

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV adına NEFT-KİMYA
PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

İLƏHƏ MƏMMƏDƏLİ QIZI QULİYEVƏ

MONOTSİKLOALKİL-, FUNKSIONALƏVƏZLİ
BİTSİKLOALKİLAKRİLAT MONOMERLƏRİNİN VƏ
OLİQOMERLƏRİNİN SİNTEZİ

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası
2304.01 - Makromolekullar kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2013

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik
Y.H.Məmmədliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə
yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:	AMEA-nın müxbir üzvü, kimya elmləri doktoru, professor	A.H. Əzizov
	kimya elmləri doktoru	M.K. Məmmədov
Rəsmi opponentlər:	kimya elmləri doktoru, professor	A.H. Həsənov
	kimya elmləri doktoru, professor	O.H. Əkbərov
Aparıcı təşkilat:	AMEA Aşqarlar Kimyası İnstitutu, «Polimer aşqarlar» laboratoriyası	

Dissertasiyanın müdafiəsi «28» iyun 2013- cü il saat 10⁰⁰ -da
Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Neft-Kimya Prosesləri
İnstitutunda D 01.031 Dissertasiya Şurasında olacaqdır.

Ünvan: AZ 1025, Bakı ş., Xojalı pr., 30

Dissertasiya ilə AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun
kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «24» may 2013-cü ildə paylanmışdır.

D 01.031 Dissertasiya Şurasının

Mövzunun aktuallığı: Müasir dövrdə neft-kimya elminin qarşısında duran ən mühüm problemlərdən biri, sənayedə və xalq təsərrüfatında geniş tətbiq olunan maddələrin alınmasının yeni, mütərəqqi üsullarının işlənib hazırlanmasıdır. Belə həyati əhəmiyyət kəsb edən maddələrə akrilat monomerləri də daxildirlər. Akrilat monomerlərinin tətbiq sahələri gündən-günə genişlənir. Belə ki, onların polimerləri əsasən tibbdə süni dişlərin, dərman həblərinin örtüklərinin, ultrabənövşəyi və rentgen şüalarını buraxmayan adi və optiki şüşələrin alınmasında istifadə olunur.

Hazırda yüksək inkişaf etmiş ölkələrdə akrilat monomerlərinin və onların əsasında müxtəlif sahələrdə tətbiq olunan polimerlərin və kompozitlərin alınması sahəsində intensiv tədqiqatlar aparılır.

Aşağı molekullu akrilat oliqomerlərinə (oliqoakrilatlara) və makromonomerlərinə maraq bütün dünyada getdikcə artmaqdadır. Bu onunla bağlıdır ki, onların istifadəsi ilə bir sıra yüksək keyfiyyət göstərijilərinə və geniş tətbiq sahələrinə malik materiallar almaq mümkündür. Onların (xüsusilə oliqoakrilat mürəkkəb efirlərinin) bir sıra alınma üsulları mövjud olsa da, özündə digər funksional qruplar saxlayan oliqoakrilatların praktiki cəhətdən əlverişli alınma üsulları indiyə qədər tam işlənib hazırlanmamışdır. Xüsusilə də, bu tip oliqomerlərin radikal polimerləşmə yolu ilə alınma üsullarının işlənib hazırlanması həm nəzəri, həm də, tətbiqi cəhətdən böyük maraq kəsb edir. Bu üsulla oliqoakrilatların məlum akrilat monomerlərindən alınması praktikada böyük çətinliklərlə üzləşir. Çünki onlardan radikal polimerləşmə yolu ilə adətən çətin emal olunan çox yüksək molekullu polimerlər alınır. Yalnız son zamanlar aşağı molekullu poliakrilatların tənzimlənən radikal polimerləşmə üsulu ilə alınması mümkün olmuşdur.

Aşağı molekullu akrilat polimerlərinin (oliqomerlərinin) digər bir alınma üsulu da akril monomerlərinin quruluş tərkibinə böyük həcmli fəza çətinliyi yaradan radikalları yerləşdirməklə radikal polimerləşmə zamanı zəncirin böyümə mərhələsinin məhdudlaşdırılmasından ibarətdir. Bu nöqteyi-nəzərdən monotsikloalkil- və tərkibində funksional əvəzli polyar qruplar saxlayan akrilat monomerlərinin və onların əsasında aşağı molekullu polimerlərin (oliqomerlərin) sintezi və tədqiqi həm nəzəri, həm də praktiki cəhətdə aktualdır.

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda doktorant proqramı üzrə yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi: Özündə monotsikloalkil- və bitsikloalkil- radikal- rı

saxlayan akrilatların və onların funksional əvəzli törəmələrinin sadə və əlverişli sintezi üsullarının işlənilib hazırlanması, alınan monomerlərin tənzimlənən və tənzimlənməyən radikal polimerləşməsinin tədqiqi, alınan oliqomerlərin xassələrinin öyrənilməsindən ibarətdir.

Yuxarıda göstərilənlərlə əlaqədar olaraq, təqdim olunan dissertasiya işində aşağıdakı məsələlərin öyrənilməsi qarşıya məqsəd kimi qoyulmuşdur:

1. Monotsikloalkil- və tərkibində funksional əvəzləyici polyar qruplar (CN-, Cl-) saxlayan yeni bitsikloalkil(met)akrilat monomerlərinin sadə və səmərəli sintez üsullarının işlənilib hazırlanması, onların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi;

2. Sintez olunmuş akrilat monomerlərindən tənzimlənən və tənzimlənməyən radikal polimerləşmə yolu ilə aşağı molekullu oliqoakrilatların alınma xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi, o cümlədən, əvvəllər NKPI-də işlənilib hazırlanmış Ju polimer nanokompozit, yeni sintez olunmuş tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]des-3-en-8(9)-ilxlorasetat və benzoil peroksiddən təşkil olunmuş sistemlərin tənzimləyici kimi tədqiqi;

3. Sintez olunmuş oliqomer məhsulların molekullu-kütlə göstərijilərinin və istilik-fiziki xarakteristikalarının təyini, onların örtük əmələ gətirmə xüsusiyyətlərinin və praktiki əhəmiyyətinin öyrənilməsi;

İşin elmi yeniliyi: Sadə və əlverişli üsulla monotsikloalkil- və funksional əvəzli bitsikloalkilakrilat monomerlərinin sintezinin elmi əsaslarının işlənilib hazırlanması olmuşdur. Akrilat monomerlərinin sintezində homogen və heterogen BF₃O(J₂H₅)₂, nano-TiO₂, KU-2-8, naftalin-1,5-disulfoturşu katalizatorları tətbiq edilərək yüksək çıxımla yeni reaksiyayaqabil monomerlər sintez edilmişdir.

Hallogen və sianəvəzli bitsikloheptenlərə termiki yolla akril turşuları birləşdirilərək yeni monomerlər alınmışdır.

Təsdiq edilmişdir ki, akril turşuları funksional törəməli norbornen karbohidrogenlərinin π -rabitəsinə termiki yolla birləşərək yüksək çıxımla funksionaləvəzli norbornil akrilatlara - reaksiyayaqabil monomerlərə çevrilirlər.

