

UOT: 547.371 + 678.13

## VİNİL HEMDİXLORTSİKLOPROPİL EFİRİNİN VƏ ONUN TSİKLİK ASETALININ SİNTEZİ VƏ MALEİN ANHİDRİDİ İLƏ BİRGƏPOLİMERLƏŞMƏSİ

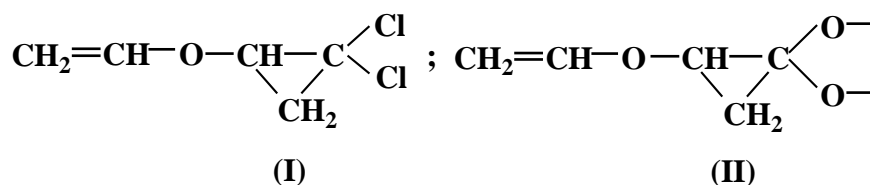
<sup>1</sup>R.Z.Şahnəzərli, <sup>2</sup>Ş.H.Ahyeva, <sup>2</sup>Q.Ə.Ramazanov, <sup>1</sup>A.M.Quliyev<sup>1</sup>AMEA Polimer Materialları İnstitutuAZ 5004, Sumqayıt, S.Vurğun küç. 124; e-mail: [abasgulu@yandex.ru](mailto:abasgulu@yandex.ru)<sup>2</sup>Sumqayıt Dövlət UniversitetiAZ 5008, Sumqayıt, 43-cü məhəllə; e-mail: [sdu@sdu.edu.az](mailto:sdu@sdu.edu.az)

*Hemdixlor- və tsiklik asetal əvəzli vinilsiklopropil efirləri sintez edilmiş və onların malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, ilkin monomer qarışıqlarının nisbətindən asılı olmayaraq bütün hallarda eyni tərkibli və növbəli quruluşa malik birgəpolimerlər alınır. Tədqiq olunan monomerlərin birgəpolimerləşmə sabitləri və Q-e-parametrləri təyin edilmiş və birgəpolimerləşmə prosesinin aralıq donor-akseptor tipli kompleks əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunması göstərilmişdir.*

*Açar sözlər: vinilsiklopropil efirləri, malein anhidridi, birgəpolimerləşmə, donor- akseptor tipli kompleks, növbəli birgəpolimer.*

Məlumdur ki, tərkibində elektron-donor və elektronakseptor monomerlər olan sistemlərin radikal polimerləşməsi zamanı alternativ birgəpolimerlər alınır [1,2]. Somonomerlərin molekulyar qarşılıqlı təsiri nəticəsində bu sistemlərdə adətən donor-akseptor tipli komplekslər əmələ gəlir ki, bunlar da birgəpolimerləşmə prosesinə ciddi təsir göstərərək növbəli birgəpolimerlərin alınmasına səbəb olur [3]. Təqdim olunan işdə malein anhidridinin

vinilsiklopropil efirləri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində alına biləcək komplekslərin öyrənilməsi və yeni tip müntəzəm quruluşa malik birgəpolimerlərin alınması nəzərdə tutulur. Tədqiqat obyektini kimi iki monomerdən – 1,1-dixlor-2-viniloksitsiklopropan (I) və viniloksitsiklopropanonun tsiklik asetalı – 1-viniloksi-4,7-dioksobitsiklo-[2,4]-heptandan (II) istifadə edilmişdir:



Vinil hemdixloritsiklopropil efirinin və onun tsiklik asetalının somonomerlər kimi malein anhidridi ilə birgəpolimerləşmə reaksiyasında iştirak etmələri ona görə əhəmiyyətlidir ki, alınmış birgəpolimerlərin makromolekul zəncirində yerləşən və sonrakı çevrilmələr üçün reaksiya mərkəzlərinə malik olan tsiklopropil və anhidrid qrupları vardır.

Birgəpolimerlərin sintezi benzol məhlulunda radikal inisiyatorların

iştirakında həyata keçirilmişdir. Azoizoyağ turşusunun dinitrili iştirakında aseton məhlulunda asanlıqla həll oluna bilən və sonradan efirlə çökdürməklə alınan birgəpolimerlər ekstraksiya yolu ilə aşağı molekullu qarışıqlardan təmizlənilir. 60°C-də 2 saat müddətində sabit çəkiyə gətirilənə qədər qurudulurlar.

Alınmış birgəpolimerlər aromatik həlledicilərdə həll olmur. Lakin polyar üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olurlar.

Birgəpolimerlərin xarakteristik özlülüyü  $[\eta]_{\text{xar}}$ , turbidimetrik titrləmə üsulu ilə isə birgəpolimerləşmə zamanı homopolimerin əmələ gəlmə mümkünlüyü və sintez olunmuş birgəpolimerlərin molekul kütləsinin paylanması təyin edilmişdir.

