

MÜHAZİRƏ 1

FENOL SIRA BİRLƏŞMƏLƏR HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT

Polimer materialları qiymətli fiziki-mexaniki xassələrlə bərabər, işığın, temperaturun, O₂-nin, havanın və s. iştirakı ilə qocalma kimi çatışmayan cəhətlərə də malikdirlər.

Polimer materiallarının işığa və temperatura qarşı davamlılığının artırılması üsullarından biri onlara stabilizatorların daxil edilməsidir. Ancaq aşağı molekul çəkili stabilizatorlar: uçuculuq-(eyni zamanda onların zəhərli olmasına səbəb olur), polimer materialından tərləyib çıxmaq, müxtəlif həlledicilərlə ekstraksiya olunmaq kimi çatışmayan cəhətlərə də malikdirlər. Bundan başqa aşağı molekul çəkili stabilizatorlar örtük əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik deyillər. Bu da polimer materiallarının səthinin oksidləşmədən qorunmasında onlardan istifadə olunmasına imkan vermir. Onların polimer materiallarına əlavə edilməsi məmulatın alınmasından əvvəl aparılmalıdır ki, bu da texnoloji çətinliklər- az miqdarda stabilizatorun polimer kompozisiyasının böyük həcmində bərabər paylanmasının təmin olunması kimi çətinliklər yaradır. Məlum stabilizatorların çoxu polimer materiallarının rənglənməsinə səbəb olur.

Göstərilən çatışmamazlıqlar ya yüksək molekul çəkili stabilizatorlardan istifadə etməklə, ya da polimerin kimyəvi stabilləşməsi yolu ilə aradan qaldırıla bilər.

Yüksək molekul çəkili stabilizatorlar uçucu deyirlər, tərləməklə kənar olurlar, polimerdən hazırlanmış məmulatı effektiv müdafiyyə edirlər. Ancaq yüksək molekul çəkili stabilizatorların sintezinin məlum üsulları çox mürəkkəb olması ilə diqqəti cəlb edir.

Polimer materiallarının istismar müddətinin kimyəvi stabilləşmə ilə uzadılması üsulu perspektivli üsuldür və 2 yolla həyata keçirilir:

1) Əsas monomer stabilləşdirici qrup saxlayan somonomerin az miqdarı ilə birgə polimerləşdirilir;

2) Polimer anoloji çevrilmədir və bu usul texnoloji üsul çətinliklərlə əlaqədardır.

Birinci üsulda stabilizatordakı qruplar məsələn- OH-qrupu polimerləşmə reaksiyasına tormozlayıcı təsir göstərir.

Ona görə də kimyəvi stabilləşmənin daha perspektivli bir üsulundan istifadə olunur, belə ki, əsas monomerlə polimerləşməni tormozlamayan somonomerin az miqdarı sopolimerləşdirilir. Bununla bərabər polimer zəncirinə daxil olan manqalar polimer materiallarının emalı və istismar prosesində stabilləşdirici xassə əldə edirlər.

Bu nöqteyi-nəzərdən alkenilfenollar və onların törəmələri sənaye əhəmiyyətli, yüksək molekul çəkili stabilizatorların, ingibitorların, plastifikatorların alınmasında əvəzsiz başlanğıc maddələr hesab olunur.

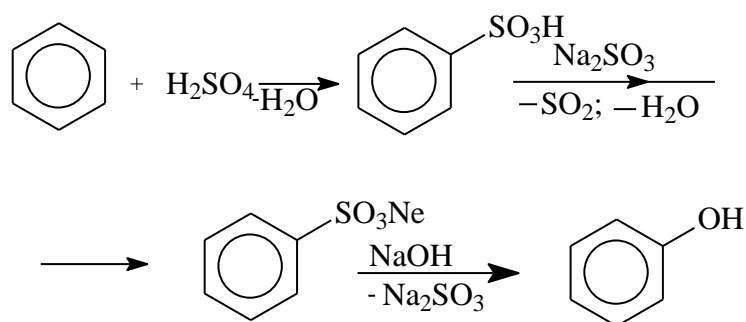
Fenolların mühüm alınma üsulları

Sənayedə yanacaqların termiki emalı ilə yanaşı fenollar həmçinin sintetik üsulla da alınır. Fenolların neft- kimyəvi xammaldan alınması yanacaqların termiki emalı məhsullarından alınmasına nisbətən bir sıra üstünlüklərə malikdir:

proses daha selektivdir və çoxlu sayda əlavə məhsulların alınması müşahidə olunmur.

Sintetik yolla istənilən fenolu, lazımi miqdarda almaq olur. Fenolların sənaye əhəmiyyəti kəsb edən mühüm alınma üsullarından bəzilərini nəzərdən keçirək:

1) Fenolların qədim alınma üsullarından biri benzolun sulfolaşmasından alınan benzolsulfoturşusunun neytrallaşmasından, alınmış Na-sulfonatın bərk NaOH iştirakı ilə 300-350°C temperaturda əridilməsindən alınmasıdır.



Bu üsul hal-hazırda da benzoldan fenolun və naftalindən β-naftolun alınmasında istifadə olunur. Bu üsul toluoldan p-krezolun alınmasında da

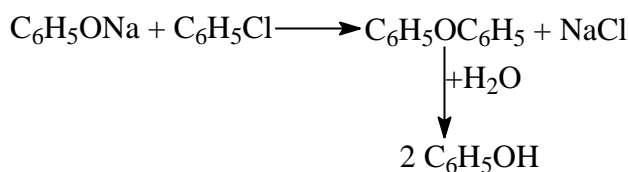
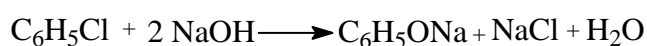
perspektivli üsul hesab olunur. Bu üsul həmçinin fərdi ksilenolların ksilollardan alınmasında da tətbiq oluna bilər.

2) Fenolun katalizatorların iştirakı ilə benzoldan xlor benzolun alınması və onun qələvi ilə işlənməsindən sintezi.

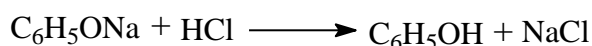
Benzolun xlorlaşması 75-85°C temperaturda metal halogenidlərinin iştirakı ilə aparılır.

Sənayedə benzolun xlorlaşması FeCl₃ iştirakı ilə (0.05-0.2% miqdarında) aparılır. Alınmış xlorbenzol 10-15% NaOH məhlulu (sulu) ilə 300-350°C temperaturda və 250-300 atm təzyiqdə hidroliz olunur.

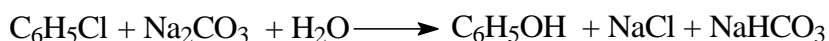
Xlor benzolun qələvi hidrolizi sənayedə 1928-ci ildə aparılmışdır. Xlorbenzolun qələvi hidrolizində natrium fenolyatla bərabər xeyli miqdarda difenil efiri də alınır ki, o da reaksiya şəraitində fenola qədər hidrolizə məruz qalır:



Alınmış Na fenolyat HCl ilə parçalanaraq fenol əmələ gətirir.



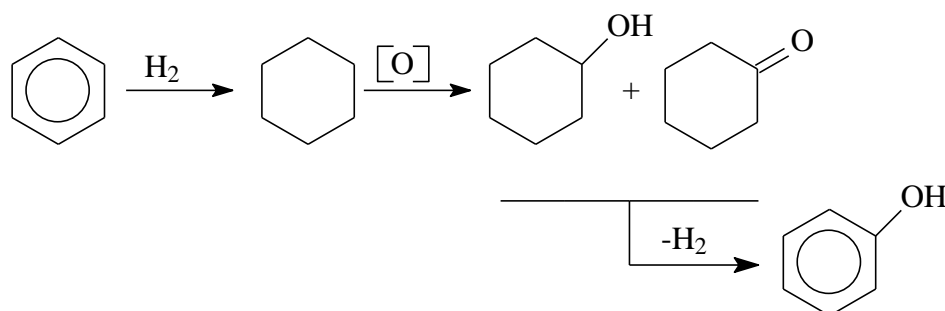
Sənayedə çox vaxt NaOH əvəzinə Na₂CO₃-dan istifadə olunur ki, o bilavasitə fenol alınmasına imkan verir.



Proses 320°C temperaturda 204 atm təzyiqdə C₆H₅Cl:Na₂CO₃-1:1.25 miqdarında aparılır.

3. Fenolun benzoldan və α-naftolun naftalindən sənaye miqyasında alınmasında tsikloheksan üsulundan da istifadə olunur. Bu üsul aromatik karbohidrogenlərin müvafiq tsikloalkana hidrogenləşməsi və axırınının karbinol

və keton qarışığına oksidləşməsi və onların dehidrogenləşməsindən fenolların alınmasına əsaslanır.

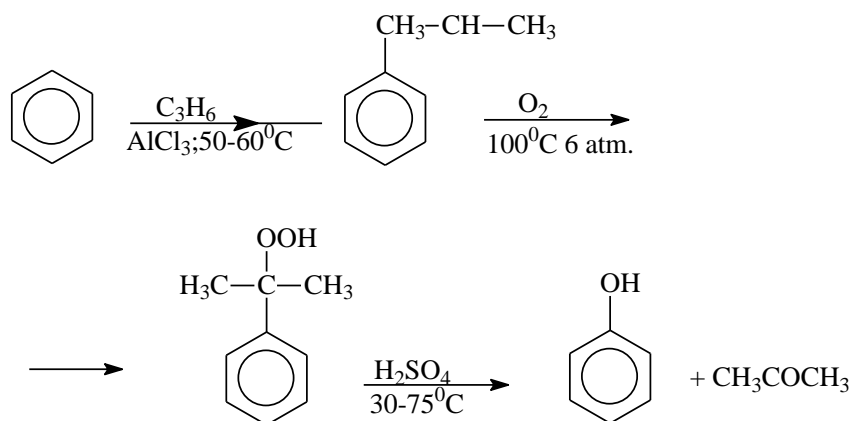


Sənayedə aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi tsikloheksan və tetralinin alınmasında istifadə olunur. Proses Ni və Ni-Cr katalizatorunun iştirakı ilə 100-200°C temperaturda və 30-50 atm təzyiqdə aparılır.

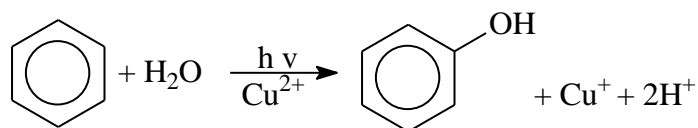
Tsikloheksanın oksidləşməsi 160-180°C temperaturda, təzyiq altında, katalizatorsuz və ya dəyişən valentli metalların (Co, Mn, Cr, V, Cu, Fe) müxtəlif duzlarının iştirakı ilə havanın oksigeni ilə aparılır. Bunlardan ən yüksək aktivliyə kobalt katalizatorları malikdirlər.

4. Hal-hazırda fenol istehsalında ən universal üsul kumolun oksidləşməsindən alınmış hidroperoksidlərin turşusunun təsiri ilə parçalanmasıdır. Bu proses üç əsas mərhələdən ibarətdir:

- 1) benzolun propilənlə alkilləşməsi
- 2) alınmış izopropilbenzolun və ya kumolun havanın oksigeni ilə oksidləşməsi
- 3) Hidroperoksidin- hiperizin turş- katalitik parçalanması:



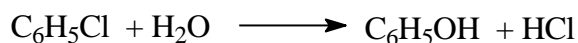
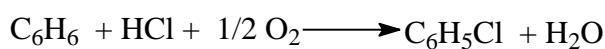
Benzolun sulu məhlulda CuSO_4 və ya FeSO_4 iştirakı ilə oksidləşməsi də təklif olunmuşdur. Reaksiya $180\text{-}200^\circ\text{C}$ temperaturda yüksək sürətlə gedir və 57% fenol alınır.



6. Aromatik karbohidrogenlərin xlorlu törəmələrinin buxar fazada hidrolizi (bilavasitə su ilə) üsulu daha əlverişlidir. Bu üsulun tətbiqi yüksək təzyiqli istifadə olunmasının və fenolyatın emalı mərhələsinin aradan çıxmasını təmin edir.

Bu üsul Raşiq üsulu adlanır. Katalizator kimi əsasən silikogel və fosfatlardan istifadə olunur.

Fenolun bu üsulla alınması iki mərhələdə həyata keçirilir. Birinci mərhələdə benzolun oksixlorlaşmasından xlorbenzol alınarsa, ikinci mərhələdə isə alınmış xlorbenzol su buxarı ilə hidroliz edir.



Benzolun oksixlorlaşması buxar fazada $250\text{-}270^\circ\text{C}$ temperaturda Al_2O_3 üzərinə hopdurulmuş Cu və ya Fe oksidlərinin-katalizatorlarının iştirakı ilə aparılır. Benzolun xlorlaşması 17%-li xlorid turşusunun iştirakı ilə aparılır.

Hava: $\text{HCl} = 0.7 \text{ kq} : 1 \text{ kq } 17\text{-li HCl}$

Xlorbenzolun hidrolizi su buxarı ilə $450\text{-}550^\circ\text{C}$ -də silikogel və ya kalium fosfatın iştirakı ilə aparılır.

MÜHAZİRƏ 2

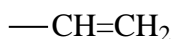
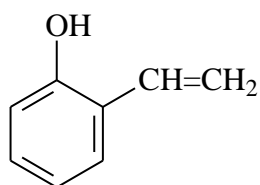
Molekulunda bu və ya digər funksional qruplar, o cümlədən-OH,-COOH, -COH, -NH₂ qrupları saxlayan birləşmələrə funksional əvəzli birləşmələr deyilir. Bunların içərisində fenol sıra birləşmələri əhəmiyyət kəsb edir.

Bu birləşmələrdə iştirak edən-OH qrupu, həmçinin benzol həlqəsində- orto və - para vəziyyətdə elektrofil əvəzolunma reaksiyaları hesabına küllü miqdarda

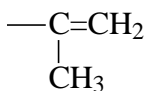
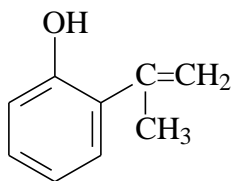
yeni maddələr sintez etmək mümkündür. Aparılan kimyəvi çevrilmələr nəticəsində yanacaqlara yağlara əlavələr, korroziyaya qarşı inhibitorlar və s. kimi yeni maddələr alınır. Beləliklə funksional əvəzli fenol sıra birləşmələri neft- kimya sənayesində əhəmiyyət kəsb edən birləşmələrin alınmasında başlanğıc maddələrdir.

Beləliklə, molekulunda aromatik halqa ilə qoşulmuş və izolə olunmuş ikiqat rabitə, müxtəlif ölçülü alkil qrupları, eləcə də müxtəlif heteroatom saxlayan fenol sıra birləşmələrə funksional əvəzli birləşmələr deyilir. Fenol molekulunda 2 qat əlaqə saxlayan birləşmələr xüsusi ilə əhəmiyyət kəsb edir. Onları şərti olaraq 2 qrupa bölmək olar:

1-ci qrupa aiddir: 2 qat rabitə benzol həlqəsinə qoşulmuş vəziyyətdədir. Buna misal olaraq vinil-; izopropenil-; propenil- fenolları misal göstərmək olar:

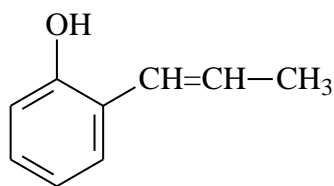


vinil qrupu o-; p-vəziyyətdə ola bilər



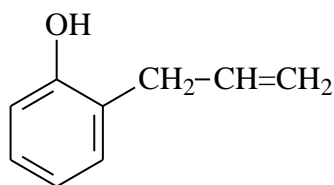
-izopropenil qrupu da o-; p-vəziyyətdə

ola bilər



propenilfenol

II qrupa aid olan birləşmələrdə 2 qat rabitə benzol həlqəsində ilə izolə olunur.



allilfenol

Göstərilən I və ya II qrup birləşmələrə ümumi şəkildə alkenilfenollar da deyilir.

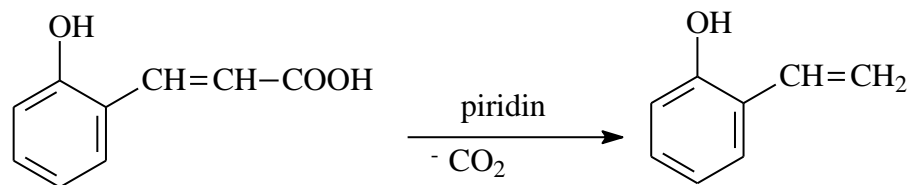
Göstərilən sinif birləşmələr 2qat rabitənin vəziyyətindən asılı olaraq reaksiyaya qirmə qabiliyyətinə görə (xüsusilə radikal polimerləşmə) bir-birindən fərqlənirlər.

Aromatik həlqə ilə qoşulmuş ikiqat əlaqə saxlayan aktiv alkenilfenollar radikal polimerləşməsində izolə olunmuş alkenilfenollarla müqayisədə daha aktiv olurlar. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, son illər allil qrupu saxlayan fenollar əsasında çoxlu sayda kimyəvi reaksiyalar aparılmış, bitkilərdə olan təbii birləşmələrin analoqu olan müxtəlif tsiklik üzvi birləşmələr sintez olunmuşdur.

Hər iki növ alkenilfenollar və vinilfenollar əsasında alınmış sopolimerlər müxtəlif metalların, onların sulfid və oksidlərinin nano hissəciklərinin alınması üçün daşıyıcı rolunu oynayır. Bu materiallar kimyəvi reaksiyalar üçün katalizator, müxtəlif sorbent kimi istifadə olunur. Üç ölçülü, tikili sopolimerlər daha çox üstünlüklərə malikdirlər.

Alkenilfenollar və onların heteroatom saxlayan törəmələri və vinil somonomerlər əsasında (stiroil α - metilstiroil, akrilnitril, butadien -1.3, malein anhidridi) alınan sopolimer materialları geniş fiziki-kimyəvi xassələrə malik olub, kauçuklara, sürtgü yağlarına, yanacaqlara antioksidant kimi, həmçinin neft sənayesində deemuqator kimi istifadə olunur.

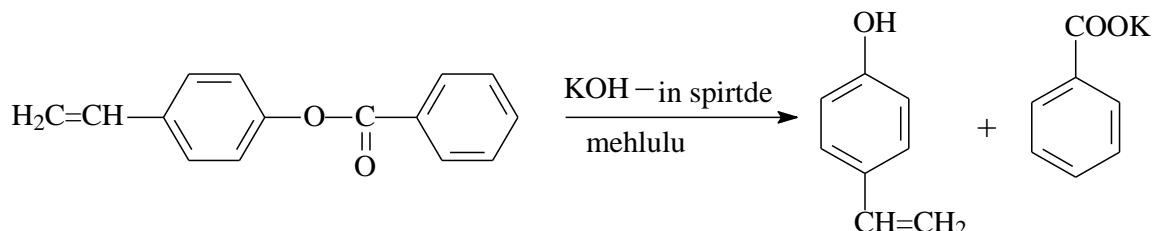
Məlum olduğu kimi polimer materiallar saxlandıqda, emal olunduqda, istismar zamanı müxtəlif amillərin- oksigenin, ozonun, işığın, yüksək temperaturun, aqressiv kimyəvi mühitin təsiri ilə öz fiziki mexaniki xassələrini itirirlər, qocalırlar. Ona görə də polimer materialların işığa və temperatura qarşı davamlılığını artırmaq hal-hazırda həllini tapmamış bir problemdir. Qeyd etdiyimiz kimi, sintetik polimer materialların işığa, temperatura qarşı davamlılığının artırılması üçün ən əlverişli üsul polimerin və ya çox tonnajlı monomerlər əsasında alınmış sopolimerin alınması mərhələsində alkenilfenolların manqalarını uzanan polimer zəncirinə daxil eləmək, sonra isə həmin manqalarda müəyyən çevrilmələr etməklə sopolimerin öz-özünə stabilləşməsini təmin etməkdir.



1931-ci ildə Smit və Niderl o-vinil fenolun etilenoksid və ya etilenxlorhidrinlə, həmçinin vinilasetatla kondensləşməsindən alınan 2-fenoksietilkarbinolun dehidratlaşmasından alınmasının mümkünlüyünü elan etdilər.

Ancaq 50- ci illərdə Bayer bu üsulla o-vinilfenolun alınmasının mümkün olmadığını söylədi. O vaxt vinilfenolun digər izomerlərinin sintezinə aid tədqiqat işləri az idi. Vinilfenolların təbii birləşmələrdən, xüsusən bitkilərdən ayrılması istiqamətində bir çox tədqiqat işləri aparılırdı və nəticədə p- vinilfenolun ayrılması mümkün oldu.

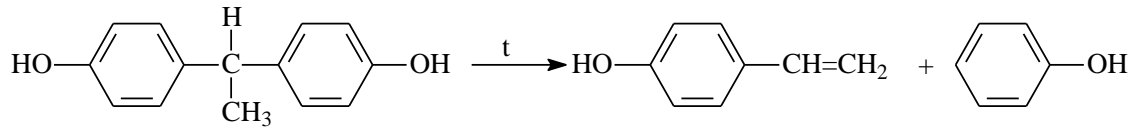
p-vinilfenolun o-vinilfenilbenzoatın soyudulmuş su-spirt məhlulunda kok-lə sabınlaşmasından alınması üsulu barədə məlumat verildi, bu çox çətin üsul idi.



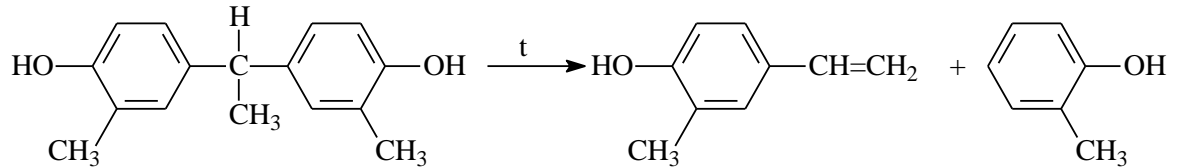
Alınmış p-vinilfenol qeyri-stabil idi və saxlandıqda polimerləşirdi.

Vinilfenolların etilfenolların dehidrogenləşməsindən alınması üsulu da məlum idi. Belə ki, vinilfenolun etilfenolların dehidrogenləşməsindən alınma üsulları bir-birindən tətbiq olunan katalizator və durulaşdırıcılara görə fərqlənirdi və müxtəlif metaloksidlərinin iştirakı ilə aparılırdı. Əlavə reaksiyaların qarşısını almaq üçün xammal itkisinə yol verməmək və selektivliyi artırmaq üçün dehidrogenləşməni qaz fazada, xrom oksidin iştirakı ilə aparırdılar.

Aparılan tədqiqatlar içərisində p-vinilfenolun 1.1-bis (4-4-dihid oksifenil) etanın 550-560°C-də alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə krekinqindən alınması üsulu xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.



Həmçinin 1,1-bis(4- hidroksi 5- metilfenil) etanın da alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə krekinqindən p-vinil-o-krezol da alındı



Başlanğıc maddə o-krezolun asetilenlə spirt mühitində alkülləşməsindən alınmışdı. Ağ rəngli kristallik maddədir. Krekinq reaktorda aparılmışdır. Xammalın sirkə turşusu ilə benzolun qarışığındakı məhlulu alümosilikat katalizatoru saxlayan reaktordan keçirilir, katalizatdan həlledici distillə ilə ayrılır, sonra o-hidroksinonun iştirakı ilə 3 fraksiyaya (vaakumda distillə rolu ilə) ayrılır. 4- vinil- o-krezol da kristallik maddədir və p-vinilfenol kimi havada asanlıqla polimerləşir.

Çox keçmədi ki, vinilfenolların alınmasında metal oksidlərindən katalizator kimi istifadə edilməyə başlandı Fe,Co; Sn; Mo oksidlərinə promotor kimi Na₂CO₃; MgO; CaO; Cr₂O₃ əlavə olunurdu. Müəyyən olundu ki, yüksək selektivlik (85-89%) və xammalın yüksək çevrilmə dərəcəsi (92-94%) Fe-Cr katalizatorunun iştirakı ilə promotor kimi K₂CO₃-dan istifadə edildikdə əldə olunur.

4- etilfenolun xromnitratin iştirakı ilə 550°C temperaturda heterogen-katalitik dehidrogenləşməsindən p-vinilfenol alınır. Sistemə NH₃ daxil etməklə əsas reaksiya məhsulunun maksimum çıxımı əldə olunur. Əlavə reaksiyaların qarşısını almaq xammal itkisini azaltmaq, yüksək selektivliyi təmin etmək məqsədi ilə etilfenolların dehidrogenləşməsi Cr və Sn oksidlərinin iştirakı ilə qaz fazada, müxtəlif durulaşdırıcıların (su, benzol, fenol, p-krezol) iştirakı ilə də aparılır.

Katalizatorlar CaO, BaO; Mg O, BeO daşıyıcılara hopdurulur.

Reaksiya atmosfer təzyiqində aparılmış etilfenolun verilmə sürəti 0.2-2 l/saat olmuşdur. p-etilfenolun p-vinilfenola çevrilmə dərəcəsi bu şəraitdə 50%-ə qədər olmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, gözlənilmədiyi kimi vinilfenollar distillə zamanı inhibitorlar iştirak edildikdə belə asanlıqla oliqomerləşirlər, ona görə də reaksiyaya daxil olmayan (dehidrogenləşməyən) etilfenolların vinilfenollardan ayrılması aparıla bilmir

Onları hətta vakuumda belə ayırmağa cəhd edildikdə qətranlaşma, polimerləşmə kimi arzuolunmaz proseslər (əsas reaksiya məhsulun rəngini pisləşdirən çıxımını azaldan) baş verir. Oudur ki, əsas reaksiya məhsulları bərabər həcmdə etilenqlikolla durulaşdırılır.

Vinilfenolların fenol və etilfenollardan, polimerləşmə məhsullarından ayırmaq üçün qələvinin sulu məhlulu və su ilə qarışmayan üzvi həlledici saxlayan əks axınlı kontakt aparatından istifadə olunur. Vinilfenolların təmizlənməsində durulaşdırıcı kimi müxtəlif həlledicilər, efirlər, karbohidrogenlər, yüksək molekul çəkili spirtlər, alkilhalogenidlərdən istifadə olunur.

Reaksiya sona çatdıqdan sonra vinilfenolu digər qarışıqlardan ayrılmaq üçün məhsul su ilə qarışmayan 2 həlledicidə həll edilir, sonra qələvi məhlulu ilə yuyuluraraq turş xassəli qarışıqlardan ayrılır.

Alkenilfenolların alınma üsulları içərisində alkilfenolların dehidrogenləşməsi və difenil- propanların parçalanması üsulları praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

izopropenilfenolların alınması

Alkenilfenollar içərisində izopropenilfenolların alınma üsulları, kimyəvi çevrilmələrinin tədqiqi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Bu barədə bütün məlumatlar içərisində əsasən 1) difenilolpropanın katalitik parçalanması, 2) fenolların asetilenlə alkilləşməsi, 3) fenolların efirlərinin yenidən qruplaşması, 4) alkilfenolların dehidrogenləşməsi ilə alkenilfenolların alınması daha çox istifadə olunur və təcrübi əhəmiyyətə malikdir.

İzopropenilfenolların, eləcə də izopropenilkrezolların alınması barədə ilk məlumat 1933- cü ildə « J.Amer.Chem.Soc.» jurnalında Niderl və Storq tərəfindən

verilmişdir. Onlar göstərmişlər ki, hidroksi aromatik birləşmələrin - yəni o-izopropenilfenolların və ya izopropenilkrezolların efirlərinin yenidən qruplaşması nəticəsində müvafiq o-izopropenilfenol və o-izopropenilkrezol alınır. Müvafiq efirlər isə kalium fenolyatın izopropenil bromidlə və ya fenolun allil spirti ilə qatı sulfat turşusunun iştirakı ilə alkilləşməsindən alınır. Axırncı halda efirləri reaksiya qarşısından ayırmadan o-izopropenilfenolun alınması üçün allil spirti və hidroksiaromatik birləşmələrdən ibarət qarışıqdan istifadə edilə bilər.

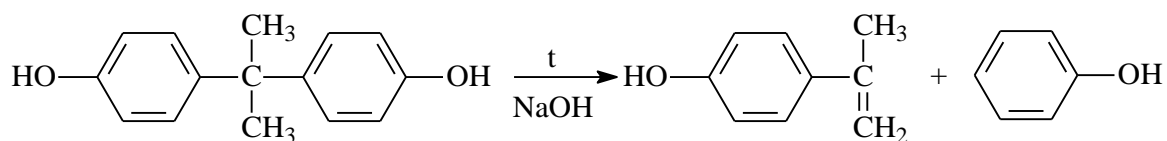
Vinilfenollara nisbətən izopropenilfenolların alınma üsullarının tədqiqinə daha çox diqqət verilmişdir. Bu vinilfenolların izopropenil fenola nisbətən təmizlənmə, distillə və saxlanma zamanı asanlıqla polimerləşməsi ilə əlaqədardır. İzopropenilfenolun alınması üçün başlanğıc maddə olan bis-fenolun fenolun asetonla turş və ya qələvi katalizatorların iştirakı ilə kondensləşməsindən alınır. Müəyyən olunmuşdur ki, bu zaman az miqdarda izopropenilfenol da alınır.

Bütün hallarda proses yüksək 99.9% selektivliklə xarakterizə olunur və difenilolpropan yüksək çıxılma alınır. Qeyd etmək lazımdır ki, bis fenol çox bahalı birləşmədir . Bunun əsas səbəbi sintez zamanı əlavə reaksiya məhsullarının alınması və əsas məhsulun təmizlənməsinin çətin olmasıdır.

Bisfenolun fenol və asetonun turş kondensləşmə məhsullarından çıxarılması üçün kondensat əvvəlcə su ilə yuyulur. Kondensləşmədə katalizator kimi götürülmüş turşunu kənar etmək üçün reaksiya qarışığından 15-20 dəfə artıq su götürülür suyun həcmi azaltmaq üçün reaksiya məhsulları ilə qarışmayan həlledicilərdə (benzol və ya xlorbenzol) həll edilir. Hər iki halda turşunun yayılması zamanı fenol saxlayan turş tullantı suyu alınır. Turşunun təmizlənməyən hissəsi isə Ca(OH)_2 -lə neytrallaşdırılır. Reaksiya qarışığından su buxarının köməyi ilə reaksiyaya daxil olmayan fenolun bir hissəsi distillə yolu ilə ayrılır, sonra vakuumda fenolun qalan hissəsi, əlavə reaksiya məhsulları çıxarılır, bisfenol vaakyumda distillə ilə ayrılır.

Difenilolpropanın katalitik krekinqi 170-230°C temperaturda, vaakumda (2-10 mm.c.st.) azot mühitində, NaOH iştirakı ilə aparılır, fenol ilə p-izopropenilfenol

qarışığı alınır. Qələvi katalizatorların iştirakı ilə bisfenolun krekinqi daha asan gedir.



50%-ə qədər Al₂O₃ saxlayan alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə 2,2-(4', 4)- dihidroksidifenil propan 550°C temperaturda, durulducu kimi su buxarından istifadə edilməklə də krekinq olunmuşdur. Əsas məhsulun çıxımı 46%-dən yüksək olmamışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, 1 mol fenola görə 0.5 mol alkenilfenol alınır, eyni zamanda əlavə qatranvari maddə də alınır.

Braun 100°C temperaturlarda difenilolpropanın krekinqini bağlı boruda qatı HCl turşusunun iştirakı ilə aparılmış və mürəkkəb tərkibli birləşmələrin qarışığının almışdır. (fenol, p-izopropenilfenolun dimetil və qatran) p- izopropenilfenol alınmamışdır. Beləliklə katalizator kimi turşu götürüldükdə əlavə reaksiyalar(əsas krekinq məhsulunun çıxımını azaldan) baş verir.

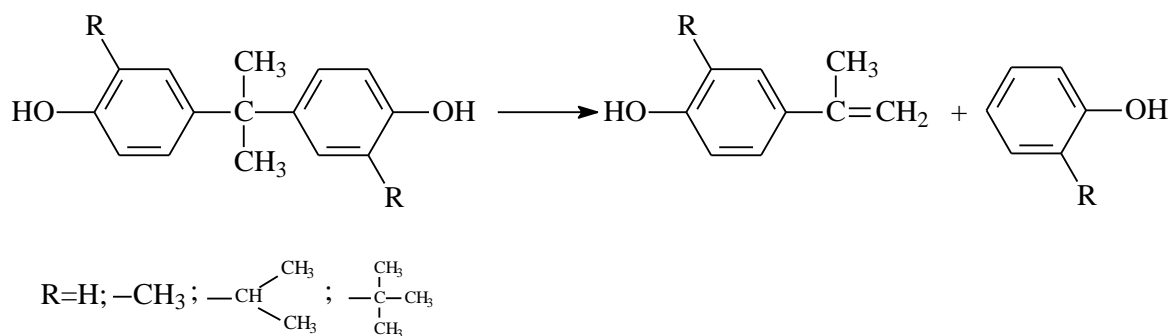
Krekinqin qələvi katalizatorun iştirakı ilə aparılmasının tədqiqi göstərmişdir ki, disproporsionlaşma və izopropenilfenolların dimerləşməsi az gedir. Krekinqin vaakumda aparılması və fasiləsiz olaraq krekinq məhsulunun reaksiya mühitindən çıxarılması çıxımı artırılır.

Difenilolpropanın katalitik krekinqi (həmçinin onun 2- alkil əvəzli törəmələrinin) 170-235°C temperaturda vakuumda (2-10 mm.c.s.) azot mühitində və onsuz NaOH iştirakı və krekinq məhsullarının fasiləsiz çıxarılması ilə aparılmış eyni miqdarda fenol və o-alkenilfenolun alındığı müəyyən olunmuşdur.

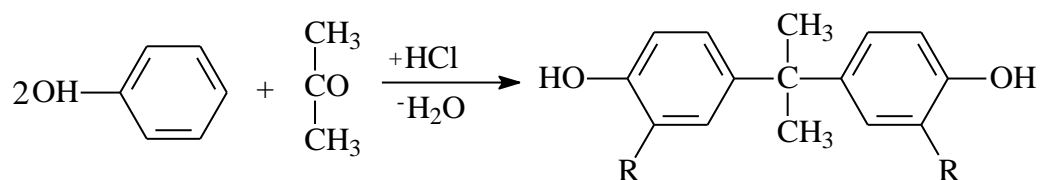
Müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə krekinqdən aparılması zamanı müəyyən edilmişdir ki, NaOH, KOH, R fenolyat daha effektiv katalizatorlardır. NaOH miqdarı bis- fenola görə 0.5% olmuşdur.

