

ЭПИХЛОРГИДРИН БИЛАН БЕНЗОКСАЗОЛИНОНЛАРНИ ЎЗАРО ТАЪСИРЛАШУВ ҚОНУНИЯТЛАРИНИ ЎРГАНИШ

О.Абдурахимов

М.Азизова

У.Уринов

Ислом Каримов номидаги

Тошкент давлат техника унверситети

Аннотация: Мақолада эпихлоргидрин билан таркибида азот-, кислород-, олтингугурт сақлаган гетероҳалқали бирикмаларни ўз-ўзидан борадиган полимерланиш жараёни қонуниятлари ўрганилган ва ўз-ўзидан борадиган полимерланиш жараёнига турли омиллар (дастлабки моддаларнинг нисбати, эритувчи табиати, вақт, муҳитни қутбланганлиги ва ҳароратлар)ни таъсири аниқланган. Бу реакциялар натижасида гетероҳалқада аммонийли боғни сақлаган олигомерлар ҳосил бўлиши кўрсатилган..

Резюме: В статье изучена реакции полимеризации азот, кислород и серасодержащих гетероциклических соединений с эпихлоргидрином и определена влияние различных параметров (сотношение исходных веществ, природа растворителя, время, полярность среды, температура) процессу к самопроизвольной полимеризации.

Annotation: The article studies the polymerization reactions of nitrogen, oxygen and sulfur-containing heterocyclic compounds with epichlorohydrin and determines the effect of various parameters (the ratio of the starting materials, the nature of the solvent, time, polarity of the medium, temperature) to the process of spontaneous polymerization.

Функционал фаол гуруҳли полимерлар ичида эпигалогенгидринлар асосида олинган полимер ва олигомерлар муҳим аҳамиятга эга бўлиб, улар синтетик каучук, эпоксид смолалар, анион алмаштирувчи мембраналар, полиэлектрولитлар, флокулянтлар, коагулянтлар ва елимлари қотирувчи моддалар сифатида саноатда кенг қўлланиши мумкин. Шунинг учун таркибида фаол реакция гуруҳлар тутган олигомер ва полимерларни синтез қилиш юқори молекуляр бирикмалар долзарб муаммолардан ҳисобланади.

Ушбу ишида биринчи маротаба эпихлоргидрин билан бензоксазолинонлар, N- бензоксазолинонметакрилатлар ва α-аминокислотаотларни ўз-ўзидан полимерланиши нисбатан юқори бўлмаган ҳарорати (293-303°Kда) ўрганилди.



Биз қатор тажрибаларга асосланиб таркибида азот, кислород, олтингугурт сақлаган гетероҳалқали бирикмалар билан эпихлоргидрин орасида ў-ўзидан полимерланиш жараёни боришини аниқланди. Азот-, кислород-, олтингугурт сақлаган гетероҳалқали бирикмалар сифатида бензтиозолтион (БТТ), бензтиозолон (БТО), бензоксазолтион (БОТ) ва бензоксазолон (БОО) лар ишлатилди.

Текширишлар натижасида гетероҳалқа табиати, аминогуруҳлар ва бошқа омиллар ўз-ўзидан борадиган полимерланиш жараёнига таъсир этишлиги аниқланди. Шунингдек, эпихлоргидрин билан БТТ, БТО, БОТ, БОО ларни ўз-ўзидан полимерланиши натижасида комплекс хусусиятга эга бўлган анион алмаштирувчи полиэлектrolит кўринишдаги олигомер моддаларни олиш мумкинлиги қайд этилди. Шу билан бирга эпихлоргидрин ва бензоксазолинонлар асосида синтез қилинган сувда эрувчан аммонийли полиэлектrolитларни анион алмаштирувчи ионитлар сифатида ишлатиш мумкин эканлиги кўрсатилди.

