

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

2-ALKİL VƏ TSİKLOALKİL ƏVƏZLİ 4-METİLEN-1,3-DİOKSOLANLARIN SİNTEZİ, POLİMERLƏŞMƏSİ VƏ BİRGƏPOLİMERLƏŞMƏSİ

İxtisas: 2304.01 – Makromolekullar kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Fəridə Xaləddin qızı Yusifli**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Sumqayıt-2025

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Sumqayıt Dövlət Universitetində yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: Kimya elmləri doktoru, professor
Qafar Əbdüləli oğlu Ramazanov

Rəsmi opponentlər: Kimya elmləri doktoru, professor
Minavər Cəfər qızı İbrahimova

Kimya elmləri doktoru, professor
Elçin Oktay oğlu Əkbərov

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Reyhən Şahmərdan qızı Hacıyeva

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Polimer Materialları İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.28 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri: AMEA-nın müxbir üzvü,

Kimya elmləri doktoru, professor
Bəxtiyar Əjdər oğlu Məmmədov

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Xəyalə Vaqif qızı Allahverdiyeva

Elmi seminarın sədri: Kimya elmləri doktoru, professor
Nəcəf Tofiq oğlu Qəhrəmanov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Polimerlər 100 il bundan əvvəl ilk kəşfindən etibarən müasir həyatımızın ayrılmaz hissəsi olmuşdur. Bu, hər şeydən əvvəl onların ucuz, yüngül çəkiyə və tənzimlənən mexaniki xassələrə malik olmaları sayəsində bir çox sahələrdə (elektronika, nəqliyyat, infrastruktur, qablaşdırma, biotibbi qurğuların, tekstil və s. komponentlərində) istifadə olunmaları ilə əlaqədardır. Müasir dövrdə sintetik polimerlərin əhəmiyyətli hissəsi vinil monomerlərinin ənənəvi radikal polimerləşməsi vasitəsilə istehsal olunur. Tsiklin açılması ilə gedən radikal polimerləşmə tənzimlənən funksionallığa və xassələrə malik müəyyən quruluşlu polimerlər almağa imkan verdiyindən radikal polimerləşmənin əlavə alternatividir. Bu səbəbdən tsiklik monomerlərin tsiklin açılması ilə gedən polimerləşməsi həm nəzəri, həm də təcrübi nöqteyi-nəzərdən tədqiqatçıların diqqətini xüsusilə cəlb edir. Bu, həm də onunla əlaqədardır ki, bu cür polimerləşmə vinil monomerlərinin adi polimerləşməsi üsulları ilə alınması çətin olan və ya praktiki olaraq, mümkün olmayan qeyri-adi quruluş mənzərəsinə malik yeni polimerlər almağa imkan verir. Son illərdə bu üsul geniş yayılmışdır və kifayət qədər etibarlı polimerləşmə üsulu hesab olunur. Tsiklik ketenasetalların homo- və müxtəlif vinil monomerləri ilə birgə polimerləri bu üsulla alınmışdır ki, bu da polimer materialların texnikanın müxtəlif sahələrində mümkün tətbiq sahələrini daha da genişləndirmişdir¹. Tsiklin açılması ilə gedən polimerləşmə reaksiyaları müxtəlif quruluşlu (xətti, ulduzşəkilli, şaxələnmiş, tikilmiş) polimerlərin, polimer torların və hibrid materialların alınması imkanlarını daha da genişləndirir. Belə ki, polimerin tərkib və quruluşunun tənzimlənməsi imkanı polimerə tənzimlənən parçalanma qabiliyyəti verən, polimer zənciri boyunca dəqiq olunmuş yerlərdə yerləşən parçalanan funksional qruplara malik polimerlər sintez etməyə imkan verir.

¹ Deng Y., Mehner F., Gaitzsch J. Current Standing on Radical Ring-Opening Polymerisations of Cyclic Ketene Acetals as Homopolymers and Copolymers with one Another. // *Macromol. Rapid Commun.* 2023, 2200941

Tsiklin açılması ilə gedən radikal polimerləşmənin tsiklik ketenasetallara tətbiqinin yuxarıda sadalanan müsbət tərəfləri nəzərə alınmaqla, təqdim olunan dissertasiya işi yeni alkil- və tsikloalkil əvəzolunmuş metilendioksolan monomerlərinin sintezinə, onların tsiklin açılması ilə gedən homo- və birgəpolimerləşməsinə və alınmış aşağı- və yüksəkmolekullu məhsulların təcrübi istifadəsi yollarının müəyyən edilməsinə həsr olunmuşdur.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqatın əsas obyektı alkil- və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanların məqsədyönlü sintezinin həyata keçirilməsi; model reaksiya olaraq radikal inisiatorlar iştirakında onlara mono- və ditiolların, eləcə də bromtrixlormetanın birləşdirilməsi reaksiyalarının aparılması; onların radikal inisiatorlar iştirakında homopolimerlərinin və malein anhidridi ilə birgəpolimerlərinin sintezi, alınan monomerlərin və yüksəkmolekullu birləşmələrin quruluşunun müəyyən olunması, xassələrinin tədqiqi və tətbiq sahələrinin müəyyən olunmasından ibarətdir. Tədqiqatın predmeti metilendioksolan monomerləri əsasında sintez olunmuş kükürd tərkibli *mono-* və *bis-*adduktların bəzi xassələrinin öyrənilməsi, o cümlədən onların PVX kompozisiyalarının plastifikatoru, sürtkü yağlarına aşqar və s. kimi istifadəsi imkanlarının aşkar olunması; həmçinin əvəzolunmuş metilendioksolanların malein anhidridi ilə birgəpolimerlərinin allilkarbinol ilə modifikasiyasından alınan çevrilmə məhsullarının işığahəssaslıq xassələrinin tədqiqindən ibarətdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Makromolekul zəncirində ketoefir fraqmentləri və anhidrid qrupu saxlayan, fotokimyəvi strukturlaşmaya qabil xətti quruluşlu funksional polimerlərin alınması, eləcə də onların quruluşu və reaksiya qabiliyyəti arasında qarşılıqlı əlaqənin aşkar olunması tədqiqatın əsas məqsədidir.

Qarşıya qoyulmuş məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll olunmuşdur:

- metilendioksolanlar sinfinin yeni nümayəndələrinin – alkil- və tsikloalkil əvəzolunmuş metilendioksolanların sintezi;
- radikal polimerləşmənin qanunauyğunluqlarının, kinetikasının və sintez olunmuş monomerlərə tərkibində kükürd və halogen

saxlayan müxtəlif addendlərin birləşdirilməsi model reaksiyalarının tətbiqi ilə alınan polimerlərin quruluş xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi;

– akseptor tipli monomer – malein anhidridi ilə birgəpolimerləşmə prosesinin tədqiqi, birgəmonomerlər arasında yükün ötürülməsi ilə komplekslərin əmələ gəlməsi imkanının öyrənilməsi;

– makromolekullarında işıqəhəssas fraqmentlər saxlayan, allilkarbinol ilə modifikasiya olunmuş birgəpolimerlərin alınması və işıqəhəssaslıq xassələrinin öyrənilməsi;

– sintez olunmuş aşağı- və yüksəkmolekullu birləşmələrin və onların əsasında alınmış kompozisiyaların təcrübi tətbiq sahələrinin aşkar olunması.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işində sintez olunmuş monomerlərin, *mono*- və *bis*-adduktların, homo- və birgəpolimerlərin quruluş və tərkibinin tədqiqi İQ-, UB- və ¹HNMR-spektroskopiyası, eləcə də qaz-maye xromatoqrafiyası, viskozimetriya, dilatometriya və digər müasir tədqiqat üsullarından istifadə edilməklə həyata keçirilmişdir.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:

– yüksək çıxımla sintez olunmuş alkil- və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanların tərkib və quruluşu tədqiq edilmişdir;

– sintez olunmuş metilendioksolanların radikal homopolimerləşməsinin xüsusiyyətləri öyrənilmişdir;

– metilendioksolanların malein anhidridi ilə radikal birgəpolimerləşməsinin xüsusiyyətləri tədqiq edilmiş, alınmış birgəpolimerlərin kimyəvi modifikasiyası prosesi öyrənilmişdir;

– sintez olunmuş *mono*- və *bis*-adduktların və əvəz olunmuş metilendioksolanların malein anhidridi ilə birgəpolimerlərinin modifikasiyası məhsullarının tətbiqi ilə alınmış kompozisiyaların xassələri öyrənilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Molekulunda tsiklopentil və tsikloheksil qrupları saxlayan metilendioksolanların sintez olunmuş yeni nümayəndələrinin quruluşu və polimerləşmə qabiliyyəti arasında ümumi qanunauyğunluq aşkar olunmuşdur. Yeni sinif monomerlərin – alkil və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanların radikal

birdəşmə və polimerləşmə reaksiyalarının xarakteri və istiqaməti müəyyən olunmuşdur. Birdəşmə və polimerləşmə reaksiyalarının iki istiqamətdə getməsi aşkar olunmuşdur: a) dioksolan tsiklinin açılması və tərkibində ketoefir fraqmentləri saxlayan xətti quruluşlu məhsulların alınması; b) metilen qrupunun ikiqat rabitəsinin açılması və dioksolan tsiklinin saxlanması.

Alkil və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanların polimerləşmə reaksiyasının qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Aşkar olunmuşdur ki, xətti ketoefir fraqmentli elementar manqalar polimerləşmənin məhlulda monomerin aşağı qatılığında aparılması zamanı dioksolan tsiklinin açılması nəticəsində əmələ gəlir. Polimerləşmə reaksiyasının kütlədə aparılması zamanı makromolekulu xətti və tsiklik quruluşlu manqalar qarışığından ibarət polimerlər əmələ gəlir.

