

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

HEM-DİƏVƏZLİ TSİKLOPROPİL VINİL EFİRLƏRİNİN SİNTEZİ, POLİMERLƏŞMƏSİ VƏ MALEİN ANHİDRİDİ İLƏ BİRGƏPOLİMERLƏŞMƏSİ

İxtisas: 2304.01 – Makromolekullar kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Şəbnəm Həmid qızı Qarayeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Sumqayıt-2023

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

Elmi rəhbərlər:

AMEA-nın müxbir üzvü,
Kimya elmləri doktoru, professor
Abasqulu Məmməd oğlu Quliyev
Kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Rita Zeynal qızı Şahnəzərli

Rəsmi opponəntlər:

AMEA-nın müxbir üzvü,
Kimya elmləri doktoru, professor
İslam İsməfil oğlu Mustafayev
Kimya elmləri doktoru, professor
Elçin Oktay oğlu Əkbərov
Kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ziyarət Nağı qızı Pasayeva

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
Xayalə Vaqif qızı Allahverdiyeva

Elmi seminarın sədri:

Kimya elmləri doktoru, professor
Nəcəf Tofiq oğlu Qəhrəmanov



İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktualığı və işlənmə dərəcəsi. Müasir dövrdə yeni monomerlərin sintezinə, onların əsasında xüsusi təyinatlı funksional polimerlərin effektiv alınma üsullarının işlənilib hazırlanmasına, termiki və kimyəvi davamlı polimerlərin alınmasına, bioloji-aktiv polimerlərin və polimer daşıyıcıların seçilməsinə xüsusi diqqət yetirilir. Bu tip polimerlərin yeni nəslinin yaradılması üçün zərif-üzvi sintez əsasında müxtəlif təyinatlı funksional monomerlərin yaradılması istiqamətində geniş və intensiv elmi-tədqiqat işləri aparılır¹. Texnikanın inkişaf səviyyəsi polimer kimyası sahəsində daha yüksək istismar göstəricilərinə malik xüsusi xassəli və müxtəlif təyinatlı polimerlərin və onların əsasında kompozisiya materiallarının yaradılması problemini qarşıya qoyur. Bu nöqtəyi-nəzərdən malein anhidridinin birgəpolimerləri xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Birgəpolimerlərin makromolekulunda kimyəvi reaksiyalar zamanı anhidrid qrupunun asanlıqla açılması, onların əsasında yeni termoplastik və termoreaktiv polimerlərin, suda həll olan, örtük əmələ gətirən və digər mühüm təyinatlı materialların alınmasına imkan verir.

Polimer makromolekullarının yan zəncirində doymamış qrupların olması, onların termiki çevrilmə reaksiyaları, homopolimerləşməsi və yaxud müxtəlif vinil monomerləri ilə radikal birgəpolimerləşməsi üçölçülü quruluşa çevrilməni təmin edir. Polimerləşmə nəticəsində alınmış materiallardan yapışqan, armaturlu plastiklərin əlaqələndiricilərinin, foto- və elektronrezistlərin hazırlanmasında istifadə olunur. Bu tip materialların əsas alınma üsullarından biri tərkibində anhidrid qrupları olan birgəpolimerlərin doymamış spirtlərlə efirləşməsi reaksiyası hesab olunur.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqatın əsas obyektı viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli müxtəlif tsiklopropilasetal monomerlərinin sintezi, onların sərbəst radikal iştirakında mono- və ditiollarla model birləşmə reaksiyalarının aparılması, radikal inisiatorlar və kation

¹ Anuj K. Additive-Free Synthesis of Trifluoromethylated Spiro Cyclopropanes and Their Transformation into Trifluoromethylated Building Blocks / K.Anuj, F.J.Muhammad, T.Shilpa [et.al] // Asian Journal of Organic Chemistry, Germany.– 2021. –v.10. –Is.6. – p.1536-1541

katalizatorları iştirakında homo- və birgəpolimerlərinin alınması, onların quruluşunun, xassələrinin və tətbiq imkanlarının müəyyən olunmasıdır.

Tədqiqatın predmeti isə sintez olunmuş monomerlərin, S-tərkibli adduktların və malein anhidridi ilə birgəpolimerlərinin sintezi, onların xassələrinin, o cümlədən bioloji aktivliklərinin öyrənilməsi, əldə edilən məhsulların əsasında alınan kompozisiyaların fətohəssaslığının və digər xüsusiyyətlərinin tədqiqidir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Makromolekullarında asetaləvəzli tsiklopropil və anhidrid qrupları saxlayan funksional, fotokimyəvi strukturlaşmaya qabil polimerlərin sintezi, onların xassələri ilə quruluşları arasındakı asılılığın müəyyən edilməsi və praktiki istifadə sahələrinin müəyyən edilməsi, tədqiqatın əsas məqsədidir.

Qarşıya qoyulan məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həlli zəruri idi:

- molekulunda funksional qruplar saxlayan vinilsiklopropil efirlərinin sintezi və onların sərbəst radikal inisiatorları və kation katalizatorları iştirakında polimerləşməsi;
- sintez edilmiş viniloksitsiklopropilasetal monomerlərinin radikal homopolimerləşməsi və malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi;
- əldə edilən homo- və birgəpolimerlərin və onların əsasında hazırlanmış kompozisiya materiallarının quruluş xüsusiyyətlərinin və fiziki-kimyəvi xassələrinin müəyyən edilməsi;
- sintez olunmuş monomerlərin tədqiq olunan reaksiyalarda reaksiyaya girmə qabiliyyətlərinin öyrənilməsi;
- malein anhidridi ilə aparılan birgəpolimerləşmə prosesində monomerlər arasında əmələ gələn donor-akseptor tipli komplekslərin tədqiqi;
- sintez edilmiş polimerlərin və onların əsasında hazırlanmış kompozisiya materiallarının fətohəssaslıqlarının, bioloji aktivliklərinin və digər istismar xüsusiyyətlərinin müəyyən edilməsi.

Tədqiqat metodları. Sintez olunmuş monomerlərin, adduktların, homo- və birgəpolimerlərin quruluş və tərkibləri İQ-, PMR spektroskopiyaya, derivatografiya, QMX, viskozimetriya və s. qəbul olunmuş müasir analiz üsullarından istifadə olunmaqla öyrənilmişdir.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:

- Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəz olunmuş tsiklopropil asetalların sintezi və onların quruluş xüsusiyyətlərinin tədqiqindən əldə edilən nəticələr;
- Sintez edilmiş əvəz olunmuş tsiklopropil asetalların radikal və kation polimerləşməsinin xüsusiyyətləri;
- Sintez edilmiş efirlərin malein anhidridi ilə radikal birgə polimerləşməsinin xüsusiyyətləri və anhidrid tərkibli birgə polimerlərin kimyəvi modifikasiyasından əldə edilmiş nəticələr və onların müzakirəsi;
- Əvəz olunmuş tsiklopropil asetalların homo- və birgə polimerlərinin fətohəssaslıq, sintez edilmiş monomerlərin və onların tiollarla adduktlarının bioloji aktivlik xassələrinin tədqiqindən əldə edilmiş nəticələr.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Asetaləvəzli vinilsiklopropil monomerlərinin sintezi və polimerləşmə proseslərinin tədqiqi və yeni xassələrə malik polimer materialların hazırlanması, malein anhidridi iştirakında birgəpolimerləşmə prosesinin birgəmonomerlər arasında kompleksmələgəlmə ilə reallaşması, sintez edilmiş monomerlərin quruluşları ilə onların polimerləşmə aktivlikləri arasında qarşılıqlı əlaqənin aşkar edilməsi, alınmış yüksəkmolekullu birləşmələrin müxtəlif kimyəvi reaksiyalarının aparılması ilə daha əhəmiyyətli yeni materialların alınması dissertasiyanın elmi yeniliyini müəyyən edir. Həmçinin, (2-viniloksi-)etoksi-4,7-dioksaspiro-[2,4,0]-heptanın radikal polimerləşməsinin kinetik xüsusiyyətləri, həmçinin temperaturun, monomerin və inisiatorun qatılıqlarının sintez olunmuş monomerlərin radikal polimerləşmə reaksiyasının sürətinə təsiri tədqiq edilmiş, polimerləşmə reaksiyasının monomerə və inisiatora görə tərtibi təyin edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Yeni funksional monomerlərin sintezi və yan zəncirində asetaləvəzli tsiklopropil qrupları saxlayan homo- və birgəpolimerlərin alınması üsulunun işlənilib hazırlanması, yüksək antimikrob xassəli kompozisiya materiallarının hazırlanması, fətohəssas rezistlərin və digər materialların yaradılması nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Alınan materiallar tibbdə və mikroelektronikada istifadə edilə bilər.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Tədqiqat işində qarşıya qoyulan məsələlərin həlli, tədqiqatların təcrübi icrası, analizlərin aparılması, alınan nəticələrin təhlili, tədqiqat işinə dair elmi əsərlərin və dissertasiyanın tərtibi ilə bağlı hər bir mərhələdə iddiaçının mühüm payı var.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin məzmununu əhatə edən əsas müddəalar müəllifin Azərbaycan Respublikası Ali Attestasiya Komissiyasının tövsiyə etdiyi elmi nəşrlərdə 9 məqalədə (2-i həmmüəllifsiz) və 9 konfrans materialında çap olunmuşdur. Nəşr olunan elmi əsərlər dissertasiyanın məzmununu tam əks etdirir.