Таркибида азот-, кислород-, олтингугурт сақлаган гетероҳалқали бирикмалар билан эпихлоргидриннинг ўзаро таъсирлашуви натижасида халқ хўжалиги ва ишлаб чиқаришда кенг қўлланиладиган синтетик каучуклар, эпоксид смолалар ҳамда комплекс хоссага эга бўлган полиэлектrolитлар синтез қилинади. Эпихлоргидрин таркибида функционал эпоксид гуруҳ ва галоген атоми тутган, арзон маҳсулот бўлиб, маълум шароитларда турли кимёвий реакцияларга фаол кириша олади. Шунингдек, у галоген атомини ҳар хил функционал гуруҳларга алмаштиради, шу билан бирга Меншуткин реакцияси бўйича тўртламчи аммонийли гуруҳини ҳосил қилади. Бунинг натижасида комплекс хоссага эга бўлган катионли полиэлектrolитлар ҳосил бўлади.

Эпихлоргидрин билан бензоксазолинонларни ўз-ўзидан полимерланиши натижасида физик-кимёвий ва механик хоссалари талаб даражасида бўлган анион алмаштирувчи полимер мембраналарни синтез қилиш нафақат назарий аҳамиятга эга бўлмасдан, балки амалий аҳамиятга ҳам эгадир. Эпихлоргидрин ва бензоксазолинонлар асосида синтез қилинган полимерлар ва олигомерларни ишлаб чиқаришда анион алмаштирувчи мембраналар, полиэлектrolитлар, флокулянтлар, коагулянтлар ва елимларни қотирувчи моддалар сифатида ишлатиш мумкин.

Дастлабки моддалар концентрациясини кенг оралиқ нисбатларида ўрганиш шуни кўрсатдики, компонентлар миқдори эквимоляр бўлганда полимер унуми юқори бўлар экан. Бунда полимерлар таркибидаги хлор иони миқдори эса сезиларли даражада ўзгармайди. Бу ҳолат



эпихлоргидрин молекуласини азот тутган гетероҳалқали бирикма билан кватеринизациялаш реакциясида иштирок қилишидан далолат беради. Полимер ҳосил бўлишини амалий жиҳатдан қулай шароитини аниқлаш учун жараён диэлектрик сингдирувчанлиги ҳар хил бўлган эритувчи муҳитида олиб борилди.

Бунинг учун бир қатор эритувчилар танлаб олинди (диоксан, ацетон, бензол, ДМСО ва этанол). Тажриба натижалари 3.1-жадвалда ва 3.1-расмда график тарзда ифодаланган.

Жадвал 3.1.

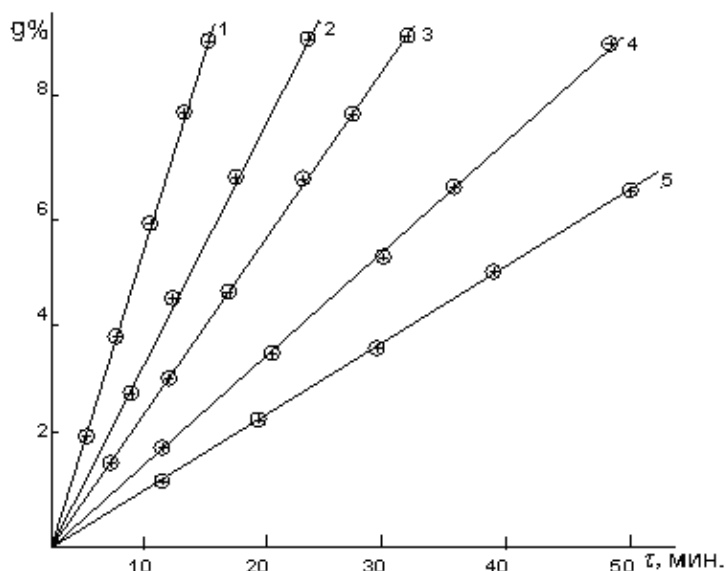
Эпихлоргидрин ва бензоксазолинонларни ўз-ўзидан полимерланиш тезлигига эритувчи табиатининг таъсири. Компонентлар нисбати 1 : 1; T = 303 K.