Metilendioksolanların homopolimerləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş, reaksiyanın monomərə və inisiatora görə tərtibi müəyyən olunmuş, radikal şəraitdə polimerləşmə prosesinin müvafiq aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır.

Sintez olunmuş metilendioksolanların akseptor tipli monomer – malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi reaksiyası həyata keçirilmişdir. Göstərilmişdir ki, proses birgəmonomerlər arasında donor-akseptor tipli komplekslərin əmələ gəlməsi ilə gedir. Müəyyən edilmişdir ki, ilkin birgəmonomerlərin nisbətindən və prosesin aparılma müddətindən asılı olmayaraq, reaksiya hər iki birgəmonomerin eyni anda iştirakı ilə gedir və ilkin birgəmonomerlərin ekvimolyar tərkibi ilə növbəli quruluşlu birgəpolimerlərin əmələ gəlməsi ilə başa çatır.

Strukturlaşma prosesi tədqiq edilmiş və sintez olunmuş birgəpolimerlərin modifikasiyası məhsullarının işıqahəssaslıq xassələri öyrənilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Tsiklopentil və tsikloheksil halqaları saxlayan metilendioksolan monomerlərinin və onların əsasında xətti ketoefir fraqmentləri saxlayan elementar manqalardan ibarət homo- və birgəpolimerlərin sintezi üsullarının, *mono-* və *bis-*adduktların sintezi yollarının işlənilib hazırlanması, yüksək istismar xassələrinə malik kompozisiyaların hazırlanması,

işığahəssas rezistlərin və digər materialların alınması həm nəzəri, həm də praktiki əhəmiyyət daşıyır.

İşin aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya materialları üzrə 9-u məqalə və 10 konfrans materialı olmaqla, 19 elmi əsər nəşr olunmuşdur. Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda müzakirə olunmuş və konfrans materiallarında dərc olunmuşdur: Polimer Materialları İnstitutunun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar” mövzusunda Respublika elmi konfransının materialları (Sumqayıt, 20-21 oktyabr 2016), Тезисы докладов Международный научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных системах», посвященной 100-летнему юбилею академика Б.К.Зейналова (29-30 июня 2017), Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности республики Таджикистан», посвященной «Дню химика» и 70-летию доктора химических наук, профессора, академика АН Республики Таджикистан Ганиева Изатулло Наврузовича (Düşənbə, 28 may 2018), Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Gəncə Dövlət Universiteti “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” Beynəlxalq elmi konfransı (Gəncə 04-05 may 2018), Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XXII, XXIII, XXIV Respublika elmi konfransının materialları (2018, 2019, 2021), AR Təhsil Nazirliyi SDU, Kimyanın müasir problemləri konfrans materialları (Sumqayıt, 2021), 7th and 8th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials (Tbilisi, 2021, 2023), Akademik Əli Musa oğlu Quliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Müxtəlif təyinatlı üzvi maddələr və kompozision materiallar” mövzusunda respublika elmi konfransı məruzələrin tezisləri (Bakı, 2022).

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı tədqiqatların aparılması, məsələnin qoyuluşu, ideyaların və tədqiqatın istiqamətinin formalaşdırılması, təcrübələrin həyata

keçirilməsi, əldə olunmuş nəticələrin şərhı və ümumiləşdirilməsində əsas rol müəllifə məxsusdur.

Tədqiqatın yerinə yetirildiyi müəssisənin adı. Dissertasiya işi Sumqayıt Dövlət Universitetinin Neft kimyası və kimya mühəndisliyi kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi 158 səhifədən, 190427 işarədən, o cümlədən Giriş (10989 i., 6 səh.), I Fəsil – Ədəbiyyat icmalı (57934 i., 36 səh.), II Fəsil – Təcrübi hissə (21483 i., 17 səh.), III Fəsil – Təcrübi nəticələrin müzakirəsi (61835 i., 50 səh.), IV Fəsil – Praktiki istifadə sahələri (33894 i., 21 səh.), Nəticələr (4292 i., 3 səh.), 24 şəkil və 31 cədvəldən ibarətdir.

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı, onun məqsədi və elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və əldə olunmuş nəticələrin dürüslüyü, eləcə də işin aprobeşiyası, nəşrlər, işin quruluşu və həcmi barədə məlumatlar vardır.

Birinci fəsil tsiklin açılması ilə gedən radikal polimerləşməyə və onun təcrübi tətbiqinin məqsədəuyğunluğuna həsr olunmuş ədəbiyyat mənbələrinin icmalından ibarətdir. Burada karbo- və heterotsiklik birləşmələrin tsiklin açılması ilə gedən radikal polimerləşməsinə, tsiklik monomerlərin radikal inisiyatorlar iştirakında müxtəlif vinil monomerləri ilə birgəpolimerləşməsinə, eləcə də tsiklik asetalların və onlar əsasında alınmış homo- və birgəpolimerlərin təcrübi tətbiqinə həsr olunmuş ədəbiyyat materialının təhlili verilmişdir.

İkinci fəsildə istifadə olunan ilkin birləşmələrin, baza monomerlərinin və onlar əsasında alınmış *mono-* və *bis-*adduktların fiziki-kimyəvi göstəriciləri, homo- və birgəpolimerlərin alınması, müxtəlif tərkibli kompozisiya materiallarının hazırlanması üsulları və digər təcrübi verilənlər təqdim olunmuşdur.

Üçüncü fəsildə alkil- və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanların sintezi, onların müxtəlif addendlər ilə radikal birləşmə reaksiyalarında iştirakı, eləcə də sintez olunmuş monomerlərin radikal polimerləşməsinin və onların malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsinin qanunauyğunluqlarının müəyyən olunması üzrə tədqiqatın nəticələri təqdim olunmuşdur.

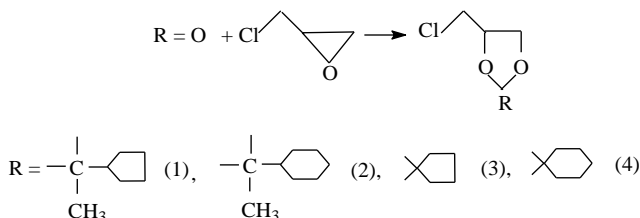
Dördüncü fəsildə sintez olunmuş *mono-* və *bis-*adduktların, eləcə də modifikasiya olunmuş birgəpolimerlərin istifadəsi ilə hazırlanmış kompozisiya materiallarının mümkün təcrübi tətbiq sahələri aşkar olunmuşdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

2-alkil və tsikloalkil əvəzli 4-metilen-1,3-dioksolanların sintezi və quruluşlarının öyrənilməsi

1,3-dioksolanların alınma üsulları içərisində oksiranların və oksetanların karbonil birləşmələri ilə reaksiyaları daha ətraflı öyrənilmişdir. Tərkibində əvəzləyici kimi 5 və 6 üzvlü tsiklik fraqmentlər saxlayan metilendioksolanların yeni nümayəndələrinin alınması məqsədilə tərəfimizdən üçflüorlu bor efirəti iştirakında epixlorhidrinin bəzi tsiklik ketonlar ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası həyata keçirilmişdir.

Ənənəvi metodika üzrə müvafiq ketonların (tsiklopentanon, metiltsiklopentilketon, tsikloheksanon, metiltsikloheksilketon) epixlorhidrin ilə reaksiyası vasitəsilə aşağıda verilmiş sxem üzrə ilkin **1-4** xlormetildioksolanlar sintez edilmişdir:



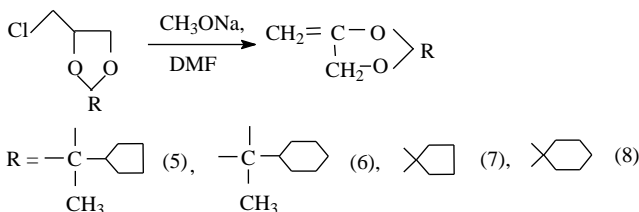
1-4 birləşmələrinin təmizliyi QMX-analizi üsulu ilə müəyyən olunmuş, onların tərkibi və quruluşu element analizinin nəticələri, İQ- və ¹HNMR-spektroskopiyası əsasında öyrənilmişdir. 2-əvəzolunmuş xlormetildioksolanların QMX-analizi üsulu ilə müəyyən olunmuşdur ki, **1** və **2** birləşmələri iki həndəsi izomer şəklində *sis:trans* = 39÷42:58÷61 nisbətə iki fərdi birləşmənin qarışığından ibarətdir.

Sintez olunmuş xlormetildioksolanların İQ-spektrlərində 650-670 sm⁻¹ tezliyində intensiv udulma zolaqları xlor atomunun valent

rəqslərinə addır. Dioksolan halqasının sadə efir rabitələri 1070-1080 sm^{-1} və 1100-1120 sm^{-1} tezliklərində meydana çıxır.

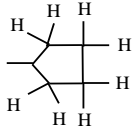
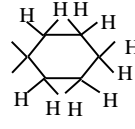
1-4 birləşmələrinin ^1H NMR-spektrlərində metilen, xlorometil və metin qruplarının protonları müvafiq olaraq, $\delta=3.45-3.60$ ppm və $\delta=3.25-4.20$ ppm sahələrində multiplət siqnal şəklində meydana çıxır.

Polimerləşmə üçün ilkin monomerlər kimi müvafiq xlormetildioksolanların natrium metilat iştirakında DMF məhlulunda otaq temperaturunda dehidroxlorlaşdırılması ilə aşağıdakı sxem üzrə müvafiq doymamış metilendioksolanlar (**5-8**): 2-metil-2-tsiklopentil (**5**), 2-metil-2-tsikloheksil (**6**), 2-tsiklopentiliden (**7**) və 2-tsikloheksiliden-4-metilen-1,3-dioksolanlar (**8**) sintez edilmişdir.