Xarakteristik özlülüyn  $[\eta]_{\text{xar}}$  qiymət- lərinin müqayisəsi göstərir ki, somonomerlərin 1:1 nisbətində alınan birgəpolimerlərin molekul kütləsi onların ekvimolyar nisbətindən fərqli şəraitdə alınan birgəpolimerlərin molekul kütləsindən daha yüksək olur.

Turbidimetrik analizin nəticələri göstərir ki, birgəpolimerlərin tərkibi bircinsli olmaqla bərabər daha geniş molekul kütlə paylanmasına malikdir. Turbidimetrik titrləmə əyrilərindən görünür ki, differensial əyrinin maksimum qiyməti somonomerlərin 1:1 nisbətində alınan birgəpolimerlərin molekul kütlələrinə uyğun gəlir. İlkin monomerlərin 1:1 nisbətindən fərqli olduğu halda onların molekul kütləsinin aşağı qiymətləri tərəfinə sürüşməsi qeydə alınır. Bu şəraitdə alınmış birgəpolimerlərin molekul kütləsinin paylanmasına görə bircinsliliyi aşağı olur ki, bu da differensial əyrinin genişlənməsinə səbəb olur.

İkiqat rəbitənin yanında tsikloalkoksi kimi elektrondonor əvəzləyiciləri olan vinil efirlərinin elektronakseptor təbiətli malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi prosesi kompleksmələgəlmə və radikal polimerləş

mədə polyar effektin təsirinin öyrənilməsi nöqtəyi nəzərdən mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bununla yanaşı alınan birgəpolimerlərin tərkibində funksional qruplar olduğundan onlar çox əhəmiyyətli hesab edirlər.

Məlumdur ki, vinil efirlərinin malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi donor-akseptor tipli kompleksmələgəlmə ilə müşayiət olunur və ekvimolyar tərkibli birgə- polimer alınması ilə nəticələnir [4]. Kompleksmələgəlmə birgəpolimerləşmə prosesinə güclü təsir göstərir. Lakin bu təsir mexanizmi hələlik tam müəyyən edilməmiş və mübahisəli xarakter daşıyır.

Birgəpolimerləşmə prosesində kompleksmələgəlmənin təsirinin tam müəyyən edilməsi üçün vinil efirlərinin birgə- polimerləşmə prosesi tam tədqiq edilməlidir.

Birgəpolimerləşmə prosesi 70°C-də inisiator iştirakında kütlədə və məhlulda aparılmışdır. Alınan birgəpolimerlər çökdürüldükdən və yuyulduqdan sonra vakuumba qurudulur. Onların tərkibləri element analizinin və anhidrid qruplarının miqdarını təyin etməsi ilə müəyyən edilmişdir.

Tədqiqatlar göstərdi ki, ilkin monomer qarışığında somonomerlərin nisbətindən asılı olmayaraq, alınan birgəpolimerlərin tərkibləri həmişə praktiki olaraq sabit qalır və ekvimolyar olur (cədvəl 1).

Cədvəl 1. Vinilsiklopropil efirlərinin (I və II) – (M<sub>1</sub>) malein anhidridi – (M<sub>2</sub>) ilə birgəpolimerləşməsi ([I]=0/02 mol/l, T=70°C, τ=20 dəq, həlledici – benzol).

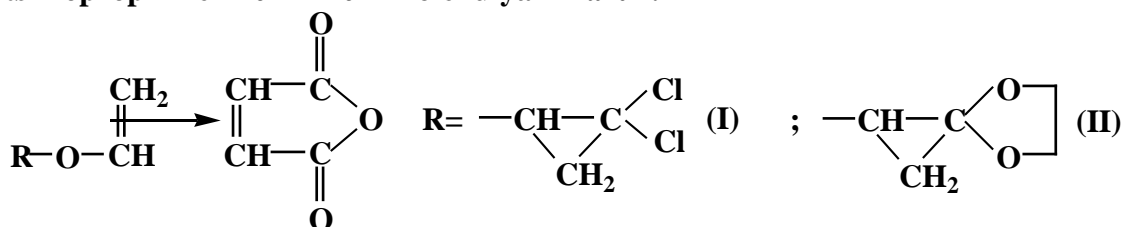
İlkin monomerlərin tərkibi, mol.%		Çıxım, %	Birgəpolimerin tərkibi, mol.%	
Viniloksihem- dixlortsiklo- propan [M <sub>1</sub> ] <sub>0</sub>	Malein anhidridi [M <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>		Viniloksihem- dixlortsiklo- propan [M <sub>1</sub> ] <sub>t</sub>	Malein anhidridi [M <sub>2</sub> ] <sub>t</sub>
90.0	10.0	8.6	50.1	49.9
70.0	30.0	10.8	50.0	50.0
50.0	50.0	15.2	50.0	50.0
30.0	70.0	12.1	49.9	50.1
10.0	90.0	9.4	49.8	50.2
Viniloksitsiklo- propanonun tsiklik asetalı [M <sub>1</sub> ] <sub>0</sub>	Malein anhidridi [M <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	Çıxım, %	Viniloksitsiklo- propanonun tsiklik asetalı [M <sub>1</sub> ] <sub>t</sub>	Malein anhidridi [M <sub>2</sub> ] <sub>t</sub>