T=230-235°C; p= 2-7 mm.c.s. optimal şərait

Bisfenolların müxtəlif alkil törəmələrinin parçalanma reaksiyaları da tədqiq edilmişdir.



Göstərilən birləşmələr uyğun 2- alkilfenolların asetonla kondensləşməsi reaksiyası ilə alınır.



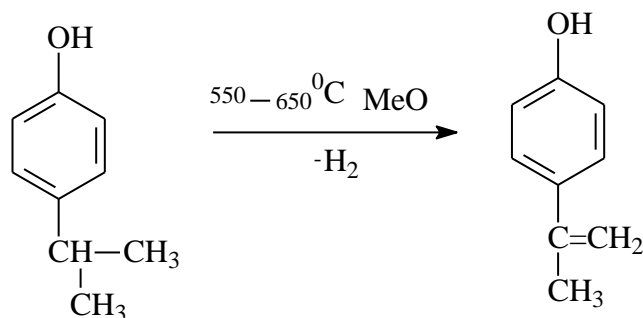
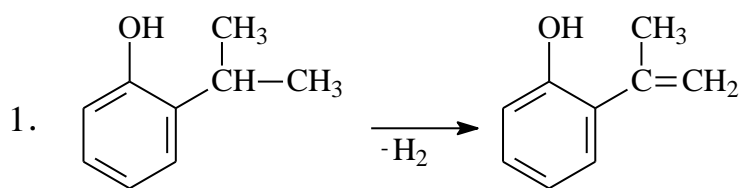
İzopropenilfenolların izopropilfenolların dehidrogenləşməsindən də alınması praktiki

1) Əhəmiyyət kəsb edir, bu reaksiyada dəmir oksidlərinin effektivliyi yüksək olmuşdur.

2) Alkilfenolların dehidrogenləşmə Fe oksidləri ilə K₂O iştirakı ilə 450-650°C temperaturda da aparılmışdır.

3) P- izopropenilfenolun susuz Ca₈Ni(PO₄)₆ üzərində fenol və su iştirakı ilə dehidrogenləşməsindən (275-500°C temperaturda) da müvafiq ö-izopropenilfenollar alınmışdır. Reaksiya məhsulu daimi olaraq soyudulmuşdur.

o-və p-izopropenilfenolların dehidrogenləşmə reaksiyası 620°C temperaturda su buxarından durullducu kimi istifadə edilmə aparıldıqda əlavə reaksiyalarını (krekinq, polimerləşmə, kondensləşmə) sürəti azalır. Bu reaksiya üçün tapılmış optimal şərait: 620°C; izopropenilfenol : H₂O (buxarı)= 1: 12.5 (mol). T artdıqca əlavə reaksiya məhsulları olan fenol ; p-krezol, p-izopropenilfenolların etilfenolun miqdarı da artır. Alkilfenolların dehidrogenləşməsi dealkilləşmə, krekinq ilə müşayiət olunur .



Əsas reaksiya məhsulu ilə yanaşı bütün mümkün olan əlavə reaksiya məhsulları da alınır.

Göründüyü benzol həlqəsində hidroksil qrupunun iştirak etməsi izopropilfenolların həm dehidrogenləşmə, həm də paralel olaraq dealkilləşmə reaksiyalarının sürətini artırır.

MÜHAZİRƏ 3

İZOPROPENİLFENOL VƏ ONUN ALKİLƏVƏZLİ TÖRƏMƏLƏRİNİN

ALINMA ÜSULLARI

Alkenilfenollardan, hansı ki, etilen əlaqəsi aromatik həlqə ilə qoşulmadadır, ən çox vinil-, propenil- və izopropenilfenollar, sənaye əhəmiyyətli monomerlərdir.

Belə ki, onların quruluşunda iki qat əlaqənin, hidroksil qrupunun və aromatik həlqənin iştirak etməsi müxtəlif oliqomerləşmə, polimerləşmə, sopolimerləşmə reaksiyaların aparılmasına, çox sayda yeni maddələrin alınmasına imkan verir.

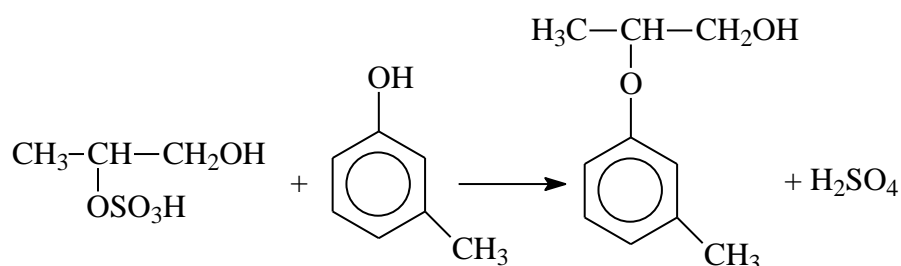
İzopropenilfenolun alınması barədə dövrü ədəbiyyatda müxtəlif məlumatlar vardır, ancaq bunlardan alkilfenolların dehidrogenləşməsi və difenilolpropanların

parçalanması praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Ədəbiyyat materiallarında vinilfenolların alınmasında nisbətən izopropenilfenolun alınma üsulları daha çox diqqət mərkəzindədir

Bu vinilfenolların təmiz halda ayrılmasının çətin olması ilə əlaqədardır. Belə ki, distillə, təmizləmə və saxlama zamanı onlar asanlıqla polimerləşirlər.

İzopropenilfenolların, həmçinin izopropenilkrezolaların alınması barəsində ilk məlumat 1933-cü ildə J. Niedrl və E. Storç tərəfindən verilmişdir. Onlar göstərmişlər ki, hidroksi aromatik birləşmələrin o-izopropenilfenil və ya izopropenilkrezil efirlərinin yenidən qruplaşması vasitəsilə o-izopropenilfenol və o-izopropenilkrezol almaq mümkündür. Göstərilən maddələrin yenidən qruplaşması sulfat turşusunun sirkə turşusunda 10%-li məhlulunun iştirakı ilə aparılmışdır.

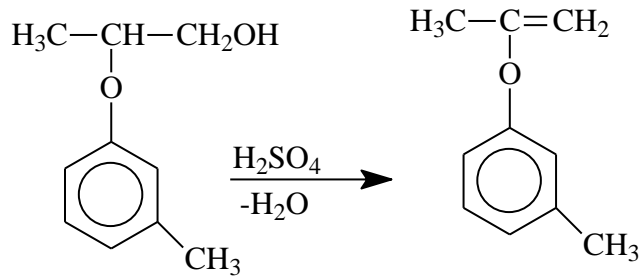
İzopropenil əvəzli fenollar, o cümlədən 3-metil-6-izopropenilfenol metal-krezol və allil spirtindən sulfat turşusunun iştirakı ilə sintez olunmuşdur:



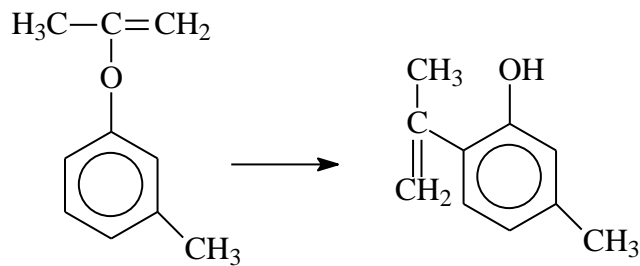
a) Göründüyü kimi əvvəlcə H₂SO₄ allil spirti ilə qarışıqlıqlı təsirdə olaraq 1- hidroksetil-etil sulfat turşusunu əmələ gətirir.

b) Sonrakı mərhələdə əmələ gələn 1- hidroksetil-etil-sulfat turşusu m-krezolla qarşılıqlı təsirdə olaraq müvafiq efir əmələ gətirir:

c) Alınmış efirin sulfat turşusunun iştirakı ilə dehidratlaşması baş verir.

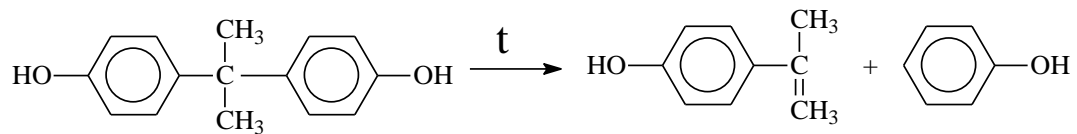


q) və nəhayət doymamış efirin 3- metil-6-izopropenilfenola aşağıdakı sxemlə yenidən qruplaşması gedir:



Qeyd etmək lazımdır ki, izopropenilfenolların alınması üsulları içərisində termiki üsulları üstünlük təşkil edir. Hələ 20-ci əsrin 30-cu illərində di(hidroksifenil) metan sırası birləşmələrinin parçalanma məhsulları içərisində fenol və p-izopropenilfenolun da iştirak etdiyi müəyyən olunmuşdur. Bir mol başlanğıc maddənin parçalanmasından alınan fenolun: izopropenilfenola olan nisbəti?1:0.5 mol təşkil etdiyi aşqar olunmuşdur.

2,2-(4',4-) dihidroksidifenilpropanın 550°C temperaturda alümosilikat katalizatorlarının iştirakı ilə krekinqdən p-izopropenilfenol alınmışdır.

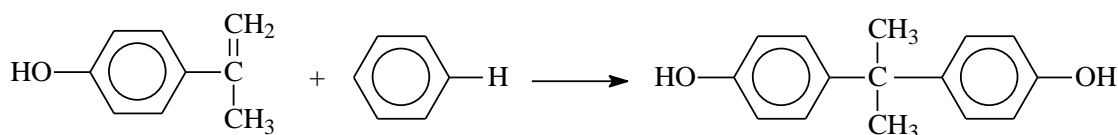


Krekinq istilikdaşıyıcı -su buxarının iştirakı ilə aparılmışdır

Ancaq disproporsionallaşma və izomeri reaksiyaların getməsi nəticəsində p-izopropenilfenolun çıxımı 46%-dən çox olmamışdır.

Aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, difenilolpropanın (bis-fenolun)-fenolun asetonla turşu və ya qələvi katalizatorların iştirakı ilə kondensləşməsi zamanı 3%-ə qədər izopropenilfenollar alınır. p-izopropenilfenolun bu kondensləşmə prosesində aralıq məhsul kimi alındığı güman edilir.

Bəzi mühazirələrə görə aralıq məhsul kimi alınan p-izopropenilfenol fenol molekulu ilə birləşərək difenilolpropanı aşağıdakı sxemüzlə əmələ gətirir:



Müəyyən olunmuşdur ki, difenilolpropanın turşu katalizatorunun iştirakı ilə krekinqi zamanı əsas reaksiya ilə yanaşı krekinq məhsulu olan p-izopropenilfenolun oliqomerləşməsi reaksiyası kimi əlavə reaksiya da gedir və bunun nəticəsində qatranvari məhsul alınır. Ancaq krekinq məhsullarının vaakum tətbiq etməklə fasiləsiz olaraq reaksiya zonasından çıxarılması p-izopropenilfenolun çıxımını artırmağa imkan verir.

Difenilolpropanın və onun 2-alkiləvəzli törəmələrin 170-235°C temperaturda (2-10mm.c.st.) vaakumda azot mühitində NaOH, Na₂CO₃ və s. iştirakı ilə, parçalanma məhsullarının distilləsi-qovulması ilə krekinq zamanı p-izopropenilfenolun çıxımını əsaslı surətdə artırmaq mümkün olmuşdur p-izopropenilfenolun və onun alkil törəmələrinin effektiv üsulunun tapılması

məqsədi ilə bisfenolların müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə krekinqi aparılmışdır. Proses üçün optimal şəraitin tapılması məqsədi ilə müxtəlif amillərin (temperaturun,qatılığın, katalizatorun təbiətinin, qalıq təzyiqin bisfenolun krekinqinə təsiri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr göstərmişdir ki,bu krekinq prosesi üçün kalium-, natrium hidroksidlər, həmçinin kalium fenolyat ən effektiv katalizatorlardır. Katalitik krekinq prosesi 230-235°C temperaturda, 2-7 mm.c.st.qalıq təzyiqində (bis- fenola görə hesablanmış) 0.5%NaOH iştirakı ilə aparılmış, p-izopropenilfenol yüksək çıxımla sintez olunmuşdur.

Əsas reaksiya məhsulu olan p-izopropenilfenol onunla bərabər alınan fenoldan, onların qaynama temperaturları arasındakı böyük fərqə əsasən distillə yolu ilə ayrılmışdır.

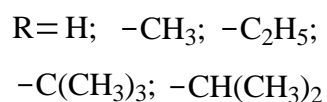
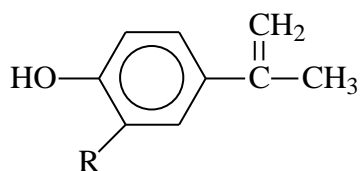
4-izopropenilfenolun 2- alkiləvəzli törəmələri isə alkiləvəzli bis-fenolların krekinqindən alınmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, başlanğıcı xammalın (maddənin) molekul kütləsi artdıqca krekinqin sürəti azalır.

Qeyd etmək lazımdır ki, bütün hallarda əsas məhsulun yüksək çıxımı əldə olunmuşdur (70-89%). Ancaq qeyd etmək lazımdır ki, bis- fenollar çox bahalı maddələrdir. Bu onların alınan zaman əmələ gələn əlavə məhsullardan təmizlənməsinin texnoloji çətinlikləri ilə əlaqədardır. Belə ki, təmiz əvəzədisiz bis-fenolun fenolla asetonun turş kondensləşmə məhsullarından ayrılması üçün turş kondensat 15-20 dəfə artıq miqdarda götürülmüş su ilə işlənir. Yuyulma nəticəsində turş, fenol saxlayan tullantı suyu alınır. Turşunun artığının kalsium hidroksidlə neytrallaşdırılması vacibdir. Alınan duzlar da yuyulma ilə təmizlənməlidir. Sonra reaksiya qarışığından əvvəlcə su buxarı ilə reaksiyaya daxil

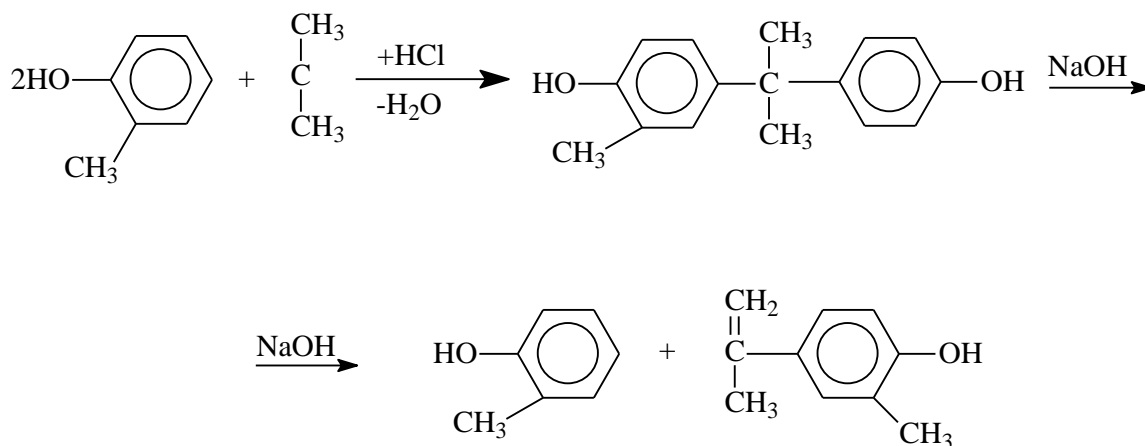
olmayan (kondensləşməyən) fenolun əsas hissəsi qovulur, sonra vaakumda fenol,p-izopropil-, və p-izopropenilfenollar, o-, p-izopropenilfenolun və difenilolpropanın, o,o-izomerlərinin, 2,2,4- üçmetil- (4- hidroksifenil)- xroman və nəhayət bis fenol qovulur.

Yüksək təmizliyə malik bis – fenol almaq üçün axırıncı yenidən kristallaşdırılır. Bütün bu qeyd olunan çətinliklər p-izopropenilfenolların izopropenilfenolun ancaq laboratoriya şəraitində bis-fenolun krekinəndən alınmasına imkan verir, sənayedə bu üsuldan istifadə etmək baha başa gəlir.

P-izopropenilfenolun və onun törəmələrinin qiymətinin aşağı olmasını təmin etmək məqsədi ilə Azərbaycan alimləri fenolun asetonla kondensləşmə məhsullarının təmizlənməsi mərhələsini ləğv etmişlər. Bunun üçün 4-10 mol fenol birləşməsi (fenol, krezol,2- üçlü butilfenol və s.) (fenol hidrosilinə nəzərən p-vəziyyətdə əvəzedici saxlamayan) 40-80°C temperaturda bir mol asetonla, 0.4-4 mol turşu katalizatorun (HCl; H2SO4) iştirakı ilə kondensləşmə məhsullarının qarışığının krekinəni 220°C temperaturda aparılmışdır (qalıq təzyiqi-0.5-50 mm.c.st.)p-izopropenilfenolun və onun törəmələrinin çıxımı 90-96% olmuşdur. Beləliklə, iqtisadi cəhətdən əlverişli üsulla aşağıdakı ümumi formula malik olan fenol monomerlər olmuşdur.

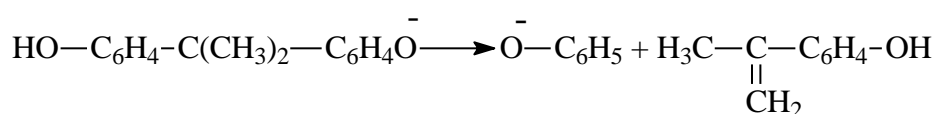


Həmçinin 4-izopropenil-o-krezolun iki mərhələdə o-krezolun asetonla HCl iştirakı ilə kondensləşməsi və alınmış qarışıqın bis-krezolun qələvi iştirakı ilə krekinqi də aparılmışdır:



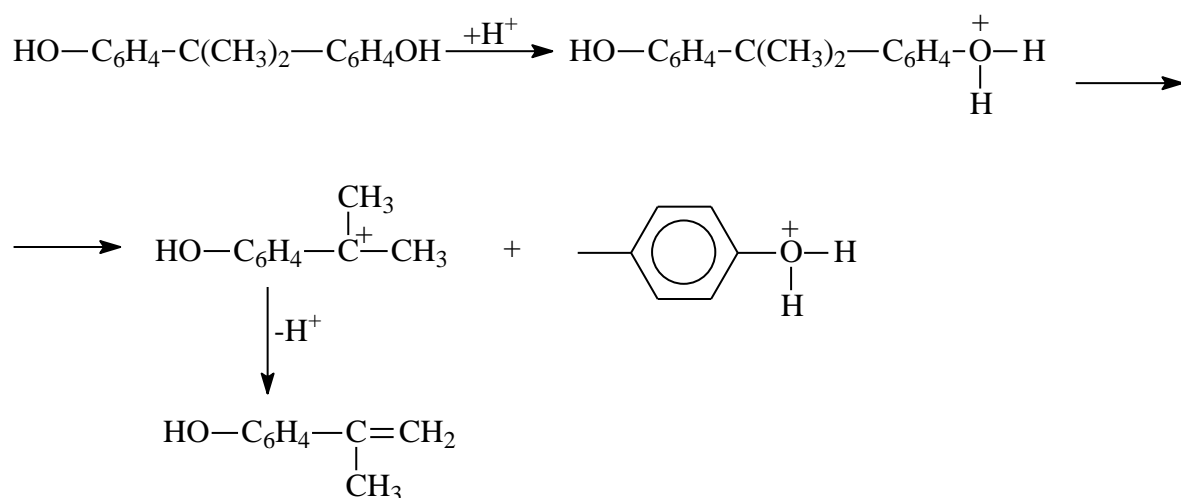
Difenilolpropanın krekinqi natrium hidroksidin iştirakı ilə nisbətən aşağı temperaturlarda(120-180°C) və 4mm.c.st.qalıq təzyiqində də aparılmışdır, özü də qələvi reaksiya mühitində 2 dəfəyə əlavə edilmişdir. Ancaq müəyyən olunmuşdur, p-izopropenilfenolun oliqomerləşməsinin qarşısını tam almaq mümkün olmadığına görə, əsas reaksiya məhsulu ilə bərabər 4% p-izopropenilfenolun dimeri və trimeri də əmələ gəlir.

Difenilolpropanın krekinqinin turşu və qələvi katalizatorun iştirakı ilə asanlaşması dövrü ədəbiyyatda müxtəlif çür izah olunur. Belə güman edilir ki, fenol nəvəsinin biri də qələvinin hidrosil qrupu bis- fenol anionunu əmələ gətirir:

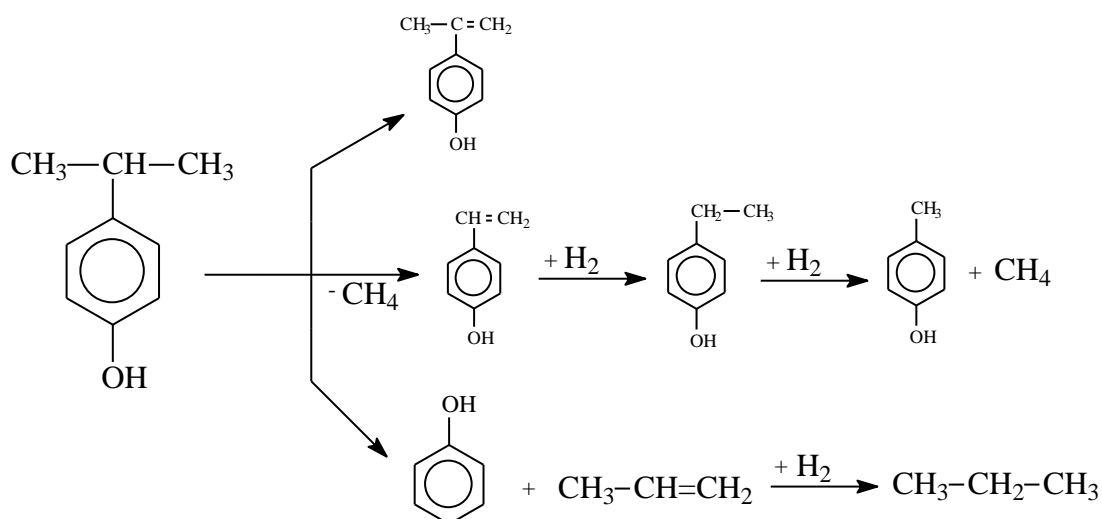


Bunun nəticəsində hidrosifenil halqasında elektropların

paylanması baş verir, nəticədə mərkəzi karbon atomu ilə ikinci hidrosifenil həlqəsi arasındakı əlaqənin qırılması baş verir:



Turşu katalizatorların istifadəsi zamanı isə mərkəzi karbon atomu ilə hidrosifenil həlqəsi arasındakı əlaqə bis-fenoldakı hidrosil qrupunun birinə protonun birləşməsi hesabına zəifləyir və qırılır.



Difenilolpropanın təmizlənməsinin çətin olması səbəbindən p-izopropenilfenolun difenilolpropanın istehsalında alınan tullantıların termiki və ya katalitik parçalanmasından da almağa cəhd edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki,

katalizatorsuz əsas reaksiya məhsulunun çıxımı çox az olur. Ona görə də difenilolpropanın istehsalında alınan tullantıların parçalanması qələvilərin iştirakı ilə 150-250°C temperaturda, 1- 6 atm.təzyiqdə və əsas reaksiya məhsulunun qovrulması ilə aparılmışdır.

İzopropenilfenolların izopropenilfenolların dehidrogenləşməsindən alınması.

İzopropenilfenollar həmçinin metal oksidlərinin iştirakı ilə izopropenilfenolların dehidrogenləşməsindən də almaq olar. Metal oksidlərindən dəmir saxlayan katalizatorlar daha effektiv olmuşlar. P- izopropenilfenol $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ fosfat katalizatorunun iştirakı ilə 275-500°C temperaturda kvarts reaktorda alınmışdır (çıxım 60%). Dehidrogenləşmədən sonra katalizator yüksək temperaturda (800°C) közərdilir.

o-və p-izopropenilfenolların izopropenilfenolların 620°C temperaturda dehidrogenləşməsindən maksimum çıxımla alkenilfenollar alınmışdır. Xammalın su buxarına olan molyar nisbətinin tədqiqi göstərmişdir ki, su buxarı iştirak etmədikdə dehidrogenləşmə zamanı krekinq, polimerləşmə, kondensləşmə kimi əlavə reaksiyalar da gedir. Ona görə də o-və p-izopropenilfenolların dehidrogenləşməsini 620°C temperaturda, izopropenilfenol : H_2 – 1:12,5 (mol) nisbətində aparmağ məqsədə uyğun hesab edildi. Temperaturunu 630 və 650°C- yə qədər artırılması əlavə reaksiyaların sürətlənməsinə və izopropenilfenolların çıxımının azalmasına səbəb olur, eyni zamanda qaz məhsulun tərkibində CH_4 ; C_2H_4 ; C_2H_6 ; C_3H_8 ; C_3H_6 qazlarının miqdarı da artır. Dehidrogenləşmədən əsas məhsuldan və başlanğıc maddədən başqa fenol, p- krezol, etilfenol, p- vinilfenol da

alınır. Alınan nəticələrdən görüldüyü kimi dehidrogenləşmə ilə yanaşı dealkilləşmə və krekinq də gedir.

?

Göründüyü kimi, benzol həlqəsində hidroksil qrupunun iştirak etməsi izopropenilfenolların reaksiya qabiliyyətini yüksəldir, özü də təkcə dehidrogenləşmə reaksiyasının deyil, eyni zamanda dealkilləşmə və demetilləşmə reaksiyaları sürətlənir.

p-izopropenilfenolun və o-izopropenilfenolun çıxımı müvafiq olaraq 30-40 və 57% təşkil edir.

Yuxarıda qeyd olunan bütün materiallardan göründüyü kimi, alkenilfenolların alkilfenolların dehidrogenləşməsindən alınması üsulları çətinliklərlə müşayiət olunur. Nisbətən aşağı çıxım (əsas reaksiya məhsulunun); başlanğıcı alkilfenolların krekinqi və qətranlaşması, katalizatorun aktivliyinin azalması və s.dehidrogenləşmə prosesinin sonrakı inkişafında ciddi maneələr yaradır. Başlanğıc alkilfenolların izomerlərinin qarışığının istifadə edilməsi əsas reaksiya məhsulunun ucuzlaşdırılması məqsədi ilə çox mürəkkəb dehidrogenləşmə, krekinq və oliqomerləşmə məhsullarının qarışığının alınmasına səbəb olur.

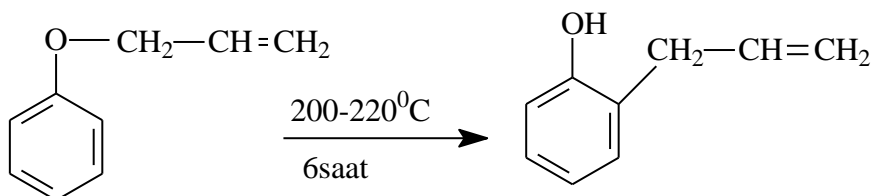
Göründüyü kimi alkenilfenolların nəzərdən keçirdiyimiz alınma üsullarından nisbətən effektiv üsul bis-fenolların katalitik krekinqidir. Əlavə reaksiyaların qətməsinin qarşısının alınması məqsədi ilə son illər bisfenolların katalitik krekinqi təkmilləşdirilmişdir, xüsusilə arzu olunmayan dimer və trimerlərin alınması xüsusilə narahatlıq doğurur.

Müəyyən olunmuşdur ki, bis-fenolun krekinqinin yüksək temperaturlu su buxarının iştirakı ilə katalizatorsuz aparılması əlavə məhsulların alınmasını ləngidir. Fenol və p-izopropenilfenol bis-fenolun krekinqinin ilkin məhsullarıdır

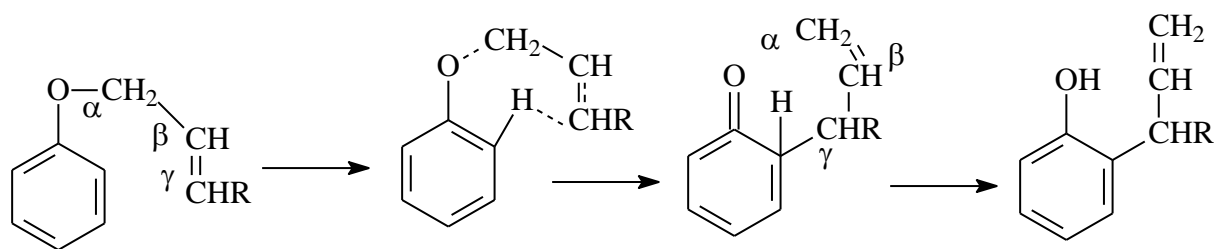
MÜHAZİRƏ 4

ALLİL- VƏ PROPENILFENOLLARIN ALINMASI

Allilfenolların geniş istifadə olunan alınma üsulu allilfenolun efirlərinin termiki Klayzen yenidən qruplaşmasıdır. Belə ki, 1912-ci ildə L.Klayzen fenolların və alkilfenolların allil efirlərinin maraqlı və özünə məxsus molekul daxilli yenidən qruplaşmasını kəşf etmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, fenolun allil efiri 200-220⁰ C qızdırıldıqda orto- allilfenola çevrilir, başqa sözlə allil qrupu benzol halqasının orto- vəziyyətinə yerini dəyişir.



Allil efirlərinin (hansı ki, orto- vəziyyət sərbəstdir) Klayzen yenidənqruplaşması tsiklik quruluşlu (keçid) aralıq vəziyyətin alınması ilə gedir və ilkin məhsul kimi dienon alınır və sonradan stabil birləşmə olan orto- allilfenola enollaşır.

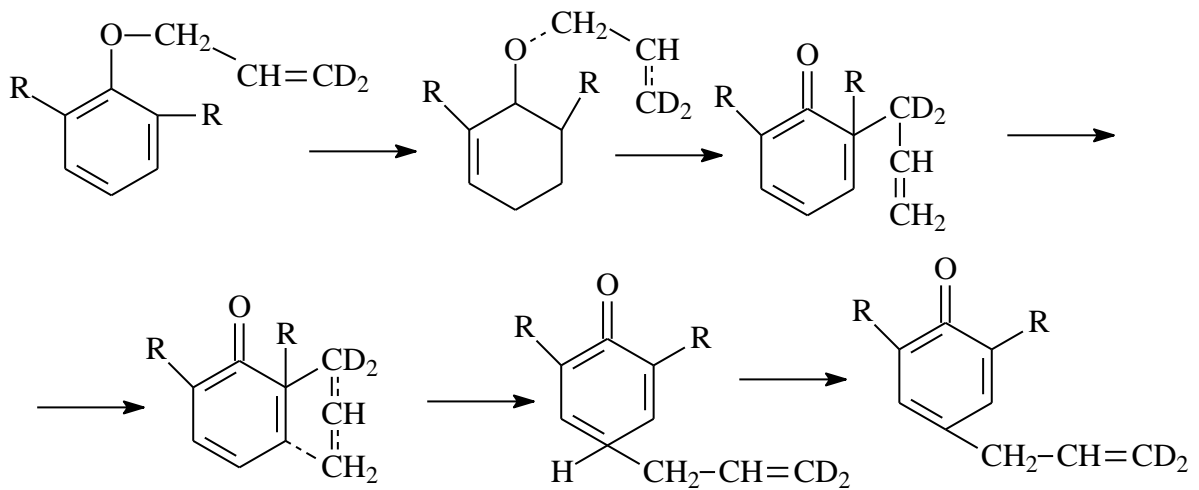


Allil qrupunun inversiyası baş verir.

Əgər fenolun allil efirində orto-vəziyyət hər hansı əvəzedici ilə tutulmuşdursa onda allil qrupu para-vəziyyətə yerini dəyişir. Müəyyən olunmuşdur ki, orto- və para- yenidən qruplaşma birinci tərtibli molekul daxili reaksiyadır, özü də allil qrupunun inversiyası ilə müşayiət olunur, yəni allil qrupu benzol həlqəsinə özünün j-e atomu ilə birləşir. Belə hesab olunur ki, allil efirlərində hər iki orto-vəziyyət əvəzedicilərlə tutulduqda da yenidən qruplaşma aralıq dienonun alınması ilə tsiklik keçid vəziyyətin əmələ gəlməsi ilə gedir:

Allilaril efirlərin

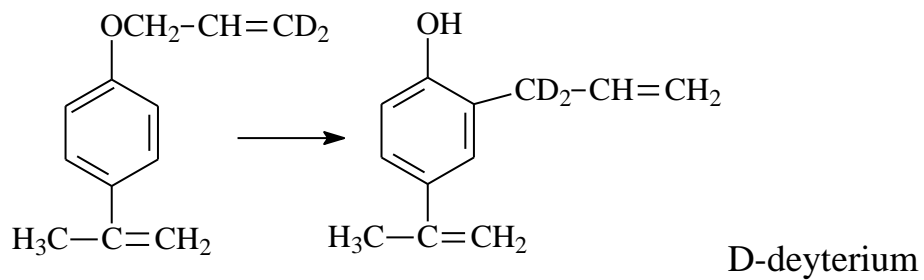
Klayzen yenidənqruplaşmasının keçid vəziyyəti altıbucaqlı tsiklik olub altı π – elektronun iştirakı ilə aromatikdir və yenidən qruplaşmanın hərəkətverici qüvvəsi hesab olunur. Axırıncı mərhələdə tsikloheksadienonun o- allilfenolla izomerləşməsi baş verir və bu mərhələ ketonun enol formaya izomerləşməsi ilə eynidir. 2,4-tsikloheksadienon allilaril efirlərinin yenidən qruplaşmasının intermediatıdır və 2,6- dimetilfenolun allil efirinin yenidən qruplaşmasında ayrılabilir. Bu zaman o-vəziyyətin tutulması səbəbindən ketonun fenola enollaşması baş vermir, allil qrupu 2 ardıcıl miqrasiyası-(yerdəyişməsi) miqrasiya edən qrupun quruluşunun saxlanması ilə gedir.