Cədvəl 1.

Doymamış tsiklik asetalların $^1\text{HNMR}$ -spektrlərinin nəticələri

| Birləşmənin şifri | Protonların və proton saxlayan qrupların kimyəvi yerdəyişməsi (δ , ppm) | | | | |
|-------------------|---|------------------|--|--|----------------|
| | $\text{CH}_2=\text{C} \langle$ | $-\text{OCH}_2-$ |  |  | $-\text{CH}_3$ |
| 5 | 4.30-4.50 m | 3.75-4.15 | 0.90-1.16 m | - | 1.25 s |
| 6 | 4.20-4.45 m | 3.80-4.20 | - | 0.90-1.18 m | 1.25 s |
| 7 | 4.20-4.40 m | 3.75-4.20 | 0.92-1.16 m | - | - |
| 8 | 4.25-4.50 m | 3.80-4.25 | - | 0.92-1.16 m | - |

5-8 birləşmələrinin İQ-spektrlərində 1645-1650 sm^{-1} sahəsində $\text{C}=\text{C}$ rabitəsinin valent rəqslərinə aid olan xarakterik udulma zolaqları mövcuddur. 1070-1090 və 1110-1170 sm^{-1} tezliklərindəki udulma

və tsiklik (T) quruluşlu iki məhsulun qarışığı əmələ gəlir.

Alınmış adduktların İQ-spektrlərində C–O–C rabitəsi üçün xarakterik olan udulma zolaqları ilə yanaşı karbonil qrupu üçün xarakterik olan 1720 sm^{-1} -də intensiv udulma zolağı da mövcuddur. Bu onu göstərir ki, TF-nin 5-8 birləşmələrinə birləşdirilməsi həm dioksolan tsiklinin açılması ilə, həm də onun açılması baş vermədən gedir.

Adduktların $^1\text{HNMR}$ -spektrlərinin təhlili də çıxarılmış nəticələri təsdiqləyir. TF-nin bu monomerlərə birləşdirilməsi reaksiyası nəticəsində həm tsiklik, həm də xətti adduktlar (T və X adduktlar) əmələ gəldiyinə görə bu adduktların $^1\text{HNMR}$ -spektrlərində SCH_2 -fragmentinin protonlarının iki qrup siqnallarının meydana çıxması müşahidə edilməli idi. Tsiklik adduktda SCH_2 -qrupunun protonlarının siqnalları dublet siqnallar şəklində özünü biruzə verməli olduğu halda xətti adduktda bu qrupun protonlarının siqnalları sinqlet xarakterə malik olmalı idi. Həqiqətən də alınmış adduktların $^1\text{H NMR}$ -spektrlərinin təhlilinin göstərdiyi kimi tsiklik adduktda CH_2 -qrupunun protonlarının siqnalları $\delta=3.50\text{-}3.52\text{ ppm}$ sahədə dublet siqnallar şəklində özünü göstərir, xətti adduktda isə SCH_2 -qrupunun protonlarının siqnalları $\delta=3.20\text{ ppm}$ -də sinqlet şəklində meydana çıxır. Bununla yanaşı xətti adduktlarda $-\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$ qrupunun protonlarının siqnalları $\delta=4.20\text{-}4.25\text{ ppm}$ -də sinqlet siqnal şəklində özünü göstərir.

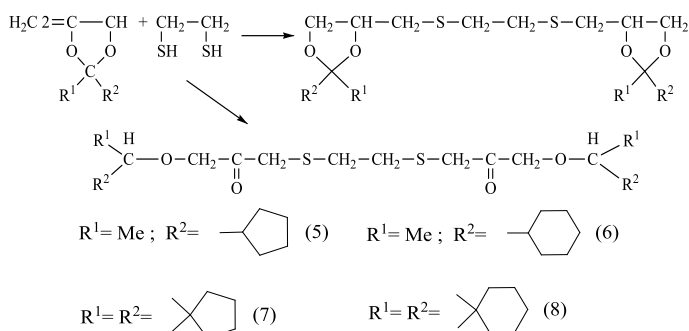
Tsiklik və xətti adduktlarda SCH_2 -qrupunun protonlarının integral intensivliklərini müqayisə edilərək müvafiq adduktların nisbətləri tapılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, T və X adduktların nisbəti ilkin reagentlərin başlanğıc nisbətindən asılıdır. Bu səbəbdən TF-nin 5-8 birləşmələrinə birləşmə reaksiyası ilkin komponentlərin müxtəlif nisbətlərində həyata keçirilmişdir. Aşkar olunmuşdur ki, reaksiyanın tiofenolun daha çox miqdarında aparılması zamanı xətti adduktda müqayisədə tsiklik adduktun payının artması müşahidə olunur. Bu onu göstərir ki, birləşmə reaksiyasının başlanğıc mərhələlərində əmələ gələn tsiklik radikal TF-dən protonu daha asan qopardır, çünki reaksiya zonasında sonuncunun qatılığı daha yüksəkdir. Reaksiyanın 5-8 birləşmələrinin artıq miqdarında aparılması zamanı aralıq əmələ gələn tsiklik radikalın yaşama müdəti tsiklin açılması ilə gedən yenidən qruplaşma üçün kifayət qədər uzun

olur. TF-dən hidrogen protonlarının qoparılması nəticəsində xətti addukt əmələ gəlir.

Etanditiolun 2-əvəzolunmuş-4-metilen-1,3-dioksolanlara radikal birləşməsi

Etanditiolun alkil- və tsikloalkil əvəzolunmuş metilendioksolanlara birləşməsi AİBN iştirakında 343 K temperaturda ilkin komponentlərin 1:2 nisbətində aparılmışdır.

Spektral üsulların köməyi ilə aşağıdakı quruluşa malik birləşmələrin əmələ gəlməsilə müyyən edilmişdir:

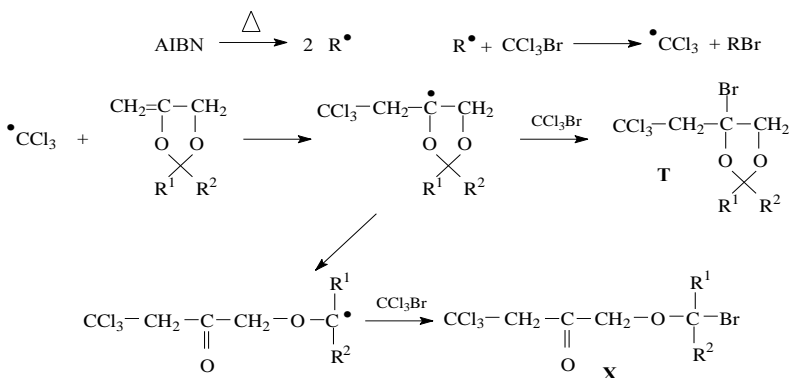


Spektral və kimyəvi analizin verilənləri əsasında müəyyən olunmuşdur ki, alınmış adduktların tərkibində metilendioksolanların və etanditiolun nisbəti 2:1-ə bərabərdir.

Bromtrixlormetanın 2-əvəzolunmuş metilendioksolanlara sərbəst radikal birləşməsi

Sərbəst radikal addendin təbiətinin funksional əvəzolunmuş metilendioksolanların tədqiq olunan reaksiyalarının gedişinə təsirini müəyyən etmək məqsədilə təqdim olunan işdə doymamış dioksolanlar ilə BTM-in qarşılıqlı təsir reaksiyası öyrənilmişdir. Reaksiya 343 K temperaturda və AİBN (0.5 kütlə%) iştirakında ilkin komponentlərin müxtəlif nisbətində (1:1 nisbətindən 10:1 nisbətində kimi) həyata keçirilmişdir.

Əvvəlki tədqiqatlarımızın nəticələrini və ədəbiyyatdakı verilənləri nəzərə alaraq, birləşmə reaksiyasının aşağıdakı sxem üzrə getdiyini təsəvvür etmək olar:



Göstərilmiş sxemə və təcrübələrimizin nəticələrinə uyğun olaraq müəyyən olunmuşdur ki, əmələ gələn tsiklik və xətti quruluşlu (T və X tip birləşmələr) adduktların miqdarı ilkin reagentlərin nisbətindən asılıdır. Bununla yanaşı QMX-analizi ilə müəyyən olunmuş birləşmə reaksiyasının məhsullarının tərkibinin müxtəlif miqdarlarda iki addukt qarışığının əmələ gəlməsinə uyğun olduğu göstərilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, alınan T və X adduktların miqdarı praktiki olaraq, temperaturdan və reaksiyanın müddətindən, eləcə də inisiatorun qatılığından asılı deyildir. O, yalnız ilkin reagentlərin nisbətindən asılıdır.

2-əvəz olunmuş metilendioksolanların radikal homopolimerləşməsinin xüsusiyyətləri

Sintez olunmuş **5-8** monomerlərinin polimerləşməsi AIBN və diüçlübutil peroksidi (DÜBP) inisiatorları iştirakında müxtəlif temperaturlarda kütlədə və benzol məhlulunda həyata keçirilmişdir.

Monomerlərin və onlar əsasında alınmış polimerlərin İQ-spektrlərinin müqayisəsi göstərir ki, makromolekul zəncirinin əsas manqaları ikiqat rabitənin və dioksolan tsiklinin eyni anda açılması nəticəsində əmələ gələn xətti quruluşlardır.

