

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА**  
**ИНСТИТУТ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

---

*На правах рукописи*

**ОГТАЙ БАХАДУР ОГЛЫ АБДЬЕВ**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ  
КАРБОНИЛЗАМЕЩЕННЫХ РАЦЕМИЧЕСКИХ,  
ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ И  
НОРБОРНЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ**

**Специальность: 2304.01 – Химия макромолекул  
2306.01 – Органическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации**  
**на соискание ученой степени доктора химических наук**

**Сумгайыт – 2016**

Работа выполнена в **Институте Полимерных Материалов  
Национальной Академии Наук Азербайджана**

Научный консультант: д.х.н., проф. Э.Г.Мамедбейли

Официальные оппоненты: д.х.н. К.Г.Гулиев  
д.х.н. Н.А.Зейналов  
д.х.н., профессор М.А.Рустамов

Ведущая организация: Бакинский Государственный Университет,  
кафедры «Химия высокомолекулярных  
соединений» и «Органическая химия»

Защита состоится «30» сентября 2016 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании  
Диссертационного Совета D01.251 при Институте Полимерных  
Материалов НАН Азербайджана.

Адрес: Az5004, Сумгайыт, ул. С.Вургун, 124

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
Полимерных Материалов

Автореферат разослан «  » \_\_\_\_\_ 201 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета D01.251  
доктор философии в области химии, доцент                      А.З.Чалабиева

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Развитие уровня науки и техники требует создания полимерных материалов с высокими эксплуатационными показателями и специфическими свойствами. При изготовлении светопроводящих пленок, новых эффективных связующих органических стекол, смол, конструкционных материалов широко используются полимеры, полученные сополимеризацией карбонилсодержащих соединений (особенно (мет)акрилатов).

Также соединения, имеющие в своем составе функциональные группы, сопряженные системы, высокоперспективны для получения материалов, применяемых в различных отраслях народного хозяйства. Поэтому синтез новых полифункциональных мономеров, проведение химических превращений, характерных для различных функциональных групп, содержащихся в этих мономерах, а также проведение (со)полимеризации с получением целевых (со)полимеров, является одной из актуальных проблем полимерной химии.

Из таких сополимеров особое значение имеют (со)полимеры, содержащие ароматические группы. Они, помимо вышеуказанных областей применения, используются при приготовлении резистов (как негативных, так и позитивных), их оптически активные представители – для расщепления рацематов на оптически активные энантиомеры, сложноэфирные производные – для получения материалов с внутростабилизирующими свойствами. В последнем случае отпадает вероятность возникновения негативных случаев по причине появления в материале неоднородности в процессе обработки (при применении стабилизаторов эта проблема остается). В последнее время проводятся широкие исследования в области синтеза таких (со)полимеров и изучения возникающих при этом закономерностей.

Однако синтез новых функционалсодержащих полимерных материалов путем (со)полимеризации непредельных соединений, содержащих две или больше карбонильные группы (формил- или ацетилфенил(мет)акрилаты, фурфуралацетон и др.), не осуществлен. Также не проведены исследования по обнаружению зависимостей между характеристическими параметрами процесса. В связи с этим исследования в области синтеза карбонил- и арилсодержащих сополимеров актуальны как с практической, так и теоретической точек зрения.

С другой стороны, аддукты, полученные реакцией (4+2)циклоприсоединения диенов с карбонилсодержащими диенофилами, используют-

ся в качестве душистых веществ, присадок, биологически активных соединений. Материалы, полученные сополимеризацией их с акриловыми эфирами, применяются как резисты, наноккомпозиты, светопоглощающие пленки, в стоматологии – как быстроотверждающиеся композиции с высокой адгезией к металлу и зубной ткани. Поэтому синтезу и исследованию структуры таких аддуктов посвящено множество исследований. Однако в литературе отсутствуют сведения о получении реакцией [4+2]-циклоприсоединения (РЦП) новых рацемических и оптически активных аддуктов, содержащих еще одну карбонильную группу и принадлежащих к классу вышеуказанных соединений.

Синтез таких соединений реакциями, обладающими высокой регио-, стерео- и энантиоселективностью, а также изучение их пространственной структуры, представляет большой интерес.

Диссертация, посвященная таким актуальным проблемам как синтез мономеров, содержащих одну или несколько карбонильных групп, получение на их основе новых рацемических и хиральных аддуктов, (со)полимеров, полимеров и норборненов, изучение их свойств и закономерностей процессов, выполнена в соответствии с планами НИР Института Полимерных Материалов НАН Азербайджана (№ Госрегистрации 0207Az00720, 0111Az2158).

**Целью диссертации** является синтез рацемических и оптически активных карбонилсодержащих (со)полимеров путем (со)полимеризации карбонилсодержащих непредельных соединений с (мет)акрилатами, норборненов – реакцией (4+2)циклоприсоединения ЦПД и ГХЦПД с вышеуказанными карбонилсодержащими непредельными соединениями, изучение зависимости некоторых кинетических параметров (со)полимеризации от электронного характера и местоположения заместителей и специфических особенностей структуры мономеров, а также выявление областей практического применения синтезированных соединений. Для достижения данной цели были решены следующие задачи:

– Разработка нового способа получения арилзамещенных непредельных карбонильных соединений с заменой аминов, невыгодных с экологической и экономической точек зрения, более выгодной с этих точек зрения окисью магния.

– Получение и определение структуры новых карбонилсодержащих рацемических или оптически активных норборненов реакцией диеновой конденсации непредельных карбонильных соединений, содержащих формил-, ацетилзамещенные арильные группы, с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном. Применение новых хиральных

катализаторов реакции, придающих ей высокую энантио- и стереоселективность.

– Подбор оптимальных условий для полимеризации формил- или ацетилзамещенных арилсодержащих непредельных карбонильных соединений, определение зависимости важных параметров полимеризации (скорость, константа скорости, энергия активации) от электронной природы заместителей, их местонахождения и структуры, исследование миграционной и чистой термической полимеризации.

– Проведение сополимеризации содержащих хлор или оксирановую группу 4(2)-формил-, 4(2)-ацетилфенил(мет)акрилатов с метил-2-хлоракрилатом или глицидилметакрилатом, изучение зависимости константы сополимеризации, скорости реакции и состава полученных сополимеров от строения мономеров, электронной структуры и местонахождения заместителей.

– Выявление зависимости констант сополимеризации метакриловой кислоты с формил-, ацетил- и арилсодержащими непредельными карбонильными соединениями от природы растворителя.

– Получение новых карбонилсодержащих оптически активных сополимеров путем сополимеризации формил-, ацетил-, арилзамещенных непредельных карбонильных соединений с L-(-)-ментил(мет)акрилатом и определение особенностей зависимости их оптической активности от условий реакции и состава сополимера.

– Выявление областей применения синтезированных соединений.

**Научная новизна.** Впервые разработан доступный метод синтеза арил(мет)акрилатов, содержащих карбонильную группу, из соответствующих фенолов и хлорангидридов. В качестве дегидрохлорирующего агента вместо используемых в настоящее время аминоксодержащих соединений, невыгодных с экономической и экологической точек зрения, была применена окись магния. Этот метод дает также возможность отказаться от методов, требующих применения щелочей, являющихся причиной получения в результате реакции побочных продуктов.

Впервые методом спектроскопии широко изучена структура карбонил- и арилсодержащих непредельных соединений. Показано, что они состоят, в основном, из s-цис конформаций.

Установлено, что в присутствии окиси магния в результате взаимодействия хлорангидридов (мет)акриловых кислот с ацетилацетоном происходит циклизация. Поэтому вместо ожидаемых карбонилсодержащих метакрилатов получают другие карбонилсодержащие непредельные циклические соединения (2,5-диметил-3-ацетил-5,6-дигидро-4-

пирон, 2-метил-3-ацетил-5,6-дигидро-4-пирон и др.).

Впервые проведена радикальная полимеризация карбонилсодержащих непредельных соединений (формил- и ацетилфенил(мет)акрилатов) и исследованы закономерности процесса. В результате получены новые альдегид- и кетонсодержащие полимеры. Определены значения скорости, константы скорости, энергии активации реакции и кинетическое уравнение полимеризации.

Показано, что скорость полимеризации 2-формилфенилметакрилата и 2-ацетилфенилметакрилата несколько ниже, чем у их 4-замещенных изомеров. Этот факт объясняется экранированием двойной связи метакрилового фрагмента формильной или ацетильной группы, находящейся в 2-положении.

Впервые методом ДТА изучена чистая термическая полимеризация 4-формилфенил(мет)акрилатов и определена энергия активации.

Исследована миграционная полимеризация карбонилсодержащих непредельных соединений (фурфуралацетон, халкон) и выявлены условия, необходимые для ее проведения.

Проведена радикальная сополимеризация 4(2)-формил- или ацетилфенилметакрилатов с глицидилметакрилатом, метил-2-хлоракрилатом и L-(-)-ментилметакрилатом, определены константы сополимеризации и характер зависимости их от структуры мономеров.

Сополимеризацией 4(2)-формил- или ацетилфенилметакрилатов с L-(-)-ментилметакрилатом, а также 2-метокси-4-формилфенил(мет)акрилатов с L-(-)-ментил(мет)акрилатами получены новые оптически активные функционализированные сополимеры. Установлено, что оптическая активность сополимеров линейно зависит от количества оптически активных мономерных звеньев сополимера и не зависит от природы применяемого инициатора, растворителя и температуры реакции.

Установлено, что конденсация 4(2)-формил- и 4(2)-ацетилфенил-акрилатов с циклопентадиеном проходит по второму закону Альдера и количество полученных эндо-изомеров больше, чем экзо-изомеров. Конденсация же циклопентадиена с 4(2)-формил- и 4(2)-ацетилфенилметакрилатами проходит против данного закона и количество полученных эндо-изомеров меньше, чем экзо-изомеров.

Путем проведения сополимеризации 4(2)-формилфенил- и 4(2)-ацетилфенилметакрилатов с метакриловой кислотой в растворителях с различной полярностью установлено, что в этом случае константа сополимеризации зависит от полярности растворителя. В полярной среде константа сополимеризации имеет меньшее значение, чем в неполярной.

**Практическая ценность работы.** Разработан новый доступный метод синтеза карбонилсодержащих ароматических метакрилатов из соответствующих фенолов и хлорангидрида метакриловой кислоты. В качестве дегидрохлорирующего агента вместо используемых в настоящее время аминсодержащих соединений, невыгодных с экономической и экологической точек зрения, была применена окись магния. Этот метод дает также возможность отказаться от методов, требующих применение щелочей, являющихся причиной получения в результате реакции побочных продуктов. С целью получения мономеров, не содержащих следы ингибитора, в качестве ингибитора при их дестилляции была применена однобромистая медь.

Эфиры фенолов норборненовых кислот показывают более высокую антибактериальную активность, по сравнению с широко применяемыми в медицине препаратами, что позволяет предложить их как антибактериальное средство.

1-Метил-3-ацетил-5,6-дигидро-4-пирон уничтожает сорняки (до 90-100%), не влияя на культурные растения. Препарат может быть рекомендован в качестве гербицида.

4-Ацетилфенил-2-метил(5-норборнен)карбоксилат и 4-ацетилфенил-2-(5-норборнен)карбоксилат с высокой эффективностью (90-100%) уничтожают сорняки на хлопковых полях, не вредя самому хлопку. Они предложены в качестве гербицидов в хлопководстве.

Выявлено, что сополимер 4-ацетилфенилметакрилата с глицидилметакрилатом обладает радиационной стойкостью, поэтому его можно использовать как сенсibilизатор в малых дозах при синтезе полимерных материалов.