Tərkibində nitril radikalı bitsikloalkil akrilat monomerlərinin yüksək çıxımla sintezi üsulu işlənilmiş və onların yeni monomerlər olduğu təsdiq edilmişdir.

Sintez olunmuş akril monomerləri əsasında tənzimlənən polimerləşmə yolu ilə oliqomerlər alınaraq onların xassələri ətraflı öyrənilmişdir. Bu proseslər üçün tərkibində 2% Ju saxlayan polimer nanokompozit, inisiator olaraq benzoil peroksid və yeni sintez olunmuş tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]des-3-en-8(9)-ilxlorasetatdan ibarət tənzimləyici sistem işlənilib hazırlanmışdır.

Sintez olunmuş akrilatların seçilmiş tənzimləyici sistem iştirakında oliqomerləşərək molekullu kütlələri $M_w=1200-1350$, $M_n=960-560$, $M_w/M_n=1.25-2.41$ intervalında olan praktiki əhəmiyyətli oliqomerlərə çevrilməsi müəyyən edilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti: Sintez olunmuş mono- və bitsikloalkilakrilat monomerlərinin yeni tənzimləyici sistemin iştirakında oliqomerləşməsindən alınan oliqomer məhsulların örtük əmələ gətirmə xüsusiyyətləri müəyyən edilmişdir. Alınan örtüklər hamar, defektəzsiz olub, şəffaf örtük əmələgətirici polimer əsas kimi, həmçinin müxtəlif təyinatlı cihaz və aparatların optiki təyinatlı hissələrinin hazırlanmasında istifadə edilə bilər.

Dərj olunmuş əsərlər: Dissertasiya işi üzrə 23 əsər çap olunmuşdur, onlardan 8 məqalə və 15 tezisdir.

İşin aprobasiyası: Dissertasiyanın nəticələri Ümummilli lider Heydər Əliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika konfransında (Bakı, 2008), Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransında (Bakı, 2009), Oliqomerlərin kimyası və fiziki-kimyası üzrə X beynəlxalq konfransında (Volqoqrad, 2009), AMEA-nın aspirantlarının elmi konfransında (Bakı, 2009, 2010, 2011), Neft-kimyası üzrə Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransında (Bakı, 2009), professor A.Ə. Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş «Üzvi reagentlər analitik kimyada» Respublika konfransında (Bakı, 2009), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 87-ji ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənş tədqiqatçıların IV Respublika Elmi konfransında (Bakı, 2010), Oliqomerlərin kimyası və fiziki-kimyası üzrə IV beynəlxalq konfransında (Kazan, 2011), Azərbaycan Respublikasının dövlət müstəqilliyinin 20-ji il dönümünə həsr olunmuş «Gənş alimlərin I elm festivalı» çərçivəsində keçirilmiş elmi konfransında (Bakı, 2011, 2012), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-ji ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və

gənşir. Tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» VII Respublika Elmi Konfransında (Bakı, 2013) təqdim olunmuş və məruzə ilə çıxış edilmişdir.

İşin həjmi və quruluşu: Dissertasiya işi 158 səhifə həjmindədir, o girişdən, 5 fəsildən, nəticələrdən, ədəbiyyat siyahısından və əlavədən ibarətdir. İşdə 42 cədvəl və 31 şəkil var. Təmiz mətn 106 səhifə təşkil edir.

Girişdə işin aktuallığı, onun məqsədi, elmi, praktiki əhəmiyyəti verilməmiş və əsaslandırılmışdır. Burada işin məzmununu əhatə edən 5 fəsilin qısa icmalısı verilmiş və onların xarakterik xüsusiyyətləri izah edilmişdir.

I fəsildə tsikloalkilakrilatların alınma üsulları, onların xarakterik xassələri və müasir dövrdə onların əsasında alınan maddələrin, əsasən polimerlərin xassələri ətrafı nəzərdən keçirilmişdir. Müəyyənəndirilmişdir ki, akrilat efirlərinin yeni sintez üsullarının işlənilib hazırlanması müasir dövrdə aktual problem kəsb edir. Bu fəsildə istər alkil, istərsə də tsikloalkilakrilatların sintezi sahəsində aparılan tədqiqat işləri geniş təhlil olunaraq onların çatışmayan yönətləri və praktiki əhəmiyyətləri açıqlanmışdır.

II fəsil işin eksperimental hissəsinə həsr olunmuşdur. Bu fəsildə təcrübələrin aparılması, götürülən ilkin birləşmələrin alınma üsulları, fiziki-kimyəvi göstəriciləri, onların təmizlik dərəcələrinin, eləcə də, sintez olunan birləşmələrin tərkib və quruluşlarının müasir üsullarla təyini verilmişdir. Burada həmçinin təcrübələrin aparılması üçün işin metodikası da göstərilmişdir.

III fəsildə naftalin-1,5-disulfoturşu katalizatorunun iştirakı ilə monoalkilakrilatlardan tsiklopentil-, tsikloheksilakrilatların sintezi üsulunun işlənilib hazırlanması öz əksini tapmışdır. Burada həmçinin monotsikloakrilat efirlərinin tsiklopentəndən və tsikloheksəndən, onların metil törəmələrindən katalizatorların iştirakı ilə alınması üsulu verilmişdir.

IV fəsil funksional törəməli bitsiklohepten birləşmələrinin alınması, onların əsasında akrilat monomerlərinin əlverişli sintezi üsulunun elmi əsaslarının işlənilib hazırlanmasına həsr olunmuşdur. Burada katalitik və termiki üsuldan istifadə edilmiş və nəticədə yeni reaksiyayaqabil monomerlər - sian tərkibli bitsikloheptilakrilatlar sintez olunmuşdur. Bu fəsildə tərkibində karboksil qrupu olan bitsiklik akrilatların sadə üsullarla işlənilib hazırlanması, onların monomer kimi xassələri göstərilmişdir.

V fəsil əlverişli üsullarla sintez olunmuş monomerlərin tənzimlənməyə və tənzimlənmə sistemlərində oliqomerləşməsinə həsr olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, seçilmiş tənzimləyici sistem tərkibində 2% Ju saxlayan polimer nanokompozit (MPNK), yeni sintez olunmuş tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]des-3-en-8(9)-il-xlorasetat (TDXA) və benzoil peroksid (BP)

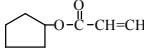
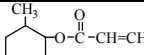
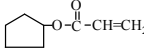
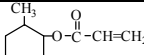
iştirakında sintez olunmuş akrilatlar əsasında müxtəlif fiziki-kimyəvi göstəricilərə malik oliqomerlər alınır. Bu fəsildə tənzimləyici sistem iştirakında polimerləşmə (oliqomerləşmə) reaksiyasının sxemi verilmişdir. Tsikloheksilakrilat və tənzimləyici sistem iştirakında sintez olunmuş oliqomer nümunələri Polimer Materialları İnstitutunda sınaqdan keçirilmiş və alınan nəticələr aktlaşdırılmışdır. Təqdim olunan nümunələrin örtük əmələ gətirmə xassələri öyrənilmişdir. Alınan örtüklərin yüksək şəffaflığa və adgeziyaya, möhkəmlik və bərklik göstəricilərinə malik olduqları üçün şəffaf örtük əmələ gətirici polimer əsas kimi optikada, eyni zamanda müxtəlif təyinatlı aparatların optiki hissələrinin hazırlanmasında istifadəsi tövsiyə olunmuşdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

