

УДК:541.64:542.954

2-METİLANİLİN İLƏ 1,3-BENZOLDİOLUN BİRGƏOLİQOMERLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ**R.S.Rzayev, B.Ə.Məmmədov, D.N.Əliyeva, S.S.Həsənova***AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutu,
Sumqayıt şəhəri, S.Vurğun küç. 124, e-mail: ipoma@science.az*

2-Metilanilin 1,3-benzoldiolla NaOCl-in suda məhlulu iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyası aparılmış, tərkibində həm amin, həm də hidrosil qrupu saxlayan qoşulmuş əlaqələr sistemli polifunksional birgəoliqomerlər sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birgə oliqomerlərin makromolekulları metilfenilamin və dihidroksifenilen manqalarından təşkil olunur, onlar həll ola və əriyə bilər, paramaqnit və yarımkeçirici xassələr, həmçinin üzvi turşuların anhidridləri və epoksid birləşmələri ilə reaksiyalarda yüksək fəallıq göstərilir. Sintez olunmuş birgəoliqomerlər elektrondəyişmə reaksiyalarına da girirlər; onlar qəlavə mühitdə molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olub stabil makrofenoksil radikalları əmələ gətirirlər.

Açar sözlər: aromatik aminlər, 1,3-benzoldiol, oksidləşmə birgəpolikondensləşmə, makrofenoksil radikalları.

Aromatik qoşulmuş əlaqələr sistemli polifunksional reaksiyayaqabil yüksəkmolekullu birləşmələr polimer kompozisiyalara xüsusi xassələr toplusu aşlayan aktiv komponent kimi (istiliyə davamlılıq, elektron və kationdəyişmə reaksiyalarında fəallıq, paramaqnit və elektrikkeçirmə xassələri) və yeni poliepoksidlər və epoksisopolimerlər yaradılmasında başlanğıc maddə kimi diqqəti cəlb edirlər [1-3].

Bununla əlaqədar olaraq tərkibində həm amin, həm də hidrosil qrupları saxlayan aromatik qoşulmuş əlaqələr sistemli oliqomer və birgəoliqomerlərin sintezi və tədqiqi maraq doğuran məsələdir.

Məqalə 2-metilanilin və 1,3-benzoldiolun NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyasının qanunauyğunluqlarının və məhsullarının öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

2-metilanilin (MA) və 1,3-benzoldiolun (BD) oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyası termostata qoşulmuş 0.15 litrlik üçboğazlı şüşə kolbada aparılmışdır. Kolbada qarışdırılmaqla 1.605 q MA (0.015 mol) 1.65 q BD (0.015 mol) və 2 ml C₂H₅OH həll edilmişdir. Lazım gəldikdə etanol əvəzinə su götürülmüş və reaksiya qarışığına 0.2 ml CH₃COOH əlavə edilmişdir. Müəyyən temperaturda reaksiya qarışığına damcı qıfı ilə 30-40 dəq. müddətində 4.5 ml natrium hipoxloritin suda 33.4 %-li məhlulu verilmişdir. NaOCl məhlulunun qatılığı onun müəyyən həcminə (10 ml) 0.1 N KJ məhlulu 1-2 damcı H₂SO₄ əlavə edib 0.1 N Na₂S₂O₃ məhlulu ilə titrləmə yolu ilə təyin edilmişdir. Reaksiya başa çatdıqdan sonra oliqomer məhsullar süzgəcdən keçirməklə duzlardan ayrılmış,

həllədiçi qovulduqdan və alınan kütlə qurudulduqdan sonra etanolla 2 dəfə ekstraksiya edilmişdir. Eyni zamanda alınan reaksiya məhsulları etilasetatla ekstraksiya edilmiş, suda həll olan hissə HCl əlavə edilərək çökdürülmüş, vakuum şafında 353-373 K temperaturunda qurudulduqdan sonra həm oliqomer məhsulların ümumi çıxımı, həm də müxtəlif fraksiyaların (homodiqomerin və birgədiqomerin) çıxımları təyin olunmuşdur.

