

UOT 547.345.339.2

XÜSUSİ TƏYİNATLI POLİMERLƏRİN ALINMASINDA İSTİFADƏ OLUNAN NİTRİLTƏRKİBLİ EPİSULFİDLƏRİN SİNTEZİ

¹MUSTAFAYEV MUSA MUSA oğlu

²BAYRAMOV QORXMAZ KƏRİM oğlu

³CAVADOVA SADƏGÜL HƏSƏN qızı

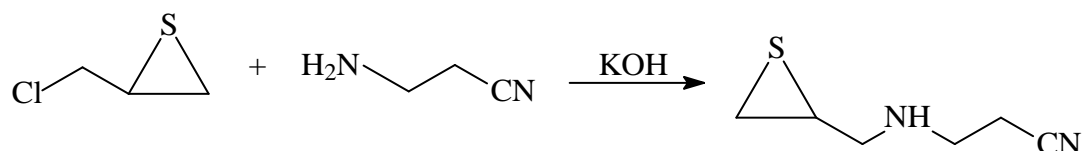
Sumqayıt Dövlət Universiteti, 1,2 - dosent, 3 - baş müəllim

musa.mustafayev.1962@mail.ru

Açar sözlər: xüsusi təyinatlı polimerlər, nitriltərkibli episulfidlər, aminpropionitrillər, spektroskopiya, valentlik rəqsləri, epoksidian qatranı, modifikator.

Son dövrlərdə polimer materiallarından və plastik kütlələrdən hazırlanan müxtəlif məmulatların ekstremal şəraitlərdə istifadə olunmalarına tələbatın artması ilə əlaqədar olaraq, uzun müddət yüksək temperatur şəraitində istismar oluna bilən xüsusi təyinatlı polimer materiallarının hazırlanması istiqamətində intensiv tədqiqatlar aparılır. [1-3] Odur ki, tərkibində eyni zamanda kükürd və azot atomları olan çoxfunksiyalı birləşmələrin yeni növlərinin sintezi müasir tətbiqi kimyanın və kimya texnologiyasının qarşısında duran başlıca problemlərdən biridir. Bu növ birləşmələr həm nəzəri cəhətdən əhəmiyyət kəsb edir, həm də yeni növ xüsusi təyinatlı birləşmələrin alınmasında istifadə olunur.

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, episulfidlərin sintezində müxtəlif üsullardan istifadə edilir. Tərkibində nitril qrupu saxlayan episulfidlərin sintezi R.A.Sultanov və əməkdaşlarının təklif etdiyi üsuldən istifadə etməklə həyata keçirilmişdir. [4] Bu üsul β-(alkil, alkenil) aminpropionitrillərin kalium hidroksid iştirakında tioepixlorhidrinlə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedərək müvafiq nitriltərkibli episulfidlərin alınması ilə nəticələnir:



R – CH₃ (I), C₂H₅ (II), C₃H₇ (III), i-C₃H₇ (IV), C₄H₉ (V), i-C₄H₉ (VI), C₆H₁₁ (VII), CH₂=CH-CH₂ (VIII).

Sintez olunan episulfidlərin təmizliyinə xromatoqrafik analiz üsulu ilə nəzarət edilmiş, quruluşları isə İQ-spektroskopiya üsulunun köməyi ilə təyin edilmişdir. Belə ki, məsələn, QMX-nin nəticələrinə görə, təmizliyi 99.8 % olan N-metil-N-(β-sianetil)-N-(2,3-epitiopropil)aminin (I) İQ-spektrində 2250, 1259, 916 və 859 sm⁻¹ sahələrində udma zolaqları vardır ki, onlar da müvafiq olaraq nitril, episulfid və üçlü amin qruplarının valentlik rəqslərinə məxsusdur. [5] Spektrin 1680-1640 sm⁻¹ tezlikli sahəsində CH₂=CH- qrupunu səciyyələndirən udma zolağı yoxdur. Araşdırılan spektrdə –CH–CH₃ qrupunun C–H rabitəsinin valentlik (3600-2800 sm⁻¹, LiF prizması) və deformasiya rəqsləri (1500-1300 sm⁻¹, NaCl prizması) üçün səciyyəvi olan udma zolağı da müşahidə edilmir.