1. Monotsikloalkilakrilat monomerlərinin sintezi

Monotsikloalkilakrilat monomerlərini sintez etmək məqsədi ilə tsiklopentanol (TPOL) və (met)akril turşuları ((M)AT) əsasında tsiklopentilakrilatın (TPA) və onun alkil törəmələrinin sintezi sahəsində tədqiqatlar aparılmış, heterogen katalizatorlar KU-2-8 və naftalin-1,5-disulfoturşu (NDST) tətbiq etməklə texnologiyanı jəhətdən səmərəli üsul işlənilib hazırlanmışdır. Efirləşmə reaksiyasının nəticələri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1. TPOL və onun metil törəməsinin AT-u ilə efirləşmə reaksiyasından TPA-ın alınması

Reaksiyaya götürülmüşdür, % kütl.			Katalizator, %		Reaksiyanın şəraiti		Alınmışdır	
TPOL	MTPOL	AT	KU-2-8	NDST	°J	saat	Efirin quruluşu	%
52	-	48.0	5.0	-	80-82	6		90.2
-	55	45.0	5.0	-	80-82	6		89.9
52	-	48.0	-	5.0	80-82	4		95.4
-	55	45.0	-	5.0	80-82	4		94.9

Alınan nəticələr göstərmişdir ki, metakrilatların alınmasında da NDST katalizator kimi öz aktivliyini göstərmiş və metakrilatların çıxımı 95.0-97.0% olmuşdur.

Akrilat və metakrilatların fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunmuş, quruluşları isə İQ və NMR ^1H və ^{13}J analiz üsulu ilə təyin olunmuşdur.

Həmçinin, tsiklopenteni və onun 2-metil törəməsini məlum üsulla (Al_2O_3 katalizatorunun iştirakı ilə dehidratasiyasından) tsiklopentanol və metiltsiklopentanoladan alaraq $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{J}_2\text{H}_5)_2$ katalizatorunun iştirakı ilə onlara akril turşuları birləşdirilmiş, reaksiyanın optimal şəraiti tapılmış və bu şəraitdə 88.0% çıxımla TPA alınmışdır. Tapılmış bu optimal şəraitdə TP-ə MAT-ın birləşdirilməsi reaksiyası da öyrənilmişdir. Alınmış TPA və TPMA monomerlərinin xromotoqrafik üsulla təmizlik dərəcəsi təyin edilmişdir. Bu məqsədlə LXM-8-MD xromotoqrafından istifadə edilmişdir. Burada kalonkanın uzunluğu 1.5 m, maye faza kimi 10%-li polietilenqlikolsuksinatın sferoxrom üzərində çökdürülmüş formasından istifadə edilmişdir. Bu zaman buxarlandırıcının, kalonkanın və detektorun temperaturları 200, 120, 100°C, qaz aparıcı – heliumun sürəti 45 ml/dəq olmuşdur. Birləşmələrin təmizlik dərəcələri 98.5-99.0% təşkil edir.

Hər iki birləşmənin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və onlar demək olar ki, tsiklopentanolun akril turşuları ilə efirləşməsindən əmələ gətirdiyi monomerlərin fiziki-kimyəvi xassələrinə uyğundur.

Tsikloheksilakrilat və onun alkil törəməsinin müxtəlif katalizatorların: H_2SO_4 (96.0%), p-toluolsulfoturşudan, KU-2, KU-2-8 və naftalin-1,5-disulfoturşu iştirakında tsikloheksanolun AT ilə efirləşmə reaksiyası aparılmış və katalizatorların tsikloheksilakrilatın (THA) çıxımına təsiri öyrənilmişdir (jədvəl 2). Reaksiya şəraitində polimerləşmənin qarşısını almaq üçün inhibitor kimi hidroxinondan istifadə olunmuşdur.

Jədvəl 2. THOL ilə AT-un efirləşmə reaksiyasından alınan akrilatın çıxımına katalizatorların təsiri (hidroxinon-0.1 q AT-a görə)

Katalizatorlar		İlkin birləşmələr, % küt.		Reaksiyanın şəraiti		Çıxım, %
Adları	Miqdarı	THOL	AT	t, °C	□	
H_2SO_4 (96%)	2.16	58.1	41.9	80-85	3	58.6
p-toluolsulfoturşu	2.16	58.1	41.9	80-85	3	47.6
KU-2	2.16	58.1	41.9	80-85	3	52.4
KU-2-8	2.16	58.1	41.9	80-85	3	68.9

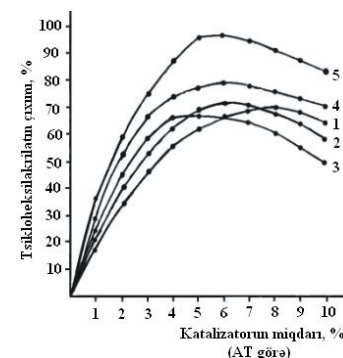
naftalin-1,5-disulfoturşu	2.16	58.1	41.9	80-85	3	75.6
---------------------------	------	------	------	-------	---	------

Maksimum çıxıma nail olmaq üçün katalizatorların miqdarının efirləşmə reaksiyasına təsiri öyrənilmiş, nəticələr şəkil 1-də verilmişdir.

Alınan nəticələrdən görüldüyü kimi istifadə olunan katalizatorların içərisində ən yüksək çıxım katalizator NDST-nun iştirakı ilə əldə edilmişdir.

Katalizator NDST-in yüksək aktivliyindən istifadə edərək tsikloheksanolun alkil-metil və etil törəmələrinin (met)akril turşuları ilə efirləşməsi də öyrənilmişdir. Tapılmış optimal şəraitdə tsikloalkil törəmələrinin (met)akrilat efirlərinin çıxımı 88.9-90.1% təşkil edir.

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, efirləşmə reaksiyasında akril turşusu efirlərinin çıxımı metakril turşusunun efirlərinin çıxımına nisbətən yüksək olur.

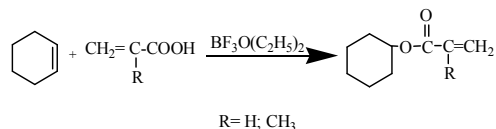


Şəkil 1. Katalizatorların miqdarının tsikloheksilakrilatın çıxımına təsiri: 1- p-toluolsulfoturşu, 2- KU-2, 3- H_2SO_4 (96.0%), 4- KU-2-8, 5- naftalin-1,5-disulfoturşu.

Müəyyən edilmişdir ki, tsikloheksanolun tərkibindəki elektrodonor alkil radikalı mürəkkəb efirlərin çıxımına mənfi təsir göstərir. Ona görə də tsikloheksanola nisbətən metiltsikloheksanol və etiltsikloheksanol daha az çıxımla mürəkkəb efirlər əmələ gətirir.

Alınan maddələrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş, qovulmadan sonra onların təmizlik dərəcələri qaz maye xromotoqrafik üsulla təyin edilmiş və onun 99.1-99.8% olduğu göstərilmişdir. Molekul kütləsi mass-spektroskopik üsulla təyin olunmuşdur. Sintez olunmuş akrilatların quruluşu İQ və NMR ^1H , ^{13}J (şəkil 2) üsullarla təsdiq edilmişdir.