Əldə olunmuş nəticələr Akademik A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri” Respublika elmi konfransında (Sumqayıt, 2013), Tacikistan Respublikası EA-nın V.İ.Nikitin adına Kimya İnstitutunda keçirilən Əbu Bəkr Məhəmməd İbn Zəkəriyə Razinin 1150 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi-praktiki konfransında (Düşənbə, 2015), 4th International Caucasian Symposium on Polymers and illik Advanced Materials (Batumi, 2015), Sumqayıt Dövlət Universitetinin 55 illik yubileyinə həsr olunmuş “Funksional polimerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər və praktiki baxışlar” mövzusunda keçirilən Beynəlxalq elmi konfransında (Sumqayıt, 2017), Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Gəncə Dövlət Universitetində “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” Beynəlxalq elmi konfransında (Gəncə, 2018), İvane Javakhishvili Tbilisi State University, World Forum on Advanced Materials (Tbilisi, 2018), 6th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials (Batumi, 2019), Sumqayıt şəhərinin 70 illik yubileyinə həsr olunmuş “Kimya texnologiyası və mühəndisliyinin innovativ inkişaf perspektivləri” mövzusunda keçirilən Beynəlxalq elmi konfransında (Sumqayıt, 2019), Nizami Gəncəvinin anadan olmasının 880 illiyinə həsr olunmuş “Kimyanın müasir problemləri” adlı Respublika Elmi Konfransında (Sumqayıt, 2021).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Polimer Materialları İnstitutunda fəaliyyət göstərən “Funksional Smart polimerlər” laboratoriyasında və Sumqayıt Dövlət Universitetinin “Neft kimyası və kimya mühəndisliyi” kafedrasında elmi-tədqiqat planına uyğun yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi və işarə ilə ümumi həcmi. Tədqiqat işi ümumilikdə 161 səhifədən (189770), o cümlədən Giriş (9635), I fəsil (48345), II fəsil (26287), III fəsil (60631), IV fəsil (25176), V fəsil (16480), nəticədən (3216), 23 şəkil və 25 cədvəldən ibarətdir.

Birinci fəsilə dixlorkarbenin C=C-ikiqat rabitəyə 1,1-tsiklobirləşməsi və dixlortsiklopropan tərkibli adduktların alınması, viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli doymamış karbohidrogenlərin dixlortsiklopropanlaşması, alınan alkil (tsikloalkil) efirlərinin sintezi və polimerləşməsi, alternativ birgəpolimerləşmə prosesində kompleksəmələgəlmə və tsiklopropan tərkibli birləşmələrin istifadə sahələri mövzularına həsr olunmuş ədəbiyyat icmalı daxildir.

İkinci fəsil ilkin monomerlərin sintezi və onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri, homo- və birgəpolimerləşməsi, kompozisiya materiallarının hazırlanması və digər məsələlərə həsr edilmiş təcrübə hissədən ibarətdir.

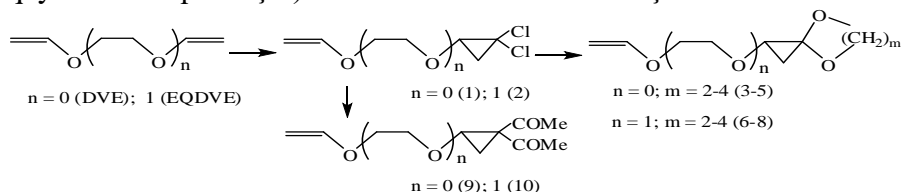
Üçüncü fəsildə viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropil asetalların sintezi və polimerləşməsinin tədqiqindən əldə edilmiş nəticələr və onların müzakirəsi öz əksini tapmışdır.

Dördüncü fəsil viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropil asetalların malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi nin müəyyən edilmiş xüsusiyyətlərinin müzakirəsinə həsr edilmişdir.

Beşinci fəsildə viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi tsiklopropil asetallar əsasında alınan adduktların, homo- və birgəpolimerlərin praktiki istifadə imkanları araşdırılmışdır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Yan zəncirində yüksək reaksiyayagırmə qabiliyyətinə malik qruplar saxlayan xətti quruluşlu polimerlərin alınması məqsədilə aşağıdakı sxem üzrə viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropilasetal (tsiklik və qeyri-tsiklik quruluşlu) monomerləri sintez edilmişdir:

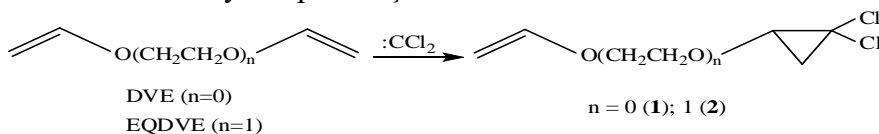


Sintez edilmiş viniloksitsiklopropil efirləri tsiklopropan halqasında tsiklik asetal və qeyri-tsiklik ketal qrupları saxlayırlar.

Hem-dixlorəvəzli tsiklopropil vinil efirlərinin sintezi

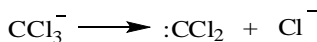
Məlumdur ki, dixlorkarben fazalararası kataliz şəraitində selektiv olaraq alkenlərin, dien karbohidrogenlərinin, vinil efirlərinin və s. birləşmələrin ikiqat rabitələrinə birləşərək *hem-dixlorəvəzli* tsiklopropan birləşmələri əmələ gətirirlər. Xlortsiklopropan tərkibli bu tip birləşmələr, biopreparatlar kimi, yanacaqlara, yağlara və polimerlərə əlavə kimi, xüsusi təyinatlı həlledicilərin hazırlanmasında aralıq məhsullar kimi və s. xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər. Bütün bunlarla yanaşı, molekulunda tsiklopropan (və ya əvəzolunmuş tsiklopropan) halqası və vinil qrupları olan sadə efir birləşmələri makromolekullar kimyasında monomer kimi xüsusi maraq doğurur və onların əsasında xüsusi təyinatlı funksional polimerlər almaq mümkün olur. Bu nöqteyi-nəzərdən təqdim olunan işdə bir sıra viniloksiəvəzli tsiklopropilasetalların alınması, onların homo- və malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi reaksiyalarının tədqiqi, alınan məhsulların tərkiblərinin, quruluşlarının və xassələrinin müəyyən edilməsi nəzərdə tutulmuşdur.

İlkin doymamış karbohidrogenlər kimi əvvəlcə sintez edilmiş divinil efirinin və etilenqlikolun divinil efirinin fazalararası kataliz şəraitində alınan dixlorkarbenlə reaksiyası aparılmışdır:

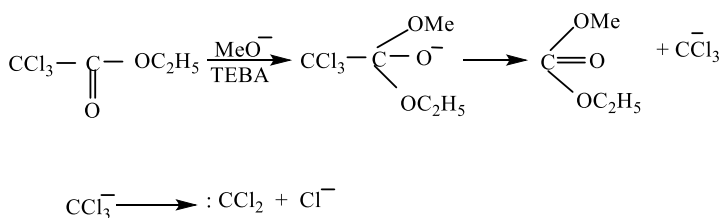


Sintez edilmiş divinil efirləri ilə dixlorkarben arasındakı reaksiyanın daha ətraflı tədqiqi üçün iki müxtəlif metodika üzrə dixlorkarbenin alınması reaksiyalarından istifadə edilmişdir.

Birinci halda xloroformun fazalararası kataliz şəraitində qələvi ilə hidrolizindən alınan dixlorkarbenin divinil efirləri ilə reaksiyası həyata keçirilmişdir:



İkinci üsul isə üçxlorlorusirkə turşusunun etil efiri ilə Na-metilatin (fazalararası kataliz şəraitində) qarşılıqlı təsirindən alınan dixlorkarbenin divinil efirləri ilə reaksiyasına əsaslanır:



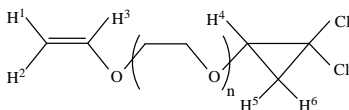
Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, seçilmiş optimal şəraitdə (divinil efiri: xloroform = 1:1.2; NaOH – 4 mol (suda 50%-li məhlul şəklində; TEBA – 0.025 mol) reaksiya məhsullarında monoadduktun çıxımı 2 saat müddətində 40% təşkil edir, 2 saatdan artıq müddətdə isə monoadduktla yanaşı 15%-ə qədər *bis*-adduktun alınması müşahidə olunur. Prosesin ilkin mərhələsində reaksiya daha sürətlə gedir və reaksiya müddətinin sonrakı artımı məqsədyönlü məhsulun çıxımına nəzərə çarpaq dərəcədə təsir göstərmir və optimal aparılma müddəti 2.0 saata uyğun gəlir.

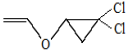
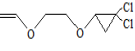
Sintez olunmuş *hem*-dixlorciklopropilvinil efirlərinin İQ-spektrlərində vinil qrupuna, tsiklopropan halqasına, sadə efir və C-Cl rabitələrinə aid müvafiq olaraq 1640-1650 sm^{-1} , 1030-1040 sm^{-1} , 1130-1140 sm^{-1} , 760-800 sm^{-1} tezliklərdə udulma zolaqları müşahidə olunur.

Bu birləşmələrin PMR-spektrlərinin analizi ilə müvafiq protonlar saxlayan qruplara aid kimyəvi sürüşmələr araşdırılmış və cədvəllərdə verilmişdir.

Cədvəl 1.