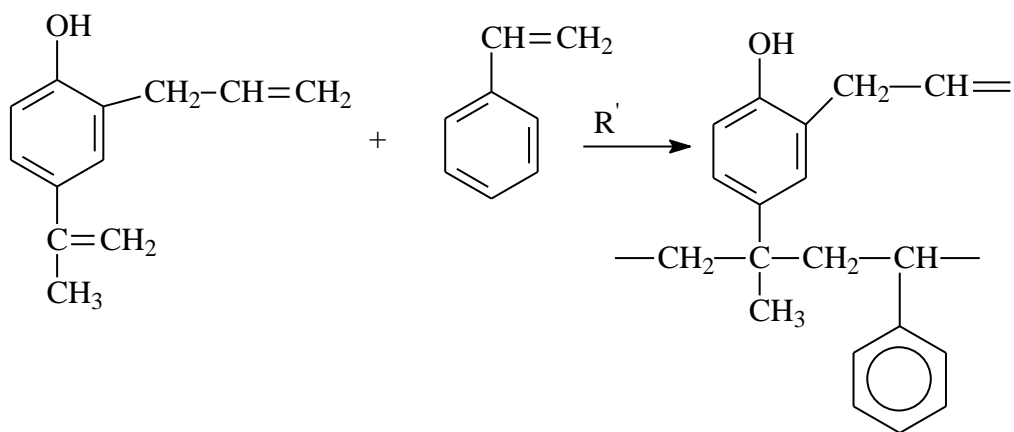
Son mərhələdə tsikloheksadienonun p- allilfenola izomerləşməsi baş verir.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, Klayzen yenidən qruplaşması əvəzli fenolların sintezi üçün əlverişli üsuldür. Xüsusən bu reaksiya allil qrupunun aromatik həlqəyə daxil edilməsində əhəmiyyət kəşb edir.

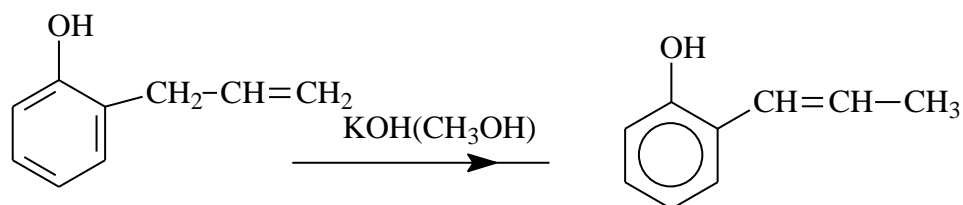
Alkenilfenolların allil efirlərinin Klayzen yenidən qruplaşması da eyni şəraitdə (180°C) gedir və yeni polifunksional monomer 2- allil-4-alkenilfenol alınır.



Aşağı temperaturda izopropenil qrupu, yuxarı temperaturda isə allil qrupu üzrə polimerləşmə aparıla bilər.



2- propenilfenol- allilfenolun katalizator iştirakı ilə izomerləşməsindən alınır. Reaksiya kon-in metanolda ifrat doymuş məhlulu iştirakında aparılır.



Qeyd. Alkenilfenolların Klayzen yenidən qruplaşmasına alkenil qrupunun təsiri az tədqiq olunmuşdur. p-izopropenilfenolun allil efirinin bu çevrilməsinin tədqiqi termiki (180-240⁰) və UB-şüaların təsiri ilə aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, temperaturun 220⁰-yə qədər artması reaksiyanın sürətini artırır. Ancaq temperaturun sonrakı artımı əsas məhsulun oliqomerləşməsinə səbəb olur. Oliqomerin quruluşunun spektral analizə əsasən göstərmişdir ki, oliqomerləşmədə hər iki funksional qrup iştirak edir.

p-izopropenilfenolun allil efirinin UB-şüaların təsiri ilə çevrilməsinin tədqiqi göstərmişdir ki, onun JQ spektrində OH- qrupunun xarakterizə edən udulma zolağının intensiv artması (3440-3620 m⁻¹) və sadə efir qrupuna uyğun olan udulma zolağının (1080sm⁻¹) itməsi müşahidə olunur.

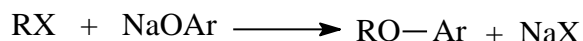
Efirin termiki çevrilməsi zamanı ilkin maddənin qradmetində olan 890 və 1630 sm^{-1} oblastındakı udulma zolaqlarının intensivliyinin azaldığı müəyyən olunmuşdur. Bu ikiqat rabitə üzrə izomerləşmənin getdiyini göstərir.

p-izopropenilfenolun allil efirinin yenidən qruplaşmasından alınan allil- p-izopropenilfenolun əsasında nisbətən mülayim şəraitdə plastik kütlələr alınır. Alınmış plastiklərin yüksək temperaturda emalından termoreaktiv materiallar almaq olur.

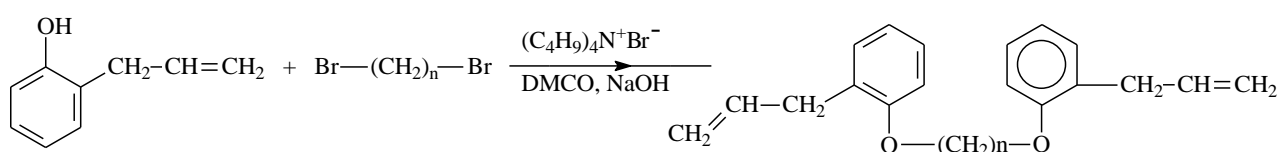
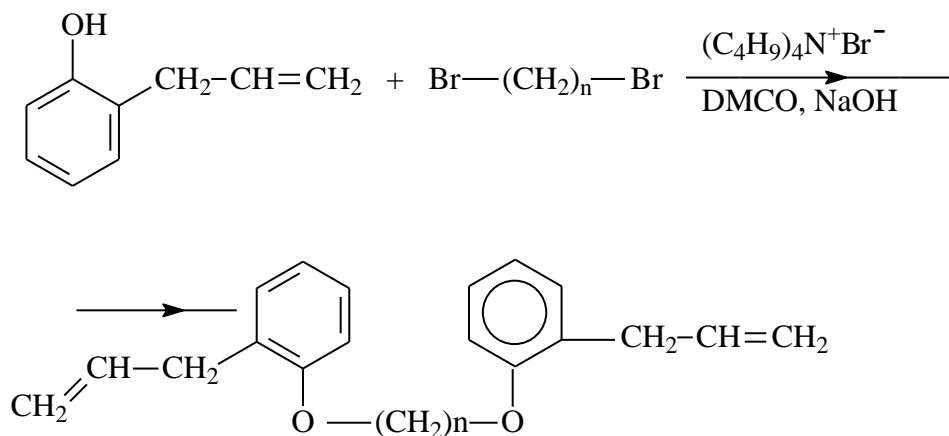
MÜHAZİRƏ 6, 7

ALKENILFENOLLARIN SIMMETRIK DIHALOGENALKANLARLA KONDENSLƏŞMƏ REAKSIYALARI

Məlum olduğu kimi, sadə efirləri alınması üçün sadə üsul Vilyamson reaksiyası üzrə alkilhalogenidlə Na fenolyatın qarşılıqlı təsirdə olmasıdır.

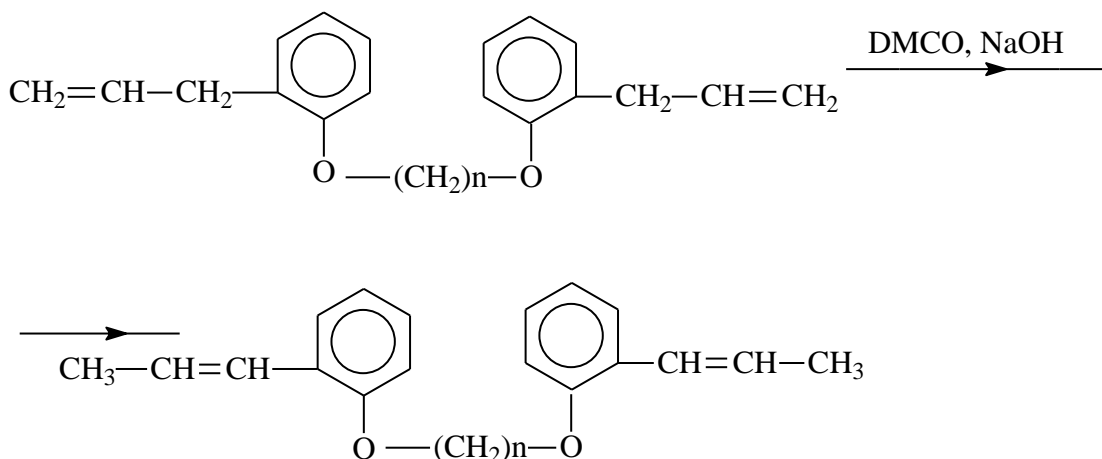


Göstərilən sintezdə başlanğıc maddə kimi müxtəlif alkenilfenollar və simmetrik dihalogenalkan götürərək reaksiyanı yeni monomerlərin alınması istiqamətində yönəltmək olar. Belə bifunksional monomerlər dibromalkanla 2-allilfenolun qarşılıqlı təsirdən 75-95°C temperaturda 5-6 saat müddətində sintez olunmuşdur.

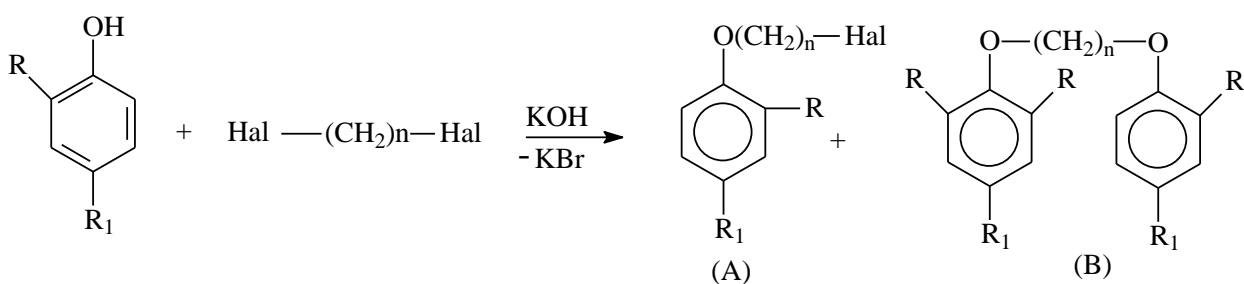


$n = 4; 6; 8; 10$

Müəyyən olunmuşdur ki, kondensləşmə şəraitində allil qrupunun propenilə izomerləşməsi də baş verir.



M.R.Bayramov və əməkdaşları 4- izopropenilfenolun, 2- propenilfenolun, 2- allilfenolun simmetrik dihalogenalkanlarla (onların 2-3:1, mol nisbətində) qarşılıqlı təsirindən (KOH və promotor kimi KJ götürülərək) kondensləşməsindən iki əsas məhsulun alınmasını müşahidə etmişlər. Bis-(alkenilfenoksi) alkan və 1-(alkenilfenoksi) halogenalkanlar. Onların nisbəti əsasənbaşlangıç reagentlərin molyar nisbətindən asılıdır.



Hal=Cl; Br; J

R=-CH₂-CH=CH₂; R₁=H; n=2-4,10

R=-CH=CH-CH₃

R=H, R₁=CH₃-C=CH₂; n=2-4

R₁=H; n=2-4,10

A- birləşməsi mütəhərrik halogen atomu saxladığına görə aminlərlə reaksiyaya daxil olaraq çox sayda yeni azot saxlayan törəmələr əmələ gətirir.

B- maddəsi isə aromatik halqada alkenil qrupu saxlayan simmetrik quruluşlu polimer və sopolimerlərin alınmasında tikiçi sonomer kimi tətbiq oluna bilər.

4-izopropenilfenolun 1,4-dibrombutanla kondensləşmə reaksiyası izoproponol mühitində KON iştirakı ilə aparılmışdır. Müxtəlif amillərin (temperaturun, reagentlərin nisbətinin, reaksiya müddətinin və s.)son məhsulun çıxımına təsiri öyrənilmiş A və B birləşmələrinin nisbətini tənzimləyən optimal şərait tapılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, göstərilən reaksiya 80°C temperaturda, dihalogenalkanın: 4- izopropenilfenola olan 1: (2-3) mol nisbətində, 20-30dəqiqə müddətində KJ promotorunun iştirakı ilə yaxşı gedir.

Götürülmüş dihalogenalkanın təbiətinin təsirinin təhlili göstərmişdir ki, ən yaxşı nəticələr di(4-izopropenilfenoksi) alkanın çıxımının yüksək olduğu hal, 1,4-dibrombutan götürüldükdə əldə olunur (91%). 1,3- dibrompropana keçdikdə o cümlədən 1,2-diprometan götürüldükdə (həmçinin diyodmetan).B növ birləşmənin çıxımı müvafiq olaraq 79,71 və 42,5% təşkil edir.

1,4- dibrombutanın 4-izopropenilfenola olan nisbətinin (molyar) 1-(4-izopropenilfenoksi)-4-brombutana. (A birləşməsi) təsiri öyrənilmiş, müəyyən

olunmuşdur ki, nisbətın 1,5:1, mol qiymətində onun çıxımı 64,2% təşkil edir. 1,4-dibrombutanın başlanğıc qarışıqdakı miqdarından sonrakı artması əsaslı dəyişiklik vermir.

Dihalogen-C2-C4- alkanların təbiətinin A maddəsinin çıxımına təsirinin tədqiqi göstərmişdir ki, onların 4- izopropenilfenola 1,5:1, mol nisbətində 80°C və 0,5 saat müddətində götürülmüş dihalogenalkanın qurğusunda metilen qruplarının sayı artıqca A birləşməsinin çıxımı artır.

4-izopropenilfenolla reaksiyada 1,2- diprometan, 1,3- dibrompropan, 1,3-dixlor- etanın istifadə olunmasında A növ maddənin çıxımı 32-33%- dən çox olmur.

Alkenilfenolların dihalogenalkanlarla kondensləşmə reaksiyaları iki növ (A və B) birləşmələrin alınmasına imkan verir.

A növ birləşmənin əmələ gəlmə şəraitinə dibromalkanın, temperaturun, dibromalkan : 2- allilfenol molyar nisbətının təsiri 2-allilfenolun 1,4-dibrombutanla qarşılıqlı təsir reaksiyasında da (0.5 saat, promotor KJ) öyrənilmiş, müəyyən olunmuşdur ki, son məhsulun alınmasına götürülmüş dibrom saxlayan reagentin quruluşlu əsaslı təsir göstərir. (o cümlədən onun 2- allilfenolla molyar nisbəti). Sintez üçün ən yaxşı şərait 80°C, dibromalkan:2-allilfenol=2:1, mol hesab olunmuşdur. Br(CH₂)₃-Br və Br(CH₂)₂Br metilen fraqmentinin uzunluğu artdıqca reaksiya məhsulunun çıxımı artır. Belə hesab olunur ki, götürülmüş dibromalkanda metilen qruplarının sayı artıqca 2- alkilfenolyat kaliumun anionu ilə brom atomunun dəyişməsi asanlaşır.

Qeyd etmək lazımdır ki, əvəzetmə reaksiyasında götürülmüş dibromalkandakı hər iki brom atomu iştirak edə bilər. Həqiqətən də 1,4-dibrombutan və 2- allilfenol misalında müəyyən olunmuşdur ki, onların 3:1 mol nisbətində, 80°C və 0,5 saat müddətində 1,4di(2-allilfenoksi) butan yüksək çıxımla alınır. Belə şəraitdə monoəvəzli birləşmə(A) çəmi 10-12% alınır.

Alkenilfenolun dihalogenalkanla kondensləşmə məhsullarına əsasən piridin duzları sintez olunmuş və onların sulfat bərpa edən bakteriyalara (neft çıxarılmada) qarşı yüksək antimikrob xassəyə malik olması müəyyənləşdirilmişdir.

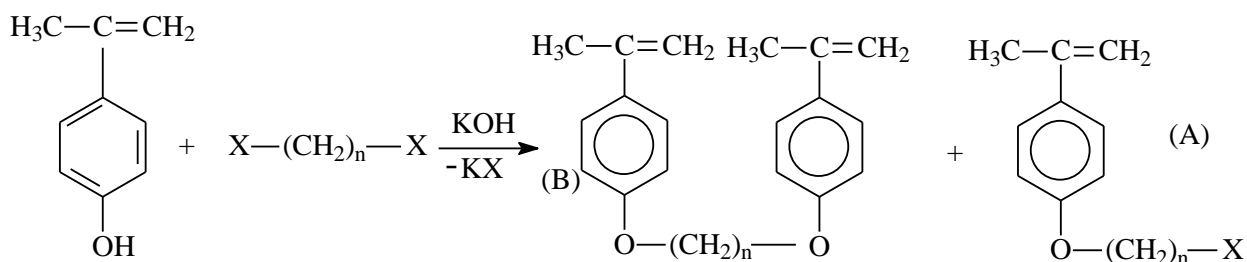
Sintez olunmuş piridin duzlarının korroziyaəleyhinə xassələri su-duz sistemində, NaCl sulu məhlulunu və karbohidrogen (kerosin) saxlayan sistemlərdə (hansı ki hidrogen sulfidlə doydurulub) qravimetrik və potensiostatik tədqiq olunaraq müəyyən edilmişdir ki, yoxlanılan birləşmə 50-150 mq/l qatılığında Ct.3(Rn) poladının polyarizasiya müqavimətini nəzərə çarpacaq dərəcədə yüksəldir katod və anod reaksiyalarını zəiflədir.

1-(2-propenilfenoksitetrametilen)-N- piridinbromid və 1-(2- allilfenoksitetrametilen)-N-piridinbromid ən yaxşı müdafiə xassələri göstərmişlər. Belə ki, onların 50mq/l qatılığında korroziyadan müdafiə dərəcəsi 87 və 83%, 150mq/l-də isə 96 və 93% müvafiq olaraq təşkil edir.

Alkenilfenollar əsasında alınan piridin duzlarının bakterisid xassələri yoxlanılmış, onların içərisində 1-(2- propenilfenoksitetrametilen)-N-piridinbromid daha yaxşı bakterisid aktivliyi göstərmişdir. Onun 50 və 75mq/l qatılığında SVB- nin böyüməsinin qarşısının alınmasının 75 və 100% təşkil etmişdir.

Müxtəlif quruluşlu alkenilfenolların simmetrik dihalogenalkanlarla kondensləşməsindən alınan mono və diəvəzli kondensləşmə məhsullarının kimyəvi çevrilmələri.

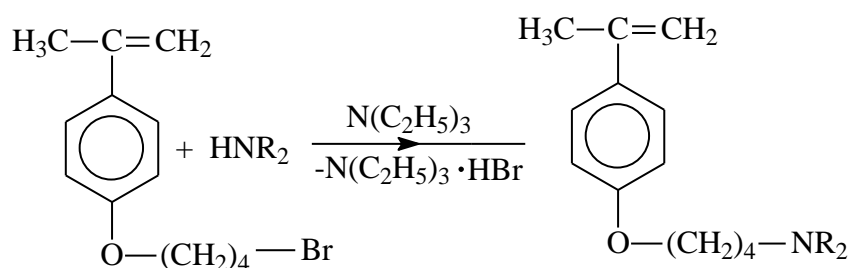
Alkenilfenolların simmetrik dihalogenalkanlarla kondensləşməsindən mono- və diəvəzli kondensləşmə məhsulları alınır:



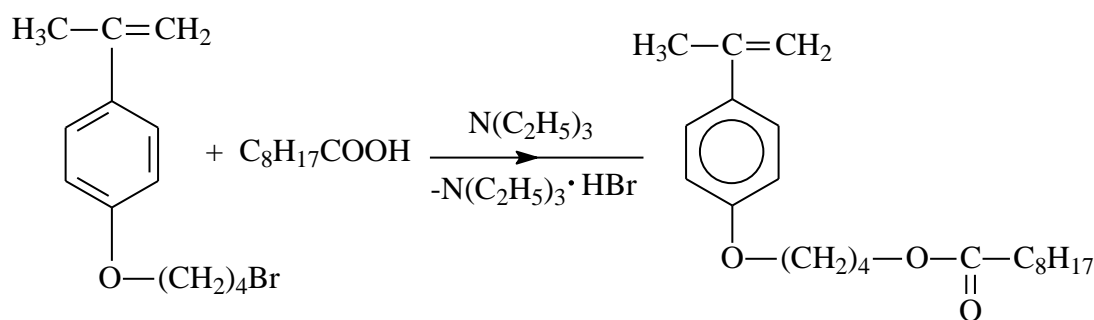
Göründüyü kimi bis-(alkenilfenoksi) alkan (B) və 1-(alkenilfenoksi) halogenalkanlar (A) alınır.

A-birləşməsi molekulunda mütəhərrik halogen atomu saxlıyır və buna görə də aminlərlə reaksiyada daxil olaraq yeni azotsaxlayan çox saylı birləşmələrin alınmasına imkan verir.

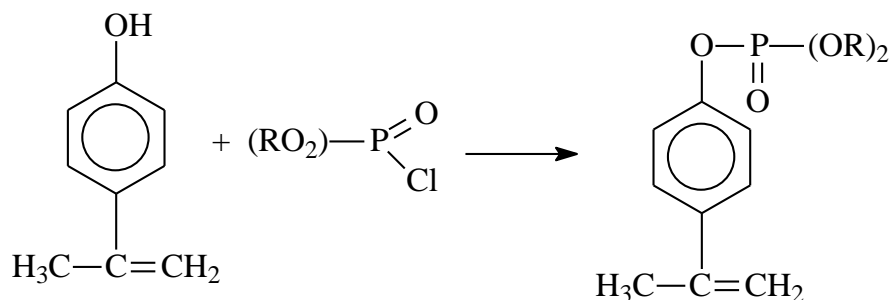
1-(4- izopropenilfenoksi) -4-brombutan əsasında, tərkibində amin fraqmenti saxlayan p-izopropenilfenol törəmələrinin alınması məqsədi ilə onun pi-peridin və morfolin kimi ikili aminlərlə kondensləşməsi reaksiyası aparılmış və nəticədə 1-(4-izopropenilfenoksi)-4-N- piperidin və 1-(4-izopropenilfenoksi)-4-N- morfolinbutan sintez olunmuşdur. Reaksiya 30°C temperaturda,6 saat müddətində aparılmışdır.



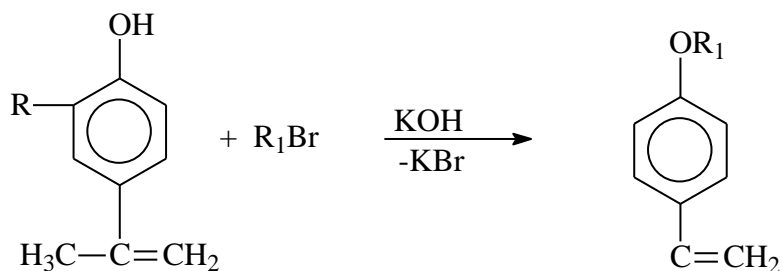
1-(4-izopropenilfenoksi)-4-brombutanın tərkibindəki halogen atomunun mürəkkəb efir qrupu ilə əvəz olunması üçün onun əvvəlcə model kimi götürülmüş pelargon (ətirşah kimilər) turşusu ilə üç-etilenin akseptor kimi istifadə olunaraq otaq temperaturunda 5 saat müddətində kondensləşmə reaksiyası aparılmış və 1-(4-izopropenilfenoksi) butilpelarqonat efiri alınmışdır.



Yeni funksional xassəli birləşmələrin alınmasına məqsədi ilə p-izopropenilfenolların izopropenilfenolun dialkylxlorfosforitlərlə kondensləşmə reaksiyası da aparılmışdır. Reaksiya nəticəsində alınan HCl-in akseptoru kimi üçetilamindən istifadə olunmuşdur. Reaksiya-20°C temperaturda, p-izopropenilfenol:xlorfosfit: üçetilamin=1,2:1:1, mol nisbətində, 1,5 saat müddətində aparılmışdır. Əsas reaksiya məhsulunun çıxımı 50% olmuşdur.

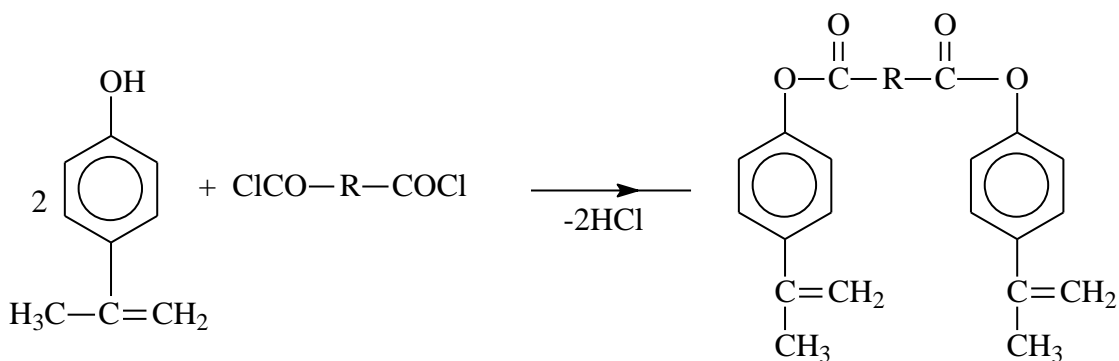


p-izopropenilfenolun alkil törəmələri ilə alkilbromidin kondensləşmə reaksiyası 40%-li KOH məhlulu (sulu), etanol iştirakı ilə 30-35°C temperaturda aparılmışdır.



Götürülmüş alkilbromiddə alkil radikalının uzunluğundan və radikalların təbiətindən asılı olaraq alınmış efirlərin çıxımı geniş intervalda dəyişir.

Analoji çevrilmə reaksiyası turşuların dixlor anhidridləri ilə də aparılmış, tərkibində iki ikiqat rabitə saxlayan polifunksional birləşmələr alınmışdır.



Onu da qeyd etmək lazımdır ki, tərkibində 2 ikiqat rabitə saxlayan maddələr ionitlərin alınmasında tikiçi agent kimi istifadə olunur.

MÜHAZİRƏ 8

FENOLUN VƏ MÜRƏKKƏB EFİRLƏRİNİN ALKENİLFENOLLARIN ALINMA ÜSULLARI

Karbon turşularının aril efirlərinin alınma üsullarının aşağıdakı əsas qruplara ayırmaq olar:

- mürəkkəb efirlərin xloranhidridlərindən alınması;
- mürəkkəb efirlərin turşu anhidridlərindən alınması;
- mürəkkəb efirlərin ketenlərdən alınması.

Mürəkkəb efirlərin turşuların xloranhidridindən alınması üsulu daha çox istifadə olunur, belə ki, bu reaksiya eterefikasiya reaksiyasından fərqli olaraq dönmə deyildir. Reaksiya zamanı ayrılan hidrogen xlorid reaksiya mühitindən çıxarılır və ya o hər hansı əsas, məsələn natrium hidroksid, dimetilamin, üçetilamin, piridin və s. ilə tutulur.

Fenolların mürəkkəb efirlərinin alınması üçün sadə üsul-Şetten- Bauman üsuludur. Müvafiq spirt və ya fenol saxlayan natrium hidroksidin sulu məhlulu ilə turşuların xloranhidridi qarşılıqlı təsirdə olur. Ən yüksək çıxım o vaxt alınır ki, turşuların xloranhidridi, o cümlədən əmələ gələn efir suda həll olmasın, belə ki, reaksiya üzvi və su layının sərhədində baş verir. Alınmış efirin suda həll olmaması onun sabunlaşmasına imkan vermir. Reaksiya başa çatdıqdan sonra efir xloranhidriddən, hidrogen xloriddən ayrılır onu ekstraksiya edərək qurutmaq olur.

Şotten- Bauman reaksiyasının tədqiqi göstərmişdir ki, mürəkkəb efirin çıxımı reaksiyasının aparıldığı temperatur aşağı olduqca, başlanğıc qarışıqda fenolun miqdarı-qatılığı artıqca qələvi tədricən əlavə edildikdə, natrium hidrokسيد əvəzinə kalium hidrokسيد istifadə edildikdə maksimum olur. Hidrogen xloridi tutmaq üçün piridindən istifadə edildiyi üsul ən əlverişli üsuldür. Ancaq bu üsulun bir çatışmayan cəhəti var ki, piridinin artığı durulaşdırılmış turşu ilə kənar edilir, ancaq onun izləri qalır. Sirkə turşusunun fenil efirinin alınmasında anhidriddən istifadə edildikdə, xloranhidridə olduğundan daha yüksək çıxımla efir alınır.

Benzoy turşusunun fenil efirinin alınması.

NaOH-in 20%-li məhlulu (sulu) qarışdırılmaqla bir qram fenol həll edilir və hesablanmış miqdar benzoil xlorid damcı-damcı əlavə olunur və qarışdırma benzoilxloridin iyinin itməsinə qədər davam etdirilir. Əmələ gələn efir filtrdən keçirilir, yuyulur və etil spirtində yenidən kristallaşdırılır.

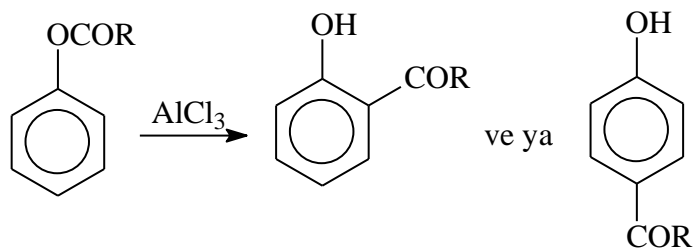
Mürəkkəb efirlərin alınmasında turşuların anhidridlərindən də geniş istifadə olunur. Bu reaksiya katalizatorsuz, həm də qələvi katalizatorların iştirakı ilə aparılır.

Fenolun mürəkkəb efirlərini fenolla ketenin qarşılıqlı təsirindən yüksək çıxımla almaq olur. Ancaq bu üsul geniş istifadə olunmur, çünki adətən kimyaçı hazır ketənə malik olmur, onun alınması isə mürəkkəb prosesdir.

Fenolun mürəkkəb efirlərinin $AlCl_3$ iştirakı ilə Fris yenidən qruplaşması

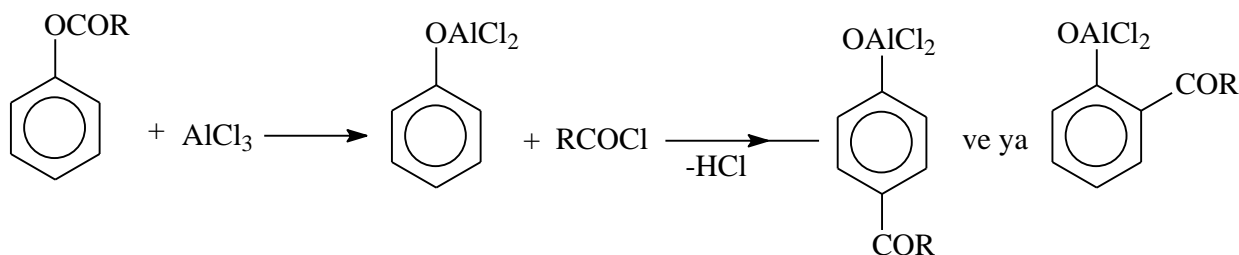
Fenolun mürəkkəb efirlərinin (xüsusən karbon turşuları ilə) Fris yenidən qruplaşması həm $AlCl_3$ katalizatorunun iştirakı ilə, həm də ultra- bənövşəyi şüaların iştirakı ilə baş verir.

Karbon turşularının fenil efirləri $AlCl_3$ katalizatorunun iştirakı ilə o- və p- hidroksiketona yenidən qruplaşır.

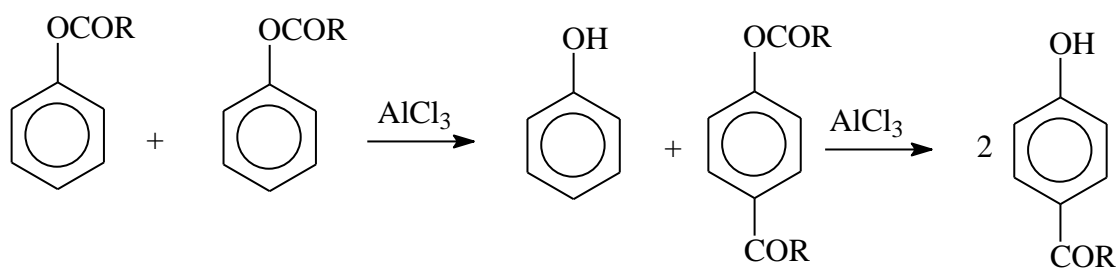


Fris reaksiyasının mexanizmini izah etmək üçün bir çox mülahizələr mövcuddur.

Bəzi mühazirələrə görə mürəkkəb efirlə AlCl_3 qarşılıqlı təsirdə olduqda dioxloralüminium fenolyat və turşusunun xloranhidridi alınır ki, onlar yenidən bir-biri ilə reaksiyaya daxil olaraq hidrosiketon əmələ gətirirlər.



Bəzi fikirlərə görə isə fenolun mürəkkəb efirlərinin bir molekulu digər efir molekulunu asilləşdirir.



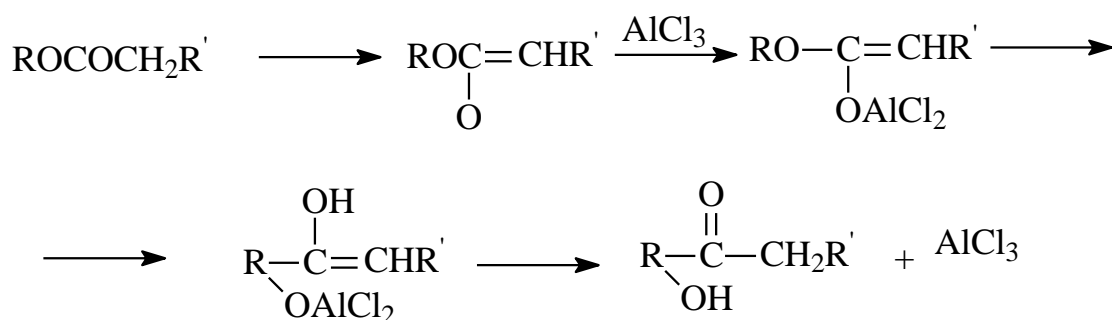
Bəzi alimlər belə hesab edir ki, Fris reaksiyasında asil qrupu oksigendən aromatik nüvədəki karbon atomuna keçir. Bu üç mexanizmin hər birini subut edən təcrübi nəticələr vardır. Ancaq indiyə qədər reaksiyanı hansı mexanizm üzrə qetdiyi tam sübut olunmamışdır.

Müxtəlif karbon turşularının fenil efirlərinin Fris yenidən qruplaşma reaksiyalarının tədqiqi belə bir nəticəyə gəlməyə imkan verir ki, reaksiyanın

mexanizmi asil qrupunun xüsusiyyətləri ilə əlaqədardır. Bununla əlaqədar olaraq mürəkkəb efirləri aşağıdakı qayda ilə təsnif etmək olar:

1. Asanlıqla enol formasına keçə bilən aromatik karbon turşularının aromatik efirləri Fris reaksiyası zamanı əsasən orto-hidroksi-ketonlara çevrilirlər.
2. Qismən enollaşan alifatik turşuların aromatik efirlərinin yenidən qruplaşması zamanı o- və p- izomerlərin qarışığı alınır.
3. Aromatik turşuların arel efirləri enollaşmadığı üçün ancaq p-hidroksiketonlara çevrilirlər.