Xətti manqalar ilə yanaşı makromolekul zəncirində yan qruplar kimi dioksolan tsikli saxlayan manqların da əmələ gəlməsi müşahidə

olunur. Makromolekul zəncirində xətti quruluşların mövcud olması ilkin monomer molekullarının spektrlərində mövcud olan 900-1000, 1640-1650 sm^{-1} tezliklərindəki (viniliden qruplarının deformasiya və valent rəqsləri) udulma zolaqlarının itməsi və 1735 sm^{-1} tezliyində keton qrupunu xarakterizə edən yeni udulma zolağının meydana çıxması ilə sübut edilir. Alınmış polimerlərin İQ-spektrlərində 1070-1080 sm^{-1} , 1100-1120 sm^{-1} tezliklərində udulma zolaqlarının mövcud olması isə dioksolan tsiklinin sadə efir rabitələrini xarakterizə edir.

Makromolekul zəncirində tsiklik və xətti quruluş manqalarının (tsikloxətti quruluş) mövcud olması ^1H NMR-spektrləri ilə də təsdiq edilir.

Homopolimerlərin spektral analizinin nəticələri sübut edir ki, 5-8 monomerlərinin polimerləşməsi zamanı həm ketoefir fragmentləri saxlayan xətti quruluş manqlarından (1,5-polimerləşmə), həm də dioksolan tsikllərinin saxlanıldığı tsiklik manqalardan (1,2-polimerləşmə) ibarət makromolekullar əmələ gəlir.

Polimerləşmənin aparılma şəraiti və alınmış polimerlərin bəzi xassələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.

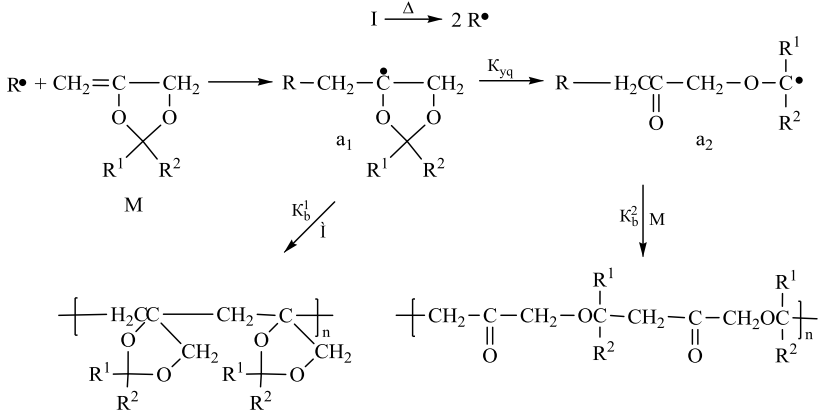
2-əvəz olunmuş-4-metilen-1,3-dioksolanların radikal polimerləşmə şəraiti.

| Birləşmə | İnisiyator, mol% | Temperatur, °C | Polimerləşmənin müddəti, saat | MK*·10 ³ | Çıxım, % | Tsiklin açılma dərəcəsi |
|----------|------------------|----------------|-------------------------------|---------------------|----------|-------------------------|
| 5 | AİBN 5.0 | 60 | 20 | 4.8 | 28 | 58 |
| | —" | 70 | 20 | 4.6 | 32 | 65 |
| | DÜBP 5.0 | 110 | 25 | 4.5 | 53 | 71 |
| | —" | 120 | 25 | 4.4 | 57 | 76 |
| 6 | AİBN 5.0 | 60 | 20 | 5.2 | 31 | 62 |
| | —" | 70 | 20 | 4.8 | 38 | 66 |
| | DÜBP 5.0 | 110 | 25 | 4.6 | 44 | 73 |
| | —" | 120 | 25 | 4.5 | 62 | 78 |
| 7 | AİBN 5.0 | 60 | 20 | 5.4 | 38 | 81 |
| | —" | 70 | 20 | 5.2 | 51 | 84 |
| | DÜBP 5.0 | 110 | 25 | 5.0 | 58 | 88 |
| | —" | 120 | 25 | 4.8 | 69 | 91 |
| 8 | AİBN 2.0 | 70 | 20 | 5.8 | 48 | 83 |
| | DÜBP 2.0 | 120 | 25 | 5.2 | 76 | 92 |

*Molekul kütlə

Bəzi parametrlərin polimerləşmə prosesinin getmə istiqamətinə təsiri öyrənilmişdir. Cədvəl 2-dəki verilənlərdən göründüyü kimi dioksolan tsiklinin açılma dərəcəsi polimerləşmə temperaturundan asılıdır. Temperatur yüksəldikcə dioksolan tsiklinin açılması ilə əmələ gələn manqaların payı artır.

Sintez olunmuş monomerlərin polimerləşməsi sxemini aşağıdakı kimi təqdim etmək olar:



5-8 monomerlərinin polimerləşməsi zamanı makromolekul zəncirində xətti quruluşlu manqalar ilə yanaşı tərkibində dioksolan tsiklləri olan manqaların da əmələ gəlməsi müşahidə olunmuşdur.

Polimerləşmənin kinetik sxemindən belə çıxır ki, dioksolan tsikllərindən ibarət manqaların əmələ gəlmə sürəti aşağıdakı tənliklə ifadə edilir:

$$\frac{d[\text{DO}]}{dt} = (K_b^1[a_1^\bullet] + K_b^2[a_2^\bullet])[M] - K_{yq}[a_1^\bullet] \qquad (1)$$

Monomerin sərfinin sürəti aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$-\frac{d[M]}{dt} = (K_b^1[a_1^\bullet] + K_b^2[a_2^\bullet])[M] \qquad (2)$$

(1) tənliyini (2) tənliyinə bölərək və a_2^\bullet qiymətini yerinə qoyaraq, prosesin kvazistasionarlıq prinsipini qəbul edərək xətti (f_x) və tsiklik (f_t) quruluş manqalarının payının müəyyən olunması üçün

aşağıdakı tənlik alınır:

$$f_t = 1 - \frac{r_{yq}}{r_{yq} + [M]}$$

$$f_x = 1 - f_t = \frac{r_{yq}}{r_{yq} + [M]} \frac{1}{f_x} = 1 + \frac{[M]}{r_{yq}}$$

burada $r_{yq} = \frac{k_{yq}}{k_b^1}$

Əgər polimer zəncirləri kifayət qədər uzundursa, onda polimerin tərkibini dioksolan tsikli saxlayan manqaların mol payının f_t və ya xətti quruluşlu manqaların mol payının f_x müəyyən olunması ilə qiymətləndirmək olar. Əldə edilmiş təcrübi nəticələr (^1H NMR-spektrlərinin nəticələri) əsasında f_t və f_x -nin hesablanmış qiymətləri cədvəl 3-də təqdim olunmuşdur.

Cədvəl 3.

Müxtəlif temperaturlarda polimerin tərkibinin metilendioksolanın qatılığında asılılığı.

| T, K | [M] mol/l | f_t (mol payı) | f_x (mol payı) | $\frac{1}{f_x}$ (mol payı) ⁻¹ | K_b^1/K_{yq} | $r_{yq} = \frac{K_{yq}}{K_b^1}$ |
|------|--------------|------------------------|------------------------|---|----------------|---------------------------------|
| 333 | 0.82 | 0.18 | 0.82 | 1.22 | 0.101 | 9.90 |
| | 1.64 | 0.25 | 0.75 | 1.33 | | |
| | 3.28 | 0.32 | 0.68 | 1.47 | | |
| 343 | 0.82 | 0.16 | 0.84 | 1.19 | 0.065 | 15.38 |
| | 1.64 | 0.20 | 0.80 | 1.25 | | |
| | 3.28 | 0.26 | 0.74 | 1.35 | | |
| 353 | 0.82 | 0.14 | 0.86 | 1.16 | 0.048 | 20.83 |
| | 1.64 | 0.22 | 0.82 | 1.22 | | |
| | 3.28 | 0.27 | 0.78 | 1.28 | | |

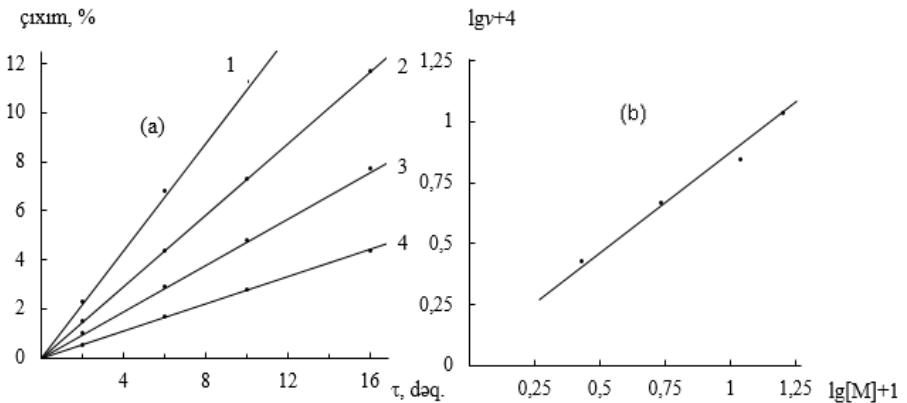
Yenidən qruplaşma sabiti r_{yq} üçün hesablanmış qiymətlər onu göstərir ki, $k_{yq} > k_b^1$ və bu, polimer zəncirinin quruluşuna uyğun gəlir.

Beləliklə, alternativ reaksiyalar – monomolekulyar yenidən qruplaşma və zəncirin molekullarası uzanması reaksiyası nəticəsində

tərkibində həm yan zəncirdə dioksolan qrupları saxlayan manqalar, həm də xətti quruluşlu manqalar olan polimerlər əmələ gəlir. r_{yq} üçün tapılmış qiymətlər onu göstərir ki, makromolekul zəncirində xətti quruluşlu elementar manqalar üstünlük təşkil edir.