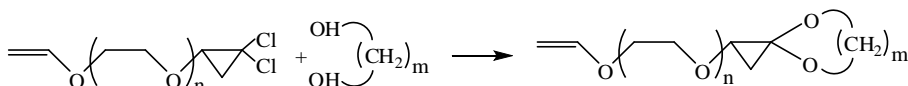
Protonlar saxlayan qrupların kimyəvi sürüşmələri



Birləşmə	Kimyəvi formulu	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	OCH ₂ CH ₂ O
1		4,02(d)	4,13(d)	6,43(dd)	2,90(m)	1,30(m)	1,10(m)	-
2		4,06(d)	4,16(d)	6,46(dd)	2,86(m)	0,96(m)	0,76(m)	3,70; 4,10 (m)

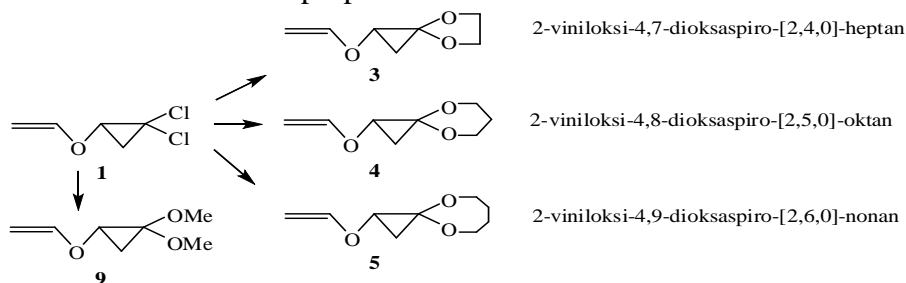
Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropil asetalların alınması

Viniloksiəvəzli *hem*-dixlortsiklopropan monomerləri ilə müxtəlif alkandiolların NaH iştirakında reaksiyası nəticəsində viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropilasetallar sintez edilmişdir. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:

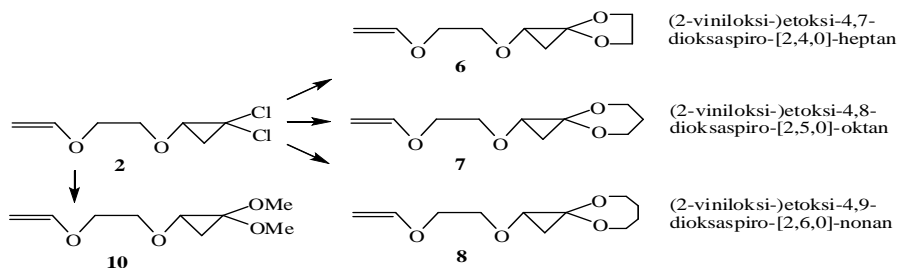


Müəyyən edilmiş optimal şəraitdə aşağıdakı quruluş formullarına malik tsiklik və qeyri-tsiklik quruluşlu viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropilasetallar sintez edilmiş, onların tərkibləri və quruluşları analitik metodlarla müəyyən edilmişdir.

Hem-dixlortsiklopropilvinil efiri əsasında alınan asetallar:



(2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropilasetallar da 2-viniloksi-4.7-dioksa-spiro-[2.4.0]-heptan, 2-viniloksi-4.8-dioksa-spiro-[2.5.0]-oktan, 2-viniloksi-4.9-dioksa-spiro-[2.6.0]-nonan birləşmələrinin sintez olunduğu şəraitdə aşağıdakı sxem üzrə alınmış və tədqiq edilmişdir:

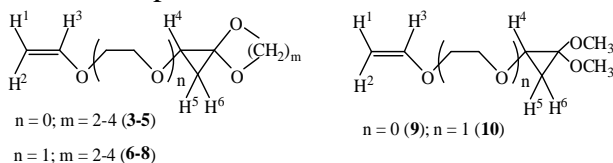


Reaksiyadan sonra qovularaq ayrılmış birləşmələr (3-8) QM-xromatoqrafi vasitəsilə analiz edilmiş və onların təmizlik dərəcələri müəyyən edilmişdir.

Sintez olunmuş birləşmələrin PMR spektrlərində qeydə alınan kimyəvi sürüşmələr cədvəl 2-də verilmişdir. Cədvəldən görünür ki, birləşmə 7-nin PMR spektrində $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ qrupundakı protonlara xas olan siqnal $\delta=3.74-4.13$ m.h. sahələrində yerləşir, tsiklopropan halqasında olan CH_2 -qrupunun protonları isə $\delta=0.76-1.42$ m.h. dublet xarakterli siqnal şəklində qeydə alınır və nisbətən zəif sahələrdə müşahidə edilir. $\delta=1.82-2.86$ m.h.-də olan siqnal isə oksigen atomu ilə qonşuluqda olan tsiklopropan halqasının CH-protonuna aid edilməlidir. İkiqat rabitənin yanındakı metilen qrupuna aid olan protonlar $\text{CH}_2=\text{CH}-$ $\delta=4.04$ m.h. və $\delta=5.06$ m.h. sahələrdə müşahidə edilir.

Cədvəl 2.

Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropilasetalların PMR-
spektrlərin nəticələri

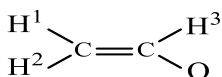


Mono merin şifri	Protonların və proton saxlayan qrupların kimyəvi sürüşmələri δ , m.h.							
	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	$-\text{OCH}_2-$, $-\text{OCH}_3$	C-CH ₂ -C
3	4.16	5.04	5.87	1.97-2.25	1.03	1.37	3.95-4.05	—
4	4.15	5.03	6.45	2.86	0.94	0.69	3.99-4.09	1.83-1.88
5	4.13	5.03	6.45	2.86	0.94	0.69	3.70-3.60	1.53-1.55
6	4.18	4.06	6.43	2.21	0.73	0.48	3.74-4.13	—
7	4.18	4.03	6.45	2.23	0.72	0.48	3.74-4.13	1.83-1.88
8	4.16	4.04	6.43	2.22	0.70	0.48	3.60-4.13	1.53-1.55

9	4.15	5.06	6.44	2.86	0.94	0.69	3.30	–
10	4.15	4.04	6.43	2.22	0.73	0.48	3.74-4.13; 3.30	–

İkiqat rabitənin protonları arasındakı qarşılıqlı təsiri xarakterizə edən J-nın qiymətləri 6 sayılı birləşmə üçün aşağıdakı kimi olur:

$$J^{1,2} \text{ (heminal qarşılıqlı təsir)} = 2.4 \text{ Hs}$$



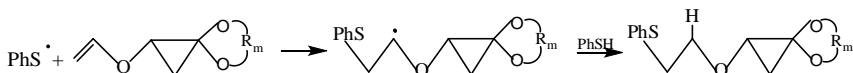
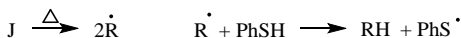
$$J^{1,3} \text{ (}i\text{sis- qarşılıqlı təsir)} = 8.0 \text{ Hs}$$

$$J^{2,3} \text{ (}i\text{trans- qarşılıqlı təsir)} = 16.0 \text{ Hs}$$

Tsiklopropilasetalların alınmasında dixlortsiklopropil komponenti ilə yanaşı müxtəlif alkandiollardan, o cümlədən: 1,2-etandiol, 1,3-propandiol və 1,4-butandiol istifadə edilmişdir. Nəticədə alınan birləşmələr asetal tsiklinə daxil olan üzvlərin sayı ilə fərqlənirlər. Təbiidir ki, müxtəlif ölçülü tsikllərin molekulun ümumi reaksiyayagirmə qabiliyyətinə və həmçinin vinil qrupuna təsirləri də müxtəlif olmalıdır. Bu mülahizələri təsdiq etmək üçün sonrakı tədqiqatlarda həmin sintez edilmiş monomerlərin müxtəlif çevrilmə reaksiyalarında, polimerləşmə və birgəpolimerləşmə proseslərində aktivliyinin tədqiqi həyata keçirilmişdir.

Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropil asetallara tiolların sərbəst-radikal mexanizmi üzrə birləşməsi

Sintez etdiyimiz viniloksitsiklopropilasetalların radikal tipli inisiator iştirakında (0.5 kütlə% miqdarında) 1.5 saat müddətində ilkin komponentlərin – monomer:tiil = 1:1.1 (mol) nisbətində reaksiyası 70⁰C-də azot mühitində aparılmışdır. İnisiatorun termiki parçalanmasından əmələ gələn radikalın tiofenolla spin mübadiləsindən yaranmış tiil radikalları monomerlərin ikiqat rabitəsinə birləşərək aralıq radikal əmələ gətirir. Sonuncu isə tiofenol molekulundan proton qopararaq adduktun əmələ gəlməsinə səbəb olur.



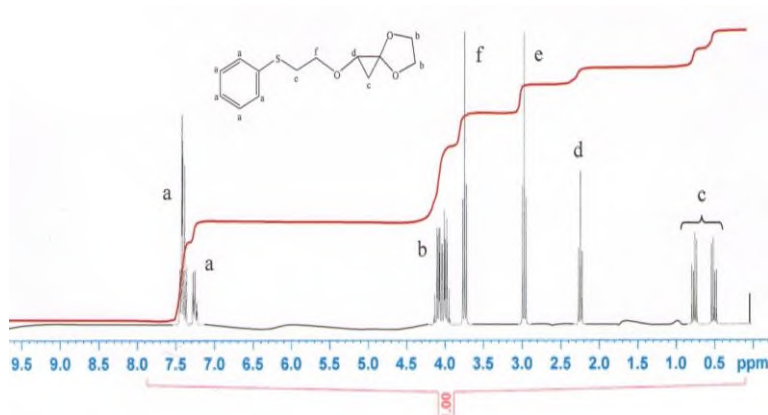
Həyata keçirdiyimiz tədqiqatların nəticələri göstərir ki, tsiklopropan halqası

saxlayan asetallardakı *m*-in qiymətindən (metilen qrupların sayından) asılı olmayaraq alınan adduktların çıxımı kifayət qədər yüksəkdir və 87-93% təşkil edir.

Spektral analizin nəticələri göstərir ki, tiofenolun sintez olunmuş monomerlərə radikal birləşməsi 1.2-vəziyyətində baş verir və monoadduktların alınması ilə nəticələnir.

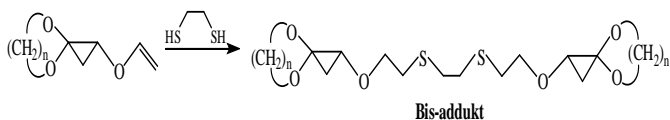
İQ-spektrdən aydın olur ki, 1020-1040 sm^{-1} tezliklərdə udulma zolağının varlığı tsiklopropan qrupunun olmasına dəlalət edir və tiofenolun birləşməsi yalnız vinil qrupunun ikiqat rabitəsinin iştirakı ilə reallaşır.