90	10	3.2	54.3	45.7
80	20	3.6	53.2	46.8
50	50	15.7	52.8	47.2
40	60	14.3	54.5	45.5
30	70	12.0	52.0	48.0
20	80	9.6	53.6	46.3

Birgəpolimerləşmə prosesinin sürətinin somonomerlərin ekvimolyar nisbətində maksimum olması somonomer molekulları arasında donör-akseptor qarşılıqlı təsir nəticəsində molekulyar komplekslərin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Doğrudan da güclü elektronakseptor olan malein anhidridinin  $\pi$ -rabitəsinin elektron sıxlığı çox olan vinilsiklopropil efirləri ilə molekulyar

komplekslər əmələ gətirməsi qeyd olunanları bir daha təsdiq edir.

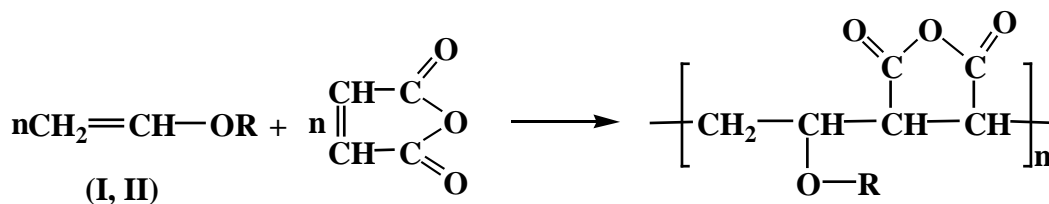
Vinilsiklopropil efirinin molekulunda olan  $\pi$ -rabitənin elektron sıxlığı elektrondonor tsiklopropoksi qrupunun hesabına daha da artır və nəticədə onların malein anhidridi ilə radikal birgəpolimerləşməsi zamanı göstərilən tipdə  $\pi$ - $\pi$ -kompleksinin əmələgəlmə ehtimalı artır:



Birgəpolimerlərin tərkibi və quruluşları spektral, element və turbidimetrik analiz metodları ilə tədqiq edilmişdir.

Alınmış birgəpolimerlərin İQ spektrlərində  $1765 \text{ sm}^{-1}$ ,  $1845 \text{ sm}^{-1}$  udulma zolağına mənsub anhidrid qrupu və həmçinin üç üzvlü həlqəyə məxsus olan  $1020-1050 \text{ sm}^{-1}$  udulma zolağı qeydə alınmışdır. Spektrdə həmçinin C=C-ikiqat

rabitənin valent rəqslərinə uyğun gələn  $1640-1645 \text{ cm}^{-1}$  udulma zolağı birgəpolimerləşmə zamanı yox olur. Beləliklə, İQ spektrlərin araşdırılmasından alınan nəticələrə əsaslanaraq, belə qənaətə gəlmək olar ki, tədqiq olunmuş birləşmələrin malein anhidridi ilə birgəpolimerləşmə prosesi -C=C-ikiqat rabitənin iştirakı ilə gedir və xətti quruluşlu birgəpolimerlər alınır:



Qeyd etmək lazımdır ki, ilkin monomerlərin müxtəlif nisbətində alınmış birgəpolimerlərin İQ spektrlərində ciddi fərqlər müşahidə olunmur. Bu onu göstərir ki, birgəpolimerləşmə prosesi, ilkin somonomerlərin nisbətindən və birgəpolimerləşmə dərinliyindən asılı olmayaraq, hər iki somonomerin iştirakı ilə

gedir və ekvimolyar tərkibində birgəpolimerlər alınır.

Cədvəl 1-dəki rəqəmlərdən görünür ki, ilkin somonomerlərin nisbi miqdarlarından asılı olmayaraq bütün hallarda alınan birgəpolimerlər ekvimolyar tərkibə malik olurlar və malein anhidridinin iştirakı ilə gedən proseslər üçün xarakterikdirlər.

Cədvəldəki qiymətlərə əsaslanaraq Faynman-Ross metodu ilə birgəpolimerləşmə sabitləri  $r_1$  və  $r_2$  hesablanmışdır. Bu rəqəmlər ekvimolyar tərkibə malik və növbəli quruluşlu birgəpolimerlərin alınması prosesinə uyğun gəlir. Bu onunla izah olunur ki,  $r_1$  və  $r_2$ -nin qiymətləri hasili vahiddən çox kiçikdir və sifıra yaxınlaşır. Cədvəldəki qiymətlərdən görünür ki, ilkin somonomerlər qarışığının tərkibinin geniş diapazonda dəyişməsinə baxmayaraq,

birgəpolimerin tərkibi ekvimolyar olaraq dəyişməz qalır.