2-əvəzolunmuş 4-metilen-1,3-dioksolanların radikal polimerləşməsinin kinetik qanunauyğunluqları

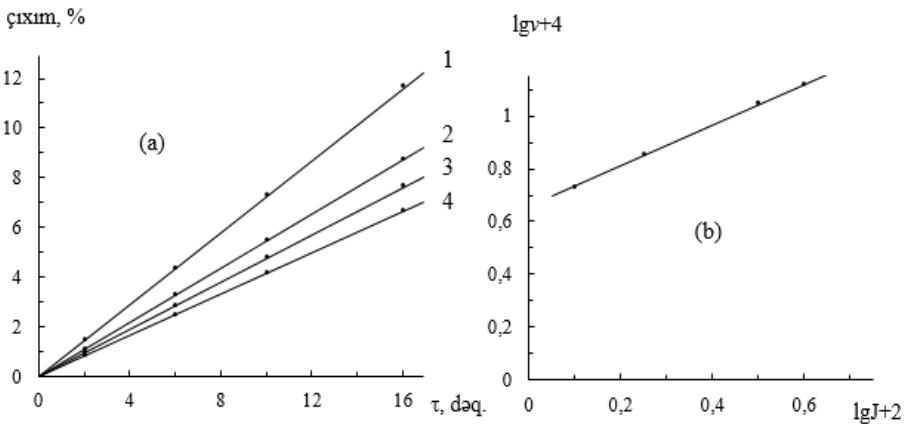
Sintez olunmuş **5-8** monomerlərinin radikal polimerləşməsinin əsas qanunauyğunluqlarının aşkar olunması məqsədilə **5** monomeri üçün prosesin kinetikasi tədqiq edilmişdir. Polimerləşmə ilkin monomerin (0.54-1.6 mol/l), AIBN inisiatorunun ($1.6 \cdot 10^{-2} - 4.9 \cdot 10^{-2}$ mol/l) müxtəlif qatılıqlarında və müxtəlif temperaturalarda (334÷348 K) həyata keçirilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, bütün hallarda çevrilmənin zamandan xətti asılılığı müəyyən olunmuşdur. Monomerlərin aşağı çevrilmə dərəcələri üçün əldə olunmuş verilənlər əsasında reaksiyanın monomerə və inisiatora görə tərtibləri tapılmış, həmçinin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Şəkil 1(a)-da kinetik əyrlilər təqdim olunmuş, loqarifmik koordinatlarda (şəkil 1(b)) isə polimerləşmənin başlanğıc sürətinin monomerin qatılığından asılı olaraq dəyişməsi xarakteri göstərilmişdir.



Şəkil 1. Çevrilmənin (a) və loqarifmik koordinatlarda polimerləşmənin başlanğıc sürətinin (b) monomerin qatılığından asılılığı (1 - $[M]=1.6$ mol/l; 2 - $[M]=1.09$ mol/l; 3 - $[M]=0,54$ mol/l).

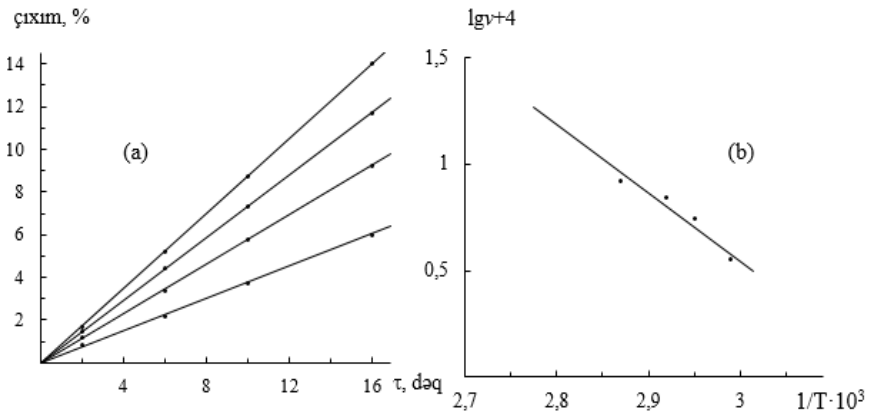
Polimerləşmənin başlanğıc sürətinin monomerin qatılığından asılılığından reaksiyanın monomerə görə tərtibinin qiyməti təyin edilmiş və o, 0.78-ə bərabərdir. Reaksiyanın monomerə görə tərtibinin bu qiymətinin radikal polimerləşmə üçün qeyri-adi polimerləşmə sistemində bir-birindən stabilliklərinə görə fərqlənən iki böyüməkdə olan radikalın olması ilə izah olunur.

Şəkil 2-də kinetik əyrilər (a) və polimerləşmənin başlanğıc sürətinin inisiyatorun qatılığından loqarifmik asılılığı (b) təqdim olunmuşdur. 0.50-ə bərabər meyl bucağının tangensi vinil monomerlərinin radikal polimerləşməsi üçün adidir, bu da uzanan makromolekul zəncirlərinin bimolekulyar qırılmasını göstərir. Temperaturun polimerləşmənin sürət sabitinə k təsirinin müəyyən olunması üçün müxtəlif temperaturalarda: 334 K, 339 K, 343 K və 348 K-də polimerləşmənin sürəti tapılmışdır.



Şəkil 2. Çevrilmənin (a) və loqarifmik koordinatlarda polimerləşmənin başlanğıc sürətinin (b) inisiyatorun qatılığından asılılığı (1 - $[I]=0.049$ mol/l; 2 - $[I]=0.0385$ mol/l; 3 - $[I]=0.0275$ mol/l; 4 - $[I]=0.0165$ mol/l).

Əldə olunmuş nəticələrə əsasən bütün seçilmiş temperaturalar üçün polimerin çıxımının polimerləşmə müddətindən asılılıq qrafiki (şəkil 3. (a)) və polimerləşmə sürətinin temperaturun tərs qiymətindən loqarifmik asılılığı (şəkil 3. (b)) qurulur.



Şəkil 3. Polimerin çıxımının polimerləşmə müddətindən asılılığı (a) və loqarifmik koordinatlarda polimerləşmənin sürətinin temperaturun tərs qiymətindən asılılığı (b)

Əldə olunmuş nəticələr ümumi polimerləşmə sürətinin aşağıdakı ifadəsinə gətirib çıxarmışdır:

$$v = k [M]^{0,78} [I]^{0,5}$$

Polimerləşmə prosesi üçün aktivləşmə enerjisinin ümumi qiyməti Arrhenius tənliyinin formal tətbiqi ilə polimerləşmə sürətinin temperaturdan asılılığından (düz xəttin meyl bucağının tangensinə görə) tapılmışdır.

Tədqiq olunan 5 monomeri üçün $58.4 \cdot 10^3$ C/mol-a bərabər olan polimerləşmə prosesinin aktivləşmə enerjisinin cəminin hesablanmış qiyməti vinil monomerlərinin polimerləşməsinin aktivləşmə enerjisinin cəminin adi qiymətlərindən bir qədər aşağıdır, buna baxmayaraq, o, Arrhenius tənliyinin formal tətbiqi ilə izah oluna biləndir:

$$E = \frac{1}{2} E_{in.} - \frac{1}{2} E_{qır} + E_{uz.} = \frac{1}{2} (E_{in.} - E_{qır}) + E_{uz.}$$

Burada:

$E_{in.}$ – inisiatorlaşdırma reaksiyasının aktivləşmə enerjisi;

$E_{qır.}$ – rekombinasiya yolu ilə qırılma enerjisi;

$E_{uz.}$ – zəncirin uzanması enerjisi.

Polimerləşmənin sürətinin monomerin qatılığından, inisiatorun qatılığından və temperaturdan asılılığının müəyyən olunması zamanı əldə olunmuş nəticələr cədvəl 4-də təqdim olunmuşdur.

Cədvəl 4.

4-metilen-1,3-dioksolanın (birləşmə 5) polimerləşməsinin başlanğıc sürətinin monomerin, inisiatorun qatılığından və temperaturdan asılılığı.

| № | $[M] \cdot 10$, mol/l | $\lg[M]+1$ | $[AIBN] \cdot 10^2$ mol/l | $\lg[AIBN]+2$ | T, K | $1/T \cdot 10^3$ | $\nu \cdot 10^4$ mol/l · san | $\lg \nu + 4$ |
|----|---------------------------|------------|------------------------------|---------------|-------|------------------|---------------------------------|---------------|
| 1 | 16.0 | 1.2041 | 4.9 | 0.6902 | 343 | 2.92 | 10.8 | 1.0334 |
| 2 | 10.9 | 1.0374 | « - » | « - » | « - » | 2.92 | 7.00 | 0.8451 |
| 3 | 5.4 | 0.7324 | « - » | « - » | « - » | 2.92 | 4.63 | 0.6656 |
| 4 | 2.7 | 0.4314 | « - » | « - » | « - » | 2.92 | 2.68 | 0.4281 |
| 5 | 10.9 | 1.0374 | « - » | « - » | 334 | 2.99 | 3.60 | 0.5563 |
| 6 | « - » | « - » | « - » | « - » | 339 | 2.95 | 5.52 | 0.7419 |
| 7 | « - » | « - » | « - » | « - » | 348 | 2.87 | 8.37 | 0.9227 |
| 8 | « - » | « - » | 3.85 | 0.5855 | 343 | 2.92 | 6.50 | 0.8129 |
| 9 | « - » | « - » | 2.75 | 0.4395 | « - » | 2.92 | 5.13 | 0.7101 |
| 10 | « - » | « - » | 1.65 | 0.2175 | « - » | 2.92 | 4.03 | 0.6053 |

Alkil- və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanların malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi

Radikal inisiator iştirakında (AIBN) 333K temperaturda həyata keçirilmiş alkil və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanların (5-8) MA ilə birgəpolimerləşməsi faktının mövcud olması spektral və kimyəvi analiz nəticələri ilə təsdiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, birgəpolimerləşmə şəraitində homopolimerlərin əmələ gəlməsi müşahidə olunmur. Sintez edilmiş monomerlərin malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi zamanı alınmış birgəpolimerlərin tərkibi praktiki olaraq, ilkin birgəmonomerlərin nisbətindən asılı olmur və ekvimolyara yaxındır (cədvəl 5).