**Публикация и апробация работы.** По теме диссертации опубликовано 53 научных труда. Из них 8 авторских свидетельств СССР, 31 статья и 14 тезисов. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на: “Материалы международного симпозиума по макромолекулам” (Ташкент, 1978), II международной конференции “Тонкий органический синтез и катализ” (Баку, 2002), конференции, посвященной 100-летию обилею член-корреспондента НАНА Н.Х.Эфендиева (Баку, 2007), Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии (Баку, 2012), V Республиканской научной конференции, посвященной 88-летию национального лидера Г.Алиева (БГУ, 2011), конференции молодых ученых, прошедшей в рамках I научного фестиваля (Баку, 2011), Республиканской научной конференции “Экологические проблемы и экологическое образование”, посвя-

щенной 90-летнему юбилею национального лидера Г.Алиева (БГУ, 2013) и др.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 316 страницах компьютерного текста, содержит 68 рисунков и 74 таблицы. Список литературы насчитывает 353 наименования.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений.

В первой главе изложены закономерности синтеза норборненов, карбонилсодержащих непредельных соединений, (со)полимеризации их с различными мономерами и получения оптически активных сополимеров.

Вторая глава посвящена синтезу, полимеризации и сополимеризации карбонилсодержащих непредельных соединений, получению оптически активных и рацемических сополимеров и обсуждению полученных результатов.

Третья глава посвящена путям практического применения синтезированных соединений.

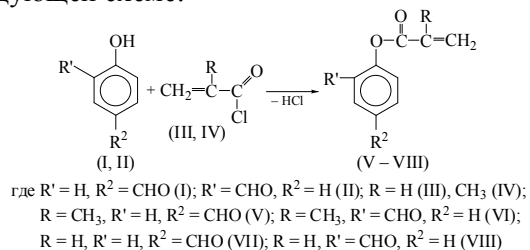
Четвертая глава посвящена методике проведения экспериментов.

## Основное содержание работы

### 1. Синтез карбонилсодержащих непредельных соединений

#### 1.1. Синтез 4(2)-формилфенил(мет)акрилатов

Этот раздел посвящен получению 4(2)-формилфенил(мет)акрилатов (4(2)-ФФ(М)А) взаимодействием 4(2)-формилфенолов (4(2)-ФФ) с соответствующими (мет)акрилоилхлоридами ((М)АХ). Реакция протекает по нижеследующей схеме:

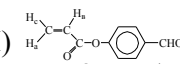


Установлено, что реакция протекает при следующих оптимальных



условиях: концентрация 4(2)-ФФ – 0.55 моль/л, концентрация (М)АХ – 0.83 моль/л, молярное соотношение 4(2)-ФФ : MgO – 1:1.7, температура – 70°C, время реакции – 10 часов, растворитель – диоксан.

В ИК спектре соединения (VII) обнаружены полосы поглощения в нижеследующих областях, см<sup>-1</sup>: 1630 (двойная связь (мет)акрилатного фрагмента), 1500, 1580 (фенильная группа), 1650 (СНО группа) и 1740 (С=О группа).

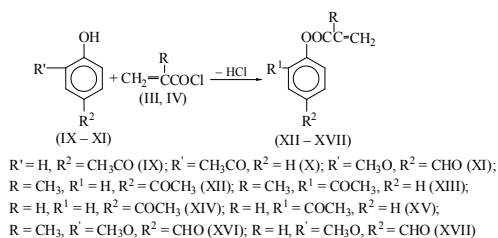
В <sup>1</sup>H ЯМР спектре (VII)  обнаружены следующие сигналы: 6.53к (H<sub>A</sub>, J<sub>AB</sub> = 16 Гц, J<sub>AC</sub> = 2.5 Гц), 6.38 дд (H<sub>B</sub>, J<sub>BA</sub> = 16 Гц, J<sub>BC</sub> = 10 Гц), 6.05 дд (H<sub>C</sub>, H<sub>CB</sub> = 10 Гц, J<sub>CA</sub> = 2.5 Гц), 7.15д (2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4), 7.8д (2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4), 9.85с (H, СНО). В <sup>1</sup>H ЯМР спектрах (V-VIII) также найдены резонансные сигналы, подобные сигналам соединения (I). Они подтверждают структуру синтезированных соединений (V-VIII).

Также химическим способом было подтверждено наличие в 4(2)-ФФ(М)А СНО- и С=С групп. Взаимодействием этиленгликоля с (V-VIII) синтезированы соответствующие диоксолансодержащие производные арилметакрилаты. Подобно этому 4(2)-присоединением циклопентадиена к 4(2)-ФФ(М)А получены новые карбонилсодержащие норборнены. Оба синтеза подтверждают наличие СНО- и С=С групп (в метакрилатных фрагментах) в вышеуказанных метакрилатах.

Чистота полученных соединений (V-VIII) была изучена с помощью ТСХ. В качестве элюента применены различные растворители (диоксан, ацетон, бензол, хлороформ) и их смеси в различных объемных соотношениях (диоксан : ацетон 1 : 2; 1 : 3; 1:5; диоксан : бензол 1 : 1; 1 : 2; 1 : 4 и т.д.). В качестве носителя взяты Silufol-54, окись алюминия (II степени активности), силикагель и др. Во всех случаях обнаружен только один пик.

## 1.2. Синтез 4(2)-ацетиларил(мет)акрилатов

Близкие по своей структуре к 4(2)-ФФ(М)А 4(2)-ацетиларил(мет)акрилаты были синтезированы в оптимальных условиях методом ацилирования из 2-ацетилфенола (2-ОАФ) и 4-ацетилфенола (4-ОАФ).



Соединения XII, XIV были получены в присутствии MgO. Обнаружено, что для получения целевых продуктов с высоким выходом синтез следует проводить при нижеследующих условиях: концентрация 4-ОАФ – 1.7 моль/л, концентрация (М)АХ – 0.63 моль/л, соотношение концентраций 4-ОАФ: (М)АХ 2.7:1, 4-ОАФ : MgO 1:1, температура – 70°C, время – 4 часа, растворитель – бензол (120 мл). В случае же синтеза соединений (XIII, XV) оптимальные условия реакции несколько отличаются: 2-ОАФ : Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> = 1.85 : 1 моль.ч., 2-ОАФ : (М)АХ = 1 : 1.1 моль.ч., растворитель – диоксан, температура – 70°C, продолжительность процесса – 5 часов. Аналогично синтезированы соединения (XVI, XVII).

Структура полученных мономеров была определена методом ИК-, УФ- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии.

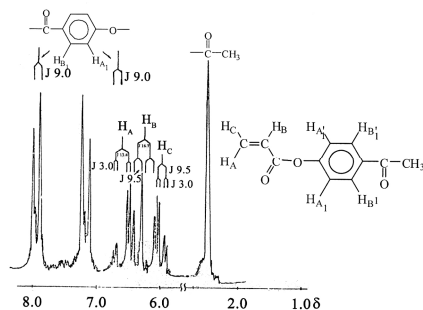


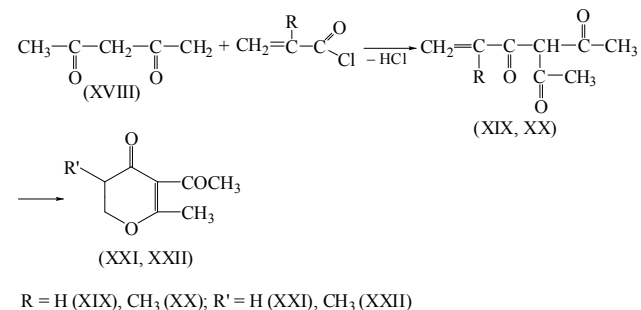
Рис. 1. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр 4-ацетилфенилакрилата

Найденные на <sup>1</sup>H ЯМР-спектре 4-ацетилфенилакрилата (4-АФА) (рис. 1) резонансные сигналы протонов бензольной группы (6.95-7.70 м.д.) и протонов CH<sub>3</sub>-C=O группы (2.45 м.д.), а также другие сигналы, имеющиеся на рис. 1, подтверждают структуру 4-АФА. Химические сдвиги остальных мономеров (XII, XIII, XV-XVIII) также доказывают их строение.

Чистота карбонилсодержащих арилметакрилатов изучалась методами ГЖХ и ТСХ.

### 1.3. Синтез 4-пиронов

Обнаружено, что в результате взаимодействия ацетилацетона (АА) с (М)АХ-ами в диоксане при участии MgO и температуре 70°C происходит циклизация и получаются новые карбонилсодержащие соединения – 4-пироны.



Для получения пиронов с высоким выходом реакцию смесь, состоящую из MgO, АА и диоксана, нагревают 1 час при 100°C. Затем температуру понижают до 75°C, и к смеси при той же температуре прикапывают (М)АХ, после чего смесь, помешивая, продолжают нагревать еще 3 часа. Дистилляцией в вакууме получают пироны с выходом 70-75%.

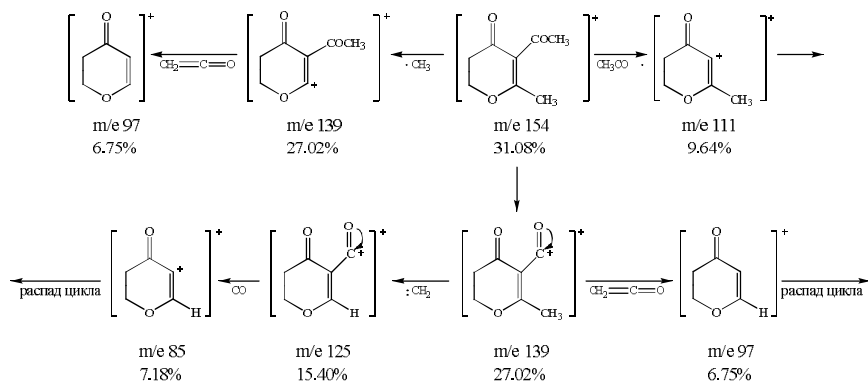
Необходимо отметить, что проведение реакции в бензоле и без нагревания начальной реакционной смеси, состоящей из MgO, АА и растворителя, приводит к получению еще одного интересного соединения – хлорсодержащего пирона.

Структура синтезированных 4-пиронов была подтверждена ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР-, УФ- и масс-спектроскопией. Например, в ИК-спектре 2-метил-[3-ацетил]-5,6-дигидро-4-пирона обнаружены полосы поглощения при 1695, 1590, 1150-1280 см<sup>-1</sup>, характерные для C=O, C=C и C-O-C групп.

В УФ-спектре спиртового раствора данного соединения проявилась полоса поглощения с длиной волны λ<sub>max</sub> = 270 нм (lgε 4.5), характерная для 5,6-дигидро-4-пирона. В <sup>1</sup>H ЯМР-спектре (растворитель – CCl<sub>4</sub>) того же соединения проявились нижеследующие сигналы (δ, м.д.): 4.45м (2H, -CH<sub>2</sub>-O), 2.5м (2H, -CH<sub>2</sub>-C=O), 2.25с (3H, CH<sub>3</sub>-C=), 2.1с (3H, CH<sub>3</sub>-C=C).

Масс-спектр 2-метил-[3-ацетил]-5,6-дигидро-γ-пирона содержит

основной пик  $m/e$  154, соответствующий молекулярному иону  $(C_8H_{10}O_3)^+$ . Кроме того, он содержит пики, соответствующие фрагментации молекулярного иона, протекающей, по-видимому, по схеме (интенсивности пиков рассчитаны относительно максимального пика  $m/e$  43):



Дальнейшая фрагментация приводит к образованию осколочных ионов  $CH_3-O-CH=CH-CO$  ( $m/e$  85),  $CH_2-O-CH=CH-CO$  ( $m/e$  84),  $O-CH=CH-CO$  ( $m/e$  70),  $O-CH-C-C=O$  ( $m/e$  69),  $OCH-CH_2-CO$  ( $m/e$  67), характеризующих распад соответствующих циклических ионов.