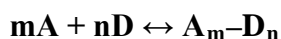
Cədvəl 2-dəki rəqəmlərdən görünür ki, malein anhidridi və vinil efirləri üçün «e» kəmiyyətləri arasındakı fərq birgəpolimerlərin növbəli quruluşlu olduğunu göstərir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, birgəpolimerləşmə şəraitində malein anhidridi homopolimerləşmir, ancaq elektrondonor vinil monomerləri ilə asanlıqla növbələşmiş müntəzəm manqaları olan birgəpolimer əmələ gətirir.

Cədvəl 2. Vinil hemdixlor- və tsiklik asetal əvəzli tsiklopropil efirlərinin birgəpolimerləşmə sabitlərinin ( $r_1$ ,  $r_2$ ) və  $Q$ -e parametrlərinin qiymətləri

Monomerin quruluşu	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2 \times 10^3$	$-e_1$	$\Delta e^*$	$Q_1 \cdot 10^2$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \\ \text{CH}_2 \end{array}$	0.016	0.020	0.32	0.55	2.80	1.60
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{array}$	0.032	0.022	0.70	0.45	2.70	1.76

\* Malein anhidridinin parametrlərinin qiymətləri:  $e=2.25$ ,  $Q=0.23$ .

Tədqiq olunan birgə polimerləşmə prosesində monomer və radikallar, həmçinin somonomerlər arasında polyar qarşılıqlı təsir baş verir. Birinci halda elektron elektrondonor monomerdən elektronakseptor monomərə ötürülür və nəticədə keçid halın enerjisi azalır. Birgəpolimerləşmə reaksiyasının maksimum sürətinin monomerlərin ekvimolyar (1:1) tərkibinə uyğun gəlməsi onların arasında donor-akseptor komplekslərini əmələ gəlməsini sübut edir. Kompleksmələgəlmənin baş verdiyi məhlulda donor-akseptor kompleksi və başlanğıc komponentlərin qatılıqları arasında tarazlıq yaranır:



Kompleksin davamlığı tarazlıq sabitinin qiyməti ilə müəyyən olunur:

$$K = \frac{[\text{A}_m \cdot \text{D}_n]}{[\text{A}]^m \cdot [\text{D}]^n}$$

Burada  $[\text{A}_m \cdot \text{D}_n]$  – kompleksin tarazlıq qatılığı;

$[\text{A}]$  və  $[\text{D}]$  – sərbəst akseptor və donor monomerlərin tarazlıq qatılıqları.

Kompleks əmələ gəlmə sabitinin təyin edilməsi üçün Beneşi-Hildebrandt üsulundan istifadə edilir [5].

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{K_p \Delta_o [D]_o} + \frac{1}{\Delta_o}$$

Alınmış qiymətlərə və qrafiki asılılığa əsaslanaraq  $\frac{1}{\Delta}$ -nin  $\frac{1}{[D]}$  ( $[\text{A}] \ll [\text{D}]$  şərtində)

$K_p$  qiyməti təyin oluna bilər.

$$\Delta = (\delta_{\text{müşahidə olunan}} - \delta_{\text{ilkin}})$$

$\delta_{\text{ilkin}}$ ,  $\delta_{\text{müşahidə}}$  – akseptor monomerin protonunun məhlulda və donor iştirakında kimyəvi sürüşməsi;

$[\text{A}]$ ,  $[\text{D}]$  – akseptor və donor monomerlərinin qatılığı;

$\Delta_K$  – akseptor protonunun dissosiasiya olunmamış kompleksdə və məhluldakı kimyəvi sürüşmələrdəki fərq.

Beləliklə, belə nəticəyə gəlmək olar ki, malein anhidridinin sintez olunmuş vinil efirləri ilə birgəpolimerləşməsi elektron donor və elektronakseptor monomerləri arasında donor-akseptor qarşılıqlı təsir nəticəsində əmələ gəlmiş kompleksin hesabına baş verir və növbəli birgəpolimerlərin alınması ilə nəticələnir. Başqa sözlə, somonomerlər arasında əmələ gəlmiş kompleks özünü ayrıca homopolimerləşə bilən monomer kimi aparır.

Bu cür yanaşma alınmış birgəpolimerin quruluşunun müntəzəmliyinin səbəbini yaxşı izah edir. Əmələ gəlmiş kompleksin xassələri somonomerlərin hər birinin ayrılıqdakı xassələrindən fərqlənir. Kompleksin spektrində udulma zolaqları nəzərə alınmaqla sərbəst donor və akseptor üçün xarakterik olan yükün köçürülməsi ilə bir neçə zolağın əmələ gəlməsi müşahidə olunur ki, bu da donor və akseptor monomerlər üçün müxtəlif həyacanlanmış hallara uyğun gəlir [6].