Birgəoliqomerlərin İQ-spektrləri NaCl prizmaları üzərində plyenkalardan, UB-spektrləri isə onların, etanolda məhlullarından istifadə etməklə specord İR-M-80 və Specord UV-M-40 spektrometrlərində çəkilmişdir.

Molekul kütlə göstəriciləri ekskluziv xromatoqrafiya metodu ilə "Kovo" markalı

xromatoqrafda çəkilmişdir. Diametri 7 mk və məsaməliliyi 100 Å təşkil edən separan SVX ilə doldurulmuş, ölçüləri 3.3x150 mm olan iki kolonkadan istifadə edilmişdir. Elyüent kimi dimetilformamid götürülmüş və onun verilmə sürəti 0.2 ml/dəq. təşkil etmişdir. (Detektor-refraktometr, T=298 K).

Müxtəlif tərkibli birgəoliqomerlərin qələvi mühitdə molekulyar oksigen iştirakı ilə oksidləşməsi volyumentriya metodu ilə DAQV-70-2M markalı volyumentrdən istifadə etməklə 98 kPa təzyiqdə [4] sayılı işdə göstərilən metodika ilə tədqiq olunmuşdur. Hidroksil qruplarının miqdarı Verley metodu ilə təyin edilmişdir [5].

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Tədqiqatların nəticələri göstərdi ki, MA və BD 343÷348 K temperatur intervalında NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyasına girərək oliqomer məhsullar əmələ gətirirlər. Şəraitdən asılı olaraq birgəmonomerlərin ekvimolyar miqdarında bu məhsulların çıxımı 34.5÷80.0 % təşkil edir.

Temperaturun və [NaOCl]:[BD+MA] nisbətində (1.0÷3.5):1.0 (mol) intervalında artırılması oliqomer məhsulların çıxımının yüksəlməsinə gətirib çıxarır. Reaksiyanın aparılma müddətinin artırılması da oliqomer məhsulların çıxımına müsbət təsir göstərir, lakin məqsədli məhsulun əsas hissəsi (45-51.4 %) 1.0-1.5 saat ərzində əmələ gəlir.

MA və BD-nin NaOCl iştirakı ilə reaksiya məhsulları BD-nin homooliqome-

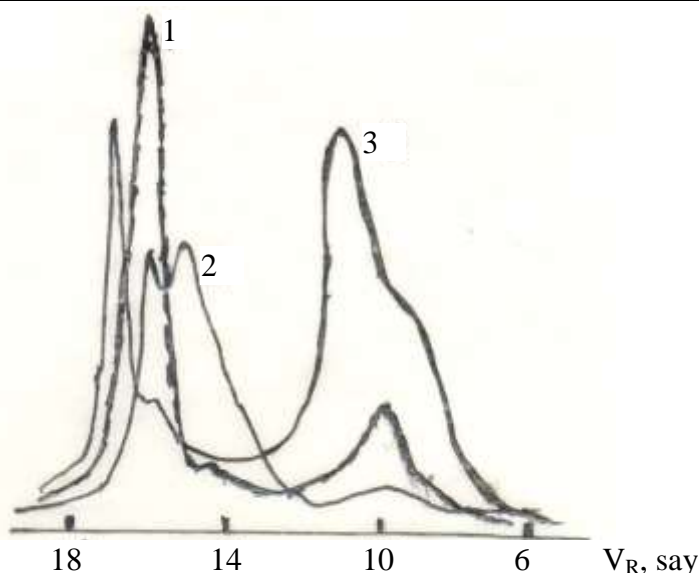
rindən və bu monomerlərin birgəoliqomerindən ibarətdir. Həm oliqomer məhsulların fraksiya tərkibli, həm də birgəoliqomerin tərkibində -MA- və -BD- manqalarının mol%-i ilkin qarışıqda oksidləşdiricinin və MA-nın miqdarından asılı olur. NaOCl:(MA+BD) mol nisbətində 1.0:1.0 ÷ 4.0:1.0 intervalında artırılması birgəoliqomerin tərkibində -BD- manqalarının miqdarının 84.9÷66.1 % intervalında azalması ilə nəticələnir. İlkin qarışıqda MA:BD (mol) nisbətində 1.0:1.0 ÷ 1.0:3.0 intervalında dəyişdirilməsi oliqomer məhsulların tərkibində BD-nin homooliqomerinin miqdarının 15 %-dən 51.2 %-ə kimi artmasına və birgəoliqomerlərin makromolekullarında dihidroksifenilən manqalarının miqdarının 75.6 %-dən 86.3 %-ə kimi yüksəlməsinə gətirib çıxarır (cəđ.1).

