

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

На правах рукописи

Балаева Марина Олеговна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В
ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПИРРОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Мусаев Юрий Исрафилович

Нальчик – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1. Особенности синтеза пирролов реакцией гетероциклизации Б.А. Трофимова и возможности ее использования для получения пирролсодержащих мономерных и полимерных структур	15
1.2. Механизм образования пиррольных циклов в условиях неравновесной гетероциклизации.....	18
1.3. Строение исходных соединений как определяющий фактор возможности их использования в реакции полигетероциклизации и поликонденсации.....	23
1.4. Каталитическая реакционная система MeOH/ апротонный диполярный растворитель диметилсульфоксид.....	33
1.5. Получение и свойства пирролсодержащих соединений на основе мономерных структур различного строения	36
1.6. Свойства и области применения полимеров, содержащих пиррольные циклы.....	39
1.7. Промышленные полимеры, используемые в качестве матриц для получения новых композиционных материалов и их модификация	41
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	47
2.1. Очистка от примесей газообразного азота, исходных растворителей и реагентов	47
2.2. Синтез премономеров и полимеробразующих мономеров ароматического строения на их основе	54
2.3. Препаративные способы получения новых ароматических полимеров, (со)полимеров и блоксополимеров методом неравновесной поликонденсации.....	68
2.4. Методика получения комплексных соединений кетоксимов	75
2.5. Методика определения кислотно-основных свойств кетоксимов методом неводного потенциометрического титрования	75

2.6. Методики инструментальных исследований синтезированных мономерных и полимерных структур.....	78
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	79
3.1. Закономерности протекания реакций полигетероциклизации и поликонденсации.....	84
3.2. Стадии полимеробразования в реакциях получения ароматических полиэфиров и полипирролов в ДМСО	86
3.3. Синтез и свойства исходных премономеров и полимеробразующих мономеров	89
3.4. Синтез и свойства новых (со)полимеров и блоксополимеров, содержащих пиррольные фрагменты	98
3.5. Некоторые физико-химические свойства полученных полимеров.....	123
ВЫВОДЫ	141
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	142

Сокращения и условные обозначения:

- АДПР– апротонный диполярный растворитель
- БСП– блоксополимер
- ДМСО (DMSO) – диметилсульфоксид
- ДКО – дикетоксим
- 4,4'-ДА_цДФО– 4,4'-диацетилдифенилоксид
- 4,4'-ДА_цДФСд– 4,4'-диацетилдифенилсульфид
- 4,4'-ДОДФСн – 4,4'-диоксидифенилсульфон
- 4,4'-ДХДФСн – 4,4'-дихлордифенилсульфон
- 4,4'-ДФДФСн – 4,4'-дифтордифенилсульфон
- 4,4'-ДХБФ – 4,4'-дихлорбензофенон
- 4,4'-ДФБФ – 4,4'-дифторбензофенон
- ДКО 4,4'-ДА_цДФО – дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида
- ДКО 4,4'-ДА_цДФСд – дикетоксим 4,4'- диацетилдифенилсульфида
- ДКОДПСМ – дикетоксимный дипирролсодержащий мономер
- ДПДГЭ – дипирролсодержащий диглицидиловый эфир
- ДФО – дифенилоксид
- 1,4-ДЭБ – 1,4-диэтинилбензол (*n*-ДЭБ – *n*-диэтинилбензол)
- ДСК– дифференциально сканирующая калориметрия
- ДТГ– дифференциальная гравиметрия
- КС – комплексные соединения
- НДКОМ – новый дикетоксимный мономер
- MeOH– гидроксид щелочного металла
- ПК– поликарбонат
- ПКР– прекурсор
- ПБТФ– полибутилентерефталат
- ПП (PPy) – полипиррол
- ПФСдДП– полифениленсульфиддипиррол
- ПФЭдП– полифениленэфирдипиррол
- ПФЭСнПО– полифениленэфирсульфонпирролоксимат

ПФЭС_nКПО – полифениленэфирсульфонкетонпирролоксимат
ПФЭС_nПФО – полифениленэфирсульфонпирролформальоксимат
ТГА – теромографиметрический анализ
ТПСМ – Тетрапиррольное модельное соединение
Ar – арильная, Pyr – пиррольная, Ph – фенильная группы
E_{1/2} – потенциал полунейтрализации
ΔpK – относительная кислотность
Σσ – сумма констант Гаммета
Z_{Re} ; Z_{Im} – действительная и мнимая часть сопротивления

Термины и определения:

В данной работе используются следующие термины и соответствующие им определения:

Апротонный диполярный растворитель: Растворитель нейтрального характера, практически неспособный ни отдавать ни присоединять протоны, т.к. его молекулы не ионизированы.

Аниотропный (катиотропный) тип: Таутомерия с участием переноса анионов или катионов (хлорида, гидроксила, или ацетата), из которых самым известным, является аллильная перегруппировка.

Блоксополимер: Сополимер линейного строения, макромолекула которого состоит из регулярно, либо статистически чередующихся гомополимерных блоков, различных по составу или строению.

Допирование: Модификация полимеров с использованием реакций полимера с донорами или акцепторами электронов. После реакции молекул допантов с несущими неспаренный электрон участками цепи полимера образуются фрагменты, эквивалентные органическим ионам карбокатионам или карбоанионам. На других участках цепи возможно образование ион-радикалов (радикал). После допирования полимер переходит в новое энергетическое состояние с проводимостью, близкой к проводимости металлов.

Кетоксимы: Органические соединения, производные кетонов, включающие в себя одну или несколько изонитрозогрупп $RR'C=N-OH$, где R, R'-органические радикалы.

Комплекс Мейзенгеймера: Кристаллическое вещество красно-бурого цвета, образующееся в ходе реакции ароматического нуклеофильного замещения, которое представляет собой промежуточный, достаточно устойчивый комплекс.

Комплексные соединения: Молекулярные или ионные соединения, образующиеся путем присоединения к атому или иону металла или неметалла нейтральных молекул или других ионов.

Полигетероарилены: Ароматические полимеры, содержащие в основной цепи карбоциклические (фенильные) и гетероциклические (пиррольные) и ароматические ядра, между которыми находятся различные структурные фрагменты (простые эфирные связи, кето-, оксиматные группы, формальные мостиковые группы).

Прекурсор: Вещество - предшественник, участвующее в реакции, приводящей к образованию целевого продукта.

Премономер: Исходное или промежуточное органическое соединение, используемое для синтеза конечных полимеробразующих мономеров.

Предравновесная стадия: Процесс образования супернуклеофила, предшествующий последующим стадиям полимеробразования.

Синергизм (синергический эффект): Комбинированное действие каких-либо реагентов реакции, при котором их суммарный эффект превосходит действие каждого реагента в отдельности.

Спейсер (молекулярный спейсер): Подвижная часть молекулы, осуществляющая связь между двумя другими частями молекулы.

Электрофуг, нуклеофуг: Уходящий электрофил, нуклеофил, способствующий образованию конечного побочного нецелевого продукта.

Нормативные ссылки:

В работе использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.

ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Методы испытания на растяжение

ГОСТ 4651-82. Пластмассы. Методы испытания на сжатие

ГОСТ 4647-80. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи.

ГОСТ 19109-84. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду.

ГОСТ 28157-89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению

ГОСТ 24621-91. Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору).

ГОСТ 14.004-83. Технологическая подготовка производства.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Пирролсодержащие мономерные и полимерные соединения в последние десятилетия продолжают оставаться привлекательным объектом для научных исследований. Структура пиррола, представляющая собой пятичленную гетероциклическую ароматическую систему, является не только одной из распространенных в животном и растительном мире, но и заняла важное место в современной химии высокомолекулярных соединений. Особый интерес возник к пиррольным соединениям как составным компонентам, входящим в состав хлорофилла, гемоглобина, витамина В и подобным разнообразным структурам, которые участвуют в фотосинтезе, окислительно-восстановительных реакциях и других жизнеобеспечивающих процессах. Эти очевидные достоинства послужили следствием интереса не только к химии природных соединений, но и к их пирролсодержащим синтетическим аналогам. В практическом смысле целенаправленное введение подобных структурных единиц будет способствовать образованию новых мономерных структур, содержащих в своём составе разные полимеробразующие функциональные группы, которые позволят в широком диапазоне химических превращений получать различные классы полимеров, проявляющих новые свойства и увеличивающих возможности применения полимерных материалов, синтезированных на их основе.

В связи с вышеизложенным, **объектом** наших исследований является синтез новых мономеров различной структуры и синтез на их основе (со)полимеров и блоксополиэфирпирролоксиматов с определенным спектром ценных свойств и способностью их к последующей модификации. Работа является логическим продолжением ранее проведённых синтетических и физико-химических исследований в данном направлении в лаборатории «Мономеры - нанокомпозиты» научно-образовательного центра «Полимеры и композиты» КБГУ.

Предметом исследований являлось определение оптимальных условий препаративного синтеза многоцелевых перспективных гетероариленовых прекурсоров различного строения – предшественников вышеупомянутых целевых мономеров ароматического строения, содержащих в своем составе наряду с пиррольными циклами, фенильными ядрами, –O–, –S– мостиковыми атомами, различными мостиковыми –SO₂–, –CO– группировками, следующие функциональные группы: F, Cl, гидроксильные, эпокси-, этинильные, кетоксимные. Важнейшей составляющей исследований явилась разработка пилотных методов синтеза целевых продуктов (полимеров, сополимеров и блоксополимеров) в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии высокоэффективных каталитических систем различного состава и синергического действия, образующих в предравновесной стадии оптимальные условия, способствующие формированию конечных продуктов. Вместе с тем рассматривается возможность их практического использования в качестве биоцидных, комплексообразующих, электропроводящих и модифицирующих добавок различного назначения в промышленные полимеры.

Выстраивание структуры синтезируемых полимеров осуществлялось таким путем, чтобы в дальнейшем использовать данные структуры в качестве модификатора, содержащего фрагменты, способствующие хорошей совместимости с промышленными полимерами (поликарбонатом, полиалкилентерефталатами, простыми эфирами и сложными), а вместе с тем обладали бы хорошими адгезионными свойствами к различным матрицам.

Целью является синтез мономеров, содержащих оксиматные, сульфоновые, кето-группы, пиррольные циклы; на основе полученных мономеров и олигомерных структур блочного строения разработка новых пилотных методов синтеза в ДМСО целевых веществ и полимерных материалов полигетероариленового строения – блоксополиэфирпирролоксиматов; изучение особенностей реакций полигетероциклизации и неравновесной поликонденсации при синтезе ароматических полифенилендипирролов на основе дикетоксимов

различного строения в диметилсульфоксиде; исследование возможности использования синтезированных нами блоксополиэфирпирролоксиматов в качестве модифицирующих добавок к получаемым в промышленных масштабах и широко используемым поликарбонату и полибутилентерефталату.

Следуя поставленным целям, нам предстояло решить следующие **задачи**:

– используя полученные нами дополнительные данные кинетических исследований, отражающих особенности SN_{2A} и SN_{2R} механизмов реакции неравновесной поликонденсации, определить оптимальные условия постадийного синтеза новых блоксополиэфирпирролоксиматов;

– разработать препаративные методики для получения расширенного перечня полимеробразующих мономерных структур ароматического строения, имеющих в своем составе новый перечень структурных фрагментов: фенильные радикалы, пиррольные циклы, простую эфирную связь, сульфидную, гидроксильную, кетоксимную, эпоксидные группы (фрагмент глицидилового эфира);

– реакциями поликонденсации и полигетероциклизации на основе синтезированных дикетоксимов 4,4'-(диацетилдифенилового эфира и диацетилдифенилсульфида), диэтинилпроизводных в среде ДМСО/КОН осуществить синтез полифенилендипирролов различного строения;

– изучить кислотно-основные, комплексообразующие и биоцидные свойства синтезированных полимеробразующих мономеров ароматического строения;

– с помощью элементного анализа, ИК, ПМР-спектроскопии идентифицировать синтезированные мономеры, (со)полимеры и блоксополимеры и определить их основные физико-химические характеристики, провести термические (ТГ, ДТГ, ДТА и ДСК) исследования.

– исследовать результаты введения синтезированных нами блоксополимеров в качестве модифицирующей добавки к промышленным полимерам поликарбонату и полибутилентерефталату.

Научная новизна. Синтезирован ряд новых мономерных и полимерных структур на основе анионов дифенолятов и дикетоксиматов ароматического строения с различными мостиковыми группами ($-O-$, $-S-$), содержащих два и более пиррольных циклов. Получены (со)полимерные и блоксополимерные соединения, имеющие качественно и количественно новое сочетание структурных фрагментов в своем составе: фенильные радикалы, пиррольные циклы, простую эфирную связь, кето-, сульфо- и оксиматные группы;

Впервые синтезирован ряд новых ароматических мономеров на основе сочетания калиевых дифенолятов и диоксиматов (4,4'-диацетилдифенил-оксида, 4,4'-диацетилдифенилсульфида), содержащих оксиматные, этинильные, сульфоновые, кетогруппы, пиррольные циклы; на их основе синтезированы (со)полигетероарилены и блоксополиэфирпирролоксиматы, включающие пиррольные циклы в качестве сегмента основной цепи. Исследованы физико-химические характеристики полученных образцов.

Часть данной работы выполнялась в рамках гранта фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (НИОКР по теме: "Разработка новых полимерных материалов для современной промышленности высоких технологий", программа «УМНИК на СТАРТ» госконтракт №11358р/20523 от 14.01.2013 г.).

Практическая значимость. Нарботан структурный комплекс ароматических дикетоксиматов и этинилсодержащих бифункциональных мономеров, содержащих мостиковые группы ($-O-$, $-S-$).

Дикетоксиматы, содержащие в своей структуре различные сочетания пиррольных фрагментов, могут быть использованы для получения полимеров с широким комплексом свойств: простых полиэфиров, полипирролов, эпоксидных смол.

На основе синтезированных ароматических дикетоксимов и диэтинилпроизводных реакциями поликонденсации и полигетероциклизации в апротонном диполярном растворителе (ДМСО) синтезированы

блоксополифениленэфирпирролы. Определены оптимальные условия (температурные режимы, концентрация реагентов и последовательность их загрузки) полигетероциклизации, что позволило получить блоксополифениленэфирпирролы с высоким выходом.

Проведен комплекс исследований исходных полимерообразующих дикетоксимов (содержащих мостиковые группы $-O-$, $-S-$) для определения кислотно-основных, комплексообразующих и биоцидных свойств.

Полученные теоретические и практические данные проведенных исследований используются в образовательном процессе при чтении лекций по спецкурсам «Дополнительные главы органической химии», «Избранные главы органической химии», «Теоретические основы органической химии» для магистров и студентов 4 курса.

Положения, выносимые на защиту:

– найденные условия проведения постадийных реакций поликонденсации и полигетероциклизации позволяют в оптимальных режимах синтезировать новые полигетероарилены, содержащие в своей структуре простые эфирные связи, оксиматные, сульфоновые и кето-группы, фенильные и пиррольные циклы;

– использование ароматических дикетоксимов 4,4'-(диацетилдифенилового эфира и диацетилдифенилсульфида), в реакциях с диэтиниларенами в среде ДМСО/КОН приводит к образованию полифенилендипирролов, хорошо растворимых в органических растворителях и обладающих высокими термическими свойствами;

– разработанные препаративные методики позволяют получить новые диоксиматы ароматического строения, имеющих в своем составе различные структурные фрагменты;

– изученные кислотно-основные, комплексообразующие и биоцидные свойства синтезированных диоксиматов и пирролсодержащих модельных соединений ароматического строения раскрывают дополнительные области их практического применения;

– показано, что полученные блоксополиэфирпирролы на основе новых мономерных структур являются перспективными материалами, которые могут применяться в качестве модифицирующих добавок в промышленные полимеры ПБТФ и ПК;

– установлено, что метод импедансной спектроскопии позволяет определить некоторые электрофизические характеристики пленок полифенилендипирролов.

Личный вклад автора. Данная диссертация содержит обобщенный комплекс экспериментальных работ и результатов исследований, в которых личный вклад автора заключается непосредственно в организации, осуществлении, обработке и анализе всего спектра полученных результатов. При участии научного руководителя заслуженного деятеля науки КБР, д.х.н., профессора Мусаева Ю.И. определены и сформулированы задачи, выбран объект и предмет исследований, разработаны конкретные экспериментальные методы, а также дана интерпретация и обсуждение полученных результатов, в том числе написание и публикация научных статей и патентов на изобретение.

Отдельные (физико-химические и физико-механические) исследования образцов были проведены в НОЦ «Полимеры и нанокompозиты» (руководитель д.х.н., профессор Хаширова С.Ю.), в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ (руководитель д.х.н., профессор Кушхов Х.Б.), а также в сотрудничестве с ведущими академическими институтами (ИНЭОС РАН), НИТУ МИСиС.

Автор выражает глубокую признательность доценту КБГУ Мусаевой Э.Б. за участие в совместных исследованиях и обсуждении результатов.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы были доложены и обсуждены на: III Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» (г. Нальчик, 2013); 9 Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные

материалы» (Абхазия, г. Новый Афон, 2013); Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Перспектива–2014» (Приэльбрусье, 2014); Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Перспектива–2015» (Приэльбрусье, 2015); X Выставке инновационных проектов молодых ученых Северного Кавказа–2016(Лауреат третьей степени «Лучший инновационный проект»); XI Выставке инновационных проектов молодых ученых Северного Кавказа–2017(Диплом первой степени «Лучшая инновационная идея»); XIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» Нальчик 2017.

Публикации. По тематике диссертационных материалов опубликовано 24 печатные работы, в том числе 5 в сборниках, включенных в российский индекс научного цитирования (РИНЦ), 7 статей в журналах, рецензируемых ВАК РФ, получено 2 патента на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа общим объемом 157 страниц машинописного текста, содержит 46 схем, 35 рисунков, 15 таблиц, список литературы, включающий 156 библиографических ссылок.

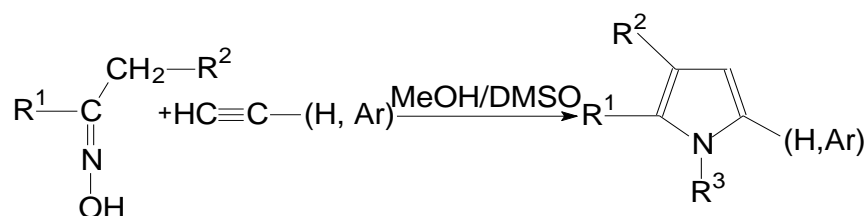
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Особенности синтеза пирролов реакцией гетероциклизации Б.А. Трофимова и возможности ее использования для получения пирролсодержащих мономерных и полимерных структур

Способ получения пирролов гетероциклизацией кетоксимов с ацетиленом и его производными в среде апротонного диполярного растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) с использованием высокоосновной пары сильное основание – ДМСО был открыт лауреатом Государственной премии РФ академиком Б.А. Трофимовым в 1970 г. Процесс протекания реакции достаточно прост, сопровождается высокими количественными выходами и открывает новые пути к синтезу огромного множества пирролсодержащих соединений. На сегодняшний день в этом направлении ведутся серьезные исследования [1, 2]. Зарегистрировано множество патентов и авторских свидетельств, опубликованы статьи и монографии, защищены докторские и кандидатские диссертации.

В последние годы наблюдается интенсивная тенденция развития традиционных способов синтеза пирролов различного строения (Кнорра, Пааля- Кнорра, Ганча, Пилоти, Чичибабина, Юрьева), найдены новые возможности методов построения пиррольного кольца [3].

Реакция гетероциклизации (реакция Б.А. Трофимова) протекает при взаимодействии кетоксимов разнообразной структуры с ацетиленом или этинилпроизводными в апротонном диполярном растворителе (АДПР) диметилсульфоксиде (ДМСО) в высокоосновной среде сильное основание – ДМСО при нагревании. Ниже изображена схема образования пирролов реакцией гетероциклизации кетоксимов с ацетиленом:

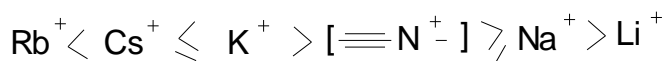


где MeOH– гидроксид щелочного металла; R^1R^2 – радикалы (Alk, Ar, гетарильные, арилалкильные, алкенильные); $\text{R}^3 = \text{H}, -\text{CH}=\text{CH}-$ (H или Ar).

Схема 1. Реакция образования пирролов различного строения
по Б.А. Трофимову

Как видно из схемы 1, если исходный кетоксим имеет асимметричную конфигурацию, то продуктами реакции гетероциклизации являются 2- и 2,3-производные пиррола [4, 5].

В качестве оснований применяются гидроокиси щелочных металлов, аммониевые четвертичные основания и оксиматы. Каталитическая активность системы зависит главным образом от природы катиона, при этом была установлена следующая зависимость:

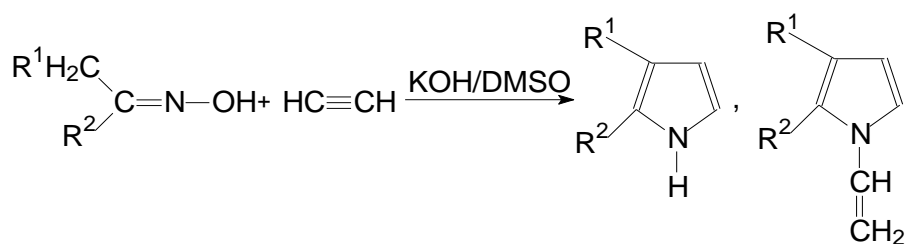


Таким образом, наиболее активным катализатором реакции, протекающей по схеме 1, является гидроокись калия, которую часто используют в количестве 30–50 % KOH от массы кетоксима.

Наличие метильной или метиленовой группы в исходном кетоксиме, находящейся в α -положении к оксимной функции, является необходимым условием образования пиррольного гетероцикла по схеме 1.

Обычно реакция гетероциклизации протекает в щелочной среде смеси кетоксим – АДПР (ДМСО) (при температурных режимах 70–140°C) в условиях подачи в систему ацетилена. Избыток ацетилена в системе приводит к N-винилированию и образованию на второй стадии N-винилпирролов. В результате протекания данных реакций с достаточно высоким количественным выходом были впервые синтезированы

производные пирролов и N-винил-пирролов с заместителями в 2,3-положении (схема 2):



где R^1R^2 – радикалы (Alk, Ar, гетарильные, арилалкильные, алкенильные)

Схема 2. Образование пиррольных циклов и N-винилпирролов согласно реакции Трофимова Б.А.

Получить пирролы и их N-винилпроизводные с достаточно высокими количественными выходами возможно как при условии подачи ацетилена в раствор кетоксима при атмосферном давлении, так и в условиях проведения реакции под давлением 10–20 атм. при соблюдении температурных режимов 120–140 °С в автоклаве.

Известно, что реакция получения пирролов более эффективно протекает исключительно в среде апротонных биполярных растворителей, которые в паре с сильным основанием создают высокоосновную среду. Наилучшие показатели при использовании в ходе исследований целого ряда растворителей имел диметилсульфоксид. Аналогичные биполярные апротонные растворители менее склонны к активному катализирующему образованию NH-группы пиррольного кольца и N-винилпирролов. В среде эфиров, углеводородов, спиртов реакция практически не протекает.

Очевидно, что в данной реакции диметилсульфоксид и другие диалкилсульфоксиды являются не только растворителем, но и сокатализирующим агентом. Растворители другой природы, гидроксильные (спирты) и не гидроксильные (диоксан, бензол, сульфолан) не способны обеспечить необходимую активную составляющую для каталитической системы. Такое влияние ДМСО на протекание реакции, возможно, связано с высокоосновным характером самой системы «ДМСО /мощное основание».

Диссоциация ионной пары гидроокисей происходит в результате активного специфичного сольватирования катиона, что и характеризует их мощную основную природу [6,2].

В ходе проведенных исследований [7-9] был предложен новый способ получения полимерных структур, содержащих пиррольные циклы в основной цепи, путем модернизации реакции гетероциклизации Трофимова Б. А. на основе ароматических diketоксимов и диэтинилариенов. В основе нового способа синтеза пирролсодержащих структур лежит принципиальное отличие, заключающееся в том, что образование пиррольного цикла происходит в ходе проведения реакции, а не за счет исходных мономеров, уже содержащих его в своем составе, как в реакциях полимеризации. Данный способ позволяет расширить возможности синтеза полимерных структур разнообразного строения, включающих в свою основную цепь кроме пиррольных циклов и другие химические фрагменты, что значительно меняет свойства полученных полимеров.

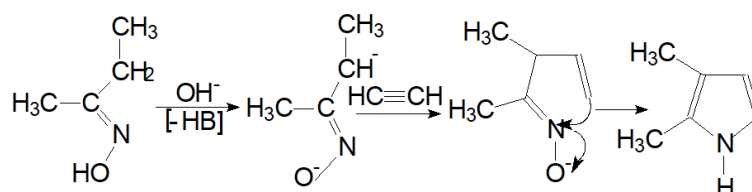
1.2. Механизм образования пиррольных циклов в условиях неравновесной гетероциклизации

Трофимовым Б.А. и его сотрудниками были систематизированы и предложены возможные варианты механизмов реакции гетероциклизации кетоксимов с ацетиленом и его производными с образованием пиррольных циклов. В результате было установлено, что механизм реакции взаимодействия ароматических оксимов с ацетиленом и его производными не однозначен. Так, было установлено, что при взаимодействии кетоксимов с диметилацетилендикарбоксилатом (ДМАД) присоединение диметилацетилендикарбоксилата идет по гидроксильной группе кетоксима, что приводит к образованию *O*-винилпроизводных. В то же время показано, что в подобных реакциях на первой стадии образуются промежуточные цвиттер-ионные *N*-винильные соединения, которые склонны к образованию

производных пиридина при условии взаимодействия со второй молекулой ацетиленпроизводного [3, 10-13].