Alternativ mexanizmə əsasən əmələ gəlmiş növbəli quruluşa malik birgəpoli-

merlər, ayrı-ayrı somonomerlərin ardıcılıqla uzanan zəncirin sonuna birləşməsi nəticəsində alınır. Buna görə, birgəpolimerləşmənin mexanizmini aydınlaşdırmaq məqsədilə əvvəlcə somonomer manqalarının növbələşməsinin səbəbini müəyyən etmək lazımdır. Bunun üçün ilk növbədə təmiz malein anhidridinin, daha sonra isə onun vinil efirləri ilə qarışığının NMR spektrləri çəkilmişdir. NMR spektrinin təhlilindən görünür ki, malein anhidridinin protonlarının kimyəvi sürüşmələri  $\delta=6.70$  m.h. bərabərdir. Məhlulda somonomer olaraq, vinil efiri monomeri əlavə edildikdə bu sürüşmə daha güclü sahəyə yerini dəyişir. Bu yer dəyişmə sistemdə donor-akseptor kompleksinin yaranması ilə izah olunur. Bu kompleksin stexiometriyasının müəyyən edilməsi bir qədər çətin məsələdir. Lakin  $\Delta/[D]$ -nin  $\Delta_0$ -dan asılılığının düzxətli xarakter daşdığını nəzərə alsaq, onda kompleksin sabit 1:1 tərkibə malik olması aydın olar. Bu haqda ədəbiyyat materiallarında da xeyli göstərişlər vardır [7,8].

Kompleksəmələgəlmə sabitinin temperaturdan asılılığının tədqiqi prosesin termodinamik parametrlərinin müəyyən edilməsinə imkan verir.

$$K=0.2538 (25^{\circ}\text{C}), 0.2044 (45^{\circ}\text{C}), 0.1637 (65^{\circ}\text{C}) \text{ l/mol.}$$

Bu hesablama Vant-Hoff tənliyi üzrə aparılmış və aşağıdakı nəticələr alınmışdır (vinil efiri üçün):

$$\Delta H = -2.19 \text{ kkal/mol}, \Delta S = -10.05 \text{ e.v.}$$

$\Delta H$ -ın qiymətinin belə kiçik rəqəm olması onu göstərir ki, donor-akseptor qarşılıqlı təsir zəifdir, yəni sistemdə zəif kompleks əmələ gəlir (rəqəmin mütləq qiymətinin artması təsirin güclənməsi kimi nəzərdə tutulmalıdır).

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, kütlədə monomerlərin molekullararası qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn donor-akseptor komplekslər radikal birgəpolimerləşmə prosesinə ciddi təsir göstərir və bu halda da növbəli quruluşa malik birgəpolimerlər alınır [9].

Malein anhidridinin  $\text{CDCl}_3$  məhluluna vinil-hemdixlortsiklopropil efirini və onun tsiklik asetalını əlavə etdikdə malein anhidridinə məxsus protonlar daha güclü sahəyə sürüşürlər. Qeyd olunan monomerlərin iştirakı ilə malein anhidridinin protonlarının kimyəvi sürüşməsinin bu cür dəyişməsi donor-akseptor kompleksinin əmələ gəlməsilə izah olunur. İstifadə olunan somonomerlərin  $20^{\circ}\text{C}$ -də malein anhidridilə əmələ gətirdikləri kompleks əmələ gəlmə sabitlərinin ( $K_p$ , l/mol) qiymətləri uyğun olaraq 0.20 və 0.22 bərabər olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, kompleks əmələ gələn zaman tsiklopropan tərkibli efirlərin molekullarının fraqmentləri sərbəst donor kimi çıxış edə bilirlər, lakin malein anhidridi donor-akseptor qarşılıqlı

təsirdə yalnız viniloksi- qrupların və həmçinin tsiklopropan həlqəsinin iştirakı ilə ola bilər (eyni zamanda kompleksin əmələ gəlməsi hər iki – viniloksi- və tsiklopropan qrupasının hesabına da ola bilər. Belə olan halda kompleksin tərkibi 1:1-dən fərqli olmalıdır).

NMR spektrinin köməyi ilə tədqiq olunan kompleksin tərkibi müəyyən edilərkən  $\frac{1}{\Delta}$ -nin  $\frac{1}{[D]}$ -dən xətti asılılığının

müşahidə olunması kompleksin 1:1 tərkibində olduğunu göstərir.

Donor monomerin quruluşundakı dəyişikliklər çox ciddi şəkildə kompleks əmələ gəlmə sabitinə təsir edir. Beləliklə, malein anhidridinin viniloksi-hem-dixlorotsiklopropan və onun tsiklik asetalı ilə radikal birgəpolimerləşməsi kompleks-əmələgəlmə mərhələsindən keçərək tərkibində reaksiyayaqabil anhidrid və tsiklopropan həlqəsi saxlayan birgəpolimerlər əmələ gətirir.