Cəđvəl 1. MA və BD-nin NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə birgəpolikondensləşmə reaksiyası məhsullarının çıxımı və birgəoliqomerin tərkibi (reaksiya müddəti 2 saat, T=333K)

MA:BD:NaOCl (mol)	Çıxım, %		Birgəoliqomerin element tərkibi, %			-MA- manqaları, %
	OBD	Birgə- oliqomer	C	H	N	
1.0:1.0:2.0	32	68	68.63	4.14	2.01	15.1
1.0:1.0:4.0	28	72	69.18	4.29	2.56	19.2
1.0:1.0:6.0	15	85	69.82	4.41	3.25	24.4
1.0:1.0:8.0	5	95	71.23	4.70	4.52	33.9
0.5:1.5:6.0	51.2	48.8	68.44	4.10	1.82	13.7
1.5:0.5:6.0	-	100	73.04	5.12	6.47	48.5
1.3:0.7:6.0	3.6	96.4	71.54	4.80	4.96	37.2
0.7:1.3:6.0	38	62	68.53	4.12	1.92	14.4

Oksidləşmə birgəpolikondensləşmə reaksiyalarını metilanilin izafi miqdarında apardıqda isə BD-nin homooliqomeri alınmır və birgəoliqomer ~45÷48 mol % - MA - manqaları saxlayır.

Sintez olunmuş birgəoliqomerlərin molekul kütləsinə görə paylanma əyriləri bimodal xarakterlidir (şəđ. 1). Homooliqomer ayrıldıqdan sonra birgəoliqomerlərin \bar{M}_k və \bar{M}_n göstəriciləri uyğun olaraq 1850÷5020 və 520÷1150 təşkil edir (cəđ.2).



Şəkil 1. Oliqometilanilinin (1), oliqobenzoldiolun (2) və metilanilnlə 1,3-benzoldiolun bir-gəoliqomerinin (3) gelnüfuzetmə xromatoqramları

Cədvəl 2. Oliqometilanilinin (OMA), oliqobenzoldiolun (OBD) və MA ilə BD-nin birgəoliqomerinin (SMABD) sintez şəraitləri və bəzi göstəriciləri ($\text{NaOCl}:(\text{MA}+\text{BD})=3:1$ (mol), $\tau=2$ saat)

MA:B D (mol)	Oliqomer	Çıxım*, %	\overline{M}_w	\overline{M}_n	Miqdar, %		
					Azot	OH- qrupları	-BD- manqaları
1:0	OMA	25	1850	520	13.10	-	-
1:1	SMABD	61.2	5020	1150	3.25	7.90	75.6
2:1	SMABD	50.8	4470	980	4.92	19.9	63.1
3:1	SMABD	42.4	4200	870	6.57	16.3	51.7
1:2	SMABD	76.7	2930	560	2.09	26.7	84.3
0:1	OBD	63	1040	620	-	30.5	100

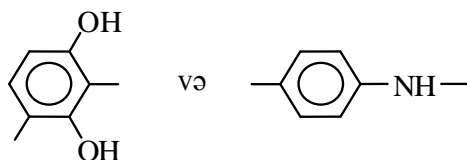
*Birgəoliqomerlərin çıxımı monomerlərin ümumi miqdarına görə, homodiqomerlərin miqdarı götürülmüş monomerin miqdarına görə tapılmışdır.