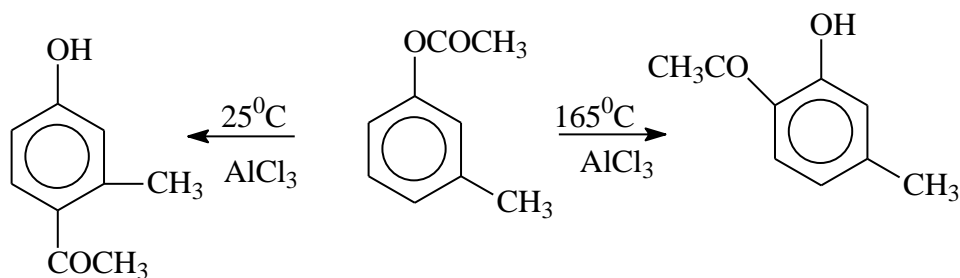
Birinci və qismən də ikinci qrup mürəkkəb efirlərin Fris yenidən qruplaşması molekul daxili gedir:



Fris reaksiyasını AlCl_3 ; ZnCl_2 ; SnCl_4 ; TiCl_4 və s. katalizatorlarının iştirakı ilə apararaq belə nəticə əldə olunmuşdur ki, bu katalizator effektivliklərinə görə aşağıdakı sıra ilə düzülür:



Müəyyən olunmuşdur ki, Fris reaksiyasına temperatur ciddi təsir göstərir. Belə ki, m-krezolun asetat efiri AlCl_3 iştirakı ilə 25°C temperaturda ancaq p-hidroksiketona çevrildiyi halda (80%) 165°C temperaturda ancaq p-hidroksiketona əmələ gəlir (95%).



Yüksək alifatik sıra karbon turşularının metakrezil efirlərinin aşağı temperaturda yenidən qruplaşması zamanı p-hidroksiketon əmələ gəlir.

Fris reaksiyasını həlledicisiz də aparmaq olar, ancaq həlledicidə (xlorbenzol, tetraxloreten, nitrobenzol) olduqda yenidən qruplaşma nisbətən aşağı temperaturlarda gedir.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, Fris reaksiyasını apararkən fenolun mürəkkəb efiri və AlCl_3 təxminən ekvimolyar miqdarda götürülür. AlCl_3 2 mol götürüldükdə 63% para- izomer 30% orto-izomer alınır.

Katalizator kimi AlCl_3 əvəzinə FeCl_3 və ya TiCl_4 götürüldükdə katalizatorun miqdarının çox götürülməsi ilə o- hidroksiketonun çıxımı artır.

Fenolun mürəkkəb efirlərindəki asil qrupu aromatik və ya yağ turşusunun qalığı ola bilər. Aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, asil qrupundakı yağ turşusunun qalığında karbon atomlarının sayı artıqca bu efirlərin Fris yenidən qruplaşmasına uğraması asanlaşır. Asil qrupunda hidrogen Cl və ya metil qrupu ilə əvəz olunduqda Fris reaksiyası getmir.

Fris yenidən qruplaşma reaksiyası nəticəsində alınan məhsulda o- hidroksiketonun miqdarı fenolun quruluşundan əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Monoəvəzli fenolların efirlərinin yenidən qruplaşması zamanı bu amil xüsusi ilə əhəmiyyət kəsb edir.

Aromatik həlqədə ikinci qrup göndəricilərin olması Fris reaksiyasını tormozlayır. Belə ki, fenolun molekulunda o- və ya p- vəziyyətdə nitroqrup və ya fenil olduqda reaksiya getmir. Orto vəziyyətdə-çöküntünün COOH və asetil qruplarının olması nəticəsində yenidən qruplaşma reaksiyasının sürəti azalır.

Mürəkkəb efirin fenol fraqmentində bir alkil qrupu olduqda bu qrupun nüvədə tutduğu vəziyyətdən asılı olaraq reaksiya məhsulu əsaslı dəyişir . Məsələn, o- krezolun mürəkkəb efirindən əsasən o-hidroksiketonlar alınır.

p- və o- vəziyyətdə olan əvəzedicilərin də Fris reaksiyasına mühüm təsir etdiyi müəyyən olunmuşdur. Aromatik halqada meta vəziyyətdə alkil qrupu saxlandıqda mürəkkəb efirdə asil qrupu para vəziyyət boş olduqda belə orto vəziyyətə yenidən qruplaşır.

Karbon turşularının fenil efirlərində asil qrupunun molekul çəkisi artdıqca reaksiya o- hidroksiketonun alınması istiqamətində gedir, belə ki, yalnız meta krezolun asetat efiri p-hidroksiketona yenidən qruplaşır. Qalanlar o-hidroksiketon əmələ gətirirlər.

Alkilfenolların mürəkkəb efirlərinin alınma üsulları.

p-İzopropenilfenolların törəmələri içərisində onların mürəkkəb efirləri polifunksional monomerlər kimi mühüm əhəmiyyət kəsb edirlər.

Məlum olduğu kimi izopropenilfenol molekulunda fenol hidroksilinin iştirak etməsi onların efirlərinə keçdikdə etilen əlaqəsinin reaksiya qabiliyyəti əsaslı sürətdə artır. Etilen və efir qruplarının reaksiya qabiliyyətlərinin bir-birindən fərqlənməsi ikiqat rabitə hesabına polimerləşmə və sopolimerləşmə reaksiyalarını həyata keçirməyə imkan verir. Nəticədə öz quruluşunda mürəkkəb efir qrupları saxlayan müxtəlif sopolimerlər alınır. Polimer makrozəncirində saxlanan mürəkkəb efir qrupları isə işığın təsiri ilə müxtəlif kimyəvi çevrilmələrə (məsələn Fris yenidən qruplaşması, öz-özünə stabilləşmə və s.kimi) məruz qalaraq sopolimerin müxtəlif xarici təsirlərə qarşı, xüsusən də işığa qarşı davamlılığını təmin edir, işığın təsiri ilə öz-özünə stabilləşən stabilizatorlar alınır. Ona görə də funksional əvəzli fenol birləşmələrindən alkenilfenolların mürəkkəb efirlərinin sintezi və çevrilmələrinin tədqiqi nəzəri və təcrübi əhəmiyyət kəsb edir. Qeyd olunduğu kimi karbon turşularının aril efirlərinin sintez üsulları aşağıdakı əsas qruplara bölünür:

1. mürəkkəb efirlərin turşuların xloranhidridindən alınması;
2. mürəkkəb efirlərin turşu anhidridlərindən alınması;

3. mürəkkəb efirlərin ketenlərdən alınması.

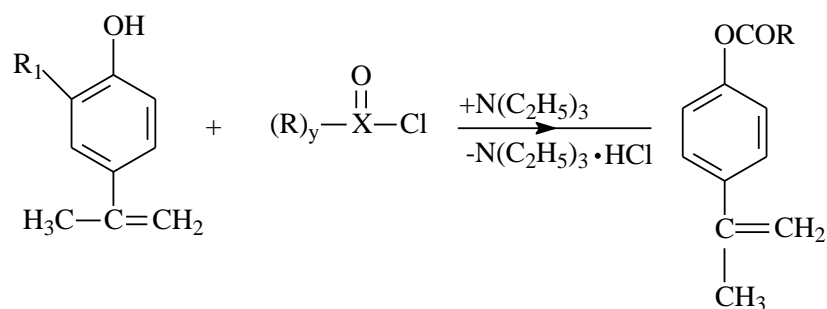
Efirləşmə reaksiyasından fərqli olaraq birinci üsul dönməyən reaksiyadır və daha geniş tətbiq olunur. Reaksiya nəticəsində ayrılan HCl qələvi və ya aminlər (üçetilamin, piridin) vasitəsilə duz şəklində ayrılır.

Yuxarıda göstərilən üsullar karbon turşularının vinil- və izopropenilfenil efirlərinin sintezində də istifadə olunur, ancaq bu halda proses vinil-, izopropenilfenolların özlərinin və onların efirlərinin polimerləşmə reaksiyaları kimi əlavə reaksiyaların da qətməsi ilə əlaqədar olaraq çətinləşir. Ona görə də, efirlərin sintezi ilə əlaqədar aparılan tədqiqatlar sintez üçün optimal şəraitin tapılması istiqamətində aparılmalıdır.

İlk dəfə p-izopropenilfenolun mürəkkəb efirləri, o cümlədən sirkə, adipin, tereftal, arkil və s.kimi turşuların efirləri Şoten-Bauman üsulu ilə alman alimlər H.Krimm, H.Şcherell tərəfindən alınmışdır.

3mol p-izopropenilfenol, üzvi həlledicilərdə, məsələn metilənxloridlə, NaOH-in 2n sulu məhlulunun iştirakı ilə 2-2,5 mol müvafiq turşusunun xloranhidridi və ya anhidridi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq (50°C temperaturdan aşağı temperaturda) mürəkkəb efir əmələ gətirirlər. Üsulun əsas çatışmayan cəhəti reaksiyanın su-həlledici qarışığında aparılmasıdır, belə ki, nəticədə NaCl və qələvi saxlayan xeyli miqdarda tulantı suyu alınır ki, bu da texnoloji çətinliklər yaradır. Bundan başqa alınmış efirlərin yalnız çıxımları barəsində məlumat verilmiş, fiziki- kimyəvi sabitləri tapılmamış, quruluşlarının təsdiqi, eyni zamanda efirlərin kimyəvi çevrilmələri haqda heç bir məlumat verilməmişdir.

p-İzopropenilfenolun 2-metil-4-izopropenilfenolun mürəkkəb efirləri (-asetat,-benzoat;-dimetil;- dietilfosfat və s.). Azərbaycanda BDU- nun neft kimya və kin-ya texnologiya kafedrasının əməkdaşları tərəfindən sintez olunaraq ətraflı tədqiq olunmuş, onların stirol və butadien kimi sənaye əhəmiyyətli monomerlərlə birgə oligomerləri də alınaraq çevrilmələri



harada ki, R=-CH₃; -C₂H₅; X=C; y=1; R₁=-CH₃

və ya X=P; y=2; R=OCH₃; -OC₂H₅

Başlanğıc p-izopropenilfenolun və alınmış efirin özünün oligomerləşməsinin qarşısını almaq üçün reaksiya aşağı temperaturda (0°C;-20°C) dietil efiri mühitində aparılmış. Əsas reaksiya məhsulunun- efirin çıxımına müxtəlif amillərin, o cümlədən başlanğıc komponentlərin molyar nisbətinin, reaksiya müddətinin, temperaturun təsiri öyrənilmiş, reaksiya üçün optimal şərait tapılmışdır. Sintez olunmuş efirlərin fiziki- kimyəvi sabitləri, tapılmış, quruluşları 1Q; PMK- spektroskopiya üsullarının köməyi ilə sübut olunmuşdur.

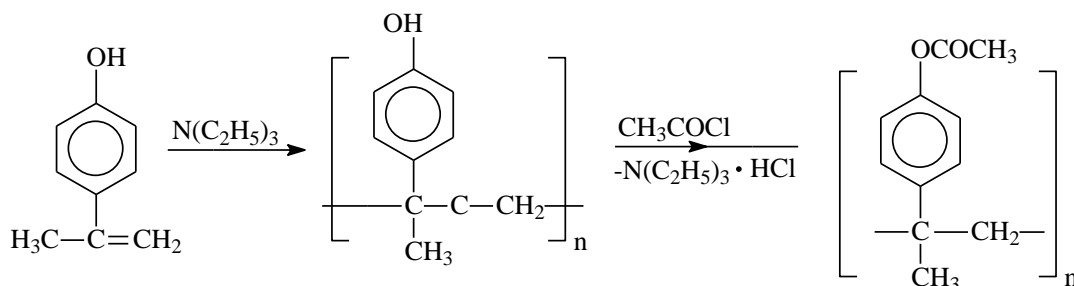
Müəyyən olunmuşdur ki, turşu xlor anhidridləri və alınmış efirlər suda həll olmadıqda çıxım yüksək olur, bu onunla əlaqədardır ki, fenolun mürəkkəb efirlərinin sintezində olduğu kimi reaksiya su və üzvi həlledici arasındakı sərhəddə gedir, efirin sabunlaşmasının (hidrolizi) qarşısı alınır.

Sintez olunmuş efirlərdən p-izopropenilfenilasetatın çıxımına müxtəlif amillərin (temperaturun, reaksiyaya daxil olan komponentlərin molyar nisbətinin və reaksiyanın aparıldığı müddətin təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, başlanğıc maddələrin ekvimolyar nisbətində temperaturun-20°C-dən 10°C-yə qədər artırılması oliqomerləşmə reaksiyasının getməsinə, bununla əlaqədar olaraq əsas reaksiya məhsulunun çıxımının azalmasına səbəb olur. Efirin maksimal çıxımı (61%) p-izopropenilfenol : asetilxlorid : üçetilamin = 1:1,5:1,5 mol nisbətində, 0°C temperaturda, yarım saat müddətində əldə edilir. Reaksiya nəticəsində p-izopropenilfenolun izopropenilfenilasetatla bərabər əlavə reaksiya məhsulu -38%-ə yaxın oliqomerləşmə məhsulu da alınır.

Alınmış oliqomerin tərkibini müəyyənləşdirmək məqsədi ilə o krekinq olunmuş, parçalanma məhsulu PMR- spektroskopiyanın köməyi ilə tədqiq

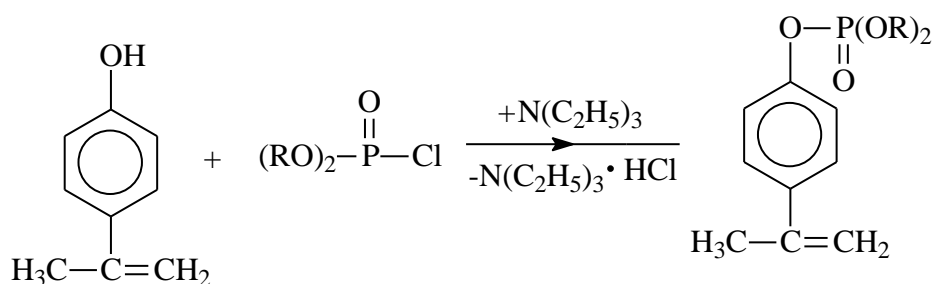
olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, krekinqdən alınan məhsulun p-izopropenilfenolun izopropenilfenilasetat (başlanğıc p-izopropenilfenolun izopropenilfenola görə 20%), digəri isə onun dimeridir.

Oliqomerin aşağıdakı sxem üzrə əmələ gəldiyi güman edilir:



p-izopropenilfenolun benzoilxloridlə-20% temperaturda kondensləşməsindən p-izopropenilfenilbenzoat da(85% çıxımla) sintez olunmuşdur.

Məlum olduğu kimi, odadavamlı polimer materialların alınmasında fosfor saxlayan monomerlərdən istifadə olunur. P- izopropenilfenolun dialkylxlorfosfatla kondensləşməsindən dialkil (dimetil, dietil)-p-izopropenilfenilfosfat efirləri (üçetilamin iştirakında-20°C temperaturda, 1,5 saat müddətində, dietil efiri mühitində) də sintez olunmuşdur.



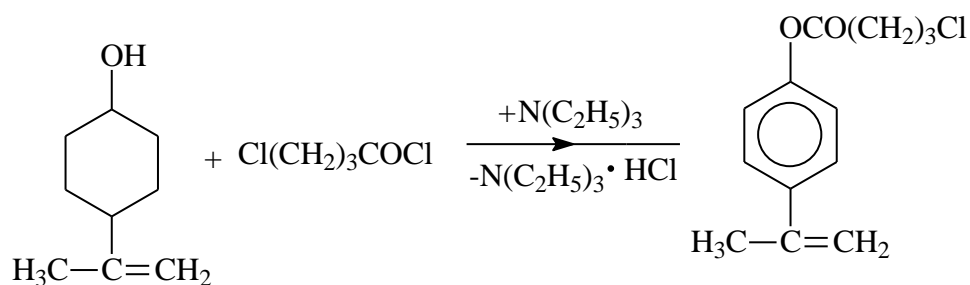
Müəyyən olunmuşdur ki, reaksiyanın temperaturunun-20°C-dən 0°C-yə qədər artırılması alınmış efinin oliqomerləşməsinə səbəb olur.

p-İzopropenilfenolun γ - xloryağ turşusunun xloranhidridi ilə qarşılıqlı təsirindən dietil efiri mühitində, üçetilamin iştirakı ilə γ - xloryağ turşusunun p-izopropenilfenil efiri sintez olunmuşdur. Bu üsul halogen saxlayan fenol törəmələrinin alınmasının əsasını qoya bilər.

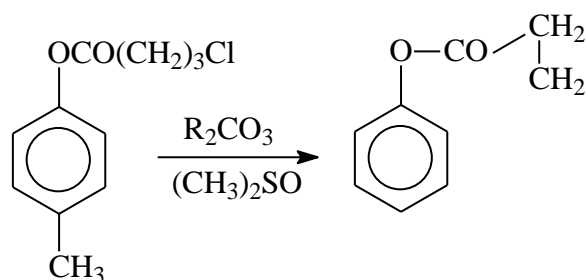
Sintez olunmuş efir odadavamlı polimer materiallarının sintezi üçün somonomer kimi istifadə oluna bilər.

Məlum olduğu kimi, əvəzli tsiklopropanlar təbiətdə, xüsusən də bitkilər aləmində geniş yayılmış fizioloji aktiv maddələrdir. Sintez olunmuş efir tsiklopropil fraqmenti saxlayan fenol törəmələrinin alınmasında istifadə oluna bilər.

α -xloryağ turşusunun p-izopropenilfenil efiri aşağıdakı sxem üzrə alınmışdır:



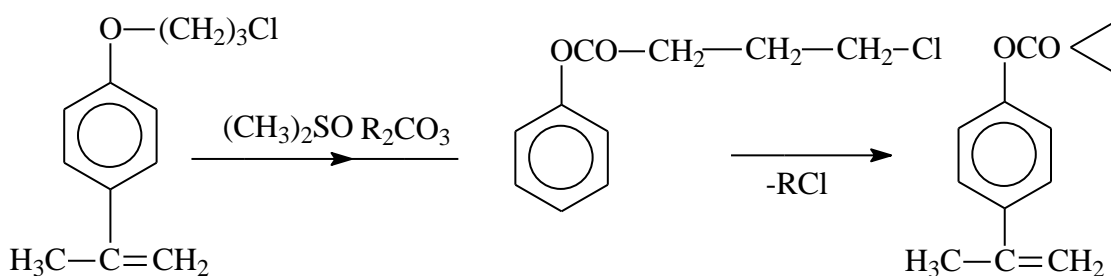
Əvvəlcə etalon kimi α -xloryağ turşusunun 4-metilfenil efirinin tsiklləşməsi reaksiyası tədqiq olunmuşdur.



Tsiklləşmə reaksiyaları K₂CO₃ iştirakı ilə dimetil- sulfooksid mühitində aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, tsiklləşmə reaksiyası böyük sürətlə gedir və bir saat ərzində tsiklopropilkarbon turşusunun 4- metilfenilefirinin əmələ gəlməsi ilə başa çatır (çıxım 89%)

Başlanğıc və reaksiya məhsulunun PMR- spektrlərinin müqayisəli təhlili üç üzvlü həlqəyə malik efirin alındığı sübut olunmuşdur.

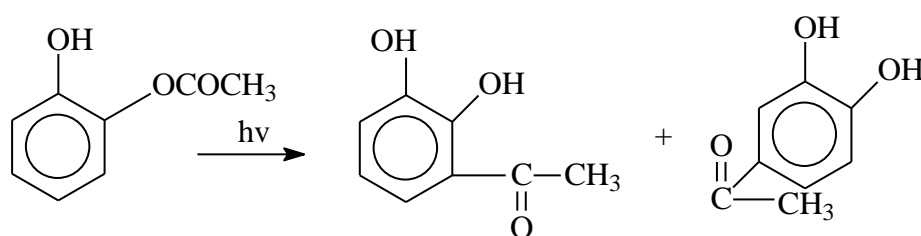
Eyni zamanda (80°C temperaturda, R₂CO₃ iştirakı ilə, bir saat müddətində) 4-izopropenilfenolun α -xloryağ turşusu ilə əmələ gətirdiyi efirin də tsiklləşmə reaksiyası aparılmışdır:



Alkilfenolların mürəkkəb efirlərinin foto Fris yenidən qruplaşması

Fenolun bəzi mürəkkəb efirlərinin AlCl_3 və işıqın təsiri ilə Fris yenidən qruplaşması barədə dövrü ədəbiyyatda məlumatlar vardır. Ancaq karbon turşularının vinilfenil və ya izopropenilfenil efirlərinin Fris yenidən qruplaşması barədə məlumatlar cüzdür. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, karbon turşularının aril efirlərinin Fris yenidən qruplaşmasına aid olan məlumatların təhlili və ümumiləşdirməsi karbon turşularının vinil və p-izopropenilfenil efirlərinin karbozənçirli sooliqomerlərinin öz-özünə stabilləşməsi mexanizmin başa düşülməsində mühüm rol oynaya bilər.

1960-cı ildə Anderson və Rizl benzoy V_f?salisil turşularının mürəkkəb efirlərinin işıqın təsiri ilə o-hidroksiketon törəmələrinə çevrilməsini tədqiq etmişlər. Müəyyən olunmuşdur ki, monoasetatpirokateksinin spirtdəki məhluluna ultrabənövşəyi şüalarla təsir etdikdə dihidroksiasetofenonların qarışığı əmələ gəlir.



Karbon turşularının aril efirlərini foto-Fris yenidən qruplaşmasının molekul daxili getdiyi sübut olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, fenilasetatın tsikloheksanda qruplaşmasının kvant çıxımı şüalanma müddətindən, fenilasetatın

qatılığından, temperaturundan (20-70°C) və oksigenin iştirak etməsindən asılı deyildir.

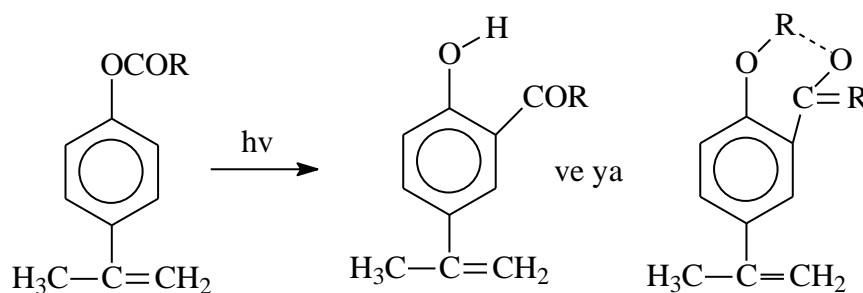
Kobza 12 müxtəlif aromatik efirin benzol və ya spirt məhsulunda ultrabənövşəyi şüaların ($\lambda=245-330$ nm) təsiri ilə foto-Fris yenidən qruplaşmasını tədqiq edərək göstərmişdir ki, efirlərin çevrilməsi nəticəsində yenidən qruplaşma məhsulundan əlavə fenollar və polimerdə alınır.

Müəyyən olunmuşdur ki, götürülmüş efir həlledici qəfəsində radikal cütünə parçalanır qruplaşma sərbəst radikal mexanizmi üzrə gedir.

Radikalların (1) qəfəsində rekombinasiyası başlanğıc efirin yenidən bərpasına səbəb olur. Radikalların (2) qəfəsində rekombinasiya isə tsiklodienon törəməsini verir, o isə sonradan o-hidroksiketona izomerləşir üçlü- butilfenoksil radikalı həlledicidən hidrogen atomu qopararaq qəfəsdən çıxır və p-üçlübutilfenola çevrilir, asil radikalı isə polimerin əmələ gəlməsinə səbəb olur:

236nm oblastında benzol xloroforunu xarakterizə edən maksimum udulma zolağına malikdir.

Şüalanmanın gedişində onların UB-spektrində 347 və 352 nm dalğa uzunluğunda intensivliyi şüalanma müddəti artdıqca artan yeni maksimum udulma zolağı əmələ gəlir. UB-spektrdəki maksimum udulma zolaqları hidrosil qrupuna nəzərən o-vəziyyətdə olan c=0 qrupuna aiddir və tədqiq olunan efirlərin aşağıdakı sxem üzrə çevrilməyə-foto-Fris yenidən qruplaşmasına məruz qaldığını sübut edir:



Göründüyü kimi o- hidrosiketonlarda molekul daxili hidrogen rabitəsinin hesabına kvazi aromatik həlqə yaranır.

Yenidən qruplaşma məhsulunun çıxımına müxtəlif amillərin (temperaturun, efirin benzoldakı qatılığının şüalanma müddətinin) təsirinin tədqiqi göstərmişdir ki, temperatur artdıqca karbonil qrupunun optiki sıxlığı, alınan o-hidrosiketonun oliqomerləşməsi ilə əlaqədar olaraq azalır.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, o-hidrosiketonlar işığa qarşı davamlılı stabilizatorlardır.

MÜHAZİRƏ 9

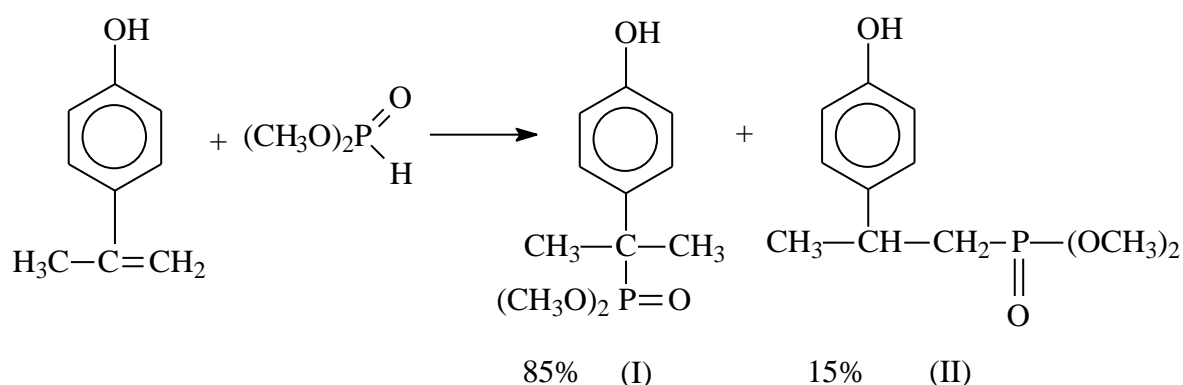
TƏRKIBİNDƏ FOSFOR VƏ DİGƏR HETEROATOM SAXLAYAN FUNKSIONAL ƏVƏZLİ FENOL SIRA BİRLƏŞMƏLƏRİN YAĞLARA AŞQAR KİMİ TƏTBİQİ

Alkenilfenolların fosforlu törəmələrinin alınmasının əsasını ikiqat əlaqə üzrə birləşməyə dialkilfosfitin birləşməsi təşkil edir.

Bu reaksiya fenol sıra birləşmələrinə fosfor atomunun daxil edilməsi ilə əlaqədar işlənib hazırlanmış üsullardan ən əlverişli hesab olunur.

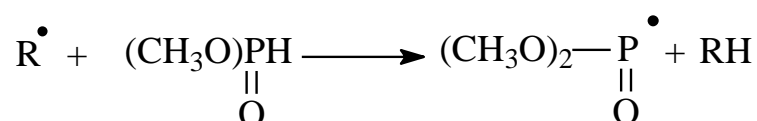
Alkenilfenolların dialkilfosfitlə homolitik fosforilləşməsi müxtəlif şəraitdə (inisiatorların iştirakı ilə, termiki, UB- şüaların iştirakı ilə) aparılmışdır .

Alkenilfenolun, məsələn 4- izopropenilfenolun dimetilfosfitlə inisiatorun iştirakı ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının əsas məhsulu 4-(1-metil-1-dimetoksifosforiletıl) fenoldur(I) 4-(1- metil-1-dimetoksifosforiletıl) fenol (II) az miqdarda alınır.

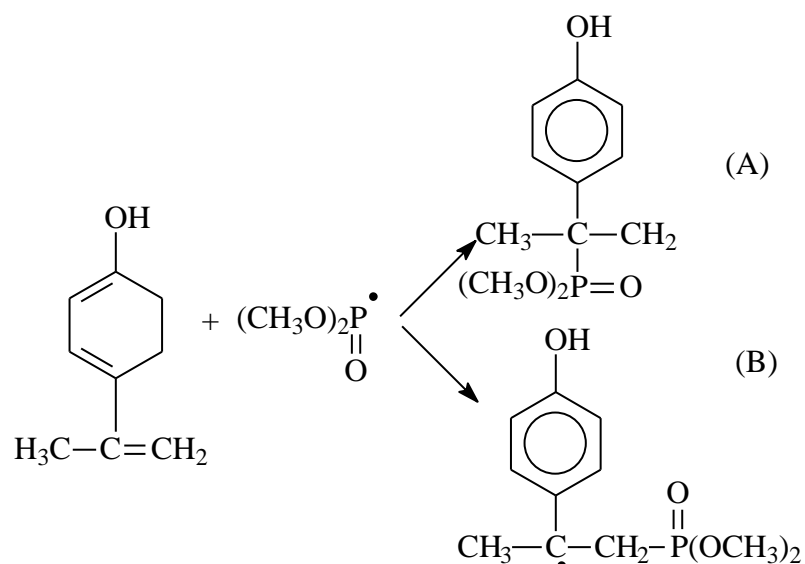


Müəyyən olunmuşdur ki, fenolun hidrosil alkenilfenolların fosforilləşməsi prosesinə müsbət təsir edir. Turş xassəli maddələrin olefin karbohidrogenlərinə dialkilfosfitlərin birləşməsinə sürətləndirici təsiri əvvəldən də məlum idi. Belə ki, sirkə turşusunun əlavə edilməsi prosesi 4-6 dəfə sürətləndirir. Belə hesab olunur ki, fosforilləşmə sərbəst radikal mexanizmi ilə gedir, turşular isə inisiatorun sərbəst radikallar əmələ gətirməsini sürətləndirir.

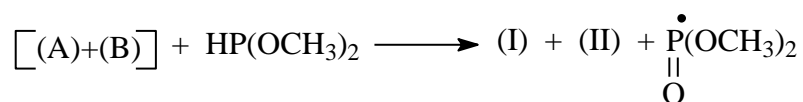
4-izopropenilfenolun fosforilləşmə reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə əmələ gələn dimetilfosforil radikalının iştirakı ilə gedir:



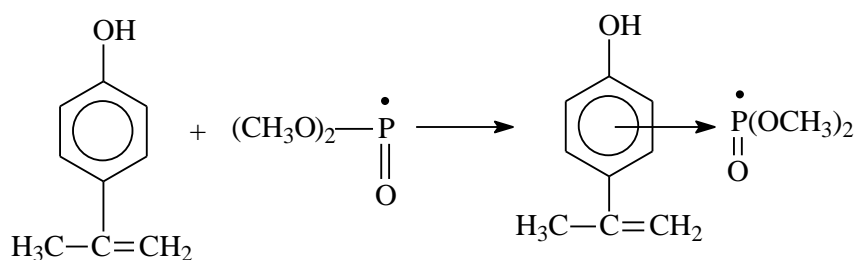
Bu zaman 2 növ yeni birli (A) və üçlü (B) radikalın əmələ gəlməsi mümkündür:



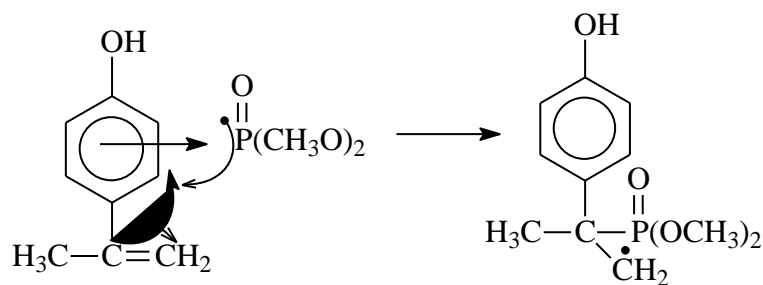
Daha sonra alınmış A və B radikalları dimetilfosfitin yeni molekulu ilə qarşılıqlı təsirdə olur.



4- izopropenilfenolun dimetilfosfitlə reaksiyasında dimetilfosfitin özünü belə aparması əvvəla onunla izah olunur ki, əvvəlcə 4-izopropenilfenolun benzol halqasının π -elektronlarının və fosfor atomunun d-orbitalı hesabına donor-akseptor növlü π kompleksi əmələ gəlir

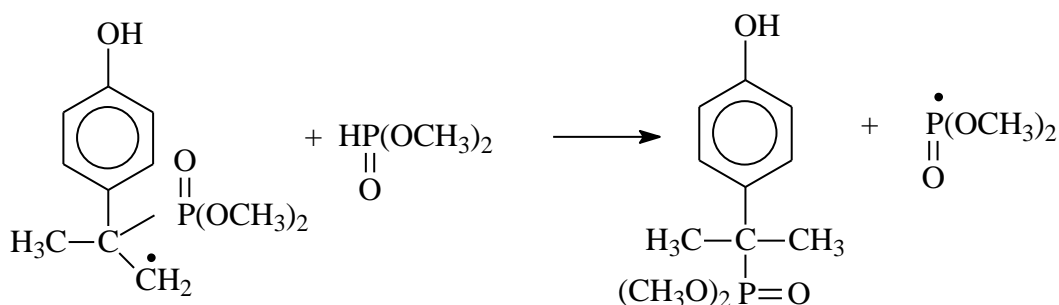


Sonra bu kompleks (izopropenil qrupunun ikiqat əlaqəsinin π elektronlarının iştirakı ilə) radikala çevrilir (A)



(A)

Axırıncı mərhələdə (A) radikalı Markovnikov qaydası üzrə dimetilfosfit molekulu ilə qarşılıqlı təsirdə olur 4- izopropenilfenolun fosfor saxlayan törəməsi alınır.