## TƏCRÜBİ HİSSƏ

İlkin monomerlərin və sintez edilmiş birgəpolimerlərin İQ spektrləri “Spekord”M-80 markalı cihazında KBr, NaCl və LiF prizmaları diapazonunda nazik örtükdə,  $^1\text{H}$  NMR-spektrləri isə – «Tesla» firmasının BS-487B (80 MHz) markalı spektrometrində (daxili standart heksametildisiloksan)  $\text{CDCl}_3$  - də çəkilmişdir. Birləşmələrin təmizliyi LXM-8 MD (model 3) qaz-maye xromatoqrafında müəyyən edilmişdir. Birgəpolimerlərin MK və MK paylanması-  $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$  gel

xromatoqrafiya vasitəsilə müəyyənləşdirilmişdir. Polimerlərin xarakteristik özlülükləri müxtəlif həlledicilərdə Ostvald viskozimetrində təyin olunmuş, termiki xarakteristikaları isə “Paulik-Paulik-Erdey” derivatoqrafında hava atmosferində  $5^\circ\text{C}$ /dəq sürətlə qızdırılmaqla çəkilmişdir.

Malein anhidridi (markası analiz üçün təmiz) (DÜST 5854-78)  $54^\circ\text{C}$  temperaturda (ədəbiyyatda  $54^\circ\text{C}$ ) benzolda təkrar kristallaşma nəticəsində vakuumba qovularaq təmizlənmişdir.

Azoizoyağ turşusunun bis-nitrili (AIBN) –  $T_{\text{er}}$   $103^\circ\text{C}$ , təkrar kristallaşdırılmış şəkildə istifadə olunmuşdur.

Vinil efirinin (donor monomerinin) qatılığı  $1.0\div 5.0$  mol/l; malein anhidridinin (akseptor monomerinin) qatılığı  $0.05$  mol/l (sabit qalır).

1,1-dixlor-2-viniloksitsiklopropanın sintezi.

Vinil hemdixlorotsiklopropil efiri aşağıdakı metodika üzrə alınır:  $0.5$  q-mol divinil efiri,  $0.5$  q-mol xloroform,  $100$  ml  $50\%$ -li NaOH-ın suda məhlulu və  $1.2$  q ( $0.003$  q-mol) trietilbenzilammonium xlorid (TEBAX) qarışığı  $20^\circ\text{C}$ -də  $4$  saat müddətində termometr, əks soyuducu və qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş yumru dibli üçboğazlı kolbada qarışdırılır. Bundan sonra qarışıq su ilə durulaşdırılır, ayırıcı qıfda üzvi təbəqə ayrılır, su təbəqəsi isə efilə ekstraksiya edilir.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzərində qurudulduqdan sonra efir hissəsi qovulur, qalan hissə isə vakuumba rektifikasiya edilir.  $10$  mm atmosfer təzyiqində  $32\text{-}33^\circ\text{C}$ -də qovulan fraksiya aşağıdakı göstəricilərə malik olur: brutto formulu:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}$ , çıxım  $40\%$ ,  $d_4^{20}=1.2179$ ;  $n_D^{20}=1.4625$ ;  $\text{MR}_D=34.52$  ( $34.0$ ); element analizinin nəticələri: C– $39.58$  ( $39.22$ ); H– $4.17$  ( $3.92$ ); Cl– $46.06$  ( $46.41$ ) (mötərizədə hesablanmış rəqəmlər verilir).

*Viniloksitsiklopropanonun tsiklik asetalının sintezi.*

$0.18$  q-mol NaH-ın DMF ( $75$ ml) məhlulunun üzərinə  $0^\circ\text{C}$ -də damcı-damcı etilen qlikolun ( $0.075$  q-mol) DMF-də ( $20$  ml) məhlulu və sonradan isə 1,1-dixlor-2-viniloksitsiklopropanın ( $75$  mmol) DMF-də ( $10$  ml) məhlulu əlavə olunur.

Otaq temperaturunda  $10$  saat müddətində qarışdırıldıqdan sonra qarışığın üzərinə su ( $400$  ml) əlavə olunur. Qarışıq efilə ( $200$  ml) ekstraksiya olunur, üzvi hissə  $\text{NaHCO}_3$  ilə ( $2$  dəfə hər dəfə  $400$  ml olmaqla) yuyulur, susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzərində

qurudulur və efir qovulur. Qalıq aşığı təzyiqdə qovulur. Rəngsiz yağvari maddə alınır. Çıxım 44 %,  $T_{qayn}=100-102^{\circ}\text{C}/125$  mm.

Vinilsiklopropil efirlərinin (I və II) malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi.

Malein anhidridinin vinilsiklopropil efirləri ilə radikal birgəpolimerləşməsi şüşə ampulalarda aparılmışdır. Ampullar reaksiya qarışıqları ilə doldurulur, quru buz və aseton qarışığında soyudularaq vakuumlaşdırılır və sonradan azot mühitində ağzı bağlanılır. Tələb olunan temperatur şəraitində termostata yerləşdirilir.

Birgəpolimerləşmə qurtardıqdan sonra soyudulmuş ampulun ağzı açılır və çökdürücünün 5 dəfə artıq miqdarına çökdürülür. Çökdürücü ilə yuyulmuş birgəpolimer homopolimerdən təmizlənmək üçün qaynar benzol ilə işlənir. Alınmış birgəpolimerlər sonradan  $60^{\circ}\text{C}$ -də sabit kütlədə vakuum şkaftında qurudulur.