Масс-спектр 2,5-диметил-3-ацетил-гидро- $\gamma$ -пирона содержит пик молекулярного иона  $m/e$  168  $(C_9H_{12}O_3)^+$ , схема фрагментации которого аналогична 2-метил-3-ацетил-5,6-дигидро- $\gamma$ -пирону. Расшифровка структуры осколочных ионов с  $m/e$  153 (18.37%), 140 (5.69%), 127 (9.92%), 126 (2.93%), 111 (3.67%), 98 (14.69%) подтверждает структуру 2,5-диметил-3-ацетил-гидро- $\gamma$ -пирона.

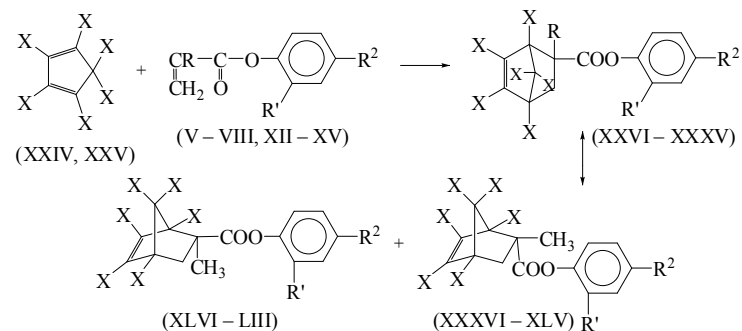
В обоих случаях масс-спектры гидропроизводных  $\gamma$ -пирона не содержат пики нестабильных ионов, что в известной степени облегчило однозначную интерпретацию распада молекулярных ионов.

#### 1.4. [4+2]циклоприсоединение 4(2)-формилфенил(мет)акрилатов и 4(2)-ацетилфенил(мет)акрилатов с цикlopентадиеном и гексахлорциклопентадиеном

Одним из карбонилсодержащих непредельных соединений являются карбонилсодержащие норборнены.

Данный раздел посвящен синтезу, изучению структуры и свойств

карбонилсодержащих норборненов, полученных реакцией [4+2]циклоприсоединения (РЦП) 4(2)-ФФ(М)А и 4(2)-АФ(М)А с цикlopентадиеном (ЦПД) и гексахлорциклопентадиеном (ГХЦПД). Реакция протекает по нижеследующей схеме:



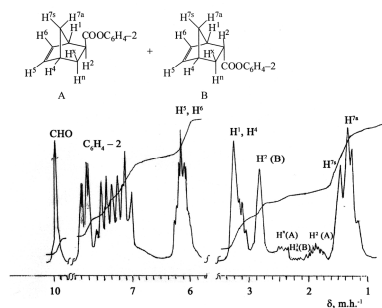
$X = H$  (XXIV),  $Cl$  (XXV);  
 $R = CH_3, R' = H, R^2 = CHO, X = H$  (XXVI);  $R = CH_3, R' = CHO, R^2 = H, X = H$  (XXVII);  
 $R = H, R' = H, R^2 = CHO, X = H$  (XXVIII);  $R = H, R' = H, R^2 = CHO, X = Cl$  (XXIX);  
 $R = H, R' = CHO, R^2 = H, X = H$  (XXX);  $R = H, R' = CHO, R^2 = H, X = Cl$  (XXXI);  
 $R = CH_3, R' = H, R^2 = COCH_3, X = H$  (XXXII);  $R = CH_3, R' = COCH_3, R^2 = H, X = H$  (XXXIII);  
 $R = H, R' = H, R^2 = COCH_3, X = H$  (XXXIV);  $R = H, R' = COCH_3, R^2 = H, X = H$  (XXXV);  
 $R = CH_3, R' = H, R^2 = CHO, X = H$  (XXXVI);  $R = CH_3, R' = CHO, R^2 = H, X = H$  (XXXVII);  
 $R = H, R' = H, R^2 = CHO, X = H$  (XXXVIII);  $R = H, R' = H, R^2 = CHO, X = Cl$  (XXXIX);  
 $R = H, R' = CHO, R^2 = H, X = H$  (XL);  $R = H, R' = CHO, R^2 = H, X = Cl$  (XLI);  
 $R = CH_3, R' = H, R^2 = COCH_3, X = H$  (XLII);  
 $R = CH_3, R' = COCH_3, R^2 = H, X = H$  (XLIII);  $R = H, R' = H, R^2 = COCH_3, X = H$  (XLIV);  
 $R = H, R' = COCH_3, R^2 = H, X = H$  (XLV);  
 $R = CH_3, R' = H, R^2 = CHO, X = H$  (XLVI);  $R = CH_3, R' = CHO, R^2 = H, X = H$  (XLVII);  
 $R = H, R' = H, R^2 = CHO, X = H$  (XLVIII);  $R = H, R' = CHO, R^2 = H, X = H$  (XLIX);  
 $R = CH_3, R' = H, R^2 = COCH_3, X = H$  (L);  $R = CH_3, R' = COCH_3, R^2 = H, X = H$  (LI);  
 $R = H, R' = H, R^2 = COCH_3, X = H$  (LII);  $R = H, R' = COCH_3, R^2 = H, X = H$  (LIII).

Синтез формилсодержащих норборненов проведен при следующих оптимальных условиях: молярное соотношение диена и диенофила (4(2)-ФФ(М)А) – 1:1, растворитель – диоксан, температура реакции – 150°C, продолжительность – 10 часов. А при циклоприсоединении ЦПД с 4(2)-АФ(М)А оптимальные условия были следующими: молярное соотношение диен:диенофил – 1:1.2, температура – 160°C, продолжительность – 8 часов, растворитель – диоксан.

Строение норборненов доказано ИК-,  $^1H$  ЯМР-спектроскопией и химическими методами. В ИК-спектре соединения (XXX) полосы при

1730-1740 и 1250  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для сложноэфирной группы. Кроме этих, в спектре имеются полосы при 1620, 1670, 1580  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащие C=C, C=O, C=C (ароматика) группам.

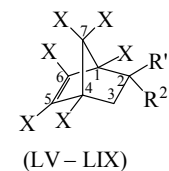
В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре того же соединения (рис. 2) имеются хим.сдвиги 2.84 м.д., принадлежащий экзо- $\text{H}^2$  (эндо-строение норборнена), 1.89 м.д., относящийся к эндо- $\text{H}^2$  протону (экзо-строение норборнена). На основании их интегральных кривых было найдено, что в полученном норборрене молярное соотношение эндо- и экзо-изомеров составляет 2.5:1. Этими методами было выявлено, что молярные соотношения эндо- и экзо-изомеров в остальных норборненах, синтезированных из ЦПД и арилакрилатных диенофилов также равны 2.5:1.



**Рис. 2.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр 2-формилфенил-5-норборнен-2-ил карбоксилата

Аналогично было найдено, что молярное соотношение эндо- и экзо-изомеров, составляющих норборнены, полученные (4+2)циклоприсоединением арилметакрилатных диенофилов и ЦПД, равно 3.1:7.4, норборнены, синтезированные таким образом из арилакрилатов и ГХЦПД, имеют только эндо-конфигурацию. Полученные результаты доказаны также ГЖХ. На основе вышесказанного сделан вывод о том, что в первом случае реакция идет эндостереоспецифически, во втором – экзостереоспецифически, а в третьем – эндостереоселективно.

Для определения изомерного состава полученные норборнены гидролизировали 2%-ным раствором КОН (растворитель – метанол). Из полученной смеси кислот методом йодолактона разделяли эндо- и экзо-кислоты:

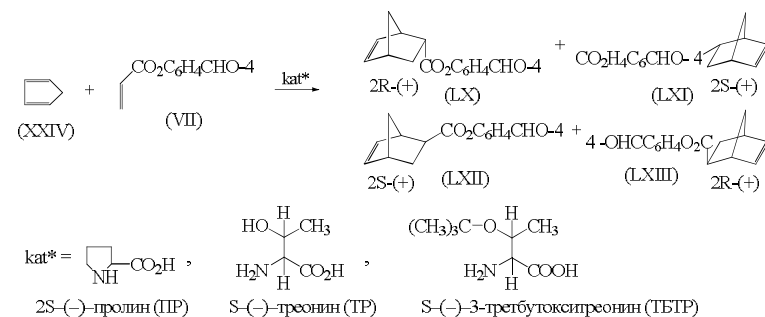


R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = COOH, X = H (LV); R<sup>1</sup> = COOH, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, X = H (LVI);  
 R<sup>1</sup> = COOH, R<sup>2</sup> = H, X = H (LVII); R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = COOH, X = Cl (LVIII);  
 R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = COOH, X = H (LIX).

Установлено, что норборнены, также смеси кислот, полученные вышеуказанным методом, состоят из эндо- и экзо-изомеров. При применении в реакции аддуктов диенофила карбонилсодержащих арилакрилатов содержание содержания эндо-изомера норборнена и смеси кислот выше, чем экзо-изомера. Содержание экзо-изомера норборненов и смеси кислот, синтезированных из аддуктов диенофила карбонилсодержащих арилметакрилатов, больше, чем эндо-изомера.

### 1.5. Синтез оптически активного карбонил- и фенилсодержащего норборнена в присутствии хиральных катализаторов

Асимметрической реакцией (4+2)циклоприсоединения синтезирован новый оптически активный норборнен:



В процессе в качестве хирального катализатора были использованы аминокислоты.

Реакция проведена в присутствии растворителей в температурном интервале -40÷(+20°C). В процессе на 1 моль диенофила применено

эквивалентное содержание 0.1-0.75 катализатора (табл. 1).

Таблица 1

Влияние катализатора, температуры и растворителя на оптический выход норборнена

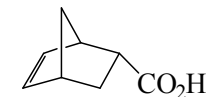
Температура, °С	Растворитель	Катализатор	Мольное соотношение катализатор:диенофил	Выход, %	Изомерный состав, %		Оптический выход, %	$[\alpha]_D^{20}$ , С 0.15 CH <sub>3</sub> OH, градус
					эндо-	экзо-		
20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3-ТБТР	0.1	82	95	5	40	34.88
-10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3-ТБТР	0.1	71	96	6	55	47.96
-30	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3-ТБТР	0.1	63	99	1	64	55.80
-40	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3-ТБТР	0.1	60	99	1	82	69.76
-10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3-ТБТР	0.5	73	97	3	55	47.96
-10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3-ТБТР	0.75	74	96	4	56	48.83
20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ПР	0.1	85	97	3	36	31.40
-10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ПР	0.1	74	97	2	52	44.34
-30	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ПР	0.1	68	99	1	62	54.00
-40	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ПР	0.1	62	99	1	79	67.29
20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ПР	0.1	84	95	5	38	38.14
20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	3-ТБТР	0.1	80	98	2	39	32.41
20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	ПР	0.1	82	97	3	35	30.40
20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	ТР	0.1	81	97	3	37	32.24

Как видно из таблицы, при уменьшении температуры реакции оптический выход аддукта увеличивается (с 36-40% при 20°C до 79-82% при -40°C), а общий выход, наоборот, падает (с 82-85% при 20°C до 60-62% при -40°C).

Самое высокое значение общего выхода продукта получается при использовании в качестве катализатора 2S(-)-пролина (85%). А самое высокое значение оптического выхода – S(-)-третбутокситреонина (82%). Количество катализатора и природа растворителя мало влияют на оптический и общий выход.

