

UOT: 547-304

## OLİQO-1-HİDROKSİ-4-N-METİLAMİNO-2,6-FENİLENLƏRİN VƏ ONLARIN MAKROAROKSİL RADİKALLARININ ALINMASI

Ə.Y.Vəlipour, P.Najafi Mohaddam, B.Ə.Məmmədov

AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş.

E-mail: ipoma@science.az

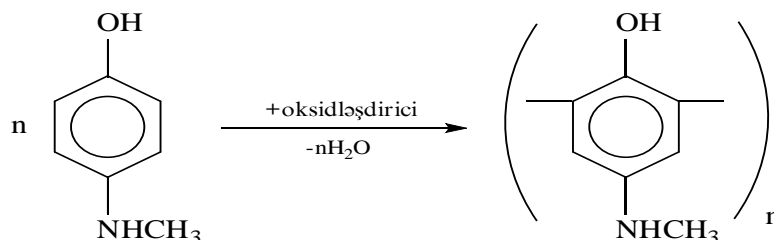
4-N-metilaminofenolun  $O_2+NaOH$ ,  $H_2O_2$ ,  $NaOCl$ ,  $H_2O_2+Fe^{2+}$  kimi oksidləşdiricilərin iştirakı ilə oksidləşdirici polikondensləşmə reaksiyaları həyata keçirilmiş, bu reaksiyaların qanunauyğunluqları və oliqomer məhsulları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu reaksiyalar bir-biri ilə 2,6-vəziyyətlərdən C-C əlaqəsi ilə birləşmiş 1-hidroksi 4-N-metilaminofenilən manqalarından təşkil olunan oliqomerlərin alınması ilə nəticələnir. Göstərilmişdir ki, sintez olunmuş qoşulmuş əlaqələr sistemli polifunksional oliqo-4-N-metilaminofenollar ərimə və həllolma qabiliyyətinə malik olub elektrondəyişmə və oksiran həlqəsi ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarında yüksək fəallığa malik olurlar.

**Açar sözlər:** oksidləşdirici polikondensləşmə, 4-N-metilaminofenilən, oliqo-4-N-metilaminofenollar

Polifunksional qoşulmuş əlaqələr sistemli oliqomerlərin sintezi, onların tərkibində elektrik keçirici mərkəz yaradılması və stabilləşdirilməsi, həmçinin termoplastlarla və qətranlarla elektrik keçiriciyinə malik kompozisiyalarının yaradılması hal-hazırda tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir [1-3].

Bununla əlaqədar olaraq 1-hidroksil-4-

N-metilaminobenzolun (HAB) müxtəlif oksidləşdiricilərin ( $O_2+NaOH$ ,  $H_2O_2$ ,  $NaOCl$  və  $H_2O_2+Fe^{2+}$ ) iştirakı ilə oksidləşdirici polikondensləşməsi aparılmış və hər manqasında hidroksil və metilamin qrupları saxlayan qoşulmuş əlaqələr sistemli oliqo-1-hidroksi-4-N-metilamino-2,6-fenilenlər (OHAB) sintez olunmuşdur:



burada  $n=3\div 8$

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

HAB-ın  $H_2O_2$ ,  $NaOCl$  və  $H_2O_2+FeSO_4$  iştirakı ilə oksidləşdirici polikondensləşmə reaksiyaları termostata qoşulmuş, qarışdırıcı, əkssoyuducu və termometrlə təchiz olunmuş həcmi 0.2 l olan şüşə reaktorda aparılmışdır. Reaktora 0.1 mol HAB (12.1 q) və 0.1 mol oksidləşdirici (11.4 q 30%-li  $H_2O_2$  məhlulu; 24.8 q 30%-li  $NaOCl$  məhlulu, 11.4 q 30%-li  $H_2O_2$  məhlulu + 0.456 q  $FeSO_4$ ) yerləşdirərək intensiv qarışdırma şəraitində lazım olan temperatura kimi qızdırılır.  $H_2O_2+Fe^{2+}$  istifadə edilən zaman lazım gəldikdə reaktor soyudularaq sabit temperatur əldə olunur. Reaksiya başa çatdırıldıqdan sonra reaksiya qarışığı soyudulur, filtdən süzülür,  $NaOCl$

götürülən zaman  $Cl^-$  ionundan yuyulur və vakuum şkaında (13.3 Pa) 353 K-də sabit kütlə alınana kimi qurudulur.