Tsikloheksenə akril turşusunun birləşdirilməsindən akrilat monomerinin çıxımını daha yüksək əldə etmək üçün katalizator kimi $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{J}_2\text{H}_5)_2$ -dən istifadə olunmuşdur. Müəyyənləşdirilmişdir ki, tapılmış optimal şəraitdə reaksiya əlavə məhsullar əmələ gətirmədən monomerin alınması istiqamətində gedir:



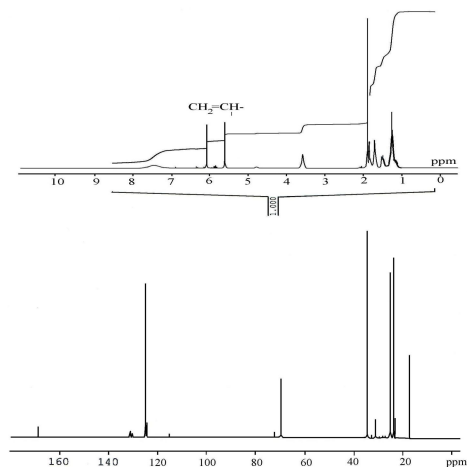
Tapılmış optimal şəraitdə tsikloheksilakrilatın çıxımı 82.0%-dir.

Sintez olunmuş tsikloheksil(met)akrilatların təmizlik dərəcələri QMX üsulu ilə öyrənilmiş və müəyyənləşdirilmişdir ki, onlar kimyəvi təmiz birləşmələrdir. Bu təmizlikdə sintez edilmiş akrilatların fiziki-kimyəvi xassələri jədvəl 3-də verilmişdir.

Jədvəl 3. Tsikloheksil(met)akrilatların fiziki-kimyəvi göstərijiləri:

Efirlərin quruluşu	$T_{\text{qay.}}, ^\circ\text{J}/35 \text{ mm j.s.}$	d_4^{20}	n_D^{20}	Çıxım, %
	100-102	0.9705	1.4600	82.0
	118-119	0.9715	1.4628	79.0

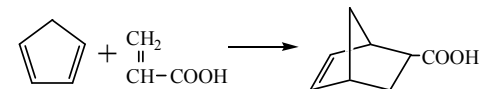
Alınan birləşmələrin quruluşları İQ, həmçinin, NMR ^1H , ^{13}J analiz üsulları ilə təsdiqlənmişdir (şəkil 2).



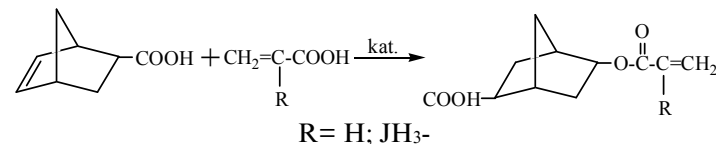
Şəkil 2. Tsikloheksilmetakrilatın NMR ^1H (a) və ^{13}J (b) spektrləri

2. Funksional tərkibli bitsiklik (met)akrilatların sintezi.

Tərkibində karboksil funksional qruplu monomerlər almaq üçün otaq temperaturunda tsiklopentadienin akril turşusu ilə [4+2]-tsiklobirləşmə reaksiyası tədqiq olunmuşdur.



Alınan 5-Karboksilbitsiklo[2.2.1]heptenin molekul daxili çevrilməsinin qarşısını almaq üçün katalizator olaraq $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{J}_2\text{H}_5)_2$ iştirakında ona (met)akril turşularının birləşdirilməsindən 82.5-92.0% çıxımla yeni (met)akrilat monomerləri sintez olunmuşdur.

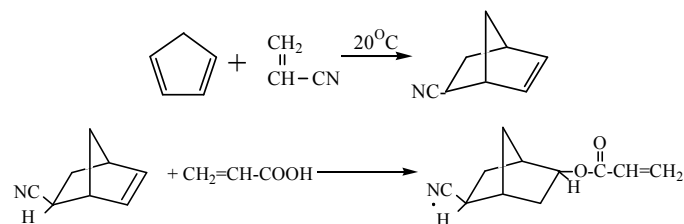


Sintez olunan maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş (jədvəl 4), quruluşları müasir İQ, NMR ^1H və ^{13}J analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur.

Jədvəl 4. 5-Karboksilbitsiklik(met)akrilatların fiziki-kimyəvi göstərijiləri:

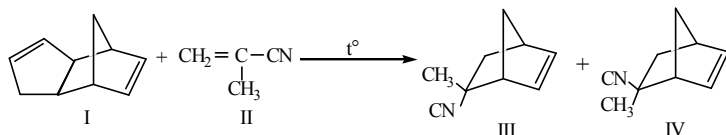
Quruluşları	Qayn.temp. $^\circ\text{J}/1 \text{ mm.j.süt.}$	d_4^{20}	n_D^{20}	Çıxım, %
	70-72	1.1369	1.4810	92.0
	95-97	1.2219	1.4920	82.5

20-30 $^\circ\text{J}$ -də tsiklopentadienin akrilonitrilə [4+2]-tsiklobirləşməsi öyrənilmiş, onun ekzotermik reaksiya olduğu sübut edilmiş və nəzəri çıxımla (100%) 5-Sianbitsiklo[2.2.1]bitsiklohept-2-en sintez edilərək ona akril turşuları birləşdirilmiş və yeni monomerlər - 5-Sianbitsiklo[2.2.1]hept-2-ilakrilatlar (SNBAT) alınmışdır.

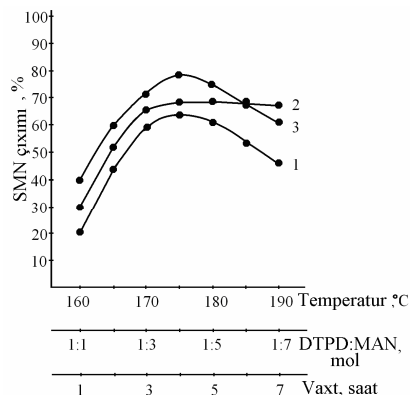


Sintez olunmuş SNBAT-ın reaksiyasının optimal şəraiti tapılmış, fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş, quruluşları İQ spektral analiz və NMR ^1H , ^{13}J üsullarla təsdiq edilmişdir. Sintez olunmuş akrilat monomerləri şəffaf, xarakterik iyli mayelərdir.

İlk dəfə olaraq metakrilonitrilin ilkin maddə – piroliz prosesinin yan məhsulu olan ditsiklopentadienlə (DTPD) (175°J) qarşılıqlı təsiri öyrənilmiş və sübut edilmişdir ki, o, sistemdə monomerləşərək tsiklopentadienə parçalanır və sonra kondensasiya reaksiyasına daxil olur. Nəticədə 78.7% çıxımla *endo* (III)- və *ekzo* (IV) 5-Sian-5-metilbitsiklohept-2-en alınır. Qarışıqda olan *endo*- izomer termodinamiki sabit olmadığından temperaturun təsiri ilə o, *ekzo*- izomerə çevrilmiş və onun əsasında isə metakrilat yeni monomerləri sintez olunmuşdur.