В литературных источниках представлены следующие механизмы реакции гетероциклизации Б.А. Трофимова [14]:

1. Нуклеофильная атака карбанионом кетоксима по этинилпроизводному (схема 3):



где В – MeOH, MOR; Me= K, Na, Li.

Схема 3. Нуклеофильная атака кетоксима по ацетилену

2. Механизм 1,3-дипольного присоединения по тройной связи ацетилена (этинилпроизводного реагента) к оксиму (схема 4):

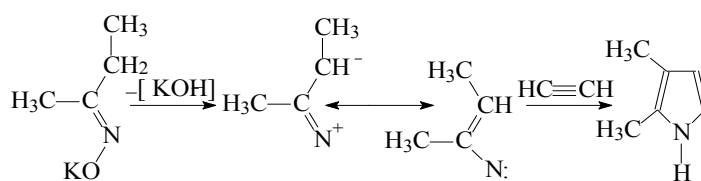


Схема 4. Реакция 1,3-дипольного присоединения нитрена к ацетилену

3. Механизм 3,3-сигматропного сдвига в промежуточных О-винилоксимах, сопровождающийся дегидратацией [14] (схема 5):

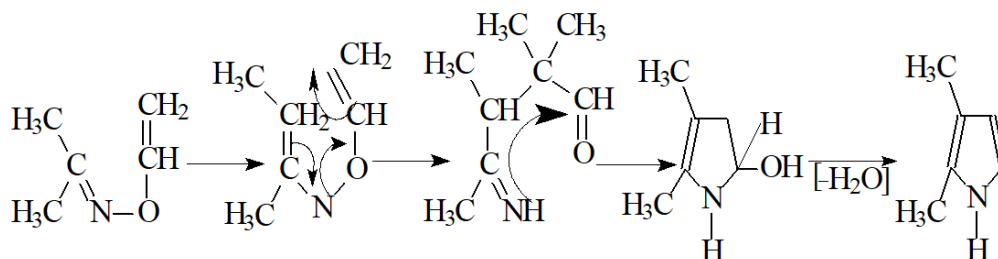


Схема 5. 3,3-сигматропный сдвиг в промежуточных О-винилоксимах

Подтвердились и некоторые противоречивые данные по протеканию реакции нуклеофильной атаки карбанионом кетоксима по

этинилпроизводных, который сопровождается стадией образования *O*-винилкетоксима, его прототропную изомеризацию в виниловый эфир гидроксиламина, подвергающегося сигматропной перегруппировке с образованием иминоальдегида [19]. Далее цикл замыкается в гидроксипирролин, который переходит в *3H*-пиррол под воздействием дегидратации, с конечным образованием *1H*-пиррола. (Схема 7)

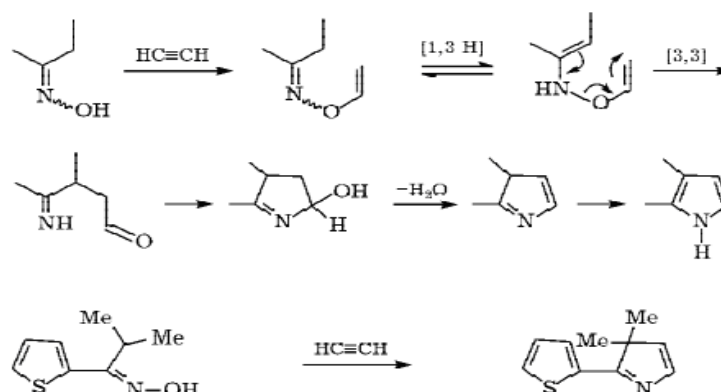


Схема 7. Постадийный механизм образования пиррольного цикла через стадию образования *O*-винилкетоксима

Из кетоксимов с метильной группой в α -положении к оксиматной группе можно получить устойчивые пиррольные структуры (схема 7). Следовательно, реакция кетоксимов с этинилпроизводными является основополагающей для получения пиррольных структур. В том числе одним из способов получения *NH*-пиррольных структур без содержания *N*-винилпирролов является перегруппировка предварительно выделяемых *O*-винилкетоксимов (схема 8) [20]. В частности, таким образом получают пирролы с различными заместителями, применяемые в разработке наноразмерных сверхчувствительных сенсоров. В ходе исследований установили, что подобные перегруппировки могут быть катализированы только в среде апротонного диполярного растворителя (ДМСО) [21].

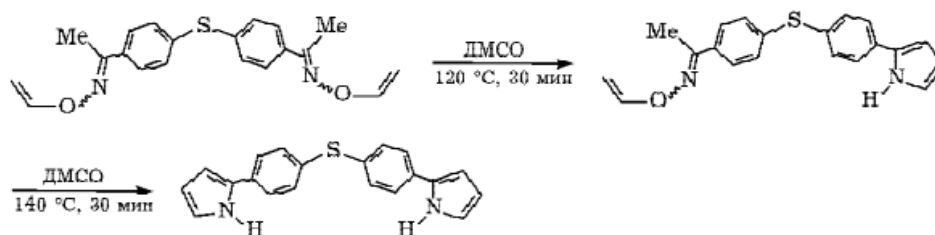


Схема 8. Реакция получения пирролов с различными заместителями

Эту реакцию можно рассматривать в качестве примера органического катализа, стремительно вторгшегося в химию органического синтеза. Подобные перегруппировки дают возможность синтезировать бипиррольные структуры, разделенные различными спейсерами (блоками, функциями) ароматической природы, путем образования промежуточных пирролов с оксимными группировками.

Оценивая важность пиррольных соединений, можно обратиться к структуре хлорофилла (схема 9, а) и его основной функции фотосинтеза.

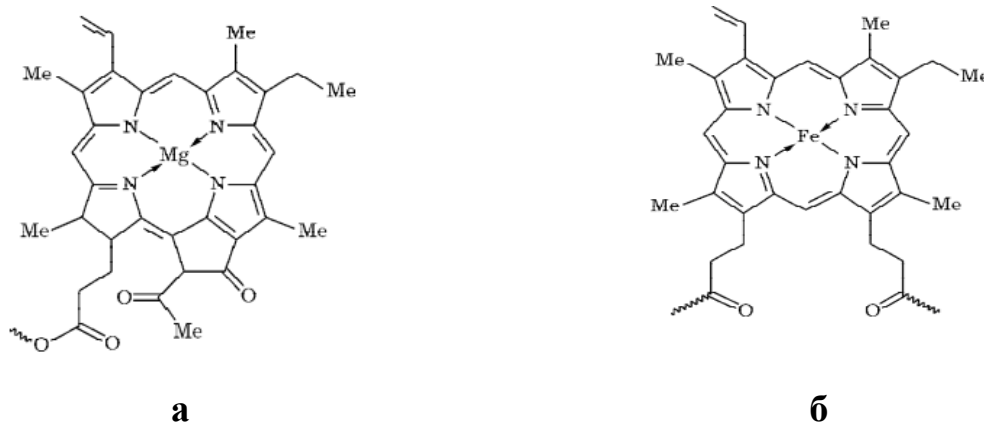


Схема 9. а - структура хлорофилла; б - структура гемоглобина

Строение подобной структуры характерно для гемоглобина (схема 11, б) – переносчика кислорода, благодаря которому осуществляется наш процесс жизнедеятельности с участием нашей дыхательной системы. Поэтому развитие синтетических возможностей реакции получения пирролов из кетоксимов и этинилпроизводных является одной из фундаментальных задач органической химии [22].

Анализируя результаты исследований, можно предположить, что механизм реакции Б.А. Трофимова имеет комбинированную направленность,

при этом возможна реализация в той или иной степени всех разновидностей механизмов в зависимости от условий реакции и структуры исходных реагентов.

1.3. Строение исходных соединений как определяющий фактор возможности их использования в реакции полигетероциклизации и поликонденсации

Открытие реакции Трофимова и самые подробные исследования этой реакции были проведены при использовании в качестве исходного реагента ацетилен. В дальнейшем было установлено, что в данной реакции могут принимать участие и некоторые этинилпроизводные, устойчивые в присутствии мощных оснований и не склонные к изомеризации прототропного характера. Подробнее об этих исходных реагентах упоминается в работе [23].

Основным исходным реагентом в реакции Трофимова Б.А. являются оксимы. Оксимы и производные оксимов достаточно часто применяются при синтезе органических соединений, таких, как амины, гидроксиламины, нитрилы, амиды, кетоны, аминокетоны и многих гетероциклических соединений, в том числе пирролов, имидазолов, пиридинов и многих других.

Уже в начале 19-го века оксимы применялись Бэкманом в органическом синтезе, а в начале 20-го века использовались Чугаевым в качестве аналитических реагентов. По широте использования в химическом синтезе и по реакционному разнообразию оксимы на сегодняшний день имеют превосходство перед карбонильными соединениями и спиртами. Это связано с возможностью легкого введения оксиматной функции в молекулу органического соединения в таких реакциях, как оксимирование гидроксиламином карбонильной группы, углеводородное нитрозование, окисление аминов, восстановление нитросоединений и т.п. Оксиматная функция достаточно просто трансформируется в такие функциональные

группы, как нитро-, амина-, циано-, карбонильную. Кроме того, она часто выступает как защитная группировка.

Отметим также, что оксиматный фрагмент – это, своего рода, фармакофорная группа, поэтому содержащие ее соединения обладают биологической активностью. Так, к примеру, оксимы тиофенов, фуранов и их эфиры обладают седативным, антидепрессантным, сосудорасширяющим, цитостатическим, бактерицидным и противовирусным действиями [24]. Многообразие биологической активности было выявлено у оксимов пиррольных, пиридиновых, хинолиновых и др. соединений [25-28].

Под воздействием оснований и нуклеофилов оксимы проявляют свои «хамелеоноподобные» свойства. В зависимости от того, какие заместители находятся у воздействующих реагентов, и условий проведения реакции, они ведут себя как С-, N-, O- нуклеофилы и электрофилы. Оксимамам свойственно подвергаться дегидратации, перегруппировкам Бекмана и Небера, вступать в реакции Трофимова и Хоха-Кэмпбелла, восстанавливать альдегиды и кетоны, регенерироваться. В присутствии оснований оксимамам свойственна поразительная химическая податливость, благодаря которой они становятся универсальными (многофункциональными) строительными блоками для целенаправленного органического синтеза [29, 30]. В присутствии оснований оксимы проявляют склонность к нуклеофильной атаке по С=N связи.

Под влиянием оснований оксимама (1) депротонируются с образованием оксимат-анионов (2):

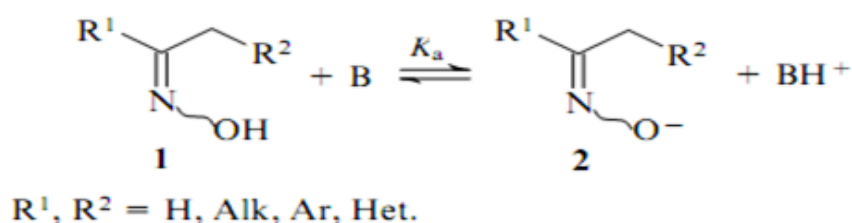


Схема 10. Образование оксиматного аниона

Исследование кислотно-основных свойств оксимов и диоксимов сопряжено с их применением в аналитической химии. Константа pK_a зависит

от влияния заместителей, находящихся при оксиматной группе. У диоксимов ацетофенона и бензофенона константы кислотности находятся в пределах 11.3–11.4 и 11.4–11.48 соответственно.

Оксимы очень часто применяются в аналитической химии для решения целого ряда задач. С помощью этого класса соединений возможно определение большого количества элементов в широком концентрационном диапазоне. Оксиматная функция в виде лиганда может легко координироваться по атому кислорода или азота, вступая в реакцию либо в качестве сопряженного основания, либо в молекулярной форме. В большинстве случаев формирование комплексов оксимов с металлами происходит образование координационных связей через атом азота, но в литературе известны примеры, когда донором выступает кислород [31]. В зависимости от строения исходного оксима, природы центрального атома и количества координационных центров, возможно образование различных вариантов связей оксим – ион металла. Многие элементы подвержены образованию окрашенных соединений с оксимами различного строения. Подобные соединения имеют характерную окраску, плохо растворяются в воде, и применяются для идентификации элементов (таких, как ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+}). Стоит подчеркнуть, что степень чувствительности при их обнаружении достаточно высока. Многие из существующих способов обнаружения разработаны еще в начале нашего столетия, в наши дни способы обнаружения элементов с помощью оксимов находят свое развитие за счет синтеза оксимов нового строения. Оксимы образуют внутрикомплексные соединения при взаимодействии со многими металлами, поэтому они широко применяются в экстракционном разделении данных элементов и выделении одного или нескольких элементов из смеси. Для экстракционного разделения используют в основном все классы оксимов [32-33].

Наиболее важным свойством оксимов является нуклеофильность, проявляющаяся в среде оснований. Оксиматная группа содержит три реакционных центра нуклеофильной природы: атомы С, N, O. В результате

α -эффекта оксимат-анион выступает в роли *O*-нуклеофила. *C*-нуклеофильность углеродного атома связана с равновесием нитрозного таутомера [34-37]

При воздействии оснований оксимины предрасположены к нуклеофильной атаке по атому азота. Поэтому зачастую проявляется конкурирующая роль оксима как нуклеофильного объекта и реагента нуклеофильной атаки. Атом кислорода, обладающий индуктивной отрицательной и мезомерной положительной природой, расположенный у связи $C=N$, понижает основность атома азота и положительный заряд углеродного атома, делая его наименее восприимчивым к нуклеофильной атаке. Благодаря участию атома кислорода в делокализации заряда, оксимины более устойчивы к гидролизу, нежели имины.



Схема 11

В то же время, электроотрицательная природа атома кислорода дает возможность реализовать реакцию нуклеофильного замещения у атома азота оксиматной группы.

Возвращаясь к реакции Трофимова Б.А., которая использовалась нами при построении пиррольного кольца, следует еще раз отметить, что необходимым условием образования пиррольного гетероцикла является наличие метильной или метиленовой группы в исходном кетоксиме, находящейся в α -положении к оксимной функции, потому как эти углеродные атомы принимают участие в образовании пиррольного цикла [12, 38]. Также необходимо обратить внимание, что в структуре кетоксима не должны присутствовать заместители, подверженные изменениям при воздействии щелочных агентов.

В ходе дальнейшего изучения особенностей реакции гетероциклизации Б.А. Трофимова в качестве альтернативного реагента кетоксима использовали ароматические и гетероциклические оксимы, диалкил-, алкилгетарил-, аралкилоксимы, диоксимы дикетонов, а также проводили реакцию получения пирролов из кетонов и ацетилен без выделения образующегося на промежуточной стадии кетоксима [39].

Общеизвестно, что различные факторы, оказывающие воздействие на центры реакции либо на доступность к ним, серьезно влияют на реакционную способность исходных соединений в ходе их взаимодействия. Не менее важным, в основном играющим решающую роль в успешном протекании реакции получения высокомолекулярного соединения, является химизм структуры исходных мономеров, который характеризуется их реакционноспособными функциональными группами и мерой воздействия на данные группы остальной части мономера.

Возможность вступать в реакции гетероциклизации и нуклеофильного замещения соединений, имеющих в своем составе $-O^-$ и $-OH$ группы, по всей видимости, обуславливается их нуклеофильностью, либо основностью. Если основности или нуклеофильности исходных соединений в некоторых случаях является недостаточно, это еще не говорит о том, что хороший результат недостижим другим путем.

При синтезе простых ароматических полиэфиров и пирролов основным условием проведения реакции является превращение гидроксильных ($-OH$) групп исходных реагентов в $-O^-$ группы под воздействием разных оснований. В данном случае природа катиона существенно влияет на скорость реакции, пик активности отводится на катион K^+ [38, 40].

Кетоксимы имеют некоторое сходство со спиртами, т.к. в своем составе содержат подвижный атом водорода в $-OH$ группе, а ароматические кетоксимы – с фенолами, поскольку при взаимодействии с щелочами образуют оксиматы, за счет чего ароматические дикетоксимы могут использоваться в реакциях нуклеофильного замещения SN_{2R} и SN_{2Ar} при

получении полиформальоксиматов и при получении полиэфирсульфоноксиматов в среде апротонных диполярных растворителей. Данные соединения были получены по методике, предложенной в работах [7, 41] с учетом закономерностей и механизма реакций нуклеофильного замещения, которые применяются при получении ароматических полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и полиформалей.

Известно, что связь галогена с ненасыщенным углеродным атомом в соединениях ароматического строения очень стабильна. Поэтому, чтобы реакция нуклеофильного замещения при синтезе простых ароматических полиэфиров проходила с необходимой скоростью, в дигалогенпроизводные для повышения подвижности галогена вносят электроноакцепторные заместители (так называемые активирующие заместители). Отметим, что на реакционную способность дигалогенсодержащих соединений оказывает влияние природа активирующей группы и галогена [40, 42, 43]. Важным моментом является то, что исходные мономеры не должны содержать чувствительных к воздействию оснований заместителей, особенно, если процессы протекают в АДПР (апротонных диполярных растворителях).

При получении полимеров серьезное влияние кроме функциональности исходных мономеров оказывает структурное строение самой молекулы. Основным свойством исходных реагентов и определяющим селективность активных центров, обладающих избытком электронной плотности к различным электронодефицитным центрам, является взаимодействие атомов. В таблице 1 приводятся соединения и процессы, подобные тем, с которыми мы работали.

Влияние строения соединения на синтез целевых продуктов

Протекающие процессы		Реакционные центры	
		Электрофил	Нуклеофил
1	Синтез простых ароматических полиэфиров	«активированные» атомы углерода в sp^2 - и sp^3 -гибридизации, связанные с галогенами	Оксиматные анионы дикетоксимов, феноксидные анионы дифенолов
2	Синтез пирролов	$-C\equiv CH-$ этинильная группа арилацетиленов	Оксимат-анион и метильная группа в α -положении к оксимной функции

Протекание реакций органической природы, на которых основываются данные процессы, зависит от взаимодействия зарядов и орбитального взаимодействия. Для описания процессов, аналогичных приведенным в таблице 1, в литературе имеются не только качественные и количественные, но и термодинамические и кинетические аспекты при рассмотрении влияния строения мономеров на реакционную способность их функциональных групп [38, 44, 45-47]. Активность функциональных групп исходных мономеров при протекании данных процессов зависит как от степени химического сродства у реакционного центра, так и от природы реагентов, участвующих в процессе (исходные соединения, растворитель, конечные и побочные продукты реакции и т.д.). Поэтому следует учитывать все обстоятельства, которые влияют на электронную плотность или же доступность электронов активного центра функциональной группы соединения. Сущность этих факторов может быть охарактеризована внутри- и межмолекулярными взаимодействиями.

Что касается процессов, в которых нет серьезных кинетических факторов для замедления реакции (к примеру, в реакциях нейтрализации, когда активным центром выступает свободно доступный протон гидроксильной группы кислоты), можно говорить о термодинамической реакционной способности соединений. Таким образом, оценивая реакционную способность исходного соединения, можно применять константы равновесия, которые учитывают вышеописанные эффекты

поляризации, в то же время стерические явления можно интерпретировать как пространственные затруднения, ограничивающие доступ к реакционному центру мономера. [48-49].

Несколько иначе рассматриваются закономерности реакций получения пирролов и простых ароматических полиэфиров. В данном случае процесс протекания реакции можно разделить на 3 этапа: предравновесный этап (дестабилизация исходного состояния), скорость-лимитирующий этап (стабилизация переходного состояния), завершающий этап (стабилизация конечного продукта). Скорость подобных реакций определяется не только конечным результатом, но и тонкостями химического процесса. Таким образом, при проведении кинетических исследований следует учитывать разность энергий исходного и переходного состояния в отличие от термодинамических, в которых исследуется разность энергий исходного и конечного состояний. Поэтому до начала основной реакции (на предравновесной стадии) для оценки реакционной способности исходных соединений возможно применение поляризационных эффектов. Кроме того, непрерывно действующие поляризационные эффекты в исходных мономерах условно можно переносить и на переходное положение. Но в то же время следует помнить, что при описании процесса активации учитывают тот факт, что действие реагента может основательно повлиять на ход всей реакции, повышая реакционную способность реагирующей молекулы. При этом электронные сдвиги зависят от времени, их называют эффектами поляризуемости. Также различают индуктомерные ($\pm I_d$), электромерные ($\pm E$), гиперэлектромерные ($\pm E$) эффекты [50, 51]. В таком случае, если говорить о стерических явлениях, следует учитывать помимо пространственных затруднений, ограничивающих доступ к реакционному центру, дополнительные напряжения, вызванные всеми участниками процесса в переходном состоянии.

Зачастую, в процессе синтеза полимера реакционную способность невозможно измерить термодинамическими параметрами, в таком случае

количественно ее измеряют при заданной температуре скоростью химической реакции и называют кинетической реакционной способностью. Термодинамический и кинетический методы оценки реакционной способности функциональных групп исходных соединений взаимосвязаны между собой так называемым принципом линейности свободных энергий, который выражается математическими уравнениями Гаммета [50-53].

$$\lg [k_X/k_H] = \rho \lg [K_X/K_H] \quad (1);$$

$$\lg [k_X/k_H] = \rho \sigma_X \quad (2)$$

где k_X/k_H – константы ионизации и константы скорости реакций незамещенных и имеющих заместитель X соединений; ρ – константа реакции; σ_X – константа Гаммета. Они имеют как положительные, так и отрицательные значения.

Характеризуя константы ρ и σ_X , подчеркнем, что переходя от одной реакционной серии к другой, могут происходить изменения значений либо по величине, либо по знаку, которые могут быть вызваны такими причинами, как: механизм самой реакции (непосредственно тип реакционного превращения); величина переноса на реакционный центр электронных эффектов заместителей; условия протекания реакции. С другой стороны, константы Гаммета отражают склонность заместителей к изменению электронной плотности реакционного центра в сравнении с атомом H (водорода), т.о. количественно характеризуют природу и степень их воздействия на чувствительность реакционного центра к воздействию различных типов реагентов. Следовательно, можно заключить, что вычисление экспериментальным путем σ_X и ρ - констант определенной реакционной серии несомненно важно, потому как дает возможность более четкого обоснования тех или иных процессов.

В работах [44, 54-55] были проведены исследования влияния химического строения дифенолятов на их реакционную способность при синтезе ароматических полиэфиров. Установлено, что при введении в ароматическое ядро дифенолят-анионов электронно-акцепторных

заместителей их реакционная способность снижается. Также следует отметить, что при образовании простой эфирной связи, с условием соблюдения одинаковых условий, реакционная способность алифатических дигалогенопроизводных в качестве электрофильных реагентов в отношении O^- групп значительно превышает их ароматические аналоги [44, 45, 55, 56].

Было установлено, что реакционная способность дифенолов изменяется обратно пропорционально кислотности, и прямо пропорционально основности (нуклеофильности) дифенолят-анионов. При этом обнаружено, что у калиевых дифенолятов реакционная способность значительно выше, чем у натриевых [40, 56-61]. Также стоит отметить, что скорость реакции при образовании простых ароматических эфиров зависит от химической природы дигалогенопроизводных реагентов.

При синтезе ароматических полиформалей используются дибром- и дихлорметилены, и реже смешанные бромхлорпроизводные [58, 59, 62]. Реакция образования ароматических полиформалей протекает по S_N2 механизму замещения у насыщенного атома углерода [63]. В данных реакциях, чем слабее связь углерод-галоген (она возрастает от йода к фтору), тем с большей легкостью уходящая группа переходит в несольватированный нуклеофил [51, 64].

Стадией, определяющей скорость синтеза в реакциях ди(Cl,Br,I)-производных метиленов, является стадия замещения первого атома галогена. После того, как прореагирует первый атом галогена в дигалогенметиле с образованием простой эфирной связи, атом кислорода начинает притягивать электроны гораздо сильнее [65]. Данное взаимодействие приводит к тому, что вторая стадия конденсации следуют сразу после первой и не является лимитирующей стадией (скорость-определяющей).

Ароматические дигалогенопроизводные мономеры, используемые для получения полиэфиркетонов и полиэфирсульфонов, содержат «активирующие» мостиковые группировки атомов между фенильными

ядрами, являющиеся электроноакцепторными группами, такие, как $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$.

В большинстве случаев при получении полифениленэфирсульфонов используется 4,4'-дихлордифенилсульфон (4,4'- ДХДФС), однако, для так называемых пилотных синтезов имеются данные об использовании 4,4'-дифтордифенилсульфона (4,4'-ДФДФС), который является более реакционноспособным [56].

1.4. Каталитическая реакционная система MeOH/ апротонный диполярный растворитель диметилсульфоксид

Высокоосновные каталитические системы и агенты являются немаловажным инструментом в современном органическом синтезе. Опираясь на современные представления, супероснование рассматривается как сильно ионизированный комплекс основания с лигандом, который взаимодействует с катионом данного основания в слабо сольватирующей анионы среде, зачастую в роли которой выступает апротонный диполярный растворитель [66]. Типичным представителем такой среды является каталитическая система гидроокись щелочного металла (K, Na, Li) – диметилсульфоксид (ДМСО), которая за счет своей доступности и универсальности довольно часто находит применение на практике [67]. Механизм воздействия высокоосновных катализирующих систем заключается в повышении реакционной способности нуклеофильных реагентов.

Исследование реакций в высокоосновных средах ведется уже на протяжении нескольких десятилетий, однако объяснение их механизмов является актуальным вопросом до настоящего времени. В ходе исследований накопились факты, позволяющие предполагать, что многие реакции, протекающие в высокоосновных средах, имеют темплатный характер, проходят в сольватационных оболочках щелочных металлов и могут

представлять собой некоторую разновидность катализа металлокомплексного характера [66]. При этом природа самого каталитического центра остается неясной.