HAB-ın  $O_2+NaOH$  iştirakı ilə oksidləşdirici polikondensləşməsi həmin reaktorda aparılmışdır, lakin bu zaman reaktor barbatyor ilə təchiz olunmuşdur. Reaktora 0.1 mol HAB, 0.1 mol  $NaOH$  (4.0 q) və 30 ml  $H_2O$  yerləşdirilir. Lazım olan temperatura kimi qızdırıldıqdan sonra reaksiya qarışığından 8.0 l/saat sürəti ilə qabaqcadan həmin temperatura kimi qızdırılmış  $O_2$  verilir. Reaksiya qurtardıqdan sonra  $CO_2$  buraxmaqla reaksiya qarışığı neytrallaşdırılır, süzülür, duzdan yuyulur və yuxarıda verilən qaydada vakuum

şkafında qurudulur. Alınmış oliqomerlərin molekulyar kütlə göstəriciləri "Kovo" markalı eksklyuziv xromatoqrafdan istifadə etməklə [4] təyin edilmiş, İQ-spektrləri isə UR-20 spektrometri ilə  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$  intervalında oliqomerlərin nazik örtükləri üçün çəkilmişdir.

HAB-ın  $\text{O}_2 + \cdot\text{OH}$  iştirakı ilə oksidləşməsinin kinetikası volyumometriya üsulu ilə DAQV-70-2M markalı avtomatik diferensiallaşdırıcı volyumometrin köməyi ilə oksigenin sabit təzyiqində (98 kPa) öyrənilmişdir [5].

### NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Element və kimyəvi analizlərin nəticələri göstərir ki, müxtəlif oksidləşdiricilərin iştirakı ilə sintez olunmuş OHAB nümunələrinin, həmçinin monomerin tərkibləri praktiki olaraq fərqlənmir. OHAB-ın İQ-spektrlərində  $\cdot\text{OH}$  və  $\text{NH}$  qruplarının ( $3200-3550$  və  $1260 \text{ cm}^{-1}$ ) benzol həlqəsinin ( $1590, 1500$  və  $1470 \text{ cm}^{-1}$ )

və izolə edilmiş aromatik CH-qruplarının ( $835 \text{ cm}^{-1}$ ) udma zolaqları qeydə alınmışdır. Gelnüfuzetmə xromatoqrafiya üsulu ilə göstərilmişdir ki, OHAB nümunələrinin molekulyar kütlə göstəriciləri o qədər də yüksək deyil, yəni onlar oliqomer məhsullardır (cə.d. 1).

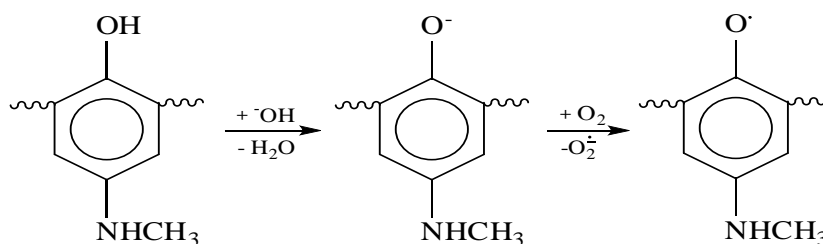
**Cədvəl 1.** Müxtəlif oksidləşdiricilər iştirakı ilə alınmış OHAB-ın bəzi göstəriciləri

İstifadə edilmiş oksidləşdirici	Oliqomerin maksimal çıxımı	Element tərkibi, %			-OH qrup., %	Molekulyar kütlə göstəriciləri		
		C	H	N		$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
NaOCl	86.8	66.01	6.63	12.41	14.5	1380	670	2.06
$\text{O}_2 + \text{NaOH}$	93.2	65.51	6.27	12.11	14.8	1160	660	1.71
$\text{H}_2\text{O}_2$	94.5	65.84	6.45	12.85	15.1	1090	650	1.68
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$	83.9	65.67	6.71	12.74	15.3	1240	640	1.94

Sintez olunmuş OHAB polyar üzvi həlledicilərdə ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , DMFA və s.) yaxşı həll olan və yük altında temperaturun təsiri ilə özülü-axıcı hala keçə bilən bərk maddələrdir. OHAB həm aromatik aminlərə, həm də fenollara əsas olan kimyəvi

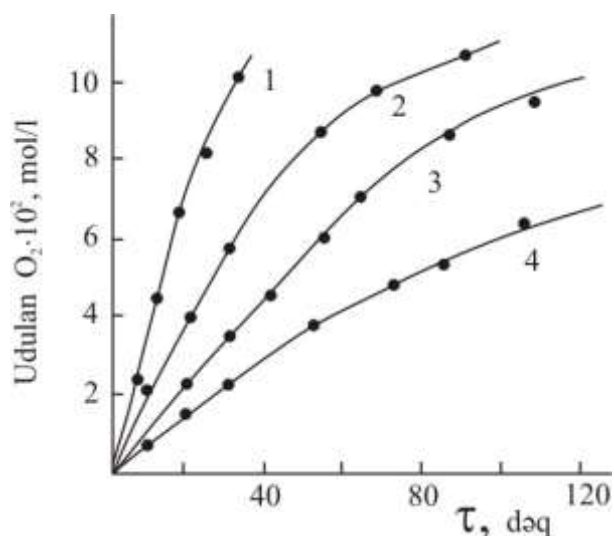
reaksiyalara girə bilər (məsələn, oksidləşmə və oksiran həlqəsi ilə qarşılıqlı təsir).

