – 1950. July; 72 (7). – p. 2874-2876.
- 227.** Sreejith, S.S. Cd(II) and Ni(II) complexes from aroyl hydrazones: Unravelling the intermolecular interactions and electronic, crystal structures through experimental and theoretical studies / S.S.Sreejith, A.Nair, V.A.Smolenski [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*, – 2018. Jan; 469. – p. 264-279.
- 228.** Srivastava, V.K., Kumar, A.V. Synthesis of newer Indolyl Thiadiazoles and their thiazlidinones and formazons as potential anticonvulsant agents // *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, – 2003. May; – 65 (4). – p. 358-362.
- 229.** Stefanescu, E. Hydrazones and formazans with possible biological activity / E.Stefanescu, M.Dorneanu, C.Danila [et al.] // *Revista medico-chirurgicala a*

Societati de Medici si Naturalisti din Iasi, – 1997. Jul-Dec; 101 (3-4). – p. 178-182.

- 230.** Suleymanova, G.T., Askerova, U.F., Muxatova, S.H., Mamedova, N.A., Mikayilova, N.F., Pirverdiyeva, N.R., Shikhaliyev, N.G. The synthesis of dichlorodiazadienes on the basis of o, m, p-benzaldehyde // The Fifth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing», – RUDN University, – Moscow, Russia: RUDN, – 22-26 April, – 2019, – p. 101.
- 231.** Suleymanova, G.T., Shikhaliyev, N.G., Maharramov, A.M., Ganbarova, C.G., Garazadeh, Kh.A., Niyazova, A.A., Gurbanov, A.V., Nenajdenko V.G.: Synthesis of dichlorodiazadienes on the basis of phenyl hydrazones of 3-nitrobenzoic aldehyde // The Fifth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing», – RUDN University, – Moscow, Russia: RUDN, – 22-26 April, – 2019, – p. 260.
- 232.** Takita, T. The structures of ilamycin and ilamycin B2 / T.Takita, H.Naganawa, K.Maeda [et al.] // Antibiotics, – 1964. May; 17. – p. 129-131.
- 233.** Tang, W., Xiang, Y., Tong, A. Salicylaldehyde azines as fluorophores of aggregation-induced emission enhancement characteristics // Organic chemistry, – 2009. Mar; 74 (5). – p. 2163-2166.
- 234.** Tietze, L.F., Saling P. Enantioselective sequential transformations by use of metal complexes: Tandem-Knoevenagel-hetero-Diels – Alder reactions with new chiral Lewis acids // Chirality, – 1993, 5 (5), – p. 329-333.
- 235.** Toshiyasu, S., Masato, T. Reaction of ketene silyl acetals with diazonium salts: a novel  $\alpha$ -amino acid ester synthesis // Chemical Society, Chemical Communications, – 1985, 19, – p. 1309-1310.
- 236.** Traitcheva, N. Non-colinear polyketide biosynthesis in the aureothin and neo-aureothin pathways: an evolutionary perspective / N.Traitcheva, H.Jenke-Kodama, J.He [et al.] // Chembiochem, – 2007. Oct; 8 (15). – p. 1841-1849.
- 237.** Uppal, G. Therapeutic review exploring antimicrobial potential of hydrazones as promising lead / G.Uppal, S.Bala, S.Kamboj [et al.] // Der Pharma Chemica, – 2011. Jan; 3 (1). – p. 250-268.

- 238.** Vahdat, S.M., Raz S.Gh., Baghery S. Application of nano SnO<sub>2</sub> as a green and recyclable catalyst for the synthesis of 2-aryl or alkylbenzoxazole derivatives under ambient temperature // *Journal of Chemical Sciences*, – 2014. May; 126 (3). – p. 579-585.
- 239.** Vaughan, W.R., Covey, I.S. 1,5-Diaryl-2,3-pyrrolidinediones. XI. Observations on Synthetic Methods and the Effect of 4-Substituents on Chemical Properties // *American Chemical Society*, – 1958. May; 80 (9). – p. 2197-2201.
- 240.** Virovets, A.V. Specific non-valent iodine... chlorine interactions in the structures of copper (ii) chloride complexes with bis (3, 5-dimethyl-4-iodopyrazol-1-yl) methane / A.V.Virovets [et al.] // *Structural Chemistry*, – 2010. Feb; 51 (1). – p. 92-98.
- 241.** Vivek, P., Rajender, S.V. Polystyrene sulfonic acid catalyzed greener synthesis of hydrazones in aqueous medium using microwaves // *Tetrahedron Letters*, – 2007. Aug; 48 (32). – p. 5649-5652.
- 242.** Vogel, L., Wonner, P., Huber, S.M. Chalcogen bonding: An overview // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. Feb; 58 (7). – p. 1880-1891.
- 243.** Wada, E., Yasuoka, H., Kanemasa, S. Chiral Lewis Acid-Catalyzed Asymmetric Hetero Diels-Alder Reaction of (E)-2-Oxo-1-phenylsulfonyl-3-alkenes with Vinyl Ethers // *Chemistry Letters*, – 1994. Sep; 23(9). – p. 1637-1640.
- 244.** Wadhwa, K. Synthesis of Arylglyoxylic Acids and Their Collision-Induced Dissociation / K.Wadhwa, C.Yang, P.R.West [et al.] // *Synthetic Communications*, – 2008. Nov; 38 (20). – p. 4434-4444.
- 245.** Wang, D. Polyoxymethylene dimethyl ethers as clean diesel additives: Fuel freezing and prediction / D.Wang, Z.Gangli, L.Zhen [et al.] // *Fuel*, – 2019. Feb; 237. – p. 833-839.
- 246.** Wang, S. Efficient synthesis of anthranilic esters via Pd-catalyzed dehydrogenative/decarbonylative coupling of anilides and glyoxylates // *S.Wang, Z.Yang, J.Liu [et al.] // Chemical Communications*, – 2012. Aug; 48 (79). – p. 9924-9926.
- 247.** Wang, X.-K. 1-Nitroaknadinine from *Stephania sutchuenensis* / X.-K.Wang, Y.-