С целью определения оптического выхода полученное соединение методом гидролиза было превращено в соединение с максимальной чистотой (LXIV).





2R-(+)- (LXIV)

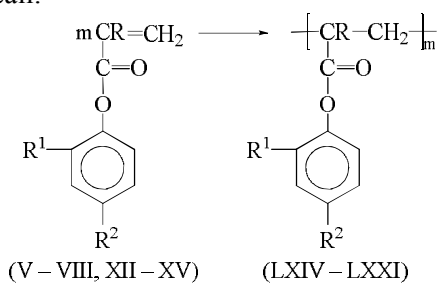
Оптический выход определялся путем сравнения угла вращения полученной эндо-норборнен-5-ен-2-карбоновой кислоты с углом вращения подобной 2-R-(+)-норборненкарбоновой кислоты с абсолютной конфигурацией. Также корреляцией знака угла вращения кислоты (LXIV) со знаком угла вращения подобной ей по структуре кислоты с известной конфигурацией была определена конфигурация полученной кислоты: 2R-(+).

## 2. Полимеризация карбонилсодержащих непредельных соединений

### 2.1. Радикальная полимеризация 4(2)-формил-, ацетиларил(мет)акрилатов

В качестве исходного мономера для реакций полимеризации были использованы 4-формилфенилметакрилат (4-ФФМА), 2-формилфенилметакрилат (2-ФФМА), 4-формилфенилакрилат (4-ФФА), 2-формилфенилакрилат (2-ФФА), 4-ацетилфенилмет (4-АФМА), 2-ацетилфенилметакрилат (2-АФМА), 4-ацетилфенилакрилат (4-АФА), 2-ацетилфенилакрилат (2-АФА).

Процесс проведен при следующих оптимальных условиях: температура – 70°C, концентрация инициатора (ПБ) –  $0.95 \cdot 10^{-3}$  моль/л, концентрация мономеров – 2 моль/л, время полимеризации – 4 часа, растворитель – диоксан.

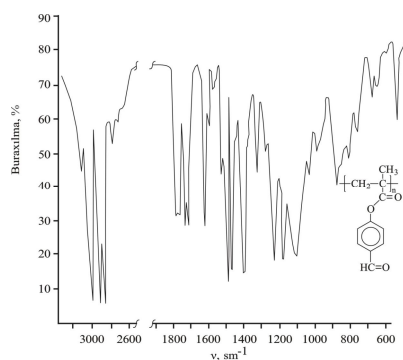


R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CHO (LXIV); R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = CHO, R<sup>2</sup> = H (LXV);

$R = H, R^1 = H, R^2 = CHO$  (LXVI);  $R = H, R^1 = CHO, R^2 = H$  (LXVII);  
 $R = CH_3, R^1 = H, R^2 = COCH_3$  (LXVIII);  $R = CH_3, R^1 = COCH_3, R^2 = H$  (LXIX);  
 $R = H, R^1 = H, R^2 = COCH_3$  (LXX);  $R = H, R^1 = COCH_3, R^2 = H$  (LXXI)  
 $m$  – целое, положительное число

Полученные полимеры – белые порошки, растворяющиеся в диоксане, хлороформе, ацетоне и ДМФА.

Структура полимеров определена ИК-,  $^1H$  ЯМР-спектроскопией и элементным анализом. В  $^1H$  ЯМР-спектре 4-ФФМА обнаружены нижеследующие резонансные сигналы ( $\delta$ , м.д.): 1.2с (3H, C–CH<sub>3</sub>); 1.73м (2H, –CH<sub>2</sub>–); 6.88-7.63м (4H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><); 9.88с (1H, CHO). В спектре не найдены хим.сдвиги в области 5.5-6.5 м.д., характерные для протонов HC=CH<sub>2</sub> группы.



**Рис. 3.** ИК-спектр полимера 4-формилфенилметакрилата

В ИК-спектре полимера (рис. 3) найдены частоты, относящиеся к бензольной (1605, 1580, 1503  $cm^{-1}$ ), C=O, C–O (2940, 1648-1656, 1442-1455, 1207  $cm^{-1}$ ), карбонильной (1720-1760  $cm^{-1}$ ), CHO (2780  $cm^{-1}$ ) группам. Аналогично, в ИК- и  $^1H$  ЯМР-спектрах остальных полимеров найдены частоты, подтверждающие их строение.

Используя полученные данные, определены скорость, константа скорости, энергия активации полимеризации и выведены уравнения зависимости скорости реакции от концентрации мономеров и инициаторов. Показано, что скорость полимеризации зависит от концентрации мономеров по 1 порядку, инициаторов – по 0.5 порядку и описывается уравнением  $v = k[M] \cdot [I]^{0.5}$ , где:

$k$  – константа скорости, М,  $I$  – концентрация мономеров и инициатора, соответственно, моль/л.

Выявлено, что скорость реакции полимеризации зависит от месторасположения карбонильных групп в бензольном ядре (табл. 2).

Таблица 2.

Кинетические показатели полимеризации 4(2)-ФФ(М)А и 4(2)-АФ(М)А (концентрация мономеров – 2 моль/л, концентрация инициатора –  $0.95 \cdot 10^{-3}$  моль/л, температура – 70°C).

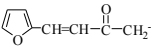
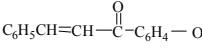
№	Показатели	Мономеры							
		4-ФФМА	2-ФФМА	4-ФФА	2-ФФА	4-АФМА	2-АФМА	4-АФА	2-АФА
1	$v \cdot 10^4$ , моль/л·сек	0.97	0.66	1.95	1.94	1.22	0.67	1.41	1.38
2	$k \cdot 10^4$ , л/моль·сек	15.94	10.73	31.45	30.36	19.83	10.14	22.46	22.1
3	E, кДж/моль	73.74	88.17	54.97	52.8	69.13	81.44	49.82	52.4

Скорость, константа скорости полимеризации 2-ФФМА и 2-АФМА меньше, чем у 4-замещенных изомеров, а энергия активации, наоборот, выше. Причиной различия полимеризационной способности 2- и 4-изомеров ФФМА и АФМА являются пространственные затруднения, т.к. метильная группа метакрилового фрагмента и формильная или ацетильная группа фенильного заместителя 2-замещенных изомеров расположены близко друг к другу. Во время полимеризации они вместе затрудняют приближение макрорадикала и мономера. У 4-замещенных изомеров такого затруднения не наблюдается из-за дальности расположения формильного и ацетильного заместителей. Нужно отметить, что сказанное относится только к эфирам метакриловой кислоты, которые при двойной связи имеют метильные группы. В составе 2-ФФА и 2-АФА метильные группы отсутствуют. Поэтому формильный и ацетильный заместители не создают пространственного затруднения у двойной связи акриловой группы, несмотря на их нахождение в 2-положении, как у 2-ФФА и 2-АФА. В результате кинетические показатели 4(2)-ФФА и 4(2)-АФА оказались близкими.

При полимеризации 4(2)-ФФМА и 4(2)-АФМА в массе после появления "гель-эффекта" через некоторое время, по причине появления высокого количественного избытка 2-АФМА (или 2-ФФМА) над количеством 4-замещенных изомеров, скорость реакции 2-замещенных изомеров становится близкой к скорости 4-замещенных изомеров и "орто-эффект" в процессе действует лишь частично.

Обнаружено, что скорость и константа скорости полимеризации 4(2)-ФФМА и 4(2)-АФМА ниже, чем у их акрилатных аналогов. Это явление объясняется тем, что метильная группа, имеющая +I индукционный и +M мезомерный эффекты, уменьшает полярность С=С группы метакрилатного фрагмента. Вопреки этому, карбонилсодержащие акрилаты не имеют в своем составе заместителя, как метильная группа у С=С акрилатного фрагмента, уменьшающего полярность той же двойной связи. В итоге появляются вышеуказанные выводы. Такие же выводы сделаны также при чисто термической полимеризации 4-ФФА и 4-ФФМА. Установлено, что 4-ФФА более реакционноспособен, чем 4-ФФМА, т.к. энергия активации первого мономера (70.77 кДж/моль) ниже, чем второго (80.53 кДж/моль).

Изучена полимеризация 1-(фурил)-1-бутен-2-она (ФБ) и 1-фенил-3-(4'-оксифенил)-1-пропен-3-она (ФОПО), принадлежащих к карбонильным непредельным соединениям. Получены полимеры, содержащие в основной цепи карбонильную группу. Наличие этой группы, способной к взаимодействию с оксимами, меркаптанами и т.п., в основной цепи может привести к образованию материалов с ценными свойствами. С другой стороны, исследование влияния заместителей на способность мономеров к полимеризации имеет особую значимость. Но их радикальная полимеризация или не идет, или осуществляется с незначительным выходом. Поэтому полимеризация этих мономеров проведена по анионному способу.

Выявлено, что из-за более низкой стабильности аниона , полученного из ФБ, по сравнению с анионом , полученным из ФОПО, ФБ показывает более высокую активность при их полимеризации, чем ФОПО при следующих условиях полимеризации: концентрация мономера – 15 моль/л, продолжительность – 48 часов, температура – 20°C, катализатор – изопронат лития. Выход полимера ФБ – 65%, ФОПО – 50.1%.

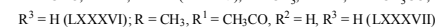
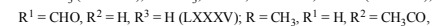
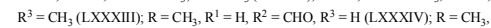
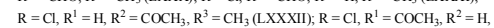
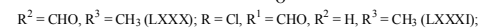
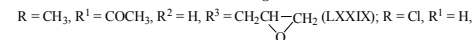
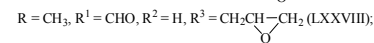
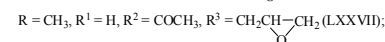
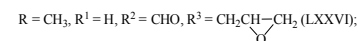
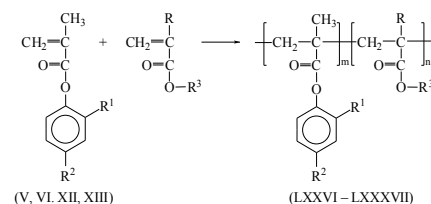
Анализ данных, приведенных в работе, и литературных источников показал, что при гомополимеризации арил(мет)акрилаты и арилвинилкетоны, относящиеся к одному классу соединений (карбонилсодержащих непредельных соединений), показывают общие свойства: зависимость способности мономеров к полимеризации от их структуры, состава, условий реакции и наличия в молекуле сопряженных систем. Они имеют также и отличительные свойства: акрилаты, в отличие от арилви-

нилкетон, или не вступают, или незначительно вступают в миграционную полимеризацию.

### 3. Сополимеризация карбонилсодержащих арил(мет)акрилатов с другими метакрилатами

#### 3.1. Сополимеризация 4(2)-формил-, 4(2)-ацетилфенил(мет)акрилатов с глицидилметакрилатом, метил-2-хлоракрилатом и метакриловой кислотой

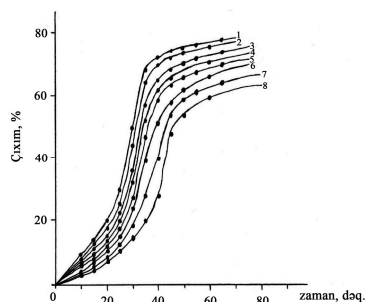
Вышеотмеченные проблемы (зависимость некоторых важных параметров полимеризации от строения, состава арилметакрилатов) при сополимеризации арил(мет)акрилатов с другими мономерами показывают себя в еще большей степени, чем в случае их гомополимеризации. С другой стороны, сополимеризацией карбонилсодержащих арилметакрилатов с другими мономерами можно получить неограниченное число различных сополимеров, обладающим комплексом ценных свойств, путем изменения природы и относительного количества звеньев арилметакрилатов и сомономеров. Поэтому в данном разделе исследована сополимеризация 4(2)-ФФ(М)А с глицидилметакрилатом (ГМА), метил-2-хлоракрилатом (М-2-ХА) и метакриловой кислотой (МАК).



