

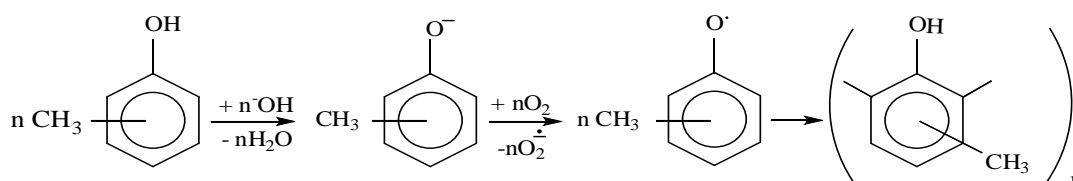
OLİQOMETİLFENOLLARIN ALINMASI VƏ XASSƏLƏRİ

F.M.Kasebi, B.Ə.Məmmədov

AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş.
e-mail: ipoma@science.az

Izomer metilfenolların molekulyar oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşdirici polikondensləşməsi yolu ilə qoşulmuş əlaqələr sistemli polifunksional reaksiyayaqabil oliqometilfenollar sintez olunmuş, onların alınma qanunauyğunluqları, tərkibi, quruluşu və xassələri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, alınan oliqometilfenollar elektrondəyişmə, anhidrid və epoksid həlqələri ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarında yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malikdir. Onların əsasında tərkibində müxtəlif miqdarda paramaqnit mərkəzlər saxlayan stabil makrometilfenoksil radikalları alınmışdır. Açar sözlər: oliqometilfenollar, oksidləşdirici polikondensləşmə reaksiyası

Məlumdur ki, qoşulmuş əlaqələr sistemli yüksəkmolekullu birləşmələr istiliyə və radiasiyaya davamlılıq, yarımkeçiricilik, paramaqnit, katalitik aktivlik və s. kimi məxsusi xassələr toplusu göstərir [1]. Onların polifunksional nümayəndələri ərimə və həllolma xassələrinə də malik olurlar ki, bu da onlardan sənaye istehsalı olan polimerlərə məxsus xassələr aşılaman əlavələr kimi istifadə edilməsinə geniş imkanlar açır [2-4].



Gelnüfuzetmə xromatoqrafiya metodu ilə göstərilmişdir ki, alınan oliqomerlərin molekül-kütlə göstəriciləri sintez şəraitindən asılı olaraq $\bar{M}_w = 1500 \div 2550$, $\bar{M}_n = 500 \div 860$ intervalında dəyişir. Element və kimyəvi analiz nəticələri göstərir ki, bu oliqomerlərin tərkibi monomerin tərkibindən o qədər də fərqlənmir və hidrosil qruplarının təcrübi təyin olunmuş və nəzəri hesablanan qiymətləri çox yaxındır. İQ-spektr analizlərin nəticələri bu oliqomerlərin makromolekullarında hidrosil və metil qruplarının, benzol həlqəsinin, aromatik həlqədə izolə edilmiş və iki qonşu CH qruplarının olduğunu sübut edir, yəni bu oliqomerlərin makromolekulları bir-birilə -OH qrupuna görə orto- və paravəziyyətlərdən birləşmiş hidrosil və metil

Bununla əlaqədar olaraq, izomer metilfenolların oliqomerləri sintez edilmiş, onların alınma qanunauyğunluqları və xassələri tədqiq olunmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, metilfenollar (MF) $O_2 + \cdot OH$ iştirakı ilə 303-363 K temperatur intervalında oksidləşmə zamanı kifayət qədər yüksək çıxımla (26-70%) oliqomer məhsullara çevrilirlər:

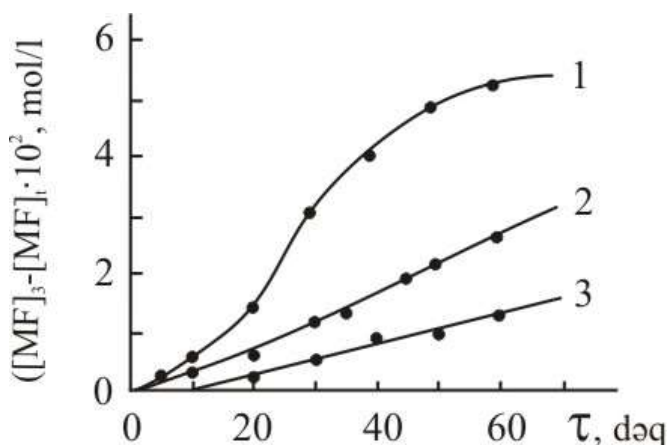
qrupu saxlayan fenilen manqalarından təşkil olunmuşdur.