Эритувчилар номи	ε	Полимерланиш тезлиги, $W \cdot 10^5$			
Диоксан	2,00	1,58	1,75	2,04	2,45
Бензол	2,33	2,47	2,69	3,15	4,64
Ацетон	20,7	5,61	5,84	6,42	7,37
Этанол	24,3	6,83	6,97	7,56	8,79
ДМСО	46,6	7,26	7,53	8,95	9,15

Полимерланиш жараёни тезлиги муҳитни қутбланганлигига боғлиқ бўлиб, муҳитни диэлектрик сингдирувчанлиги ортиши билан ёки органик эритувчи муҳитдан сувли муҳитда маълум даражада ортади. Бу ҳолат кучли қутланган муҳитда функционал фаол гуруҳларни диссоциаланиб, занжирнинг ўсишини тезлаштириши билан тушунтирилади. Шунинг таъкидлаб ўтиш жоизки, эпихлоргидрин билан бензоксазолинонларни таъсирлашувида азот сақлаган мономерларнинг нуклеофиллиги ва эпихлоргидрин таркибидаги актив хлорни юқори реакцион фаоллиги натижасида оралиқ маҳсулот аммонийли туз ҳосил бўлиши функционал гуруҳларни фаоллаштиради, бу ўз навбатида полимерланиш жараёни тезлигини ортишига олиб келади.

Эпихлоргидрин билан бензоксазолинонларни ўз-ўзидан полимерланиш жараёни кинетикасига дастлабки компонентларни ҳар хил нисбатлаи таъсирини ўрганиш шунинг кўрсатдики, реагентлар эквимольар нисбатда олинганда реакция тезлиги бошқа нисбатларга қараганда юқори бўлиши аниқланди.





Расм-3.1. Эпихлоргидрин ва ва бензоксозолонни ўзаро таъсирлашув реакциясида олигомер чикимини эритувчи табиатга боғлиқлиги, дастлабки компонентлар нисбати 1:1 T=303 K 1-ДМСО, 2-этанол, 3-ацетон, 4-бензол, 5-диоксан.

Эпихлоргидрин бўйича реакция тартибини аниқлаш мақсадида, унинг концентрациясини кенг ораликда ўзгартириб, тажрибалар ўтказилди, бунда бензоксазолинонлар концентрацияси доимий сақланади. Олинган натижалар шуни кўрсатдики, эпихлоргидрин бўйича реакция тартиби БТТ, БТО, БОТ, БОО тегишлича 1,05; 1,08; 1,12 ва 1,15 ларга тенг экан. Шунингдек, эпихлоргидрин концентрациясини доимий сақлаган ҳолда бензоксазолинонлар бўйича реакция тартиби аниқланди. Уларнинг қийматлари БТТ, БТО, БОТ, БОО тегишлича 0,97; 0,95; 0,93 ва 0,91 ларга тенгдир. Олинган кинетик натижаларга асосланиб реакциялар тезлик тенгламаларини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$V = K[\text{ЭХГ}]^{1,05} \cdot [\text{БТТ}]^{0,97}$$

$$V = K[\text{ЭХГ}]^{1,08} \cdot [\text{БТО}]^{0,95}$$

$$V = K[\text{ЭХГ}]^{1,12} \cdot [\text{БОТ}]^{0,93}$$

$$V = K[\text{ЭХГ}]^{1,15} \cdot [\text{БОО}]^{0,91}$$

Бу ерда: K – полимерланиш жараёнининг тезлик доимийси, у тажрибада олинган натижалар ёрдамида аниқланди. Полимерланиш жараёни давомида эпокси гуруҳни ва муҳит қовушқоқлигини ўзгариши ўрганилди. Текширишлар шуни кўрсатдики, дастлабки 10 минут давомида актив комплекс ҳосил бўлгунча эпокси гуруҳи сони сезиларли даражада ўзгармайди, сўнгра эса тезлик билан ўзгариб, вақт ўтиши билан камайиб боради.

Эпокси гуруҳи миқдорининг камайишини вақтга боғлиқлигини турли ҳароратларда ўрганиб, жараённинг фаолланиш энергияси аниқланди. Уларнинг қийматлари эпихлоргидрин билан БТТ ва БТО, БОТ ва БОО лар