Sintez edilmiş adduktların PMR-spektrlərinin analizi spektrdə $\delta=5.0-6.0$ m.h.-də ikiqat rabitənin protonlarına aid olan siqnalların olmaması, $\delta=2.94-3.1$ m.h.-də SCH_2 qrupuna aid protonların siqnallarının olması reaksiyanın vinil qrupu hesabına gətməsini təsdiq edir.



Şəkil 1. Tiofenol ilə 2-viniloksi-4,7-dioksaspiro-[2,4,0]-heptandan alınan monoadduktun PMR spektri

Tiofenolla aparılan reaksiya nəticəsində alınan birləşmələrin quruluşu İQ- və PMR spektrlərinin köməyi ilə öyrənilmişdir. Spektrlərin araşdırılmasından aydın olur ki, ilkin komponentlərin nisbətindən asılı olaraq reaksiya mono- və yaxud *bis*-adduktların alınması ilə başa çatır. Birləşmə reaksiyasında regiosektiv olaraq yalnız viniloksitsiklopropil asetalların vinil qrupu iştirak edir:



Birləşmə reaksiyası zamanı alınan adduktların PMR-spektrlərinin araşdırılması onu göstərdi ki, ilkin substratda ikiqat rabitənin yanında olan protonlara xas olan kimyəvi sürüşmələr reaksiya zamanı alınan adduktların spektrində müşahidə edilmir ($\delta=5.0-6.0$ m.h.), yəni reaksiyada yalnız vinil qrupu iştirak edir. Bunlarla yanaşı, spektrdə $\delta=2.7-3.0$ m.h. sahədə qeydə alınan siqnallar adduktun quruluşunda $-SCH_2-$ fraqmentinin olmasını sübut edir. Spektrdə olan spin-spin qarşılıqlı təsirində olmanın xarakteri, kimyəvi sürüşmələrin qiymətləri və siqnalların inteqral intensivlikləri mono- və bis-adduktların təklif olunan quruluşu ilə uyğunlaşır.

Cədvəl 3.

Tiofenol ilə viniloksitsiklopropilasetallardan alınan adduktların spektrlərinin nəticələri

PMR-

İlkin mono-mer	Monoadduktların struktur formulu	Proton saxlayan qrupların kimyəvi sürüşmələri (δ , m.h.)					
		C_6H_5S-	$-SCH_2-$	$-OCH_2-$	$-OCH_3-$	$-\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}-\text{C}}<$	$-O(CH_2)_n-$
3		7.20-7.36 (m)	2.94 (t)	3.71(t)	–	2.21(t); 0.46; 0.73 (m)	3.95-4.05 (m)
4		7.21-7.33 (m)	2.96 (t)	3.71(t)	–	2.22(t); 0.48; 0.71 (m)	3.98-4.08(m); 1.88(m)
5		7.21-7.37 (m)	2.97 (t)	3.71(t)	–	2.21(t); 0.48; 0.71 (m)	3.60-3.70(m); 1.53-1.57(m)
6		7.18-7.34 (m)	3.24 (t)	3.71(t); 3.52(s)	–	2.20(t); 0.48; 0.73 (m)	3.93-4.04(m)
7		7.17-7.33 (m)	3.25 (t)	3.71(t); 3.55(s)	–	2.18(t); 0.48; 0.73 (m)	3.99-4.10(m); 1.87(m)
8		7.19-7.40 (m)	3.25 (t)	3.71(t); 3.56(s)	–	2.16(t); 0.48; 0.73 (m)	3.63-3.71(m); 1.54-

							1.58(m)
9		7.21-7.35 (m)	3.20 (t)	3.81(t)	3.33 (s)	2.21(t); 0.48; 0.73 (m)	–
10		7.22-7.38 (m)	3.21 (t)	3.80(t); 3.46(s)	3.31 (s)	2.21(t); 0.48; 0.73 (m)	–

Sərbəst-radikal iştirakında polimerləşmə

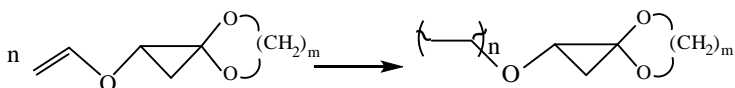
Çoxsaylı tədqiqatların nəticələri göstərir ki, sintez olunmuş vinil tsiklopropil monomerləri vinil efirləri sırasına aid olduqları üçün radikal mexanizmi üzrə çox çətinliklə polimerləşirlər və reaksiya məhsulları aşağımolekullu birləşmələrdən, yəni oliqomerlərdən ibarət olur. Bu tip monomerlər adətən, kation mexanizmi üzrə yaxşı polimerləşirlər. Lakin sintez etdiyimiz monomerlərin kation polimerləşməsində iştirak etməsi bir sıra çətinliklərlə bağlıdır. Belə ki, polimerləşmə prosesində vinil qrupu ilə yanaşı prosesdə tsiklopropan halqası da iştirak edə bilər. Bu isə reaksiya zamanı həll ola bilməyən fraksiyanın əmələ gəlməsinə səbəb olur. Ona görə də, bu tip monomerlərin kation polimerləşmə prosesinin mexanizmini tədqiq etmək və müəyyən stabil tərkibli və quruluşlu polimer məhsullarının alınmasına nail olmaq çətinlik törədir.

Bütün bunları nəzərə alaraq, biz viniloksi- və (2-viniloksi) etoksi əvəzli tsiklopropil asetalların radikal polimerləşmə prosesini həyata keçirmiş və qaz-maye xromatoqrafiya metodundan geniş istifadə etməklə tədqiq etmişik. Daxili standart kimi xlorbenzol tətbiq olunmuş və proses müxtəlif monomer və inisiatorun müxtəlif qatılıqlarında və temperatur intervallarında aparılmışdır. İlkin təcrübələrin aparılması üçün müxtəlif həlledicilər (metilənxlorid, dietil efiri, toluol) sınaqdan keçirilmişdir.

Sintez olunmuş monomerlərin (3-8) radikal inisiatorların iştirakında polimerləşməsi nəticəsində alınan məhsullar polyar həlledicilərdə (DMF, THF, aseton, xlorlu karohidrogenlər və s.) yaxşı həll olurlar. Alınan funksional polimerlərin tərkib və quruluşları müvafiq analitik metodlardan, o cümlədən spektral analiz üsullarından, istifadə etməklə müəyyən edilmişdir. Polimerləşmə prosesi azo-bis-izoyağ turşusunun dinitrili, benzoil-peroksid və üçlü-butilperoksid iştirakında müxtəlif temperaturlarda həm həlledicidə (benzol), həm də kütlədə aparılmışdır. Əldə edilən təcrübə

nəticələr göstərdi ki, polimerləşmə prosesində əmələ gələn makromolekulyar birləşmələr, nisbətən aşağı molekulyar kütləsinə malik olurlar (reaksiya şəraitindən asılı olmayaraq, orta polimerləşmə dərəcəsi 15-30 təşkil edir). Daha yüksək orta molekulyar kütləsinə malik makromolekulyar birləşmələr monomer 3-ün polimerləşməsi zamanı müşahidə olunur. Bu nəticə alınan oliqomer məhsulların xarakterik özlülüklərini təyin etməklə və onların gel nüfuz etmə xromotoqrammalarını araşdırmaqla müəyyən edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, (3-10) monomerlərinin polimerləşməsi selektiv olaraq ikiqat rabitənin açılması hesabına reallaşır və tsiklopropilasetal qrupları yan zəncirdə toxunulmamış qalır:



Polimerləşmə prosesi induksiya dövrü olmadan və kifayət qədər yüksək çıxımla baş verir. Əldə edilən təcrübi nəticələr onu göstərir ki, aşağı temperaturlarda polimerin çıxımı az olur. Temperaturun artırılması polimerin çıxımını da artırır. Belə ki, 60⁰C də azo-bis-izoyağ turşusunun dinitrili iştirakında 6 saat müddətində polimerin çıxımı 100⁰C-də əldə olunan çıxıma nisbətən az olur. Monomerlərin polimerlərə çevrilməsi, adətən, müxtəlif elementar hissəciklərin iştirakı ilə reallaşır. Belə ki, monomerlərin polimerləşməsi kation, anion və ya radikal mexanizmləri üzrə baş verir və polimerləşmə prosesində iştirak edən hissəciklər karbokation, karboanion və ya radikallar ola bilər. Monomerlərin polimerləşmə prosesində iştirakı reaksiyagirmə qabiliyyətinə monomer molekullarında olan funksional qruplar və ya molekulunda gərgin rabitələr saxlayan alitsiklik fraqmentlər təsir edir. Molekulunda +J-effektinə malik funksional qruplar olan zaman monomerin reaksiyagirmə qabiliyyəti və onunla yanaşı son məhsul kimi polimerlərin çıxımları artır (təbiidir ki, eyni zamanda polimerləşmə reaksiyasının sürəti artır). -J-effektə malik qruplar olduğu halda monomer molekulunun reaksiyagirmə qabiliyyəti, nəticədə reaksiyanın sürəti azalır.

Təqdim olunan işdə sintez olunmuş və polimerləşmə üçün götürülmüş monomerin polimerləşməsi ümumi qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsi ilə yanaşı prosesin kinetikasi, yəni istifadə edilən monomerin

polimerləşmə sürətinə təsir edən amillərin; onun qatılığının, eyni zamanda inisiatorun qatılığının və reaksiyanın aparılma temperaturunun prosesin ilkin sürətinə təsiri öyrənilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, monomerin qatılığını 0.18 mol/l-dən 1.00 mol/l-ə qədər dəyişdirdikdə onun polimerləşmə sürəti 1.22 mol/l·san-dən 7.10 mol/l·san-ə qədər yüksəlir.