#### *Kütlədə birgəpolimerləşmə.*

Birgəpolimerləşmə bir kameralı ampulda aparılır. Bunun üçün əvvəlcə ampulda vakuum yaradılır (nəmdən və oksigendən azad olmaq üçün ampul

$$\gamma = \frac{V}{V + V_0}; \quad D_1 = D - D_0; \quad D_2 = \frac{D_1}{1 - \gamma}$$

$V_0$  – birgəpolimer məhlulunun ilkin həcmi, ml;

$V$  – əlavə edilən çökdürücünün həcmi, ml;

$D_0$  – çökdürülməyə qədər olan optiki sıxlıq;

$D_1$  – birgəpolimerin ayrılması nəticəsində yaranan optiki sıxlıq;

$D_2$  – durulaşdırılmaya düzəlişlə olan optiki sıxlıq;

$\gamma$  – çökdürücünün həcm payı.

Turbidimetrik titrləmə nəticəsində  $D_2 - \gamma$  koordinatlarında molekul kütlə paylanması inteqral əyrisi qurulur.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Ясухико Сирота и др. Радикальная полимеризация, радикальная чередующаяся сополимеризация. «Кобунси», 1977, т.26, № 9, с.658-661, 665.
2. Spridon D., Panaitescu L., Ursu D., Uglea C.V., et al. *Synthesis and Biocompatibility*

qızdırılır). Bundan sonra 0.5 mol % malein anhidridi, 0.5 mol % vinilsiklopropil efiri və AİBN (monomerlərin cəminin 0.5 kütlə % miqdarında) qarışığı ampulda azotla üfürülür, sonradan ampul bağlanılır və  $60^{\circ}\text{C}$ -də tələb olunan müddətdə termostatda saxlanılır. Birgəpolimerləşmə başa çatdıqdan sonra ampul açılır və onun içərisindəki kütlə efirə çökdürülür. Alınan birgəpolimer təkrarən təmizlənir və vakuum şkaftında  $40-50^{\circ}\text{C}$ -də qurudulur. Alınan birgəpolimerlərin tərkibi element analizi və qələvi ilə titrləmə yolu ilə müəyyənləşdirilir.

#### *Məhlulda birgəpolimerləşmə.*

Birgəpolimerləşmə prosesi kütlədə aparılan metodikaya uyğun olaraq – sistemə monomerlərin ümumi çəkisinin 50% miqdarında benzol (və yaxud müvafiq həlledici) əlavə etməklə aparılır.

Birgəpolimerlərin turbidimetrik titrlənməsi.

Birgəpolimer məhlullarının optiki sıxlığı “FEK-56M” cihazında ölçülür [10]. Həlledici kimi dioksan, çökdürücü kimi isə heksandan istifadə edilir. Polimer məhlulunun qatılığı  $0.1 \div 0.4$  q/mol olur. Hesablama aşağıdakı formula ilə aparılır:

*of Maleic Anhydride Copolymers: 1. Maleic Anhydride-Vinyl Acetate, Maleic Anhydride-Methyl Methacrylate and Maleic Anhydride-Styrene.// Polym.Int. 1997, V. 43, N 2, p.175-181.*

3. Fujimori K. et al. *Relative reactivity of free monomers and donor-acceptor complex in alternative copolymerization of iso-butyl-*

