

**HEPTEN-1 (OKTEN-1) -MALEİN ANHİDRİDİ-STİROL ÜÇLÜ
BİRGƏ POLİMERLƏRİN ALLİL SPİRTİ İLƏ EFİRLƏŞMƏSİ****O.H.ƏKBƏROV, R.E.MƏMMƏDOVA, E.O.ƏKBƏROV****Bakı Dövlət Universiteti****oakperov@mail.ru**

Məqalədə C₇-C₈ normal quruluşlu α olefinlərin malein anhidridi və stirolla üçlü birgə polimerlərinin allil spirti ilə polimerlə spirtin müxtəlif mol nisbətlərində və müxtəlif temperatur və zaman müddətində efirləşmə reaksiyası aparılmışdır. Anhidrid həlqələrinin 81,8-82,3% açılmasını təmin edən optimal şərait müəyyən edilmişdir.

Birgə polimerdə allil qrupunun varlığı kimyəvi yolla (bromlu suyun və KMnO₄ ün zəif məhlulunun rəngsizləşməsi) və İQ- spektrlərə görə müəyyən edilmişdir.

Yan zəncirində doymamış rabitələr saxlayan polimerlər termiki və ya inisiatorlar iştirakı ilə həyəcanlanma yolu ilə homopolimerləşməyə, eləcə də digər vinil monomerləri ilə birgə polimerləşməyə daxil olaraq asanlıqla torvari polimerlərə çevrilirlər. Bu zaman əmələ gələn fəza quruluşlu polimerlər yapışqanlar, doldurucu kompaundlar, şüalanmaya həssas materiallar və s. kimi istifadə oluna bilərlər [1,2]. Malein anhidridi birgə polimerlərinin doymamış törəmələrinin alınmasının ən əlverişli üsullarından biri makromolekul zəncirindəki anhidrid həlqələrinin doymamış spirtlərlə, məsələn, allil spirti ilə efirləşməsidir.

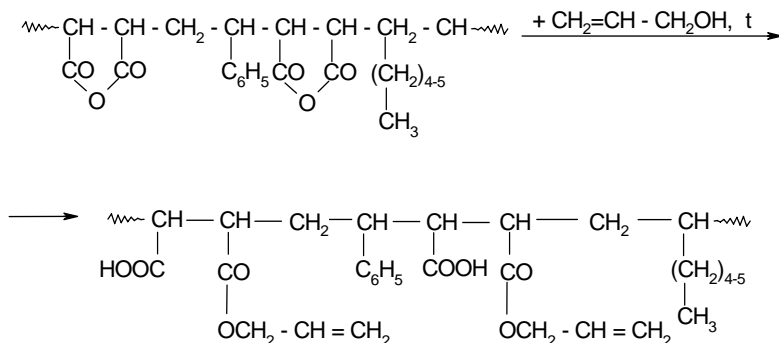
Bu məqsədlə hepten-1 (HP) və okten-1-in (OK) malein anhidridi (MA) və stirolla (ST) üçlü birgə polimerinin allil spirti (ASP) ilə efirləşmə şəraitinin öyrənilməsinə aid nəticələr şərh olunur.

Təcrübi hissə

HP və OK-in MA və St ilə üçlü birgə polimerləri məlum metodika [4,5] üzrə monomerlərin azobisizobutironitril iştirakı ilə benzolda birgə polimerləşməsi yolu ilə alınmışdır. ASP təkrar distillə edilməklə təmizlənmişdir (T_q=96-97 °C, n_D²⁰=0,855). HP və OK-in MA və St ilə üçlü birgə polimerlərinin allil spirti (ASP) ilə efirləşməsi əks soyuducu, qarışdırıcı və termometrə təchiz olunmuş reaksiya kolbasında aparılmışdır. 100 ml həlledicidə (tsikloheksanon) 0,05 mol birgə polimer həll edilərək üzərinə hesablanmış miqdar ASP əlavə edilir və qarışıq lazım olan temperatura qədər qızdırılır. Sonra müəyyən zaman müddətlərində qarışıqdan 5 ml nümunə götürülərək içərisində 20 ml petrolein efiri (heksan və ya heptan) olan stəkana keçirilir. Çökmüş birgə polimer çökdürücü ilə bir neçə dəfə yuyulduqdan sonra vakuum- quruducu şkafta qurudulur və məlum metodika [3] ilə onda olan sərbəst karboksil qruplarının miqdarı (turşu ədədi) təyin olunur.