Cədvəl 5.

Alkil və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanların 6 və 8
malein anhidridi ilə kütlədə birgəpolimerləşməsi
(AİBN=0.2 kütlə%, T=333 K).

| Metilendiok- solan | Miqdarı, mol% | | Birgəpoli- merləş- mənin müddəti, dəq | Çevrilmə, % | Birgəpolimer- ləşmənin sürəti, % / dəq | [η] dl/q |
|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|----------------|---|-------------|
| | M ₁ ilkin qarışıqda | M ₁ birgə- polimerdə | | | | |
| 6 | 80 | 53.2 | 7 | 12.6 | 1.8 | 0.46 |
| | 60 | 52.6 | 6 | 16.2 | 2.7 | |
| | 50 | 50.2 | 5 | 18.0 | 3.6 | |
| | 40 | 48.3 | 5 | 15.5 | 3.1 | |
| | 20 | 47.6 | 8 | 12.0 | 1.5 | |
| 8 | 80 | 53.6 | 8.8 | 12.0 | 1.9 | 0.36 |
| | 60 | 52.8 | 6.0 | 14.5 | 2.5 | |
| | 50 | 50.4 | 5.5 | 17.0 | 3.3 | |
| | 40 | 48.3 | 5.0 | 14.0 | 2.8 | |
| | 20 | 47.4 | 7.5 | 12.0 | 1.7 | |

İlkin qarışıqın tərkibindən asılı olaraq birgəpolimerin tərkibinin tapılmış qiymətləri əsasında Faynmann – Ross üsulu ilə ilkin monomerlər üçün birgəpolimerləşmə sabitləri, monomerlərin nisbi aktivliyini və onlardan əmələ gələn radikalların polyarlıqını xarakterizə edən *Q-e* parametrləri hesablanmışdır.

Cədvəl 6.

Alkil- və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanlar üçün birgəpolimerləşmə sabitləri (r_1 və r_2) və *Q-e* parametrlərinin qiymətləri

| Metilen- dioksolan | r_1 | r_2 | $r_1 \cdot r_2 \cdot 10^3$ | $-e_1$ * | $Q_1 \cdot 10^2$ |
|-----------------------|-------|-------|----------------------------|----------|------------------|
| 5 | 0.032 | 0.017 | 0.54 | 0.50 | 0.039 |
| 6 | 0.036 | 0.019 | 0.68 | 0.47 | 0.038 |
| 7 | 0.028 | 0.014 | 0.39 | 0.60 | 0.025 |
| 8 | 0.040 | 0.013 | 0.52 | 0.50 | 0.040 |

* – MA üçün $e_2=2,25$; $Q_2=0,23$

Cədvəldə verilənlərdən görüldüyü kimi birgəpolimerləşmə

sabitlərinin və $Q-e$ parametrlərinin tapılmış qiymətləri birgəpolimer makromolekulu zəncirində birgəmonomer manqalarının növbəli quruluşu barədə nəticə çıxarmağa imkan verir.

Əmələ gələn komplekslərin xarakterini aydınlaşdırmaq məqsədilə $^1\text{HNMR}$ -spektroskopiya üsulundan istifadə olunmuşdur. $^1\text{HNMR}$ -spektrlərində tsikloheksan məhlulunda MA protonlarının müşahidə olunan kimyəvi yerdəyişməsi $\delta=6.70$ ppm təşkil edir.

Birgəmonomerlər arasında kompleks əmələ gəlmə sabitinin qiymətinin K_t müəyyən olunması üçün Benesi-Hilderbrand-Ketelaar tənliyindən istifadə olunmuşdur.

Əldə olunmuş nəticələr cədvəl 7-də təqdim olunmuşdur.

Cədvəl 7.

Kompleks əmələ gəlmə sabitlərinin təyini zamanı $^1\text{HNMR}$ -tədqiqatlarının nəticələri.

| № | Metilendioksolanın şifri | [D], mol/l | Δ , ppm | 1/[D], l/mol | 1/[D], ppm ⁻¹ | K_t , l/mol |
|---|--------------------------|------------|----------------|--------------|--------------------------|---------------|
| 1 | 6 | 0,25 | 4,0/60 | 4,0 | 15,0 | 0,24 |
| 2 | | 0,5 | 7,5/60 | 2,0 | 8,0 | |
| 3 | | 1,0 | 14/60 | 1,0 | 4,3 | |
| 4 | | 1,9 | 19/60 | 0,53 | 3,2 | |
| 5 | 8 | 0,25 | 6,0/60 | 4,0 | 10,0 | 0,18 |
| 6 | | 0,5 | 11,5/60 | 2,0 | 5,2 | |
| 7 | | 1,0 | 21/60 | 1,0 | 2,8 | |
| 8 | | 1,9 | 33/60 | 0,53 | 1,8 | |

Δ/D -nin Δ -dan müşahidə olunan düzxətli asılılığı belə ehtimal etməyə əsas verir ki, kompleksin tərkibi 1:1 nisbətinə uyğundur. Tədqiq olunan sistemlər üçün əldə olunmuş K_t qiymətləri 0.18-0.24 l/mol intervalında kəmiyyətlərdir ki, bu da verilmiş sistemlərdə zəif molekulyar komplekslərin əmələ gəlməsini xarakterizə edir.

Aparılan təcrübələr nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, birgəpolimerləşmənin sürəti ilkin qarışıqda donor və akseptor monomerlərin ekvimolyar nisbətində maksimum olur.

Birgəpolimerləşmə zamanı alınmış birgəpolimerlərin əsas zəncirinə dioksolan monomerinin həm xətti quruluşlu manqaları (açılmış dioksolan tsiklləri), həm də açılmamış dioksolan tsiklləri daxil olur.

Aparılmış təcrübələr təsdiq etmişdir ki, efirləşmiş birgəpolimerlər UB şüalanmasının təsiri zamanı tikilmə prosesinə meyillidirlər və tikilmə prosesi allil qruplarının iştirakı ilə gedir. Bununla yanaşı, efirləşmiş birgəpolimerlərin UB-spektrlərində 200-210 nm sahədə optiki sıxlığın dəyişməsi və udulma maksimumunun yerdəyişməsi müşahidə olunur.

Əmələ gələn modifikasiya olunmuş birgəpolimerlərin quruluşu İQ-spektrlərin nəticələri əsasında müəyyən olunmuşdur.

Alkil və tsikloalkil əvəzli metilendioksolanlar əsasında alınan aşağı- və yüksəkmolekullu birləşmələrin praktiki istifadə sahələri

Tərəfimizdən sintez olunmuş monomer birləşmələrin əsasında alınan adduktlar və yüksəkmolekullu məhsullar, həmçinin hazırlanmış kompozisiyalar praktiki faydalı xassələrə malikdirlər və belə hesab etmək olar ki, onlar sənayenin müxtəlif sahələrində istifadə oluna bilərlər.

1. Sintez olunmuş *mono-* və *bis-*adduktlar sürtkü yağlarına aşqar kimi istifadə olunmuş və aşqar edilmişdir ki, onların sürtünmə şəraitində sürtkü yağlarının tərkibinə daxil edilməsi sürtkü kompozisiyalarının siyirilməyə, yeyilməyə və korroziyaya qarşı xassələrini nəzərə çarpacaq dərəcədə yaxşılaşdırır. Sintez olunmuş 5-8 monomerlərinin adduktlarının sürtkü yağlarına aşqar kimi effektivliyi onların yüksək təmizlikli VM-1 markalı distillat yağı ilə qarışiq halında sınaqdan keçirilməsi yolu ilə müəyyən olunmuşdur (adduktlar VM-1 baza yağında yaxşı həll olur). Sintez edilmiş adduktların yeyilməyə və siyirilməyə qarşı xassələri MT-4 markalı dörd kürəli sürtünmə maşınında müəyyən olunmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, korroziyaya qarşı davamlılığına və özlülüyünün dəyişməsinə görə tərkibində istifadə olunan adduktlar olan kompozisiyalar məlum aşqarların iştirakı ilə alınan kompozisiyalardan daha yaxşı xassələrə malikdirlər.

2. Etanditiol ilə alkil- və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanlar əsasında *bis-*adduktların PVX üçün plastifikator kimi sınaqdan keçirilmişdir. Onların plastifikator kimi istifadəsi zamanı bu birləşmələr PVX ilə yaxşı uyğunluq nümayiş etdirmiş və

buna görə də uzunmüddətli saxlanma şəraitində onların kompozisiyanın tərkibindən xaric olması müşahidə olunmamışdır.

Sintez edilmiş kükürd tərkibli *bis*-adduktlar ilə PVX plastikaları nümunələri üçün bəzi fiziki-mexaniki xassələr: dartılmada möhkəmlik həddi, nisbi uzanma və dartılmada elastiklik modulu müəyyən olunmuşdur. Hər bir nümunə üçün dörd paralel sınaq həyata keçirilmiş və göstəricinin orta qiyməti tapılmışdır. Tədqiq olunan plastikat nümunələrinin fiziki-mexaniki sınaqlarının nəticələri cədvəl 8-də təqdim olunmuşdur.

Cədvəl 8.