Reaksiyanın optimal şəraitini tapmaq üçün temperaturun, vaxtın və ilkin maddələrin - DTPD-in MAN olan nisbətləri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr şəkil 3-də verilmişdir.



Şəkil 3. Sianmetilnorbornenin çıxımına temperaturun (əyri 1), vaxtın (əyri 2) və ilkin maddələrin DTPD və MAN-in mol nisbətlərinin (əyri 3) təsiri.

Reaksiyanın tapılmış optimal şəraiti belədir:

Temperatur 175°J

DTPD-in MAN olan nisbəti 1:3 mol

Vaxt 3 saat olmuşdur

Bu şəraitdə SMNB-in çıxımı 78.7% təşkil edir.

Xromatoqrafik analiz yolu ilə alınmış sianmetilnorbornenin izomer tərkibi təyin olunmuş, onun iki *endo*- və *ekzo*- izomerlərdən təşkil olunduğu sübut edilmişdir. *Endo*- izomer 35.0%, *ekzo*- izomer isə 65.0%-dən ibarətdir.

Sonrakı tədqiqatlar zamanı alınan iki izomer qarışığını məlum üsulla bir, yəni termodinamiki sabit *ekzo*- izomerə çevirmək üçün qarışıq polad ampulada 210°J -də 1 saat müddətində qızdırılmış, nəticədə 99.8% təmizliyə malik *ekzo*- SMNB alınmışdır. İQ spektral analiz üsulu ilə sintez olunmuş SMNB-in quruluşu öyrənilmiş və təsdiq olunmuşdur.

5-Sian- və 5-Sian-5-metilnorbornenlərə (met)akril turşularını birləşdirmək üçün reaksiya iki üsulla: katalizator $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{J}_2\text{H}_5)_2$ -in iştirakı ilə və termiki üsulla aparılmışdır.

Tədqiqatları $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{J}_2\text{H}_5)_2$ -in iştirakı ilə apararkən müəyyənləşdirilmişdir ki, burada da önə öyrənilən reaksiyalarda, yəni TP-ə və TH-ə akril turşusunun birləşdirilməsində tapılmış optimal şəraitdən istifadə oluna bilər. Təcrübələrdən alınan nəticələr göstərmişdir ki, SNB-ə akril turşusunun birləşməsi zamanı reaksiya yalnız 5-Siannorborn-2-ilakrilatın (SNAT) alınması istiqamətində gedir.

Reaksiyanın optimal şəraiti (90°J , vaxt 3 saat) tapılmış və bu şəraitdə SNBAT-ın çıxımı 84.6% təşkil edir. Tapılmış bu şəraitdə SNB-ə metakril turşusunun birləşdirilməsi reaksiyası öyrənilmiş və alınan 5-Siannorborn-2-ilmetakrilatın (SNBMAT) çıxımı 79.6% olmuşdur.

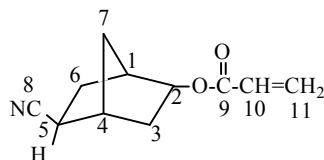
Alınmış SNBAT və SNBMAT-ın fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunmuş və الجدول 5-də verilmişdir.

جدول 5. 5-Siannorborn-2-ilakrilat və metakrilat efrirlərinin fiziki-kimyəvi xassələri:

Quruluşu	Çıxım, %	Qayn. temp. $^\circ\text{J}/9\text{mm.j.süt.}$	d_4^{20}	n_D^{20}	Təmizliyi QMX, %
----------	----------	--	------------	------------	------------------

	84.6	113-114	1.4791	1.0722	98.9
	79.6	123-124	1.4802	1.0628	97.8

Birləşmələrin quruluşları İQ spektral analiz və NMR ^1H , ^{13}J üsulları ilə təsdiq edilmişdir:



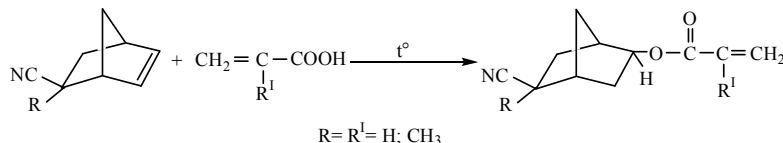
NMR ^1H , □.m.h. kimyəvi sürüşmə

H^{10} - 6.30, H^{11} - 6.12, H^2 - 4.23, H^5 - 4.20, $\text{H}^{1,4}$ - 3.2-3.0, H^3 - 2.6-2.65, 2H^6 - 1.80-1.95, 2H^7 - 1.41-1.51

NMR ^{13}J , □.m.h. kimyəvi sürüşmə

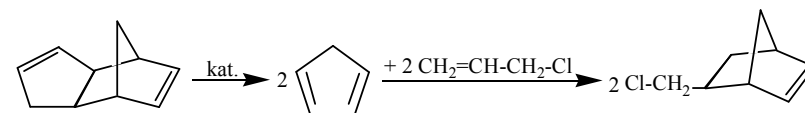
J^8 - 139, J^9 - 138, J^{10} - 133, J^{11} - 131, J^2 - 60, J^1 - 49, J^4 - 48, J^5 - 43, J^6 - 42, J^6 - 33, J^7 - 29

Təklif olunan digər üsula əsasən katalizatorsuz, termiki yolla SNB-ə AT və MAT termiki yolla birləşdirilərək müvafiq yeni akrilat monomerləri alınmışdır:

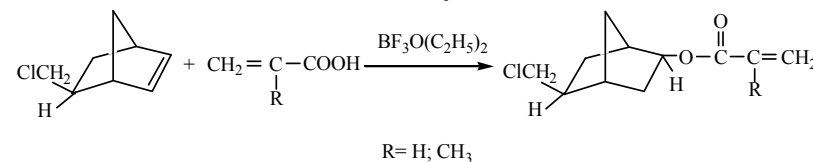


Sintez olunmuş monomerlərin dəqiq fiziki-kimyəvi xassələri ətraflı surətdə öyrənilmiş və ilk dəfə olaraq quruluşları müasir analiz üsulları İQ və NMR vasitəsilə təsdiq edilmişdir. Bu monomerlər rəngsiz özlü mayelərdir, onlar inhibitorlar hidroxinon və antraxinonun iştirakı ilə uzun müddət ağzı bağlı germetik qablarda kimyəvi xassələrini – özlərinin reaksiya qabiliyyətini saxlayan monomerlərdir.

Nano- TiO_2 katalizatorunun iştirakı ilə ditsiklopentadienin (DTPD) allilxloridlə (AXI) qarşılıqlı təsiri reaksiyasının tədqiqi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, nano- ölçülü TiO_2 (20 nm) - DTPD-i 160-180°C-də sürətlə TPD-ə monomerləşdirmək qabiliyyətinə malikdir. Bu zaman əmələ gələn TPD-in sistemdə AXI ilə kondensləşir, nəticədə yüksək çıxımla (83.5%) 5-Xlormetilnorborn-2-en (XMNB) alınır:



Növbəti mərhələdə sintez olunmuş XMNB-ə katalizator $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -in iştirakı ilə (met)akril turşuları birləşdirilərək yüksək çıxımla xlor tərkibli akrilat monomerləri sintez olunmuşdur.