Изучение механизмов реакций в высокоосновных средах с экспериментальной точки зрения осложнено ввиду наличия таких факторов, как многокомпонентность состава реакционной смеси, многостадийность и высокоскоростное протекание реакций.

В работе [69] автором была установлена морфология каталитического активного центра высокоосновной системы гидроксид щелочного металла – апротонный неполярный растворитель диметилсульфоксид ($\text{MeOH} \cdot n \text{ ДМСО}$, $n = 1: 5$; $\text{Me} = \text{Li, Na, K}$). Образование нуклеофильных гетероатомов возникает в координационном диапазоне гидроксида щелочного металла, что приводит к формированию сольватационных ионных бивалентных сфер с ослабленным характером взаимодействия катионного центра с гетероатомом. Подчеркнем, что характер каталитической активности супероснований зависит как от природы нуклеофила, так и от природы катиона щелочного металла.

Выдвинуто предположение, что при взаимодействии нуклеофильных агентов (оксимов, спиртов, тиолов, и т.д.) с сольватированными гидроксильными ионами оснований происходит формирование активных нуклеофильных частиц. В то же время гидроксиды щелочных металлов имеют плохую растворимость и слабо диссоциируют в диметилсульфоксиде (растворимость $\text{KOH} \approx 3,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л) [13]. Следовательно, помимо сольват-катионов металлов и гидроксильных ионов в каталитических системах MeOH/ДМСО присутствует существенное количество недиссоциированных молекул MeOH , блокированных молекулами растворителя. Поэтому при таком характере рассмотрения становится невыясненной роль катиона щелочного металла. Однако каталитическая активность высокоосновных сред непосредственно зависит от этого фактора, что отражено на структуре продуктов реакции [69,70] и скорости ее

протекания [71]. Учитывая данные факты, в работе [69] рассмотрены процессы образования нуклеофилов в сфере гидроксидов щелочных металлов и их дальнейшая возможность реакционных трансформаций. Так, при взаимодействии с гидроксидами щелочных металлов (MeOH, Me = Li, Na, K) молекула диметилсульфоксида (ДМСО) может способствовать формированию комплексов двух вариантов (рис. 1).



Рисунок 1 – Примеры способов сопряжения KOH с диметилсульфоксидом: вариант 1 (а), вариант 1 (б)

Второй вариант сопряжения для рассмотренных гидроксидов щелочных металлов оказался более предпочтительным. Наблюдается уменьшение энтальпии образования комплексов MeOH·ДМСО в ряду $Li > Na > K$. Преимущество сопряжения по второму варианту остается неизменным и в комплексах MeOH·2ДМСО. При внедрении третьей молекулы DMSO в сопряженную систему MeOH наблюдается рост самоотталкивания лигандов в то время, как происходит понижение энтальпии введения следующей молекулы DMSO.

По мере нарастания разбавления диметилсульфоксидом координационной зоны комплексов MeOH·*n* ДМСО (Me = Li, Na, K) молекулы растворителя связываются по катиону атомом кислорода, а в связывании иона гидроксида задействованы метильные группы ДМСО. Следовательно, в ходе накапливания молекул растворителя ослабевает связь катионного центра с OH группой. Было обнаружено две комбинации комплексов для систем MeOH·5 ДМСО (Me = K, Na, Li), структуры которых

отличны друг от друга по расположению молекул самого растворителя (рис. 2).

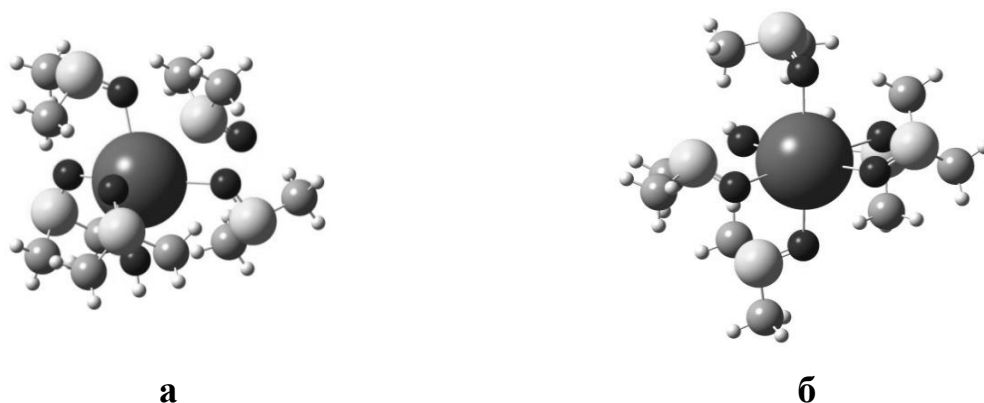


Рисунок 2 – Комбинации структур комплексов KOH·5 DMSO

Структура комплекса (рис.2, а) имеет «пирамидальное» строение, где четыре молекулы растворителя сопряжены по атому гидроксида металла атомом кислорода, а пятая молекула ДМСО сориентирована по отношению к нему атомом серы. Комплекс «октаэдрической» структуры KOH·5 ДМСО (рис.2, б) включает в себя все молекулы растворителя, скоординированные атомами кислорода с атомом гидроксида металла.

1.5. Получение и свойства пирролсодержащих соединений на основе мономерных структур различного строения

К пирролсодержащим соединениям, разделенным системами с сопряженными связями, в настоящее время исследователи проявляют интерес как к мономерным структурам для получения проводящих полимеров с наличием узкой запрещенной зоны. Дипиррольные соединения, разделенные сопряженными системами, являются интересными объектами с практической точки зрения. Соединения данной структуры в перспективе могут выступать в роли лигандов для металлокомплексных катализаторов, а также являться прекурсорами циклических и линейных полипирролов [72, 73]. Они также обращают на себя внимание в качестве искусственно созданных модельных фотосинтетических реакций и молекулярных систем

распознавания [74]. Олигопирролы линейного строения являются основными строительными фрагментами для построения новых макроциклов и биосинтеза [75]. В последнее время приложено много усилий, направленных на поиск новых синтетических способов дизайна (конструирования) дипиррольных соединений с сопряженными структурными блоками, обладающих нелинейно-оптическими и флюоресцентными свойствами, используемых в качестве перспективных материалов для передовых инновационных технологий [76, 77]. На их основе могут быть получены проводящие электродные полимерные материалы, применяющиеся для биосенсоров, энерго-накопителей, электромагнитных экранов [78-81].

В условиях двухстадийной реакции пирролизации оксимов диацетилпроизводных соединений ароматического и гетероциклического строения при их реакции с ацетиленом в суперосновной среде, была разработана общая система синтеза дипиррольных соединений, разделенных блоками различного строения. [82, 83].

Так, проводя реакцию диоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида с ацетиленом и варьируя температурные условия, по приведенной ниже схеме были получены следующие соединения:

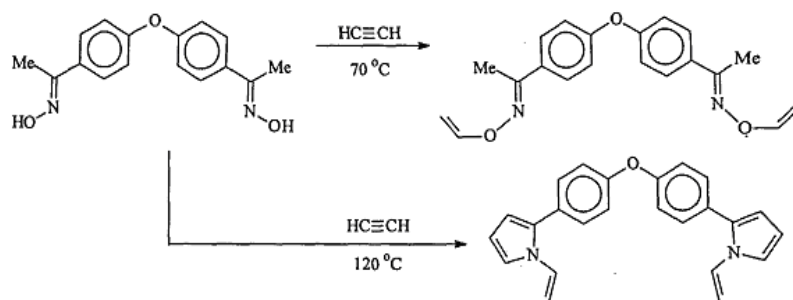


Схема 12. Синтез пирролсодержащих структур, разделенных ароматическими системами

Подобную реакцию для получения пирролсодержащих структур, разделенных ароматическими системами, проводили с использованием диоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида и ацетилена в суперосновной

каталитической среде MeOH/DMCO (Me= K, Li). Следует отметить, что в системе LiOH/ DMCO реакция протекает менее селективно.

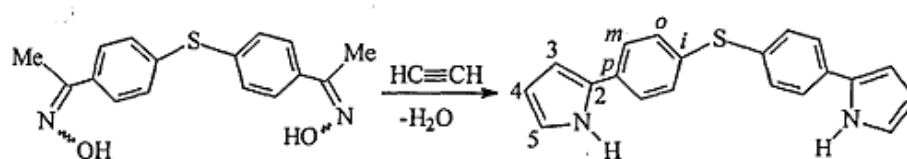
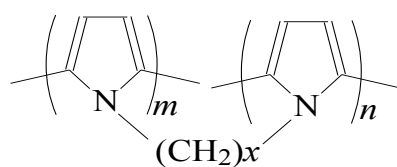


Схема 13

Тем самым в данной работе [84] был предложен концептуальный подход к синтезу пиррольных структур, разделенных ароматическими и гетероароматическими системами, открывающий возможности получения электропроводящих пиррольных соединений. В случае диоксида дифениленсульфида с функциональной группой, активно применяемой для получения электропроводящих материалов [85], существует дальнейшая возможность получения диацетилпроизводных с различной степенью окисления атома серы, а для спейсеров в соответствующих дипирролах – к сопряжению и переносу заряда. С помощью этих данных возможно прогнозирование последующего использования их для получения электропроводящих полипирролов.

Реакции введения различных спейсеров между пиррольными циклами могут привести к различным интересным результатам [86]. Например, известно, что дипиррол (схема 18, а), пиррольные циклы которого соединены диметиленовым мостиком, имеет проводимость ($\sigma=5,9 \cdot 10^{-4}$ См/см), гораздо большую, чем поли-(N-этилпиррол), проводимость которого равна $\sigma = 4,52 \cdot 10^{-6}$ См/см. Увеличение длины мостиковых групп в дипирроле (схема 18, б) до тетраметиленовых, наоборот, способствует снижению проводимости $\sigma= 3,3 \cdot 10^{-6}$ См/см [87].



a, б
где **a** $x=2$, **б** $x=4$

Схема 14. Дипиррол, циклы которого соединены: **а)** диметиленовым мостиком **б)** тетраметиленовым мостиком

В работе [87] приводятся данные по получению и исследованию структуры соединений, схематично изображенных на рис. 3.

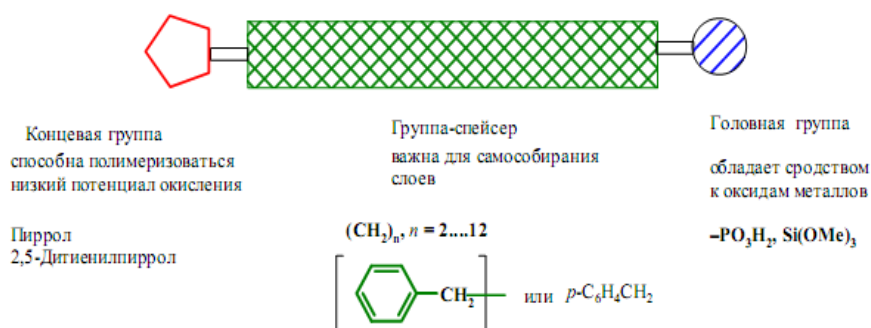


Рисунок 3 – Дипиррольные соединения, разделенные группой-спейсером

Подобные структуры применялись в качестве компонентов для синтеза проводящих полимерных покрытий, нанесенных на поверхность оксида металла. Эти соединения были получены методом Пааля-Кнорра, затем производилась модификация дипиррола по атому азота в пиррольном цикле, и изучались процессы, проходящие в N-заместителе синтезированных соединений. Также, достаточно много интересных данных о получении и свойствах пирролсодержащих структур приводится в работах [151-156].

1.6. Свойства и области применения полимеров, содержащих пиррольные циклы

Электропроводящие полимеры можно отнести к достаточно новому классу соединений, которые появились сравнительно не так давно. Это

направление в химии полимеров в последние годы развивается стремительно. Хотя применение полимерных материалов как основы для электропроводящей составляющей известно давно. Как правило, традиционные полимерные материалы, обладающие электропроводностью, представлены в виде композиций на базе различных полимерных матриц (термо- и реактопластов) и проводящих наполнителей (графит, сажа, углеродные, металлические и металлизированные волокна). Такие материалы применяются в антистатических изделиях, защитных электромагнитных покрытиях, высокоомных резисторах, неметаллических электрических нагревателях и токопроводящих лаках [88, 89]. Однако на данный момент уже существуют новые полимерные материалы, макромолекулы которых сами обладают электропроводностью. Кроме того, разработаны полимерные материалы, в которых в определенном порядке построены надмолекулярные фрагменты, так называемые «супрамолекулы»; они представляют собой ассоциаты, имеющие в своей структуре как макромолекулы органической природы, так и неорганические ионы. Неподделенная пара электронов атома азота в пиррольном фрагменте благоприятствует обобществлению сопряженных π -связей.

Такие полимеры обладают повышенной фоточувствительностью [90]. Нанесением методом электрополимеризации электрохромных полимеров на электроды (кварцевые пластины с напыленным слоем из электропроводных оксидов олова и индия) создаются электрохромные системы, которые широко применяются в фильтрующих и затворных оптических устройствах, а также при производстве цветных дисплеев.

Расширение области применения проводящих полимеров происходит за счет применения их в качестве сенсорных датчиков. К современным направлениям применения этих полимерных материалов можно отнести телевизоры, радиоустройства, мониторы компьютеров, автомобильные панели приборов, солнечные батареи, мобильные телефонные устройства. Мониторы оснащаются защитными экранами на основе проводящих

полимеров. Они заменяют ранее использовавшийся в подобной технике кремний.

Полимерные структуры с сопряженными связями в цепи имеют собственную невысокую проводимость $10^{-7}-10^{-11} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [91]. Проводимость продопированных ионами металлов или протонно допированных полимеров данного ряда гораздо выше и составляет $1\cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [92]. Вводя в молекулярную структуру полимера противоионы (процесс допирования), можно добиться существенного увеличения проводимости, после чего он может проявлять себя как полупроводник (с шириной запрещенной зоны $\leq 2,5$ эВ) или же металл [91, 94].

Полипиррол – перспективный материал для литиевых перезаряжаемых источников тока. У полимерных электродов перед обычными электродами есть весомое преимущество – это малые габариты при повышенной энергоемкости, при этом они изготовливаются и применяются в виде тонких пленок [95, 96].

Огромное значение в настоящее время приобретает использование полипиррола как биологически активного препарата в медицине. Благодаря своим свойствам биологической совместимости и нетоксичности, методом восстановления продопированного полипиррола возможно введение в организм (клетку) в строго дозированных количествах лекарственных реагентов, иммобилизованных в ионной форме, таких, как аспарагинат, допамин, глутамат [97-99], также известно о применении производных пиррола в качестве лекарственных препаратов [154].

1.7. Промышленные полимеры, используемые в качестве матриц для получения новых композиционных материалов и их модификация

Поликарбонат. Термин «поликарбонат» объединяет целый ряд синтетических термопластов, обладающих пластичностью, высокой прочностью а также большой несущей способностью. Данный полимерный

материал был открыт в ходе проведения исследований лекарственных препаратов с болеутоляющим эффектом, при этом привлек внимание побочный продукт, образовавшийся во время реакции, прозрачный и прочный.

Поликарбонаты – линейные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных фенолов, относящиеся к классу синтетических полимеров. Они образуются в присутствии оснований из соответствующего фенола и фосгена или при нагревании диалкилкарбоната с двухатомным фенолом при температуре 180-300°C.

Получение поликарбонатов осуществляют следующими способами:

1. Переэтерификацией дифенилкарбоната при введении сложных оснований с постепенным повышением температуры в условиях вакуума. При производстве в данном случае не используется растворитель, однако получить чистый материал достаточно сложно, так как в составе полимера остается некоторое количество катализатора.

2. Фосгенированием бисфенола А в растворе в присутствии пиридина с соблюдением температуры, равной 25°C. Преимуществом данного способа является то, что производство осуществляется при низких температурах в жидкой фазе. Но этот метод считается невыгодным с экономической стороны в силу высокой стоимости пиридина.

3. Межфазной поликонденсацией бисфенола А с фосгеном в органических и щелочных растворителях. Данная реакция является низкотемпературной. [100]

Поликарбонат, полученный на основе бисфенола А, имеет аморфную структуру. Далее в процессе переработки и эксплуатации он может кристаллизоваться.

Поликарбонаты имеют температуру размягчения 180-300°C и молекулярную массу от 35000 до 500000 (в зависимости от способа получения). Макромолекулы ПК обладают большой жесткостью, наличием сравнительно больших участков, не содержащих полярных групп и

ограниченным вращением ароматических ядер. Поэтому ПК имеют достаточно высокие температуры стеклования, высокую вязкость расплавов и невысокую тенденцию к кристаллизации.

Поликарбонаты имеют хорошие технические характеристики, достаточно невысокую стоимость, высокую несущую способность и светопрозрачность. Различные условия производства ПК (высокое давление, температурные режимы) дают возможность получать полимеры с разными техническими характеристиками и свойствами. На сегодняшний день производится несколько основных видов ПК. Различные виды поликарбонатного пластика имеют разные эксплуатационные и технические характеристики, в том числе ударопрочность, несущую способность, термоизоляционные качества и светопрозрачность.

Поликарбонаты имеют ряд преимуществ. Технические и эксплуатационные характеристики поликарбонатов дают возможность использовать их в различных сферах строительства. Легкий вес, ударопрочность, прозрачность, невысокая стоимость производства позволяют ПК конкурировать с силикатным стеклом.

Для придания полкарбонатам необходимых свойств их модифицируют различными добавками. Так, при переработке ПК для повышения свойств термостабильности в базовые марки вводят различные термостабилизаторы (силикаты свинца или цинка, оловоорганические соединения и т.д.). Дихлорангидриды добавляют с целью повышения температуры размягчения и понижения горючести, вводя тем самым в основную цепь макромолекул фрагменты различных дикарбоновых кислот (например, терефталевой, изофталевой, фенилфосфорной, фенилфосфиновой). ПК, содержащие в своем составе амидные, мочевиные, нитрильные и уретановые группы, имеют достаточно высокие температуры размягчения, стойкость к щелочному гидролизу, высокими механо-прочностными характеристиками и диэлектрическими свойствами. Диэлектрические свойства ПК позволяют

изготавливать из него детали электронных приборов, средства телефонной связи и др..

Благодаря биологической инертности, ПК дают возможность подвергать изделия из них стерилизации, что делает их незаменимыми в медицине для изготовления чашек Петри, различных фильтров, емкостей для крови, корпусов бормашин, зубных протезов и т. п. Поликарбонаты также широко применяются в пищевой промышленности. Из них изготавливают посуду и упаковку для продуктов питания, используемую при повышенных температурах, детали машин, трубы для транспортирования фруктовых соков, алкогольных напитков, детали холодильников, стиральных и посудомоечных машин, кофеварок и др.

Полибутилентерефталат. На сегодняшний день мировое производство ПБТФ составляет больше 800 тыс. т/г. Интенсивное увеличение потребности международного рынка в полибутилентерефталате послужило поводом для увеличения и создания новых производственных мощностей по его получению для ведущих поставщиков.

Раньше характеристики полимерных материалов в основном определялись с учетом выбора наиболее подходящих мономеров; на современном этапе полимерной химии достаточно быстро возросло количество новых материалов, представленных в виде смесей и композитов материалов, приготовленных на основе уже существующих полимеров. Для того, чтобы в дальнейшем данные смеси и композитные полимерные материалы могли обладать аналогичными свойствами наряду с металлами и сплавами металлов, необходимо, чтобы они сочетали в себе такие характеристики, как высокая прочность, жесткость, теплостойкость и износостойкость, но вместе с тем и свойства к огнестойкости, незначительному дымообразованию, стабильности при длительных механических и химических нагрузках и легкую перерабатываемость [101].

Химическая структура ПБТФ известна уже более 60 лет, однако в последнее время он представляет интерес исследователей из-за возрастающих темпов его производства. ПБТФ является высококристаллическим термопластичным материалом со среднечисловой молекулярной массой $27-40 \cdot 10^3$, его синтезируют из 1,4-бутандиола и диметилового эфира и терефталевой кислоты.

Высокомолекулярный ПБТФ получают реакцией поликонденсации в твердой фазе, после завершения реакции получают расплав, который быстро охлаждают и измельчают в виде гранул. [102-105].

Широко известно, что большую часть промышленно получаемых полимеров необходимо стабилизировать, в том числе и ПБТФ, поскольку в процессе получения ПБТФ протекают процессы термической деструкции; далее при его переработке вместе с термической протекает и термоокислительная деструкция, приводящая к снижению молекулярной массы конечного продукта и ухудшению его физико-механических свойств характеристик [104-106].

Устойчивость ПБТФ может быть достигнута введением в его состав различных добавок и антиоксидантов [105-107]. Введение в ходе синтеза ПБТФ стабилизирующих добавок способствует ингибированию радикально-цепного процесса термоокислительной деструкции при его переработке и эксплуатации изделий из него.

Реакции обменного взаимодействия в ходе поликонденсации получили свое развитие для образования сополимерной цепи из смесей различных полиэфиров как алифатической, так и ароматической структуры [108-111], по причине того, что это создает перспективные возможности для химической модификации промышленных полимеров.

Поэтому постоянный рост требований к качеству полимерных изделий становится определяющим для создания новых полимеров с улучшенным комплексом целого ряда физико-химических и механических

характеристик, с сохранением их в процессе дальнейшей переработки и эксплуатации.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении патентно-перспективных пилотных синтезов и физико-химических исследований целевых продуктов, которые требуют особой чистоты, нами использовались реагенты и растворители марки «чда» и «хч». Для препаративной наработки целевых продуктов применялись исходные вещества марки «ч», в этом случае они очищались по нижеприведенным методикам.

2.1. Очистка от примесей газообразного азота, исходных растворителей и реагентов

2.1.1. Очистка газообразного азота от примесей

Инертная среда в реакционной системе в ходе проводимых синтезов поддерживалась за счет использования установки, состоящей из кварцевой трубки, заполненной медной стружкой, разогреваемой до красного каления, и дополнительных колонок, заполненных гранулированными CaCl_2 , KOH и цеолитом с коммерческим названием 4A (NaA). В цеолите базовым материалом являлся алюмосиликат натрия с диаметром пор 4 нм ($4 \cdot 10^{-8}$ см). При необходимости активацию цеолита (удаление гидратационной воды) осуществляли нагреванием в течение 4–5 часов при температуре 350–450 °С.

2.1.2. Приготовление щелочных бескарбонатных концентрированных растворов (NaOH и KOH)

А. К находящемуся в фарфоровом стакане деминерализованному бидистилляту (200мл), при постоянном перемешивании постепенно (для предотвращения перегрева) присыпали гранулированную гидроокись натрия марки «хч» (NaOH) (200гр). Далее полученный 40% раствор охлаждали, при этом выпадал осадок натриевой соли угольной кислоты (Na_2CO_3). Раствор хранили в инертной среде азота в течение 14 суток. Затем, чтобы избавиться

от осадка, щелочной раствор аккуратно, при помощи сифона, сливали в сосуд, внутренние стенки которого были заранее тщательно запарафинированы для защиты от выщелачивания.

Б. Для приготовления бескарбонатного щелочного раствора едкого калия (КОН), гранулированную гидроокись калия (КОН) марки «хч» растворяли в изопропанол (ИС), полученный раствор КОН с выпавшим карбонатом калия в ИС отфильтровывали. Далее для получения порошкообразного КОН из фильтрата отгоняли изопропиловый спирт (ИС). Необходимые водные растворы готовились с использованием бидистиллированной, деионизированной воды, не содержащей CO_2 полученной согласно методике [122, 123]. Далее в инертной среде азота готовили водный раствор едкого кали необходимой концентрации. Концентрацию (нормальность) приготовленных щелочных растворов (NaOH и КОН) проверяли с помощью потенциметрического титрования. Титрование осуществлялось по методике [122, 123]. Раствор соляной кислоты (0,1н HCl) готовился из фиксаля.

2.1.3. Очистка исходных растворителей и жидких реагентов

Перед использованием растворители при необходимости подвергали фракционной перегонке с использованием дефлегматора (высококипящие жидкости - при пониженном давлении) в токе инертного газа (очищенного и осушенного азота). Содержание влаги определяли по известной методике Фишера [113]. Показатели преломления и температуры кипения (при пересчете на стандартные условия) соответствовали справочным данным (см. таб.2).

Ацетон (CH_3)₂СО. Для очистки ацетон марки «ч» выдерживали 24 часа над оксидом фосфора (P_2O_5), далее перегоняли над P_2O_5 , производя отбор фракции, кипящей при температуре $\approx 55\text{--}56^\circ\text{C}$. Содержание влаги по завершению очистки составляло не более 0,01% [118].

Бензол (C_6H_6). Бензол марки «ч», очищался от тиофена ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) по методике [113, 119], после чего выдерживался над металлическим натрием и

перегонялся в токе сухого азота, в ходе чего производили отбор фракции, кипящей при 79– 80°С.

Диметилсульфоксид (ДМСО) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Поскольку в диметилсульфоксиде марки «ч» имеются такие примеси, как H_2O и $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (диметилсульфид), ДМСО подвергали медленной заморозке до 80%¹⁰ объема. Жидкую фракцию, содержащую основную влагу, декантировали. Кристаллическую фракцию расплавляли и выдерживали около 8 часов над гранулированным NaOH марки "хч". Далее, исключая контакт с атмосферой, ДМСО отфильтровывали и перегоняли при пониженном давлении при температуре $\approx 90^\circ\text{C}$. Удельная электропроводность очищенного ДМСО составила $2 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

В процессе синтеза полимеров с использованием в качестве растворителя ДМСО для более полного удаления следов воды в реакционную смесь вносили толуол марки «хч» и отгоняли азеотропную смесь толуол– вода.