5-8 birləşmələrinin adduktları ilə plastifikasiya olunmuş PVX əsasında kompozisiyaların bəzi fiziki-mexaniki xassələri.

| Göstəricilər | Plastifikatorun növü | | | | |
|--|----------------------|------|------|------|------|
| | DOF | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Dartılmada möhkəmlik həddi, MPa | 19.0 | 18.4 | 18.5 | 18.6 | 18.7 |
| qocalmaya qədər qocalmadan sonra | 17.0 | 17.1 | 17.3 | 17.5 | 17.4 |
| Nisbi uzanma, % | 250 | 240 | 245 | 250 | 255 |
| qocalmaya qədər qocalmadan sonra | 230 | 230 | 240 | 235 | 230 |
| Şaxtaya qarşı davamlılıq, °C | -45 | -44 | -42 | -41 | -43 |
| Dartılmada elastiklik modulu, MPa | 11.8 | 11.6 | 11.7 | 11.8 | 11.7 |
| Kritik həllolma temperaturu, °C | 0.19 | 0.18 | 0.17 | 0.19 | 0.18 |
| Su udma 24 saat müddətində, % | 0.21 | 0.19 | 0.20 | 0.18 | 0.21 |
| Uçucu maddələr, % (100°C, 1 saat vakuum altında) | 0.31 | 0.36 | 0.34 | 0.35 | 0.32 |
| Parçalanma temperaturu, °C | 286 | 284 | 282 | 285 | 287 |

Cədvəl 8-də verilənlərdən görünür ki, PVX-dan hazırlanan kompozisiyaların tərkibinə *bis*-adduktların daxil edilməsi kompozisiyaların fiziki-mexaniki xassələrini yaxşılaşdırır.

3. Doymamış tsiklik asetalların tiofenol ilə *mono*-adduktları butadien-stirol kauçukunun vaxtından əvvəl vulkanlaşmasının yavaşdırıcıları kimi sınaqdan keçirilmişdir.

Butadien-stirol kauçukunun, müvafiq inqrediyentlərin və

götürülmüş adduktların vərdənlərdə qarışdırılması yolu ilə alınan kauçuk-modifikator kompozisiyalarının vulkanlaşdırılması 143°C temperaturda müxtəlif müddətdə pressin 12.0 MPa-dan aşağı olmayan təzyiqində həyata keçirilmişdir.

Təcrübələr göstərmişdir ki, rezin kompozisiyaların tərkibinə 3.0 k.h. adduktun daxil edilməsi zamanı vaxtından əvvəl baş verən vulkanlaşma müddəti 25 dəqiqədən 46 dəqiqəyə qədər artır. Həmçinin vulkanizatların fiziki-mexaniki göstəriciləri yaxşılaşır.

4. Metilendioksolanların etandiol ilə adduktları turş mühitdə metalların korroziyasının inhibitoru kimi istifadə olunmuşdur. Adduktların sulfat turşusu mühitində poladın korroziya inhibitoru kimi sınaqdan keçirilməsi az karbonlu CT-3 poladından hazırlanmış lövhələrdə həyata keçirilmişdir.

Alınmış nəticələr tədqiq edilən adduktların yüksək inhibitor qabiliyyətini sübut edir. Bu zaman 0.5-1.0 q/l qatılıqda qoruma dərəcəsinin kifayət qədər yüksək – 92.1-99.4% olması müşahidə olunur.

5. Alkil- və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanların malein anhidridi ilə efişləmiş birgəpolimerlərinin işıqahəssaslıq xassələri öyrənilmişdir. Tərəfimizdən modifikasiya olunmuş birgəpolimerlərin fotokimyəvi strukturlaşdırılması həyata keçirilmişdir. Kvars səth üzərinə çəkilmiş nazik polimer plyonkalar üçün UB-spektrlər çəkilmişdir. Fotoşüalanma prosesi zamanı tədqiq olunan polimerlərdə baş verən miqdari dəyişikliklər UB-spektroskopiyaya üsulu ilə qiymətləndirilmişdir.

Alınmış birgəpolimerlərin fotoşüalanmanın təsiri altında fototikilmə prosesinə meyilli olması aşkar olunmuşdur və o, allil qruplarının iştirakı ilə gedir. Bununla yanaşı optiki sıxlığın dəyişməsi və UB-spektrlərdə 205 nm sahədə udulma maksimumunun yerdəyişməsi müşahidə olunmuşdur (şəkil 4).

Şüalanmanın müəyyən intervallarında UB-spektroskopiyaya vasitəsilə D_t^{205} sahəsində optiki sıxlıq müəyyən olunmuşdur ki, o, reaksiyaya daxil olmamış yan allil qruplarının miqdarına mütənasibdir. Optiki sıxlığın tapılmış qiymətlərindən D_t^{205}/D_0^{205} nisbəti hesablanmış və sonra aşağıdakı formul vasitəsilə nisbi işıqahəssaslıq müəyyən edilmişdir:

$$\dot{I}H = \frac{(A_v - A_a)}{A_v} \cdot 100\%$$

burada, A_v – şüalanmadan əvvəl udulma zolağının intensivliyi;

A_a – 20 dəqiqəlik şüalanmadan sonra udulma zolağının intensivliyidir.

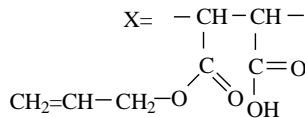
Bu tədqiqatların nəticələri cədvəl 9-da verilmişdir.

Cədvəldə verilənlərdən görünür ki, tədqiq olunan polimer plyonkaların şüalandırılması prosesi zamanı maksimumun intensivliyi şüalanma müddətindən asılı olaraq aşağı düşür, bu da çox güman ki, ikiqat karbon-karbon rabitələrinin miqdarının azalması ilə bağlıdır.

Cədvəl 9.

Şüalanma müddətindən asılı olaraq alınmış polimer plyonkaların optiki sıxlığının dəyişməsi.

| Quruluş manqası | D_t^{205} / D_0^{205} | | | Nisbi işıqəhəssaslıq 20 dəq ərzində, % |
|---|-------------------------|--------|--------|---|
| | 10 dəq | 15 dəq | 20 dəq | |
| $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{Cyclopentane}}{\text{C}} - \text{X} \right)_n$ | 0.91 | 0.84 | 0.75 | 16.8 |
| $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{Cyclohexane}}{\text{C}} - \text{X} \right)_n$ | 0.92 | 0.86 | 0.80 | 16.2 |



NƏTİCƏ

1. Alkil- və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanlar sintez olunmuş, model reaksiya olaraq onlara bromtrixlormetanın, mono- və ditiolların birləşdirilməsi reaksiyası həyata keçirilmiş, radikal homo- və birgəpolimerləşmə reaksiyaları aparılmış, alınmış aşağı- və yüksəkmolekullu birləşmələrin təcrübi tətbiq sahələri aşkar olunmuşdur [8, 11, 12, 17].
2. Tsiklopentil- və tsikloheksilketonların katalizator kimi üçflüorlu bor efirəti iştirakında epixlorhidrin ilə qarşılıqlı təsirindən yüksək çıxımla xlormetilendioksolanlar sintez olunmuş, onların dehidroxlorlaşdırılmasından 2-əvəz olunmuş 4-metilen-1,3-dioksolanlar alınmış, tərkib və quruluşları öyrənilmişdir [8].
3. Tiofenol, etanditiol və bromtrixlormetanın AİBN iştirakında alkil- və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanlara radikal birləşdirilməsi model reaksiyası həyata keçirilmiş və göstərilmişdir ki, reaksiya həm dioksolan tsiklinin açılması ilə ketoefir fraqmentləri saxlayan xətti adduktların əmələ gəlməsi, həm də dioksolan tsiklinin saxlanması, lakin metilen qrupunun ikiqat rabitəsinin açılması ilə tsiklik quruluşlu adduktların əmələ gəlməsi ilə gedir. Aşkar olunmuşdur ki, xətti və tsiklik quruluşlu adduktların miqdarı nisbəti reaksiyanın aparılma şəraiti və dioksolan halqasındakı əvəzləyicinin təbiətindən asılıdır [6, 8, 9, 15, 17].
4. Alkil- və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanların kütlədə və həlledicidə radikal homopolimerləşməsi həyata keçirilmişdir; göstərilmişdir ki, model reaksiyalara uyğun olaraq, polimerləşmə prosesi həm metilen qruplarının və dioksolan tsiklinin eyni anda iştirakı ilə ketoefir fraqmentləri saxlayan xətti quruluşlu elementar manqaların əmələ gəlməsi ilə, həm də yalnız metilen qrupunun iştirakı ilə yan dioksolan tsiklləri saxlayan elementar manqaların əmələ gəlməsi ilə gedir. Müəyyən edilmişdir ki, əmələ gələn xətti və tsiklik quruluşlu elementar manqaların nisbəti monomerin

qatılığından və polimerləşmə temperaturundan asılıdır. Göstərilmişdir ki, polimerləşmənin məhlulda aparılması zamanı monomerin qatılığının artırılması tsiklik quruluşlu elementar manqaların payının artmasına səbəb olur, lakin polimerləşmənin bütün hallarında xətti quruluşlu manqaların payı tsiklik quruluşlu manqaların payından çox olur. Polimerləşmə reaksiyasının temperaturunun yüksəlməsi makromolekulda açılmış dioksolan tsiklləri saxlayan elementar manqaların payının artmasına səbəb olur.

Polimerləşmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş, reaksiyanın monomərə (0.78) və inisiatora görə tərtibi (0.5) təyin edilmiş və polimerləşmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır [4, 11].