Eyni ilə də polimerləşmə sürətinə inisiatorun qatılığının və prosesin gedişinə temperaturun təsirinin tədqiqindən əldə edilmiş nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir.

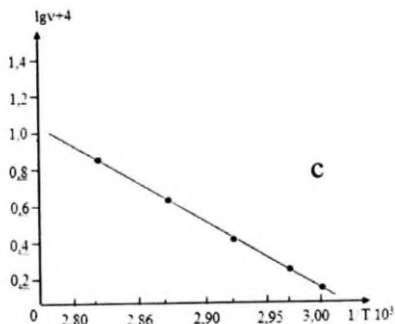
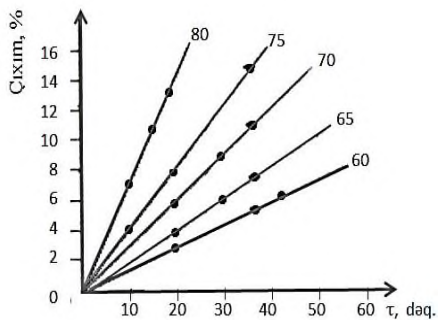
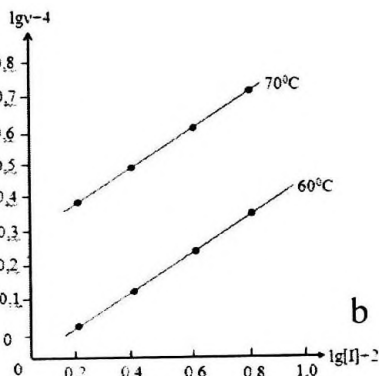
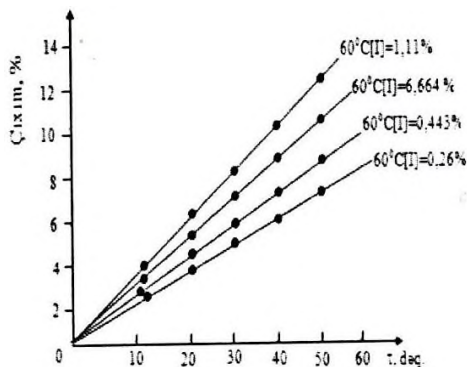
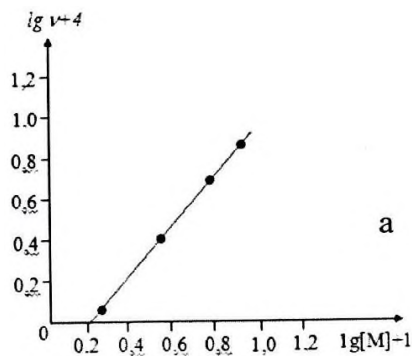
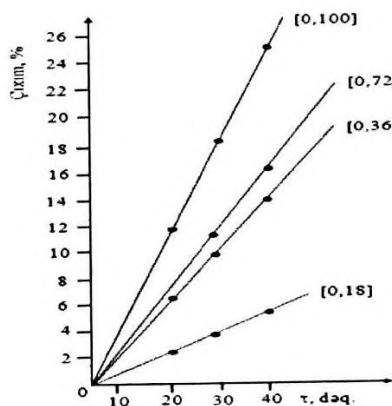
Cədvəl 4.

Polimerləşmə reaksiyasının kinetikası

Nö	[M], mol/l	[AİBN], mol/l	T, K	$\vartheta \cdot 10^4$ mol/l·san
1	1.0	0.0152	333	1.262
2	"-----"	0.0256	"-----"	1.59
3	"-----"	0.0384	"-----"	1.92
4	"-----"	0.0640	"-----"	2.64
5	"-----"	0.0152	343	2.62
6	"-----"	0.0256	"-----"	3.03
7	"-----"	0.0384	"-----"	3.94
8	"-----"	0.0640	"-----"	5.29
9	0.18	0.075	343	1.22
10	0.36	"-----"	"-----"	2.57
11	0.72	"-----"	"-----"	5.03
12	1.00	"-----"	"-----"	6.69
13	1.00	0.0152	333	1.27
14	"-----"	"-----"	338	1.77
15	"-----"	"-----"	343	2.61
16	"-----"	"-----"	348	4.28
17	"-----"	"-----"	353	7.63

Alınmış təcrübi nəticələr əsasında polimerin qatılığının (x) polimerləşmə müddətindən asılılıq qrafiki qurulmuş və alınan asılılığın bucaq tangesinin qiymətinə əsasən polimerləşmənin sürəti müəyyənləşdirilmişdir. Polimerləşmə sürətinin loqarifminin monomerin və

inisiatorun qatılıqlarının loqarifmlərindən asılılıqları düz xətt şəklindədir (şəkil 2).



Şəkil 2. Polimerləşmə sürətinin monomerin qatılığından (a), inisiyatorun qatılığından (b), temperaturun təsirindən (c) asılılığı

Bu asılılıqlardan həm monomerə, həm də inisiyatora görə reaksiyanın tərtibi təyin edilmişdir.

Prosesin aktivləşmə enerjisi müxtəlif temperaturlarda polimerləşmə sürətinin logarifmasının temperaturdan asılılıq qrafiki əsasında Arrhenius tənliyindən istifadə etməklə müəyyənləşdirilmişdir. Reaksiyanın ümumi kinetik tənliyi

$$W=k[M]^{1.0}[J]^{0.5}$$

Məsələn, (2-viniloksi)etoksi-4.7-dioksaspiro-[4.2.0] heptanın polimerləşmə reaksiyasının aktivləşmə enerjisinin qiyməti 78.80 kJ/mol təşkil edir.

Cədvəl 5.

Sintez edilmiş 3-10 monomerlərin radikal polimerləşmə şəraiti və nəticələri (polimerləşmə müddəti – 48 saat*)

Monomerin şifri	T, °C	İnisiyatorun növü	İnisiyatorun miqdarı, mol %	Polimerin çıxımı, %	[η]**, dl/q	MK***
3	60	AİBN	0.5	42	0.481	2800
	80	BP	0.3	37	0.465	2700
	120	DTBP	0.3	48	0.353	2000
4	60	AİBN	0.6	38	0.435	2500
	80	BP	0.3	33	0.386	2200
	120	DTBP	0.3	47	0.356	2100
5	60	AİBN	0.6	17	0.356	2000
6	60	AİBN	0.6	39	0.379	2200
7	80	BP	0.3	32	0.360	2100
8	80	BP	0.3	30	0.352	2000
9	60	AİBN	0.6	49	0.495	2900
10	80	BP	0.3	41	0.482	2800

* – 3,4,5 monomerləri üçün 60°C -də polimerləşmə müddəti 30 saat;

** – 0.5 q 100 ml-də tetrahidrofuranda 20°C -də təyin olunmuşdur;

*** – $K=3.98 \cdot 10^{-4}$ və $\alpha=0.75$ qiymətlərinə əsasən hesablanmışdır.

Polimerləşmə prosesi zamanı inisiyatorun qatılığının artırılması polimerin MK-ə və onun xarakterik özlülüyünə demək olar ki, təsir etmir.

Bəzi hallarda isə hətta bu kəmiyyətlərin qiymətlərini artırır. Bu alınan polimerlərin QX analizinin nəticələrindən aydın olur. Polimerləşmə müddətini artırırdıqda da alınan polimerlərin MK-i dəyişmir. Yalnız polimerləşmə müddətinin artırılması alınan polimerlərin çıxımlarına təsir edir və onları artırır.

Sintez edilmiş monomerlərin (3-10) quruluşları ilə onların polimerləşmə qabiliyyətləri arasındakı asılılığı müəyyən etmək məqsədilə eyni şəraitdə və eyni inisiator iştirakında (inisiator – AIBN, həlledici toluol, $\tau = 5$ saat, $t = 70^{\circ}\text{C}$) həmin monomerlərin polimerləşməsi aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, yüksək aktivlik göstərən monomer 3, ən aşağı aktivlik göstərən monomer isə 8-dir.

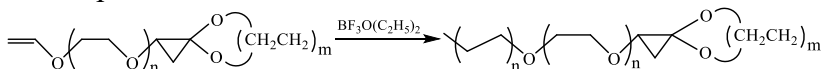
Tsiklopropan fraqmentlərindəki asetal qrupu halqalarındakı üzvlərin sayının artırılması onların reaksiyayagirmə qabiliyyətlərini bir qədər azaldır. Belə ki, monomer 3-dən monomer 5-ə və monomer 6-dan monomer 8-ə keçid zamanı aktivlik aşağı düşür. Ən aktiv monomer 5-üzvlü asetal halqası və ən zəif isə 7-üzvlü asetal halqası olan monomerdir. Ehtimal etmək olar ki, monomerlərin bu cür aktivliyi asetal qruplarının yaratdığı fəza çətinlikləri ilə bağlıdır.

Kation katalizatorların iştirakında polimerləşmə

Sintez edilmiş viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropil asetal monomerlərinin (3-10) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizatoru iştirakında kation polimerləşməsi həm kütlədə və həm də məhlulda (müxtəlif həlledicilərdə) aşağı temperaturalarda aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, kütlədə polimerləşmə prosesinin aparılması zamanı alınan polimer fəza müntəzəm quruluşlu olmaqla yanaşı, həm də yüksək molekul kütlə göstəricilərinə malikdirlər.

3-10 monomerlərinin kation polimerləşməsi katalizator kimi $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ iştirakında -15°C -də efiərdə, -40°C -də CH_2Cl_2 məhlulunda və -75°C -də toluolda quru azot mühitində aparılmışdır. Konversiyaya QM-xromatoqrafi vasitəsilə nəzarət edilmişdir (daxili standart xlorbenzol). Həyata keçirilmiş təcrübələrin nəticələri göstərdi ki, polimerləşmə prosesində induksiya dövrü müşahidə edilmir və polimer məhsulların monomerə görə çıxımları, demək olar ki, miqdarı olur.