4-metilfenolun (4-MF) metanolda $O_2 + NaOH$ iştirakı ilə oksidləşdirici polikondensləşməsinin kinetikası volyometriki metodla oksigenin sabit təzyiqində ($P(O_2) = 98$ kPa) tədqiq edilmişdir. Müxtəlif temperaturda alınmış kinetik əyrlərdən aydın olur ki, 4-MF-in oksidləşmə reaksiyası induksiya müddəti ilə, lakin kifayət qədər yüksək sürətlə reallaşır (şək.1). Temperaturun və reaksiya komponentlərinin qatılığının artırılması induksiya müddətinin azalması ilə nəticələnir. Reaksiya oksigenin sabit təzyiqində monomərə və qələviyə görə birinci tərtibə malik olur, qələvinin izafi sabit qatılığında isə $-d[MF]/dt = k[MF]$ kinetik tənliyi ilə ifadə olunur. Sürət sabitlərinin bu

tənlüyə görə hesablanmış qiymətləri kifayət qədər yüksəkdir (cə.d.1), aktivləşmə enerjisi isə 82.5 kC/mol təşkil edir.

Ədəbiyyatda olan məlumatlara, reaksiyanın kinetik parametrlərinin qiymətlərinə və reaksiya məhsullarının tərkibinin, quruluşunun və xassələrinin tədqiqindən alınan nəticələrə əsasən reaksiyanın mexanizmi təklif olunmuşdur. İlk növbədə sistemdə sürətli turşu-əsas tarazlığı yaranır, yəni metilfenolyat

anionları əmələ gəlir ki, onlar molekulyar oksigenlə təkelektronlu oksidləşməyə uğrayıb metilfenoksil radikalları əmələ gətirirlər. Bu radikalların mezomer formalarının rekombinasiyası dimerlərin alınmasına, dimerlərin oksidləşdirici polikondensləşmə reaksiyasına analogi qaydada girməsi trimer və tetramerlərin və s., son nəticədə oliqometilfenolların alınmasına gətirib çıxarır.



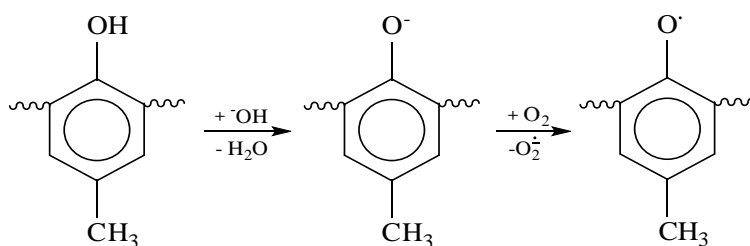
Şəkil 1. 4-MF-in O₂+NaOH iştirakı ilə oksidləşməsinin kinetik əyriləri.
T, K : 323 (1), 313 (2), 308 (3).
[~MF~]₀=0.11 mol/l, [NaOH]₀=0.2 mol/l

Cədvəl 1. 4-MF-in O₂+NaOH iştirakı ilə oksidləşməsinin kinetik parametrləri
([MF]₀=0.11 mol/l, [NaOH]₀=0.2 mol/l)

T, K	W _o · 10 ⁴ , mol/l	k · 10 ³ , dəq ⁻¹
303	1.7	1.54
308	2.5	2.27
313	4.8	4.36
323	12.0	10.9

Sintez olunmuş oliqometilfenollar (OMF) əriyə və həll ola bilən bərk maddələrdir, fenollara xas olan kimyəvi çevrilmələrə uğraya bilərlər, epixlorhidrin və epoksid qətranları ilə qarşılıqlı təsirdə olub poliepoksidlər və epoksibirgəpolimerlər əmələ gətirirlər.

Müəyyən olunmuşdur ki, oliqometilfenollar özləri də qələvi mühitdə molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Onların məhlulları qələvi mühitdə (həlləyici: su, metanol və etanol) intensiv şəkildə oksigen udur. Bu zaman monomerin oksidləşməsi prosesi zamanı baş verən analogi reaksiyalar oliqomerin elementar manqalarında reallaşır:

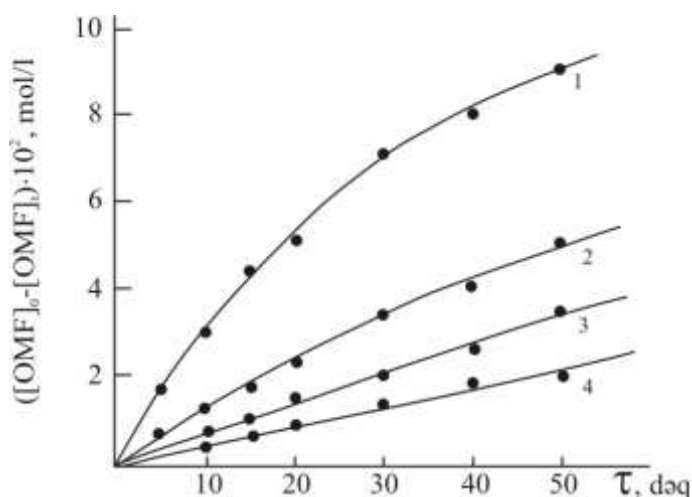


Alınmış metilfenoksil radikal mərkəzlərinin müəyyən hissəsi aromatik qoşulmuş

əlaqələr sisteminin təsiri ilə, həmçinin oliqomer makromolekullarının qeyri-çevik