Tapılmış optimal şəraitdə sintez olunmuş 5-Xlormetilnorborn-2-il(met)akrilat monomerlərinin çıxımı 86.0-90.0% təşkil edir.

İşlənib hazırlanmış üsul mövjud üsuldən (termiki) 40°C aşağı temperaturda aparılır və daha yüksək çıxımı təmin edir (81.0 əvəzinə 86.0-90.0%).

Sintez olunmuş XMNBAT-ın fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmiş, quruluşu İQ və NMR analiz üsulları ilə təsdiq edilmişdir.

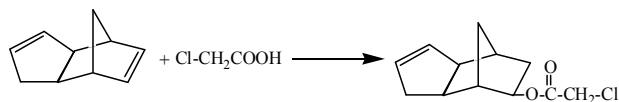
3. Mono- və bitsiklik akrilat monomerləri əsasında oliqomerlərin sintezi.

Məlum olduğu kimi akril turşusu və onun törəmələrindən ultra-bənövşəyi şüaların təsirinə, suya qarşı davamlı, eləcə də, fiziki-kimyəvi göstəricilərə malik yüksəkmolekullu birləşmələrin sintezində istifadə olunur. Akrilat monomerlərinin tərkibində tsiklik qrupların olması isə onların əsasında alınan oliqomerlərə yüksək şəffaflıq, kimyəvi və termiki davamlılıq kimi xüsusi xassələr verir. Bunları nəzərə alaraq, sintez olunmuş TP(M)A, TH(M)A, S(M)NA monomerlərinin termiki, eləcə də, müxtəlif inisiatorların iştirakında tənzimlənməyən və tənzimlənən sistemlərdə oliqomerləşməsi aparılmışdır.

Təqdim olunan işdə (met)akrilat monomerlərinin tənzimlənməyən oliqomerləşməsi prosesində inisiator olaraq benzoil peroksid (BP), üçlübutilperoksid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ -dən istifadə olunmuşdur. Bu inisiatorlar içərisində BP-in daha yüksək effektivliyi müəyyən edilmişdir. Bu inisiatorun iştirakında akril monomerlərinin oliqomerləşməsindən müxtəlif molekul kütləli ($M_w=5350-3630$, $M_n=4000-850$), və molekul kütlə paylanmalarına ($M_w/M_n=1.3-4.27$) malik oliqomerlər alınır.

Alınmış məhsulların molekulyar xarakteristikaları yüksək effektivli gel nüfuzediji xromatografik analiz (GXA) («KOVO» markalı, Çexiya) vasitəsilə öyrənilmişdir.

Sintez olunmuş yeni akril monomerləri əsasında tənzimlənən üsulla oliqomerlər almaq məqsədi ilə oliqomerləşmə prosesində prosesin tənzimləyicisi (PT) kimi tərkibində 2% Ju saxlayan polimer nanokompozitdən (MPNK), inisiator olaraq benzoil peroksiddən (BP) və tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]des-3-en-8(9)-ilxlorasetatdan (TDXA) istifadə edilmişdir. PT komponentlərindən olan TDXA efirini sintez etmək məqsədilə ilk dəfə termiki üsulla ditsiklopentadienə (DTPD) xlorasetat (XA) turşusu birləşdirilmişdir:

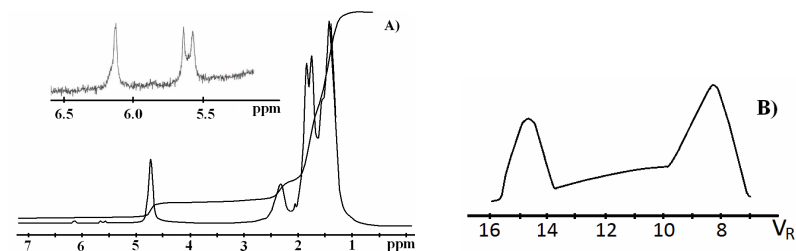


PT kimi yeni sintez edilmiş TDXA-nı istifadə etməkdə məqsəd oliqomerləşmə zamanı uzanmaqda olan radikalın son manqasının reaksiya qabiliyyətini modelləşdirməkdən ibarətdir.

Oliqomerləşmə prosesi 3-17 saat müddətində, 85-90°C temperaturda, təsirsiz qaz (azot və ya argon) mühitində, vaxtaşırı qarışdırmaqla, şüşə ampulalarda su termostatında aparılmışdır. Məhsullar asetonda həll edilmiş, süzülərək PT-dən ayrılmış, vakuumda qovulmuş, alınmış məhsulların fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunmuşdur.

Tənzimləyici sistem iştirakında TH(M)A və S(M)NA monomerlərinin oliqomerləşməsindən alınan oliqomer məhsulların reaksiyaya gətürülmüş komponentlərin nisbətindən və reaksiyanın şəraitindən asılı olaraq molekulyar kütlə göstərijiləri təyin olunaraq onların $M_w=1200-1350$, $M_n=960-560$, eləcə də, $M_w/M_n=1.25-2.41$ intervallarında dəyişdiyi müəyyən edilmişdir. Beləliklə, oliqomerləşmə üsulu ilə alınan nəticələrlə müqayisədə tənzimlənən oliqomerləşmə yolu ilə alınan oliqomerlərin aşağı molekulyar kütləsinə və daha dar molekulyar kütlə paylanması malik olduğu aydın olur.

Aparılan xromatografik analiz nəticələri göstərir ki, MPNK-in tənzimləyici kimi istifadəsi ilə alınmış oliqomer nümunələrinin xromatogramlarında həm aşağı molekulyar kütləli, həm də, nisbətən yüksək molekulyar kütləli fraksiyaların pikləri müşahidə olunur (şəkil 4). Aşağı molekulyar kütləli fraksiyanın miqdarı reaksiyanın şəraitindən, inisiatorun təbiətindən, gətirilən nisbətdən asılı olaraq 50%-dən çox ola bilər.



Şəkil 4. Tsikloheksilakrilat monomerinin MPNK:BP=0.1:1 çəki nisbətində tənzimlənən polimerləşməsindən alınan oliqomer məhsulların NMR spektri (a) və gel-nüfuzediji xromatogram ayrısı (b)

Əldə olunan analizlərin (NMR və gel-nüfuzediji xromatogram vasitəsilə) ümumi nəticələri THA-ın tənzimləyici sistem iştirakında polimerləşməsinin aparılması zamanı zəncirin qırılmasının iki mexanizm üzrə mümkünlüyünə dəlalət edir. Bu mexanizmlərdən biri ikiqat rabitə sonluqlu, aşağı molekulyar kütləli oliqomerlərin (dimer, trimer və s.) alınmasına, digər qırılma mexanizmi isə daha çox yüksəkmolekulyar doymuş oliqomer molekullarının alınmasına səbəb olur.

Sistemdə uzanan radikalın öz aralarında və ilkin radikala rekombinasiyadan tərkibində ikiqat rabitə sonluğu saxlamayan «ölü» oliqomer molekulları da əmələ gələ bilər. Bu isə öz növbəsində molekulyar kütlə paylanmasının bir qədər genişlənməsinə səbəb olur ($M_w/M_n=1$ əvəzinə 1.25-2.41).