Nəticələrin təhlili

Karboksil qruplarının miqdarına görə zəncirdə olan MA həlqələrinin efirləşmə dərəcəsi qiymətləndirilir. Allil spirti ilə efirləşmə reaksiyasının sxemi aşağıdakı kimi verilə bilər:



Anhidrid həlqələrinin çevrilmə dərəcəsi birgə polimerlə ASP-nin mol nisbətindən, temperaturdan və reaksiya müddətindən asılı olduğuna görə efirləşmənin gedişinə bu amillərin təsiri öyrənilmişdir. Nəticələr cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl

MA-ST-HP VƏ MA-ST-OK üçlü birgə polimerlərin ASP ilə efirləşmə şəraiti

Birgə polimer	Polimerlə ASP-nin mol nisbəti	Temp., °C	Reak.müddəti, dəq.	Turşu ədədi*, mq KOH	Çevrilmə dərəcəsi %
MA-St-HP	1:2	80	150	81,7	37,7
	1:3	80	150	142,1	65,1
	1:4	80	150	159,6	73,1
	1:4	80	150	162,2	74,3
	1:5	70	150	123,1	55,1
	1:4	90	150	180,3	82,3
	1:4	80	90	92,3	42,3
	1:4	80	120	109,8	50,3
	1:4	80	180	168,3	77,1
	1:2	80	150	83,5	39,3
	1:3	80	150	141,7	66,7
	1:4	80	150	160,6	75,6
	1:4	80	150	162,4	76,4
	1:5	70	150	115,2	54,2
MA-St-OK	1:4	90	150	173,8	81,8
	1:4	80	90	96,7	45,5
	1:4	80	120	113,1	53,2
	1:4	80	180	161,7	76,1

*) 100% çevrilmə dərəcəsi üçün hesablanmışdır.

MA-St-HP- 218,3; MA-St-OK- 212, mq KOH.

Birgə polimerlə ASP-nin mol nisbətindən 1:2- dən 1:5-ə qədər dəyişdirilməsində anhidrid həlqələrinin çevrilmə dərəcəsi 37,7-39,3%-dən 74,3-76,4%-dək artır. Bu artım ASP-nin ikiqat artıq miqdarından dörd-

qat artıq miqdarına qədər kəskin olduğu halda (37,7-39,3% -dən 73,1-75,6%-ə qədər) beşqat artıq miqdarında çox azdır (73,1-75,6%-dən 74,3-76,4%-ə qədər). Buna görə də efirləşmə reaksiyası üçün işçi nisbət olaraq [Pol]: [ASP]=1:4 nisbəti qəbul edilmişdir.

Temperaturun 70°C-dən 90°C-yə qədər artırılması anhidrid qruplarının çevrilmə dərəcəsinin kəskin artmasına səbəb olur. Belə ki, 70°C-də çevrilmə dərəcəsi 54,2-55,4% olduğu halda 90°C-də 81,8-82,3% təşkil edir. Reaksiya müddətinin 90 dəq.-dən 150 dəq.-dək artırılmasında çevrilmə dərəcəsinin nəzərə çarpacaq dərəcədə olduğu halda, reaksiya müddətinin sonrakı artırılması zamanı çevrilmə dərəcəsinə praktiki olaraq dəyişiklik baş vermir. Beləliklə, MA-St-HP və MA-St-OK üçlü birgə polimerlərin ASP ilə allilləşdirmə reaksiyasında anhidrid qruplarının kifayət qədər yüksək çevrilmə dərəcəsinə (81,8-82,3%) təmin edən aşağıdakı işçi şərait müəyyən edilmişdir: [pol]:[ASP]=1:4, temperatur 90 °C, reaksiya müddəti 150 dəqiqə.