Cədvəl 2-dən görünür ki, həm BD, həm də MA NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə homopoli-kondensləşmə reaksiyasına girib aşağı molekül kütləli qliqomer məhsullar əmələ gətirirlər. Bu oliqomerlərin əsas kütləsini aşağı molekül kütləli fraksiyalar (62.5 % – OMA və 95.3 % OBD üçün) təşkil edir. Bu birləşmələrin birgəpolikondensləşməsi nəticəsində isə daha yüksək molekül kütlə göstəricilərinə malik birgəoliqomerlər əmələ gəlir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu birgəoliqomerlərin aşağı molekül kütləli fraksiyaları –BD– manqaları ilə daha zəngin olur.

Birgəoliqomerlərin İQ-spektrlərində $3200 \div 3600 \text{ sm}^{-1}$ intervalında geniş intensiv

udma zolağı qeydə alınmışdır. Belə ki, bu tezlik intervalında OBD-nin spektrində O–H qruplarının (3480 sm^{-1}) və OMA-nin spektrində birli və ikili amin qrupların N–H əlaqələrinin valent rəqslərinə uyğun udma zolaqları müşahidə olunur. Birgəoliqomerlərin İQ-spektrlərində O–H və N–H əlaqələrinin deformasiya rəqslərinə uyğun udma zolaqları $1145, 1645$ və 1260 sm^{-1} tezliklərində, C–N əlaqəsinin valent rəqslərinə uyğun udma zolağı $1310-1320 \text{ sm}^{-1}$ tezlik intervalında qeydə alınmışdır. Benzol həlqəsini xarakterizə edən udma zolaqları $1525, 1500$ və 1410 sm^{-1} tezliklərində, aromatik həlqədə C–H əlaqələrinin qeyri-müstəvi deformasiya

rəqslərinə uyğun udma zolaqları 870, 830, 770 və 705 sm^{-1} tezliklərində müşahidə edilmişdir. Axırınıcı udma zolaqları aromatik həlqələrdə izolə edilmiş və iki qonşu CH qruplarının varlığını sübut edir. Həm OMA-nın, həm də SMABD-nin İQ spektrlərində metil qruplarında C–H əlaqəsinin valent rəqslərinə xas olan udma



Birgəoliqomerlərin UB-spektrlərində 215-220 və 280-295 nm dalğa uzunluqlarında maksimumlar qeydə alınmışdır ki, bunlardan birincisi aromatik həlqədə $\pi \rightarrow \pi^*$ həyəcanlanmanı, ikincisi isə qoşulmuş əlaqələr sistemini xarakterizə edir.

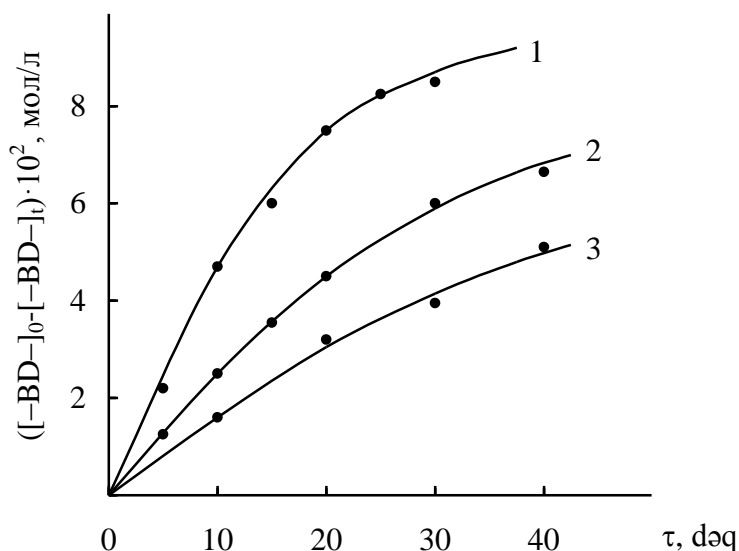
Sintez edilmiş birgəoliqomerlər qara rəngli bərk maddələrdir və polyar üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olurlar. SMABD tərkibində aromatik amin və hidroksil qrupları saxladığına görə epoksid birləşmələri ilə asanlıqla reaksiyaya girirlər və epoksid qətranlarının bərkidicisi kimi istifadə edilə bilərlər. Onlar kompleksmələgətirmə, ion və elektron-dəyişmə reaksiyalarına da qabildirlər. SMABD qələvi mühitdə məhlulda molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olur. Gös-tərilmişdir ki, bu zaman oksidləşməyə –BD– manqaları məruz qalırlar; belə ki, OBD-dən fərqli olaraq OMA qələvi mühitdə molekulyar oksigenlə oksidləşmir.