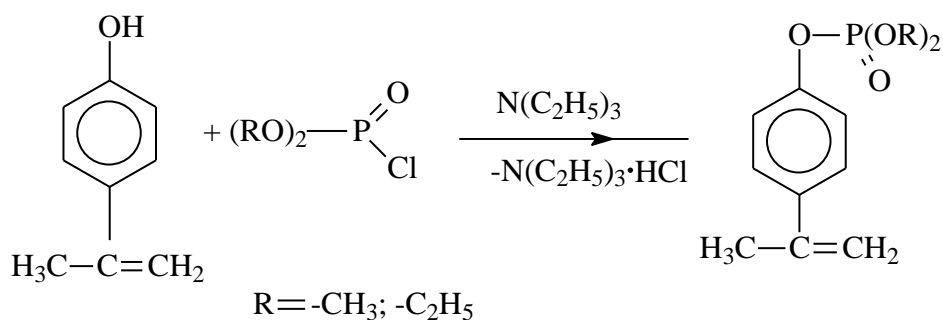
Müəyyən olunmuşdur ki, fosforilləşmə götürülmüş reagentlər arasında aralıq kompleksin əmələ gəlməsi ilə baş verir. Kompleksin əmələ gəlməsini rəng dəyişikliyinə əsasən də görmək olar (dimetilfosfitə 4- izopropenilfenolu əlavə etdikdə qarışıq ağımtıl-çəhrayı rəngə boyanır. Qarışıqın ^1H ^{13}C -PMR-spektrləri ilə müqayisəsi göstərir ki, aromatik halqanın və ikiqat əlaqənin siqnallarının yerdəyişməsi müşahidə olunur. Bu isə aromatik halqanın π – elektronları, izopropenil qrupunun ikiqat əlaqəsinin π – elektronları və fosfor atomunun d -orbitalı hesabına kompleksin əmələ gəldiyini göstərir.

Dimetilfosfitin 4- izopropenilfenolun efiri ilə reaksiyasında dimetilfenolun 2 qat əlaqəyə birləşməsinin əsas qanunauyğunluğu qorunur:

4-(1-metil-1-dimetoksifosforiletic) etoksibenzol əmələ gəlir, çıxımı 78% təşkil edir. Bu hal dialkilfosfitin 2 qat əlaqəyə homolitik birləşmə reaksiyasına fenolun hidrosilinin müsbət təsirini subut edir.

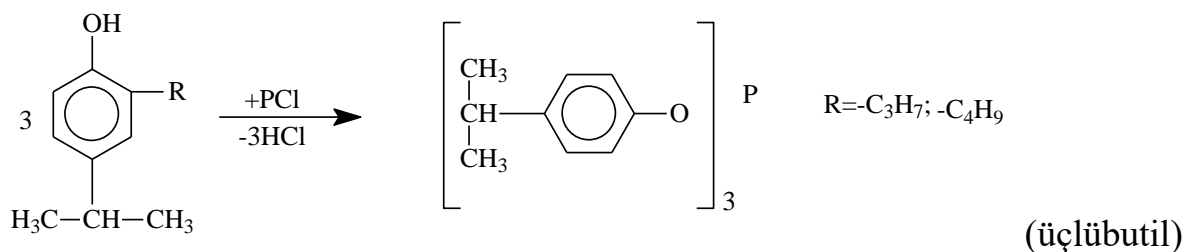
Fosforilləşmə reaksiyasını termiki (130°C-də) apardıqda som məhsulun əmələ gəlməsinin əsas qanunauyğunluqları (Markovnikov qaydasına görə) saxlanılır. Ancaq çıxımı 30,5% olur.

4- izopropenilfenolun xlorfosfitlə reaksiyası (üçetilaminin iştirakı ilə) müvafiq mürəkkəb efirin alınmasına səbəb olur:



Fosfor saxlayan monomerlərdən oda davamlı polimer materiallarının alınmasında istifadə olunur. Dimetil-; dietil-p- izopropenilfenilfosfat efirinin sintezinə (efirin çıxımına) müxtəlif amillərin (temperaturun, reaksiyaya daxil olan komponentlərin molyar nisbətinin, reaksiya müddətinin) təsiri öyrənilmiş, müəyyən olunmuşdur ki, reaksiyanın temperaturunun -20°C-dən 0 °C temperatürə qədər artırılması alınmış efirin oliqomerləşməsini sürətləndirir, efirin çıxımı azalır.

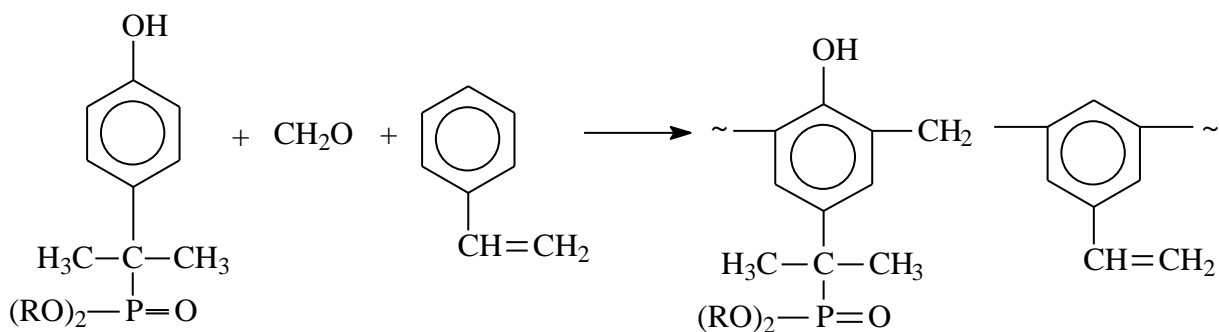
P saxlayan üzvi birləşmələrin alınması üçün başqa üsullardan da istifadə olunur.



Bu növ fosfor üzvi birləşmələr korroziyanın qarşısını alan asqarlar kimi istifadə olunur. Bu birləşmələr həmçinin antioksidləşdirici xassələr də kəsb edirlər.

Funksional əvəzli alkenilfenollar əsasında oda və şualara qarşı davamlı polimer materialları almaq olar.

p-İzopropenilfenolun fosforilləşmə məhsulu ilə aldehidlərin polikondensləşməsindən bu məqsədlə istifadə olunur.



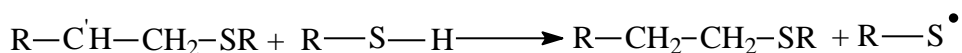
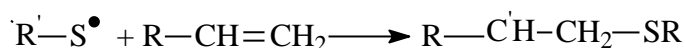
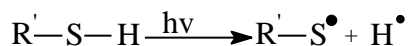
Alınmış fosfor saxlayan oliqomerlərin termiki oda davamlı termoreaktiv kompozisiyalar alınır, həmçinin onun digər monomerlərlə tikilməsindən kompozisiya materialları alınır.

MÜHAZİRƏ 10

ALKENİLFENOLLARDA İKİQAT RABİTƏ ÜZRƏ BİRLƏŞMƏ REAKSIYALARI

Quruluşunda S, N, P saxlayan funksional əvəzli fenol törəmələri polimer materiallarına antioksidant, yağlara aşqar, metalların korroziyasını tormozlayan inhibitor kimi müxtəlif tətbiq sahələrinə malikdirlər.

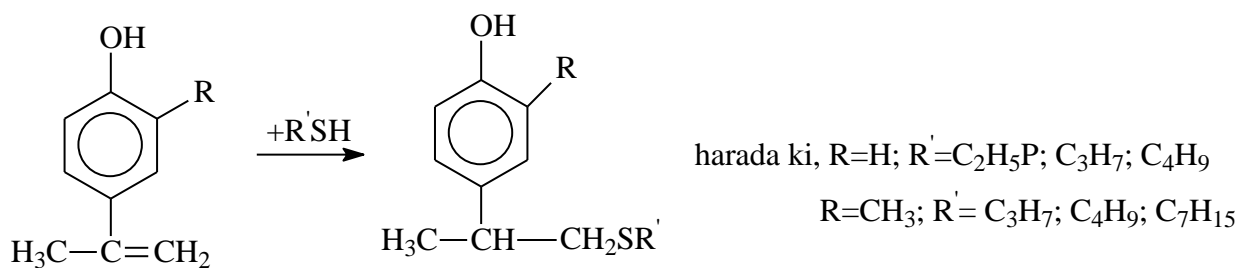
S atomunun olefin karbohidrogen molekula daxil edilməsi, olefinlərin tiilləşməsi reaksiyası kimi çoxdan məlum idi. Bu reaksiya homolitik, radikal əmələ gətirən mənbələrin (azobirləşmələrin, peroksidlərin) iştirakı ilə gedir. H_2S və tiollar olefinlərə zəncirvari mexanizmlə Markovnikov qaydasının əksinə birləşirlər:



Qeyd olunduğu kimi tiollarda S-H əlaqəsinin homolizi müxtəlif üsullarla, o cümlədən fotokimyəvi, termiki, şüalanma kimyəvi üsullarla baş verir. Radikal proseslərdə geniş istifadə olunan inisiatorun iştirakı ilə baş verən kimyəvi üsul daha geniş istifadə olunur.

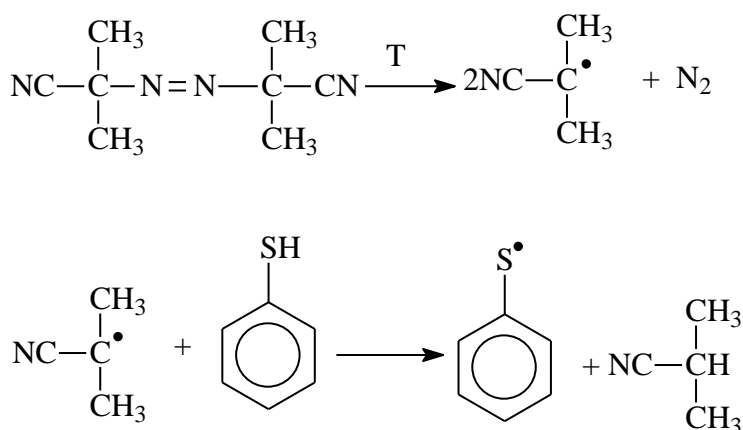
Tiolların olefin və tsikloolefinlərə birləşmə reaksiyalarının geniş öyrənilməsinə baxmayaraq aromatik həlqədə alkenil qrupu və eyni zamanda OH-qrupu saxlayan alkenilfenol növ maddələrin tiələşməsi 20-ci əsrin 20-ci illərindən etibarən tədqiq olunmuşdur.

Bu işlərin aparılması çox sayda yeni birləşmələrin sintezi üçün aralıq məhsul olan fenolsulfidlərin alınmasına imkan yaratdı

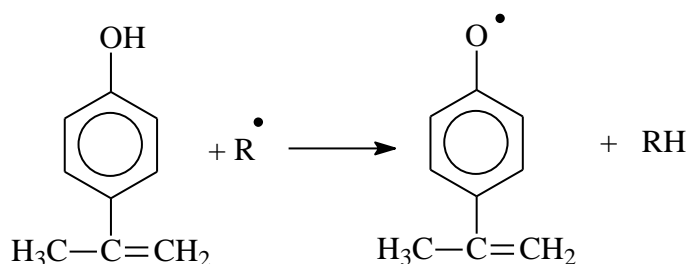


Qeyd etmək lazımdır ki, fenol sıra birləşmələrinə S atomunun daxil edilməsi ilə əlaqədar bir çox üsulların olmasına baxmayaraq, alkenilfenolların homolitik tülələşməsi ən əlverişli üsullardandır, olefinlərin tülələşməsi kimi, zəncirvari radikal mexanizmi üzrə, işığın, fəallaşdırıcıların iştirakı ilə gedir.

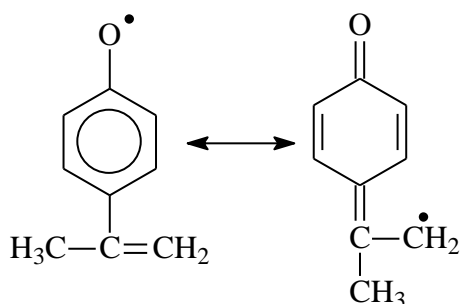
İşıq və fəallaşdırıcı tiolların əmələ qətirməsinə (kinetik zəncirin yaranmasına səbəb olan) əmələ gəlməsini təmin edir.



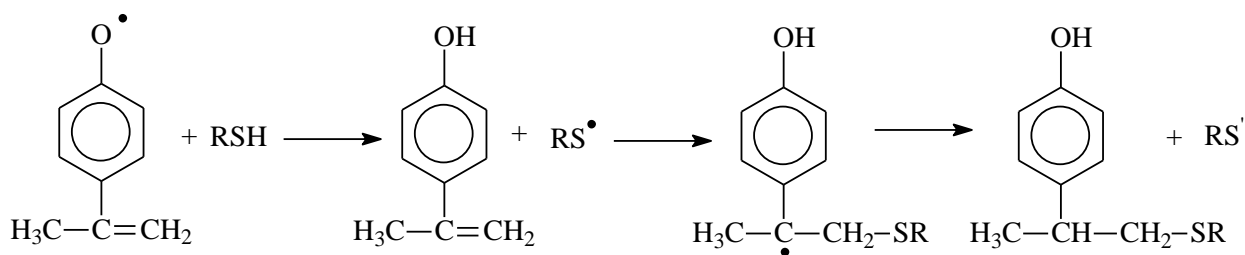
Alkilfenolların, o cümlədən 4- izopropenilfenolun tüləşməsi olefinlərə nisbətən yavaş sürətlə gedir, çünki aktiv tül radikalı ilə bərabər az aktiv p-izopropenilfenoksi radikalı da əmələ gəlir



Əmələ gələn izopropenilfenoksi radikalı fenoldien yenidən qruplaşmasına məruz qalır, nəticədə aromatik quruluş dağılır, xinoid quruluş əmələ gəlir:



Reaksiyanın gedişində intermediat kimi alınan dienol yenidən qruplaşmaya məruz qalır və tüləşmə şəraitində aromatik quruluş fenoksi radikalının əmələ gəlməsi ilə yenidən bərpa olunur. Əmələ gələn fenoksi radikalı isə zəncirvari radikal mexanizmi üzrə tüləşmə reaksiyasını davam etdirir.

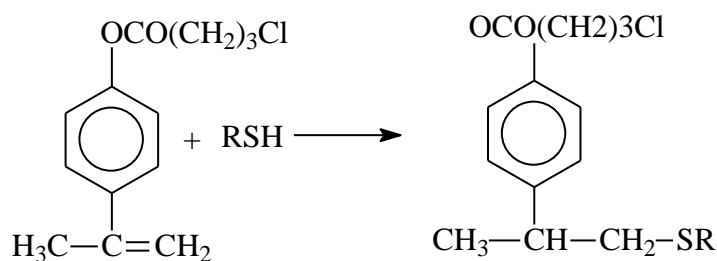


p-izopropenilfenolun propantiolla tüləşməsi misalında müxtəlif amillərin təsirinin öyrənilməsi göstərdi ki, məqsədyönlü fenolsulfidlərin alınması üçün

optimal şərait-80°C, p- izopropenilfenol: propantiol = 1:1, mol nisbəti, inisiatorun (DAK) 0,6% və reaksiya müddəti 3,5 saatdır. Çıxım 70%-dir.

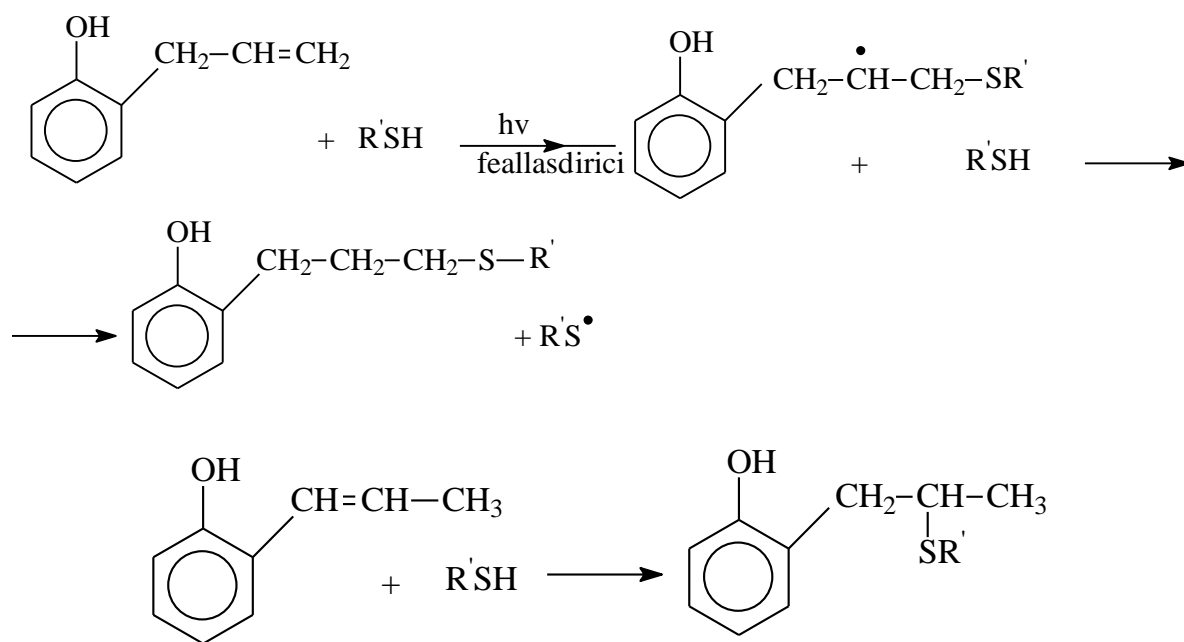
4-izopropenilfenolda ikiqat əlaqə üzrə tiolların homolitik mexanizmlə birləşdiyini sübut etmək məqsədi ilə OH qrupu efir qrupuna (4-izopropenilfenolun?- xloryağ turşusunun xloranhidridi ilə reaksiyası nəticəsində) keçirilmiş və efirin eyni şəraitdə tülləşməsi aparılaraq nəticələr müqayisə olunmuşdur. Bununla da həm fenolun hidrosil qrupunun tormozlayıcı təsiri (tülləşməyə) sübut olunmuş, həm də eyni zamanda molekulada bir neçə aktiv fraqment (Cl; S, həmçinin mürəkkəb efir qrupu) saxlayan yeni birləşmə alınmışdır.

Alınmış efirin tapılmış optimal şəraitdə tülləşməsi reaksiyası göstərmişdir ki, tülləşmə məhsulunun çıxımı 3,5 saat müddətində 90%-dir. Analoji olaraq p-izopropenilfenolla aparılan reaksiyada isə 70% olmuşdur. Müqayisə olunan birləşmələrin reaksiya qabiliyyətlərindəki nəzərəqədər olan bu fərq fenolun hidrosil qrupunun tormozlayıcı təsiri ilə əlaqədardır.



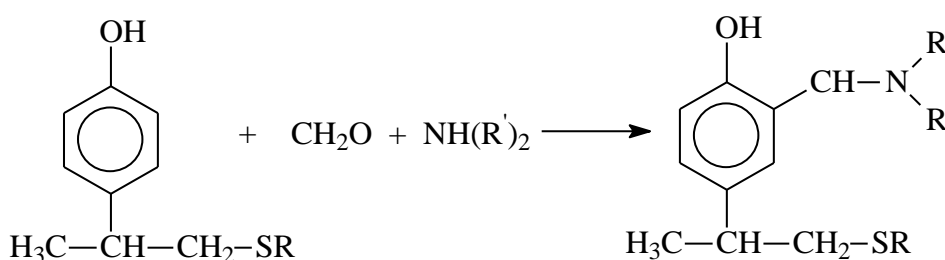
harada ki, R=C₂H₅; C₃H₇; C₄H₉.

İzopropenilfenolla yanaşı 2-allilfenolun, həmçinin 2- propenilfenolun da tülləşmə reaksiyası aparılmışdır:

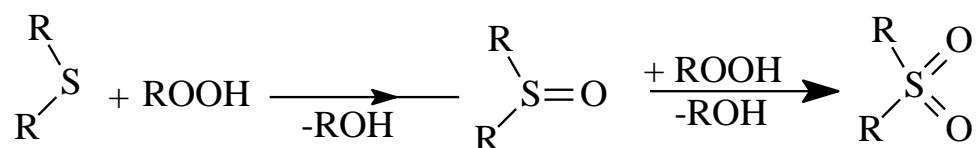


p-izopropenilfenolların izopropenilfenolun və onun törəmələrinin digər alkenilfenolların tüləşməsi nəticəsində çoxlu sayda yeni birləşmələrin alınmasında aralıq məhsul olan fenolsulfidlər alınır.

Məlumdur ki, antioksidləşdirici və korroziya əleyhinə xassələr əsasən funksional əvəzli fenol birləşmələrində onların quruluşunda aktiv atom (S,N,P) və qrupların iştirakı ilə əlaqədardır. Ona görə də 4- izopropenilfenolun, 2- metil-4-izopropenilfenolun tüləşməsindən alınmış fenolsulfidlərdən istifadə edərək onların asanlıqla formaldehid və ikili aminlərlə aminometilləşməsindən müvafiq Mannix əsası da alınmışdır.

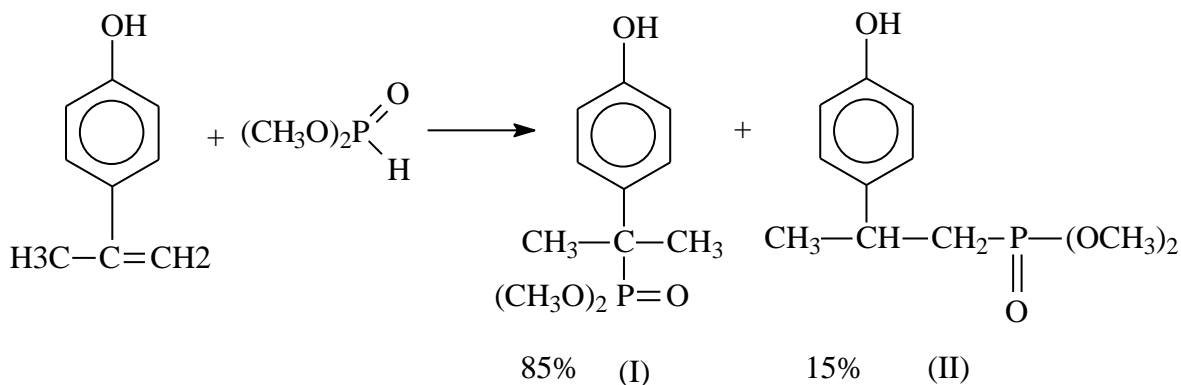


Müəyyən olunmuşdur ki, 2- izopropenilfenolun kükürd və azot saxlayan törəmələr karbohidrogenlərin antioksidləşdiriciləri kimi istifadə oluna bilər. Onların tormozlayıcı effektivliyi karbohidrogenlərin ilkin oksidləşmə məhsulu olan hidroperoksidlərin parçalanmasında, peroksid radikallarının qırılmasında iştirak etmələri ilə izah olunur.



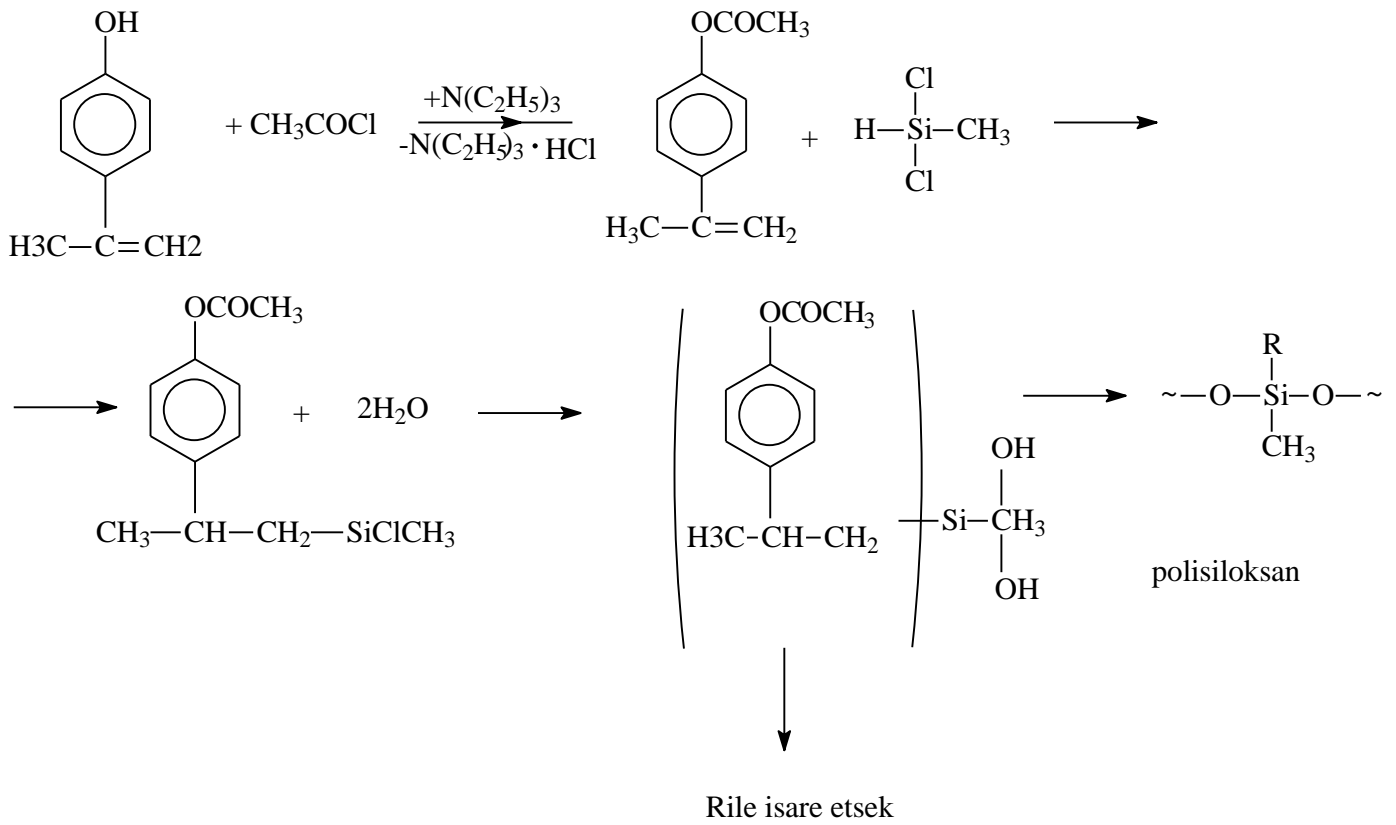
Alkenilfenolların fosfor saxlayan törəmələrinin alınmasının əsasını diakilfosfitlərin iki qat əlaqə üzrə homolitik birləşmə reaksiyaları təşkil edir. Alkenilfenolların dialkilfosfitlərlə müxtəlif şəraitdə (inisiatorun iştirakı ilə, temperaturun, UB-şüaların təsiri ilə) fosforilləşməsi aparılmışdır.

Müəyyən olunmuşdur ki, alkenilfenolları, o cümlədən 4- izopropenilfenola dimetilfosfitin təsir ilə inisiator iştirakı ilə əsas reaksiya məhsulu 4-(1- metil- 1-dimetoksifosforiletil) fenol I və az miqdarda 4-(1-metil-2-dimetoksifosforiletil) fenol (II) alınır.

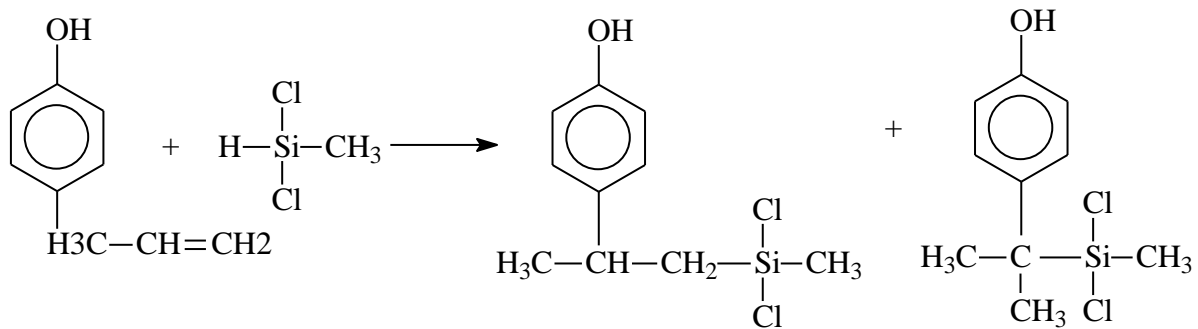


Alkilfenolların fosforilləşməsi prosesinə fenolun hidrosilinin müsbət təsir göstərməsi onunla əlaqədardır ki, turş xassəli birləşmələr fosforilləşməni sürətləndirir. Belə ki, olefin karbohidrogenlərinə dialkilfosfitlərin birləşməsi reaksiyasında sirkə turşusunun iştirakının prosesi 4-6 dəfə sürətlənməsi barəsində məlumatlar vardır. Turşular inisiatorun radikallara parçalanmasının sürətləndirirlər.

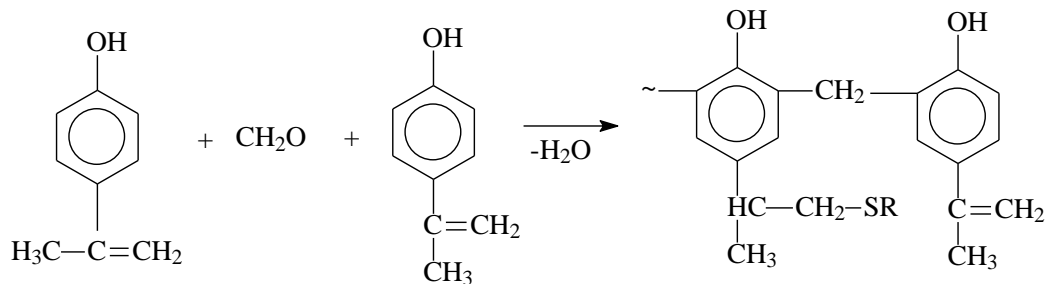
İki qat rabitə üzrə birləşmə reaksiyalarından biri də silisiumun alkenilfenol molekulasına bu üsulla daxil edilməsidir. Bunun üçün fenol molekulasında hidrosil qrupu əvvəlcədən izolə olunur.



Göründüyü kimi alınmış birləşmə əsasında temperatura davamlı polimerlər alınır.



Qeyd: Kükürd saxlayan fenol sıra birləşmələrin alkenilfenol və aldehidlə kondensləşməsindən molekulunda həm iki qat rabitə, həm də kükürd atomu saxlayan sooliqomerlər alınır.

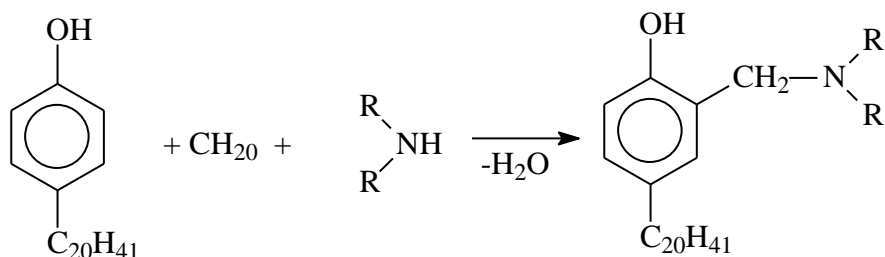


İki qat əlaqə hesabına üç ölçülü fəza quruluşlu sopolimerlər alınır. Onlarda kükürd atomunun iştirakı radioaktiv şüalanmadan mühafizəni təmin edir.

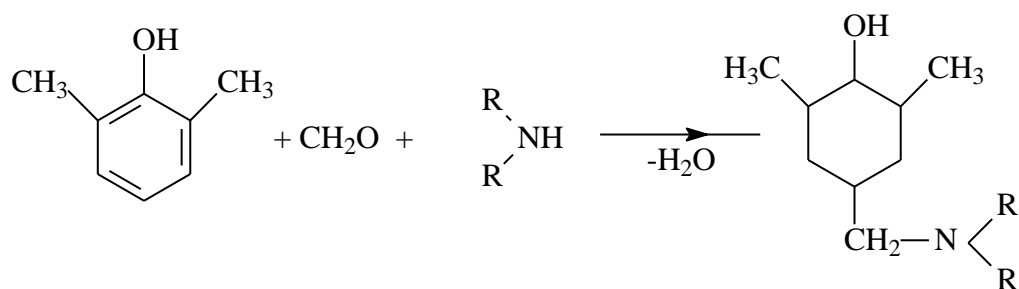
MÜHAZİRƏ 11

ALKENİLFENOL MOLEKULLARINDA AROMATİK HALQA ÜZRƏ ƏVƏZTMƏ REAKSIYALARI

Alkenilfenollar polifunksional birləşmələrdir. Onlarda –OH qrupu , ikiqat əlaqə üzrə birləşmə reaksiyaları ilə bərabər aromatik həlqədə əvəz etmə reaksiyaları da gedir. Fenol sıra birləşmələrinin aminometilləşmə reaksiyaları aromatik halqada elektrofil əvəz olma reaksiyasıdır. Fenolların, alkenilfenolların, fenolsulfidlərin aminometilləşmə məhsulları metalların korroziyasının qarşısını alan effektiv inhibitorlar, sürtkü yağlarına asqarlar kimi geniş istifadə olunurlar. Yuxarıda adları çəkilən birləşmələrin birli, ikili aminlərlə, formaldehidlə reaksiyalarından çoxlu sayda polifunksional maddələr sintez olunmuşdur. Əvvəlcə birli və ya ikili aminlər formadehidlə qarşılıqlı təsirdə olaraq aminospiirtlər əmələ gətirirlər, sonra fenol sıra birləşmələri mühitə daxil edildikdə alınmış spirtlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq mühitdə karbkation əmələ gətirirlər. Yaranmış karbkation sonrakı mərhələdə fenol molekulasında 2,6-vəziyyətləri tutulmuşdursa onda yaranmış karbkation 4- vəziyyətinə həmlə edir, 2,6 vəziyyəti sərbəst olduqda onlara olur:

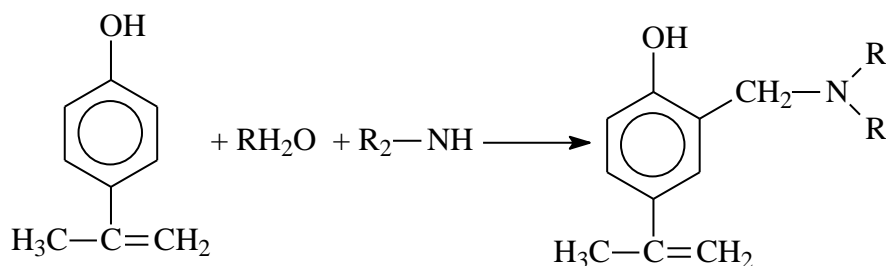
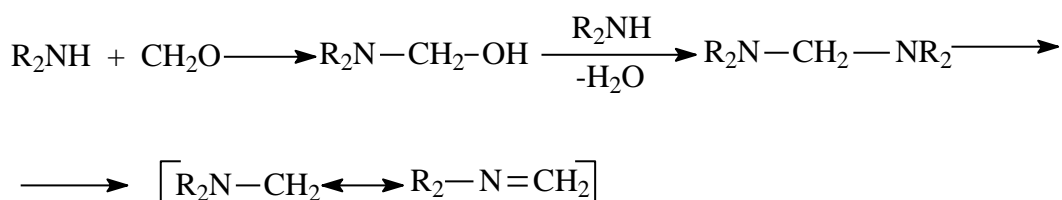


Sintez olunmuş maddənin aşqar kimi effektivliyi onun yağlarda həll olma qabiliyyəti ilə müəyyən olunur. Yağlarda həll olmanı təmin etmək üçün alkil qrupunun çox sayda karbon atomu saxlaması ilə vacibdir.