Tədqiqat zamanı β-(alkil, tsikloheksil, alkenil)aminpropionitrillərin qələvi mühitdə tioepixlorhidrinlə reaksiyasından tərkibində nitrilqrupu saxlayan episulfidlərin 8 yeni nümayəndəsi sintez edilmiş, tərkib və quruluşları müasir fiziki-kimyəvi analiz metodlarının köməyi ilə təyin

edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, birli aminlərdə alkil radikalının böyüməsi və normal quruluşlu alkil radikalının şaxəli quruluşlu radikalla əvəz olunması episulfidlərin çıxımını artırır.

Sintez olunan episulfidlərin müxtəlif kimyəvi birləşmələrlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları həyata keçirilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunan episulfidlərdə epitiogrup çox fəaldır və aminlər, hidrogenxlorid və Qrinyar reaktivi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq uyğun törəmələr əmələ gətirir.

Sintez olunan episulfidlərin bəzi nümayəndələri laboratoriyaya şəraitində ED-20 markalı sənaye epoksidian qatranına modifikator kimi sınaqdan keçirilmiş və qənaətbəxş nəticələr əldə olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, tərkibində allil radiakalı saxlayan episulfidlə modifikasiya olunmuş epoksidian qatranının dartılmaya qarşı müqaviməti və adgeziya qabiliyyəti modifikasiya olunmamış qatrana nisbətən xeyli yüksəkdir.

Təcrübi hissə.

N-metil-N-(β-sianetil)-N-(2,3-epitiopropil)amin (I). Mexaniki qarışdırıcı, əkssoyuducu, termometr və damcı qıfı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı yumrudibli reaksiya kolbasına 10.8 q (0.1 mol) yeni qovulmuş tioepixlorhidrin yerləşdirilir. İntensiv qarışdırılaraq 5 °C temperatura qədər soyudulduqdan sonra üzərinə 8.4 q (0.1 mol) 3-(metilamin)propannitril əlavə edilir. Göstərilən miqdarda aminnitrilin əlavə edilməsi başa çatdıqdan sonra reaksiya kütləsi 6 saat müddətində qarışdırılır və səhərə qədər kolbada saxlanılır.

Ertəsi gün kolbadakı bərkimiş kütlənin üzrinə 200 ml susuz dietil efiri əlavə olunur. İntensiv qarışdırılaraq soyudulmaqla üzərinə 5.6 q narın xırdalanmış KOH əlavə olunur.

Bundan sonra kolbadakı qarışıq efinin qaynama temperaturunda yenidən 8 saat ərzində qarışdırılır. Qarışıq süzəgcdən keçirilərək əmələ gələn duzdan təmizlənir. Süzəgəc üzərindəki duz iki dəfə efilə yuyulur. Efir qalıqları və filtrat birləşdirilir və közərdilərək susuzlaşdırılmış CuSO₄ üzərində 12 saat müddətində qurudulur.

Tərkibindən atmosfer təzyiqində distillə ilə efir qovulduqdan sonra qalan qalıqdan vakuumda distillə ilə 2.4 q məqsədlik məhsul olan N-metil-N-(β-sianetil)-N-(2,3-epitiopropil)amin (I) alınır. Təkrar distillə edilərək aşağıdakı fiziki sabitləri təyin edilmişdir.

T. qay. 105-106 °C (1.5 mm c. süt.), n_D^{20} 1.4898, d_4^{20} 1.022. Çıxım 15.4 %. Tapıldı: C 53.41, 53.68; H 7.89, 7.96; N 17.38, 17.57 %; MR_D 44.146. C₇H₁₂SN₂. Hesablandı: C 53.81; H 7.74; N 17.93%; MR_D 44.046.