Tərkibində müxtəlif miqdarda –BD– manqaları saxlayan SMABD nümunələrinin molekulyar oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşməsi nisbətən mülayim temperaturalarda (303-323K) kifayət qədər yüksək sürətlə baş verir. Reaksiyaların sürəti temperaturun və reagentlərin qatılığının artması ilə yüksəlir (şək. 2, cə. 3). SMABD-nin $\text{O}_2 + \text{OH}^-$ iştirakı ilə oksidləşmə prosesi oksigenin sabit təzyiqində (98 kPa) həm –BD– manqalarının, həm də qələvinin qatılığına görə birinci tərtibə malik olur; prosesin başlanğıc sürətinin $[-\text{BD}]_0$ və $[\text{KOH}]_0$ -dan asılılıqları koordinat başlanğıcından keçən düz xəttlər səklindədir (şək. 3). Oksigenin sabit təzyiqində və qələvinin –BD– manqalarına nəzərən izafi sabit qatılığında kinetik əyrilər yarımloqarifmik

zolağı qeydə alınır. Beləliklə, sintez olunmuş birgəoliqomerlərin makromolekulları aşağıda göstərilən manqalardan təşkil olunur ki, onların birgəoliqomerin tərkibində miqdarı reaksiya şəraitini seçməklə kifayət qədər geniş intervalda dəyişdirilə bilər:

koordinatlarda düz xəttlərə çevrilirlər, yəni bu şəraitdə alınan nəticələr psevdobirinci tərtib kinetik tənliyi ödəyir ($W=k[-\text{BD}]$). Bu kinetik anamarfozalardan istifadə edilərək sürət sabitlərinin qiymətləri, sonuncular əsasında isə Arrenius tənliyindən aktivləşmə enerjisinin qiymətləri hesablanmışdır (cə. 3). Qeyd etmək lazımdır ki, SMABD-nin tərkibində –MA– manqalarının miqdarının artması ilə birgəoliqomerin –BD– manqalarının oksidləşmə reaksiyalarının sürət sabitlərinin qiymətlərində artma, aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində isə azalma tendensiyası müşahidə olunur (cə. 3). Bu qanunauyğunluğun səbəbi aşağıda göstərilənlərdən hər biri ola bilər. OBD-dən SMABD-yə keçdikdə və SMABD makromolekullarında –MA– fraqmentlərinin miqdarı artdıqda –BD– manqalarının lokal qatılığı azalır və elektrodonor amin qrupları oksidləşməyə məruz qalan –BD– fraqmentlərindəki hidroksil qruplarının reaksiyayagirmə qabiliyyətinə müsbət təsir göstərir. Digər tərəfdən, bu zaman qoşulmuş əlaqələr sisteminin təbiəti də müəyyən qədər dəyişir və istisna deyil ki, məhz bu amil –BD– manqalarının reaksiyayagirmə qabiliyyətinin artmasında həlledici rol oynayır.