Yuxarıda qeyd olunduğu kimi fenol hidroksilinə nəzərən para vəziyyətdə alkil və ya alkenil əvəzedicisi iştirak etdikdə aminometil qrupu OH qrupuna nəzərən orto- vəziyyətdə birləşərək fenolun müvafiq monoəvəzli törəməsini əmələ gətirir.

p-İzopropenilfenolun formaldehidlə və birli, ikili aminlərlə kondensləşməsi nəticəsində Mannix reaksiyası gedir və müvafiq aminometil törəmələr (Mannix əsası) alınır.

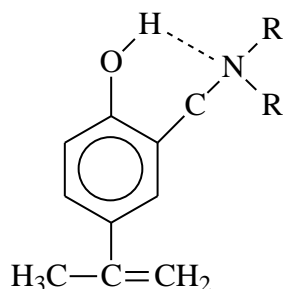


p-İzopropenilfenol əsasında Mannix əsasları almaq üçün komponentlərin (amin: p-izopropenilfenol: formaldehid) ekvimolyar nisbətində, həlledici kimi benzol götürməklə, 20-25 °C temperaturda, 3-4-saat müddətində kondensləşmə

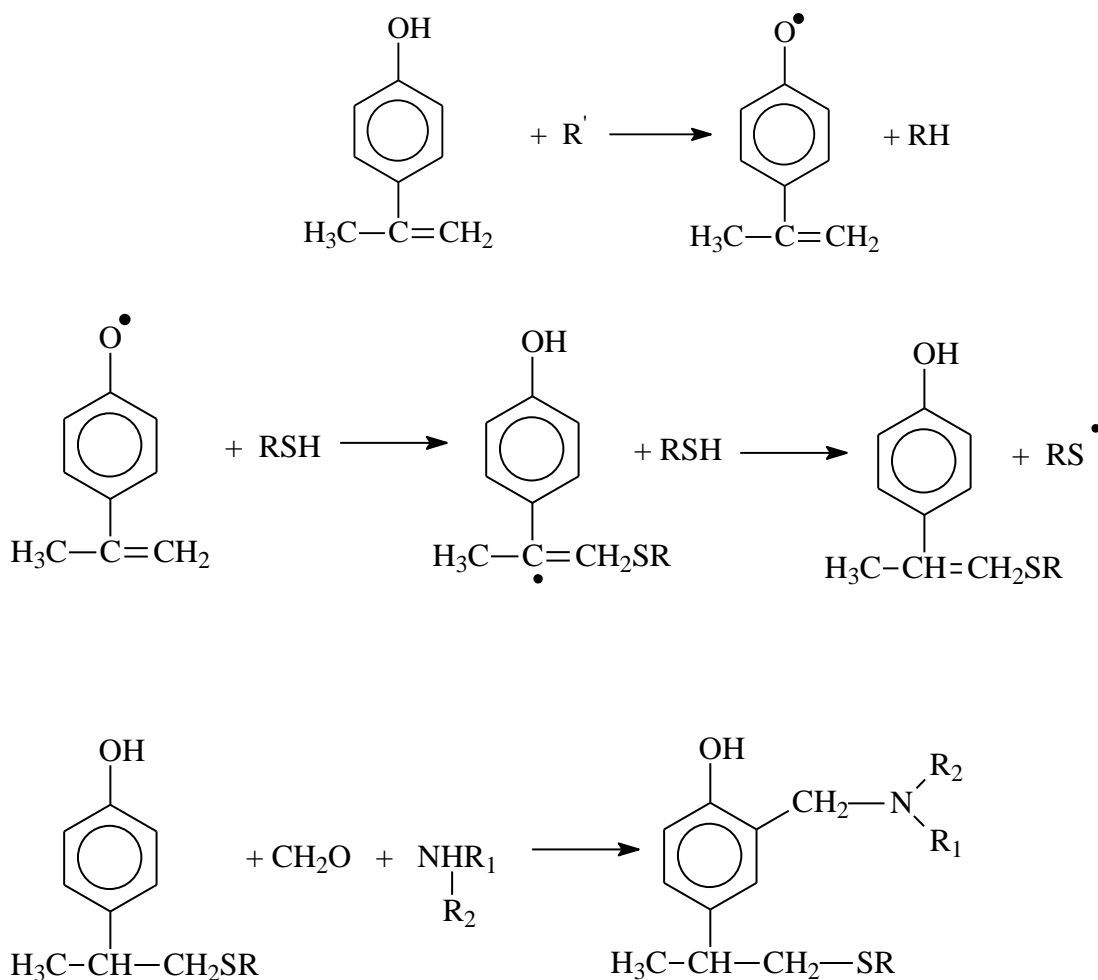
prosesi aparılmışdır. Alınmış Mannix əsasının benzoldakı məhlulundan hidrogen xlorid keçirtməklə o, dördlü ammonium duzu şəklində çökdürülmüşdür. Alınmış çöküntü ammoniyakla işlənmiş, benzolla ekstraksiya edilərək vakuumda distillə olunmuşdur.

Başqa bir tədqiqat işində isə p-izopropenilfenolla ekvimolyar miqdarda götürülmüş bis-dimetil,-bis-dietil-amin-metanla qarşılıqlı təsirindən alınmış Mannix əsasının İQ-spektrində $3200-3500\text{ sm}^{-1}$ intensiv udulma zolağı hidrosil qrupunu xarakterizə edir. İQ- spektrdə güclü sürüşmənin müşahidə edilməsi molekul daxili hidrogen rabitəsinin mövcud olması ilə izah olunur.

Sintez olunmuş birləşmədə molekul daxili hidrogen rabitəsinin əmələ gəldiyini sübut etmək üçün, maddənin CCl_4 -də durulaşdırılmış məhlulunun İQ-spektri də çəkilmiş, spektrdə hidrosil qrupunu xarakterizə edən udulma zolağının vəziyyətinin dəyişməz qalması hidrogen rabitəsinin molekulyar arasındakı deyil, molekul daxili hidrogen rabitəsi olması sübut olunmuşdur. Molekul daxili hidrogen rabitəsinin yaranması nəticəsində kvaziaromatik həlqə yaranır:



Məlum olduğu kimi, funksional əvəzli fenol birləşmələrinin antioksidləşdirici, korroziya əleyhinə xassələrə malik olması onların quruluşunda aktiv (S, N, P) atom və ya qrupların iştirak etməsi ilə əlaqədardır. Ona görə də p-izopropenilfenolun tiiləşməsi məhsulu olan fenolsulfidlərin də aminometilləşməsini apararaq molekulunda həm S; həm də azot saxlayan antioksidantlar alınmışdır.



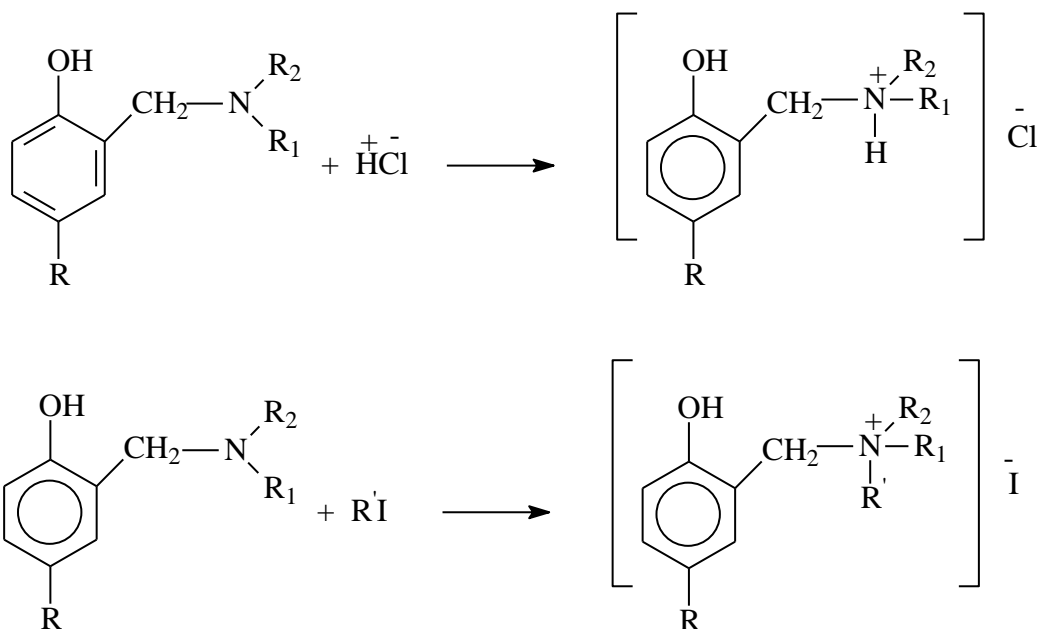
harada ki, $\text{R}=-\text{C}_2\text{H}_5$;

$\text{R}_1=\text{R}_2=-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$;

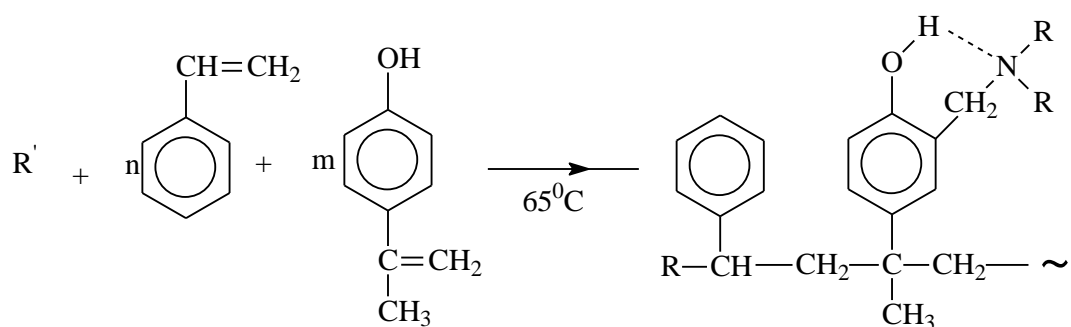
Bildiyimiz kimi fenolsulfidlər antioksidləşdirici xassəyə malikdirlər. onların molekulasına azot atomunun daxil olması onun effektivliyini artırır. Sintez olunmuş maddə sürtkü yağlarına və yanacaqlara antioksidləşdirici polimer materiallarının qocalmasına tormozlayan stabilizator, metalların korroziyasını ləngidən inhibitor kimi geniş tətbiq sahəsinə malikdir.

Bundan başqa molekulunda eyni zamanda S və N atomu saxlayan maddələr kimi sintez olunan maddədə bəzi sistemlərdə müxtəlif növ mikrobların inkişafına mane olan antimikrob kimi, neft çıxartmada sulfatları reduksiya edən bakteriyaların qarşısını alan inhibitor kimi geniş istifadə oluna bilər. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, funksional əvəzli fenol birləşmələrinin aminometil

törəmələrinin dördlü ammonium duzları daha yüksək antimikrob xassələrinə malikdirlər.



Qeyd etmək lazımdır ki, alkenilfenolların hidrosil qrupu onların polimerləşmə və sopolimerləşməsinə tormozlayıcı təsir göstərir. Ona görə də son illər alkenilfenolların OH- qrupunu izolə etməklə əvvəlcə yüksək molekul çəkili polimer və ya sopolimerlər alınır, sonrakı mərhələdə isə onlarda hidrosil qrupunu kimyəvi üsulla bərpa edilməsinə ehtiyac qalmır. Bu məqsədlə yeni yanaşmadan istifadə olunur. Yeni yanaşmanın bir növü alkenilfenolların aminometil törəmələrinin vinil monomerləri ilə birgə radikal polimerləşməsinin aparılmasıdır. Belə ki, alkenilfenolların, o cümlədən p-izopropenilfenolun aminometil törəmələrindəki azot atomu ilə fenol hidrosilinin hidrogen atomu arasında 70 °C-yə qədər davamlı hidrogen rabitəsi mövcud olur. Ona görə də bu monomerlərin 70 °C-dən aşağı temperaturlarda vinil növ monomerlə birgə polimerləşməsi aparılır və yüksək molekul çəkili sopolimerlər alınır, çünki bu temperatura qədər OH-qrupunun tormozlayıcı təsiri aradan qalxır.



Makrozəncirdə yaranan kvaziaromatik həlqə UB-şuaların absorberi rolunu oynayır, sopolimerin işığa qarşı davamlılığını təmin edir.

MÜHAZİRƏ 12

ALKENİLFENOLLARIN OLİQOMERLƏŞMƏ, SOOLİQOMERLƏŞMƏ VƏ SOPOLİMERLƏŞMƏ REAKSIYALARI

Oliqomerləşmə və polimerləşmə reaksiyalarında vinil-, propenil- və izopropenilfenollar onlarda aromatik həlqə ilə qoşulmuş iki qat əlaqənin olması ilə əlaqədar olaraq daha aktivdirlər. Onlar molekullarında polimerləşməyə tormozlayıcı təsir göstərən hidrosil L qrupunun olmasına baxmayaraq distillə və saxlandıqları zamanı asanlıqla dimerləşirlər.

Vinil və izopropenilfenollar qızdırdıqda və turş katalizatorların iştirakı ilə asanlıqla dimer və trimerlər əmələ gətirirlər.

Əsasən di-, tri-, tetra və heksamerlər qarışığından ibarət olan oliqomerləri meta- izopropenilfenolun ya maye fazada ($140\text{-}210^{\circ}\text{C}$) ya da bərk fazada (-80°C -dan 20°C -yə qədər) katalizatorun iştirakı ilə və ya katalizatorsuz almaq olar.

Difenilolpropanın krekinqi zamanı (qələvi iştirakı ilə) p-izopropenilfenolun xətti quruluşa malik olan dimerləri yüksək çıxımla alınır. Bunlar qatranların modifikasiyasında istifadə olunurlar, eyni zamanda müxtəlif kompozisiyaların alınmasında xammaldırlar.

p-izopropenilfenolun di- və trimerlərinin alınması SnCl_4 ; AlCl_3 ; BF_3 və s.kimi katalizatorların iştirakı ilə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, əmələ gələn məhsulların tərkibi əsasən temperaturdan asılıdır və 75°C

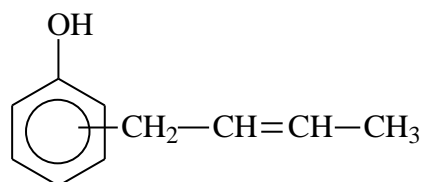
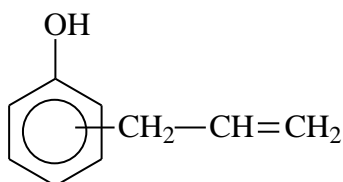
temperaturda tsiklik quruluşa malik olan doymuş dimer və trimerlərin (60:40% kütlə nisbətində) əmələ gəlir. Trimerlər p-izopropenilfenolun tsiklik dimərə birləşməsindən alınır p-izopropenilfenolun xətti trimerləri termoreaktiv qatranın alınmasında və epoksid qatranı üçün vulkanlaşdırıcı kimi istifadə olunur.

p-izopropenilfenolun xətti trimerləri onun xətti quruluşu malik olan polimerlərinin destruksiyasında və dimerlərlə polimerlərinin qarışığının depolimerləşməsindən alınmışdır. Proses üzvi həlledicilərin mühitində turş katalizatorların iştirakı ilə aparılmışdır.

p-izopropenilfenolun molekül kütləsi 500-600 olan oliqomerini almaq üçün oliqomerləşməni benzol mühitində 30°C temperaturda az miqdarda kristallik yolun iştirakı ilə apararaq 40 saat müddətində p-izopropenilfenolun konversiyasının 73% olduğu müəyyən edilmişdir. P-vinilfenolun inisiatorun, həmçinin kation növlü katalizatorların iştirakı ilə homopolimerləşməsinin tədqiqi göstərmişdir ki, 1% azobisizobutiromitrilin iştirakı ilə n-butanolun və ya metiletiketona mühitində 60 və 100°C temperaturda p-vinilfenolun yüksək molekül çəkili polimerinin alınması mümkün deyildir.

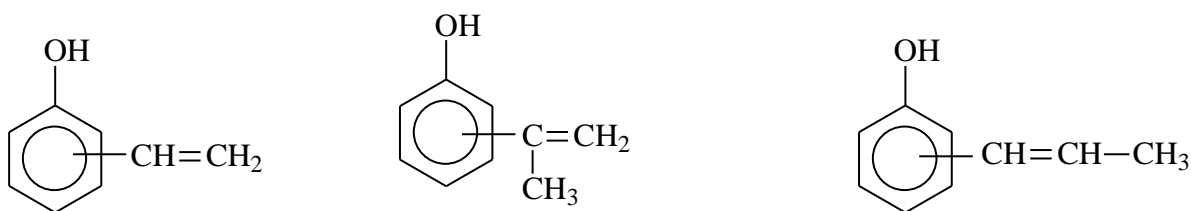
Yüksək molekül çəkili polimerlərin alınması üçün əvvəlcə p-asetoksitrolun polimeri alınmış sonra alınmış polimerin qələvinin spirtə məhlulu ilə sabunlaşması aparılmışdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, alkenilfenolların iki qat rabitənin hidrosibenzol həlqəsi ilə qoşulmada olmayan nümayəndələri, məsələn, allilfenollar polimerləşmə reaksiyalarına çətin daxil olurlar :



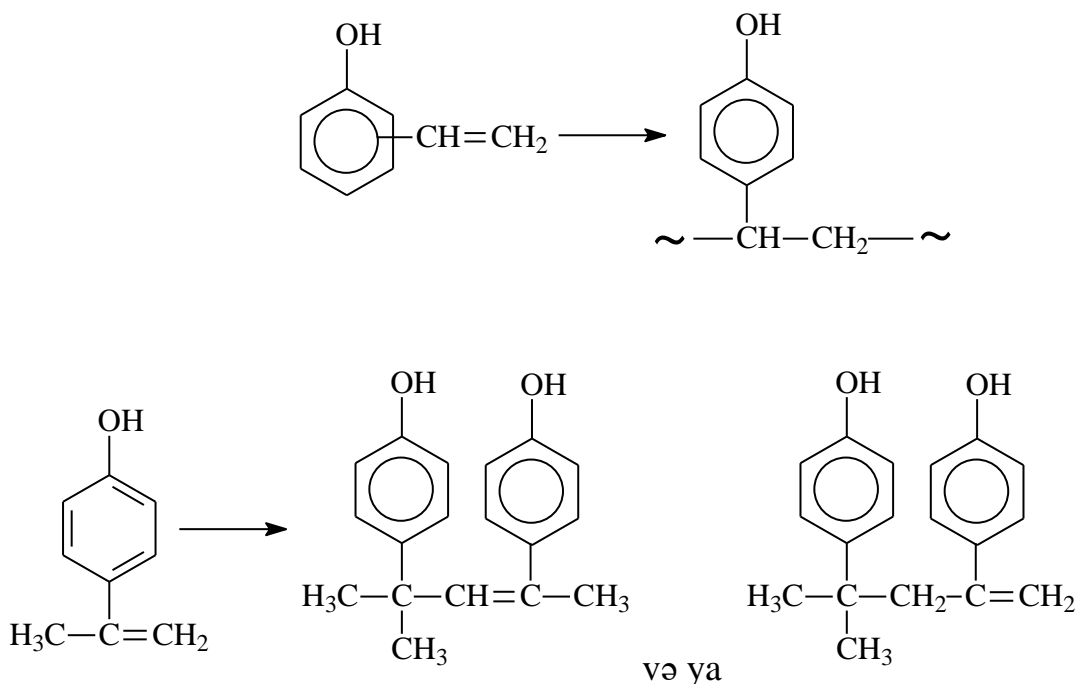
Ancaq iki qat rabitənin hidrosilbenzol həlqəsi ilə qoşulmuş olduqda, məsələn vinilfenol izopropenilfenol və s. belə alkenilfenollar asanlıqla polimerləşirlər. Müəyyən olunmuşdur ki, alkenilfenolların radikal

polimerləşməsindən əsasən aşağı molekül çəkili polimerlər alınır. Bu fenolların hidroksil qrupunun radikal polimerləşməsinə inhibitor kimi tormozlayıcı təsiri ilə izah olunur .



Bununla belə alkenilfenolların müxtəlif vinil monomerləri ilə birgə radikal polimerləşməsi aparılır və makrozəncirdə OH-qrupu saxlayan alkenilfenol fraqmentləri olan polimerlər alınır.

Alkenilfenolların polimerləşməsi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Alkenilfenol, o çümlədən izopropenilfenolların alkenil-aromatik birləşmələrlə, diolefinlərlə və s.kimi monomerlərlə birgə polimerləşməsini aparmaqla sonuncu məhsulu modifikasiya etmək mümkündür.

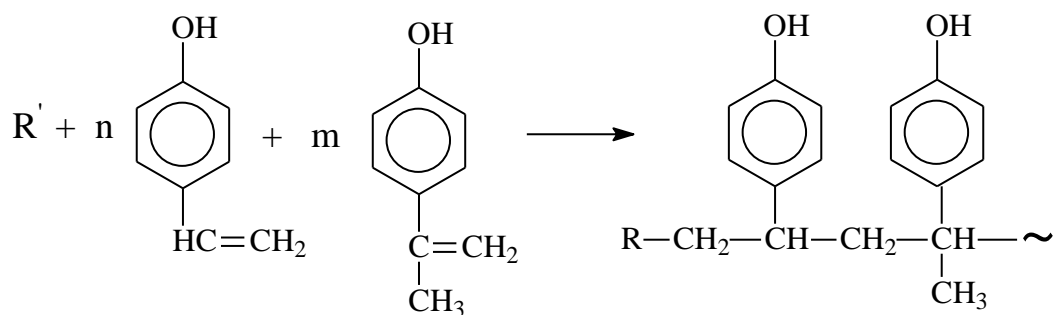
4-izopropenilfenolun butadienlə, izoprenlə, metilakmetarkrilatla, akrilonitrillə, stirolla, α – metilstirolla 60°C temperaturda birgə polimerləşməsi inisiatorun iştirakı ilə aparılmış, müəyyən olunmuşdur ki, bu şəraitdə butadienlə,

izoprenlə və vinilasetatla yüksək molekul çəkili sopolimerlər alınmır. Qalan hallarda isə molekul kütləsi 8000-dən 50000-ə qədər olan sopolimerlər alınır. Bütün hallarda başlanğıc qarışıqda 4-izopropenilfenolun hissəsinin artırılması sopolimerləşmənin sürətini aşağı salır.

p-izopropenilfenolun, 2-alkil-4-izopropenilfenolların, həmçinin o-izopropenilfenolun müxtəlif monomerlərlə (stirol, akribonitril, butadien1,3, malein anhidridi və s.) sərbəst radikal sopolimerləşməsi aparılmışdır (inisiator kimi peroksid və azobirləşmələrdən istifadə olunmuşdur).

Alınan nəticələr göstərmişdir ki, 80°C temperaturda DAK-in iştirakı ilə 2-izopropenilfenolun stirolla sooliqomerləşməsi yavaş gedir (sooliqomerin çıxımı çəmi 48,4% olur. Eyni şəraitdə 4-izopropenilfenolun stirolla sooliqomerləşməsinin çıxımı 89% olur.

Sooliqomerləşmə prosesinin 140°C-də aparılması yüksək çıxımla ~ 90% sooliqomer almağa imkan verir. o- və p- izomerlərin reaksiya qabiliyyətindəki fərqi 2-izopropenilfenolda molekul daxili hidrogen rabitəsinin olması ilə izah etmək olar. Çox da yüksək olmayan temperaturlarda bu hidrogen rabitəsi mövcud olur, ancaq temperaturun 140°C-yə və daha yüksəyə qalxması nəticəsində hidrogen rabitəsi qırılır, ona görə də 140°C temperaturda hər iki sooliqomerin çıxımı təxminən 90% olur.

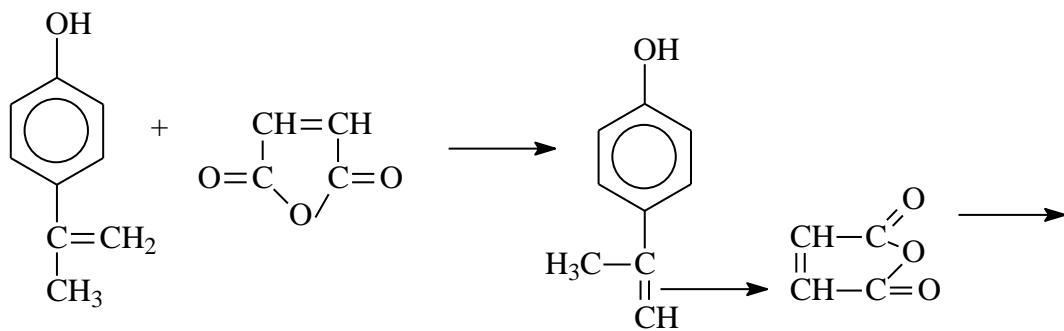


4-izopropenilfenolun o- alkil əvəzli törəmələrinin sooliqomerləşməsi aparılmış, müəyyən olunmuşdur ki, eyni şəraitdə 4-izopropenilfenol molekuluna alkil qrupunun daxil olması sooliqomerləşməni zəiflədir. Özü də fenol

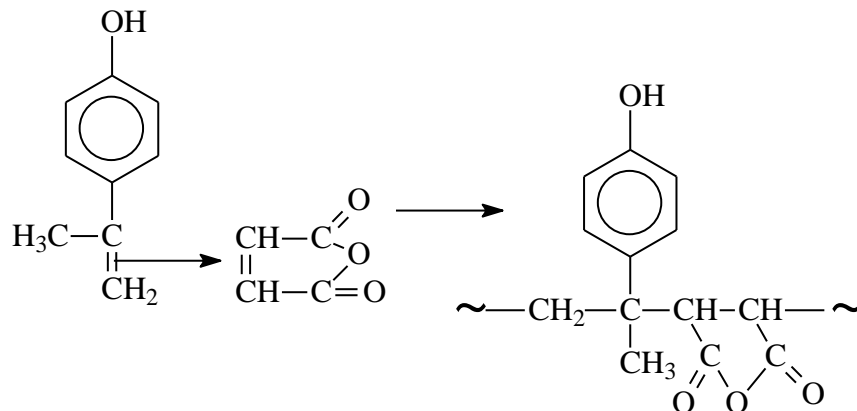
hidroksilinin ekranlaşmasını təmin edən alkil qrupunun həcmi artdıqca sooliqomerləşmənin sürəti daha çox yavaşır. 4-izopropenilfenolda olduğu kimi 2-alkil-4-izopropenilfenolun başlanğıc qarışıqda miqdarı artdıqca sooliqomerləşmənin sürəti və sooliqomerin çıxımı azalır.

Alkenilfenolun benzol həlqəsində diüçlübutil əvəzedicisinin iştirak etməsi onun polimerləşmə və digər monomerlərlə sopolimerləşmə reaksiyasına əsaslı təsir göstərir. Müəyyən olunmuşdur ki, 2,6-diüçlü butil-4-vinilfenol, 2,6-diüçlü butil-4-izopropenilfenol anion və radikal mexanizmi üzrə polimerləşməyə daxil olmur.

Sopolimerin xassələrinin modifikasiyası məqsədi ilə 2- və 4-izopropenilfenolların, 2-alkil-4-izopropenilfenolların malein anhidridi ilə sərbəst radikal inisiatorlarının iştirakı ilə sopolimerləşməsi aparılmışdır.



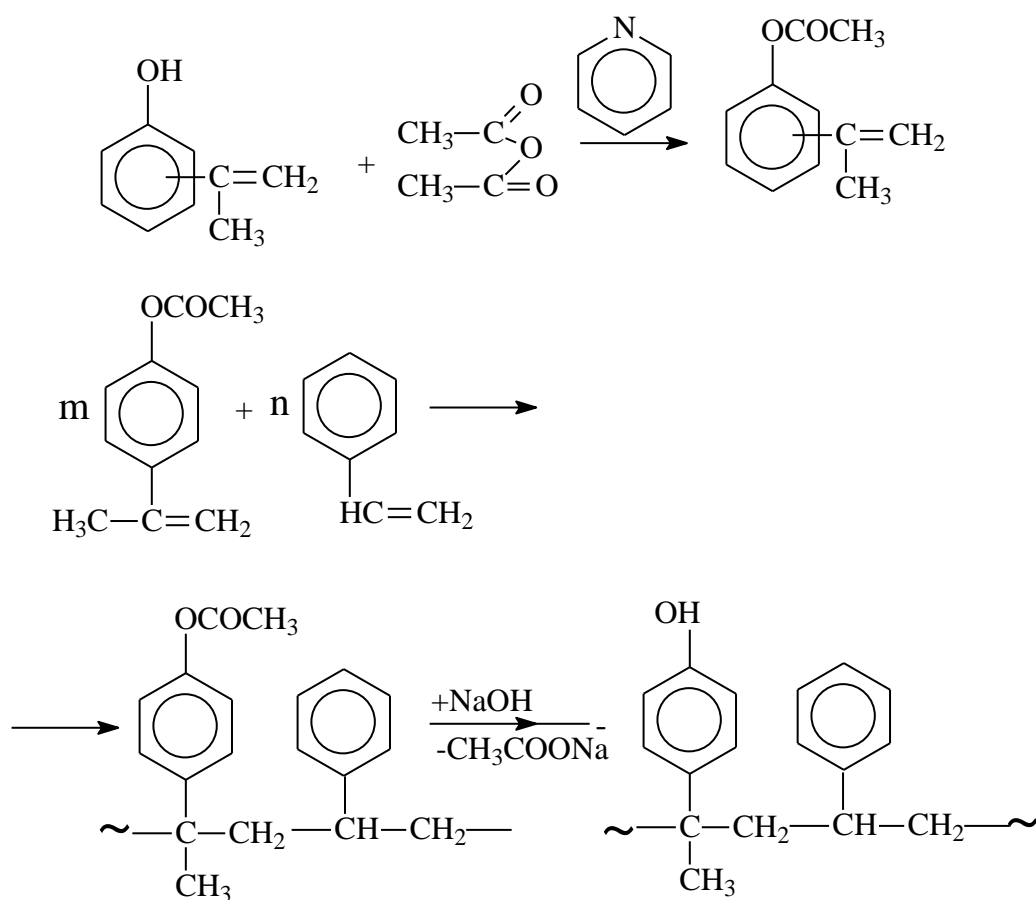
Göründüyü kimi, sopolimerləşmə reaksiyasının ilk mərhələsində p-izopropenilfenol malein anhidridi ilə donor-akseptor mexanizmi üzrə kompleks əmələ gətirir. Sonrakı mərhələlərdə isə bu kompleks inisiatorun təsiri ilə sopolimer alınır.



Müəyyən olunmuşdur ki, izopropenilfenol malein anhidridi ilə C=C ikiqat əlaqə üzrə sopolimerləşir. Hidroksil və anhidrid qrupu isə reaksiyada iştirak etmir.

Izopropenilfenolun və malein anhidridinin hopolimeri bu şəraitdə əmələ gəlmir. Ancaq stirolla birgə polimerləşmə zamanı stiolun reaksiyaya girmə qabiliyyəti yüksək olduğu üçün alınmış polimer makrozəncirində stiol manqalarının sayı alkenilfenol manqalarının sayından dəfələrlə çox olur. Hətta alınmış polimerin tərkibində stiolun homopolimerinin iştirak etdiyi sübut olunmuşdur.

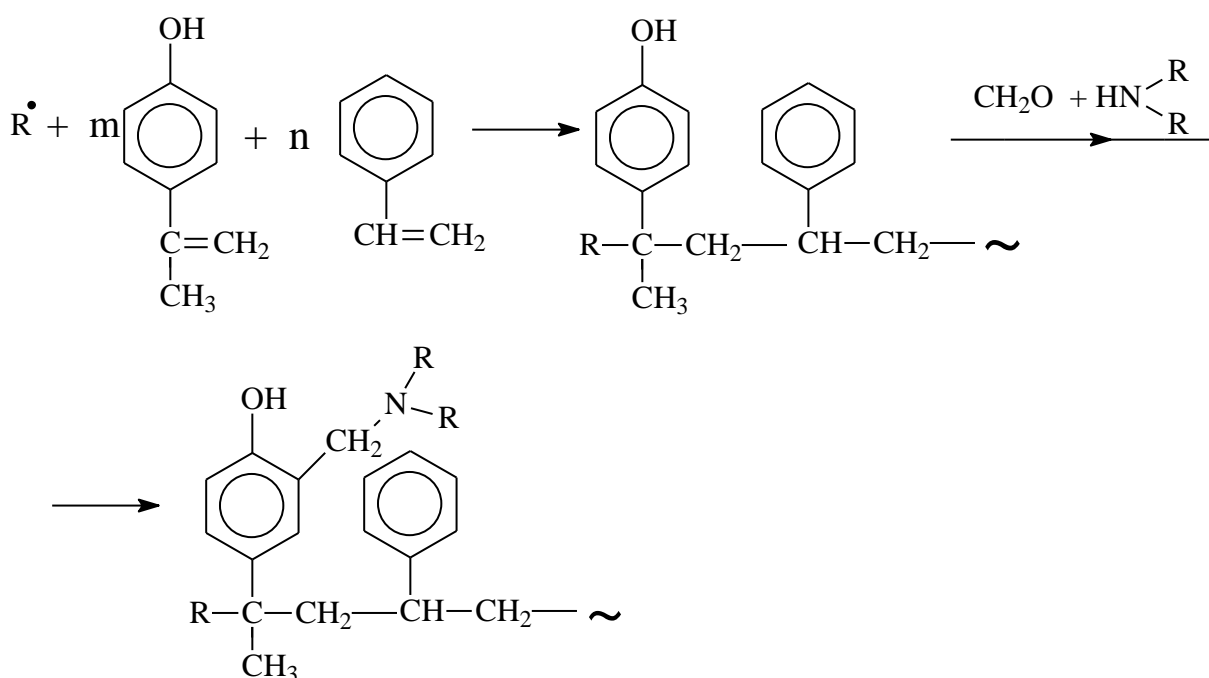
Alkenilfenollar əsasında yüksək molekulyar çəkili sopolimerlərin alınması məqsədi ilə fenol hidroksilinin tormozlayıcı təsirini aradan qaldırmaq üçün OH qrupu təcrid edilmişdir.