Tənzimlənən oliqomerləşmə reaksiyasının aşağıdakı sxem üzrə gətirdiyi təklif olunmuşdur:

rakı ilə (met)akril turşuları birləşdirilərək 86.0-90.0% çıxımla xlor tərkibli akrilat monomerləri sintez olunmuşdur.

7. Monoxlorasetatın norbornenə və DTPD termiki birləşdirilməsi nəticəsində norbornil və dihidroditsiklopentadienil-xlorasetat efirləri alınmış, onlardan tsikloalkilakrilat monomerlərinin tənzimlənən radikal polimerləşməsində inisiator kimi istifadə olunmasının mümkünüyü sübut edilmiş və tənzimləmə mexanizmi təklif olunmuşdur.
8. Sintez olunmuş (met)akrilatlar tənzimləyici sistem kimi istifadə olunmuş mis- tərkibli polimer nanokompozitlərin və inisiatorların iştirakı ilə tənzimlənən radikal polimerləşməsi nəticəsində aşağı molekul kütləsinə ($M_w=1200-1350$, $M_n=960-560$) və dar molekul kütlə paylanması ($M_w/M_n=1.25-2.41$) malik, müxtəlif sahələrdə istifadə oluna bilən praktiki əhəmiyyətli oliqomerlər alınmışdır.

Müəllif elmi rəhbərləri AMEA-nın müxbir üzvü, k.e.d., prof. A.H.Əzizov və k.e.d. M.K.Məmmədova və işin yerinə yetirilməsində kömək göstərən AMEA NKPI-nun əməkdaşlarına öz dərin minnətdarlığını bildirir.

Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir:

1. Məmmədov M.K., Quliyeva Q.M., Quliyeva R.V. Tsikloheksil- vü onun alkil türü-müəlliflərinin (met)akrilat efirlərinin sintezi / Əmummilli lider Heydər Quliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika konfransı, Bakı 2008, 7-8 may, s.132.
2. Mamedov M.K., Kadirli V. S., Kulieva İ.M. Sintez gfirov prisoeediniem xloruksusnoy kislotı k üikloolefinam karkasnoqo stroeniä // Current Obhey Ximii, 2009, №3, s. 468-471
3. Məmmədov M.K., Quliyeva Q.M., Quliyeva R.V. Tsikloheksilmetakrilatlar vü onlarıñ alkil türü-müəlliflərinin sintezi // Azərbaycan. kim. jurnalı, 2009, №2, s.231-234.
4. Quliyeva Q.M., Məmmədov M.K., Əzizov A.H. Tsikloheksen Qisasında tsik-loheksil(met)akrilat monomerlərinin sintezi / Professor A.Q. Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş "Əzvi reagentləri analitik kimyada" Res-publika konfransı, Bakı 2009, s. 68-69.
5. Quliyeva İ.M., Məmmədov M.K., Bektaş N.R., Bağirova Ş.R. Metal polimer nanokompozitlərin iştirakında bəzi akril monomerlərinin tənzimlənən radikal polimerləşməsi / VII Bakinskə Meedunarodnə Mamedalievskə Konferenüə po Nefteximii, Posvəhennə 80-letü İnstitutu Nefteximieskix Proüessov NAN Azerbaydcana. 2009, 29sentəbrə-20kəbrə., str. 227.
6. Mamedov M.K., Piraliev A.Q., Kadirli V.S., Kulieva İ.M. Sintez novix monomeroov – funküionaljnix proizvodnix biüüklüçeskix akrilatov / VII Bakinskə Meedunarodnə Mamedalievskə Konferenüə po Nefteximii, Posvəhennə 80-letü İnstitutu Nefteximieçeskix Proüessov NAN Azerbaydcana. 2009, 29sentəbrə-20kəbrə., str. 199.
7. Quliyeva Q.M. Sianmetilnorbornil(met)akril monomerlərinin sintezi / Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı. Bakı 2009, 22-23 may, s.122.
8. Kulieva İ.M., Alieva R.V., Azizov A.Q., Mamedov M.K., Bektaş N.R., Baqirova Ş.R. Kontroliruemə radikalğnə polimerizaüə üiklo-qeksil(met)akrilatov v prisutstvii iniüüiruöhix sistem na osnove Susodercahix metallpolimernix nanokompozitov / X Meeduna-rodnə Konferenüə po Ximii i Fizikoximii oliqomeroov. Volqoqrad 2009, 7-11 sentəbrə, s.126
9. Quliyeva Q.M. Tsikloheksil(met)akrilat monomerlərinin tənzimlənən radikal polimerləşməsi / AMEA aspirantlarının elmi konfransı. Bakı «Elm», 2009, iyun, s.184
10. Quliyeva İ.M. 2-sianobitsiklo[2.2.1]hept-5-il(met)akrilat monomerlərinin sintezi / Əmummilli lider Heydər Quliyevin anadan olmaşının 87-ci ildüñğ-mğnı həsr olunmuş doktorant, magistr vü

- günc tədqiqatçıların IV Respublika elmi konfransı, Bakı 2010, s.113.
11. Mamedov M.K., Kulieva İ.M., Azizov A.Q. Sintez 2-üianobitüiklo[2.2.1]hept-5-ena i akrilovix gfirov na eqo osnove // Proüessı nefteximii i neftepererabotki, 2010, 3-4, s.244-248.
 12. Kulieva İ.M., Mamedov M.K., Azizov A.Q., Alieva R.V. Sintez novix monomero-v-üianmetilnorbornilakrilatov // Curn. prik. ximii, 2010, t.83, vıp.7, s.1228.
 13. Məmmədov M.K., Əzizov A.H., Quliyeva İ.M. Tsikloheksen v (met)akril turulların əsasında akrilat monomerlərinin sintezi // Azərbaycan. kim. jurnalı, 2010, №4, s.34-37.
 14. Quliyeva İ.M. Radikal inisiatorlar və Ju- polimer nanokompozit iştirakında tsikloheksil(met)akrilat, sian(metil)norbornilakrilat monomerlərinin tənzimlənən radikal polimerləşməsi / AMEA aspirantlarının elmi konfransı, Bakı «Elm», 2010, iyun, s.157.
 15. Məmmədov M.K., Quliyeva İ.M. Tsiklopentilakrilat monomerlərinin sin-tezi // Kimya Problemləri, 2011, №3, s.437.
 16. Kulieva İ.M., Mamedov M.K., Alieva R.V., Baqirova Ş.R. Plenkoobra-zuohie materialı na osnove oliqomero-v üikloqeksil- i üan(metil)ak-rilatov / Sbornik trudov IV Meedunarodnoy Konferenüii-şkolı po Ximii i Fizikoximii oliqomero-v. Kazanğ, 2011 q, 30 may-4 iöng, s.148.
 17. Quliyeva İ.M., Məmmədov M.K., Əzizov A.H., Əliyeva R.V. Tsikloheksil(met)akrilatların Ju tərkibli metal polimer nanokompozit və inisiator iştirakı ilə radikal polimerləşməsi // Azərbaycan. curn., 2011, №2, s.19.
 18. Quliyeva İ.M. Tsiklopentilakrilat monomerlərinin sintezi və xassələrinin öyrənilməsi / AMEA aspirantlarının elmi konfransı, Bakı «Elm», 2011, iyun, s.157.
 19. Məmmədov M.K., Quliyeva İ.M. Tsiklopentilakrilat monomerlərinin sin-tezi və xassələrinin öyrənilməsi / Günc alimlərin I elm festivalı zərzi-v-sində keçirilmiş elmi konfransın materialları, Bakı, 2011, s.422.
 20. Quliyeva İ.M. Nano- TiO₂ katalizatorunun iştirakı ilə ditsiklopentadien əsasında 5-xlormetilnorborn-2-enin sintezi / Günc alimlərin II Respublika innovativ ideya Yarmarkası” elm festivalı zərzi-v-sində keçirilmiş elmi konfransın materialları, Bakı, 2012, 25-27, s. 171
 21. Məmmədov M.K., Quliyeva İ.M., Usubova S.İ. 5-xlormetilnorbornil-2-akrilatın sintezi / VII Bakinskə Meedunarodnə Mamedalievskə Konferenüiə po Nefteximii, Bakı, 2012, 3-6 oktyabr, s.128.