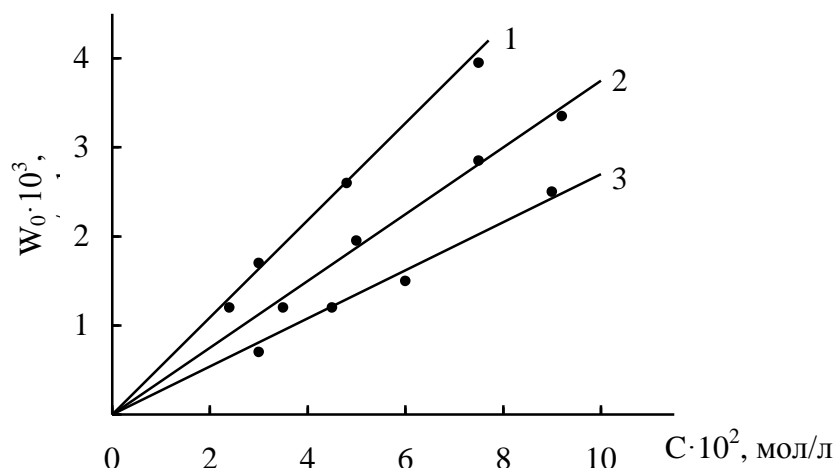
OBD-nin və 51.5 % –BD– manqaları saxlayan SMABD-nin oksidləşməsi təmsalında həlledicinin təbiətinin kinetik parametrlərin qiymətlərinə təsiri öyrənilmişdir. Aydınlaşdırılmışdır ki, həlledici kimi istifadə edildikdə su-metanol-etanol sırasında həm OBD, həm də SMABD-nin oksidləşmə reaksiyalarında sürət sabitlərinin qiymətlərinin artma, aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində isə azalma tendensiyası özünü göstərir.



Şəkil 2. SMABD-nin molekulyar oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşməsinin tipik kinetik əyriləri $[-MA-]$ – 48.5%, həlledici – etanol $[-BD-]_0=0.048$ mol/l; $[KOH]_0=0.18$ mol/l; T, K: 323(1), 313(2) və 303(3)

Cədvəl 3. OBD və SMABD nümunələrinin oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşməsinin bəzi kinetik göstəriciləri, həlledici: etanol (1-4, 8-16), metanol (17-19) və su (5-7, 20-22), $[KOH]_0=0.18$ mol/l

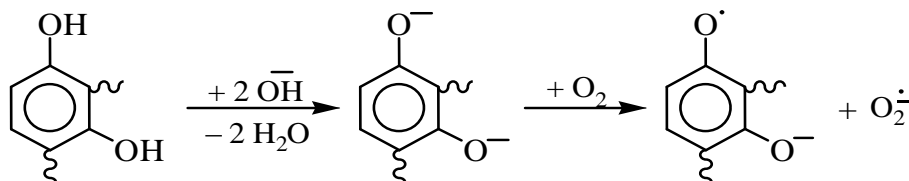
Sıra sayı	-MA-manqa miqdarı, %	$[-BD]_0$, mol/l	T, K	$W_0 \cdot 10^{13}$, mol ⁻¹ dəq ⁻¹	$K \cdot 10^2$, dəq ⁻¹	E, KC/mol
1	0	0.093	323	3.12	3.70	63.7
2	0	0.093	313	1.44	1.83	
3	0	0.093	308	0.96	1.13	
4	0	0.093	303	0.72	0.81	
5	0	0.093	323	2.22	2.78	73.4
6	0	0.093	313	0.84	0.95	
7	0	0.093	303	0.37	0.47	
8	19.2	0.075	323	3.9	5.21	58.4
9	19.2	0.075	313	2.78	3.72	
10	19.2	0.075	303	1.56	2.08	
11	33.9	0.061	323	4.17	6.84	55.2
12	33.9	0.061	313	2.79	4.57	
13	33.9	0.061	303	1.40	2.29	
14	48.5	0.048	323	4.90	10.2	52.3
15	48.5	0.048	313	2.52	5.25	
16	48.5	0.048	303	1.55	3.24	
17	48.5	0.048	323	3.52	7.34	56.1
18	48.5	0.048	313	2.30	4.79	
19	48.5	0.048	303	1.20	2.51	
20	48.5	0.048	323	2.38	4.96	61.5
21	48.5	0.048	313	1.59	3.31	
22	48.5	0.048	303	0.76	1.58	