Alınan nəticələr ona dəlalət edir ki, asetaləvəzli tsiklopropil monomerlərinin (3-10) polimerləşməsi vinil qrupunun ikiqat rabitəsinin açılması hesabına gedir və yan zəncirində funksionaləvəzli tsiklopropil qrupları olan polimerlər alınır:



Polimerləşmə prosesinin ikiqat rabitənin açılması ilə getməsinə baxmayaraq, reaksiya məhsulları içərisində həll olmayan fraksiya da iştirak edir. Az miqdarda əmələ gələn və tikilmiş quruluşa malik bu məhsullar böyük ehtimalla tsiklopropan halqasının və yaxud asetal tsiklinin açılması hesabına əmələ gəlir.

Aşağıdakı cədvəldə sintez olunmuş monomerlərin (3-10) kation katalizator iştirakında polimerləşmə şəraiti və alınan polimerlərin bəzi göstəriciləri təqdim olunmuşdur.

Cədvəl 6.

Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropilasetal monomerlərin (3-10) kation katalizator ($\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) iştirakında polimerləşməsi şəraiti və alınan nəticələr

Monomerin şifri	T, °C	İnisiyatorun miqdarı, mol %	Həllədicisi	Polimerin çıxımı, %		[η]*, dl/q	MK**
				Həll olunan fraksiya	Həll olunmayan fraksiya		
3	-40	3.5	CH_2Cl_2	80.2	16.2	0.11	1800
3	-70	5.0	toluol	46.0	18.6	0.153	2900
4	-60	3.0	toluol	82.0	15.8	0.14	2500
5	-70	4.5	toluol	83.2	15.6	0.17	3200
6	-40	4.0	CH_2Cl_2	75.6	17.0	0.12	2000
7	-60	3.5	toluol	76.0	17.2	0.13	2200
8	-70	5.0	toluol	77.0	16.6	0.15	2800
9	-40	4.0	CH_2Cl_2	80.3	15.6	0.14	2500
10	-60	3.5	CH_2Cl_2	82.2	14.8	0.16	3000

* – 0.5 q 100 ml-də tetrahidrofuranda 20°C -də təyin olunmuşdur;

** – $K=3.98 \cdot 10^{-4}$ və $\alpha=0.75$ qiymətlərinə əsasən hesablanmışdır.

Alınan polimerlər polyar həllədicilərdə – DMF, THF, xlorlu alifatik və aromatik karbohidrogenlərdə yaxşı həll olur.

Malein anhidridi ilə birgəpolimerləşmə

Tədqiqatlar göstərdi ki, ilkin monomer qarışığında vinil efirlərinin malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsindən alınan polimer məhsulların tərkibləri baxılan bütün hallarda praktiki olaraq sabit qalır və müxtəlif monomerlərdən formalaşan elementar manqalar ekvimolyar nisbətdə olur (cədvəl 7). Xarakteristik özlülüyün $[\eta]_{\text{xar}}$ qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, vinil efirlərinin malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsində monomerlərin 1:1 nisbətində alınan birgəpolimerlərin molekul kütləsi monomerlərin ekvimolyar nisbətindən fərqli şəraitdə alınan birgəpolimerlərin molekul kütləsindən daha yüksək olur (cədvəl 7), belə ki, digər qalan hallarda birgəpolimerin $[\eta]_{\text{xar}}$ qiymətləri bir qədər aşağı olur.

Cədvəl 7.

Viniloksi əvəzli tsiklopropilasetal monomerləri – (M_1), malein anhidridi – (M_2) ilə birgəpolimerləşməsi ($[I]=0.02$ mol/l, $T=70^\circ\text{C}$, həlledici – benzol)

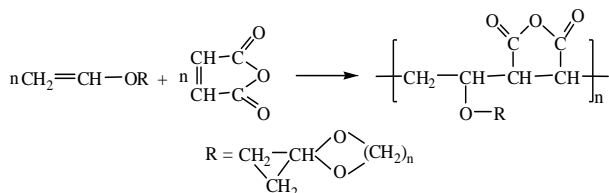
M ₁ şifri	İlkin monomerlərin tərkibi, mol %		Çıxım, %	Birgəpolimerin tərkibi, mol %		$[\eta]^*$, dl/q	MK**
	[M ₁] ₀	[M ₂] ₀		[M ₁] _t	[M ₂] _t		
3	90.0	10.0	8.6	50.1	49.9	0.41	2350
	70.0	30.0	10.8	50.0	50.0	0.42	2400
	50.0	50.0	15.2	50.0	50.0	0.46	2700
	30.0	70.0	12.1	49.9	50.1	0.43	2500
	10.0	90.0	9.4	49.8	50.2	0.39	2250
4	90	10	3.2	54.3	45.7	0.40	2300
	70	30	6.8	53.2	46.8	0.41	2350
	50	50	14.7	52.8	47.2	0.42	2400
	30	70	11.0	54.5	45.5	0.41	2350
	10	90	7.2	52.0	48.0	0.38	2250

* – 0.5 q 100 ml-də tetrahidrofuranda 20°C -də təyin olunmuşdur;

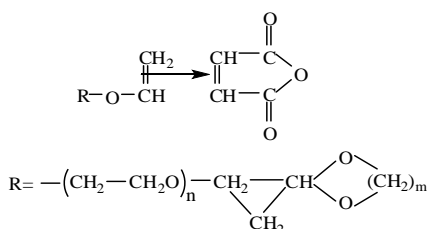
** – $K=4.11 \cdot 10^{-4}$ və $\alpha=0.89$ qiymətlərinə əsasən hesablanmışdır.

Birgəpolimerləşmə prosesinin sürətinin birgəmonomerlərin ekvimolyar nisbətində maksimum olması birgəmonomer molekulları

arasında donor-akseptor qarşılıqlı təsir nəticəsində molekulyar komplekslərin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Belə ki, bu tip komplekslərin birgəpolimerləşmənin uzanma mərhələsində həlledici rolu və iştirakı nəticəsində müntəzəm növbəli quruluşlu birgəpolimer makromolekulları formalaşır.



Alınmış birgəpolimerlərin İQ-spektrlərində 1765-1845 sm^{-1} tezliklərində anhidrid qrupuna aid udulma zolaqları və 1020-1050 sm^{-1} tezlik nahiyəsində üç üzvlü halqaya məxsus olan udulma zolağı qeydə alınmışdır. Lakin spektrdə 1640-1645 sm^{-1} tezliyində C=C əlaqəsini xarakterizə edən udulma zolağı müşahidə edilmir. Beləliklə, İQ-spektrlərin araşdırılmasından alınan nəticələrə əsaslanaraq belə qənaətə gəlmək olar ki, tədqiq olunmuş birləşmələrin malein anhidridi ilə birgəpolimerləşmə prosesi onların ikiqat rəbitəsinin iştirakı ilə xətti quruluşlu birgəpolimerlərin alınması istiqamətində reallaşır. Belə ki, vinilsiklopropil efiri monomerinin molekulunda olan π -rəbitəsinin elektron sıxlığı elektron donor tsiklopropoksi qrupunun hesabına daha da artır və nəticədə onların malein anhidridi ilə radikal birgəpolimerləşməsi zamanı π - π - kompleksinin əmələgəlmə ehtimalını artırır:



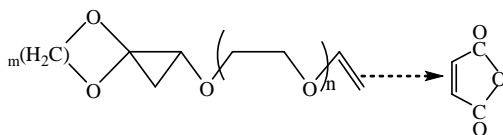
Qeyd etmək lazımdır ki, ilkin monomerlərin müxtəlif nisbətlərində alınmış birgəpolimerlərin İQ spektrlərində ciddi fərqlər müşahidə olunmur. Bu onu göstərir ki, birgəpolimerləşmə prosesi, ilkin birgəmonomerlərin mol nisbətindən və birgəpolimerləşmə dərindən asılı olmayaraq, hər iki birgəmonomerin iştirakı ilə baş verir və ekvimolyar manqa tərkibli birgəpolimerlər alınır.

Cədvəl 8-də verilmiş göstəricilərdən də aydın olur ki, birgəmonomerlərin ilkin nisbi miqdarlarından asılı olmayaraq, bütün hallarda alınan birgəpolimerlər ekvimolyar manqa tərkibinə malik olurlar və bu malein anhidridinin iştirakı ilə gedən elektrodonor təbiətli monomerlərin birgəpolimerləşmə prosesləri üçün xarakterikdir. Cədvəldəki qiymətlərə əsaslanaraq, Faynman-Ross metodu ilə birgəpolimerləşmə sabitləri r_1 və r_2 hesablanmışdır.

Sintez edilmiş monomerlərin malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi ilkin birgəmonomerlər arasında zəif donor-akseptor tipli kompleksin əmələ gəlməsi ilə müşayət olunur.

Cədvəl 8.

Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropil asetalların malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi zamanı əmələ gələn komplekslərin tarazlıq sabitləri



Birləşmənin şifri	R		K_t , l/mol			ΔH , kkal/mol	ΔS , e.v.
	N	m	25°C	45°C	60°C		
3	0	2	0.24	0.19	0.15	1.175	6.06
4	0	3	0.26	0.20	0.16	1.183	5.84
5	0	4	0.28	0.22	0.18	1.105	5.50
6	1	2	0.25	0.23	0.20	1.160	5.92
7	1	3	0.23	0.22	0.20	1.165	6.02
8	1	4	0.22	0.20	0.17	1.171	6.14
9	0	–	0.22	0.18	0.16	0.798	5.44
10	1	–	0.21	0.19	0.16	1.173	5.74

Qeyd olunan monomerlərin iştirakı ilə malein anhidridinin protonlarının kimyəvi sürüşməsinin yerdəyişməsi donor-akseptor kompleksinin əmələ gəlməsini təsdiq edir. İstifadə olunan birgəmonomerlərin 25°C -də malein anhidridi ilə əmələ gətirdikləri komplekslərin kompleks əmələgəlmə sabitlərinin (K_p , l/mol) qiymətləri uyğun olaraq 0.21 ÷ 0.28 mol/l-ə bərabər olurlar (cədvəl 8).