Müəyyən olunmuşdur ki, OHAB qələvi mühitdə molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olur və elementar manqaların bir qismi stabil fenoksil tipli radikal mərkəzlərə çevrilir:

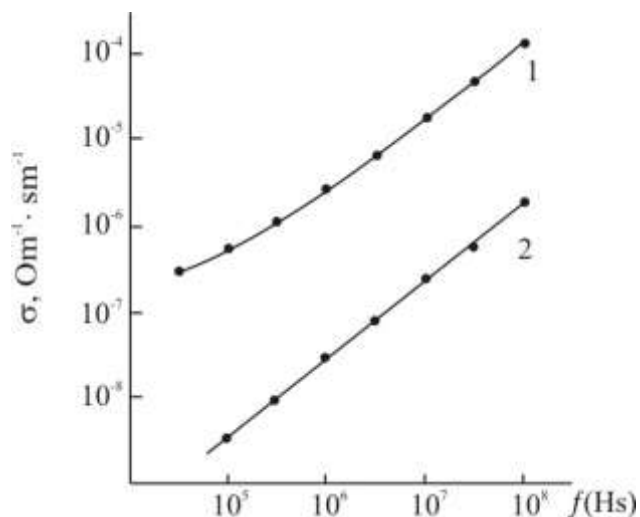


Volyumometrik üsulla bu prosesin kinetikası öyrənilmiş, oksigenin sabit təzyiqində (98 kPa) müxtəlif temperaturalarda alınmış kinetik əyrilər şəkl.1-də verilmişdir. Kinetik əyrilərdən görünür ki, OHAB-ın oksidləşmə prosesi induksiya müddəti olmadan kifayət qədər yüksək sürətlə reallaşır və temperaturun artması ilə intensivləşir. Reaksiya həm qələvinin, həm də oliqomerin

qatılığına görə birinci tərtibə malikdir və qələvinin izafi qatılığında oliqomerə görə psevdobirinci tərtib reaksiya tənliyi ilə ifadə oluna bilər. Eksperimentdən alınan nəticələrə görə  $-d[\sim\text{HAB}\sim]/dt = k[\sim\text{HAB}\sim]$  tənliyi vasitəsi ilə sürət sabitlərinin qiymətləri və onların əsasında Arrhenius tənliyinin loqarifmik formasından istifadə etməklə qrafik yolla aktivləşmə enerjisinin qiyməti tapılmışdır (cə.d.2).



**Şəkil 1.** OHAB-ın NaOH+O<sub>2</sub> iştirakı ilə metanolda oksidləşməsinin kinetik ayrılırları  
[~HAB~]<sub>0</sub> = 0.09 mol/l, [NaOH]<sub>0</sub> = 0.18 mol/l  
T, K : 323 (1), 313 (2), 308 (3) və 303 (4)



**Şəkil 2.** OHAB nümunələrinin elektririk keçiriciliyi. Paramaqnit mərkəzlərin qatılığı, spin/q:  $9.8 \cdot 10^{18}$  (1) və  $7.6 \cdot 10^{17}$  (2)

**Cədvəl 2.** Oliqo-N-metil-4-aminofenolun O<sub>2</sub>+NaOH iştirakı ilə oksidləşməsinin kinetik parametrləri (həlledici metanol)

№	[~HAB~] <sub>0</sub> , mol/l	[NaOH] <sub>0</sub> , mol/l	T, K	W <sub>0</sub> · 10 <sup>4</sup> , mol/(l · dəq)	k · 10 <sup>3</sup> , dəq <sup>-1</sup>
1	0.09	0.18	323	84.0	94.5
2	0.09	0.18	313	41.2	45.6
3	0.09	0.18	308	23.6	35.8
4	0.09	0.18	303	16.5	25.4
5	0.06	0.18	313	27.8	
6	0.03	0.18	313	13.6	
7	0.09	0.06	313	26.4	
8	0.09	0.045	313	19.2	
9	0.09	0.03	313	13.0	

E = 65.2 kC/mol.