Дифенилоксид (ДФО) $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O})$. Дифенилоксид (ДФО) марки «ч» охлаждался до $t \approx 28\text{--}29^\circ\text{C}$; после декантации жидкой фазы к остатку, содержащему примесь H_2O , добавлялась смесь $(\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$. Далее отгонялась азеотропная смесь $(\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O})$, кипящая при температуре $64,5^\circ\text{C}$. Затем отгонялась бинарная смесь $(\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ при $t_{\text{кип}} \approx 68,4^\circ\text{C}$. Остатки бензола удаляли отдувкой в токе сухого азота при $t \approx 80^\circ\text{C}$. Очищенный и осушенный дифенилоксид имел $t_{\text{пл}} = 28\text{--}29^\circ\text{C}$, что соответствовало литературным данным [116, 117].

1,2-Дихлорэтан (ДХЭ) $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)$. 1,2-Дихлорэтан марки «ч» неоднократно промывали щелочным раствором (NaOH 8%-м), затем тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили над оксидом фосфора (P_2O_5) 12 часов. После чего кипятили 1,2-дихлорэтан в течение трех часов со следующей порцией оксида фосфора (V) и несколько раз перегоняли над оксидом фосфора (V). В процессе дробной перегонки отбирали фракцию, кипящую при 83°C .

Изопропиловый спирт (C_3H_7OH). Изопропиловый спирт (ИС) марки «ч» сушили над хлоридом кальция ($CaCl_2$) в токе сухого инертного газа (азота), в процессе отгонки отбиралась фракция, кипящая при $82,4^\circ C$.

Толуол ($C_6H_5-CH_3$). Толуол марки "ч" очищался в соответствии с методикой [120], выдерживался над натрием металлическим и перегонялся в токе сухого инертного газа (аргона или азота), с отбором фракции, кипящей при $109-110^\circ C$.

Хлористый ацетил (CH_3COCl). Хлористый ацетил марки "ч" очищался в соответствии с методикой [118] и перегонялся с отбором фракции, кипящей при $50-51^\circ C$.

Хлористый метилен (CH_2Cl_2). Хлористый метилен марки «ч» несколько раз промывался дистиллированной водой, затем интенсивно встряхивался с $H_2SO_{4(конц.)}$, после чего промывался до нейтральной среды водным раствором Na_2CO_3 , сушился над прокаленным хлоридом кальция ($CaCl_2$) и перегонялся над оксидом фосфора (P_2O_5) в токе сухого аргона или азота, при этом отбиралась фракция, кипящая при $38-39^\circ C$.

Хлороформ ($CHCl_3$). Хлороформ марки "ч" очищался путём встряхивания с $H_2SO_{4(конц.)}$, далее промывался дистиллированной водой и выдерживался над $CaCl_2$. Затем $CHCl_3$ перегонялся в токе сухого инертного газа (азота) над пятиокисью фосфора, с отбором фракции, кипящей при $59-60^\circ C$.

Четыреххлористый углерод CCl_4 . Четыреххлористый углерод марки «ч» кипятился над оксидом фосфора (V) и перегонялся в токе сухого инертного газа (азота) с отбором фракции, кипящей при $109-110^\circ C$.

Эпихлоргидрин (C_3H_6OCl). Эпихлоргидрин марки "ч" очищался путём двукратной перегонки в токе сухого инертного газа (азота), до достижения постоянной температуры кипения $116,0^\circ C$ [121].

Этанол (C_2H_6O). Смесь этиловый спирт (96%), металлический натрий (10г/л), диэтиловый эфир фталевой кислоты ($C_{12}H_{14}O_4$) (28 г/л) кипятили в

течение 2 часов при перемешивании с обратным холодильником, далее в ходе дробной перегонки отбирали фракцию, кипящую при 76–77°C.

Таблица 2

Свойства и константы растворителей и жидких реагентов*

Название растворителя (сокращенное обозначение)	Формула	Мол. масса, г/моль	Показатель преломления, n_D^{20}	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ (760мм.рт.ст)	Лит.
Ацетон (Ац)	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	58,10	1,3591	56,20	114
Бензол (Бз)	C_6H_6	78,10	1,5007	79-80	115
Диметилсульфоксид (ДМСО)	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	78,13	1,4783	189 (с разл.)	116
1,2-Дихлорэтан (ДХЭ)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	99,00	1,4444	83-84	114
Дифенилоксид* (ДФО)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	170,21	1,5795	259,30	117
Изопропиловый спирт (ИС)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	60,10	1,3776	82,40	119
Метиленхлорид* (МХ)	CH_2Cl_2	84,93	1,4246	39-40	114
Толуол (Тол)	C_7H_8	92,14	1,4969	110,6	119
Углерод четыреххлористый (УЧХ)	CCl_4	153,80	1,4603	76-77	119
Хлороформ (Хлф)	CHCl_3	119,37	1,4455	60-61	114
Хлористый ацетил* (ХАц)	CH_3COCl	78,50	1,3898	50-51	118
Эпихлоргидрин* (ЭХГ)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{OCl}$	92,52	1,4381	116,10	123
Этинилбензол* (ЭтБ)	C_8H_6	102,13	1,5492	142-144	117
Этанол (Эт)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	1,3611	78,33	115

*Жидкие реагенты

2.1.4. Очистка исходных соединений и реагентов

Таблица 3

Свойства и константы исходных соединений

Вещество (сокращенное обозначение)	Брутто формула	Мол. масса, г/моль	Растворимость	t _{пл} , °С		Лит.
				справ.	изм.	
<i>n</i> -Бромацетофенон (<i>n</i> -БАцФ)	C ₈ H ₇ OBr	199,05	эт., эф., хлф., бз.	51,2	50,5	118
Гидроксид калия (ГК)	КОН	56,11	в., эт., мет.	405	404,2	121
Гидроксиламин солянокислый (ГАСК)	NH ₂ OH·HCl	69,49	эт., в.	33	32,3	121
4,4'-Дигидрокси- дифенилсульфон (ДГДФСн)	C ₁₂ H ₁₀ SO ₄	250,27	ДМСО, тол.	249	248,9	118
4,4'- Дихлордифенилсу- льфид (ДХДФСн)	C ₁₂ H ₈ SO ₂ Cl ₂	287,17	ДМСО, тол.	148	147,2	118
Тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ)	C ₁₆ H ₃₆ NBr	322, 37	в., эт., бз.	103	102	114
1,4-Диэтинилбензол (ДЭБ)	C ₁₀ H ₆	126,16	в., эт., бз.	94-98	97	126
Этинилбензол (ЭБ)	C ₈ H ₆	102,13	в., эт., бз.	- 45	-	123
4,4'-дифторбензофе- нон (4,4'-ДФБФ)	C ₁₃ H ₈ F ₂ O	218,20	ДМСО, тол.	109	108,5	128
4,4'- дихлорбензофенон (4,4'-ДХБФ)	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ O	251,11	ДМСО, тол.	144- 147	146	128
Сульфид калия пентагидрат (СКПГ)	K ₂ S·5H ₂ O	200,34	в., эт., глицерин	471	-	121

где: в.- вода, эт.- этанол, эф.-эфир, хлф.-хлороформ, бз.-бензол, тол.-толуол.

***n*-Бромацетофенон C₈H₇OBr.** *n*-Бромацетофенон марки «ч» очищался с помощью перекристаллизации из пентанола-1 марки «хч», после чего его температура плавления соответствовала литературным данным [113].

1,4-Диэтинилбензол (C₁₀H₆). 1,4-Диэтинилбензол марки «ч» очищался под вакуумом возгонкой, после чего его температура плавления соответствовала литературным данным [124, 125].

4,4'-Дифторбензофенон (C₁₃H₈F₂O), 4,4'-Дихлорбензофенон (C₁₃H₈Cl₂O). 4,4'-Дифторбензофенон и 4,4'-дихлорбензофенон очищались

перекристаллизацией из соответствующих растворителей, после чего кристаллы в течение 3-5 часов сушили при остаточном давлении 133 Па [126].

Тетрабутиламмонийбромид (C_4H_9)₄NBr. Тетрабутиламмонийбромид марки «ч» очищался с помощью перекристаллизации из бензола марки «хч», после чего его температура плавления соответствовала литературным данным [113].

Таблица 4

Исходные полимеробразующие премономеры и мономеры

Название соединения (сокращенное обозначение)	Структурная формула нуклеофилы	Название соединения (сокращенное обозначение)	Структурная формула электрофилы
4,4'-дигидрокси-дифенилсульфон (ДГДФСн)		4,4'-дифтордифенилсульфон (ДФДФСн)	
Ацетофенон (АцФ)		4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФСн)	
Кетоксим ацетофенона (АцФКО)		4,4'-дифторбензофенон (ДФБФ)	
4,4'-Диацетилдифенилоксид (ДАцДФО)		4,4'-дихлорбензофенон (ДХБФ)	
Дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида (ДКО-ДАцДФО)		1,4-Диэти-нилбензол (ДЭБ)	
		Этинилбензол (ЭБ)	
4,4'-Диацетилдифенилсульфид (ДАцДФСд)		Хлористый метилен	CH_2Cl_2
Дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилсульфида (ДКО-ДАцДФСд)		Эпихлоргидрин (ЭХГ)	

2.2. Синтез премономеров и полимеробразующих мономеров ароматического строения на их основе

2.2.1. Синтез премономеров

а) Синтез diketона 4,4'-диацетилдифенилоксида

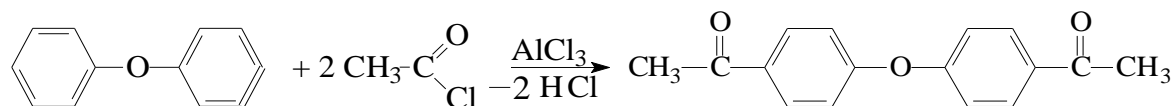


Схема 15

В круглодонную трехгорлую колбу (объемом = 1000 мл), снабженную вертикальной мешалкой с редуктором и газоотводной трубкой (для поглощения HCl), капельной воронкой и минусовым термометром, загружали навеску 95,05г (0,712 моль) безводного AlCl₃, постепенно, при интенсивном перемешивании смеси приливали из капельной воронки 300 мл 1,2-дихлорэтана (осушенного). Образовавшуюся суспензию охлаждали в ледяной бане (в реакционной смеси $t \approx 0^\circ\text{C}$) и по каплям добавляли смесь 41,0 г (0,523 моль) хлористого ацетила (CH₃COCl) и 34,0г (0,2 моль) дифенилоксида (C₆H₅)₂O) на протяжении 3 часов, контролируя температуру реакционной смеси, не допуская превышения температуры +5°C. После чего содержимое колбы при перемешивании высаждали в смесь охлажденной дистиллированной воды (2 л) и концентрированной HCl (0,1 л), оставляли на ночь до окончательного процесса высаживания. Из полученного раствора отфильтровывали выпавшие кристаллы перламутрового цвета. Фильтрат помещали в делительную воронку для отделения органического (нижнего) слоя от воды. Из колбы Вюрца отгоняли около 250 мл 1,2-дихлорэтана, остаток из колбы в горячем состоянии выливали в выпарительную фарфоровую чашу. В течение приблизительно 30 мин остаток закристаллизовывался. Полученные кристаллы 4,4'-диацетилдифенилоксида, выделенные ранее и после, объединили, подвергали перекристаллизации из минимального количества этанола. Получили 45,80г (90% от теор.) 4,4'-

диацетилдифенилоксида в виде чешуйчатых кристаллов перламутрового цвета. $t_{пл.}=100,5^{\circ}\text{C}$, что соответствует литературным данным ($t_{пл.}=100-101^{\circ}\text{C}$) [127].

б) Синтез дикетона 4,4'-диацетилдифенилсульфида

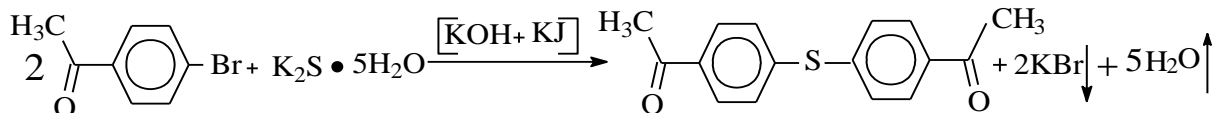


Схема 16

4,4'-Диацетилдифенилсульфид получали реакцией взаимодействия *n*-бромацетофенона с кристаллогидратом пятиводного сульфида калия. В трехгорлую коническую колбу, снабженную вертикальной мешалкой с редуктором, ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником, трубкой для подачи азота, вносили навески 19,905г (0,1 моль) *n*-бромацетофенона, 10,00г (0,05 моль) пятиводного сульфида калия ($\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и катализирующую смесь (0,5г) $\text{KOH} + (0,5\text{г}) \text{KJ}$ в 200 мл ДМСО, перемешивали до гомогенизации. Добавляя порциями толуол, отгоняли азеотропу толуол-вода (лит. данные по $t_{кип.} = 85,0^{\circ}\text{C}$ [128,129]). Реакцию проводили при температуре в реакционной колбе 100°C 3 часа. Затем полученную реакционную смесь оставляли охлаждаться. После чего реакционную смесь высаждали в 600 мл дистиллированной воды. Затем шестикратно ($6 \times 50\text{мл}$) проводили экстракцию бензолом. Далее полученный экстракт пятикратно промывали дистиллированной водой ($5 \times 15\text{ мл}$) и оставляли сушить над прокаленным K_2CO_3 в течение суток. Бензол отгоняли, оставшееся содержимое из колбы выливали в фарфоровую чашу, где продукт постепенно закристаллизовывался. Получили 8,64г 4,4'-диацетилдифенилсульфида в виде кристаллов светло-желтого цвета. Выход = 64%, $t_{пл.} = 90^{\circ}\text{C}$ (лит. данные $t_{пл.} = 90-91^{\circ}\text{C}$ [130]).

в) Синтез ацетофенона

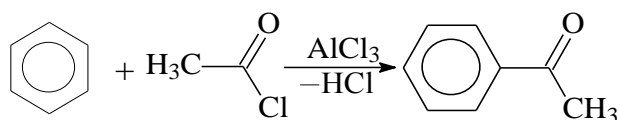


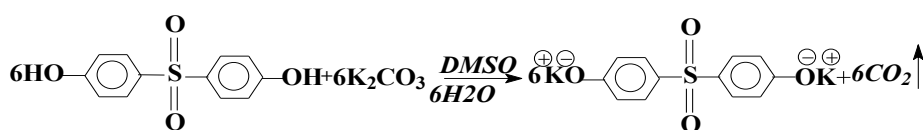
Схема 17

В круглодонную трехгорлую колбу объемом на 500 мл, снабженную вертикальной мешалкой с редуктором, трубкой с газоотводной функцией (для поглощения HCl), капельной воронкой, загружали навеску 40г (0,512 моль) осушенного бензола и 50г (0,374 моль) безводного хлористого алюминия. Колбу помещали в ледяную баню и постепенно по каплям приливали 36г (0,459 моль) хлористого ацетила. Спустя 10 мин колбу перенесли в нагретую до 30°C водяную баню, а затем оставляли стоять в течение 1 ч при комнатной температуре, после чего содержимое колбы при перемешивании высаждали в смесь охлажденной дистиллированной воды (2л) и концентрированной HCl (0,12 л). Реакционную смесь переносили в делительную воронку, добавили небольшое количество бензола и взбалтывали. Отделяли бензольный раствор, промывали разбавленным щелочным раствором NaOH и водой, сушили над хлористым кальцием. Далее бензол отгоняли, и полученный ацетофенон очищали перегонкой под вакуумом. Выход = 30,30 г (55%) в виде бесцветной маслянистой жидкости с характерным запахом. Синтез ацетофенона проводили по методике [131].

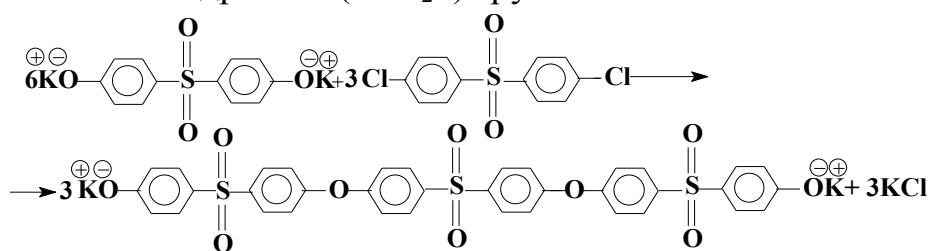
2.2.2. Синтез гидроксилсодержащих ароматических мономеров карбоциклического и гетероциклического строения

а) Синтез бисфенола, содержащего сульфоновые группы (блок 5)

Предравновесная стадия – получение раствора дифенолята К на основе 4,4'-ДГДФСН



1 стадия – получение дифенолята К на базе 4,4'-ДХДФСн, содержащего между фенильными ядрами 3 (–SO₂–) группы



2 стадия– синтез бисфенола, содержащего между фенильными ядрами 10 (–SO₂–) групп (n=5)

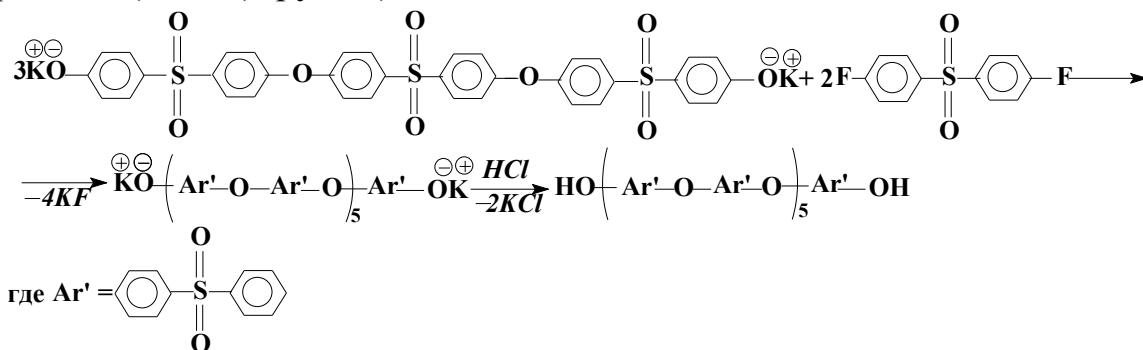


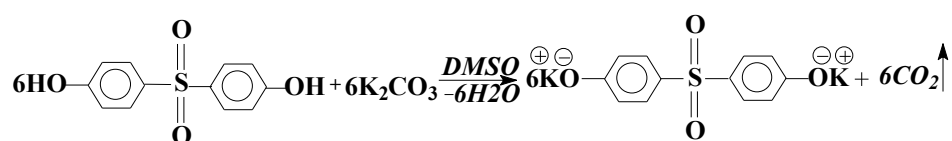
Схема 18

В 4х-горлую колбу, снабженную стеклянной мешалкой с редуктором, обратным холодильником, трубкой подачи в реакционную систему очищенного газообразного азота и ловушкой Дина-Старка вносили навеску 3,75318 г (0,015 моль) 4,4'- дигидроксидифенилсульфона, приливали 25 мл диметилсульфоксида марки «ХЧ» и 5,5 мл толуола, взятого при условии его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в колбу. Реакционную смесь перемешивали до ее полной гомогенизации, после чего вносили навеску предварительно прокаленного 2,28052 г (0,0165 моль) 10% -й избыток К₂СО₃. Далее при температуре 140–145°С проводили отгонку азеотропной смеси вода-толуол. После завершения процесса отгонки азеотропы в реакционную колбу вносили навеску 2,15375 г (0,0075 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона (хч) и проводили реакцию в течение 2-х часов при температуре 185°С. Далее в реакционную смесь вносили 1,27128 г (0,005 моль) 4,4'-дифтордифенилсульфо-на. Соблюдая последовательность и мольное соотношения (4,4'-дигидроксидифенилсульфон : 4,4'-дихлордифенилсульфон : 4,4'-дифторди-фенилсульфон) (6:3:2 моль). Проводили реакцию, с

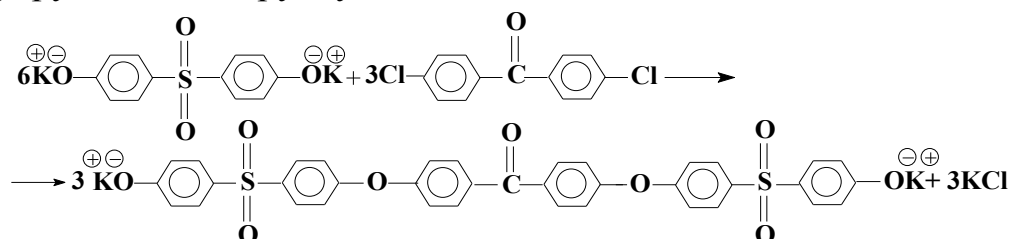
соблюдением этой же температуры синтеза еще в течение часа. Далее полученную смесь охлаждали и выливали в дистиллированную воду, проверяли рН-среды, и медленно при тщательном перемешивании прикапывали 0,1н раствор HCl для нейтрализации среды. Фильтровали с многократным промыванием дистиллированной водой, сушили под вакуумом при температуре 60–70°C.

б) Синтез бисфенола, содержащего сульфоновые и кетогруппы (блок 5)

Предравновесная стадия – получение раствора дифенолята К на основе 4,4'-ДГДФСн



1 стадия – получение дифенолята К на базе 4,4'-ДХДФСн, содержащего 2 (–SO₂–) группы и кетогруппу



2 стадия – синтез бисфенола, содержащего содержащего между фенильными ядрами 5 (–SO₂–) и 5 C(O)-групп (n=5)

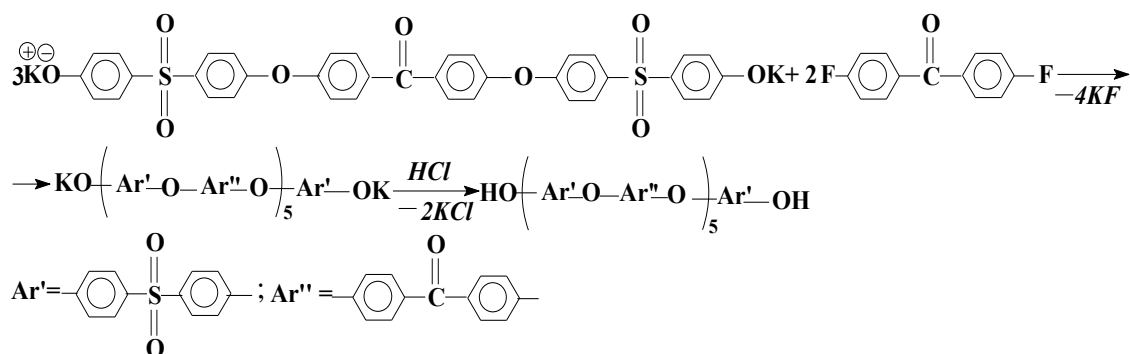


Схема 19

Синтез проводили по аналогии с синтезом П.2.2., только вместо 4,4'-дихлордифенилсульфона использовали 2,00676 г (0,0075 моль) 4,4'-дихлорбензофенона, а далее 1,25557 г (0,005 моль) 4,4'-дифторбензофенон т.е. через

стадию образования дифторсодержащего димера, с активными концевыми F-группами.

б) Синтез кетоксима ацетофенона

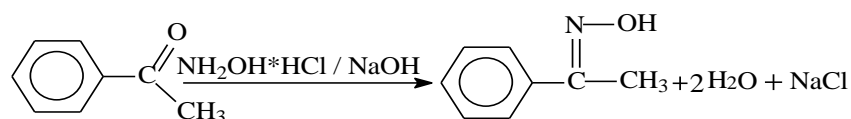


Схема 20

В трехгорлую коническую колбу, снабженную вертикальной мешалкой с редуктором и обратным холодильником, помещали ацетофенон в количестве 14,4 г (0,12 моль), солянокислый гидроксилламин 14,6 г (0,21 моль) и приливали 50 мл этилового спирта. К полученному раствору добавляли 20 г гидроокиси натрия в 20 мл воды. Осторожно кипятили смесь на водяной бане в течение 1 часа. Реакционная смесь в колбе в ходе реакции сохраняла гомогенность. Затем содержимое колбы выливали в смесь 1 л холодной дистиллированной воды и 0,15 л концентрированной соляной кислоты. Выпавший осадок белого цвета сразу отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем сушили при $t=50^\circ\text{C}$. Выход кетоксима ацетофенона составил 91%. Перекристаллизацию кетоксима ацетофенона проводили из этанола. $t_{\text{пл.}}=59,8^\circ\text{C}$, что соответствует литературным данным [118].

в) Синтез дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида

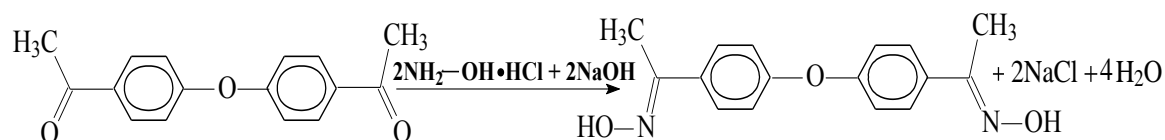


Схема 21

В трехгорлую коническую колбу, снабженную вертикальной мешалкой с редуктором и обратным холодильником, загружали навески дикетона (4,4'-диацетилдифенилоксида) 30,514 г (0,12 моль) и солянокислого гидроксилламина 29,881 г (0,43 моль) в 100 мл этилового спирта. Затем к

реакционной смеси добавляли раствор щелочи (40г гранулированной гидроокиси натрия в 20 мл дистиллированной воды). В течение 1 часа осторожно кипятили смесь на водяной бане. По ходу процесса контролировали гомогенность реакционной смеси. После завершения реакции содержимое колбы выливали в раствор с кислой средой (смесь холодной дистиллированной воды 1л и $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ 0,15 л). Отфильтровывали образовавшийся осадок белого цвета. Осадок многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной среды ($\text{pH}=7$), затем сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 50°C . Высушенный дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида перекристаллизовывали из 96% этанола. Получили дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида в виде кристаллов кремового цвета. Выход составил 30,61 г (89,7 % от теор). $t_{\text{пл.}} = 187^\circ\text{C}$.