PMR spektrinin köməyi ilə tədqiq olunan kompleksin tərkibi müəyyən edilərkən $\frac{1}{\Delta}$ -nin $\frac{1}{[D]}$ -dən xətti asılılığının müşahidə olunması kompleksin 1:1 mol tərkibində olduğunu göstərir.

Cədvəl 8-dən aydın olur ki, donor monomerin quruluşundakı dəyişikliklər çox ciddi şəkildə kompleks əmələgəlmə sabitinə təsir edir. Beləliklə, malein anhidridinin viniloksi-*hem*-dixlortsiklopropan və onun tsiklik asetalı ilə radikal birgəpolimerləşməsi yükün ötürülməsi yolu ilə kompleks əmələgəlmə mərhələsindən keçərək tərkibində reaksiyayaqabil anhidrid fragmenti və tsiklopropan halqası saxlayan müntəzəm quruluşlu birgəpolimerlərin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir.

Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi tsiklopropilasetalların və onların əsasında alınan məhsulların praktikada istifadə edilməsi

Sintez edilmiş ilkin birləşmələr, onların əsasında alınmış adduktlar, homo- və birgəpolimerlər, hazırlanmış kompozisiya materialları, fiziki-kimyəvi və fiziki-mexaniki göstəricilərinin müəyyən edilməsi məqsədilə sınaqdan keçirilmiş və malik olduğu göstəricilərə uyğun sahələrdə istifadə edilməsinin mümkünlüyü müəyyən edilmişdir.

1. Eksperimental tədqiqatların nəticələri göstərdi ki, sınaqdan keçirilən 4a (2-viniloksi-4.8-dioksaspiro-[2.5.0]-oktil fenilsulfid), 4b (etilen-*bis*-(viniloksil-4.8-dioksaspiro-[2.5.0]-oktil) sulfide, 7a (2-viniloksi-)etoksi-4.8dioksaspiro-[2.5.0]-oktil fenilsulfid və 7b etilen-*bis*-(2-viniloksi-)etoksi-4.8-dioksaspiro-[2.5.0]-oktil sulfide nümunələri antimikrob və antifunqal xassələrə malikdir. Belə ki, qızılı stafilokokklara (*Staphylococcus aureus*) qarşı ən çox aktivlik göstərən 4a və 7a birləşmələri olmuşlar. Bu adduktların məhvedici təsiri həmin maddələrdə 1:400 olan qatılıqda və 20 dəqiqədən sonra müşahidə olunur. Qatılığı 1:800 dəyişdikdə bu təsir 40 dəqiqədən sonra baş verir. Araşdırılmışdır ki, tədqiq olunan birləşmələr məlum antimikrob xassələrə malik etil spirti, rivanol, furasillin, nitrofunqinə nisbətən yüksək antimikrob xassələri göstərirlər. Bu təsir xloraminə nisbətən bir qədər zəif olur. Qeyd olunanları nəzərə alaraq tədqiq olunan birləşmələrdən antiseptik maddələr kimi istifadə etmək və onların əsasında biosid xassəli kompozisiya materialları hazırlamaq olar.

2. Modifikasiya olunmuş birgəpolimerlərin fotoşüaların təsirindən tikilmə prosesi tədqiq edilmiş və şüalandırılmış birgəpolimer təbəqələrinin tikilmə dərəcəsi müəyyənləşdirilmişdir. Bu zaman müxtəlif efirləşmə dərəcəsinə malik birgəpolimerlərdən istifadə edilmiş və onların müxtəlif qatılıqlı məhlullarından tələb olunan qalınlıqda təbəqələr hazırlanmışdır.

Birgəpolimerin modifikasiyası zamanı istifadə olunan modifikatorun (vinilkarbinolun) dixlormetan məhlulunda UB-spektrində maksimumu 204 nm olan udma zolağı müşahidə edilir ki, bu da bilavasitə vinil qrupunun olması ilə əlaqədardır. UB-şüaların təsirindən bu udulma zolağının intensivliyi şüalanma müddətindən asılı olaraq azalır.

Udulma zolağının intensivliklərinin vaxtdan asılı olaraq dəyişməsi İQ-spektrlərin köməyi ilə də qeydə alınmışdır. Bunun üçün 980 sm^{-1} -dəki udulma zolağının (C=C-ikiqat rabitəsi üçün) nisbi intensivliklərinin dəyişməsi nəzərə alınmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, 2 dəq. şüalandırma müddətindən sonra əldə olunmuş nazik polimer təbəqələri öz həllolma qabiliyyətlərini itirirlər. Bu, bilavasitə, ikiqat rabitələrin şüalanma zamanı tikilmə prosesindəki iştirakı ilə əlaqədardır.

Müəyyən edilmişdir ki, birgəpolimer nümunələrinin maksimum tikilmə dərəcəsi 90% olur və 40 san. müddətində başa çatır.

Modifikasiya edilmiş birgəpolimerlərin fotokimyəvi çevrilmələri ilə yanaşı termiki çevrilmələri də əhəmiyyət kəsb edir. Modifikasiya edilmiş birgəpolimerlərin UB-şüalar təsiri zamanı yüksək polimerləşmə aktivliklərinə malik olmaları onların foto- və elektron rezistlərin yaradılmasında istifadəsini təmin etmiş olur.

3. Sintez edilmiş adduktların PVX üçün plastifikator kimi yararlı olmalarını müəyyənləşdirmək üçün əvvəlcə onların donma temperaturları təyin edilmişdir (cədvəl 9). Daha sonra bu birləşmələrin və polivinilxloridin iştirakı ilə hazırlanmış kompozisiyaların termiki davamlılıqları 180°C -də müəyyənləşdirilmişdir. Göstərilmişdir ki, adduktların iştirakında PVX əsasında hazırlanan kompozisiyaların termiki davamlılığı və bir neçə digər xassələri məlum DDF plastifikatorunun iştirakında hazırlanan kompozisiyaların uyğun xassələrindən üstündür (cədvəl 9).

Cədvəl 9.

EDT ilə asetaləvzli tsiklopropilvinil efirlərinin qarışıqlıq təsir reaksiyasından alınan *bis*-adduktların bəzi xassələri

Göstəricilər	Hazırlanmış <i>bis</i> -addukt		
	Monomer 5-dən	Monomer 7-dən	DDF
Rəngi	Saman	Açıq saman	Açıq saman
20°C -də sıxlıq, q/sm ³	0.9435	0.9420	0.9700
Sındırma əmsalı, 20°C -də	1.4510	1.4530	1.479-1.484
Turşu ədədi, mq KON/q	–	–	–
Özlülük, spz, 20°C -də	12.68	13.60	13.82
Alışma temperaturu, °C	188	219	232
Donma temperaturu, °C	-68	-65	–
Uçan maddələrin miqdarı, % (100°C -də 6 saat müddətində)	0.270	0.116	0.026
Sabunlaşma ədədi, mq KON/q	–	–	249

PVX əsasında hazırlanmış kompozisiyaların dartılmada möhkəmlik həddi və nisbi uzanması *bis*-addukt plastifikatorunun miqdarından asılı olaraq aşağıdakı kimi dəyişir: *bis*-addukt plastifikatorun miqdarının 5÷40 küt.% miqdarında dəyişdikdə alınan kompozisiyaların dartılmada möhkəmlik həddi 19.9÷23.2 MPa, nisbi uzanma isə 50%÷295% təşkil edir.

Bis-adduktardan istifadə etməklə PVX əsasında hazırlanan polimer təbəqələrinin və ya plastifikatların fiziki-mexaniki göstəriciləri standart DDF iştirakında hazırlanan plastifikatların göstəricilərinə çox yaxındır. Bəzi hallarda isə onların dartılmada gərginlik həddi, nisbi uzanma və modul (100 %-li) qiymətləri bir qədər yüksək olur. Şaxtaya qarşı davamlılıq nöqtəyi-nəzərindən *bis*-addukt iştirakı ilə PVX əsasında hazırlanmış kompozisiyalar daha üstündür.

NƏTİCƏ

1. Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli müxtəlif tsiklopropil asetalları sintez edilmiş, onların tərkibləri və quruluşları müəyyən olunmuş, sərbəst radikal iştirakında mono- və ditiollarla model birləşmə reaksiyaları həyata keçirilmiş, homo- və birgəpolimerləşmə reaksiyaları aparılmış, alınan aşağı və yüksəkmolekullu birləşmələrin istifadə sahələri müəyyən edilmişdir [1,2,4,17].

2. Divinil efirinin və etilen qlikolun divinil efirinin fazalararası kataliz şəraitində qələvi iştirakında xloroformun hidrolizindən alınmış dixlorkarbenlə reaksiyasından 1.1-*hem* dixelorəvəzli tsiklopropiltərkibli vinil

efirləri sintez olunmuş, onların tərkibləri və quruluşları müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, ilkin komponentlərin nisbətindən asılı olaraq reaksiya mono- və *bis*-1.1-*hem*-dixlorəvəzli tsiklopropil adduktların alınması istiqamətində gedir. Divinil efiri: xloroform = 1:1 nisbətində, TEBA iştirakında 40⁰C-də aparılan reaksiya monoadduktların alınması istiqamətində yüksək çıxımla reallaşır [1,5,9,10].

3. Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli 1.1-dixlor-tsiklopropanların NaH iştirakında qlikollarla qarşılıqlı təsirindən müvafiq tsiklopropil asetallar alınmış və onların mono- və ditiollarla radikal inisiatoru iştirakında birləşmə reaksiyaları aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, tiofenolla aparılan reaksiya nəticəsində monoaddukt, etanditiolla isə *bis*-adduktlar alınır. Alınan kükürdtərkibli asetaləvəzli tsiklopropil efirlərinin quruluşları spektroskopik metodlarla təsdiq edilmişdir [3,14].