Şəkil 3. SMABD-nin $O_2 + KOH$ iştirakı ilə oksidləşməsinin başlanğıc sürətinin –BD–manqalarının (1; 2) və qələvinin (3) ilkin qatılıqlarından asılılıqları. $T=313K$, $[-MA-]$, %: 48.5 (1,3); 19.2 (2); $[-BD-]_0=0.048$ mol/l (3); $[KOH]_0=0.18$ mol/l (1,2).

Həm OBD, həm də SMABD-nin dihidroksifenilən manqalarının molekulyar oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşmə mexanizmi fəza

çətinliyinə malik individual fenolların uyğun şəraitdə oksidləşmə mexanizminə oxşardır [6]:



Nəticədə fenoksil tipli radikal mərkəzlər saxlayan stabil makrofenoksil radikalları əmələ gəlir.

ƏDƏBİYYAT

1. Зайков Г.Е., Паушкин А.Я. // Успехи химии. 1993.Т. 63. № 6. С. 644.
2. Pud.A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Sharoval Q. // Prog. Polym. Sci. 2003. v. 28. P. 1701.
3. Асланова Э.Т., Мамедов Б.А., Ищенко Н.Я., Алиев А.Д. / Пласт. Массы. 2007. № 2.С. 27.
4. Mamedov B.A., Aslanova E.T., Alekperov N.A. / Iranian Polymer Journal 2005. v. 14. N. 5. P. 401.
5. Горопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия. 1972. 416 с.
6. Ершов В.В., Володкин А.А., Прокофьев А.И., Солодовников С.П. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 9. С. 1622.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СООЛИГОМЕРОВ 2-МЕТИЛАНИЛИНА
С 1,3-БЕНЗОЛДИОЛОМ**

Р.С.Рзаев, Б.А.Мамедов, Д.Н.Алиева, С.С.Гасанова

Осуществлена реакция окислительной сополиконденсации 2-метиламина с 1,3-бензолдиолом в присутствии водного раствора NaOCl и синтезированы полифункциональные полисопряженные соолигомеры, включающие в состав гидроксильные и аминные группы. Установлено, что макромолекулы этих соолигомеров состоят из метилфениламинных и дигидроксифениленовых звеньев, они проявляют способность к растворению и плавлению, парамагнитные и полупроводниковые свойства, а также высокую реакционную способность при реакциях с ангидридами органических кислот и эпоксидными соединениями. Синтезированные соолигомеры также вступают в электронообменные реакции; они образуют стабильные макрофеноксильные радикалы при взаимодействии с молекулярным кислородом в щелочной среде.

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COOLIGOMERS OF 2-METHYLANILINE WITH
1,3-BENZENE DIOL**

R.S.Rzaev, B.A.Mamedov, D.N.Alieva, S.S.Gasanova

The oxidative copolycondensation reaction of 2-methylamine with 1,3-benzene diol in the presence of aqueous solution of NaOCl has been carried out and the polyfunctional polyconjugated cooligomers, including hydroxyl and amine groups in composition have been synthesized. It has been established that the macromolecules of these cooligomers consist of methylphenylamine and dihydroxyphenylene links and that they show ability to dissolution and melting, paramagnetic and semiconductor properties as well as high reactivity at reactions with anhydrides of organic acids and epoxide compounds. The synthesized cooligomers also undergo the electron-exchange reaction; they form stable macrophenoxy radicals in interaction with molecular oxygen in alkaline medium.