Aşağıdakı nitriltərkibli episulfidlər də analoji şəraitdə sintez edilmişdir.

N-etil-N-(β-sianetil)-N-(2,3-epitiopropil)amin (II). I Təcrübə şəraitində 10.8 q (0.1 mol) yeni qovulmuş tioepixlorhidrin və 9.8 q (0.1 mol) 3-(etilamin)propannitrildən 3.4 q N-etil-N-(β-sianetil)-N-(2,3-epitiopropil)amin (II) alınmışdır. T. qay. 111-112 °C (0.5 mm c. süt.), n_D^{20} 1.4892, d_4^{20} 1.0214. Çıxım 20.0 %. Tapıldı: C 56.25, 56.41; H 8.13, 8.24; N 16.57, 16.71%; MR_D 48.10. C₈H₁₄SN₂. Hesablandı: C 56.43; H 8.29; N 16.45%; MR_D 48.69.

N-propil-N-(β-sianetil)-N-(2,3-epitiopropil)amin (III). T. qay. 121-122 °C (0.5 mm c. süt.), n_D^{20} 1.4990, d_4^{20} 1.0194. Çıxım 30.0 %. Tapıldı: C 58.56, 58.41; H 8.32, 8.46; N 15.12, 15.46 %; MR_D 53.06. C₉H₁₆SN₂. Hesablandı: C 58.69; H 8.69; N 15.21 %; MR_D 53.01.

N-izopropil-N-(β-sianetil)-N-(2,3-epitiopropil)amin (IV). T. qay. 124-125 °C (1.0 mm c. süt.), n_D^{20} 1.5012, d_4^{20} 1.0235. Çıxım 20.0 %. Tapıldı: C 58.52, 58.33; H 8.67, 8.71; N 15.96, 15.11 %; MR_D 53.02. C₉H₁₆SN₂. Hesablandı: C 58.69; H 8.69; N 15.21 %; MR_D 53.01.

N-butil-N-(β-sianetil)-N-(2,3-epitiopropil)amin (V). T. qay. 141-142 °C (0.5 mm c. süt.), n_D^{20} 1.4998, d_4^{20} 0.9967. Çıxım 40.0 %. Tapıldı: C 60.23, 60.90; H 9.02, 9.18; N 14.48, 14.23 %; MR_D 58.52. C₁₀H₁₈SN₂. Hesablandı: C 60.60; H 8.06; N 14.19 %; MR_D 57.99.

N-izobutil-N-(β-sianetil)-N-(2,3-epitiopropil)amin (VI). T. qay. 144-145 °C (1.0 mm c. süt.), n_D^{20} 1.4994, d_4^{20} 0.9917. Çıxım 35.0 %. Tapıldı: C 60.81, 60.86; H 9.15, 9.21; N 14.48, 14.29 %; MR_D 57.62. C₁₀H₁₈SN₂. Hesablandı: C 60.60; H 8.06; N 14.19 %; MR_D 57.99.

N-tsikloheksil-N-(β -sianetil)-N-(2,3-epitiopropil)amin (VII). T. qay. 152-153 °C (0.5 mm c. süt.), n_D^{20} 1.5220, d_4^{20} 1.0280. Çıxım 47.0 %. Tapıldı: C 64.42, 64.13; H 8.88, 8.71; N 16.42, 16.91 %; MR_D 65.50. $C_{12}H_{20}SN_2$. Hesablandı: C 64.29; H 8.89; N 16.78 %; MR_D 57.99.

N-allil-N-(β -sianetil)-N-(2,3-epitiopropil)amin (VIII). T. qay. 128 °C (0.5 mm c. süt.), n_D^{20} 1.5226, d_4^{20} 1.0325. Çıxım 55.0 %. Tapıldı: C 59.21, 59.13; H 7.81, 7.58; N 15.12, 15.02 %; MR_D 52.75. $C_9H_{14}SN_2$. Hesablandı: C 59.34; H 7.69; N 15.38 %; MR_D 52.86.