Сополимеризация проводилась в различных условиях, в

зависимости от целей.

Для определения константы сополимеризации процесс был проведен при 80°C, суммарной концентрации мономеров 2.5 моль/л, концентрации инициатора (перекись бензоила) 0.09 моль% от суммарного количества мономеров, в качестве растворителя использовался диоксан. Сополимеризация была проведена до небольшой степени превращения (7-12%).



**Рис. 4.** Зависимость выхода сополимеров ГМА с 4-FFMA (1, 2), 2-ФФМА (3, 4), 4-АФМА (5, 6) и 2-АФМА (7, 8) при 80°C от времени сополимеризации в массе. Количество 4(2)-ФФМА и 4(2)-АФМА в начальной смеси мономеров, моль%: 20 (1, 3, 5, 7) и 10 (2, 4, 6, 8).

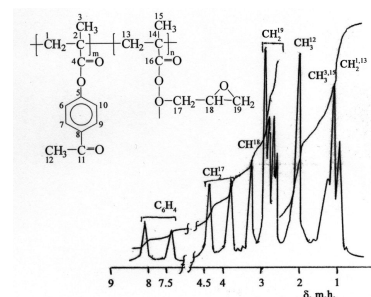
Для изучения кинетики сополимеризации (рис. 4) процесс проводился в массе, при 80°C, при одинаковой суммарной концентрации мономеров (0.06 моль/л) в каждом опыте, количество арил(мет)акрилатов составляло 10 или 20 моль% от общего количества смеси, количество перекиси бензоила составляло 0.09 моль% от количества смеси. Полученный сополимер растворялся в хлороформе, отфильтровывался, затем осаждался в метиловом спирте. Остаток сушили в вакууме (30-40°/2 кПа) до постоянного веса. Для получения высокой чистоты полимеров, операция очистки повторялась 3 раза.

Для изучения влияния растворителя на реакционную способность сополимеризация 4(2)-АФМА и 4(2)-ФФМА была проведена в бензоле (неполярная среда) и смеси бензол-ДМФА (полярная среда) при 60°C. В качестве осадителя был применен CCl<sub>4</sub>. Очистка сополимеров проводилась по вышеуказанной методике.

Строение сополимеров определено ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H- и ЯМР <sup>13</sup>C-спектроскопией и элементным анализом.

В ИК-спектре 4-АФМА-со-ГМА найдены нижеследующие харак-

теристические частоты ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1710 ( $\text{C}=\text{O}$  в  $\text{C}_6\text{H}_4<$ ), 1610, 3040 ( $\text{C}_6\text{H}_4<$ ), 1390 ( $\text{CH}_3-$ ) и 830, 920, 1255 ( $\text{CH}_2-\text{CH}$ ).



**Рис. 5.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр 4-АФМА-со-ГМА

В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре 4-АФМА-со-ГМА (рис. 5) найдены нижеследующие химические сдвиги ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.4с (2H,  $\text{C}_6\text{H}_2<$ ), 8.05с (2H,  $\text{C}_6\text{H}_2<$ ), 4.45-3.87м (2H,  $\text{COOCH}_2$ ), 3.21м (1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 2.65-2.85м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.8-1.82м (10H, 2 $\text{CH}_2$ , 2 $\text{CH}_3$ ), 2.07с (3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ).

Из спектров видно, что сополимеризация идет по двойной  $\text{C}=\text{C}$  связи  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-$  групп. Спектры остальных сополимеров (LXXVI, LXXVIII-LXXXVII) также подтверждают их структуру.

Обнаружено (рис. 4), что с повышением количества 4(2)-ФФМА или 4(2)-АФМА в начальной реакционной смеси мономеров скорость сополимеризации растет. Этот факт объясняется наличием в составе мономера имеющей сильный  $-M$  эффект карбонильной группы, которая через сопряженную систему мономера усиливает полярность  $\text{C}=\text{C}$  связи (мет)акрилового фрагмента. Она становится более реакционноспособной, чем двойные связи сомономеров, не имеющих такие сильные электроакцепторные заместители, как 4(2)-ФФМА и 4(2)-АФМА. Поэтому с повышением количества карбонильных арилметакрилатов в смеси мономеров растет и скорость сополимеризации.

*Таблица 3.*

Сополимеризация 4(2)-АФМА и 4(2)-ФФМА [ $M_1$ ] с ГМА и М-2-ХА [ $M_2$ ].

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
1	2	3	4	5
4-ФФМА	ГМА	1.2	0.91	1.09
2-ФФМА		1.03	0.87	0.9
4-АФМА		1.09	0.82	0.89
2-АФМА		0.83	0.71	0.59

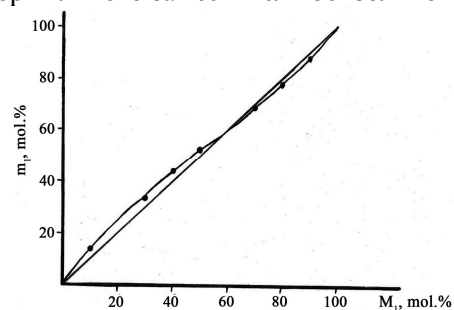
1	2	3	4	5
4-ФФМА	M-2-ХА	0.89	1.20	1.07
2-ФФМА		0.65	1.36	0.88
4-АФМА		0.82	1.31	1.07
2-АФМА		0.54	1.46	0.79

Для выяснения влияния структуры мономеров на значение константы сополимеризации определены значения константы сополимеризации 4(2)-АФМА и 4(2)-ФФМА с ГМА и M-2-ХА (табл. 3).

Из таблицы видно, что при сополимеризации 4(2)-АФМА и 4(2)-ФФМА с ГМА константа сополимеризации арилметакрилатов выше, чем константа сополимеризации ГМА. Это можно объяснить тем, что ацетил- или формильная группы притягиванием к себе части  $\pi$ -электронов повышают полярность  $C=C$  группы акрилатного фрагмента. В ГМА же электроакцепторные группы отсутствуют. Поэтому  $r_1 > r_2$ . По этой причине сополимер обогащен арил(мет)акрилатными звеньями.

Вопреки этому, в случае сополимеризации тех же (мет)акрилатов с M-2-ХА значения константы сополимеризации карбонилсодержащих арил(мет)акрилатов ниже, чем M-2-ХА, из-за наличия у двойной  $C=C$  связи атома хлора, имеющего высокий индукционный эффект.

Сравнение значений констант сополимеризации 4(2)-АФМА и 4(2)-ФФМА с идентичными мономерами (например, ГМА, M-2-ХА) показало, что для 4-замещенных изомеров они выше, чем для 2-замещенных. Причиной этому является экранирующее влияние приближения макрорадикала к мономеру со стороны находящегося в 2-положении ацетильного или формильного заместителя бензольной группы.



**Рис. 6.** Зависимость содержания мономера в сополимере 2-АФМА–ГМА от содержания мономера в начальной реакционной смеси.

При сополимеризации 2-АФМА с ГМА  $r_1 < 1$ ,  $r_2 < 1$  и в сополимере



существует азеотропная точка (рис. 6). В остальных случаях  $r_1 > 1$ ,  $r_2 < 1$  и азеотропность в системе отсутствует. Кроме случаев сополимеризации 4-АФМА с ГМА, М-2-ХА и 4-ФФМА с М-2-ХА в остальных процессах имеется тенденция к чередованию.

Также из таблицы 3 видно, что значения зависимости  $r_1$ ,  $r_2$  от электронного характера, местонахождения заместителей и структуры мономеров при сополимеризации 4(2)-АФМА, 4(2)-ФФМА с ГМА и МАК похожи.

Проведением процесса сополимеризации в неполярной (бензол) и полярной (бензол-ДМФА) средах изучено влияние полярности растворителя на значение констант сополимеризации (табл. 4).

Таблица 4

Значения константы сополимеризации в бензоле и смеси бензол-ДМФА (соотношение 3:1 по объему) 4(2)-АФМА, 4(2)-ФФМА ( $M_1$ ) с МАК ( $M_2$ ).

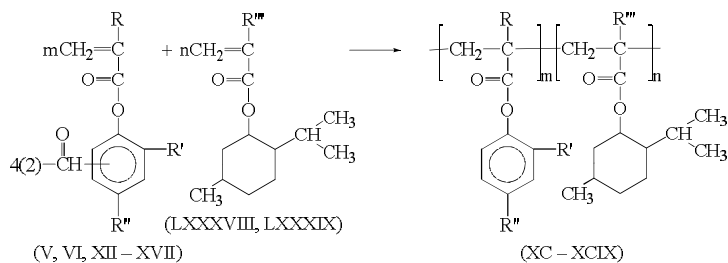
$M_1$	$M_2$	Сополимеризация в бензоле		Сополимеризация в смеси ДМФА-бензол	
		$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
4-ФФМА	МАК	0.87	0.42	1.73	0.2
2-ФФМА		0.64	0.44	1.55	0.22
4-АФМА		0.85	0.43	1.39	0.21
2-АФМА		0.59	0.41	1.2	0.18

Из данной таблицы видно, что значения  $r_1$ , полученные при проведении сополимеризации в полярной среде (смесь бензол-ДМФА), выше, чем в неполярной (бензол), и, наоборот, значения  $r_2$  в полярной смеси ниже, чем в неполярной. Этим доказано, что полярность среды также влияет на значение констант сополимеризации. Данный факт объясняется образованием в полярной среде комплекса. В среде бензола такой комплекс не возникает и МАК состоит из димера. Его полимеризационная способность выше, чем указанного выше комплекса. Из-за этого значения  $r_2$ , полученные в смеси ДМФА-бензол, ниже, чем в бензоле.

### 3.2. Синтез оптически активных сополимеров сополимеризацией карбонил-, арилсодержащих соединений с L-(-)-ментил(мет)акрилатами

Для получения новых карбонилсодержащих оптически активных сополимеров проведена сополимеризация 4(2)-ФФМА, 4(2)-АФ(М)А, 2-метокси-4-формилфенилакрилата (МФФА) и 2--метокси-4-формил-

фенилметакрилата (МФФМА) с L-(-)-ментилакрилатом (L-(-)-МтА) и L-(-)-ментилметакрилатом (L-(-)-МтМА).



m, n – целые числа

R = CH<sub>3</sub>, R' = H, R'' = CHO, R''' = CH<sub>3</sub> (XC); R = CH<sub>3</sub>, R' = CHO, R'' = H, R''' = CH<sub>3</sub> (XCI);

R = CH<sub>3</sub>, R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = CHO, R''' = CH<sub>3</sub> (XCII); R = CH<sub>3</sub>, R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = CHO,

R''' = H (XCIII); R = H, R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = CHO, R''' = CH<sub>3</sub> (XCIV); R = H, R' = OCH<sub>3</sub>,

R'' = CHO, R''' = H (XCV); R = CH<sub>3</sub>, R' = H, R'' = COCH<sub>3</sub>, R''' = CH<sub>3</sub> (XCVI); R = CH<sub>3</sub>,

R' = H, R'' = COCH<sub>3</sub>, R''' = CH<sub>3</sub> (XCVII); R = H, R' = H, R'' = COCH<sub>3</sub>, R''' = CH<sub>3</sub> (XCVIII);

R = H, R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = CHO, R''' = CH<sub>3</sub> (XCIX)

Сополимеризация осуществлена в условиях, идентичных сополимеризации арилметакрилатов с ГМА.