- vinyl ether with maleic anhydride from the rate of polymerization. //J.Macromol.Sci. 1986, A23, N 5, p.647-655.*
4. Шахназарли Р.З., Гулиев А.М. Сополимеризация простых винилциклопропиловых эфиров с малеиновым ангидридом. //Азерб. хим. журн. 2004, № 2, с.25-30.  
*Shahnazarli R.Z., Guliev A.M. Sopolimerizacija prostyh vinilciklopropilovyh jefirov s maleinovym angidridom. //Azerb. him. zhurn. 2004, № 2, s.25-30.*
  5. Башкатова С.Т., Ожерельев В.И., Клеткер В.И. и др. Донорно-акцепторные комплексы в реакциях сополимеризации некоторых винилциклоалканов и винилциклоалкенов с малеиновым и хлор-малеиновым ангидридами. //Высокомолек.соед., 1972, т.12, № 12, с.2640-2644.  
*Bashkatova S.T., Ozherelev V.I., Kletker V.I. i dr. Donorno-akceptornye komplekсы v reakcijah sopolimerizacii nekotoryh vinilcikloalkanov i vinilcikloalkenov s maleinovym i hlormaleinovym angidridami. //Vysokomolek.soed., 1972, t.12, № 12, s.2640-2644.*
  6. Голубев В.Ш. Механизм чередующейся сополимеризации. //Высокомолек. соед.1994, т.36, № 2, с.298-319.  
*Golubev V.Sh. Mehanizm cheredujushhejsja sopolimerizacii. //Vysokomolek.soed. 1994, t.36, № 2, s.298-319.*
  7. Смирнов А.И., Дерябина Г.И., Калябина А.В., Владимирова Г.Л. Особенности сополимеризации простых виниловых эфиров с электроно-акцепторными мономерами. //Высокомолек. соед. 1980, т.22Б, № 3, с.173-177.  
*Smirnov A.I., Derjabina G.I., Kalabina A.V., Vladimirova G.L. Osobennosti sopolimerizacii prostyh vinilovyh jefirov s jelektronoakceptornymi monomerami. //Vysokomolek.soed. 1980, t.22B, № 3, s.173-177.*
  8. Орлов И.Г., Кецкало В.М., Нарышкин и др. Микрокалориметрическое исследование слабых донорно-акцепторных комплексов. //ДАН СССР, 1974, т.218, № 1, с.143-145.  
*Orlov I.G., Keckalo V.M., Naryshkin i dr. Mikrok calorimetriceskoe issledovanie slabyh donorno-akceptornyh kompleksov. //DAN SSSR, 1974, t.218, № 1, s.143-145.*
  9. Акперов О.Г., Кулиева Н.М., Акперов Э.О. Кинетика тройной радикальной сополимеризации малеинового ангидрида с аллилфениловым эфиром и стиролом. // Изв.ВУЗов. «Химия и химическая технология», 2004, т.47, № 1, с. 106-109.  
*Akperov O.G., Kulieva N.M., Akperov Je.O. Kinetika trojnoj radikal'noj sopolimerizacii maleinovogo angidrida s allilfenilovym jefirom i stirolom. // Izv.VUZov. «Himija i himicheskaja tehnologija», 2004, t.47, № 1, s. 106-109.*
  10. Карасева Е.Р., Сербин А.В., Коротков С.Г. и др. Исследование различных передатчиков цепи в синтезе сополимеров малеинового ангидрида и дивинилового эфира. // Пластмассы со специальными свойствами. Санкт-Петербург: ЦОП «Прогрессия», 2011, с.64-67.  
*Karaseva E.R., Serbin A.V., Korotkov S.G. i dr. Issledovanie razlichnyh peredatnikov cepi v sinteze sopolimerov maleinovogo angidrida i divinilovogo jefira. // Plastmassy so special'nymi svojstvami. Sankt-Peter burg: COP «Progressija», 2011, s.64-67.*



**СИНТЕЗ ГЕМДИХЛОР- И ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЬЗАМЕЩЕННЫХ  
ВИНИЛЦИКЛОПРОПИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
И ИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ**

*Р.З.Шахназарли, Ш.Г.Алыева, Г.А.Рамазанов, А.М.Гулиев*

*Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана  
AZ 5004, г.Сумгайыт, ул.С.Вургуна, 124, e-mail: [abasgulu@yandex.ru](mailto:abasgulu@yandex.ru)  
Сумгайытский государственный университет  
г.Сумгайыт, 43-й квартал, e-mail: [sdu@sdu.edu.az](mailto:sdu@sdu.edu.az)*

*Исследована радикальная сополимеризация синтезированных гем-дихлор- и циклических ацетальзамещенных винилоксициклопропанов с малеиновым ангидридом. Выявлена независимость состава сополимера от соотношения мономеров в исходной смеси и установлено образование сополимеров с чередующейся структурой. Вычислены константы сополимеризации и Q-e-параметры исследуемых мономеров, и установлено протекание сополимеризации с промежуточным образованием между сомономерами комплексов донорно-акцепторного типа.*

*Ключевые слова: винилциклопропиловые эфиры, малеиновый ангидрид, сополимеризация, комплекс донорно-акцепторного типа, чередующийся сополимер.*

**SYNTHESIS OF GEM-DICHLOR- AND CYCLIC ACETAL SUBSTITUTED OF  
VINYL CYCLOPROPYL ETHERS AND THEIR COPOLYMERIZATION  
WITH MALEIC ANHYDRIDE**

*R.Z.Shahnazarli, Sh.G.Aliyeva, G.A.Ramazanov, A.M.Guliyev*

*Institute of Polymer Materials of ANAS  
S.Vurgun Str., 124, Sumgait AZ 5004, e-mail: [abasgulu@yandex.ru](mailto:abasgulu@yandex.ru)  
Sumgait State University,  
43th square, Sumgait city; e-mail: [sdu@sdu.edu.az](mailto:sdu@sdu.edu.az)*

*The radical copolymerization of the synthesized gem-dichlor- and cyclic acetal substituted of vinylcyclopropanes with maleic anhydride has been explored. The independence of copolymer composition on ratio of monomers in the initial mixture has been revealed and the formation of copolymers with alternating structure has been established. The copolymerization constants and Q-e-parameters of the studied monomers have been calculated to establish that the copolymerization proceeds with intermediate formation between comonomers of complexes of donor-acceptor type.*

*Key words: vinylcyclopropyl ethers, maleic anhydride, copolymerization, complex of donor-acceptor type, alternating copolymer.*

*Redaksiyaya daxil olub 02.07.2015.*