г) Синтез дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида

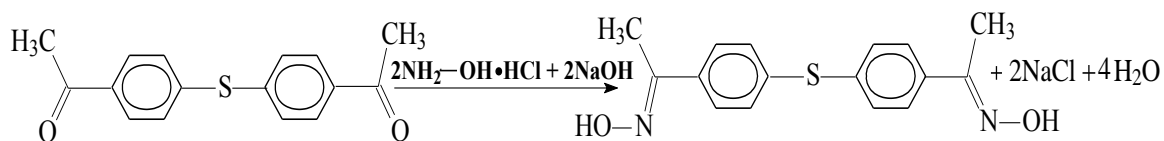
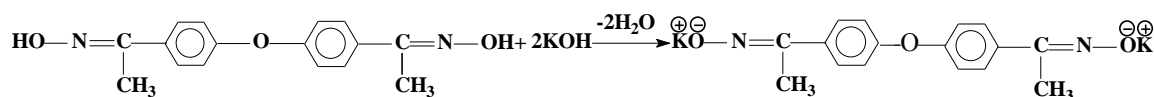


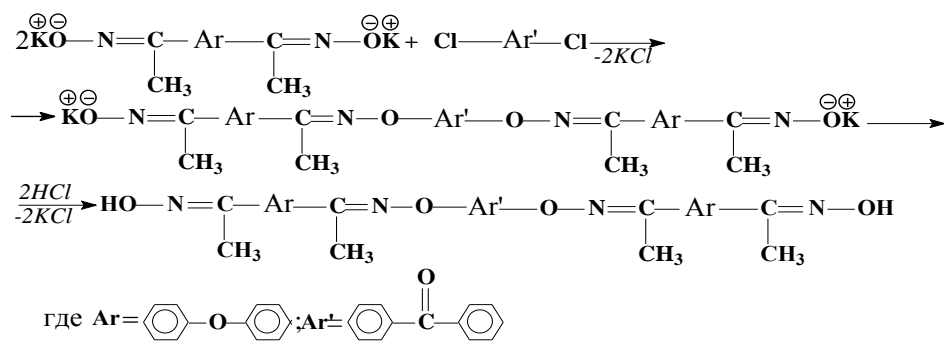
Схема 22

Синтез проводился аналогично синтезу II.2.2. в), только вместо 4,4'-ДАцДФО брали 32,442г (0,12 моль) 4,4'-ДАцДФСд, 29,881г (0,43 моль) солянокислого гидроксиламина. Выход высушенного в вакуум-сушильном шкафу при $t = 50^\circ\text{C}$ дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида составил 34,96г (97% от теор). Дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилсульфида получили в виде кристаллов кремового цвета. $t_{\text{пл.}} = 189-190^\circ\text{C}$.

д) Синтез нового дикетоксимного мономера, содержащего бензофеноновый фрагмент



1 стадия предравновесная – синтез дикетоксимного дианиона



2 стадия – синтез дикетоксимного мономера на основе калиевого диоксимата 4,4'-ДАЦДФО и 4,4'-ДХБФ (мольное соотношение 2:1)

Схема 23

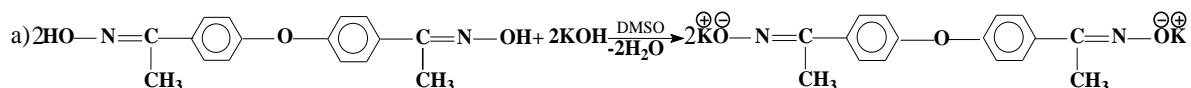
В четырехгорлую колбу, предварительно продутую очищенным от кислорода инертным газом (азотом), снабженную мешалкой, контактнм термометром, трубкой для подачи N₂, насадкой Дина-Старка, вносили дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида в количестве 9,24023г (0,03250 моль) в 25 мл диметилсульфоксида марки «хч» (концентрация реакционной смеси С=1,3 моль/л по дикетоксиму). Реакционную смесь интенсивно перемешивали до полной гомогенизации. Затем вносили навеску 3,82295г (0,06825 моль) порошкообразного бескарбонатного КОН (хч). В ходе реакции для азеотропной отгонки образующейся воды к реакционной смеси приливали предварительно осушенный толуол, который по объему был взят из расчета его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в реакционную колбу, что существенно экономит его расходование. После завершения отгонки азеотропной смеси и остатков толуола при температуре 120°С в колбу вносили навеску 4,08060г (0,01625 моль) 4,4'-дихлорбензофенона, повышали температуру реакционной смеси до 160°С и продолжали реакцию еще в течение 2^х часов. В ходе синтеза температура поддерживалась с точностью ±0,2°С. Образовавшийся мономер высаждали в дистиллированную воду, подкисленную HCl. Выпавший осадок белого цвета отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили при комнатной температуре. Далее сушили под вакуумом

при 50°C, температура плавления после перекристаллизации из этанола $t_{пл} = 241^\circ\text{C}$. Выход составил 92%.

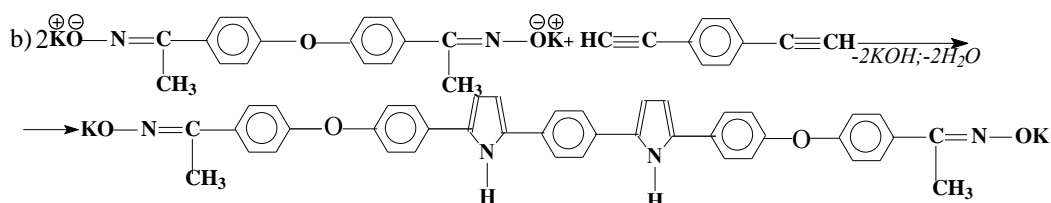
Элементный анализ: найдено, %: C=72,05; H=5,02; N=7,26

Вычислено для $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{N}_4$, %: C=72,39; H=5,09; N=7,51

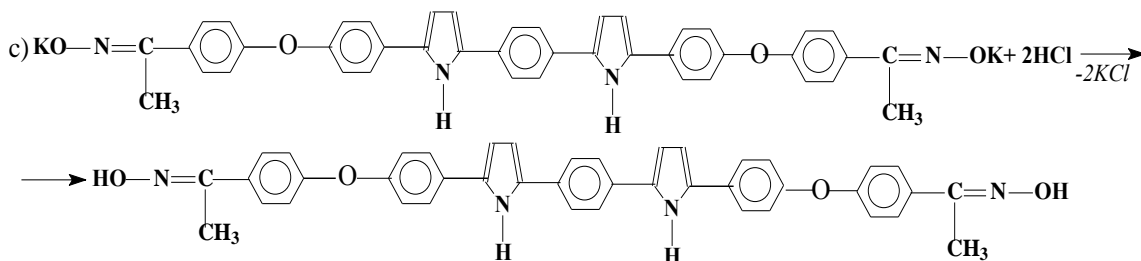
е) Синтез дипирролсодержащего дикетоксима



1 стадия предравновесная – синтез калиевого дикетоксимного дианиона 4,4'-ДАЦДФО



2 стадия – синтез димера с концевыми оксиматными группами



3 стадия – синтез дипирролсодержащего дикетоксима

Схема 24

Синтез проводился аналогично синтезу П.2.2. д), только к 1,42158г (0,005 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида, добавляли 0,58914г (0,01 моль) бескарбонатной порошкообразной гидроокиси калия (KOH). После получения калиевого дикетоксимата, который является супернуклеофилом, повышали температуру реакционной смеси до 120°C, вносили навеску 0,31539г (0,0025 моль) 1,4'-диэтинилбензола и проводили реакцию в течение трех часов. Температура плавления $t_{пл} = 267^\circ\text{C}$. Выход составил 94%.

Элементный анализ: найдено, %: C=76,58; H=5,20; N=8,50

Вычислено для C₄₂H₃₄O₄N₄, %: C=76,49; H=5,19; N=8,51

ж) Синтез дипирролароматического дикетоксимата (блок 5)

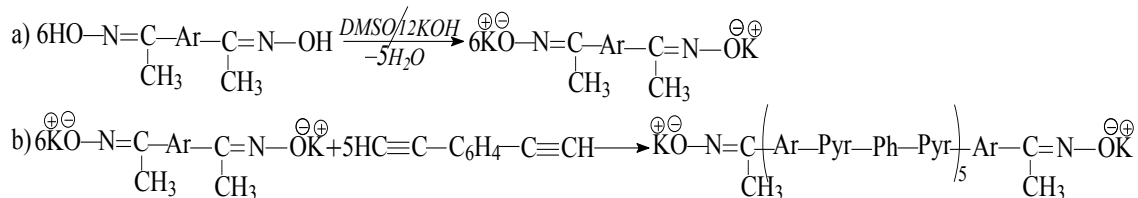
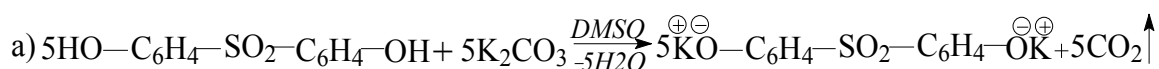


Схема 25. Синтез дипирролсодержащего блока с n=5 с концевыми оксиматными группами

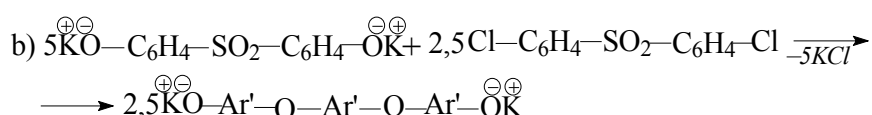
В 3х-горлую колбу, снабженную стеклянной мешалкой с редуктором, обратным холодильником, трубкой для пропускания азота и ловушкой Дина-Старка вносили навеску 2,30294г (0,0081 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида, приливали 12,5 мл диметилсульфоксида марки «ХЧ» и 4,5 мл толуола, взятого при условии его постоянного возврата в колбу, реакционную смесь перемешивали до ее полной гомогенизации, после чего вносили навеску 0,4784г (0,081 моль) бескарбонатной порошкообразной гидроксида калия (KOH). Для более тщательной отгонки азеотропной смеси вода-толуол проводили интенсивное перемешивание реакционной смеси и пропускание азота при температуре 110°C. После получения калиевого дикетоксимата 4,4'-диацетилдифенилоксида повышали температуру реакционной смеси до 120°C, вносили навеску 0,851564 г (0,00675 моль) 1,4'-диэтинилбензола и проводили реакцию в течение трех часов. Далее полученную смесь при тщательном перемешивании высаждали в дистиллированную воду, проверяли pH-среды, и медленно прикапывали слабый 0,1 н раствор HCl для нейтрализации. Фильтровали с многократным промыванием дистиллированной водой, сушили под вакуумом при температуре 60–70 °C.

2.2.3. Синтез электрофильных галогенсодержащих ароматических мономеров карбоциклического и гетероциклического строения

а) Синтез мономера эфирсульфона с концевыми F-группами (n=5)
Предравновесная стадия – синтез безводного раствора дифенолята К



1 стадия – получение димера с использованием 4,4'-дихлордифенилсульфона



2 стадия – синтез дигалогенсодержащего блока с n=5

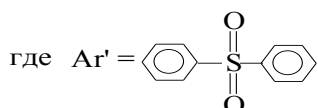
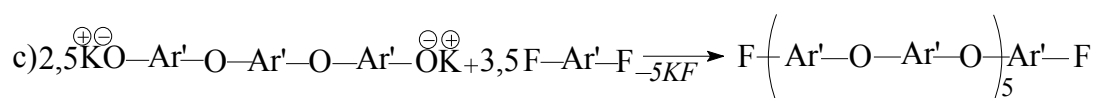


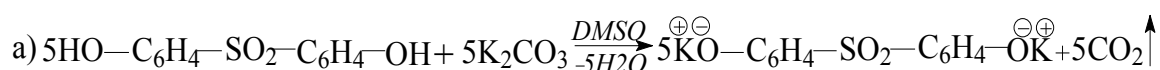
Схема 26. Синтез дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе 4,4'-дигидроксидифенилсульфона и 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифтордифенилсульфона

В 4х-горлую колбу, снабженную стеклянной мешалкой с редуктором, обратным холодильником, трубкой для пропускания газа (азота) и ловушкой Дина-Старка вносили навеску 3,75412г (0,015 моль) 4,4'-дигидроксидифенилсульфона, приливали 25 мл диметилсульфоксида марки «ХЧ» и 5,5 мл толуола, взятого при условии его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в колбу. Реакционную смесь перемешивали до ее полной гомогенизации, после чего вносили навеску предварительно прокаленного 2,07320 г (0,015 моль) K_2CO_3 . Далее при температуре 140–145°С проводили отгонку азеотропной смеси вода-толуол. После завершения процесса отгонки азеотропы в реакционную колбу вносили навеску 2,15374 г (0,0075 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона (хч) и проводили реакцию в

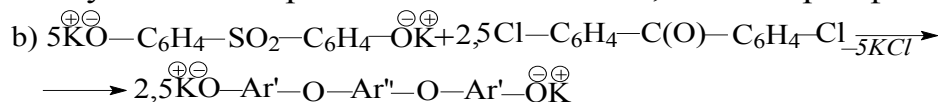
течение 2-х часов при температуре 180°C. Далее в реакционную смесь вносили 2,66969 г (0,0105 моль) 4,4'-дифтордифенилсульфона. Соблюдая мольное соотношение (4,4'-дигидроксидифенилсульфон : 4,4'-дихлордифенилсульфон : 4,4'-дифтордифенилсульфон) (5:2,5:3,5 моль). Проводили реакцию с соблюдением температуры синтеза еще в течение часа. Далее полученную смесь охлаждали и выливали в дистиллированную воду, проверяли pH-среды, и медленно при тщательном перемешивании прикапывали 0,1н раствор HCl для нейтрализации среды. Фильтровали с многократным промыванием дистиллированной водой, сушили под вакуумом при температуре 60–70°C.

б) Синтез мономера эфирсульфонкетона с концевыми F-группами

Предравновесная стадия – синтез безводного раствора дифенолята К



1 стадия – получение димера с использованием 4,4'-дихлордифенилкетона



2 стадия – синтез дигалогенсодержащего блока с n=5

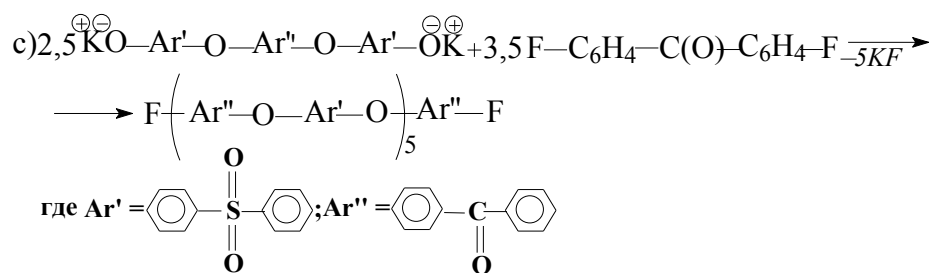


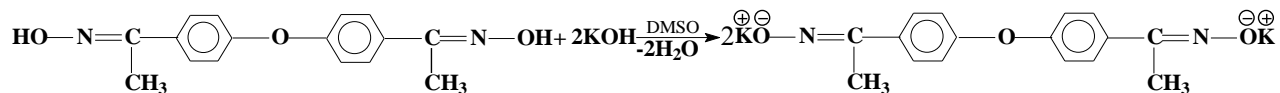
Схема 27. Синтез дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе 4,4'-дигидроксидифенилсульфона, 4,4'-дихлорбензофенона и 4,4'-дифторбензофенона

Синтез проводился аналогично синтезу П.2.3. а), только к полученному раствору безводного раствора дифенолята К вносили 2,28052 г (0,00165 моль) K₂CO₃ и 2,00676 г (0,0075 моль) дихлорбензофенона, а затем после завершения процесса отгонки азеотропы в реакционную колбу вносили навеску 2,63669 г (0,0105 моль) 4,4'-дифторбензофенона (хч). Мольное соотношение (4,4'-ДОДФСн : 4,4'-ДХДФС : 4,4'-ДФДФС) (5:2,5:3,5 моль).

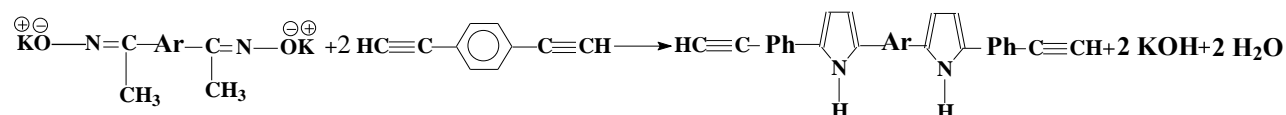
2.2.4. Синтез диэтинил-, пирролсодержащих мономеров

а) Синтез диэтинильного мономера содержащего пиррольные циклы

1 стадия предравновесная – синтез калиевого дикетоксимного дианиона 4,4'-ДАцДФО



2 стадия – синтез димера с концевыми этинильными группами



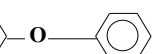
где Ar =  ; Ph = C₆H₄

Схема 28

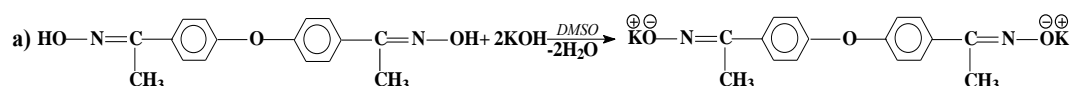
Синтез проводили аналогично синтезу е), только менялось мольное соотношение исходных реагентов ДКО 4,4'-ДАцДФО 1,42158г (0,005 моль), 0,58914г (0,01 моль) бескарбонатной порошкообразной гидроокиси калия (KOH), 1,26159г (0,01 моль) 1,4'-ДЭБ.

Температура плавления $t_{\text{пл}} = 237^\circ\text{C}$. Выход составил 95,4%.

Элементный анализ: найдено, %: C=83,55; H=5,50; N=6,95

Вычислено для C₄₂H₃₄O₄N₄, %: C=83,01; H=5,05; N=6,37

б) Синтез тетрапирролсодержащего мономера (модельная реакция)



1 стадия предравновесная – синтез раствора калиевого дикетоксимного дианиона 4,4'-ДАцДФО

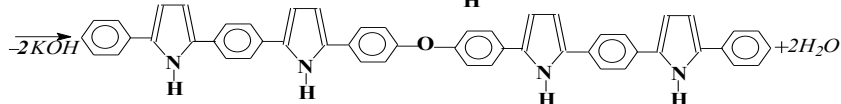
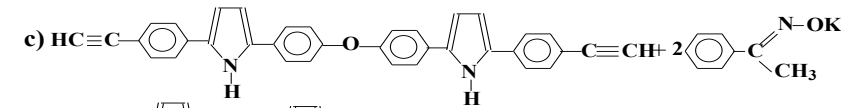
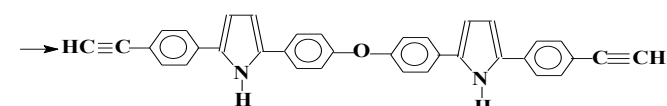
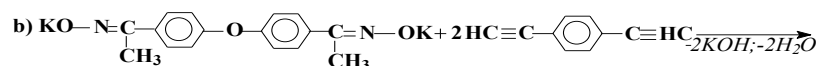


Схема 29

Данная реакция проводилась аналогично синтезу е), при взаимодействии 1,4-диэтинилбензола и дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида в диметилсульфоксиде (ДМСО) (мольное соотношение 2:1), концентрация по дикетоксиму 0,4 моль/л. Мольное соотношение 4,4'-ДКОДАцДФО и порошкообразного КОН (1:2,1), затем вносили рассчитанное количество калиевого кетоксимата ацетофенона и выдерживали при той же температуре еще 2 часа. Выход продукта составил 92%.

Температура плавления $t_{\text{пл}} = 249^{\circ}\text{C}$. Выход составил 94%.

Элементный анализ: найдено, %: С=83,38; Н=6,99; N=7,48

Вычислено для $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}$, %: С=83,72; Н=6,54; N=7,74

б) Синтез диглицидилового эфира на основе дипирролсодержащего дикетоксима и эпихлоргидрина

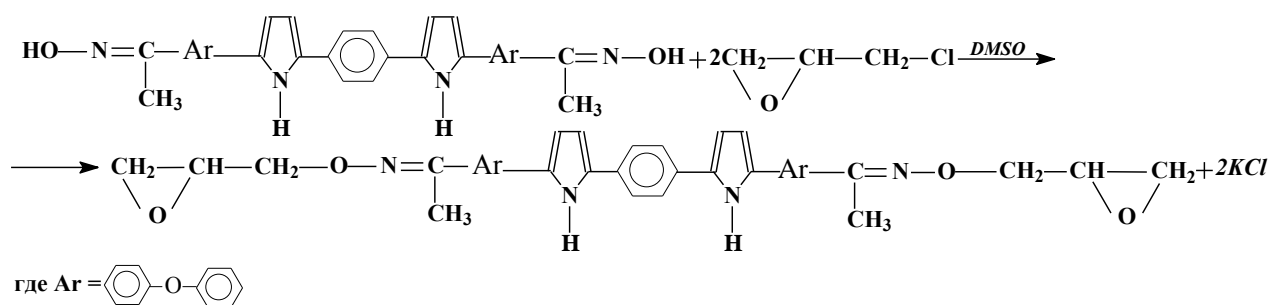


Схема 30

В четырехгорлую колбу (об. 25 мл), снабженную мешалкой и обратным холодильником, трубкой для газирования инертным газом (азотом) загружали 0,002 моль эпихлоргидрина в 10 мл диметилсульфоксида. После интенсивного перемешивания и полного растворения в реакционную смесь добавили 0,001 моль дипирролсодержащего дикетоксима. Полученную смесь также интенсивно перемешивали до получения однородной суспензии и нагревали на водяной бане до температуры 60–65°C. Затем по каплям при перемешивании постепенно вводили 0,002 моль раствора бескарбонатной щелочи (КОН). Синтез проводили при температуре 75–80°C в течение 3 ч. По окончании содержимое колбы высаждали в смесь 1 л холодной дистиллированной воды. Выпадал осадок белого цвета, который сразу

отфильтровывали. Выделенный мономер многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем сушили под вакуумом при 60°C до постоянной массы. Выход продукта составил 95%. $t_{пл}=142^{\circ}\text{C}$.

Элементный анализ: найдено, %: C=87,51; H=6,43; N=8,50

Вычислено для $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_4$, %: C=87,39; H=6,09; N=8,59

2.3. Препаративные способы получения новых ароматических полимеров, (со)полимеров и блоксополимеров методом неравновесной поликонденсации

2.3.1. Синтез полифениленсульфидпиррола на основе 1,4-диэтинилбензола и дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида

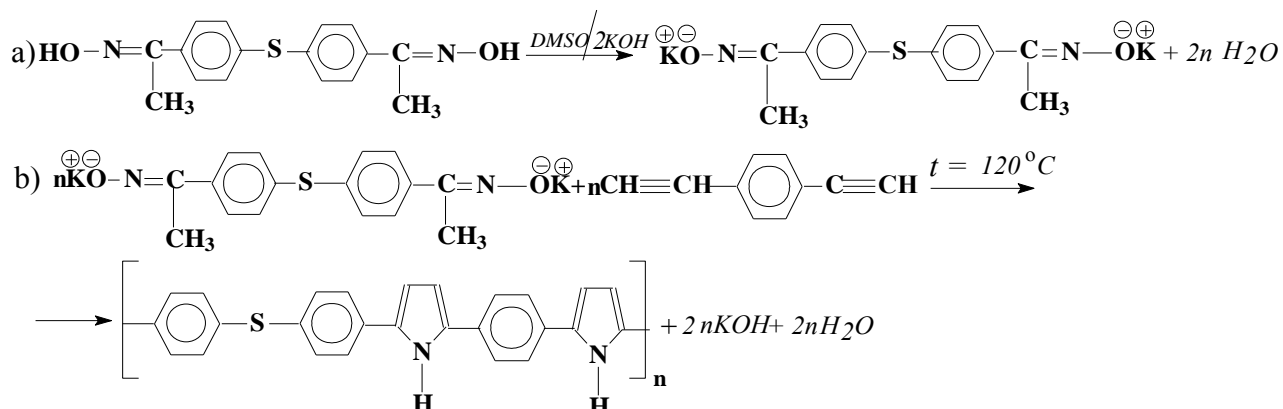


Схема 31. Синтез полифениленсульфидпиррола на основе 1,4-ДЭБ и 4,4'-ДАцДФСд

В ходе проведенных ранее исследований закономерностей синтеза пирролсодержащих соединений были определены следующие условия синтеза полифениленсульфидпиррола, которые являются наиболее оптимальными: для стабильного образования пиррольных циклов: мольное соотношение мономеров дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилсульфид: 1,4-диэтинилбензол = 1:1 моль, температурный режим на данной стадии в среде АДПР/ДМСО не должен превышать 120°C, время синтеза составляет не менее трех часов, при $\text{C}=0,4$ моль/л.