Həm ilkin OHAB nümunələri, həm də onların makroradikalları (MAR) paramaqnit və yarımkeçirici xassəyə malikdir. Sintez şəraitindən asılı olaraq OHAB tərkibində paramaqnit mərkəzlərin qatılığı  $(1.2 \div 3.1) \cdot 10^{17}$  spin/q, MAR üçün isə  $(1.23 \div 19.2) \cdot 10^{18}$  spin/q təşkil edir. OHAB və MAR nümunələrin elektririk keçiriciliyi temperaturun yüksəlməsi ilə eksponensial şəkildə artır. Aşkar edil-

mişdir ki, MAR nümunələrinin elektririk keçiriciliyi OHAB ilə müqayisədə 3÷5 tərtib yüksəkdir və paramaqnit mərkəzlərin qatılığının yüksəlməsi ilə kəskin şəkildə artır (şək.2).

Bu məxsusi xassələr imkan verir ki, onları termoplastlara, elastomerlərə və qətranlara əlavə kimi daxil etməklə antistatik xassəli polimer materiallar işlənilib hazırlansın (cədv.3).

**Cədvəl 3.** OHAB və termoplastlar əsasında antistatik kompozisiyalar

İlkin polimer	Termoplast, %	OHAB, %	p <sub>s</sub> · 10 <sup>-9</sup> , Om
PE	95	5	0.21
PE	90	10	5.9

PE	85	15	75
PP	95	5	0.41
PP	90	10	7.0
PP	85	15	63
PS	95	5	0.18
PS	90	10	5.3
PS	85	15	71

OHAB-ın epixlorhidrinlə və epoksid qətranı ED-20 ilə reaksiyaları aparılmış və yeni istilliyə davamlı poliepoksidlər və epoksibirgəpolimerlər sintez edilmişdir.

Bu materialların bərkidilmə prosesi və nəticədə alınan polimerlərin xassələri

öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, OHAB epoksid qətranları üçün bərkidici kimi, onların poliepoksidləri və epoksibirgəpolimerləri epoksid qətranlarının modifikatoru kimi istifadə edilə bilər.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Pud A., Ogurtsov N., Karzhenko A., Shapoval Q. // Prog. Polym. Sci. 2003. v.28. P.1701.
2. Mac-Diamid A.G., Epstein A.J. / Synth. Met. 2000. v.114. №2. P.155.
3. Herrasti P., Ocan P., Ibanez A., Fatas E. // J.Appl. Electrochem.2003.v.33.№6. P.533.
4. Mamedov B.A., Mashaeva S.S., Ismailova Ch.O., Agaev N.A. // Novation. 2009. №4. P.81.
5. Mamedov B.A., Aslanova E.T., Alekperov N.A. // Iranian Polymer Journal. 2005. v.14. №5. P.401.

#### **ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГО-1-ГИДРОКСИ-4-N-МЕТИЛАМИНО-2,6-ФЕНИЛЕНОВ И ИХ МАКРОАРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ**

*А.Я.Валипоур, П.Наджафи Могаддам, Б.А.Мамедов*

*Осуществлены реакции окислительной поликонденсации 4-N-метиламинофенола в присутствии окислителей  $O_2+NaOH$ ,  $H_2O_2$ ,  $NaOCl$ ,  $H_2O_2+Fe^{2+}$ , изучены их закономерности и продукты. Установлено, что в результате этих реакций образуются олигомеры, включающие 1-гидрокси-4-N-аминофениленовые звенья, сочетающиеся через C-C связи бензольных колец. Показано, что синтезированные полифункциональные полисопряжённые олиго-4-метиламинофенолы способны к растворению и плавлению, а также проявляют высокую реакционную способность при реакциях электронообмена и взаимодействии с оксирановым кольцом эпоксидных соединений.*

#### **OBTAINING OF OLIGO-1-HYDROXY-4-N-METHYLAMINO-2,6-PHENYLENES AND THEIR MACROAROXYL RADICALS**

*A.Ya.Valipour, P.Nadzhaifi Mogaddam, B.A.Mamedov*

*The oxidative polycondensation reactions of 4-N-methylaminophenol in the presence of oxidizers of  $O_2+NaOH$ ,  $H_2O_2$ ,  $NaOCl$ ,  $H_2O_2+Fe^{2+}$  have been carried out, their regularities and products studied. It has been established that as a result of these reactions oligomers including 1-hydroxy-4-N-aminophenylene links combining through C-C bond of benzene rings are formed. It revealed that the synthesized polyfunctional polyconjugated oligo-4-methylaminophenols are capable of dissolving and melting and show a high reactivity at reactions of electron-exchange and interaction with oxirane ring of epoxide compounds as well.*