Epoksidian qatranı və siantərkibli episulfidlərdən polimer kompozisiya materialının hazırlanması.

100 kütlə hissə epoksidian qatranına qarışdırıla-qarışdırıla 5, 10 və 15 kütlə hissə I, II, V və VIII nitriltərkibli episulfidlər əlavə olunur. Alınan kütləyə 15 kütlə hissə bərkidici-polietilenpoliamin əlavə edilir. Nəticədə, açıq-sarı rəngli kütlə alınır və əvvəlcədən hazırlanmış qəliblərə tökülərək 16 saat müddətində otaq temperaturunda saxlanır. Bundan sonra 60, 80 və 120 °C temperatura qədər qızdırılaraq fiziki-mexaniki xassələri təyin edilir.

ƏDƏBİYYAT

1. Дринберг С. А., Кузнецов В.С., Московцев Н.Г. Лакокрасочные материалы и их применение. 2002, № 1, с. 10
2. Марков М.А., Коротнева И.С., Миронова Н.М., Петухова Е.А. / Материалы международной научной конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия». Ярославль: Ярославский государственный университет, 2002, с.114
3. Bayramov Q.K., Mustafayev M.M., Ağayev Ə.Ə. Episulfid və nitriltərkibli monomerlərin sintezi. / Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri III Respublika konfransının materialları. Sumqayıt, 2015, s. 33
4. Bayramov Q.K., Məmmədova R.İ., Nəsirova İ.M. Tərkibində nitril qrupu saxlayan tiiranların sintezi və xassələrinin tədqiqi. // Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Neftkimya sintezi üzrə Respublika elmi-praktik konfransın materialları. Bakı, 2-3 dekabr 2014, II cild, s. 5-9
5. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971, 264 с.

РЕЗЮМЕ

СИНТЕЗ НИТРИЛСОДЕРЖАЩИХ ЭПИСУЛЬФИДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ОСОБОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Мустафаяев М.М., Байрамов Г.К., Джавадова С.Г.

Ключевые слова: полимеры особого назначения, нитрилсодержащие, эписульфиды, аминопропионитрилы, спектроскопия, валентные сигналы, эпоксидиановые смолы, модификатор.

Исследованы реакции тиоэпихлоргидрина в присутствии гидроксида калия с β -(алкил, циклоалкил, алкенил)аминопропионитрилами. Синтезированы новые представители нитрилсодержащих эписульфидов и установлены состав и строение вновь синтезированных соединений с помощью современных физико-химических методов анализа.

Установлено, что в первичных аминах с увеличением длины алкильного радикала и при замене алкильного радикала нормального строения с алкильным радикалом разветвленного строения выходы полученных продуктов реакции увеличиваются.

SUMMARY
SYNTHESIS OF NITRILE-CONTAINING EPISULFIDES USED
FOR OBTAINING POLYMERS OF SPECIAL PURPOSE

Mustafayev M.M., Bayramov G.K., Javadova S.H.

Key words: *polymers of special purpose, nitrile-containing, episulfides, aminopropionitriles, spectroscopy, valence oscillations, epoxy diene resins, modifier.*

The thioclorohydrin reaction in the presence of potassium hydroxide with β -(alkyl, cycloalkyl, alkenyl) aminopropionitriles has been investigated.

New representatives of the nitrile-containing episulfides have been synthesized and the composition and structure of resynthesized compounds by modern physical-mechanical methods of analysis have been established.

It has been established that in primary amines with increase of alkyl radical length and in substitution of alkyl radical of normal structure with alkyl radical of branched structure the yields of prepared products of reaction increase.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	16.01.2020
	Son variant	10.03.2020