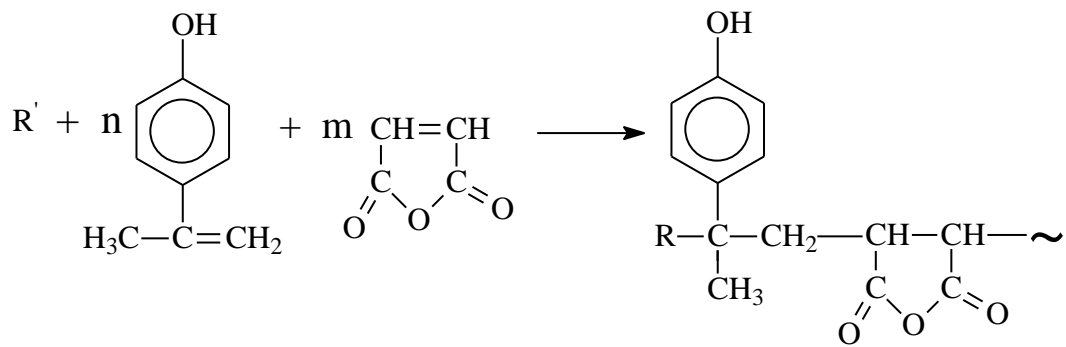
Yüksək adgeziya qabiliyyətinə malik olan sopolimerlər alınmışdır.

Alkenilfenolların sopolimerləşməsi ilə texniki əhəmiyyətli məhsulların alınması.

Qeyd etdiyimiz kimi, alkenilfenollar və onların funksional əvəzli törəmələrinin müxtəlif sənaye əhəmiyyətli monomerlərlə birgə radikal polimerləşməsindən alınan reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik funksional qruplar saxlayan sopolimerlər əsasında xalq təsərrüfatında geniş tətbiq olunan məhsullar alınır. Məsələn alkenilfenolların, o cümlədən p-izopropenilfenolun stirolla birgə polimerləşməsindən alınan sooliqomerlərin aminometilləşməsindən ekoloji cəhətdən zərərsiz stabilizatorlar alınır. Bu stabilizatorlar (yüksək molekul çəkili) polimerlərə əlavə edildikdə onların işıq şüalarından qocalmasının qarşısı alınır:

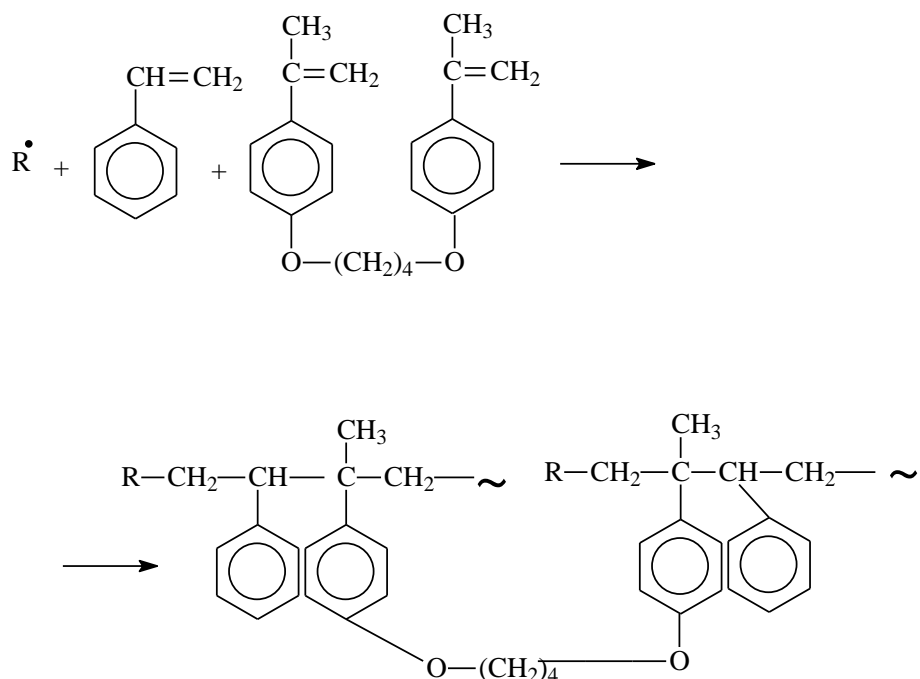


p-İzopropenilfenolun malein anhidridi ilə birgə radikal polimerləşməsindən alınan sooliqomer epoksid qatranlarının bərkidicisi kimi və ya kompozisiya materiallarının alınmasında istifadə olunur.



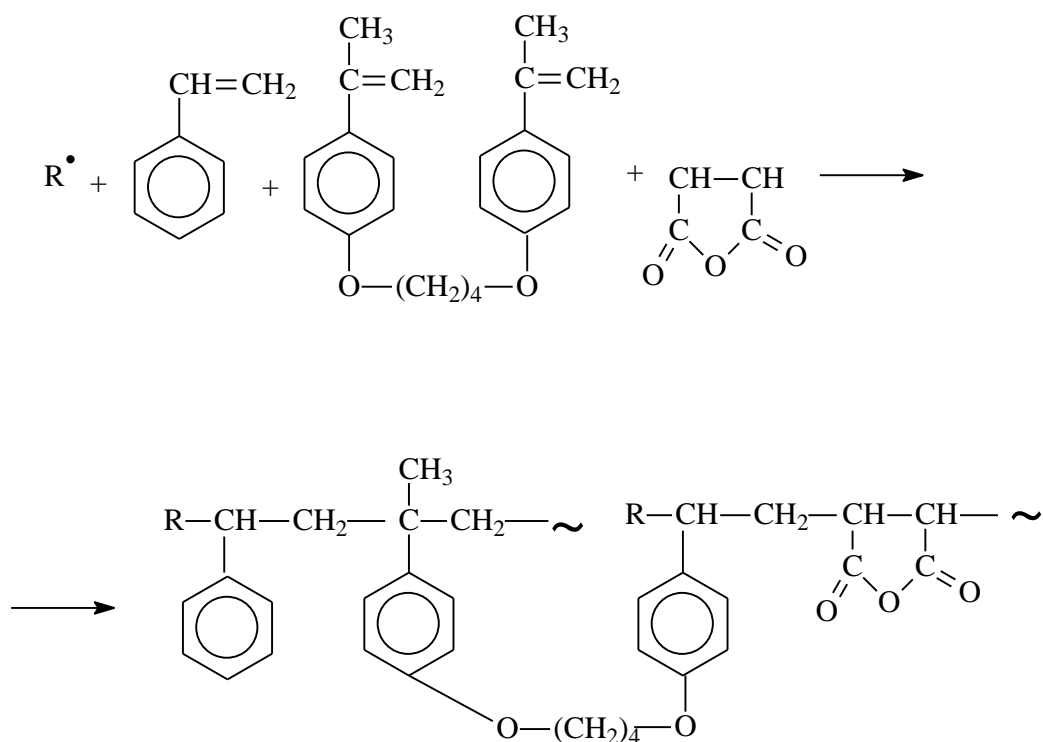
Sintez olunmuş sooliqomerdən tikici komponent kimi də istifadə olunur, termoaktiv polimerlər alınır.

Alkenilfenollar əsasında alınmış yeni polifunksional monomerlərdən, p-izopropenilfenolların dihalogenalkanlarla kondensləşməsindən alınan məhsullar sənaye miqyasında tətbiq olunan (çətin texnoloji proses nəticəsində alınan) divinilbenzolun əvəzedicisi kimi istifadə olunur. Məlum olduğu kimi divinilbenzolun stirolla birgə polimerləşməsindən iondəyişdirici qatranlar alınır. Ancaq onun dibromalkanlarla polimerlərinin alınması çox çətinidir, ona görə də onun əvəzedicisinin sintezi əhəmiyyət kəsb edir. Divinilbenzoldan fərqli olaraq p-izopropenilfenol əsasında alınmış monomer tullantısız texnologiya ilə alınır, yüksək təmizliyə malik olur, saxlandıqda çevrilməyə məruz qalmır, onlardan istifadə etməklə daha keyfiyyətli iondəyişdirici qatranlar sintez olunur.



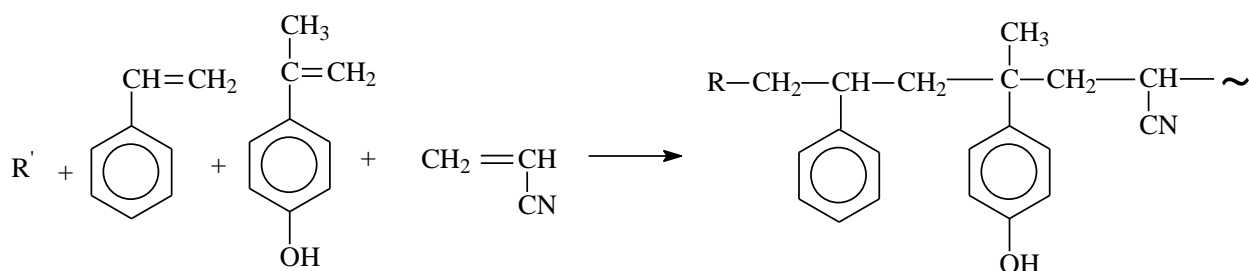
Sintez olunmuş fəza quruluşlu sopolimerin sulfolaşması aparılmış, sulfokatalizatorlar alınmışdır.

p-izopropenilfenolun dibromalkanlarla kondensləşmə məhsulunun stiol və malein anhidridi ilə üçlü sopolimer radioaktiv və ağır metalların təmizlənməsində sorbent kimi istifadə olunur.



Sintez olunmuş sopolimerin su ilə hidrolizindən anhidrid qrupu turşu formasına keçirilmiş, ondan ağır metalların, eləcə də radioaktiv elementlərin sulu məhlullardan çıxarılmasında sorbent kimi istifadə olunmuşdur. İlk monomerdə metilen qruplarının sayını dəyişməklə alınmış sorbentin xassələrini dəyişmək mümkündür.

Alkenilfenolların akrilonitrillə birgə radikal polimerləşməsindən makrozəncirdə nitril qrupu saxlayan üçlü polimerlər alınır.



p-İzopropenilfenolun akrilonitrillə birgə polimeri kövrək olduğu üçün onun üçlü sopolimerləri alınır. Üçüncü monomer kimi stiroldan istifadə olunur. Makrozəncirdə hidrosil və nitril qrupu saxladığına görə bu sopolimerdə müxtəlif kimyəvi çevrilmələrin aparılması mümkündür.

MÜHAZİRƏ 13

ALKENILFENOLLARIN SADƏ VƏ MÜRƏKKƏB EFİRLƏRİNİN SOOLIQOMERLƏŞMƏ REAKSIYALARI

Məlum olduğu kimi, alkenilfenolların molekulunda fenol hidrosilin iştirak etməsi onların polimerləşməsinin və sopolimerləşməsinin sürətini zəiflədir. Ancaq hidrosil qrupunun tormozlayıcı təsiri aradan qaldırılıqda, onların efirinə keçdikdə etilen əlaqəsinin reaksiya qabiliyyəti əsaslı sürətdə artır. Etilen və efir qruplarının reaksiya qabiliyyətinin bir-birindən əsaslı fərqlənməsi ikiqat rabitə hesabına polimerləşmə və sopolimerləşmə reaksiyalarının həyata keçirilməsinə imkan verir. Nəticədə öz quruluşunda sadə və mürəkkəb efir qrupları saxlayan müxtəlif sopolimerlər alınır. Makrozəncirdə saxlanan efir qrupları isə işığın, temperaturun təsiri ilə müxtəlif çevrilmələrə, məsələn Klayzen və Fris yenidən qruplaşmasına uğrayır, sopolimerin öz-özüə stabilləşməsi baş verir. Ona görə də alkenilfenolların və onların törəmələrinin efirlərinin sənaye əhəmiyyətli monomerlərlə birgə polimerləşməsinin tədqiqi nəzəri və təcrübi əhəmiyyət kəşb edir.

Alkenilfenolların və onların törəmələrinin efirlərinin kimyası perspektiv istiqamətlərindən biri onların digər monomerlərlə ikiqat rabitə üzrə sərbəst-radikal sooliqomerləşməsi və sopolimerləşməsidir. Bu zaman onların molekulasında saxlanan qlisidil, allil və mürəkkəb efir qrupları dəyişməz saxlanılır. Bu üsulla alınan sooliqomer və sopolimerlər sonrakı kimyəvi çevrilmələrə qadir olan reaksiya qabiliyyəti birləşmələrdir.

Ayrı-ayrı efirlərin, o cümlədən p-izopropenilfenolun və 2-alkil-4-izopropenilfenolun allil efirinin stirolla birgə polimerləşməsi blokda, monomerlərin müxtəlif nisbətlərində (0,2:99,8-dən 30:70%-ə kimi), 80-140°C

temperaturda, inisiatorun (üçlübutil peroksidi) 0,05-0,5% miqdarında aparılmışdır. Göstərilən monomerlərin sopolimerləşməsinin tədqiqində əsas məqsəd, birtərəfdən sopolimerdə lazımı miqdarda efir saxlayan sopolimerin alınmasının mümkünlüyünün yoxlanması, digər tərəfdən 2% efirlə stiroulun sopolimerləşməsini aparmaqla polistiroulun funksional xassələrinin modifikasiyasının göstərilməsi olmuşdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, reagentlərin nisbətindən, temperatur və inisiatorun miqdarından asılı olaraq həll olan sopolimerlə bərabər tikili məhsul alınır. Temperatur artdıqca, efirin qatılığı və inisiatorun miqdarı (başlanğıc qarışıqda) çoxaldıqca gəlin əmələ gəlməsi daha qısa zamanda baş verir. Sadə efirin: stiroul=30:70% kütlə nisbətində isə monomerlərin 30-35% konversiyasında temperaturdan asılı olmayaraq xətti quruluşlu polimerin çıxımı 35%-dən çox olmur.

Sadə efirin başlanğıc qarışıqdakı miqdarını 30%-dən 0,2-1%-kütleyə qədər azaltdıqda yüksək çıxımla ~100% xətti quruluşlu sopolimer almaq mümkün olur.

Müxtəlif miqdarda p-izopropenilfenolun allil efirini saxlayan sopolimerlərin molekul çəkisi ilə, eyni şəraitdə alınan polistiroulun molekul kütləsinin müqayisəli təhlili göstərmişdir ki, sopolimerdə efir zvenolarının miqdarı artdıqca onların molekul kütləsi də dəyişir. Belə ki, 2% sadə efir zvenasu saxlayan sopolimerin molekul kütləsi 320000, 10-20%-40000; eyni şəraitdə alınmış polistiroulun isə 350000 dir. Bu onunla izah olunur ki, polistiroulun az miqdarda (2%-ə qədər) efirlə modifikasiyasından onun molekul kütləsi az dəyişir, çox miqdarı isə onun polimer zəncirini qırması əlaqədar olaraq molekul kütləsini azaldır.

p-izopropenilfenolun allil efiri olən stiroulun birgə polimerinin kimyəvi çevrilmələrinin maraqlı istiqamətlərindən biri onun örtük əmələ gətirmə qabiliyyətinin yoxlanmasıdır. Örtüklər 20%-li məhluldan alınmış müəyyən olunmuşdur ki, örtüklər 5 saat ərzində tam quruyur yaxşı adgeziya qabiliyyətinə, möhkəmliyə, elastikliyə malikdirlər.

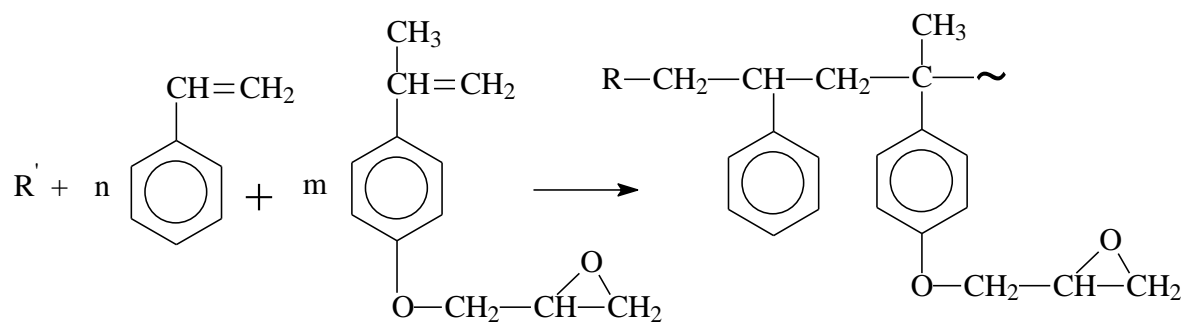
Alkenilfenolların qlisidil efiri ilə sopolimerləşmə.

Alkenilfenolların qlisidil efirləri polifunksional monomerdir, onlardakı iki qat rabitə hesabına onlar stiro, butadien kimi sənaye əhəmiyyətli monomerlərlə birgə polimerləşməyə daxil olurlar, sonra epoksid qrupundakı kimyəvi çevrilmələrin nəticəsində müxtəlif xassələrə malik olan polimer materialları alınır.

Ədəbiyyatda əsasən p-izopropenilfenolun qlisidil efirinin müxtəlif monomerlərlə birgə polimerləşməsinə xüsusi diqqət ayrılmışdır.

p-izopropenilfenolun və izopropenilfenolun qlisidil efirinin stirolla və akrilonitrillə birgə polimerləşməsi aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, başlanğıc qarışıqda monomerlərin molyar nisbətini, inisiatorun miqdarını, temperaturu və s. dəyişməklə qlisidil efiri ilə stirolun polimerinin çıxımını və onun əsas fiziki-kimyəvi xassələrini tənzimləmək mümkündür.

Alınan nəticələr göstərmişdir ki, 120°C temperaturda, efirin:stirola- 1:2, mol nisbətində, inisiatorun monomerlər qarışığına görə 1% qiymətində sopolimerlər 97-98% çıxımla alınır. polimerləşmə prosesinin başlanğıc mərhələsində əmələ gələn sopolimerlə polimerləşmənin daha dərin mərhələlərində alınan sopolimerdən yüksək molekul çəkili olur. Bunun əsas səbəbi stirolun yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olması və başlanğıc mərhələdə alınan sopolimerin stirolla da zəngin olması ilə izah olunur. Inisiator iştirak etmədikdə 120°C temperaturda 20 saat müddətində cəmi 52% sopolimer alınır:



Müəyyən olunmuşdur ki, efir zvenolarının sopolimerdə artması onun şüşələşmə, damcı düşmə temperaturunu möhkəmliyini və gətirilmiş özlülüyünü azaldır.

Efir qrupuna nəzərən α -vəziyyətdə olan əvəzedicilərin sintez olunmuş sopolimerlərin termooksidləşdirici stabilliyinə təsirini öyrənmək üçün quruluşunda eyni miqdarda p-izopropenilfenolun qlisidil efirini və 2-üçlübutil -4-izopropenilfenolun qlisidil efirini saxlayan sopolimerlərin xassələri müqayisəli şəkildə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, sopolimerlər termooksidləşdirici effektivliyinə görə aşağıdakı kimi yerləşirlər.

2-üçlübutil-4-izopropenilfenolun qlisidil efiri- > p-izopropenilfenolun qlisidil efiri stirolla sopolimeri > polistirol, beləliklə, üçlü butil qrupunun efirin molekulasına daxil edilməsi sopolimerin termooksidləşdirici xassələrini yaxşılaşdırır.

Alkenilfenolların mürəkkəb efirlərinin sooliqomerləşmə reaksiyaları

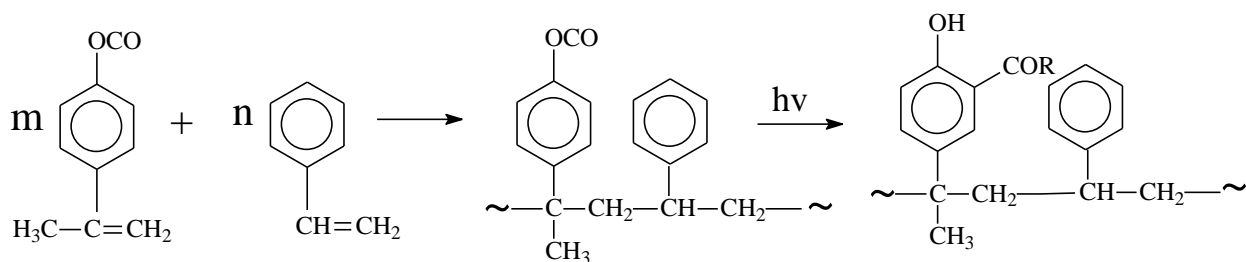
Yuxarıda qeyd edildiyi kimi alkenilfenolların hidrosil qrupu onların sopolimerləşmə reaksiyalarına tormozlayıcı təsir göstərir. Ona görə də yüksək molekul çəkili polimerlər almaq üçün onların OH-qrupunu izolə edərək sopolimerləşməyə uğradırlar, sonra alınmış sopolimerin makrozəncirində hidrosil qrupunu yenidən bərpa etməklə yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik olan mikroelektronikada geniş istifadə olunan kompozisiya materialları alınır. Ancaq bu usulla alkenilfenollar əsasında yüksək molekul çəkili polimerlərin alınması çox mərhələli proses olduğundan sənayedə bu polimer analogi çevrilmə üsulundan istifadə etmək olmur. Bu məqsədlə yeni yanaşmadan istifadə olunması daha səmərəli hesab olunur. UB-spektroskopiya üsulunun köməyi ilə müəyyən olunmuşdur ki, alkenilfenolların, o cümlədən p-izopropenilfenolun mürəkkəb efirlərinin vinil monomerləri ilə birgə radikal polimerləşməsindən alınan sopolimerlərin kimyəvi üsulla hidrosil qruplarının bərpa edilməsinə ehtiyac duyulmur. Çünki, bu sopolimerlərdə istismar şəraitində UB-şuaların təsiri ilə mürəkkəb efir manqalarında Foto-Fris yenidən qruplaşması nəticəsində orto-hidroksifenonon fraqmentləri əmələ gəlir, həm hidrosil qrupu yenidən bərpa olunur, həm də sopolimerlərin istismar xassələri yaxşılaşır, sopolimerlərin öz-özünə stabilləşməsi, işığa qarşı davamlılığının artması baş verir.

p-izopropenilfenilasetatin,-benzoatin və-dietil-fosfatin inisiator kimi üçlü-butil peroksidindən istifadə edilərək stirolla birgə sərbəst radikal sooliqomerləşməsi aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur efirlərin stirolla birgə oliqomerləşməsi 120-140°C temperaturda 20-25 saat müddətində monomerlərin tam konversiyası ilə başa çatır.

Stirolun və p-izopropenilfenilasetatin nisbi aktivliyi müəyyən olunmuşdur, stirolun tədqiq olunan reaksiyada yüksək aktivlik göstərdiyi məlum olunmuşdur.

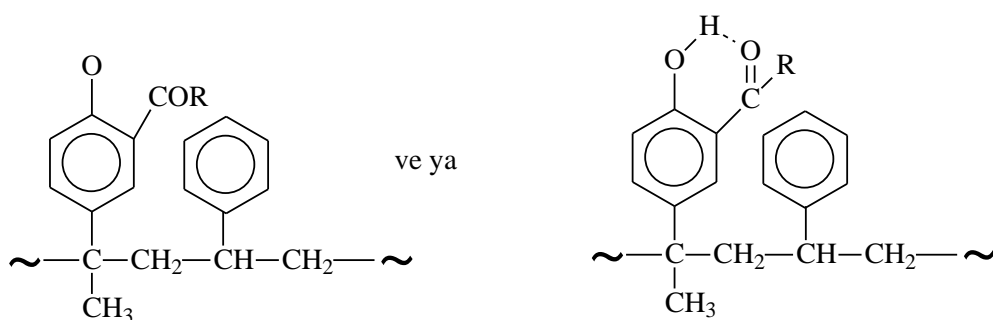
Sintez olunmuş sooliqomerlərin nait-spirit və solvent qarışığında alınmış (10%-li məhluldan) örtüklərin xassələri tədqiq olunmuşdur, müəyyən olunmuşdur ki, polistirol zəncirinə mürəkkəb efir manqalarının daxil edilməsi onlar əsasında alınmış örtüklərin qurumasını, elastikliyi, zərbəyə qarşı davamlılığını, adgeziya qabiliyyətini artırır.

Sintez olunmuş sooliqomerlərdən p-izopropenilfenilasetatin və benzoatin işığın təsiri ilə çevrilmələri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, UB-şuaların təsiri ilə efirlərin UB-spektrində 340-360 nm dalğa uzunluğunda yeni maksimum udulma zolağı əmələ gəlir və şualanma müddəti artdıqca udulma zolağının da intensivliyi artır.



R=-CH₃; -C₆H₅

IQ-spekterlərdə isə 1650 və 1640 sm⁻¹ dalğa uzunluğunda o-hidroksiasetofenona və o- hidroksibenzofenona uyğun olan udulma zolağı əmələ gəldiyi müşahidə olunur.



Karbonil və mürəkkəb efir qrupuna udulma zolaqlarının optiki fenil qrupunun udulma zolağının optiki sıxlığına olan nisbətinin UB-şualanmanın müddətindən asılılığının təhlili göstərmişdir ki, şualanma müddəti artdıqca karbonil qrupunun (o-hidroksifenonda) xarakterizə edilən udulma zolağının (1650 və 1640 sm^{-1}) intensivliyi artır, 1770 və 1750 sm^{-1} -də udulma zolağının intensivliyi (mürəkkəb efir qrupunu xarakterizə edən) isə azalır.

Makrozəncirdə yaranan o-hidroksifenonlardakı kvaziaromatik həlqə UB-şuaların absorberi rolunu oynayır. UB-spektrlərdə əmələ gələn maksimum udulma zolaqları aromatik həlqə ilə molekul daxili hidrogen rabitəsi ilə kvaziaromatik həlqənin əmələ gəlməsində iştirak edən karbonil qrupuna aiddir.

Sooliqomerlərin makrozəncirində mürəkkəb efir manqalarında baş verən foto-Fris yenidən qruplaşması nəticəsində makrozəncirdə sooliqomerin işığın təsirinə qarşı davamlılığını artıran, sooliqomerin öz-özünə stabilləşməsini təmin edən o-hidroksifenon fraqmentləri işığa qarşı davamlı stabilizatorlardır. Onların (işığa qarşı stabilizatorların) təsiri ilə polimerlərdə baş verən fotokimyəvi proseslərin sürəti azalır. Müəyyən olunmuşdur ki, sooliqomer zəncirindəki o-hidroksifenon fraqmentləri polimerin qocalmasına səbəb olan UB-şuaların bir hissəsini udaraq (ona görə də onlar UB-absorberlər adlanır) onun polimerə təsirini azaldır.

Bundan başqa stabilizatorun iştirakı ilə sooliqomerinflüoressensiyasının intensivliyi azalır ki, bu da elektronun həyacanlanma enerjisinin polimerdən stabilizatora ötürülməsi ilə izah olunur.

Eyni zamanda stabilizatorların təsiri ilə sooliqomerdə sərbəst radikalların toplanması sürəti ekranlaşma nəticəsində azalır.

o-hidroksifenon fraqmentləri fotooksidləşmə nəticəsində sooliqomer makrozəncirində əmələ gələn karbonil qrupunu da neytrallaşdırır. Belə ki, sooliqomer zəncirində işığın təsiri ilə əmələ gələn karbonil qrupunun həyacanlandıran udulan işığın enerjisi stabilizatorun molekuluna ötürülür və onda istiliyə çevrilir. Həyacanlanmış halın aktivliyinin azalmasında o-hidroksifenonlarda molekul daxili hidrogen rabitəsi hesabına əmələ gələn kvaziaromatik həlqə mühüm rol oynayır. Belə ki, həyacanlanma zamanı kvaziaromatik həlqə dağılmır, əksinə π -elektron qarşılıqlı təsir enerjisinin payının artması nəticəsində möhkəmlənir. Bu həlqə o-hidroksifenonların UB-spektrlərində 330-400 nm oblastında maksimum udulma zolağı əmələ gətirir.

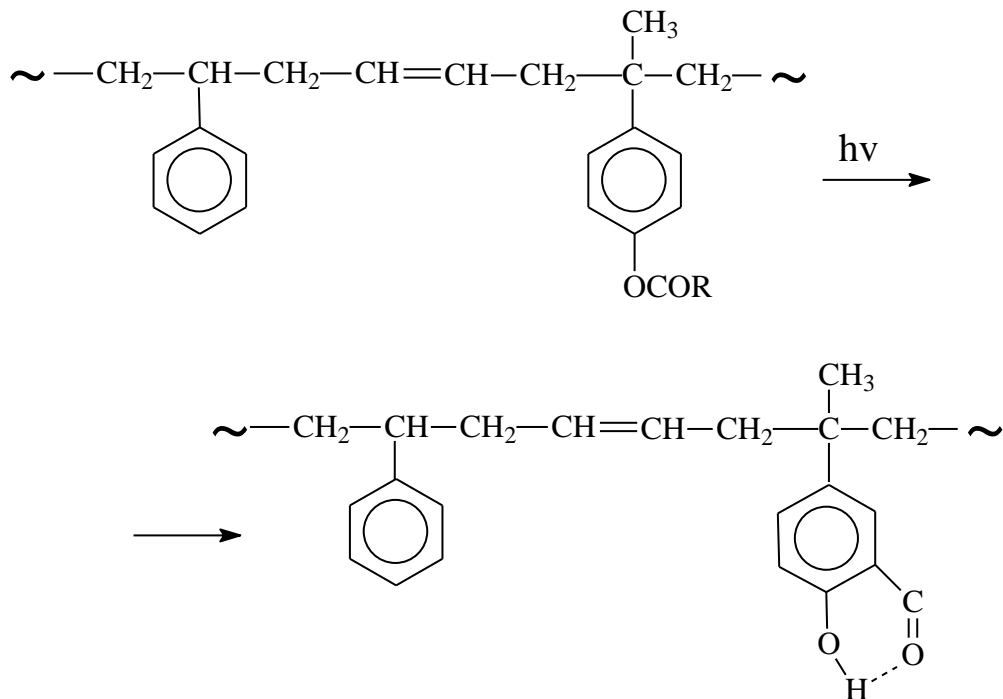
Sintez olunmuş 10% mürəkkəb efir manqaları saxlayan sooliqomerlərin işığa qarşı davamlılığı onların benzolda 1%-li məhlulunun kvars reaktorda, azot mühitində PDK-2 kvars lampası ilə şüalanması zamanı gətirilmiş özlülüyünün dəyişməsinə əsasən tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, sooliqomerlərin gətirilmiş özlülüyünün azalması eyni şəraitdə polistirolun qətilmiş özlülüyünün azalmasına nisbətən əsaslı şəkildə azdır, özü də p-izopropenilfenil asetatın və benzoatın stirolla birgə sooliqomerlərinin özlülüyünün azalması şüalanmanın əvvəlində müşahidə olunur, sonra fotodestruksiya prosesi əsaslı sürətdə azalır. Bu hal sooliqomerlərin quruluşunda foto-Fris yenidən qruplaşması nəticəsində işığa qarşı davamlı o-hidroksifenon fraqmentlərinin (işığa qarşı davamlı stabilizator fraqmentlərinin) əmələ gəlməsi ilə izah olunur.

Monomer manqalarının müxtəlif nisbətlərində alınmış ikili sooliqomerlərin işığa qarşı davamlılığı onların uayt-spirit və neft solventi məhlulu əsasında alınmış (metal lövhə üzərində alınmış) örtüklərinin UB-şüaların təsiri ilə 350 saat müddətində şüalanması zamanı yoxlanmış, müəyyən olunmuşdur ki, bu müddətdə sooliqomerlərin elastikliyi və zərbəyə qarşı davamlılığı az dəyişir, ancaq polistirol əsasında alınmış örtüklər isə bu müddət ərzində tam dağılır.

Butadien stirol sooliqomeri yeni sintetik örtük əmələ gətirici olub, lakların, kraskaların, polimerləşdirilmiş yeyinti bitki yağlarının əvəzedicisi kimi istifadə olunur. Ancaq bu sooliqomerlərin örtük kimi istifadə olunması onların atmosfərə qarşı davamlılığının az olması ilə əlaqədar olaraq məhduddur. Ona görə də bu oliqomerlərin zəncirinə p-izopropenilfenilasetat, -benzoat və -dietilfosfat manqalarının daxil edilməsi ilə onların göstərilən xassələrinin yaxşılaşdırılması əhəmiyyət kəsb edir.

Sintez olunmuş efirlərin üçlü sooliqomerlərinin sintezi etilbenzol məhlulunda izopropilbenzolun hidroperoksidi-hiperizin iştirakı ilə aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, 1-5% efir manqalarının oliqomer zəncirinə daxil edilməsi butadien-stirol oliqomerləri əsasında alınmış örtüklərin adgeziya qabiliyyətini, bərkliyin artırır, yaxşı qurumasını təmin edir.

p-izopropenilfenilasetatın, -benzoatın butadien, stirolla əmələ gətirdiyi üçlü sooliqomerlərin makrozəncirindəki mürəkkəb efir manqalarında da eyni növ foto-Fris yenidən qruplaşması baş verir, bu isə sooliqomerlərin öz-özünə srtabilləşməsini təmin edir.



Sintez olunmuş üçlü sooliqomerlərin əsasında alınmış örtüklərin işığa qarşı davamlılığının tədqiqi göstərmişdir ki, UB-şualanma zamanı stirolla ikili sooliqomerdə olduğu kimi, burada da mürəkkəb efirin müvafiq o-hidroksiketona çevrilməsinin baş verməsi nəticəsində örtüklərin fotooksidləşdirici destruksiyaya qarşı davamlılığı artır.

p-izopropenilfenilasetatın,-benzoatın,-dietilfosfatın stirol və butadienlə birgə üçlü oliqomerlərinin örtük əmələ gətirmə xassələri tədqiq olunmuş müəyyən edilmişdir ki, oliqomer zəncirindəki efir zvenoları plastifikator xassəsi göstərir, elastikliyi (örtüklərin), zərbəyə qarşı davamlılığını, qurumasını yaxşılaşdırır.

Beləliklə aparılan tədqiqatların nəticəsində UB-şuaların təsiri ilə stabilləşdirici qrupların əmələ qəlməsini təmin edən yeni öz-özünə stabilləşən sooliqomerlərin alınması yolları göstərilmişdir.