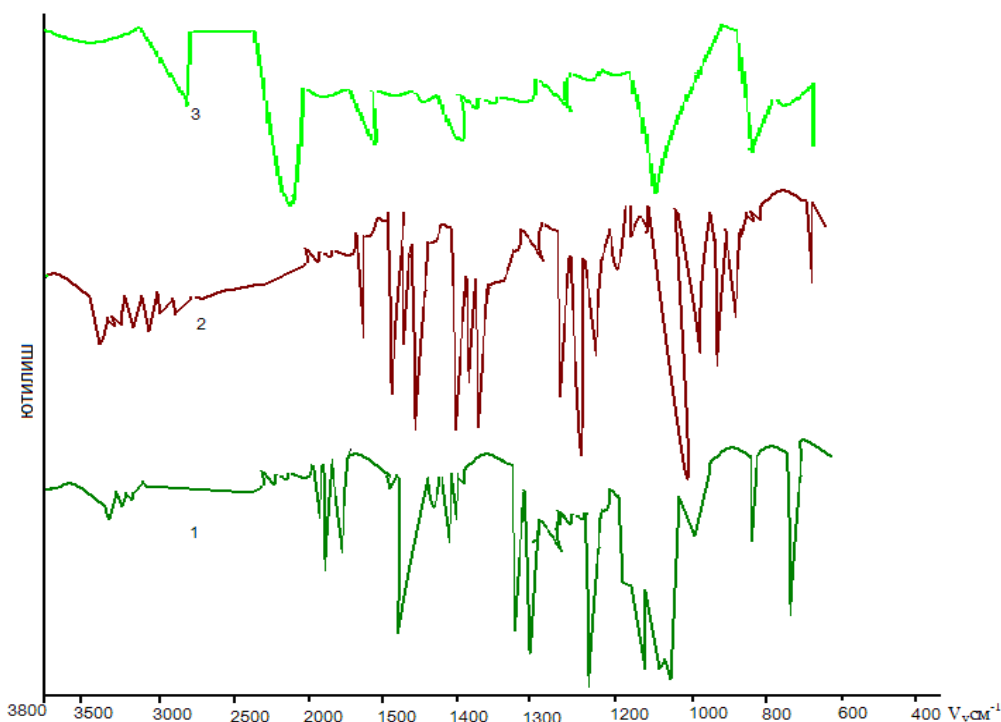


учун мос равишда 58,9 ва 57,5; 51,2 ва 53,6 кЖ/моль га тенг. Эпихлоргидрин ва бензоксазолинонларни ўзаро таъсирлашув реакциясида дастлабки компонентларнинг ҳар хил нисбатларида ҳосил бўлган олигомерлар эритмаларининг концентрациялари камайиши билан уларни $\eta_{\text{кел}}$ қовушқоқлиги ортиб бориши аниқланди.

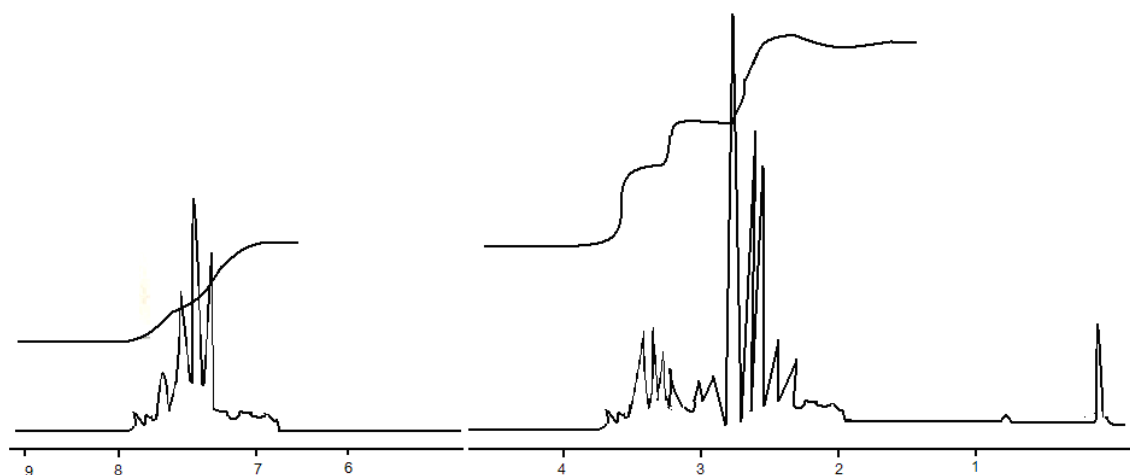
Эпихлоргидрин билан бензоксазолинонларни полимерланиш жараёнини ҳар томонлама ўргаиш мақсадида синтез қилинган олигомер маҳсулотларни ИҚ ва ПМР спектрлари олинди. Бунда реакция бориши билан ИҚ-спектрда $-\text{CH}_2\text{-Cl}$, боғини 1270 см^{-1} соҳадаги валент тебраниш чўққиси интенсивлиги камайиши кузатилди; шунингдек, янги $1080\text{-}1160\text{ см}^{-1}$ соҳадаги оддий эфир боғини $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ассиметрик тебраниши интенсив ютилиш соҳаси ҳосил бўлди; бу эпокси гуруҳни ($1250, 930\text{-}855\text{ см}^{-1}$) очилиши ҳисобига ҳосил бўлади (3.17-3.18 расмлар).