В 4х-горлую колбу, снабженную стеклянной мешалкой с редуктором, обратным холодильником, контактным термометром, трубкой для газирования азотом и ловушкой Дина-Старка вносили навеску 1,1900г (0,00396 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида и 10 мл ДМСО, перемешивали до полного растворения и в полученный раствор вносили 0,46814г (0,00792 моль) порошкообразной бескарбонатной гидроокиси калия (КОН), приливали 8 мл толуола, взятого при условии его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в колбу. Реакционную смесь перемешивали до ее полной гомогенизации. Отгонку азеотропной смеси вода-толуол проводили при температуре 100°C. По завершению отгонки азеотропы температуру в реакционной колбе повышали до 120°C, в образовавшуюся смесь загружали навеску 0,49959г (0,00396 моль) 1,4-диэтинилбензола и проводили синтез еще в течение трех часов. Затем добавляли рассчитанное количество 0,12766г (0,000396 моль) тетрабутиламмонийбромида (мольное соотношение дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилсульфида: ТБАБ = 1: 0,1моль), понижали температуру до 40°C и прикапывали хлористый метилен в количестве 4,46 мл (5,91664г, 0,1 моль). После проведения реакции еще в течение часа полученную гомогенную реакционную смесь при тщательном перемешивании высаждали в дистиллированную воду, проверяли рН-среды. Фильтровали с многократным промыванием дистиллированной водой, сушили под вакуумом при температуре 50–55°C до постоянной массы. Выход 93 %.

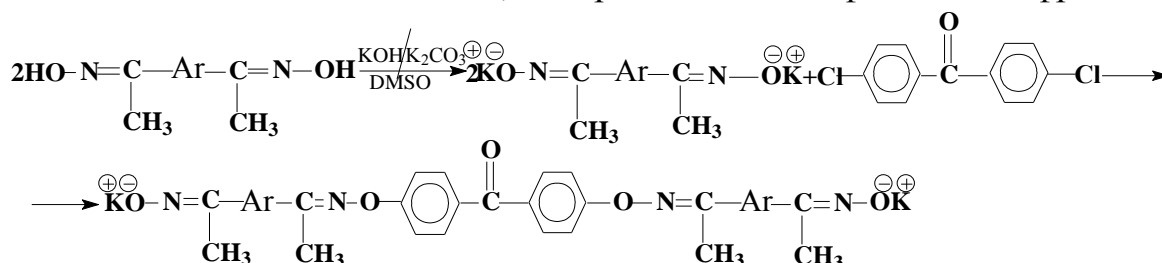
2.3.2. Синтез полифенилендипиррола на основе 1,4- диэтинилбензола и дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида

Синтез проводился аналогично синтезу П.3.1., только менялось мольное соотношение исходных реагентов 1,42158г (0,005 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида 0,56109г (0,01 моль) порошкообразной бескарбонатной гидроокиси калия (КОН) 0,49959г (0,00396 моль) 1,4-диэтинилбензола, 0,12766г (0,000396 моль),

тетрабутиламмонийбромидом (в соотношении с ДКО 4,4'-ДАцДФО 1:0,1 моль), хлористый метилен 7,5 мл (9,94950г, 0,1 моль). Выход 96 %.

2.3.3. Синтез полифениленэфиркетонтетрапирролоксимата

1 стадия – Синтез дикетоксима, содержащего бензофеноновый фрагмент



2 стадия – Синтез полифениленэфиркетонтетрапирролоксимата

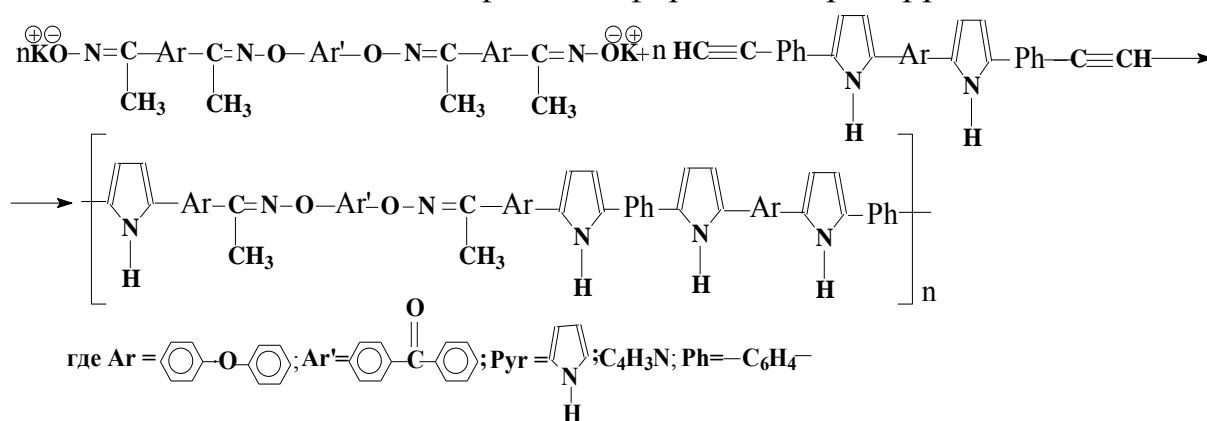


Схема 32. Постадийный синтез полифениленэфиркетонтетрапирролоксимата

На первом этапе синтеза проводили реакцию взаимодействия 0,1 моль диоксиматного дианиона 4,4'-диацетилдифенилоксида со смесью 0,05 моль 4,4'-дихлорбензофенона в диметилсульфоксиде (C = 0,5 моль/л по ДКО 4,4'-ДАцДФО) при температуре 165°C. Далее к полученному димеру с концевыми оксиматными группами добавили 1,25151г (0,025) моль выделенного ранее димера с концевыми этинильными группами (синтез П.2.4. а)), получали сополимер, содержащий четыре пиррольных цикла. Выход 95 %.

2.3.4. Синтез полифениленэфиркетонформальоксимата

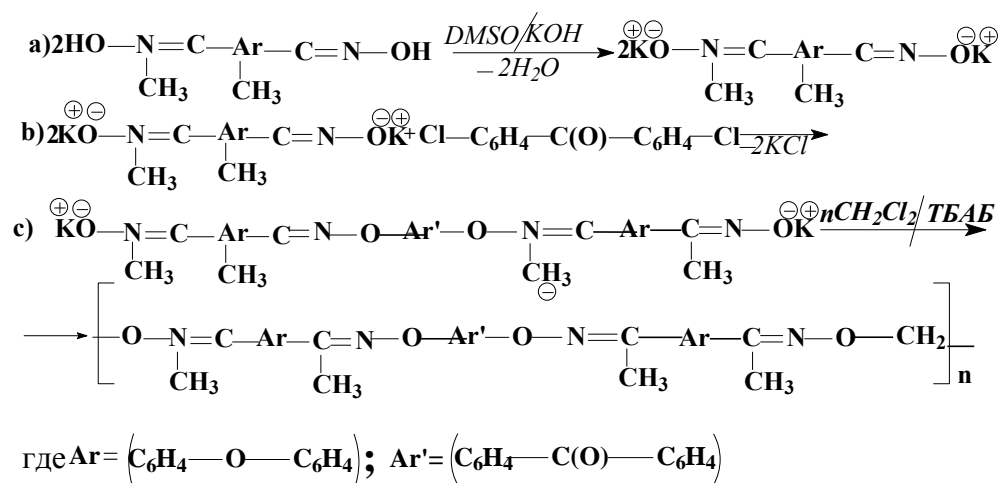


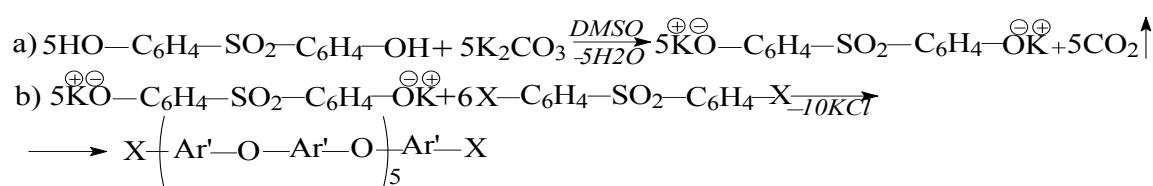
Схема 33

Синтез проводили в четырехгорлой колбе, предварительно продутой осушенным и очищенным от кислорода азотом, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды. В ходе синтеза температура поддерживалась с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$. В колбе при интенсивном перемешивании растворили 2,844 г (0,01 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида в 10 мл диметилсульфоксида (хч) ($\text{C}=1$ моль/л по дикетоксиму), добавляли смесь 1,122 г (0,02 моль) порошкообразного бескарбонатного KOH (хч) и 0,207 г (0,0015 моль) предварительно прокаленного и измельченного K_2CO_3 (хч). Для азеотропной отгонки образующейся в ходе реакции воды в колбу приливали осушенный толуол, взятый из расчета его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в реакционную колбу, что способствует его экономии. После завершения азеотропной отгонки воды и остатков толуола при температуре 150°C в колбу загружали 1,255 г (0,005 моль) 4,4'-дихлорбензофенона, повышали температуру до 165°C . Реакцию проводили в течение 1 часа. На втором этапе процесса реакционную смесь охладили до 80°C , добавили 0,322 г (0,001 моль) тетрабутиламмонийбромида, по каплям прилили 3,2 мл (0,05 моль) хлористого метилена и продолжали реакцию 10 часов при температуре 80°C . Образовавшийся полимер высадили в подкисленную дистиллированную воду, многократно промыли дистиллированной водой, сушили при постепенном повышении температуры

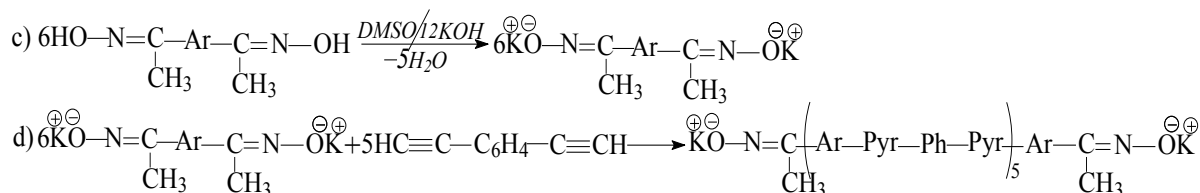
до 90°C. Затем полимер высушивался под вакуумом. Получили 3,6 г (теоретически – 3,79 г) полифениленэфиркетоноксимата с брутто- формулой C₄₆H₃₈N₄O₇. Выход – 95% с η_{сп}=0,55 дл/г.

2.3.5. Синтез блоксополимера (полифениленэфирсульфонпирролоксимата)

1 стадия – Синтез дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе 4,4'-дигидроксидифенилсульфона и 4,4'-дихлордифенилсульфона (4,4'-дифтордифенил-сульфона):



2 стадия – Синтез дипирролароматического дикетоксиматдианиона с n=5 на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида:



3 стадия – Синтез блоксополимера (ПФЭСПО):

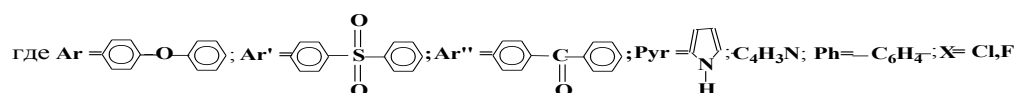
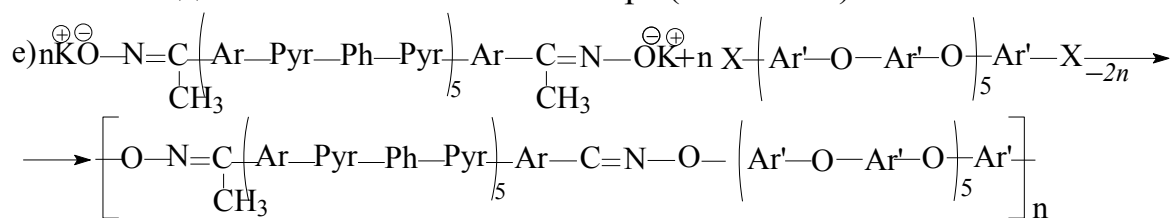


Схема 34. Постадийный синтез блоксополиэфирпирролоксимата (ПФЭСПО)

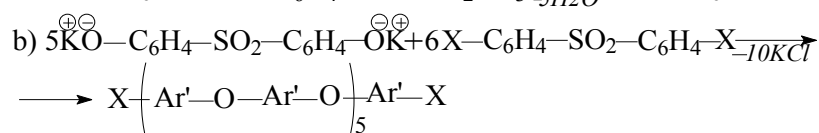
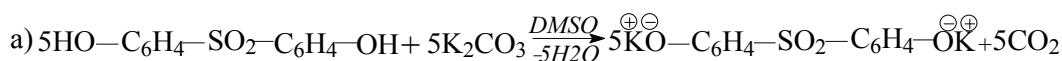
На первом этапе синтеза получали димер, содержащий сульфоновые группы с концевыми F-группами (синтез П.2.3 а). На втором этапе синтеза проводили реакцию взаимодействия 0,0075 моль диоксиматного калиевого дианиона 4,4'-ДАцДФО и 0,006254 моль 1,4- диэтинилбензола в диметилсульфоксиде (C=0,4 моль/л по ДКО 4,4'-ДАцДФО) при температуре

120°C в течение трех часов. Далее в полученную смесь вносили навеску 2,60976г (0,00125 моль) выделенного ранее блока феноленэфирсульфона с концевыми F-группами (n=5) (синтез II.2.3 а), содержащего на концах F-группы, повышали температуру до 175°C и продолжали реакцию еще в течение трех часов. После чего полученную смесь при тщательном перемешивании высаждали в дистиллированную воду, проверяли состояние рН-среды и медленно прикапывали слабый 0,1 н раствор HCl для нейтрализации. Фильтровали с многократным промыванием дистиллированной водой, сушили под вакуумом при температуре 60–70 °С до постоянной массы. Выход 97%.

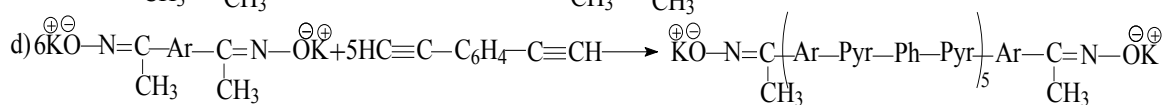
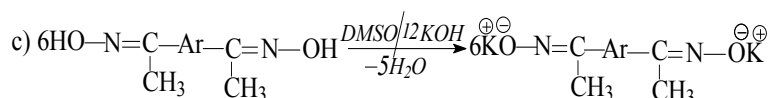
2.3.6. Синтез блоксополимера

(полифеноленэфирсульфонпирролформальоксимата)

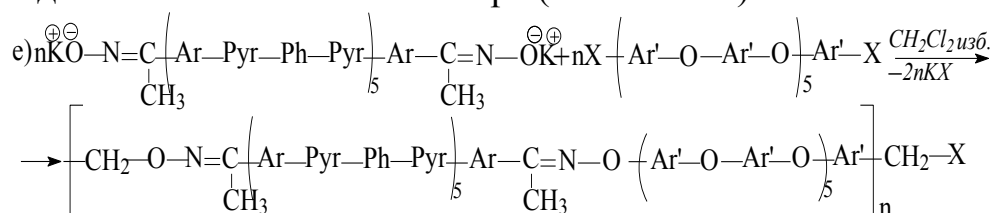
1 стадия – Синтез дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе 4,4'-дигидроксидифенилсульфона и 4,4'-дихлордифенилсульфона (4,4'-дифтордифенилсульфона)



2 стадия – Синтез калиевого дикетоксиматдианиона с n=5 на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида



3 стадия – Синтез блоксополимера (ПФЭСФПО)



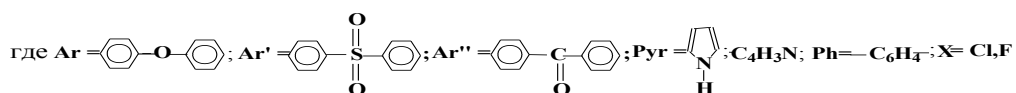
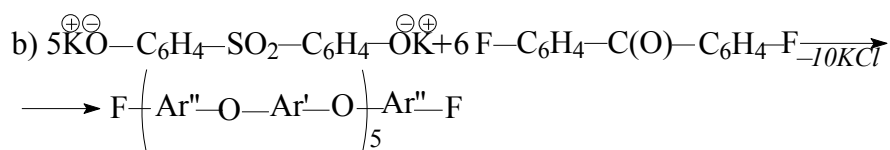
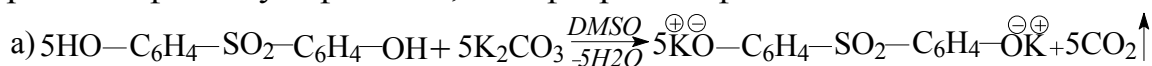


Схема 35. Постадийный синтез блоксополимера полифениленэфирсульфонпирролоформальдоксимата (ПФЭСДФО)

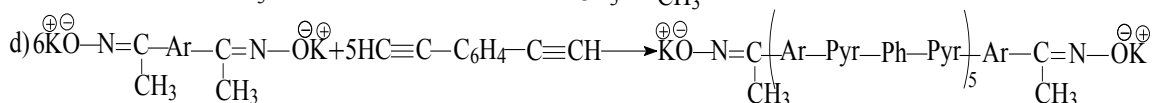
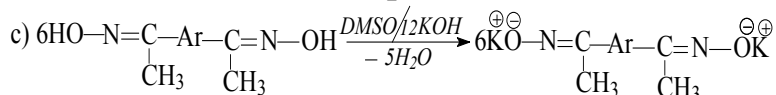
Синтез проводили аналогично синтезу П.3.2., только на третьем этапе синтеза понижали температуру в реакционной колбе до 75–80°C, производили замену ловушки Дина-Старка на чистый, сухой обратный холодильник, прикапывали 4,24 мл (0,04 моль) хлористого метилена и проводили реакцию еще в течение 1 часа. Выход 98 %.

2.3.5. Синтез блоксополимера (полифениленэфиркетон-сульфонпирролоксимата)

1 стадия – Синтез дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе 4,4'-дигидроксидифенилсульфона и 4,4'-дифторбензофенона



2 стадия – Синтез калиевого дикетоксиматдианиона с n=5 на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида



3 стадия – Синтез блоксополимера (ПФЭКСПО)

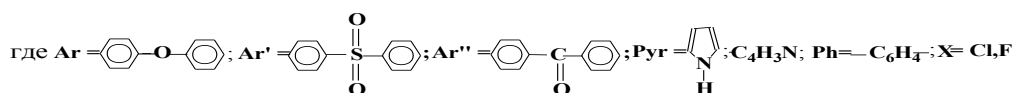
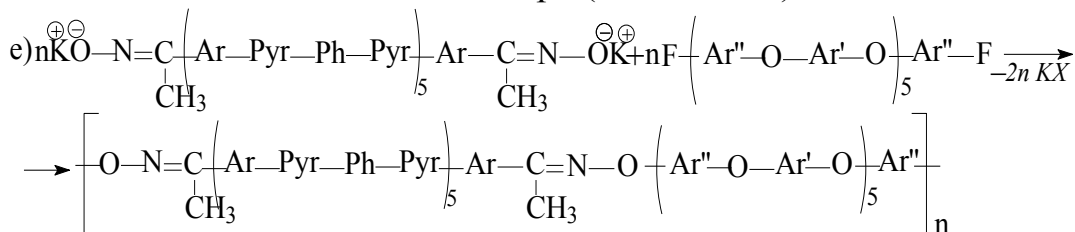


Схема 36. Постадийный синтез блоксополимера полифениленэфирсульфонкетонпирролоксимата (ПФЭКСПО)

Синтез проводили аналогично синтезу П.3.2., только к полученному дипирролароматическому дикетоксимату К добавляли 3,13544г (0,00125) моль блока (n=5) П.2.3. продолжали реакцию еще в течение трех часов. Выход 98 %.

2.4. Методика получения комплексных соединений кетоксимов

В 100 мл дистиллированной воды растворяли навеску 0,0003 моль (0,076 г) соли нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. К полученному раствору (5 мл) добавляли спиртовой раствор кетоксима (1%) и нагревали на водяной бане до температуры 80°C , прикапывали раствор аммиака (2 н.) до момента появления характерного запаха. Раствор нагревали еще в течение часа и оставляли на сутки. Образовавшийся осадок отфильтровывали и многократно промывали охлажденной дистиллированной водой. Сушили под вакуумом до постоянной массы при температуре $110\text{--}115^\circ\text{C}$.

2.5. Методика определения кислотно-основных свойств кетоксимов методом неводного потенциометрического титрования

С помощью методики потенциометрического титрования были изучены кислотно-основные свойства дикетоксимов (рН-метр рН-340). Индикаторным электродом был выбран стеклянный электрод ЭСЛ-41Г-05, электродом сравнения хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ с раствором KCl в ИС. Поскольку дикетоксимы являются слабыми кислотами, даже незначительное присутствие следов воды в неводных растворителях, способствует снижению разности скачка потенциала в точке эквивалентности. В связи с этим заменяли водный раствор $\text{KCl}_{\text{насыщ.}}$ на безводный изопропанольный раствор $\text{KCl}_{\text{насыщ.}}$. Раствор $\text{KCl}_{\text{насыщ.}}$ из электрода сравнения подавался через тонкий капилляр с асбестовой нитью в титруемый раствор. Настройка прибора (рН-метра) проводили по трем буферным растворам (0,05 N раствор тетраоксалата калия ($\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $\text{pH} = 1,68$; 0,05 N раствором калия фталевокислого (HOOC $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOK}$), $\text{pH} =$

4,01; 0,01 N раствором натрия тетраборнокислого ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), $\text{pH} = 9,18$). Стекланный электрод в течение 24 часов отмачивался в 0,1 N водном растворе HCl , затем выдерживался в течение 24 часов в соответствующих неводных растворителях. Перед тем, как приступить к титрованию, на температурной шкале рН-метра выставляли необходимую температуру. Показания потенциометра записывались по шкале, выраженной в милливольтгах (мV).

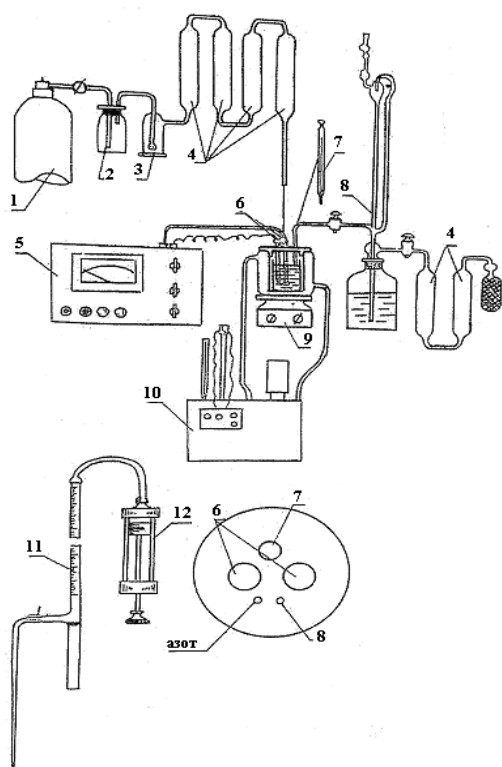
Титрование проводилось в стеклянном стакане (объемом 50 см^3), который помещали в термостатируемую ячейку с термометром, закрытую полиэтиленовой пробкой с отверстиями для: электродов, подачи азота, термометра и микробюретки. Раствор титранта прикапывался по 0,1 мл, а около скачка потенциала - по 0,02 мл. С целью предотвращения попадания CO_2 к микробюретке была подведена хлоркальциевая трубка. Для установления стабильного потенциала замер осуществлялся спустя 3 мин. после прибавления раствора титранта. Концентрация растворов синтезированных дикетоксимов не превышала 0,04 моль/л. Для титрования в ИС использовали 0,1N раствор KOH в ИС, а в случае ДМСО 0,1N раствор KOH в смеси ИС: ДМСО. Величина потенциалов полунейтрализации дикетоксимов, ориентируемые на потенциал полунейтрализации бензойной кислоты, в качестве стандарта. Все растворы дикетоксимов оттитровывались не менее трех раз. Разница в значениях $E_{1/2}$ составляла не более $\pm 2 \text{ мВ}$ (как для ИС, так и для ИС:ДМСО). С помощью построения дифференциальных кривых в координатах $\Delta E/\Delta V - f(V)$ определяли количество титранта, ушедшего на титрование.

Для вычисления относительной кислотности первой и второй гидроксильных групп дикетоксимов в ИС и ДМСО использовали уравнение:

$$\Delta \text{pK}_{t=25^\circ\text{C}} = (E_{1/2 \text{ ст.}} - E_{1/2 \text{ x}}) / 59,156 \text{ (ИС, ДМСО)}$$

где: $E_{1/2 \text{ ст}}$ – потенциал полунейтрализации бензойной кислоты в соответствующем растворителе при данной температуре;

$E_{1/2x}$ – потенциал полунейтрализации дикетоксима в соответствующем растворителе при данной температуре.



- 1 – баллон с азотом,
- 2 – промежуточная склянка,
- 3 – склянка с H_2SO_4 ,
- 4 – кварцевая трубка, заполненная медной (титановой) стружкой, нагретой до красного каления, остальные 3 трубки заполнялись соответствующими молекулярными ситами, гранулированный КОН и $CaCl_2$,
- 5 – рН-метр марки рН-340,
- 6 – стеклянный и хлорсеребряный электроды,
- 7 – термометр с растянутой шкалой,
- 8 – автоматическая полумикробюретка,
- 9 – магнитная мешалка,
- 10 – термостат,
- 11 – микробюретка,
- 12 – шприц.

Рисунок 4 – Схема установки для потенциметрического неводного титрования.

2.6. Методики инструментальных исследований синтезированных мономерных и полимерных структур.

Определение элементного состава мономерных и полимерных структур. Элементный состав синтезированных структур проводили в ИНЭОС РАН А.Н. Несмеянова на хромато-масспектрометре MSD 5972A Hewlett Packard (Germany).

Получение пленочных образцов полимеров. Пленки получали методом полива из 5%-ного раствора полимера в различных растворителях на гладкую целлофановую подложку с дальнейшим постепенным испарением растворителя при комнатной температуре. Пленки сушили под вакуумом, постепенно повышая температуру, в течение 3 часов, начиная от комнатной до 50 °С. После чего данные пленки продержали под вакуумом при температуре 50 °С до постоянной массы.