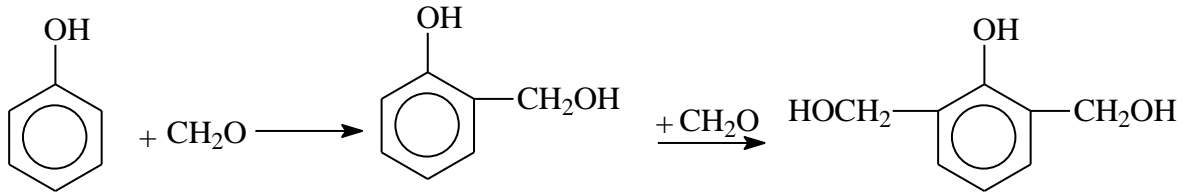
Müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş mürəkkəb efirlərin stirolla və butadienlə əmələ gətirdikləri üçlü sooliqomerlər yüksək elastikliyi qarşı davamlılığı, bərkliyi, atmosferə, termooksidləşməyə davamlılığı və s. kimi xassələrə malik olmaqla bərabər məişət kondisionerlərində KO-946 silisium üzvi birləşmələrindən ibarət lakı?(elektriki keçirməyən örtük şəklində istifadə olunan) əvəz edə bilər.

Eyni zamanda 15% efir manqaları saxlayan sooliqomerlər yoxlamaların göstərdiyi kimi polietilen üçün uçucu olmayan işığa və temperatura qarşı ekoloji çəhətdən təmiz , həlledicilərlə kənarlaşmayan yüksək molekulyar çəkili stabilizatorlar kimi istifadə oluna bilər. Yüksək molekulyar çəkili olduğuna görə uçucu olmayan bu birləşmələr öz stabilləşdirici effektinə görə “benzon oA” ilə müqayisədə onu qabaqlayır, polietileni rəngləmir, onunla yaxşı qarışır.

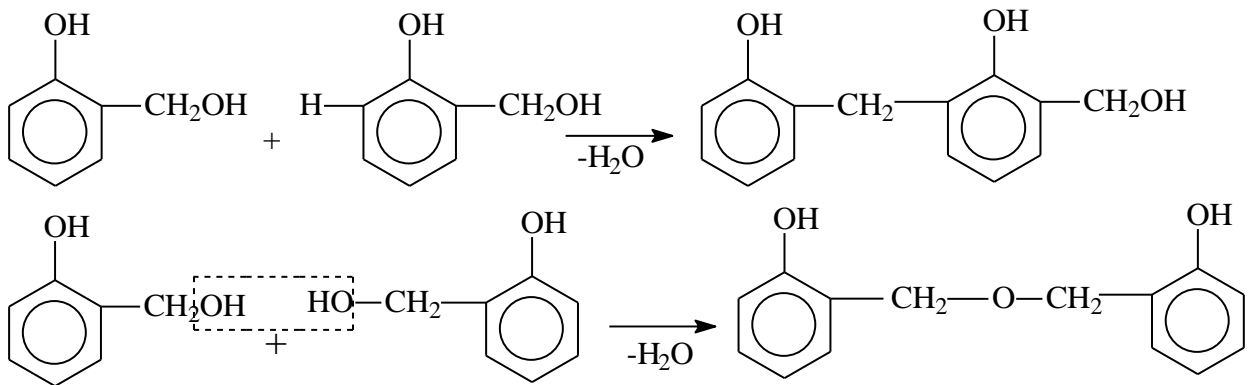
MÜHAZİRƏ 14

FENOL VƏ ALKENİLFENOLLARIN ALDEHİDLƏRLƏ POLİKONDENSİYASI

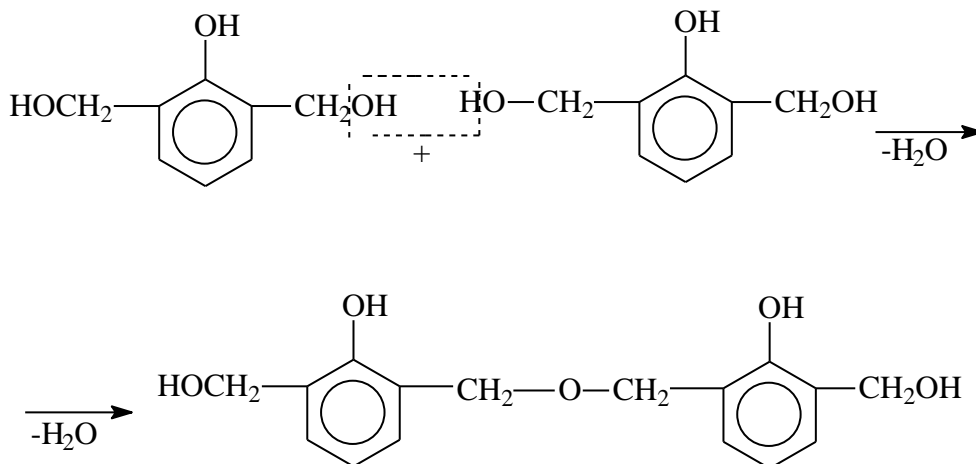
Fenol sıra birləşmələrinin bir neçə istiqamətdə kondensləşmə reaksiyaları aparılmış və reaksiya məhsulları əsasında sənaye əhəmiyyətli məmulatlar alınmışdır. Fenolun müxtəlif aldehidlərlə kondensləşməsi, eləcə də xlormetilləşməsi fenolun kondensləşmə reaksiyalarına aiddir. Əvvəlcə metilolfenol, sonrakı mərhələdə dimetilolfenol alınır.



Mono- və 2,6-dimetilolfenol törəmələrinin bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdən polikondensləşmə məhsulları da alınır.

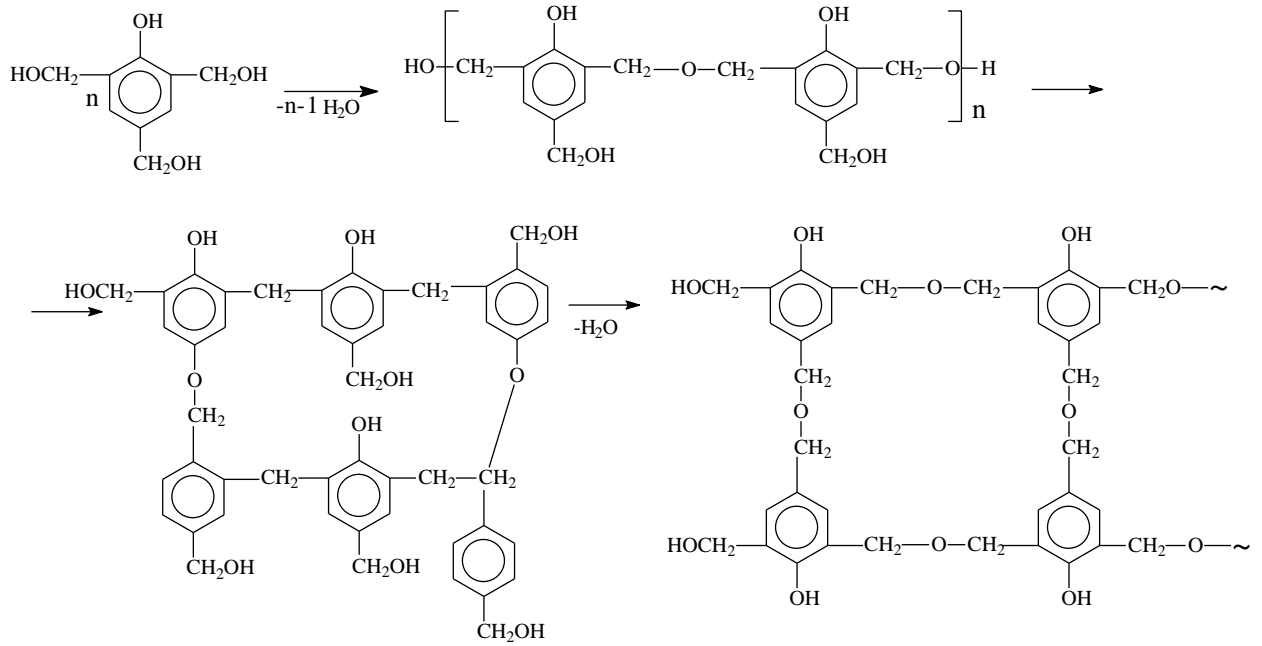


2,6- dimetilolfenol aşağıdakı kimi kondensləşməyə məruz qalır:

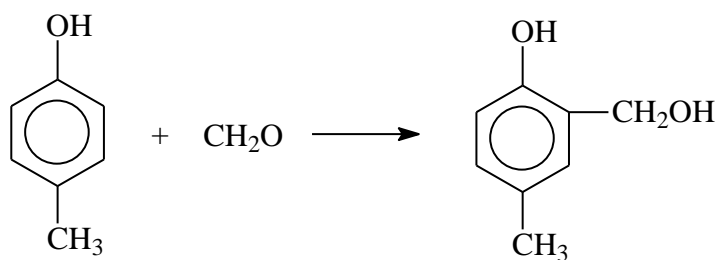


Fenol-formaldehid növ oliqomerləri 2 qrupa bölmək olar: rezol və novalak. Novalak növ oliqomerlər xətti quruluşlu olub, polyar həlledicilərdə həll olurlar.

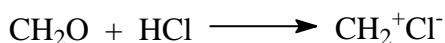
Rezol növ oliqomerlər isə reaksiyaya qadir əlavə metilol qrupları da saxladığı üçün həmin qrupların hesabına müəyyən temperaturda o rezit formasına keçir tor şəkilli, termoaktiv, üç ölçülü-tikili oliqomer əmələ gətirir.



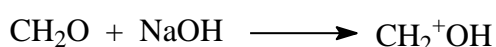
Qatranda ayrılan suyun qalması onun xassələrini pisləşdirir. Polikondensləşmə reaksiyalarının yuxarıda göstərilən istiqamətdə getməsi bir çox amillərin təsiri ilə əlaqədardır. Kondensləşmə reaksiyasının istiqaməti istənilən katalizatorun təbiətindən (turş və ya əsasi), ilkin komponentlərin mol nisbətindən, fenolun quruluşundan asılıdır. Əgər novalak növlü qatranın alınması tələb olunursa, bu halda katalizator kimi xlorid turşusundan istifadə olunur. Komponentlərin mol nisbəti isə fenol:formaldehid=1:1 kimi götürülür, və ya fenolun para-alkil əvəzli törəmələrinin formaldehidlə kondensləşməsindən əsasən novalak növlü oliqomer almaq olur.



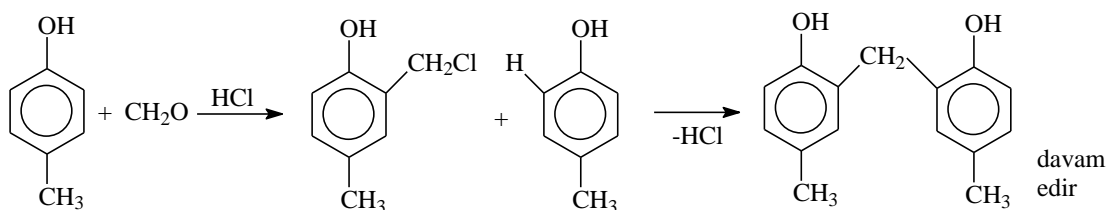
Katalizator kimi HCl götürüldükdə



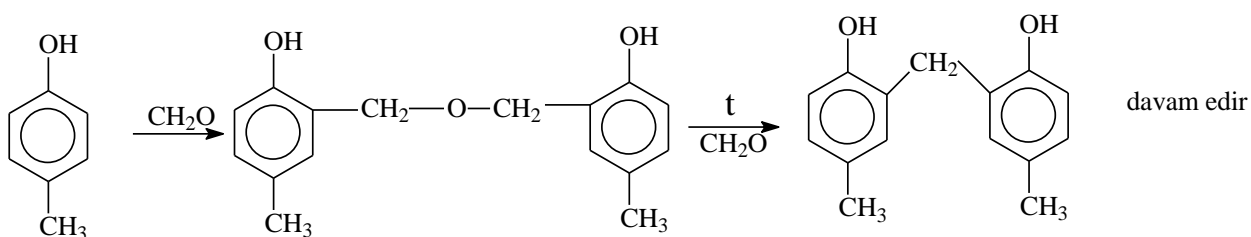
NaOH götürüldükdə isə



alınır.



Reaksiya (polikondensləşmə) davam edir. Katalizatorun təbiətindən asılı olaraq bu ya digər növ metilen, metilen efiri körpüsü hesabına iki növ oliqomerlər alınır.



Fenol- formaldehid qatranları əsasında alınan məhsulların xassələri və tətbiq sahələri

Fenol –formaldehid qatranları sintetik üsulla alınan ilk polimerlərdən biridir. Hazırda fenol- formaldehid qatranları əsasında fenoplast adlanan müxtəlif plastik kütlələr istehsal olunur və bu istehsal ildən-ilə artır. Xammalın iqtisadi cəhətdən ucuz başa qəlməsi; texnoloji prosesin sadələyi, məhsulun maya dəyərinin aşağı

olması plastik kütlələrə olan tələbatı daha da artırır. Fenoplastlar yüksək fiziki-mexaniki, dielektrik, istiyə davamlı möhkəmliyinə və başqa xassələrə malik olmaları ilə fərqlənir. Fenoplastların tərkibində fenol- formaldehid qatranından əlavə doldurucular, plastifikatorlar, rəngləyicilər və başqa komponentlərdə vardır. Fenoplastlar əsasən pressləmə üsulu ilə emal olunur. Doldurucuların növündən və xırdalanma dərəcəsiindən asılı olaraq alınan presslənmiş materiallar dörd qrupa ayrılır, prestozlar; lifli presmateriallar; tikə?killi presmateriallar; laylı presmateriallar.

MÜHAZİRƏ 15

YENİ NƏSL DOYMAMIŞ FENOL-FORMALDEHİD NÖV OLIQOMERLƏRİN ALINMA ÜSULLARI

Dielektik və yüksək keyfiyyətli rəngləyici, lak kimi materialların istehsalında fenol- formaldehid qatranları mühüm yer tutur. Onlar kompozit materiallarında əlaqələndirici-tikici qismində istifadə olunan ilk oliqomerlərdən biridir və hal-hazırda qədər də öz sənaye əhəmiyyətini saxlayırlar.

Fenol- formaldehid qatranlarının kompozisiya və lak-rəngləyici materialların tərkibində işlənməsi ya qatrandakı metilol qruplarının, ya da sistemə reaksiyaya qabil qatranların tikilməsini sürətləndirən kimyəvi tərkibə malik olan maddələrin daxil edilməsi ilə sonrakı polikondensləşməsi ilə müşayiət olunur (baş verir). Fenol-formaldehid qatranlarının tikilməsində istifadə olunan maddələr adi katalizatorlar kimi xidmət etmir, özlərində bu polikondensləşmə reaksiyalarında bilavasitə iştirak edirlər. Özü də tikilmə prosesində xeyli miqdarda uçucu məhsullar alınır, bunlar da öz növbəsində alınmış materialların fiziki-mexaniki xassələrinə mənfi təsir edir.

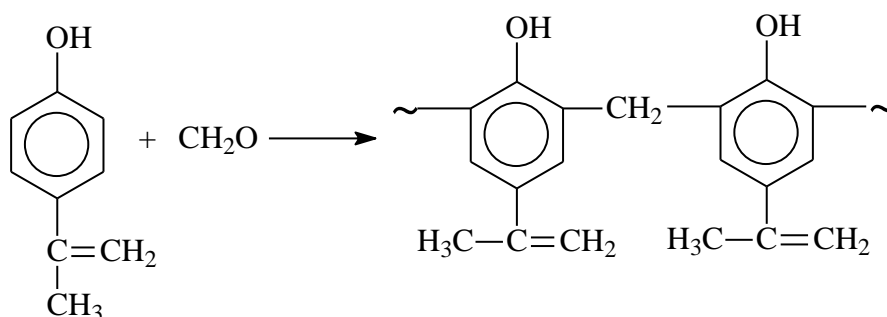
Son illər ağır və radioaktiv metalların sulu məhlullardan sorbsiya ilə əlaqədar olaraq fenol-formaldehid sorbentlərə olan maraq artmışdır.

Fenol-formaldehid qatranlarının modifikasiyası məqsədi ilə onların quruluşuna polimerləşməyə qadir funksional qruplar daxil edirlər. Axırncılar

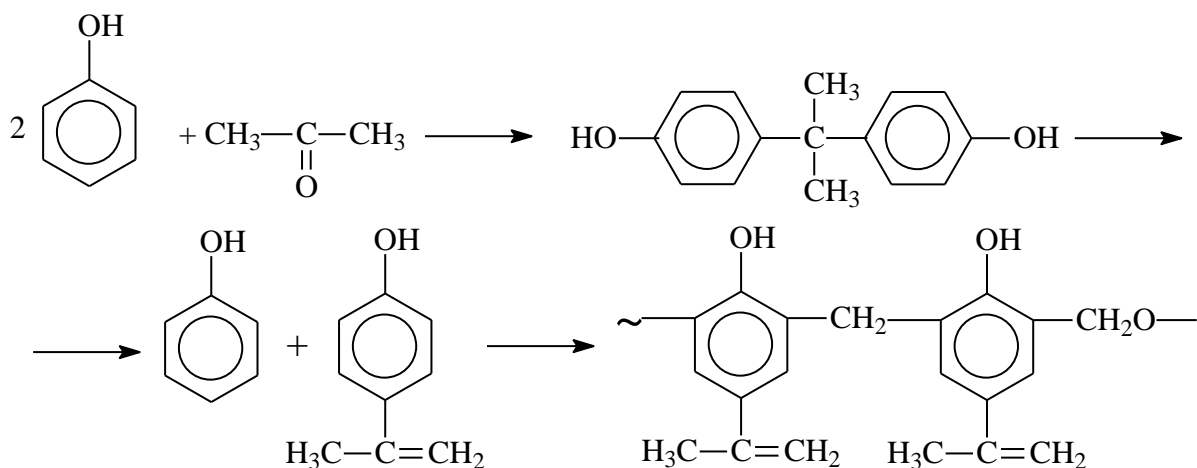
iştirakı ilə tikilmə prosesində ya uçucu maddələr alınmı? və ya çox az miqdarda alınır.

Fenol- və alkilfenolaldehid qatranlarından fərqli olaraq alkenilfenolaldehid qatranları alkenil qruplarının köməyi ilə tikilməni aparırlar. Bundan başqa bu qatranlarda OH və etilen əlaqəsinin iştirak etməsi həmin oliqomerlərin xassələrinin modifikasiya olunmasına imkan verir.

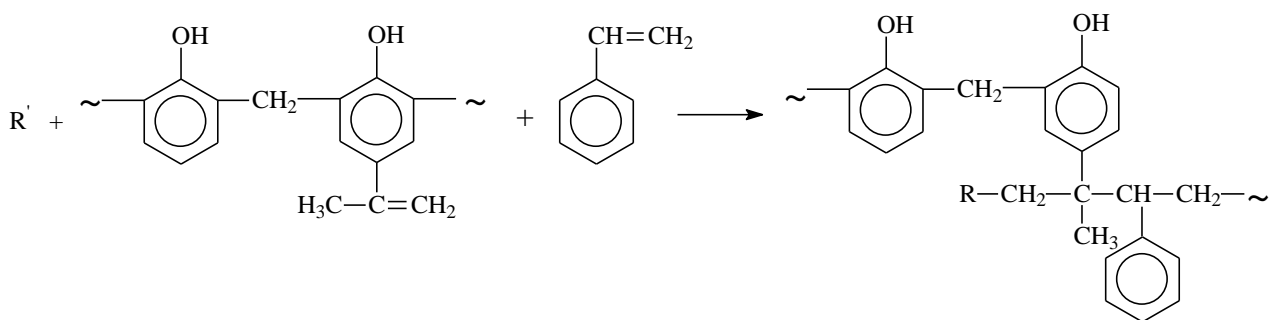
Qeyd olunduğu kimi rezol növlü fenol- formaldehid oliqomerlərləri əsasında alınmış yüksək keyfiyyətli termoreaktiv kompozisiya materiallarında su qalması kimi defektin alınmasının qarşısının alınması məqsədi ilə makrozəncirdə iki qat rabitə saxlayan fenol- formaldehid növlü qatranların alınması aktual məsələlərdən biridir. Bu baxımdan alkenilfenollar əsasında (p-vinil və p- izopropenilfenollar) doymamış fenol- formaldehid oliqomerlərlərinin qatranlarının sintezi əhəmiyyət kəşb edir. Göstərilən alkenilfenolların formaldehidlə kondensləşməsi prosesi qələvi katalizatorların iştirakı ilə aparılır.



Göstərilən oliqomerlər 140 °C temperatura qədər qızdırıldıqda iki qat rabitələr termiki radikal polimerləşməyə məruz qalır və beləliklə də üç ölçülü (tikili) polimer alınır. Prosesin iqtisadi cəhətdən səmərəliliyini təmin etmək üçün sənaye miqyasında fenolun asetonla kondensləşməsindən alınan kondensatın qələvi iştirakı ilə krekinqindən əmələ qələn fenol, izopropenilfenol qarışığının formadehidlə kondensləşməsi aparılır. Alınan oliqomerlərin əsasında xüsuli məqsədli aviasiyada tətbiq olunan yapışqanlar alınır.



Alınmış oliqomerlərin müxtəlif vinil monomerlərlə birgə radikal polimerləşməsindən də termoaktiv kompozisiya materialları alınır.



Allilfenolformaldehid qətranlarından fərqli olaraq vinil- və izopropenilfenolformaldehid qatranları daha yüksək reaksiya qabiliyyətlidir, asanlıqla sərbəst –radikal mexanizmi ilə aşağı temperaturda üçölçülü quruluşunun əmələ gəlməsi ilə tikilirlər.

p- izopropenilfenol və ya onun oliqomerinin formaldehidlə turşu katalizatorlarının iştirakı ilə elektroizplyasiya materiallarının alınmasında tikici rolunu oynayan izopropenilfenolformaldehid qatranı alınmışdır.

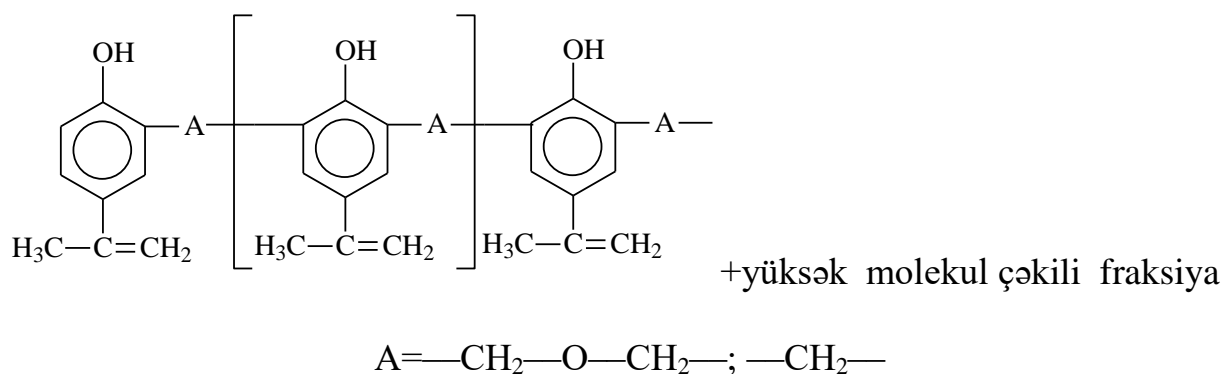
p- izopropenilfenolun və ya onun dimerinin formaldehidlə kondensləşməsindən amonyakin 28%-li sulu məhlulunun iştirakı ilə 95 ° C temperaturda 5 saat müddətində yüksək dielektrik xassəsinə malik olan qatran alınmışdır.

p- izopropenilfenolun və p- allilfenolun dimetilol törəmələrinin sintezi doymamış fenolların törəmələrinin çevrilmələrinə temperaturun təsirinin öyrənilməsi məqsədi ilə aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, monomerlərin ərimə temperaturuna qədər kondensləşmə reaksiya qetmir, metilol qrupları təsiri nəticəsində onların metileneqirlərinə çevrilməsi baş verir, sonrakı qızdırma zamanı 140°C-də isə onlar da öz növbəsində metilen qruplarına çevrilirlər.

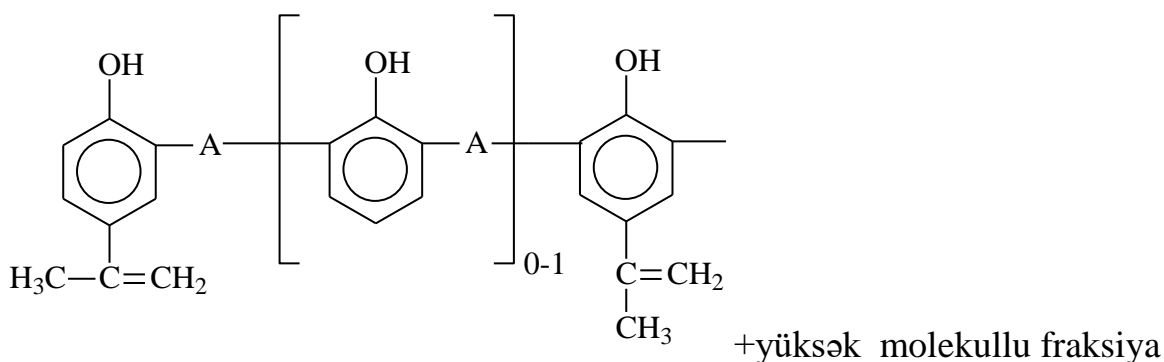
Onu da qeyd etmək lazımdır ki, p-allilfenolun termiki polimerləşməsinin 190 ° C temperaturdan yüksək temperaturlarda baş verdiyi halda, p-izopropenilfenolun polimerləşməsi 150 °C-dən yuxarı temperaturlarda başlaması onu göstərmişdir ki, allil qrupuna nisbətən aromatik həlqə ilə bilavasitə qoşulmada olduğuna görə izopropenil qrupu daha çox reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malikdir.

Yuxarıda geyd olunanlardan göründüyü kimi doymamış fenolformaldehyd oliqomerləri daha aktivdirlər, onların fenolformaldehyd (adi) qətranın əvəzinə istifadə olunması çox sayda tikili polimer materiallarının alınmasına imkan verir.

Zəif turş katalizatorların (sinq asetatın) iştirakı ilə alınmış yeni nəsil doymamış fenolformaldehyd quruluşunun aşağıdakı kimi olduğu güman edilir:



Fenol izopropenilfenol qarışığının formaldehidlə birgə kondensləşməsindən alınan sooliqomerlər üçün isə:



Qeyd etmək lazımdır ki, p- izopropenilfenolun, həmçinin fenolla p- izopropenilfenolun qarışığının formaldehidlə polikondensləşməsindən alınan sooliqomerlər (NaOH iştirakı ilə) metilenefer fraqmenti- manqaları saxlamır.

Izopropenilfenolformaldehid oliqomerlərinin quruluşunda ikiqat əlaqə saxlayan manqaların iştirak etməsi onların sonrakı kimyəvi çevrilmələrini həyata keçirtməyə, üç ölçülü əriməyən polimerlərin alınmasına imkan verir.

Oliqomerlərin 150-200 °C temperatur intervalında termiki tikilməsindən (başqa tikici agentlərin iştirakı olmadan) bir çinsli, parlaq, 350 °C temperatura qədər qızdırıldıqda parcalanmayan, yaxşı fiziki-kimyəvi xassələrə malik olan bərk material alınır.

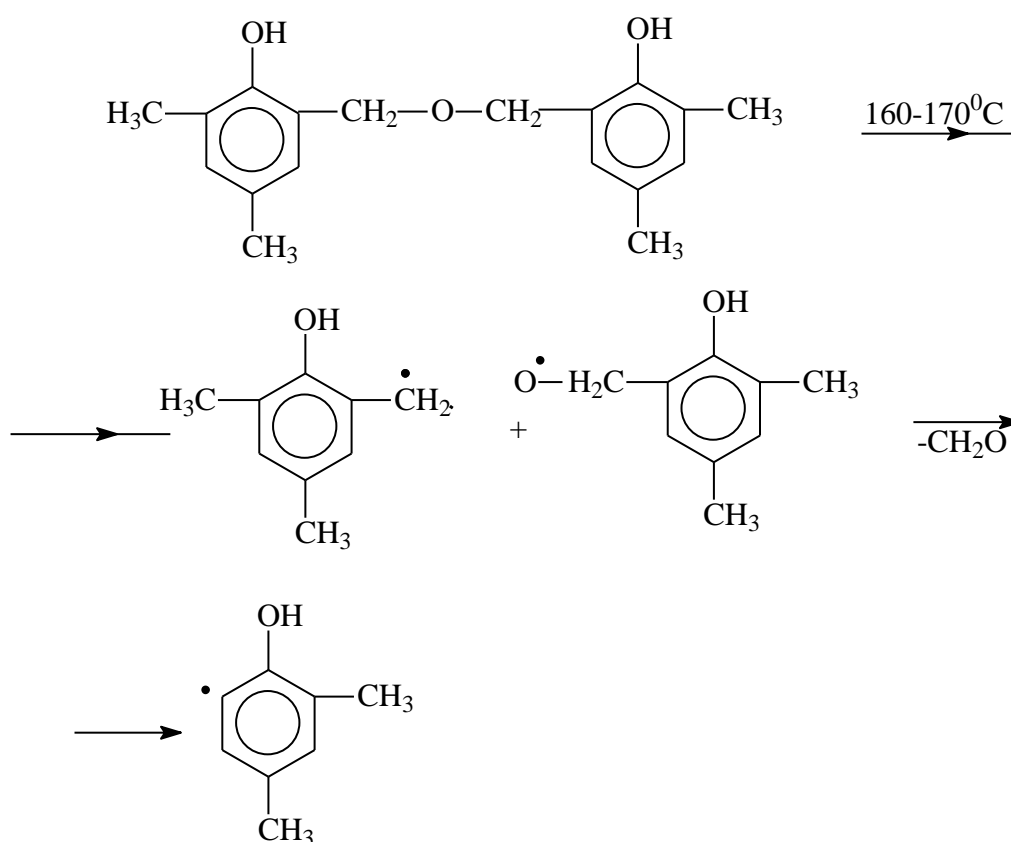
Tikilmiş oliqomerlərin kövrəkliyini azaltmaq məqsədi ilə tikici monomerlərin (akrilonitril, malein anhidridi, stirol və s.kimi monomerlərin iştirakı ilə tikilmə reaksiyası da aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, akrilonitril və malein anhidridi daha yaxşı tikici xassəyə malikdir. Reaksiya qarışığına reaksiyanı sürətləndirmək məqsədi ilə 5% miqdarında ditret butilperoksidi daxil edilmişdir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, alkilfenolformaldehid oliqomerləri eyni şəraitdə bu monomerlərin iştirakı ilə tikilmir.

Oliqomerlərin akrilonitril və malein anhidridi ilə tikilməsindən alınan quruluş özündə funksional qruplar saxladığı üçün (-OH, anhidrid, CN-qrupu) yeni polimer materiallarının alınması ilə sonrakı müxtəlif kimyəvi reaksiyalara daxil olurlar, iondəyişdirici qətranların alınmasında istifadə oluna bilərlər.

Spektral analizin nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, sinkasetatın iştirakı ilə alınmış izopropenilfenolformaldehid sooliqomerləri öz quruluşlarında metilenefir əlaqələri saxlıyır. Ancaq qələvi iştirakı ilə alınmış sooliqomerlərdə bu müşahidə olunmur. Müəyyən olunmuşdur ki, bu manqaların sooliqomerdə olması, sonuncuların vinil monomerlərinin iştirakı ilə tikilməsini sürətləndirir.

Quruluşunda $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ və $-\text{CH}_2-$ körpüləri saxlayan sooliqomerlərin tikilməsi prosesində müşahidə olunmuşdur ki, hər iki halda onlarda olan ikiqat əlaqə reaksiyada iştirak edir, ancaq sərbəst radikalların əmələ gəlməsi ilə ikiqat əlaqənin açılmasına $-\text{CH}_2-$ körpüsü saxlayan oliqomerdə fenol və onun törəmələri tormozlayıcı təsir göstərirlər, zəncirin qırılmasında iştirak edirlər.

Rezol fenolformaldehid qətranının tikilməsi zamanı dimetilenefir körpülərinin termiki parçalanması aşağıdakı sxem üzrə radikal mexanizmi ilə baş verir:



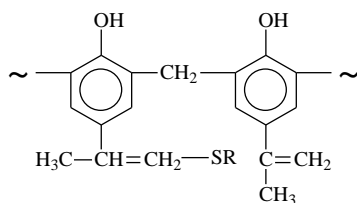
Son stabil məhsulların identifikasiyasının ? nəticələri həqiqətən də aralıq sərbəst radikallarının əmələ gəldiyini subut etmişdir.

Fenol və izopropenilfenolformaldehid oliqomerləri quruluşlarında doymamış əlaqənin və funksional qrupların iştirak etməsi səbəbindən yüksək reaksiyaya qabiliyyətli birləşmələrdir. Onlar örtük əmələ gətirici material kimi temperatura davamlı, elastiki, zərbəyə davamlı örtüklərin alınmasında istifadə oluna bilərlər. Onların quruluşunda olan izopropenil qrupu polimerləşmə yolu ilə örtüyün tikilməsini uçucu maddələr ayrılmadan təmin edir.

Kompozisiyanın tərkibində fenol- və ya üçlübutil-p-izopropenilfenolformaldehidoliqomerlərinin iştirak etməsi uçucu və zəhərli maddələrin ayrılması olmadan tikilmə prosesinə imkan verir, alınmış son məhsul yüksək istismar xassələrinə malik olur.

Fenolformaldehid qətranlarının xassələrinin modifikasiyasına imkan verən istiqamətlərdən biri də alkenilfenollar, onların kükürd saxlayan törəmələri və formaldehidinin polikondensləşməsi üsuludur. Müəyyən olunmuşdur ki, son məhsulların çıxımına və əsas fiziki-kimyəvi xassələrinə götürülən reagentlərin nisbətləri və sintezin aparıldığı şərait təsir göstərir. Məsələn, polikondensləşmə müddəti və formaldehidin başlanğıc qarışıqdakı miqdarı artdıqca, sooliqomerlərin özlülüyü, molekul çəkisi çoxalır, saxlanan metilol qruplarının sayı da artır.

Alınmış kükürd saxlayan fenolformaldehid növ oliqomerlərin İQ- və YMR-spektr təhlili göstərmişdir ki, onların quruluşu aşağıdakı kimidir:



$R = \text{C}_3\text{H}_7; \text{C}_8\text{H}_{17}$

Sooliqomerlərin tikilməsi tikici komponent olmadan 180 °C temperaturda, uçucu maddələr ayrılmadan, iki qat əlaqənin hesabına aparılmışdır.