Эпихлоргидрин ПМР – спектрида маркази 2,65 м.х бўлган иккита 2,6 ва 2,70 мюҳ да мультиплет чўққиси билан тавсифланиб, булар эпоксид ҳалқасидаги метилен гуруҳи протонларига хос, шунингдек яна 3,1 м. да нисбатан кучсиз кучланганликка эга мультиплет чўққиси кузатилди, бу ҳам метилен гуруҳи протонларига тегишлидир. Бундай хулосага келиш, ушбу чўққиларни шакллари пропилен оксид спектрдаги тегишлича шакллар билан бир хил эканлигини кўрсатди. Хлор атоми билан боғланган метилен гуруҳининг иккита протони 3,47 м.х. бирмунча кучсиз соҳаларда жойлашган мультиплет чўққиси кўринишида намоён бўлди. ПМР спектрига мувофиқ, бензоксазолинонлар ароматик ҳалқаси протонларининг сигнали 7,23-7,45 м.х. да, NH – гуруҳи протонларининг сигнали эса 4,4 м.х. соҳаларида намоён бўлди. Эпихлоргидрин билан бензоксазолинонлар асосида синтез қилинган олигомерлар ПМР спектрида бензоксазолинон ароматик ҳалқаси протонларининг сигнали 7,45 м.х. да бўлган мультиплет шаклида, $^+\text{NCH}_2$ метилен гуруҳи протонлари 5,2 м.х. соҳада мультиплет кўринишида намоён бўлади.





Расм-3.1.17. Эпихлоргидин (1) бензоксазолтион ва эпихлоргидин билан бензоксазолтион асосида олинган олигомер (3)ни ИҚ-спектрлари

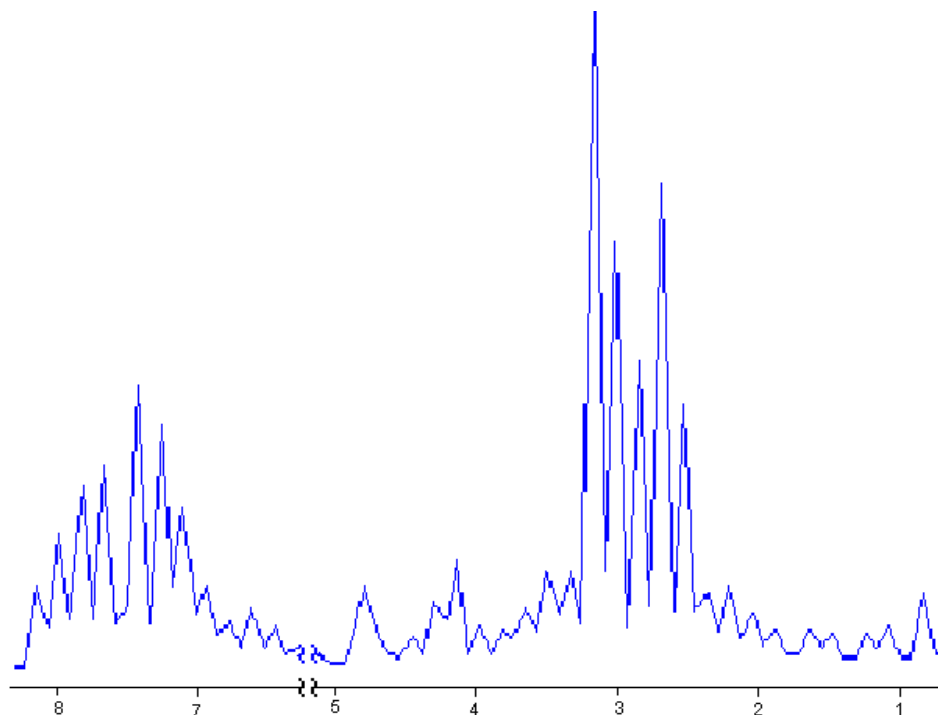


Расм -3.1.20. Эпилхлоргидрин билан бензоксазолтион (БОТ) нинг ўзаро таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлган олигомерни ПМР спектри.