22. Quliyeva İ.M., Məmmədov M.K. 5-Karboksilbitsiklo[2.2.1]hept-2-il(met)akrilat monomerlərinin sintezi // 1st Jhemistry and Jhemijal Engineering Jonferenje, Baku 2013, 17-21 april, p. 255-258.
23. Quliyeva İ.M., Məmmədov M.K. Karboksilbitsiklo[2.2.1]hept-2-enin sintezi / Gümmüllü lider HEYDÖR QULİYEVİN anadan olmasın 90-cı ildünğmğnı həsər olunmuş doktorant, magistr və günc tədqiqatçıların “KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ” VII Respublika Elmi Konfransı, Bakı 2013, 2-3 may, s.126-127.

İlaxa Mamedali Kızı Kulieva

Sintez monoüikloalkil-, funksionalğno zamehənnix biüikloalkilakrilatnıx monomero-v i oliqomero-v

REZÖME

Razrobotan gffektivniy metod poluçeniə pəti- i şestiçlennix üikloal-kilakrilatnıx monomero-v, gterifikasiüey üiklopentanola i üikloqeksanola akrilovımi kislotami s primeneniem dostupnoqo qeteroqennoqo katalizatora naftalin-1,5-disulğfokislotı. Osuehstvlən alğternativniy, bolee gffektivniy sposob poluçeniə akrilatov, prisoedineniem akrilovıx kislot k üikliçeskim olefinovıu uqlevodorodam i ix metilzamehənnım proizvodnım. S gtoy üelğö primenen katalizator BF₃O(C₂H₅)₂i sintezirovanı s visokim vıxodom sootvetstvuhie monomerı. Provedeni takce obşirnie issledovaniə v oblasti poluçeniə funksionalğno zamehennix proizvodnix (-COOH, -CN, -CH₂Cl) biüikliçeskix akrilovıx monomero-v. Vpervie sintezirovanı 5-karboksilbiüiklo[2.2.1]hept-2-il akrilat i metakrilatı, 5-üianbiüiklo[2.2.1]hept-2-il akrilat i metakrilatı, katorie əvləötsə reaküionnosposobnımi monomerami dlə poluçeniə na ix osnove praktiçeski üennix oliqomero-v. V otliçie ot suhestvuöhix sposobov poluçeniə ukazannix novix monomero-v, nami razrobotan gffektivniy metod termiçeskoqo prisoedineniə akrilovıx kislot k funksionalğno zamehennım norbornenovıu uqlevodorodom. Vpervie pokazano, çto akrilovie kislotı bez katalizatora termiçeski prisoediñötsə k ukazannım norbornenovıu soedineniem s obrazavaniem akrilovıx monomero-v s visokim vıxodom.

İzüçena takce requirueməə oliqomerizaüiə sintezirovannix mono-üikloalkil-, biüikloalkilakrilatov v prisutstvii Su-soder-cahix polimernix nanokompozitov (MPNK) i radikalğnıx iniüiatorov. Ustanovleno, çto v zavisimosti ot vibrannoqo soot-noşeniə MPNK k iniüiatoru vozmocno requirovanie oliqomerizaüii üikloqeksil(met)akrilatov s obrazova-

niem nizkomolekulərnix uzko raspredelənnix olqomerov i makromonomerov.

Plənkooobrazuöhie svoystva sintezirovannix oliqomerov ispitani v İnstitute Polimernix Materialov NANA i oni rekomendovani dlə ispolğzovanio pri priqotovlenii detaley optičeskix priborov različnoqo naznaçeniö.

İlahə Məmmədali qızı Guliyeva

Synthesis of monocycloalkyl-, functionally substituted bicycloalkylacrylate monomers and oligomers

SUMMARY

The effective method of obtaining of five- and six- membered cycloalkyl (met)acrylate monomers through esterification of cyclopentanol and cyclohexanol by acrylic acids with application of the available heterogeneous catalyst-naphthalene-1,5-disulfoacid was developed. Alternative, more effective way of obtaining acrylates, by addition of acrylic acids to cyclic olefinic hydrocarbons and their methyl- substituted derivatives was worked out. For this purpose, the catalyst $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ was used and respective monomers are synthesized in high yields.

Extensive researches for obtaining functionally substituted derivatives ($-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$) of bicyclic acrylate monomers were also conducted. For the first time 5-carbobicyclo[2.2.1]hept-2-yl acrylate and methacrylates, 5-cyanbicyclo[2.2.1]hept-2-yl acrylate and methacrylates were synthesized which are reactionable monomers for obtaining practically valuable oligomers on their basis. Unlike existing ways of obtaining specified new monomers, we have developed an effective method of thermal addition of (met)acrylate acid to functionally substituted norbornen hydrocarbons. For the first time it was shown that (met)acrylic acids without the use of catalyst may be thermally attached to specified norbornen compounds with formation of acrylate monomers with a high outputs.

Controlled oligomerization of the synthesized monocycloalkyl-, bicycloalkylacrylates in the presence of Su-containing polymer nanocomposites (MPNC) and radical initiators was also studied. It was established that depending on the ratio of MPNC and the initiator used oligomerization of cyclohexyl(meth)acrylates can be regulated to obtain

low molecular weight narrow distributed oligomers and macromonomers.

The film forming properties of the synthesized oligomers were tested in the Institute of Polymer Materials ANAS and they were recommended for the use in preparing partes of the different optical devices.

**NAÜİONALĞNAƏ AKADEMİƏ NAUK AZERBAYDCANA
İNSTITUT NEFTEXİMİÇESKİX PROÜESSOV
im. AKADEMİKA Ö.Q.MAMEDALİEVA**

Na pravax rukopisi

İLAXA MƏMEDALİ KIZI KULİEVA

SİNTEZ MONOÜİKLOALKİL-, FUNKÜİONALĞNO ZAMEHƏNNİX BİÜİKLOALKİLAKRİLATNİX MONOMEROV İ OLİQOMEROV

Cpeüialğnostğ: 2314.01 – Nefteximio
2304.01 – Ximio makromolekul

A V T O R E F E R A T

dissertaüii na soiskanie uçenoy stepeni
doktora filosofii po ximiçskim naukam

Baku – 2013