Метод турбидиметрического титрования. Полидисперсность синтезированных полимерных структур определяли с помощью прибора ФЭК-56М методом турбидиметрического титрования. В ходе проведения исследований готовили растворы полимеров концентрации 0,05 г/л. При интенсивном постоянном перемешивании титровали полученные растворы в пробирке, термостатированной при 20 °С. В роли осадителя применяли изопропанол.

Термогравиметрический анализ. Термогравиметрический анализ полимеров осуществлялся на приборе фирмы Perkin Elmer TGA 4000. Скорость нагрева образцов составляла 10 град/мин, навеска образца – до 10 мг, среда – воздух.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры образцов снимали на ИК-спектрометре фирмы Perkin Elmer PE Spektrum TWO. Частотная область исследования 450-4000 см⁻¹, разрешение 0,5 см⁻¹, число сканов – 4, отношение сигнал/шум до 14500/1.

ПМР-спектроскопия. ПМР-спектры высокого разрешения снимали на спектрометре Bruker DRX 500 на частоте 500.13 МГц для ЯМР ¹H в D₂O.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Проводили исследование на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы

Perkin Elmer DSC 4000 при скорости изменения температуры от 5 до 10 град/мин. По пикам T_{\min} и T_{\max} теплового эффекта определяли $T_{\text{крист.}}$ и $T_{\text{пл.}}$ фазовых переходов в полимере.

Исследование химстойкости полимеров проводили на пленочных образцах в форме диска ($d = 5 \cdot 10^{-3}$ м). На определенный промежуток времени полученные образцы пленок погружали в раствор с агрессивной средой и затем по изменению массы в зависимости от времени экспозиции в соответствии с ГОСТ 12020-72 по количеству экстрагируемых веществ оценивали химическую стойкость образцов.

Импедансная спектроскопия. Полученные пленки были исследованы методом импедансной спектроскопии в НИТУ МИСиС на кафедре физической химии при помощи потенциостата-гальваностата Elins P30S («Элинс» Россия) и анализатора частотного отклика FRA2 в паре с потенциостатом-гальваностатом IPC-Pro MF («Вольта», Россия).

Полученные результаты проведенных инструментальных исследований мономерных и полимерных структур приведены и обсуждены в третьей главе «Обсуждение результатов».

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На сегодняшний день основным фактором увеличения промышленного производства в экономически высокоразвитых странах является расширение и усовершенствование высокотехнологичных приоритетных направлений, в особенности, в области химии мономер-полимерных материалов – их синтеза, переработки и применения. Поэтому развитие современных направлений в области химии высокомолекулярных соединений можно обусловить следующими критериями научного поиска: фундаментальное изучение основных механизмов подобных реакций и их закономерностей; исследования в области разработки новых методов лабораторного и промышленного синтеза; получение новых патентоспособных материалов с прогнозируемым комплексом свойств, с дальнейшим внедрением их в масштабы промышленного производства; организация и генерирование актуальных наукоемких форм эффективного производства.

Как уже говорилось в литературном обзоре, благодаря целому комплексу интересных свойств: биологической активности, фото- и электропроводящих свойств и т.п., пирролсодержащие соединения различной химической структуры привлекают внимание исследователей. Они уже нашли свое применение в области высоких технологий.

Полипиррол обладает электропроводящими свойствами, а также способностью накапливать электрический заряд, что позволяет применять их в качестве так называемой «молекулярной электротехники»: аккумуляторов, сенсорных устройств, мультисенсорных устройств и различной приборотехнике на молекулярном и макромолекулярном уровне. Из материалов, полученных на основе полипиррола, изготавливают модифицированные химическим путем электроды, различные сенсорные датчики, устройства управления оптическими сигналами. Для медицины и фармацевтической химии полипирролы и их производные представляют интерес как биологически активные соединения.

Перед тем, как перейти к обсуждению результатов, необходимо сделать небольшое обоснование о тех подходах, которыми мы руководствовались в ходе выполнения наших исследований.

Выполняя данную работу, мы соблюли требования, предъявляемые, как правило, к способам получения новых мономеров, (со)полимеров и блоксополимеров, а также полимерных композиционных материалов с учетом экономической рациональности и эффективности:

- относительно упрощенная схема синтезов, невысокая стоимость и доступность сырья;

- оптимальные условия процессов и высокие выходы целевых продуктов;

- возможности эффективного влияния и регулирования свойств получаемых мономеров, (со)полимеров и блоксополимеров с целью придания им необходимых полезных свойств;

- создание сложных новых химических структур, содержащих такие функциональные группы, которые обладают способностью вступать в реакции, протекающие с образованием различных классов (со)полимеров и блоксополимеров, которые могут быть использованы в качестве стабилизирующих модифицирующих компонентов для промышленно выпускаемых полимеров разнообразной структуры.

В зависимости от строения исходных мономеров полипирролы получают реакциями полимеризации (химической или электрохимической), причем пиррольные циклы могут быть включены как в основную цепь полимера (при полимеризации пирролов), так и как боковые ответвления полимерной цепи (при полимеризации N-винилпирролов). В первом случае образование полимерной цепи происходит за счет химических превращений пиррольного цикла с нарушением ароматичности, во втором – за счет винильной группы. При этом, в отличие от электрохимического, более универсальным является химический синтез, который позволяет получать электропроводящие порошки в больших количествах, а также наносить их в

качестве электропроводящих покрытий на различные материалы подложки и готовить композиционные электропроводящие системы. Кроме того, электрохимический способ синтеза связан с некоторыми ограничениями, например, количество получаемого полимера лимитировано размерами электрода. Причем электрохимически наносить покрытия можно только на матрицы, обладающие электропроводностью, а химический способ позволяет придавать свойства проводимости изначально не обладающим ею материалам.

С использованием химического метода синтеза до сегодняшнего дня пирролсодержащие полимеры получали окислительной полимеризацией, в результате чего образовывалась пиррольная сажа, которая не растворялась в органических растворителях, обладала не очень хорошими механо-физическими характеристиками, такими, как невысокая прочность и эластичность, что существенно затрудняет их исследование и практическое применение.

Очевидным недостатком методов окислительного химического и электрохимического методов получения полипирролов является низкая молекулярная масса продукта, возникаемые сложности при получении пленок и некоторые ограничения структурированных модификаций. В связи с вышесказанным, для получения пиррольных фрагментов в составе основной сопряженной цепи полимерных структур нами было сделано предпочтение в использовании реакции Б.А. Трофимова, что позволило избежать вышеперечисленных недостатков.

Синтез пирролсодержащих соединений по реакции Б.А. Трофимова протекает при взаимодействии кетоксимов различной структуры с производными ацетилена в суперосновной среде (АДПР/MeOH), с высоким выходом конечного продукта. Следует отметить, что до настоящего времени для получения пирролсодержащих соединений различной структуры в основном использовалась реакция кетоксимов с ацетиленом, в результате чего получались не полипирролы, а низкомолекулярные соединения.

На кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений Кабардино-Балкарского госуниверситета были проведены исследования, позволившие при изменении условий протекания реакции Б.А. Трофимова, из ароматических дикетоксимов и диэтинилсодержащих аренов различного строения синтезировать полигетероарилены, содержащие пиррольные циклы с различными мостиковыми группами в основной цепи полимера [7-9].

Дикетоксимы ароматического ряда H-O-N(R)=C-Ar по свойствам напоминают фенолы за счет наличия подвижного атома водорода кетоксимной группы ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N-OH}$). Кроме реакции Б.А. Трофимова для получения пирролсодержащих соединений, дикетоксимы используются в реакциях получения простых полиэфиров (полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов, полиарилатов и т.д.), ароматических полиариленипирролов. Поэтому нам представлялось интересным использовать полученные дикетоксимы различного строения в качестве мономеров для синтеза сополимеров и блоксополимеров, содержащих в основной цепи пиррольные циклы, а также фрагменты полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и полиформалей. В силу своей химической природы полученные нами мономеры способны легко вступать в реакции конденсации и могут использоваться для получения вышеуказанных полимеров неравновесной поликонденсацией в среде апротонных диполярных растворителей.

В связи с вышесказанным, объектами наших исследований являлись процессы синтеза новых ароматических дикетоксимов с различными мостиковыми группами ($-\text{O}-$, $-\text{S}-$), а также полимерные структуры, содержащие пиррольные циклы в основной цепи (сополимеры, блоксополимеры), обладающие комплексом ценных свойств.

Для получения различных мономерных структур, обладающих необходимым комплексом свойств, в качестве базового премономера был выбран дифенилоксид. Его невысокая стоимость и упрощенная схема получения из него с высокими количественными выходами дикетона и дикетоксима послужили причиной его выбора.

С целью получения полимерных и блоксополимерных структур в нашей работе был осуществлен синтез новых полимеробразующих мономеров, содержащих оксиматные, этинильные группы, простые эфирные связи, сульфоновые, кето-, сульфидные, метиленовые мостики и пиррольные фрагменты. Унифицированное применение реагентов и оптимизация концепции определенной последовательности в синтезе исходных полимеробразующих мономеров при малом наборе исходных веществ позволили нам получить целый ряд новых мономерных и полимерных структур различных комбинаций.

3.1. Закономерности протекания реакций полигетероциклизации и поликонденсации

В органической химии протекание ряда реакций во многом обусловлено такими факторами, как орбитальное соответствие и взаимодействие зарядов [51, 132]. В нашей работе при получении полигетероариленов различной структуры в апротонном диполярном растворителе мы сталкиваемся с многостадийным сложным процессом – неравновесной поликонденсацией, где химизм основной реакции также определяется орбитальным соответствием и зарядовым взаимодействием. Далее в работе будут приведены общие схемы синтеза полигетероариленов различной структуры, содержащих оксиматные фрагменты, простые эфирные связи, $-\text{CO}$ и $-\text{SO}_2$ группы, пиррольные циклы.

Основой для полноценного протекания процесса синтеза полигетероариленов является образование на предравновесном этапе синтеза в ДМСО супернуклеофильных реагентов аниотропного типа $\text{O}^- - \text{Ar} - \text{O}^-$ из гидроксилсодержащих мономеров (дикетоксимов или дифенолов) различной структуры, которые обладают возросшей свободной энергией, за счет специфичной сольватации катиона металла $(\text{Mt} \cdots \text{solv})^+$ и отсутствия практически как такового у O^- ($\text{O}^- - \text{Ar} - \text{O}^-$ диоксиматного или дифенолятного дианиона в ДМСО).

При синтезе полимеров в ДМСО в различных комбинациях присутствует целый ряд комплексных супероснований одновременно: феноксидных $\text{O}^-\text{Ar}\sim$, анионов гидроксила, оксиматных $\sim\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}^-$ и димсил-анионов $\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_3$ [3,46].

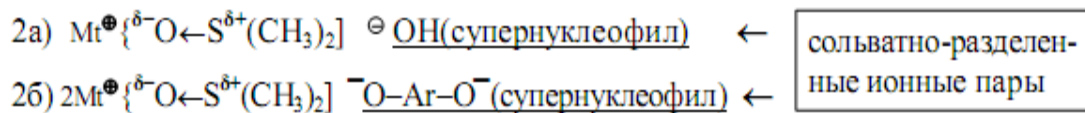


Схема 37. Химическое (2 а, б) иницирование при синтезе простых полиэфиров в ДМСО

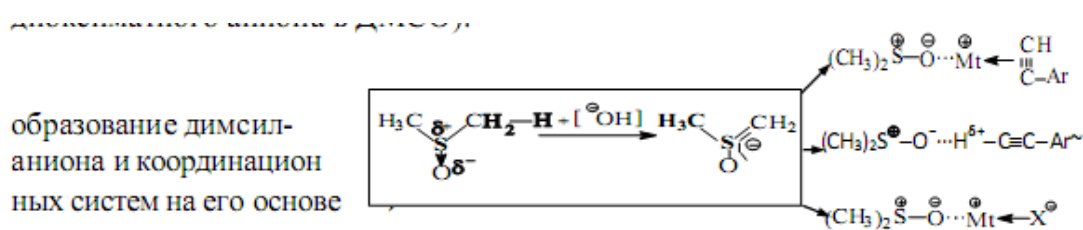
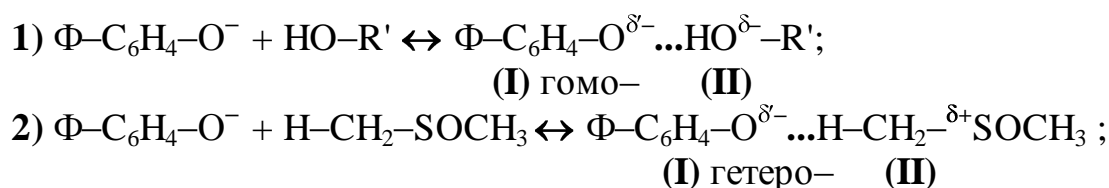
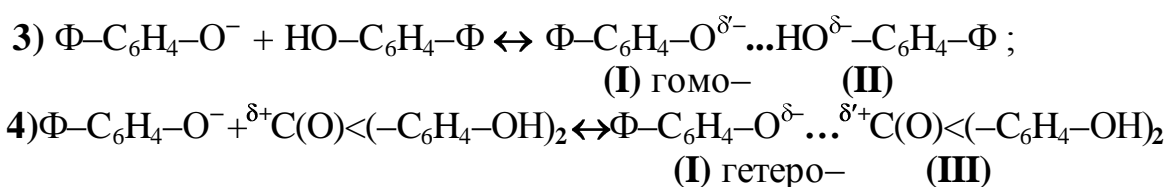


Схема 38. Образование димсил-анионов под действием щелочи

Приведенные выше схемы показывают, какое положительное влияние оказывает апротонный диполярный растворитель ДМСО на механизм и ход процесса синтеза полимера, чем и был обусловлен его выбор.

Ранее в работах были приведены результаты корреляционного анализа данных потенциометрического титрования производных фенола различной химической структуры pK_1 , pK_2 ($\sum\sigma_1$, $\sum\sigma_2$), данных ИК-, ЯМР¹Н-спектроскопии ($\delta_{\text{OH}}^{\text{ДМСО}}$) высокого разрешения в присутствии и отсутствии феноксидных анионов в ДМСО, которые были рассмотрены с учетом влияния многих параметров, таких, как природа растворителя, температура синтеза, рН среды, при этом было убедительно доказано образование гомо- и гетерокоординационных связей типа 1-4 уже на предравновесном этапе [133]:





где **I**– протоноакцептор, **II**– протонодонор, **III**– электроноакцептор; R' – алкильный радикал или H; Ф– = ⁻O–C₆H₄–M–, ⁻O–N(R)=C–C₆H₄–M– (–M– = –SO₂–, –C(O)–, –O–, –S–, и т.д.) - заместитель в *n*-положении относительно C₆H₄–OH и C₆H₄–C(CH₃)=N–O⁻.

3.2. Стадии полимеробразования в реакциях получения ароматических полиэфиров и полипирролов в ДМСО

После стадии инициирования идет стадия введения полимеробразующего электрофила. В ходе исследования особенностей механизма и кинетики полимеробразующих стадий синтеза простых полиэфиров ароматического строения было установлено, что время синтеза зависит от выбора природы катиона металла (Mt⋯solv)⁺, и от правильного подбора уходящей группы. Нахождение в ароматических ядрах супернуклеофила электродонорных заместителей, а в электрофиле – так называемых "активирующих" электроноакцепторных заместителей (в случае получения пирролов такими заместителями выступают ароматические ядра), значительно снижает время образования полимера. Основным благоприятствующим фактором можно считать и то, что после введения в разных сочетаниях электрофильного агента на стадии полимеробразования возникает целый ряд координационных систем с промежуточными соединениями (интермедиатами) и нуклеофугом (–X), который является уходящей группой.

В качестве апротонного диполярного растворителя нами был выбран диметилсульфоксид, потому как именно в данном растворителе по сравнению с другими АДПР, подобные «универсальные» системы с различными щелочными реагентами при синтезе полимера оказывают на

механизм и протекание моно- и полипроцесса более выраженный синергический эффект.

При установлении оптимальных условий синтеза полиариленипирролов и простых ароматических полиэфиров в диметилсульфоксиде, нами учитывалось влияние, в том числе и негативное, всех факторов на каждой стадии синтеза, с целью оптимизации, интенсификации, удешевления процесса синтеза указанных выше полимеров и блоксополимеров на основе кетоксиматов и фенолятов $\text{O}^{\ominus}\text{-Ar-O}^{\ominus}$, а также дигалоген- или диэтинилсодержащих мономеров электрофильной природы с улучшением или сохранением физико-механических характеристик, свойственных для данных полимеров.

На полимеробразующей стадии после введения агента электрофильной природы, наряду с вышеперечисленными «универсальными» системами и комплексными системами 1-4, возможно образование гомо- и гетерокоординационных связей типа:

- 5) $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}^{\delta-} \dots \text{HO}^{\delta-}\text{-C}_6\text{H}_4\sim$ с растущим нуклеофилом по типу «в»;
- 6) $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}^{\delta-} \dots \delta^+\text{C}(\text{O}^{\delta-})\text{<}(-\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_2$ с мономерным электрофилом по типу «г»;
- 7) $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}^{\delta-} \dots \sim\text{C}^{\delta+}(\text{O}^{\delta-})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ с растущим электрофилом по типу «г».

Комплексообразование 5-7 может способствовать разбалансу эквимолекулярных соотношений функциональных полимеробразующих групп, что приводит к снижению молекулярной массы конечного продукта.

Далее приведены обобщенные наиболее оптимальные условия для синтеза рассматриваемых полимеров:

а) Преимущества ДМСО как растворителя. ДМСО – растворитель, выпускаемый в промышленных масштабах (является отходом целлюлозно-бумажного производства). Его стоимость значительно дешевле, он менее токсичен по сравнению с другими АДПР, растворимость в нем исходных гидроксилсодержащих мономеров лучше, чем в других апротонных диполярных растворителях, в том числе и при повышенных температурах, что способствует проведению реакции в гомогенной среде..

б) Влияние воды. На начальном этапе проведения реакции гидроксилсодержащий мономер взаимодействием с гидроокисью щелочного металла (KOH) переводится в калиевый дианион. При этом образуется вода, способствующая протеканию побочных реакций типа «1», вследствие чего ее следы удалялись при помощи азеотропной перегонки. В результате гидролиза возникает гомосопряжение типа «1,2», для устранения которого в реакционную систему вносили K_2CO_3 в небольшом избытке.

в) Концентрации исходных мономеров. В ходе проведенных нами исследований при синтезе полимеробразующих мономеров и полигетероариленов наиболее положительные результаты показала концентрация гидроксилсодержащего мономера 0,5 моль/л. Исходные мономеры брались в эквимольных количествах, потому как нахождение одного из мономеров в реакционной смеси в небольшом избытке способствует существенному снижению молярной массы полимера.

г) Влияние температуры синтеза противоречиво и зависит от побочных процессов. При увеличении температуры синтеза растворимость анионотропных супернуклеофилов возрастает, вместе с тем увеличивается и скорость реакции, и негативные гомо- и гетерокоординационные эффекты уменьшаются. При синтезе мономеров и полимеров в диметилсульфоксиде на каждом этапе реакции (поли)конденсации необходимо придерживаться температурного режима, наиболее приближенного к температуре кипения реакционной смеси, при условии, что все реагенты имеют термическую устойчивость к данной температуре. Все это уменьшает время проведения синтеза и благотворно сказывается на образовании полимера. В тоже время необходимо учитывать возможность протекания не желательных конкурирующих процессов, особенно при образовании пиррольных циклов, о чём будет сказано ниже для каждого конкретного случая.

д) Влияние природы исходных мономеров. Для описания более полной картины механизмов данных реакций следует учитывать химическую природу электрофильных и нуклеофильных реагентов. В данных реакциях в

роли нуклеофильного реагента выступают дикетоксимы и дифенолы. В качестве электрофильных реагентов при синтезе полимеров использовались дигалогенметилены (полиформали), дигалогенарены (простые ароматические полиэфиркетоны и полиэфирсульфоны) и диэтиларены (полипирролы). Температурный режим синтеза в основном зависит от свойств электрофильного реагента.

3.3. Синтез и свойства исходных премономеров и полимеробразующих мономеров

В качестве объекта наших исследований были выбраны процессы синтеза полигетероариленов на основе ароматических полимеробразующих мономеров, содержащих гидроксил оксиматной группы ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$), подвижный атом галогена (F и Cl). Предметом исследований явился синтез новых ароматических мономеров, имеющих в своем составе функциональные группы электрофильной или нуклеофильной природы на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида, 4,4'-диацетилдифенилсульфида, а также полигетероариленов, сополимеров и блоксополимеров, содержащих оксиматные группы $>\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$, пиррольные фрагменты и различные мостиковые группы ($-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $>\text{CO}$, $>\text{SO}_2$, $>\text{CH}_2$)

На начальном этапе наших исследований по ранее известным методикам нами были синтезированы исходные полимеробразующие премономеры и мономеры: 4,4'-диацетилдифенилоксид, дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида, 4,4'-диацетилдифенилсульфид, дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилсульфида, ацетофенон, кетоксим ацетофенона.

Выбор в качестве исходных мономеров дикетоксимов 4,4'-диацетилдифенилоксида и 4,4'-диацетилдифенилсульфида обусловлен следующими причинами. Оба этих мономера имеют метильную группу в α -положении к оксимному фрагменту, что является необходимым условием для получения пирролов по реакции Трофимова. Наличие неподеленной электронной пары на атоме серы или кислорода мостиковой группы, по всей

видимости, будет способствовать усилению интенсивности передачи электронного влияния по полимерной цепи и тем самым будет способствовать проявлению электрических свойств полипирролов после допирования.

4,4'-диацетилдифенилоксид легко получается реакцией ацилирования по Фриделю–Крафтсу дифенилоксида с высоким выходом. На основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида ранее были получены полифениленпирролы, полиоксиматы простых и сложных полиэфиров. Все эти полимеры обладали весьма интересным комплексом свойств, о чем подробно будет сказано в соответствующих разделах обсуждения результатов при сравнении полученных нами результатов с известными ранее. Следует также отметить хорошую совместимость полиоксиматов с полимерами, выпускаемыми в промышленных масштабах (политерефталатами, поликарбонатом, поливинилхлоридом).

Представлялось интересным провести аналогичные исследования при использовании в качестве исходного мономера дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида.

Резкое усиление электронодонорных свойств заместителя наглядно заметно в ДМСО при переходе от $-OH$ к $-O^-$ группе. Оно вызвано наличием эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода за счет специфической сольватации оксиматного аниона в ДМСО и приводит к увеличению эффекта сопряжения с фенильным ядром. С другой стороны, для сопряженных систем повышение электронодонорности заместителя и связанное с последним аномальное понижение кислотности второй гидроксильной группы может быть объяснено возможностью существования равновесия, включающего перенос отрицательного заряда на кислород гидроксильной группы с образованием хиноидной структуры. Наличие единой сопряженной системы в молекулах дикетоксимов 4,4'-диацетилдифенилоксида и 4,4'-диацетилдифенилсульфида может привести к

образованию гомо- и гетерокоординационных систем, влияющих на поликонденсационные процессы, о чем будет сказано ниже.

В качестве модельного соединения был использован кетоксим ацетофенона, который синтезировали взаимодействием ацетофенона и солянокислого гидроксилamina (см. экс. часть, стр.):

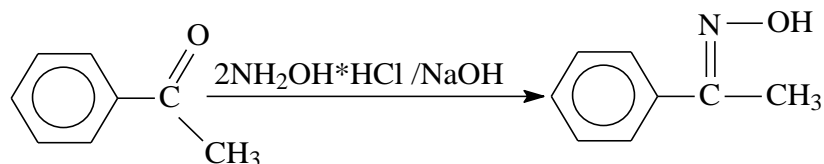


Схема 39

4,4'-диацетилдифенилоксид в виде кристаллов перламутрового цвета с высоким выходом получали одностадийной реакцией ацилирования дифенилоксида хлористым ацетилом в присутствии катализатора безводного алюминия хлористого (AlCl_3) по Фриделю-Крафтсу (см. экс. часть, стр.):

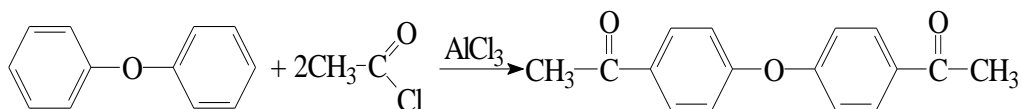


Схема 40. Синтез 4,4'-диацетилдифенилоксида

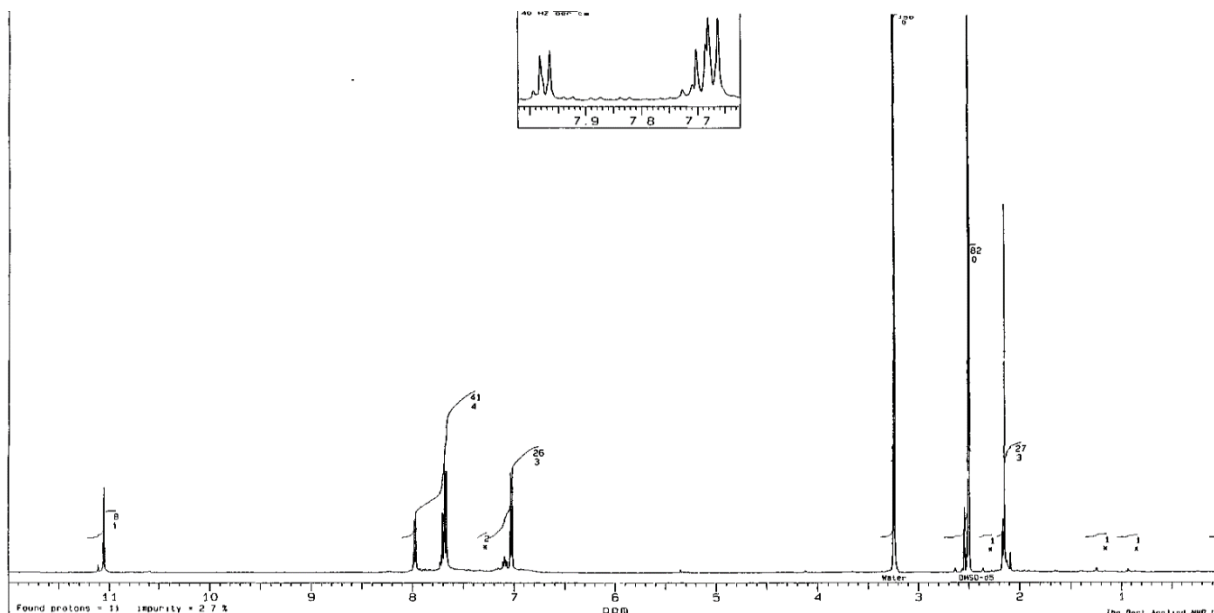


Рисунок 5 – ПМР-спектр дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида

4,4'-Диацетилдифенилсульфид получали реакцией взаимодействия *n*-бромацетофенона с гидратированным пятиводным сульфидом калия ($K_2S \cdot 5H_2O$) по разработанной нами модифицированной методике (см. эксп.ч., стр.)::

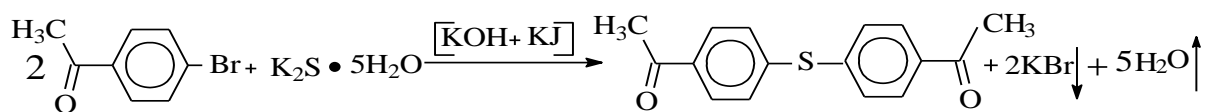


Схема 41. Синтез 4,4'-диацетилдифенилсульфида

Получали 4,4'-диацетилдифенилсульфид в виде кристаллов светло-желтого цвета, $T_{пл.} 90^\circ\text{C}$ (лит. данные $t_{пл.} = 90-91^\circ\text{C}$) [134]. Более ранним способом получения 4,4'-диацетилдифенилсульфида была реакция ацилирования по Фриделю-Крафтсу с достаточно низким выходом (порядка 7%) [135], и идентифицирующей характеристикой была приведена только температура плавления, но оставалось под сомнением наличие в нем продуктов ацилирования бензольного кольца в *орто*-положение.