Кўриниб турибдики, кучсиз майдонда сигналларнинг аралашуви $^+NCH_2$ тўртламчи аммоний гуруҳи ҳосил бўлишини шартлаб қўяди. Бунда, шунингдек, эпокси ҳалқадаги метилен гуруҳи протонларини мультиплет сигнали 3,66 м.ҳ. соҳада ҳосил бўладиган, бу ўз-ўзидан борадиган полимерланиш жараёнида эпихлоргидриннинг эпокси гуруҳини очилишидан далолат беради. ПМР-спектрал анализи натижаларига кўра, эпихлоргидрин билан бензоксазолинонларни ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган маҳсулотлар протонларининг бошланғич маҳсулотлар спектрида бўлмаган янги сигналлари ҳосил бўлганидан далолат беради.



Бензол ҳалқаси 7,45-8,0 м.ҳ соҳасида, метилен гуруҳи протнлари $^+NCH_2$ – 4,45 м.ҳ да, синглет сигнали 3,8 м.ҳ соҳада CCH_2 – гуруҳлар мультиплет сигналларни беради.



Расм-3.1.19. Эпихлоргидин билан бензтиазолтионнинг (ББТ)нинг ўзаро таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлган олигомерни ПМР спектри

Эпихлоргидрин билан бензоксазолинонлар асосида синтез қилинган олигомерларни элемент таркибини текшириш натижалари қуйидаги жадвалда кўрсатилган.

Жадвал 3

О лигом ерлар	Ҳисоблангани, %					Топилгани, %				
	C	H	N	C	S	C	H	N	C	S
Э ХГ+Б ТТ	4 6,0	3 ,0	5 ,0	1 3,0	2 4,66	4 5,5	2 ,9	4 ,5	1 2,5	2 4,3
Э ХГ+Б ТО	5 2,7	4 ,4	6 ,15	1 5,60	1 3,14	5 1,8	5 2,0	4 ,20	1 5,1	1 3,0
Э ХГ+Б ОТ	5 2,74	4 ,40	6 ,15	1 5,60	1 3,14	5 1,5	4 ,20	6 ,0	1 5,20	1 3,2
Э	5	4	6	1	-	5	5	4	1	-



ХГ+Б ОО	2,74	,4	,16	5,6		2,00	2,20	,0	5,0	
------------	------	----	-----	-----	--	------	------	----	-----	--

Эпихлоргидрин билан бензоксазолинонларни ўз-ўзидан полимерланиш жараёнини кинетик ҳамда ПМР ва ИҚ спектрал анализларини ўрганган ҳолда полимер ҳосил бўлиш механизмини қуйидагича таклиф қилиш мукин. Жараёнда биринчи босқич асосан аммоний туз ҳосил бўлиши натижасида юзага келади [90].

Ҳақиқатдан ҳам системага озроқ миқдорда этанол қўшилганда ҳосил бўлган полимерни қовушқоқлигини камайиши кузатилди. Шундай қилиб эпихлоргидрин билан бензоксазолинон орасида борадиган ўз-ўзидан полимерланиши натижасида олигомер маҳсулотлар полиэлектrolит ҳосил бўлади.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР :

1. Сабиров К., Галустьян Г.Г. Бензотиаолин-2-он в реакциях с хлорметил- и феноксиметилаксиранами. // Узб.хим.журнал. 1990, - №2. – с.115-118.
2. Бобоев Б.Н., Асанова М. Синтез некоторых 3-пропил, s-бензил, s-r-эпоксипропилдиолокситиафосфатов. // Узб.хим.журнал. – 1988. - № 5. – с.17-20.
3. Исмаилов И.И., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Химически активные полимеры и олигомеры. – Т.: «Фан», 1993. – с. 85-169.