Petrolein efiri (və ya heksan) ilə təkrar çökdürülərək təmizlənmiş allil efirlərində allil qrupunun varlığı kimyəvi yolla (bromlu su və kalium-permanqanatın zəif məhlulunun rəngsizləşməsi) və Furiye-İQ- spektrə görə müəyyən edilmişdir.

Spektrlərdə müşahidə olunan 1647, 1653, 910 sm^{-1} zolaqları təcrid olunmuş ikiqat rabitələrin udulma zolaqlarıdır. 1226,1223, 1173, 1175 sm^{-1} , eləcə də 1700 sm^{-1} ətrafında udulma zolaqlarını yeni əmələ gələn mürəkkəb efir qrupuna aid etmək olar. Karboksil qrupunun hidrokسيل fraqmentinə uyğun valent hərəkətinin tezliyi 3600-2670 sm^{-1} sahəsindəki geniş zolaqlardır [6, 7]. Karboksil qrupunun karbonil fraqmenti üçün xarakter olan udulma zolaqları mürəkkəb efir qrupunun 1700 sm^{-1} ətrafında udulma sahəsinə düşdüyündən ayrıca olaraq müşahidə olunmur.

ƏDƏBİYYAT

1. Mamedov S., Medyakova L. Synthesis and styidy of litographic propeties of polymeric resists on the monoallyl maleate copolymers basis./ I Azerb.-Turkey Polym. Symp. Abs. Baku, 1991, p.16.
2. Əkbərov E.O., Əlizadə S.C. Malein anhidridi- α -olefin birgə polimerlərinin allil efirlərinin alınması. // Kimya Problem. 2005, №4, s.73-75.
3. Əkbərov O.H., Əkbərov E.O. Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası kursundan praktikum. Bakı: Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2002, 232 s.
4. Əkbərov O.H., Məmmədova R.E., Əkbərov E.O. C₇-C₉ α -olefinlərin malein anhidridi və stirolla üçlü birgə polimerləşməsi. BDU Xəbərləri, təbiət elmləri ser., 2004, №4, s.14-20.
5. Əkbərov O.H., Məmmədova R.E., Əkbərov E.O. Okten-1-malein anhidridi-stirol üçlü birgə polimerlərin sintezi və tədqiqi. //Kimya Problemləri Jurnalı, 2007, №3, s.476-480.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул./ Пер. с англ. Под ред. Пентина Ю.А., М.: ИЛ, 1963, 590 с.
7. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971, 264 с.

**ЭТЕРИФИКАЦИЯ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА
ГЕПТЕН-1 (ОКТЕН-1) МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД-СТИРОЛ
АЛЛИЛОВЫМ СПИРТОМ**

О.Г.АКПЕРОВ, Р.Э. МАМЕДОВА, Э.О.АКПЕРОВ

РЕЗЮМЕ

Проведена этерификация тройного сополимера гептена-1 и октена-1 с малеиновым ангидридом и стиролом в циклогексаноне при различной температуре, мольных соотношениях сополимера и спирта и продолжительности реакции. Установлены оптимальные условия, при которых степень раскрытия ангидридного цикла составляет 81,8-82,3%. Наличие аллильной группы подтверждено химическим путем (обесцвечивание бромной воды и разбавленного раствора KMnO_4) и по ИК-спектрам.

**ETHERIFICATION OF TRIPLE COPOLYMER OF HEPTEN-1
(OCTENE-1)-MALEIC ANHYDRIDE-STYRENE BY ALLYLIC ALCOHOL**

O.H.AKBAROV, R.E.MAMMADOVA, E.O.AKBAROV

SUMMARY

The article studies the etherification of triple copolymer of hepten-1 and octen-1 with maleic anhydride and styrene in cyclohexanone at different temperature, different mole ratio of copolymer and alcohol and reaction time. Optimal conditions where ring opening reaction of anhydride was 81,8-82,3% were established. The presence of allylic groups were confirmed by chemical way (by discoloration of bromine water and KMnO_4 diluted solution) and IR-spectroscopy.