Синтезированные белые порошкообразные оптически активные сополимеры растворяются в хлороформе, диоксане, ДМФА и бензоле.

Значения констант сополимеризации даны в табл. 5.

Таблица 5

Константы сополимеризации 4(2)-ФФМА, 4(2)-АФ(М)А и МФФ(М)А с L-(-)-Мт(М)А

M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> ·r <sub>2</sub>	$\frac{1}{r_1}$	$\frac{1}{r_2}$
2-ФФМА	L-(-)-МтМА	0.96	0.43	0.41	1.04	2.32
4-ФФМА	L-(-)-МтМА	1.12	0.41	0.46	0.89	2.44
МФФМА	L-(-)-МтМА	1.03	0.58	0.6		
МФФМА	L-(-)-МтА	1.1	0.45	0.5		
МФФА	L-(-)-МтМА	0.78	0.66	0.51		
МФФА	L-(-)-МтА	0.89	0.72	0.64		
4-АФМА	L-(-)-МтМА	1.20	0.75	0.9	0.83	1.33
2-АФМА	L-(-)-МтМА	0.90	0.86	0.77	1.11	1.16
4-АФА	L-(-)-МтМА	1.11	0.79	0.88	0.9	1.27
2-АФА	L-(-)-МтМА	0.91	0.74	0.67	1.09	1.35

Из таблицы 5 видно, что характер зависимости константы сополимеризации 4(2)-ФФМА и 4(2)-АФМА с L-(-)-МтМА от структуры мономеров похож на характер зависимости константы сополимеризации вышеуказанных арилметакрилатов с ГМА от структуры исходных мономеров.

Определена оптическая активность  $[\alpha]_D^{25}$  полученных сополимеров. Осуществлением сополимеризации в различных условиях выявлено, что оптическая активность полимеров не зависит от условий реакции.

Структура и химический состав синтезированных сополимеров подтверждены ИК-,  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопией, элементарным анализом и спектрополяриметрическим методом.

В ИК-спектре соединения (ХСШ) обнаружены нижеследующие характеристические частоты ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ): 1730 ( $-\text{C}=\text{O}-$ ), 1684 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1570-1584, 3046 ( $-\text{C}-\text{H}$ ), 1440-1450 ( $-\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1370-1384 ( $\text{CH}_3$ ).

На рис. 7 приведен  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр сополимера 4-АФА-L-(-)-МтМА. Он, как и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры остальных вновь синтезированных оптически активных соединений, подтверждает вышеуказанную структуру.

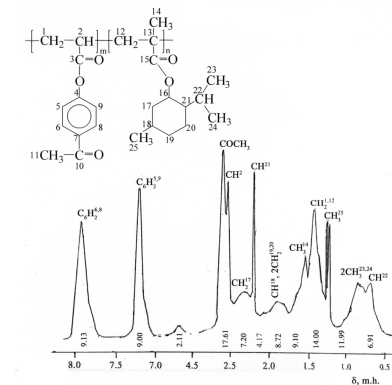
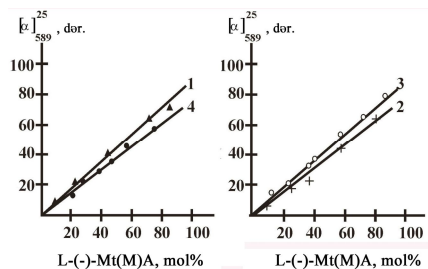


Рис. 7.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр сополимера 4-АФА с L-(-)-МтМА

Также изучена зависимость оптической активности сополимеров L-(-)-МтМА с 4(2)-МФФ(М)А от состава L-(-)-МтМА-со-МФФ(М)А (рис. 8).



**Рис. 8.** Зависимость оптической активности сополимеров от содержания (мол%) L-(-)-Mt(M)A в МФФМА-со-L-(-)-MtMA (1), МФФМА-со-L-(-)-MтA (2), МФФА-со-L-(-)-MтMA (3) и МФФА-со-L-(-)-MтA (4).

Как видно из рисунка, зависимость носит линейный характер. Это говорит о том, что в основной цепи полимеров отсутствуют области спирального характера.

#### 4. Возможности практического использования синтезированных соединений

Этот раздел посвящен нахождению путей практического применения синтезированных соединений. В результате проведенных исследований выявлено, что полученные карбонилсодержащие норборнены являются биологически активными веществами, обладающими антимикробной активностью.

Ацетилфениловые эфиры норборненкарбоновых кислот имеют возможность уничтожать сорняки на хлопковых полях.

2-Метил-3-ацетил-5,6-дигидропироны обладают гербицидной активностью, испытанной на зерновых полях.

В Институте Радиационных проблем НАН Азербайджана была испытана радиационная стойкость сополимера ацетилфенилметакрилата с глицидилметакрилатом.

##### 4.1. Биологическая активность

Биологическая активность синтезированных соединений была испытана на кафедре микробиологии Азербайджанского Медицинского Университета.

Установлено, что синтезированные нами ацетилфениловые эфиры норборненовых кислот показывают более высокую антимикробную ак-

тивность, по сравнению с такими соединениями, используемыми в качестве антимикробных, как фурацилин, риванол, хлорамин, карболовая кислота. Показано, что из всех испытанных соединений наибольшую антимикробную активность имеют альдегидсодержащие норборнены.

#### 4.2. Гербицидная активность

Гербицидная активность 4-ацетилфенил-2-метил-2-(5-норборнен)-карбоксилата и 4-ацетилфенил-2-(5-норборнен)карбоксилата была изучена на испытательной установке НИИ Хлопководства Аграрного Научного Центра при Министерстве сельского хозяйства Азербайджана. Установлено, что оба норборненкарбоксилата обладают высокой гербицидной активностью и могут быть рекомендованы к использованию в качестве гербицида.

Синтезированный нами 2-метил-3-ацетил-5,6-дигидро-4-пирон был исследован на гербицидную активность на зерновых полях кафедрой “Растениеводство и Защита растений” Азербайджанского Государственного Аграрного Университета. Испытание показало, что пирон обладает высокой гербицидной активностью. Его доза в 1 кг/га почти полностью уничтожает растущие на зерновых полях сорняки, не вредит подсолнечнику и зерновым. Вещество можно рекомендовать в качестве гербицида.

#### 4.3. Стойкость к радиационному излучению

На  $\gamma$ -установке Института Радиационных Проблем НАН Азербайджана был изучен синтезированный нами сополимер ацетилфенилметакрилата с глицидилметакрилатом. Выявлено, что он выдерживает дозу 2000 кГр. В связи с этим данный сополимер можно применять как сенсбилизатор при синтезе полимерных материалов под действием малых доз  $\gamma$ -излучения.

### ВЫВОДЫ

1. На основе соединений с подвижными атомами водорода [2(4)-карбонилсодержащие фенолы, ацетилацетон] и хлорангидрида (мет)акриловой кислоты были получены новые карбонилсодержащие (мет)акрилаты и производные 1,4-пионов, соответственно. Реакция проводилась по разработанной нами методике, в которой для нейтра-

лизации HCl вместо используемых в настоящее время невыгодных с экологической и экономической точек зрения аминных соединений была использована окись магния, а вместо органического ингибитора использован CuBg. Разработанная новая методика дает возможность получения чистых целевых карбонилзамещенных ароматических (мет)акрилатных мономеров с высоким выходом (75.8-87.5%). Выявлено, что полученные по данной методике карбонилзамещенные (мет)акрилаты состоят из s-цис- и s-транс-изомеров. Установлено, что во время проведения реакции на основе ацетилацетона вместо ожидаемых (мет)акрилатных мономеров получают продукты циклизации – производные 4-пиранов.

2. Впервые реакцией [4+2]-циклоприсоединения (РЦП) карбонилсодержащих ароматических метакрилатов с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном синтезированы карбонилсодержащие норборнены. Изучен стереохимический характер проведенных реакций. Обнаружены следующие закономерности: РЦП ароматических акрилатов с циклопентадиеном носит эндостереоспецифический, с гексахлорциклопентадиеном – эндостереоселективный, а РЦП ароматических метакрилатов с циклопентадиеном – экзостереоспецифический характер.
3. Проведение РЦП циклопентадиена с 4-формилфенилакрилатом в присутствии хиральных катализаторов (S-(–)-пролин, S-(–)-треонин, S-(–)-3-трет-бутокситреонин) приводит к получению нового оптически активного карбонилсодержащего норборнена с 2R-(+) конфигурацией. Выявлено, что с уменьшением температуры реакции общий выход уменьшается, а оптический – немного растет. Природа растворителя и количество катализатора мало влияют на значения общего и оптического выхода соединения.
4. Проведена радикальная полимеризация полученных карбонилсодержащих арил(мет)акрилатов. Установлены основные закономерности и уравнение скорости полимеризации. Получены следующие выводы:
  - а) за счет экранирующего влияния формильной группы в 2-ФФ(М)А или ацетильной группы в 2-АФ(М)А приближение макрорадикала к мономерам затрудняется, в связи с чем скорость полимеризации 4-формил- или 4-ацетилфенилметакрилатов становится выше, чем скорость полимеризации 2-замещенных изомеров. Определены параметры реакций полимеризации, проведенных в диоксане при следующих условиях: температура – 70°C, концентрация мономеров – 2

моль/л, концентрация инициаторов –  $0.95 \cdot 10^{-3}$  моль/л: 1) в случае полимеризации 4-ФФМА и 4-АФМА: скорость полимеризации –  $0.97 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.22 \cdot 10^{-4}$  моль/л·сек, соответственно; константа скорости –  $15.94 \cdot 10^{-4}$ ,  $19.8 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек, соответственно; 2) в случае полимеризации 2-ФФМА и 2-АФМА: скорость полимеризации –  $0.66 \cdot 10^{-4}$ ,  $0.67 \cdot 10^{-4}$  моль/л·сек, константа скорости –  $10.73 \cdot 10^{-4}$ ,  $10.14 \cdot 10^{-4}$  л/моль;

б) по причине уменьшающей полярность двойной связи (мет)акрилатного фрагмента влияния  $+I$  и  $+M$  эффекта метильной группы двойной связи значения скорости и константы скорости полимеризации для 4(2)-ФФМА и 4(2)-АФМА меньше, чем для 4(2)-ФФА и 4(2)-АФА, а энергия активации 4(2)-ФФМА и 4(2)-АФМА, наоборот, выше. Этот факт показывает себя в большей степени в случае полимеризации 4-ФФМА и 4-ФФА. В этих случаях при проведении реакций в вышеуказанных условиях значения скорости полимеризации составляют  $0.97 \cdot 10^{-4}$  (4-ФФМА) и  $1.95 \cdot 10^{-4}$  (4-ФФА) моль/л; константы скорости –  $15.9 \cdot 10^{-4}$  (4-ФФМА) и  $31.45 \cdot 10^{-4}$  (4-ФФА) л/моль·сек; энергия активации – 73.74 (4-ФФМА) и 54.97 (4-ФФА) кДж/моль.