5. Alkil- və tsikloalkil əvəz olunmuş metilendioksolanların elektronakseptor monomer – malein anhidridi ilə radikal birgəpolimerləşməsi həyata keçirilmiş və ilkin birgəmonomerlər üçün hesablanmış birgəpolimerləşmə sabitləri və $Q-e$ parametrlərinin qiymətləri əsasında alınmış birgəpolimerlərin növbəli quruluşlu olması aşkar olunmuşdur. ¹HNMR-spektroskopiya üsulu ilə birgəmonomerlər arasında komplekslərin əmələ gəlməsi aşkar olunmuş və müvafiq kompleks əmələ gəlmə sabitləri təyin edilmişdir. Birgəpolimerləşmənin başlanğıc sürətinin birgəmonomerlər qarışığında metilendioksolanın kütlə payından asılılığı öyrənilmişdir [12, 14].
6. Metilendioksolanların MA ilə birgəpolimerlərinin vinilkarbinol ilə asilləşmə reaksiyası həyata keçirilmiş və göstərilmişdir ki, reaksiya məhsulları müxtəlif dərəcədə efirləşmiş birgəpolimerlərdir. Müxtəlif parametrlərin, o cümlədən ilkin reagentlərin nisbətindən, temperaturun və prosesin davam etmə müddətinin efirləşmənin çıxımına və dərəcəsinə təsiri tədqiq olunmaqla, efirləşmiş birgəpolimerlərin alınmasının optimal şəraiti tapılmışdır. Göstərilmişdir ki, efirləşmə dərəcəsiindən asılı olaraq birgəpolimerlər UB şüalanmaya qarşı müxtəlif həssaslıq nümayiş etdirirlər. Aşkar olunmuşdur ki, makromolekul

zəncirində müxtəlif şüalanma mənbələrinə qarşı yüksək həssaslıq nümayiş etdirən efirləşmiş birgəpolimer fraqmentlərinin olması yüksək işıqəhəssaslıq ilə yanaşı, kvars səthə qarşı yüksək adgeziya qabiliyyətinə malik pilyonkaların əmələ gəlməsinə səbəb olur [13, 16].

7. Sintez olunmuş *mono-* və *bis-*adduktların, o cümlədən vinilkarbinol ilə asilləşdirilmiş birgəpolimerlər əsasında hazırlanmış kompozisiya materiallarının təcrübi tətbiq sahələri aşkar olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, kükürd tərkibli adduktlar PVX kompozisiyalarında plastifikator kimi, sintetik yağlara aşqar kimi, butadien-stirol kauçuklarının istismar xassələrini yaxşılaşdıran əlavələr kimi, eləcə də turş mühitdə metalların korroziyasının inhibitorları kimi istifadə oluna bilərlər. Sintez olunmuş monomerlərin malein anhidridi ilə birgəpolimerlərinin asilləşdirilməsi məhsulları işıqəhəssas materialların hazırlanmasında yararlı ola bilərlər [1, 2, 3, 5, 7, 10, 18, 19].

**Dissertasiya işinin əsas məzmunu aşağıdakı dərc olunmuş
elmi işlərdə verilmişdir:**

1. Yusifli, F.X., Ramazanov, Q.Ə., Eminov, H.O. Metilendioksolanların etanditiolla adduktlarının rezin kompozisiyalarının hazırlanmasında xüsusi əlavə kimi tədqiqi / Polimer materialları institutunun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar” mövzusunda Respublika elmi konfransının materialları, - Sumqayıt: - 20-21 oktyabr.- 2016
2. Юсифли, Ф.Х., Гулиев, Т.Д., Рамазанов, Г.А., Гулиев, А.М. Модификация поливинилхлорида аддуктами тиофенола с непредельными циклическими ацетальями / Тезисы докладов Международный научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова. -29-30 июня. - 2017 - стр.220
3. Юсифли, Ф.Х. Аддукты моно- и дитиолов с непредельными циклическими ацетальями в качестве присадок к смазочным маслам / Ф.Х.Юсифли, Т.Д.Гулиев, Г.А.Рамазанов, А.М.Гулиев // Sumqayıt Dövlət Universiteti, Elmi xəbərlər, Cild 17. - №3. - 2017. - Sumqayıt. - səh.38-42
4. Yusifli, F.X., Ramazanov, Q.Ə., Ağayev, Ə.Ə., Quliyev, A.M. Tsikloalkil əvəzli metilendioksolanların sintezi və homopolimerləşməsi / Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Gəncə Dövlət Universiteti “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” Beynəlxalq elmi konfransı, I hissə. - 04-05 may. - 2018. - Gəncə. - səh.163
5. Юсифли, Ф.Х., Гулиев, Т.Д., Рамазанов, Г.А., Гулиев А.М. Аддукты непредельных циклических ацеталей с тиофенолом в качестве ингибиторов коррозии металлов в кислой среде / Сборник материалов международной

- научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика» и 70-летию доктора химических наук, профессора, академика АН Республики Таджикистан Г.И.Наврузовича. - 28 май. – 2018. - стр.179
6. Yusifli, F.X. Tsikloalkil əvəzli metilendioksolanlara mono- və ditiolların sərbəst radikal birləşmə reaksiyası / ARTN Azərbaycan Xalq Cümhuriyyətinin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XXII Respublika elmi konfrasının materialları, I cild.- 22-23 noyabr.- 2018.- səh.82-83
 7. Юсифли, Ф.Х. Аддукты непредельных циклических ацеталей с тиофенолом в качестве добавок к бутадиен-стирольному каучуку / Ф.Х.Юсифли, Г.А.Рамазанов, А.М.Гулиев // Sumqayıt Dövlət Universiteti Elmi xəbərlər Cild 18, №3, – 2018. - səh.31-36
 8. Yusifli, F.Kh. Synthesis and free-radikal thiilation (addition of thiophenols) of unsaturated cyclic acetals / F.Yusifli, G.Ramazanov, A.Guliyev // Journal of chemistry and chemical engineering, vol.13, №2. - february. – 2019. – USA.- p.76-81
 9. Yusifli, F.X. Bromtrixlormetanın tsikloalkil əvəzli metilendioksolanlara sərbəst radikal birləşməsi / ARTN Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XXIII Respublika elmi konfrası. Bakı.- 3-4 dekabr. – 2019.- s.114-115
 10. Юсифли, Ф.Х. Использование аддуктов метилендиоксоланов с этандитиолом в качестве ингибиторов коррозии металлов в кислой среде / Ф.Х.Юсифли // ARTN SDU Elmi xəbərlər Cild 20 №1, ISSN 2706-719X. – 2020. - səh.30-34
 11. Yusifli, F.Kh. Synthesis and radical polymerization of cycloalkyl-substituted methylenedioxylenes / F.Yusifli,

G.Ramazanov, A.Guliyev // Chemical problems №2(18) ISSN 2221-8688. Baku – 2020. - p.222-228

12. Юсифли, Ф.Х. Сополимеризация алкил- и циклоалкилзамещенных метилendioксоланов с малеиновым ангидридом / Ф.Х.Юсифли, Г.А.Рамазанов А.М.Гулиев // East European Scientific Journal, 10(62), part 8. Poland – 2020. - p.34-38
13. Yusifli, F.X., Quliyev, T.D., Ramazanov, Q.Ə. Modifikasiya olunmuş anhidrid tərkibli polimerlərin fətohəssaslığının öyrənilməsi / AR Təhsil Nazirliyi SDU, Kimyanın müasir problemləri konfrans materialları, №1. – 2021. - səh.203-205
14. Yusifli, F.Kh., Ramazanov, G.A. Alternative copolymerization of substituted methylenedioxyolanes with maleic anhydride / 7th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials, Georgia, Tbilisi. – 2021. - 27-30 July. - p.106
15. Yusifli, F.X. Alkil və tsikloalkil əvəzli metilendioksolanların etanditiolla reaksiyasının tədqiqi və alınan maddələrin xassələrinin öyrənilməsi / AR Təhsil Nazirliyi Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XXIV Respublika elmi konfransı. Bakı. - 2021-ci il. - 23-24 noyabr.- s.27-29
16. Yusifli, F.Kh. Acylation of the anhydrite-containing copolymers with vinyl carbinol for preparation of photosensitive materials / F.Kh.Yusifli, T.G.Guliyev, G.A. Ramazanov // Chemical problems №1(20), Bakı. – 2022. - p.28-34
17. Юсифли, Ф.Х. Свободнорадикальное присоединение бромтрихлорметана к алкил- и циклоалкилзамещенным метилendioксоланам / Ф.Х.Юсифли, Г.А.Рамазанов, А.М.Гулиев // Башкирский Химический Журнал, №2, Т.29, Уфа. – 2022. -стр. 14-17

18. Yusifli, F.Kh. Use of *bis*-adducts of ethanedithiol with alkyl- and cycloalkyl substituted methylene dioxolanes in the composition of polyvinyl chloride / F.Kh.Yusifli, N.A.Aliyeva, G.A.Ramazanov // Chemical problems, №1(21) Baku. - 2023, - p.72-77
19. Yusifli, F.Kh., Ramazanov, G.A. Plastification of polyvinyl chloride by *bis*-adducts of ethanedithiol with alkyl- and cycloalkyl-substituted methylene dioxolanes / 8th International Caucasion Symposium on Polymers & Advanced Materials, Dadedicated to the memory and 75th Bhirthday Annyversary of professor Omar Mukbaniani, Georgia, Tbilisi. – 2023.- avgust 1-3.- p.129



Dissertasiyanın müdafiəsi 06 may 2025 -ci il tarixində saat 10⁰⁰-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Polimer Materialları İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.28 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Azərbaycan Respublikası, Sumqayıt şəhəri, S.Vurğun prospekti, 124. AZ5004

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Polimer Materialları İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları www.amea-pmi.az rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 02 aprel 2025-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 17.03.2025

Kağızın formatı: 60*84/^{1/16}

Həcm: 39513

Tiraj: 100