4. Sintez edilmiş viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropilasetal monomerlərinin radikal inisiatorlar və kation katalizatorları iştirakında polimerləşməsi prosesi tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki, bu reaksiyalar zamanı aşağımolekul kütləli oliqomerlər alınır, polimerləşmə prosesində sintez olunmuş monomerlərin yalnız vinil qrupları iştirak edir və reaksiya C=C ikiqat rabitənin açılması hesabına baş verir, asetaləvəzli tsiklopropan halqaları isə toxunulmaz qalır [6,7,8,17].

5. (2-viniloksi-)etoksi-4.7-dioksaspiro-[4.2.0] heptanın radikal homopolimerləşməsinin kinetikasi tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, azo-*bis*-izoyağ turşusunun dinitrili iştirakı ilə məhlulda (benzol mühitində) polimerləşmə zamanı reaksiyanın monomərə görə tərtibi 1.0, inisiatora görə isə 0.5-ə bərabərdir ki, bu da əksər vinil monomerlərinin sərbəst radikal polimerləşməsinin qanunauyğunluqlarına müvafiqdir.

6. Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropilasetal monomerlərinin malein anhidridi ilə birgəpolimerləşmə reaksiyaları öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, ilkin monomer qarışıqlarının nisbətindən asılı olmayaraq, bütün hallarda ekvimolyar tərkibə malik birgəpolimerlər alınır və proses aralıq donor-akseptor tipli komplekslərin əmələ gəlməsi ilə baş verir. Prosesi xarakterizə edən parametrlər (r_1 , r_2 , Q-e) təyin edilmiş, spektroskopik üsullardan istifadə etməklə əmələ gələn komplekslərin tarazlıq sabitlərinin qiymətləri müəyyən edilmiş və termodinamik parametrlərin qiymətləri hesablanmışdır [5,12].

7. Sintez olunmuş monomerlərin, adduktların, homo- və birgəpolimerlərin və onların əsasında hazırlanan kompozisiya materiallarının istifadə imkanları müəyyən edilmiş və göstərilmişdir ki:

- İlk monomerlər, S-tərkibli adduktlar və malein anhidridi ilə əmələ gələn birgəpolimerlər bioloji-aktivlik xassələrinə malikdirlər [15,18];

- Sintez olunmuş monomerlərin tiollarla adduktlarının iştirakı ilə PVX əsasında hazırlanmış kompozisiyalar biosid xassəsinə malikdirlər [15,16];

- Anhidrid tərkibli birgəpolimerlər nazik polimer təbəqələr əmələ gətirə bilir və fotolitoqrafik proseslərdə fotorezistlərin hazırlanmasında istifadə üçün yararlıdırlar [11];

Dissertasiya işinin əsas məzmunu aşağıdakı dərc olunmuş elmi işlərdə verilmişdir:

1. Alıyeva, Ş.H. Viniltsiklik asetaləvəzli tsiklopropil efirlərinin sintezi və polimerləşməsi / Ş.H.Alıyeva, R.Z.Şahnəzərli, A.M.Quliyev // Akademik A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubleyinə həsr olunmuş Makromolekullar kimyasının fundamental və tətbiqi polimerləri Respublika elmi konfransının materialları, -Sumqayıt: – 27-28 iyun. – 2013. – s.64-65.

2. Alıyeva, Ş.H. Viniloksitsiklopropanın tsiklik asetallarının sintezi və polimerləşməsi / Ş.H.Alıyeva, R.Z.Şahnəzərli, Q.Ə. Ramazanov [və b.] // Kimya Problemləri jurnalı, Bakı: –2014. – № 3. – s.240-246.

3. İsmayılov, İ.Ə. Tiofenolun funksionaləvəzli 2-(a-xlorvinil) tsiklopropanlara radikal birləşməsi / İ.Ə.İsmayılov, Ş.H.Alıyeva, Q.Ə.Ramazanov [və b.] // Kimya problemləri jurnalı, – Bakı: – 2014. – № 3. – s.392-396.

4. Шахназарли, Р.З. Винилциклопропиловые эфиры:

синтез, радикальные реакции присоединения и полимеризации /Р.З.Шахназарли, Ш.Г.Алыева, А.М.Гулиев //AMEA Polymer Materialları İnstitutunun tədqiqatları (Elmi əsərlərin toplusu), – Sumqayıt: – 2014. – с.32-52.

5. Şahnəzərli, R.Z. Vinil *hem-dixlortsiklopropil* efirinin və onun tsiklik asetalının sintezi və malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi /R.Z.Şahnəzərli,Ş.H.Aliyeva, Q.Ə.Ramazanov [və b.] // Kimya problemləri jurnalı, -Bakı: -2015. -№3. -s.227-234.

6. Shahnazarli, R.Z. Synthesis and Cationic Polymerization of Some Substituted of Vinylcyclo propyl Ethers / R.Z. Shahnazarli, Sh.G.Aliyeva, A.M.Guliyev // Celal Bayar University Journal of Science, – Turkey. – 2015. – v. 11. – p.349-352

7. Шахназарли, Р.З. Катионная полимеризация производных винилциклопропилового эфира / Р.З.Шахназарли, Ш.Г.Алыева, Гулиев А.М.//Академия наук Республики Таджикистан институт химии имени В.И.Никитина АН Республики Таджикистан, – Душанбе: – 27-28 мая. – 2015. – с.157-158.

8. Shahnazarli, R.Z. Cationic polymerization of cyclopropane containing vinyl ethers / R.Z.Shahnazarli, Sh.G.Aliyeva, A.M.Guliyev // 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, – Batumi: – 2015. – p.111.

9. Qarayeva, Ş.H. Tsiklik asetaləvəzli tsiklopropil vinil efiirlərinin sintezi və polimerləşməsi // Sumqayıt Dövlət Universitetinin yaradılmasının 55 illiyinə həsr olunmuş Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər və praktiki baxışlar Beynəlxalq elmi konfransın materialları, – Sumqayıt: – 15-16 noyabr. – 2017. – s.181-182.

10. Гараева, Ш.Г. Реакционноспособные полимеры на основе циклических ацеталей винилоксициклопропанов / Ш.Г.Гараева, Р.З.Шахназарли, А.М.Гулиев // Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri. Gəncə Dövlət Universiteti. Beynəlxalq Elmi Konfrans, – Gəncə: – 04-05 may. – 2018. – s.190-191.

11. Garayeva, Sh.G. Synthesis of cyclic acetals of vinyloxycyclopropanes and photosensitive polymers on their basis /

Sh.G.Garayeva, R.Z.Shahnazarli, G.A.Ramazanov [et al.] // Evropean science revivev, – Vienna: -№ 3-4. – March-April. – 2018. – p.313-321.

12. Shahnazarli, R.Z. Advanced copolymers on the basis of vinylcyclopropyl etners /R.Z.Shahnazarli, Sh.G.Garayeva, G.A.Ramazanov [et.al] // Ivane Javakhishvili Tbilisi State University. Polychar 26. World forum on advanced materials. – Tbilisi: – 10-13 september. – 2018. – p.36.

13. Garayeva, Sh.G. Separate and joint radical polymerization of vinyloxy and (2-vinyloxy-) ethoxy-substituted cyclopropylacetals / Sh.G.Garayeva, R.Z.Shahnazarli, G.A. Ramazanov [et.al] // Ivane Javakhishvili Tbilisi State University. Batumi Shota Rustaveli State University. 6th International Symposium on Polymers and Advanced Materials. – Batumi: – 17-20 July. – 2019. – p. 35.

14. Qarayeva, Ş.H. Viniloksi- və (2-viniloksi)etoksi əvəzli tsiklopropil asetallara mono- və ditiolların sərbəst radikal birləşməsi // Sumqayıt Dövlət Universiteti, Elmi xəbərlər, – Sumqayıt: – 2019. – c.19. – № 3. – s.51-56.

15.Qarayeva, Ş.H. Polivinilxlorid və kükürdtərkibli tsiklopropilasetallar əsasında kompozisiyaların hazırlanması və xassələrinin öyrənilməsi Sumqayıt şəhərinin 70 illik yubileyinə həsr olunmuş Kimya texnologiyası və mühəndisliyinin innovativ inkişaf perspektivləri adlı beynəlxalq elmi konfransının tezisləri və materialları, -Sumqayıt: – 28-29 noyabr. – 2019. – s. 171.

16. Qarayeva, Ş.H. Polivinilxlorid və kükürdtərkibli tsiklopropilasetallar əsasında kompozisiyaların hazırlanması və xassələrinin öyrənilməsi // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Gəncə bölməsi, Xəbərlər məcmuəsi, Elm nəşriyyatı, – Gəncə: -№4 (78). – 2019. – s.67-74.

17. Qarayeva, Ş.H. Viniloksi-və (2-viniloksi)-etoksi əvəzli tsiklopropil asetalların sintezi və radikal polimerləşməsi / Ş.H. Qarayeva, R.Z.Şahnəzərli, Q.Ə.Ramazanov [və b.] // Bakı Dövlət Universiteti, Elmi xəbərlər, – Bakı: – 2019. – № 2. – s.22-30.

18. Шахназарли, Р.З. Компьютерное прогнозирование спектров биологической активности циклопропансодержащих виниловых эфиров / Р.З.Шахназарли, Ш.Г.Гараева // Nizami

Gəncəvinin anadan olmasının 880 illiyinə həsr olunmuş Kimyanın müasir problemləri adlı Respublika Elmi Konfransının Materialları, – Sumqayıt: 15-16 aprel. – 2021. – s.321-324.

Dissertasiyanın müdafiəsi 14 sentyabr 2023 -cü 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 27 iyun 2023-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 21.06.2023

Kağızın formatı: 60*84/^{1/16}

Həcm: 39539

Tiraj: 100