olması hesabına stabilləşir, nəticədə oksidləşmə məhsullarının tərkibində paramaqnit mərkəzlərin qatılığı ilkin oliqomerlə müqayisədə 1÷2 tərtib yüksək olur. OMF-ın O_2+NaOH iştirakı ilə oksidləşməsi prosesinin kinetikası da volyumometric metodla oksigenin sabit təzyiqində (98 kPa) tədqiq olunmuşdur (şək.2). Bu prosesin sürəti

metilfenol manqalarının və qələvinin qatılığına görə birinci tərtibə malikdir, qələvinin izafi sabit qatılığında isə $-d[\sim MF\sim]/dt = k[\sim MF\sim]$ asılılığına tabe olur. OMF-ın O_2+NaOH iştirakı ilə müxtəlif həlledici mühitində oksidləşməsinin kinetik və aktivləşmə parametrləri cədvəl 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. Oliqo-4-metilfenolun O_2+NaOH sistemində etanolda oksidləşməsinin kinetik əyriyələri.

$[\sim MF\sim]_0 = 0.09$ mol/l, $[NaOH]_0 = 0.18$ mol/l
T, K: 3 (1), 313 (2), 308 (3) və 303 (4)

Cədvəl 2. Həlledicinin təbiətinin oliqo-4-metilfenolun O_2+NaOH iştirakı ilə oksidləşməsinin kinetik parametrlərinin qiymətlərinə təsiri ($[OMF]_0 = 0.12$ mol/l, $[NaOH]_0 = 0.2$ mol/l)

No	Həlledici	T, K	$W_0 \cdot 10^4$, mol/l	$k \cdot 10^3$, dəq ⁻¹	E, kC/mol
1	Su	323	23.0	19.2	85.1
2		313	8.40	7.01	
3		303	3.32	2.82	
4	metanol	323	26.6	22.2	80.2
5		313	9.97	8.31	
6		303	4.30	3.43	
7	etanol	323	30.2	25.2	76.6
8		313	12.7	10.6	
9		308	6.84	5.70	
10		303	4.54	3.78	

Cədvəldən aydın olur ki, su-metanol-etanol sırasında OMF-ın oksidləşməsinin sürət sabitlərinin qiymətlərində artma, aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində azalma tendensiyası müşahidə olunur. Bu fakt istifadə olunan həlledicilərin $\sim MF\sim$ manqalarının fenolyat tipli anionların müxtəlif dərəcədə

solvatlaşdırılması və əmələ gələn solvat təbəqəsinin möhkəmliyi ilə əlaqədardır.

Sintez olunmuş OMF epixlorhidrin və epoksid qətranları ilə qarşılıqlı təsirdə olub poliepoksidlər və epoksibirgəpolimerlər, oksidləşərək stabil makroaroksil radikalları əmələ gətirirlər.

ƏDƏBİYYAT

1. Рагимов А.В., Рагимов И.И., Ле-гонький Б.И. / ДАН СССР. 1985. v.282. №6. P.1429.
2. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Sharovol Q. /Proq. Polym. Ski. 2003. v.28. P. 1701.
3. Tang I., Whang Sh., Jing X. et al. / Acta Polym. 1989. №2. P.188.
4. Shin J.S, Kim J.N., Cheong I.W. / Synth. metal. 2005. v.151. P.246.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕТИЛФЕНОЛОВ**Ф.М.Касеби, В.А.Мамедов**

Путём окислительной поликонденсации изомерных метилфенолов кислородом в щелочной среде синтезированы полифункциональные реакционноспособные полисопряжённые олигометилфенолы и исследованы закономерности их образования, составы, структуры и свойства. Установлено, что полученные олигометилфенолы проявляют высокую реакционную способность в реакциях электронообмена и взаимодействия с ангидридными и эпоксидными группами. На их основе синтезированы стабильные макрометилфеноксильные радикалы с различным содержанием парамагнитных центров.

PRODUCTION AND PROPERTIES OF OLIGOMETHYLPHENOLS**F.M.Kasebi, B.A.Mamedov**

By means of oxidative polycondensation of isomer methylphenols with oxygen in alkaline medium the polyfunctional reactive polyconjugated oligomethylphenols have been synthesized and the regularities of their formation, composition, structure and properties examined. It has been established that the obtained oligomethylphenols show a high reactivity at reactions of electron-exchange and interaction with anhydride and epoxide groups. On their basis, the stable macromethylphenoxyl radicals with various contents of paramagnetic centers have been synthesized.