5. Проведена полимеризация карбонилсодержащих непредельных соединений – 1-(2-фурил)-1-бутен-3-она и 1-фенил-(4'-оксифенил)-1-пропен-3-она. Показано, что реакция протекает по механизму миграционной полимеризации.
6. Сополимеризацией 4(2)-формилфенил- и 4(2)-ацетилфенилметакрилатов АФМА с глицидилметакрилатом, метил-2-хлоракрилатом и L-(-)-ментилметакрилатом, а 2-метокси-формилфенил(мет)акрилатов с L-(-)-ментил(мет)акрилатами получены новые оптически активные рацемические карбонилсодержащие арил(мет)акрилатные сополимеры. Из-за пространственного препятствия карбонильных групп, находящихся в 2-положении у 2-АФМА и 2-ФФМА, приближение макрорадикалов к мономерам затрудняется. Поэтому в идентичных условиях скорость сополимеризации 2-карбонилсодержащих арилметакрилатов с сомономерами меньше, чем в случае их 4-изомеров (4-АФМА и 4-ФФМА);
7. Выявлено, что значения константы сополимеризации карбонилсодержащих арил(мет)акрилатов выше, чем сомономеров по причине меньшей акцепторности заместителей, имеющих в ГМА и L-(-)-МтМА, по сравнению с арилметакрилатами. Значения  $r_1$  и  $r_2$  приведены ниже: 4-ФФМА-ГМА:  $r_1 = 1.2$ ,  $r_2 = 0.94$ ; 4-АФМА-

- ГМА:  $r_1 = 1.09$ ,  $r_2 = 0.82$ ; 4-ФФМА-L-(-)-МТМА:  $r_1 = 1.12$ ,  $r_2 = 0.41$ ; 4-АФМА-L-(-)-МТМА:  $r_1 = 1.2$ ,  $r_2 = 0.75$ ; 2-ФФМА-ГМА:  $r_1 = 1.03$ ,  $r_2 = 0.87$ ; 2-АФМА-ГМА:  $r_1 = 0.83$ ,  $r_2 = 0.71$ ; 2-ФФМА-L-(-)-МТМА:  $r_1 = 0.96$ ,  $r_2 = 0.43$ ; 2-АФМА-L-(-)-МТМА:  $r_1 = 0.9$ ,  $r_2 = 0.86$ .
8. Установлено, что при сополимеризации 4(2)-ФФМА и 4(2)-АФМА с М-2-ХА значение константы сополимеризации М-2-ХА выше, чем у вышеуказанных арилметакрилатов из-за наличия в М-2-ХА у С=С связи сильного электроакцепторного хлорного заместителя. Для сополимеризации М-2-ХА ( $r_1$ ) с 4-АФМА, 2-АФМА, 4-ФФМА, 2-ФФМА ( $r_2$ ):  $r_1 = 1.31$ ,  $r_2 = 0.82$ ;  $r_1 = 1.46$ ,  $r_2 = 0.54$ ;  $r_1 = 1.2$ ,  $r_2 = 0.89$ ;  $r_1 = 1.36$ ,  $r_2 = 0.65$ .
9. Впервые проведена сополимеризация карбонилсодержащих арил-(мет)акрилатов с метакриловой кислотой. Выявлено, что значения констант сополимеризации для полярной среды выше, чем для неполярной. Неполярная среда (бензол): 4-АФМА-МАК:  $r_1 = 0.85$ ,  $r_2 = 0.43$ ; 2-АФМА-МАК:  $r_1 = 0.59$ ,  $r_2 = 0.41$ ; 4-ФФМА-МАК:  $r_1 = 0.87$ ,  $r_2 = 0.42$ ; 2-ФФМА-МАК:  $r_1 = 0.64$ ,  $r_2 = 0.44$ . Полярная среда (смесь ДМФА-бензол) 4-АФМА-МАК:  $r_1 = 1.39$ ,  $r_2 = 0.21$ ; 2-АФМА-МАК:  $r_1 = 1.2$ ,  $r_2 = 0.18$ ; 4-ФФМА-МАК:  $r_1 = 1.73$ ,  $r_2 = 0.2$ ; 2-ФФМА-МАК:  $r_1 = 1.55$ ,  $r_2 = 0.22$ .
10. Часть норборненов из синтезированных карбонилсодержащих соединений рекомендованы к использованию в качестве антимикробных соединений, а другая часть и пироны – в качестве соединений с высокой гербицидной активностью.

### Литература

1. Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б., Гасанов Ф.Д. Миграционная полимеризация фурфурелиденацетона по реакции Михаэля // Межд. симпозиум по макромолекулярной химии. Тезисы кратких сообщений, Ташкент, 1978, с. 148.
2. А.с. 647309 (СССР). Полифурфурелиденациен как связующее для полимерных покрытий. (Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б., Гасанов Ф.Д., Гусейнов М.М.). // Б.И., 1978, № 6
3. А.с. 675863 (СССР), 1979. Полифеноксикетон как связующее для термостойких покрытий. (Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б., Гасанов Ф.Д., Гусейнов М.М.). Гриф "Т"
4. Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б., Гасанов Ф.Д. Полимеризация фурфурелиденацетона в присутствии алкоколятов лития // Докл. АН



- Азерб. ССР, 1979, т. 35, № 2, с. 36-39
5. А.с. 751015 (СССР). Способ получения производного  $\gamma$ -пирона (Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б.). Публикация запрещена с грифом "Т"
  6. А.с. № 701998 (СССР), 1979. Способ получения *n*-ацетофенонакрилата и *n*-ацетофенонметакрилата. (Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б.) // Б.И., 45, Оп. 05.12.79
  7. Гусейнов М.М., Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б. Этерификация хлорангидридов акриловой и метакриловой кислот *n*-оксиацетофеноном // ДАН Аз. ССР, 1980, т. 36, № 6, с. 56-58
  8. Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б. Термоокислительная деструкция поли-(*n*-ацетофенонакрилатов) / Материалы Сумгаитской городской научно-технической конференции по проблеме "Органический и хлорорганический синтез", Баку: "Элм", 1980.
  9. Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б. О химической структуре *n*-оксиацетофеноновых эфиров акриловой и метакриловой кислот // Азерб. хим. журн., 1980, № 4, с. 77-80
  10. Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б., Байрамов В.М. Синтез 2-метил-3-ацетил-5,6-дигидро- $\gamma$ -пирона // Химия Гетероцикл. Соед., 1980, № 1, с. 117.
  11. А.с. 749850 (СССР). Способ получения полиакриловых эфиров, содержащих функциональные группы (Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б.) // Б.И., 1980, № 27.
  12. Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б., Ованесова Г.С., Аликулиев Р.М. Кинетические параметры термической полимеризации *n*-ацетофеноновых эфиров акриловой и метакриловой кислот // Азерб. хим. журн., 1981, № 5, с. 76-79.
  13. А.с. 852872 (СССР). Способ получения 2-метил-3-ацетил-2,3-дигидро- $\gamma$ -пирона (Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б.) // Б.И., 1981, № 19
  14. А.с. 924048 (СССР). Способ получения  $\gamma$ -пиранов (Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б.) // Б.И., 1982, № 16.
  15. Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б. Спектральная характеристика некоторых эфиров акрилового ряда / Мономеры и полимеры. Баку: Элм, 1983, с. 42-44.
  16. Ахмедов И.М., Абдиев О.Б., Муталлимова Н.Б., Зейналова З.М. Карбонилзамещенные фенилакрилаты в реакции диенового синтеза / Материалы респ. конференции химии ВМС, Сумгайыт, 1986, с. 28-29.

17. Ханмамедов Т.К., Абдыев О.Б. Синтез и исследование производных  $\gamma$ -пирона / Исследования в области синтеза полимерных и мономерных продуктов. Баку: Элм, 1987, с. 66-69.
18. А.с. № 1394660 А1(СССР). Способ получения формилфенилакрилатов. (Абдыев О.Б., Ахмедов И.М., Муталлимова Н.Б., Караева А.М.) // Б.И. 1988
19. Абдыев О.Б., Муталлимова Н.Б., Муршудова С.Б., Ахмедов И.М. Синтез и диеновая конденсация карбонилдиоксолансодержащих фенилакрилатов с цикlopентадиеном и его хлорпроизводными // Тезисы докл. 1-ой Бакинской Междунар. конф. по нефтехимии, Баку, 1994, с. 66.
20. Абдыев О.Б. Конденсация *o*-формилфенил(мет)акрилатов с цикlopентадиеном и его хлорпроизводным // Азерб. хим. журн., 2002, № 3, с. 126-129.
21. Abdıyev O.B. Asetilasetonun akril turşusu törəmələrinin xloranhidridləri ilə qarşılıqlı təsirlərinin tədqiqi / "Zərif üzvi sintez və kataliz" üzrə 2-ci beynəlxalq konfransın materialları. Bakı, 2002, s.126.
22. Abdıyev O.B., Mustafayev A.M., Mütəllimova N.B. Dioksolan tərkibli aromatik akrilatların sintezi və bəzi çevrilmələri / Akad. M.F.Nağıyevin 95 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları, Bakı, 2003, s. 200.
23. Абдыев О.Б. Диеновый синтез цикlopентадиена и гексахлорциклопентадиена с карбонилсодержащими фенилметакрилатами // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2005, № 1(20), с. 61-66
24. Abdıyev O.B. *o*- və *p*-Formilfenilmetakrilatların mentilmetakrilatla radikal sopolimerləşmələri // Azərb. kimya jurn., 2006, № 1, s. 157-161.
25. Мамедбейли (Мамедов) Э.Г., Абдыев О.Б., Казимова Т.Г. Асимметрический диеновый синтез на основе полигалоидированных цикlopентадиенов // Химические проблемы, 2007, № 4, с. 800-805.
26. Абдыев О.Б. Радикальная полимеризация *o*- и *p*-альдегидсодержащих фенил-(мет)акрилатов. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2007, т. 8, N 2(29), с. 73-80.
27. Мамедбейли Э.Г., Казымова Т.Г., Нагиев Я.М., Абдыев О.Б. и др. Применение гомогенных катализаторов в диеновом синтезе //Химические проблемы, 2008, № 4, с. 691-695.
28. Абдыев О.Б., Алиев А.Д., Мустафаев А.М. и др. Радикальная сополимеризация метил-2-хлоракрилата с карбонилсодержащими фенилметакрилатами. // Высокомолекулярные соединения, 2008, т. 50Б, № 8, с. 1559-1562.
29. Мамедбейли (Мамедов) Э.Г., Клабуновский Е.И., Абдиев О.Б., Ма-

- медова И.М. Синтез хиральных полигалогеннорборненов асимметрической реакцией Дильса-Альдера // Катализ в промышленности, 2008, №5, с. 28-31.
30. Абдыев О.Б., Мамедбейли Э.Г., Муталлимова Н.Б., Абдуллаев Д.Ю. Исследование химической структуры п-формилфенилметакрилатов спектроскопическими методами // Kimya problemləri, 2008, № 3, с. 590-591.
  31. Мамедбейли (Мамедов) Э.Г., Кязимова Т.Г., Нагиев З.М., Абдыев О.Б. Синтез бицикло[2,2,1]гепт-5-енилметилвых эфиров п-замещенных бензойных кислот // ЖОрХ, 2009, т. 45, № 1, с. 81-84.
  32. Абдыев О.Б. Радикальная сополимеризация L-(-)-ментилметакрилата с о-, п-ацетилфенил(мет)акрилатами. // Высокомол. соед., 2010, т. 52Б, № 4, с. 667-674.
  33. Абдыев О.Б. Радикальная полимеризация о-, р-ацетилсодержащих фенил(мет)акрилатов. // Азерб. Хим. журнал, 2010, N 3, с. 97-102.
  34. Абдыев О.Б. Радикальная сополимеризация глицидилметакрилата с карбонилсодержащими фенилметакрилатами. // Высокомол. соед., 2011, т. 53Б, № 5, с.803-807.
  35. Abdıyev O.B. 2(4)-[2-(2-metil-1,3-dioksolanil)] fenil(met)akrilatların sintezi. //AzTU. Elmi əsərlər, fundamental elmlər, 2011, X(40), № 4, s. 145-147.
  36. Məmmədbəyli E.H., Abdıyev O.B., İbrahimli S.İ., Babayeva K.F. Xiral katalizatorların iştirakı ilə asimetrik Dils-Alder reaksiyası / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, BDU, 2011, s. 88-89.
  37. Мамедбейли Э.Г., Велиев М.Г., Абдыев О.Б. и др. Термическая полимеризация п-формилфенил(мет)акрилатов // АТУ, Elmi əsərlər, fundamental elmlər, 2011, с. X (38), № 2, s. 166-168.
  38. Abdıyev O.B., Vəliyev M.H., Məmmədbəyli E.H. Dioksolan tərkibli fenil(met)akrilatların sintezi // Azərb. kimya jurnalı, 2012, № 1, s. 63-66.
  39. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H. 1-Fenil-3-(4-hidroksifenil)-1-propen-3-onun miqrasiyon polimerləşməsi / Neft kimyası üzrə Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransının materialları, Bakı, 2012, s. 243-244.
  40. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H. 4(2)-Formilfenilmetakrilatların metakril turşusu ilə sopolimerləşmələri / Neft kimyası üzrə Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransının materialları, Bakı, 2012, s. 245-246.
  41. Abdıyev O.B. 4(2)-Formilfenil(met)akrilatların tsiklopentadien və 4(2)-