- R.Zhao, T.-F.Zhao [et al.] // *Phytochemistry*, – 1993, 35, – p. 263-265.
- 248.** Willett, R.D. The Aryl Bromine – Halide Ion Synthone and Its Role in the Control of the Crystal Structures of Tetrachlorocuprate (II) Ions / R.D.Willett, F.Awwadi, R.Butcher [et al.] // *Crystal growth & design*, – 2003. May; 3 (3). – p. 301-311.
- 249.** 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 erythroxylo alkaloids // *Journal of Organic Chemistry*, – 2013. Nov; 78 (21). – p. 10573-10587.
- 250.** Wu, X.-F. Acylation of (Hetero)Arenes through C H Activation with Aryl Surrogates // *Chemistry A European Journal*, – 2015. Aug; 21 (35). – p. 12252-12265.
- 251.** Xiang, J.M.; Li, B.L. Solvent-free synthesis of some ethyl arylglyoxylates // *Chinese Chemical Letters*, – 2009, 20 (1), – p. 55-57.
- 252.** Xu, J. Synthesis, crystal structures and antitumor activities of copper (II) complexes with a 2-acetylpyrazine isonicotinoyl hydrazone ligand / J.Xu, T.Zhou, Z.Q.Xu [et al.] // *Journal of Molecular Structure*, – 2017. Jan; 15 (1128). – p. 448-454.
- 253.** Yang, T. Discovery of tertiary amine and indole derivatives as potent ROR $\gamma$ t inverse agonists / T.Yang, Q.Liu, Y.Cheng [et al.] // *ACS Medicinal Chemistry Letters*, – 2014, 5 (1), – p. 65-68.
- 254.** Yoshikawa, N. An Efficient and Scalable Synthesis of Substituted Phenanthrenequinones by Intramolecular Friedel-Crafts Reaction of Imidazolides / N.Yoshikawa, A.Doyle, L.Tan [et al.] // *Organic Letters*, – 2007. Sep; 9 (21). – p. 4103-4106.
- 255.** You, Z. Inhibition studies of Jack bean urease with hydrazones and their copper (II) complexes / Z.You, H.Yu, Z.Li [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*, – 2018. Aug; 1 (480). – p. 120-126.
- 256.** Zelisko, N. Crotonic, cinnamic, and propiolic acids motifs in the synthesis of



thiopyrano [2,3-d][1,3] thiazoles via hetero-Diels-Alder reaction and related tandem processes / N.Zelisko, D.Atamanyuk, O.Vasylenko [et al.] // Tetrahedron, – 2014. Jan; 70 (3). – p. 720-729.

- 257.** Zhai, L. The antileishmanial activity of novel oxygenated chalcones and their mechanism of action / L.Zhai, M.Chen, J.Blom [et al.] // Journal of Antimicrobial Chemotherapy. – 1999. Jun; 43 (6). – p. 793-803.
- 258.** Zhang L. The synergistic effect of self-assembly and visible-light induced the oxidative C – H acylation of N-Heterocyclic aromatic compounds with aldehydes / L.Zhang, Z.Guoting, L.Yongli [et al.] // Chemical Communications, – 2018. May; 54 (45). – p. 5744-5747.
- 259.** 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. Jan; 10 (121). – p. 123-129.
- 260.** Zhengkai, C. I<sub>2</sub>-Catalyzed Oxidative Coupling Reactions of Hydrazones and Amines and the Application in the Synthesis of 1,3,5-Trisubstituted 1,2,4-Triazoles / C.Zhengkai, H.Li, W.Dong [et al.] // Organic Letters, – 2016. Feb; 18 (6). – p. 1334-1337.
- 261.** Zollinger, H. Diazo chemistry II: Aliphatic, Inorganic and Organometallic Compounds. – New York: Wiley-VCH, – 1995. – 530 p.

## İXTİSARLARIN VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏRİN SİYAHISI

- KOR – Katalitik Olefinləşmə Reaksiyası
- NMR – Nüvə Maqnit Rezonansı
- İQ – İnfra Qırmızı
- RQA – Rentgen Quruluş Analizi
- DMSO – dimetilsulfoksid
- DMF – dimetilformamid
- MAO – monoamin oksidazı
- DHPKÇS – 1,4-dihidropiridin- piridinium duzunun kimyəvi çətdırılma sistemi
- KKMM – Kembric Kristalloqrafiq Məlumat Mərkəzi
- MİQ – minimum inqibirləşdirici qatılığı
- PyTIPP – 5-(4'-piridil)-10,15,20-tris(4'-yodfenil)porfirin] piridinium
- TFDIB – tetraflüordiyodbenzolla
- 3-Br-Phen – 3-brom-1,10-fenantrolin
- HDA – Hetero Dils-Alder
- acac – asetilaseton
- APT – Ariliden Piroüzüm Turşusu
- m.h – Milyon hissə
- UB – Ultrabənövşəyi
- TADDOL –  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraaril-2,2-diəvəzolanmış 1,3-dioksolin-4,5-dimetanol
- ESI-MS – Kütlə spektri