- formilfenilakrilatların 1,4,5,6,7,7-heksaxlorciklopentadienlə dien kondensləşmələrindən karbonil tərkibli norbornenlərin sintezi və kimyəvi çevrilmələri // ATU Elmi Əsərlər – fundamental elmlər, 2012, c. XI(44), № 4, s. 143-147.
42. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H. 4(2)-formilfenilmetakrilat və 4(2)-asetilfenilmetakrilatların radikal polimerləşmələri / Funksional monomerlər və polimerlər. Bakı: Elm, 2012, s. 150-156.
  43. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H. Əsasında azot və kükürd tərkibli polimer aşqarlarının alınması mümkün olan karbonil tərkibli fenilmetakrilatların L(-)-metilmetakrilatla sopolimerlərinin sintezi / VIII Бакинский международной Мамедалиевской конференции по Нефтехимии. 2012, с. 241-242.
  44. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H. Karbonil tərkibli doymamış 4-pironların sintezi və tədqiqi / Ümumimilli lider H.Əliyevin 90-illik yubileyinə həsr olunmuş "Ekoloji problemlər və ekoloji təhsil" mövzusunda Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2013, s. 105-106.
  45. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H. 4(2)-Asetilfenil(met)akrilatların tsiklopentadienlə dien kondensləşmələrindən karbonil tərkibli norbornenlərin sintezi və tətbiqi / Ümumimilli lider H.Əliyevin 90-illik yubileyinə həsr olunmuş "Ekoloji problemlər və ekoloji təhsil" mövzusunda Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2013, s. 104-105.
  46. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H., Kazımova T.H., Hacıyeva G.Ə. Funksionaləvəzli norbornen törəmələrinin rasemik və optiki fəal formalarının sintezi və xassələri // ATU, Fundamental elmlər, 2013, c. XII(45), № 2, s. 268-281.
  47. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H. 4(2)-Asetilfenil(met)akrilatların radikal polimerləşmələri və çevrilmələri // ATU, Fundamental elmlər, 2013, c. XII(45), № 2, s. 282-286.
  48. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H. Aril tərkibli doymamış karbonil birləşmələrin polimerləşməsi və metil-2-xlorakrilat, qlisidilmetakrilat, L(-)-mentil(met)akrilat və metakril turşusu ilə sopolimerləşməsi // Kimya problemləri, 2013, № 1, s. 34-44.
  49. Абдыев О.Б., Мамедбейли Э.Г. Радикальная сополимеризация 2-метокси-4-формилфенил(мет)акрилатов с L(-)-ментил(мет)акрилатами // Высокомолекулярные соединения, 2014, т. 56(Б), № 2, с. 138-143.
  50. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H., Cəfərov V.Ə. 2-(2-Asetilfenil)-2-metil-5-norbornen- və 4-(2-Asetilfenil)-1,4-dimetil-1-tsikloheksenkarbo-

- ksilatların sintezi və tətbiqi / A.Ə. Verdizadənin anadan olmasının 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Üzvi reagentlər analitik kimyada" mövzusu üzrə II Respublika konfransının materialları, Bakı, 2014, s. 118.
51. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H., Cəfərov V.Ə. Formil- və ya asetilfenil tərkibli norbornenkarboksilatların asetilfenil- həmçinin formilfenilmetakrilatların tsiklopentadienlə (4+2)tsiklobirləşmə reaksiyası əsasında alınması və antimikrob xassələrinin öyrənilməsi / A.Ə. Verdizadənin anadan olmasının 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Üzvi reagentlər analitik kimyada" mövzusu üzrə II Respublika konfransının materialları, Bakı, 2014, s. 119-120.
  52. Məmmədbəyli E.H., Abdıyev O.B., Cəfərov V.Ə. 4(2)-Asetilfenil(met)akrilatların radikal polimerləşməsi // ATU elmi əsərləri, fundamental elmlər, 2014, c. XIII(46), № 1,2, s. 325-327 .
  53. Abdıyev O.B., Məmmədbəyli E.H., Cəfərov V.Ə. 4(2-)Formilfenil(met)akrilatların radikal polimerləşməsi. // ATU, Fundamental elmlər, 2014, c. XIII(46), № 2, s. 246-249.

**Октай Бахадур оглы Абдыев**

**Синтез и свойства новых карбонилзамещенных  
рацемических, оптически активных  
(со)полимеров и норборненовых производных**

**РЕЗЮМЕ**

В диссертационной работе проведено систематическое исследование в области синтеза и полимеризации, а также сополимеризации новых карбонилсодержащих ненасыщенных соединений (мет)акрилатов с целью получения расемических и оптически активных (со)полимеров и норборненов с карбонильной группой.

Методом ацилирования карбонилсодержащих фенолов с хлорангидридами метакриловых или акриловых кислот синтезированы карбонилсодержащие непредельные соединения, такие как 4(2)-формил, 4(2)-ацетиларил(мет)акрилаты, а также 2-метокси-4-формиларил(мет)акрилаты и в результате их (4+2)циклоприсоединения с цикlopentadiеном и гексахлорциклопентадиеном новые норборненовые производные.

Осуществлена радикальная полимеризация синтезированных мономеров. Спектральными и химическими методами установлены состав и структура исходных мономеров и полимеров полученных на их основе. Показано влияние природы функциональных групп, местонахождения заместителей в мономере и от специфических электронных структур молекул на реакционную способность синтезированных мономеров.

Осуществлена сополимеризация синтезированных мономеров с различными метакриловыми мономерами, такими как глицидил(мет)акрилат, метил-2-хлоракрилат, (мет)акриловья кислота и т.п.

Показано, что значения констант сополимеризации карбонилсодержащих арил(мет)акрилатов выше чем у их сомономеров (за исключением метил-2-хлоракрилата).

Выявлено, что карбонильные группы арил(мет)акрилатов, которые находятся в 4-положении бензольного кольца имеют более высокие значения констант сополимеризации, чем в 2-положении.

Обнаружено, что при сополимеризации карбонилсодержащих арил(мет)акрилатов с метакриловой кислотой, константы сополимеризации мономеров зависят от полярности среды, то есть чем выше полярность среды, тем ниже константа сополимеризации метакриловой кислоты.

Проведены сополимеризации карбонилсодержащих арилметакрилатов с L-(-)-ментил(мет)акрилатами. Получены новые карбонилсодержащие оптически активные сополимеры.

Осуществлена реакция полимеризации фурфуралацетона и гидроксихалкона. Показано, что реакция протекает по миграционному механизму. Синтезирован полимер имеющий в основной цепи карбонильную группу.

Выявлены полезные свойства синтезированных соединений. Обнаружено, что карбонилсодержащие норборненкарбоксилаты имеют высокие антимикробные свойства.

Ацетилсодержащий дигидропирон обладает высокой гербицидной активностью. Карбонилсодержащие норборнены имеют гербицидные активности растущие в хлопковых посевных полях. Соединение 4-формилфенилметакрилатглицидилметакрилат может применяться как сенсibilизатор при получении полимерных материалов под действием малых доз  $\gamma$  - облучения.

**Oktay Bahadur oğlu Abdiyev**  
**Synthesis of new carbonyl-substituted racemic and optically active**  
**(co)polymers and norbornene derivatives and their properties**

**SUMMARY**

In dissertation work the systematic investigation in the field of synthesis and polymerization and also copolymerization of new carbonyl-containing unsaturated compounds of (meth)acrylates with the aim of preparation of racemic and optically active (co)polymers and norbornenes with carbonyl group has been carried out.

By a method acylation of the carbonyl-containing phenols with chloranhydrides of methacrylic and acrylic acids the carbonyl-containing unsaturated compounds, such as 4(2)-formyl, 4(2)-acetylaryl(meth)acrylates and also 2-methoxy-4-formylaryl(meth)acrylates and as a result of their (4+2)cycloaddition with cyclopentadiene and hexachlorocyclopentadiene – new norbornene derivatives have been synthesized.

The radical polymerization of the synthesized monomers has been carried out. By spectral and chemical methods the composition and structure of the initial monomers and polymers prepared on their basis have been established. The influence of nature of functional groups, location of substituents in monomer and from specific electron structures of molecules on reactivity of the synthesized monomers has been shown.

The copolymerization of the synthesized monomers with various methacrylic monomers, such as glycidyl(meth)acrylate, methyl-2-chloroacrylate, (meth)acrylic acid, etc has been carried out. It has been shown that the copolymerization constant values of the carbonyl-containing aryl(meth)acrylates are higher than in their comonomers (with the exception of methyl-2-chloroacrylate). It has been revealed that the carbonyl groups of aryl(meth)acrylates, which are in 4-position of benzene ring have more high copolymerization constant values than in 2-position.

It has been detected that during copolymerization of the carbonyl-containing aryl(meth)acrylates with methacrylic acid, the copolymerization constants of monomer depend on medium polarity, i.e. the higher medium polarity – the lower copolymerization constant of methacrylic acid.

The copolymerizations of the carbonyl-containing aryl(meth)acrylates with L-(-)-menthyl(meth)acrylates have been carried out. The new carbonyl-containing optically active copolymers have been prepared.



The polymerization reaction of furfural acetone and hydroxychalcone has been carried out. It has been shown that the reaction proceeds on migration mechanism. The polymer having carbonyl group in the main chain has been synthesized.

The useful properties of the synthesized compounds have been revealed. It has been detected that the carbonyl-containing norbornene carboxylates have high antimicrobial properties. Acetyl-containing dihydropyrone possesses high herbicide activity. The carbonyl-containing norbornenes have herbicide activities growing in cotton sowing areas. The compound of 4-formylphenyl methacrylate glycidyl methacrylate can be used as sensitizer during preparation of the polymer materials under action of small doses of  $\gamma$ -irradiation.





**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**POLİMER MATERIALLARI İNSTİTUTU**

*Əlyazması hüququnda*

**OQTAY BAHADUR OĞLU ABDİYEV**

**KARBONİL FUNKSİYALI YENİ RASEMİK, OPTİKİ FƏAL**  
**(BİRGƏ)POLİMERLƏRİN VƏ NORBORNEN**  
**TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ**

**İxtisas: 2304.01 – Makromolekullar kimyası**

**2306.01 – Üzvi kimya**

**Kimya üzrə elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün**  
**təqdim olunmuş dissertasiyanın**

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

Sumqayıt – 2016