При использовании в реакции пятиводного сульфида калия, апротонного диполярного растворителя диметилсульфоксида, который способствует протеканию реакций нуклеофильного замещения, системы катализаторов КОН/КJ и эффективного азеотропообразующего реагента толуола для удаления воды удалось достичь повышения выхода 4,4'-диацетилдифенилсульфида до 64%.

По всей вероятности, протеканию реакции способствует влияние активной электроноакцепторной ацетильной группы. Достичь повышения выхода продукта данной реакции достаточно сложно за счет параллельно протекающих побочных окислительно-восстановительных и гидролитических процессов (образование полисульфидов и омыление брома).

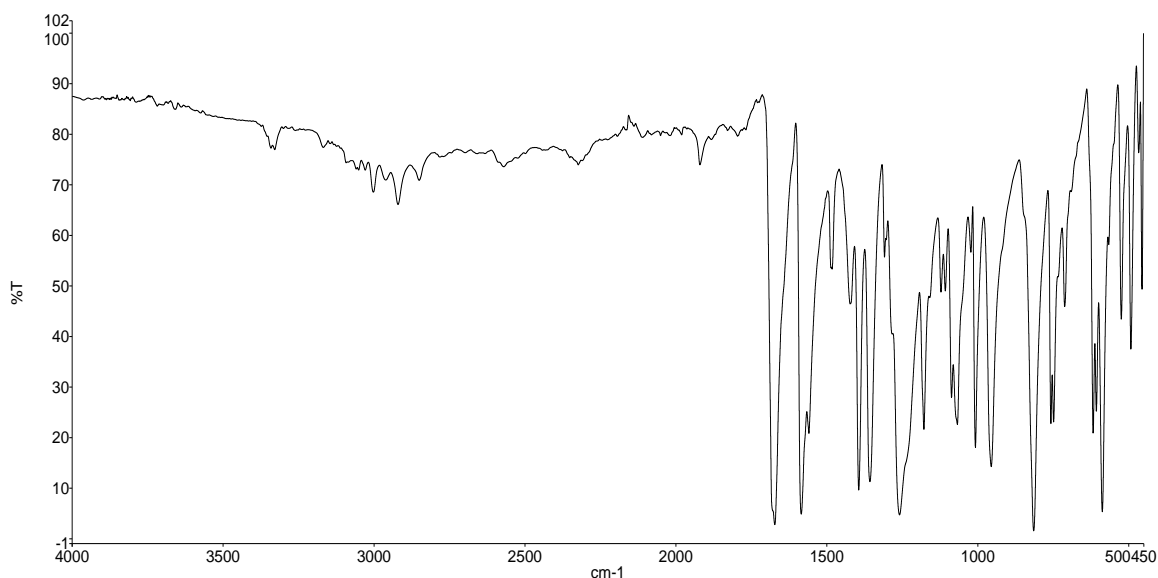
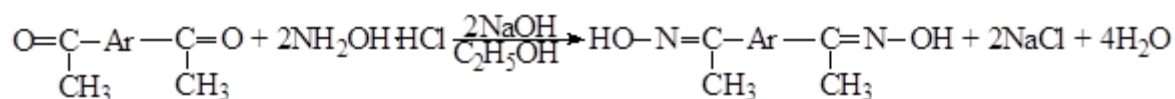


Рисунок 6 – ИК-спектр 4,4'-диацетилдифенилсульфида

Реакцией взаимодействия моно- и diketонов с солянокислым гидроксиламином получали оксим ацетофенона, diketоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида, diketоксим 4,4'-диацетилдифенилсульфида. Существует достаточное количество обобщенных методик получения данных соединений, которые приводятся в литературных источниках, в нашей работе оксимы были синтезированы по методике, разработанной нами, которая подробно описана во второй главе (экспериментальной части).



где Ar = $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$; $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-$;

Схема 42. Синтез diketоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида и 4,4'-диацетилдифенилсульфида

Из литературных источников известно, что данную реакцию в лабораторной практике применяют для определения и идентификации кетонов. Следовательно, синтезированные нами diketоксимы дают возможность подтвердить предполагаемое строение полученных diketонов, на что указывают данные элементного анализа, ИК-спектроскопии diketоксимов (рис. 7, таблица 5).

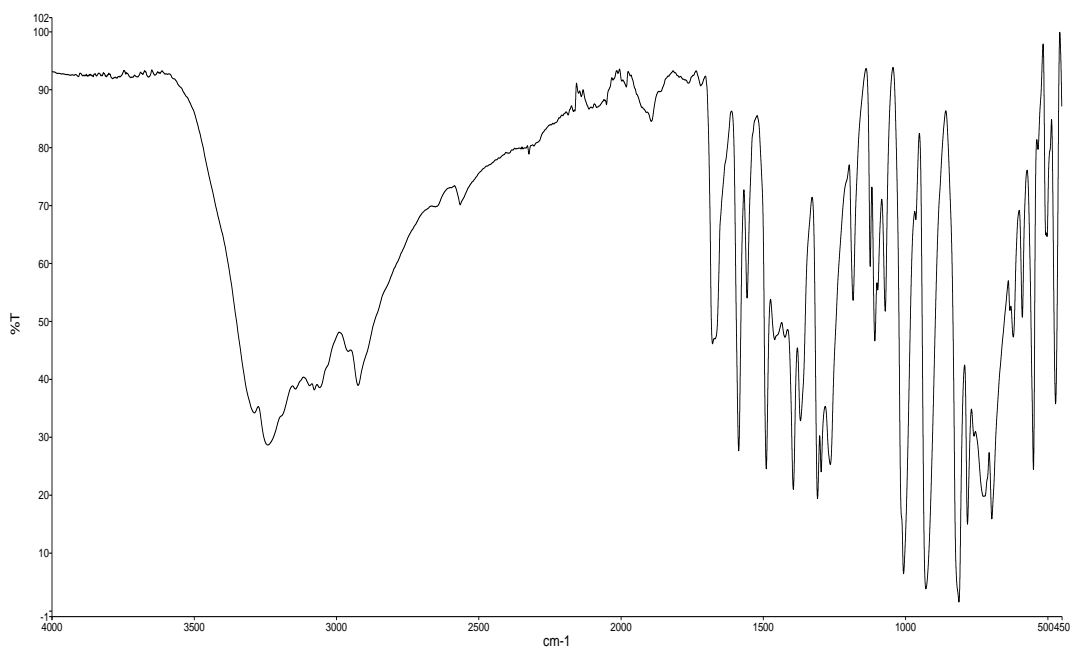


Рисунок 7 – ИК-спектр дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида

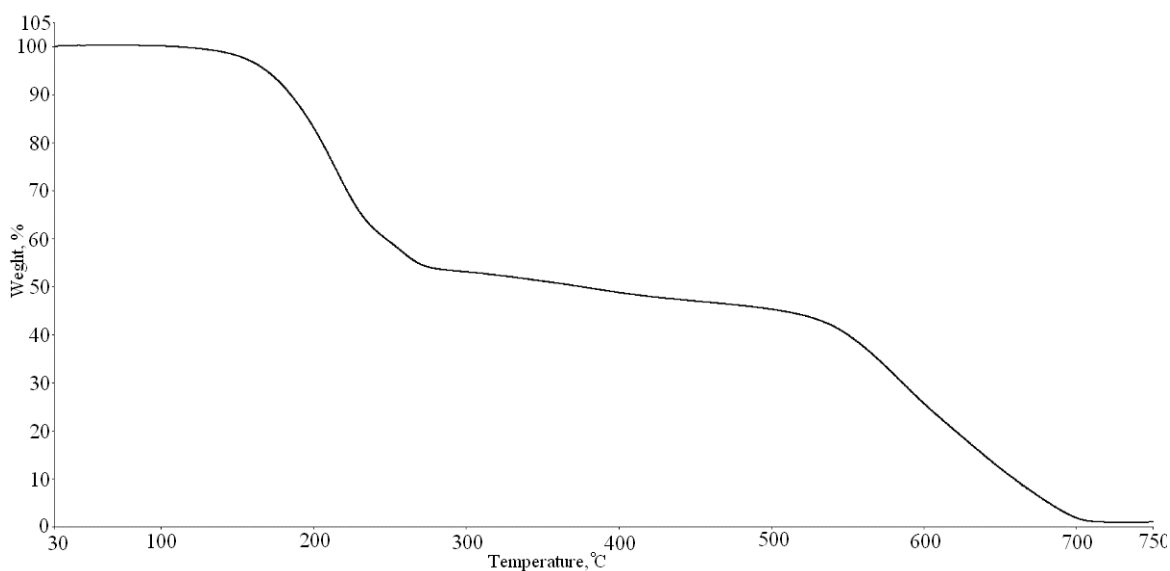
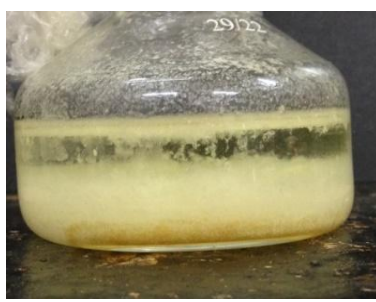


Рисунок 8 – Кривая ТГ дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида

На приведенном графике (термограмма рис 10) видно, что область интенсивной потери массы лежит в области 200–220 °С, следующий этап потери массы находится в диапазоне 570–600 °С, а при температуре 700°С коксовый остаток составляет 3%.



а

б

в

Рисунок 9 – а) Дикетон 4,4'-диацетилдифенил-сульфида; б) Дикетоксим 4,4'-диацетилдифенил сульфида; в) установка для синтеза 4,4'-ДКО ДАЦДФСд а

Для полученных дикетонов на ИК-спектрах были определены полосы поглощения в области, $1615-1650\text{см}^{-1}$ ($>\text{C}=\text{O}$), $1370-1385\text{см}^{-1}$ ($-\text{CH}_3$). Для 4,4'-диацетилдифенилоксида и его дикетоксима имела полоса поглощения в области 1243 ($\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}$), для 4,4'-диацетилдифенилсульфида и его дикетоксима имелись характеристические полосы валентных колебаний в области $570-705\text{см}^{-1}$ ($\text{S}-\text{C}$) и 1100см^{-1} (связь $\text{Ph}-\text{S}$). В ИК-спектрах дикетоксимов полоса поглощения в области $1615-1650\text{см}^{-1}$ ($>\text{C}=\text{O}$) исчезает, и появляются сигналы в области $1406-1412\text{см}^{-1}$ (отвечающие колебаниям $\text{C}=\text{N}-\text{O}$ группы оксимного фрагмента $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$), также наблюдается широкая полоса поглощения в области $3000-3300\text{см}^{-1}$, соответствующая колебаниям гидроксильной ($\text{OH}-$) группы.

Таблица 5

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии синтезированных ароматических дикетоксимов

Брутто формула мономера дикетоксима	Элементный анализ*			Данные ИК-спектроскопии $\nu, \text{см}^{-1}$	Данные ПМР, спектроскопии $\delta, \text{м.д. DMSO-d}_6$
	С, %	Н, %	Н, %		
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ ДКО 4,4'-ДАЦДФО	$\frac{67,93}{67,61}$	$\frac{5,53}{5,63}$	$\frac{10,1}{9,86}$	1242 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$); 1406–1412 ($\text{C}=\text{N}$); 3000–3300 (OH)	2,25 ($-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$); 7,05; 7,7; 7,95 ($\text{Ar}-\text{H}$); 11,05 ($-\text{OH}$)
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ДКО 4,4'-ДАЦДФСд	$\frac{67,91}{67,60}$	$\frac{5,55}{5,64}$	$\frac{10,2}{9,87}$	1235 ($\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}$); 1416, 1433 ($>\text{C}=\text{N}-\text{O}$); 3200 ($-\text{OH}$); 588 см^{-1} ($-\text{S}-\text{C}$), 1107 см^{-1} ($\text{Ph}-\text{S}-$)	11,27 с (2H, OH), 7,65 д, 7,33 д (8H, H_o, H_m), 2,13 с (6H, CH_3).
$\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_7$ НДКОМ	$\frac{72,05}{72,39}$	$\frac{5,41}{5,09}$	$\frac{7,26}{7,51}$	1235 ($\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}$); 1416 ($>\text{C}=\text{N}-\text{O}$); 1674 ($>\text{C}=\text{O}$); 3286 ($-\text{OH}$)	2,25 ($-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$); 7,05; 7,7; 7,95 ($\text{Ar}-\text{H}$); 11,05 ($-\text{OH}$)

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

В ПМР спектрах полученных дикетоксимов имеются сигналы химических сдвигов протонов в области: 2,25 м.д., характерные для метильных групп в $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$; 7,05; 7,7; 7,95 м.д. для *o*- и *m*- протонов ароматического кольца; 11,05 м.д. для протона OH -группы.

При различном мольном соотношении дикетоксима 4,4'- диацетилдифенилоксида и электрофильных реагентов (4,4'-дихлорбензофенона, *p*-диэтинилбензола, эпихлоргидрина) синтезированы новые мономеры нуклеофильной и электрофильной природы, которые в дальнейшем использовались для синтеза целевых продуктов – полимеров, сополимеров и блоксополимеров. Новые дикетоксимы, содержащие бензофеноновый фрагмент НККОМ (соотношение дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида: 4,4'- дихлорбензофенона = 2:1), или два пиррольных цикла ДКОДПСМ (соотношение дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида: *p*-диэтинилбензол = 2:1), представлены в таблице 6.

Таблица 6

Новые полимеробразующие мономеры (модельные соединения)

Брутто формула, сокр. обозначение	Структурная формула
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ ДКО 4,4- ДАцДФО	
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ ДКО 4,4- ДАцДФСд	
$\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_7$ НККОМ	$\text{HO}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-\text{Ar}'-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$
$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$ ДКОДПСМ	
$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ ДЭСДПМ	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-\text{Ar}-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$
$\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}$ ТПСМ	
$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6$ ДПДГЭ	

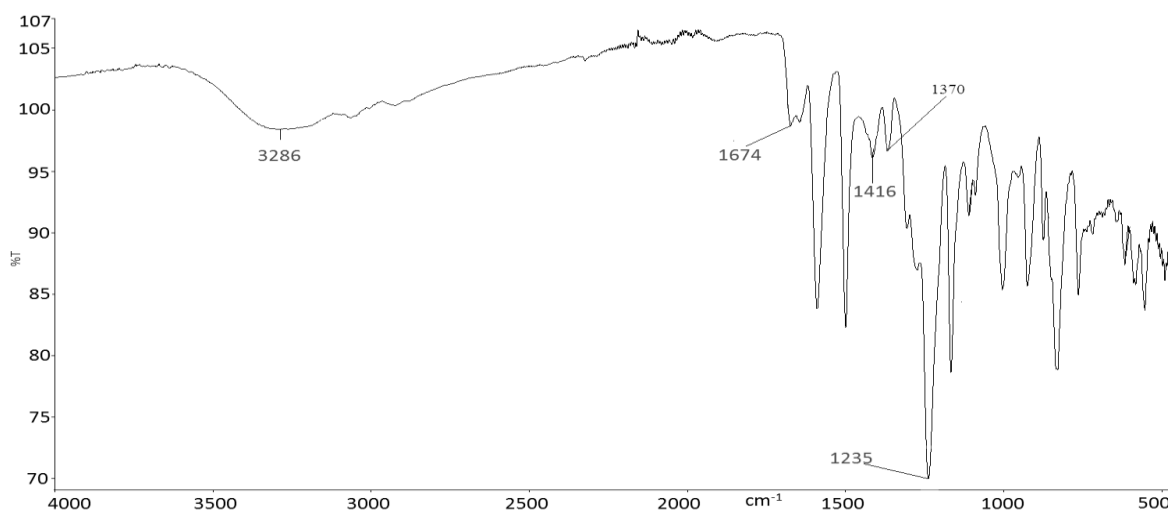


Рисунок 10 – ИК-спектр дикетоксимного мономера НДКОМ

Состав и строение полученных, дикетоксимных мономеров подтверждены данными элементного анализа и значениями основных ИК- и ЯМР-¹H пиков, которые представлены в таблицах (5–7).

Был проведен термический анализ (ТГ, ДСК) мономеров с целью оценки их термических характеристик. Полученные данные показали, что синтезированные мономеры обладают относительно высокими температурами плавления.

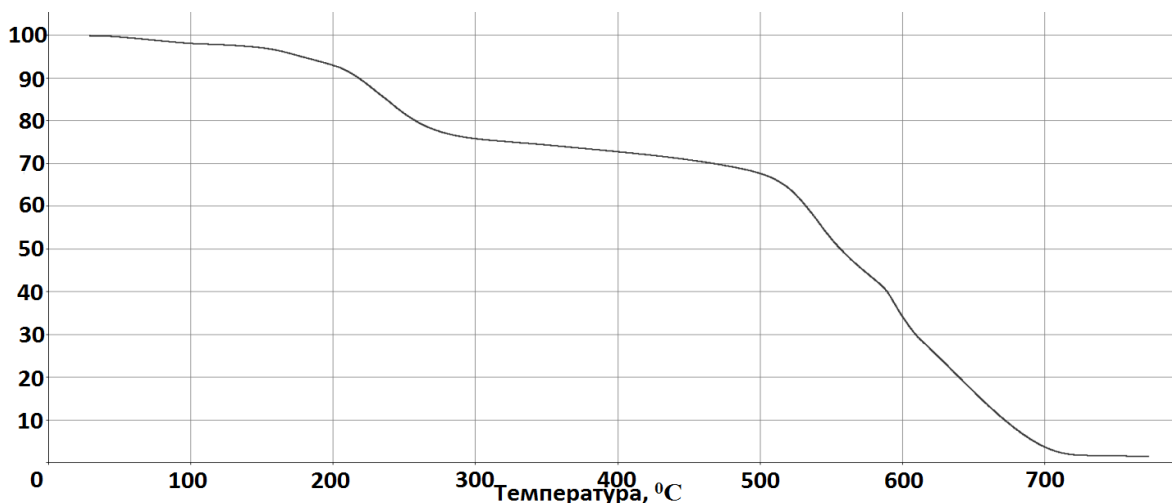


Рисунок 11 – Кривая ТГ дикетоксимного мономера НДКОМ

По данным ТГА наблюдается потеря массы 20% при температуре 450°C, 50 % – при 540°C. Следует отметить, что существует некоторая

генетическая связь между процессами, протекающими при проведении реакций конденсации (которые можно рассматривать непосредственно как реакции модельного типа для (со)полипроцессов) и модельной структурой исходных мономеров (которые выступают в роли модельного соединения для элементарного звена более сложных по структуре соединений).

3.4. Синтез и свойства новых (со)полимеров и блоксополимеров, содержащих пиррольные фрагменты

Одной из основных задач, которую нам предстояло решить, был синтез полимерных и блоксополимерных структур регулярного строения, содержащих в своей цепи помимо пиррольных фрагментов кето-группу, сульфоновую группу, простую эфирную связь, метиленовые мостики, глицидиловый фрагмент.

Для синтеза данных соединений необходимо было получить новые мономеры, включающие в свою структуру функциональные концевые группы и некоторые из вышеперечисленных группировок.

В развитии полимерного синтеза немаловажной составляющей является разработка новых мономеров, универсальные возможности которых способствуют образованию новых структур, что, несомненно, создает основу для инновационных практических достижений, следовательно, структура новых исходных мономерных соединений нуклеофильной и электрофильной природы еще на мономерной стадии влияет на процесс образования полимера.

Получение новых мономерных соединений, в том числе кетоксимов, дает возможность увеличить количество структурных комбинаций мономеров и полимеров. Помимо этого, в дальнейшем это позволяет синтезировать полимеры в тех случаях, когда проведение нескольких последовательных стадий синтеза затруднено, например, таких, как синтез полиарилатов межфазной или акцепторно-каталитической поликонденсацией, получение эпоксидных смол.

Большинство полигетероариленов обладают термической,

гидролитической и окислительной устойчивостью, повышенными электрическими и механическими характеристиками и помимо этого достаточно хорошо растворимы в органических растворителях. Методом совмещения неравновесной поликонденсации и полигетероциклизации нами был синтезирован и идентифицирован достаточно большой перечень полимерных и блоксополимерных структур, обладающих новым сочетанием химических фрагментов и объединяющих в своей структуре фенильные радикалы с простой эфирной связью, сульфидным мостиком, оксиматными группами и пиррольными циклами.

Из литературных источников известно, что существует достаточно большое количество различных по строению мономерных и полимерных структур, содержащих пиррольные циклы. В основном, большую часть полимеров, имеющих в своем составе пиррольные циклы, на сегодняшний день получают реакциями ионной или радикальной полимеризации в жестких условиях, на основе мономерных соединений, уже содержащих пиррольные фрагменты [136]. Однако у данных соединений существует ряд недостатков, например, таких, как невысокая молярная масса, плохая растворимость в органических растворителях, узкий набор структурных модификаций.

По химической сущности и конечному положительному эффекту более близкой для получения пиррольных циклов является реакция гетероциклизации Трофимова Б.А., которая была им открыта в 1970 г. Данным способом были получены пирролы с различными заместителями, но не полипирролы с пиррольными циклами в основной цепи. Реакция гетероциклизации по Трофимову протекает при взаимодействии ароматических монооксидов с ацетиленом или арилацетиленом, в пределах температур 70-140°C в среде апротонного диполярного растворителя в присутствии щелочи (суперосновной среде). Таким путем получали также N-винилпирролы, из которых реакцией полимеризации впоследствии синтезировали полимеры, содержащие пиррольные циклы как боковые фрагменты [38].

3.4.1. Синтез дипирролсодержащих (дипирролароматических) мономерных и модельных соединений реакцией гетероциклизации

Ароматические дикетоксимы H-O-N(R)=C-Ph содержат подвижный атом водорода и по своим свойствам напоминают дифенолы. Их можно использовать в реакциях поликонденсации при синтезе простых и сложных полиэфиров (полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов, поликарбонатов, полиарилатов и т.д.).

Реакцией гетероциклизации нами были синтезированы дикетоксимные мономеры, содержащие пиррольные циклы. Данные мономеры за счет наличия реакционноспособных концевых групп могут легко вступать в реакции поликонденсации и полигетероциклизации с целью получения полимеров с высокой термостойкостью и электропроводностью. Синтезы проводились в апротонном диполярном растворителе ДМСО, поскольку он широко используется в реакции Б.А. Трофимова для получения пирролов, а также ароматических полиэфиров в реакциях, протекающих по механизму нуклеофильного замещения. За счет хорошей растворимости в воде использование диметилсульфоксида облегчает высаживание и очистку целевых продуктов реакции.

Данная реакция проводилась при взаимодействии 1,4-диэтинилбензола и дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида в диметилсульфоксиде (ДМСО) (мольное соотношение 2:1), концентрация по дикетоксиму 0,4 моль/л.

На начальном этапе перед проведением основной реакции образования целевого продукта из 4,4'-ДКОДАцДФО и порошкообразного КОН (мольное соотношение 1:2,1) готовился раствор в безводном диметилсульфоксиде диоксиматного дианиона, являющегося супернуклеофилом. После азеотропной отгонки воды вносили 1,4-диэтинилбензол и реакцию продолжали еще 3 часа при температуре 100°C затем вносили рассчитанное количество калиевого кетоксимата ацетофенона и выдерживали при той же температуре еще 2 часа. Содержащий четыре пиррольных цикла целевой

продукт высаждали при интенсивном перемешивании, титруя до нейтральной среды подкисленным раствором изопропилового спирта. Выход продукта составил 92%.

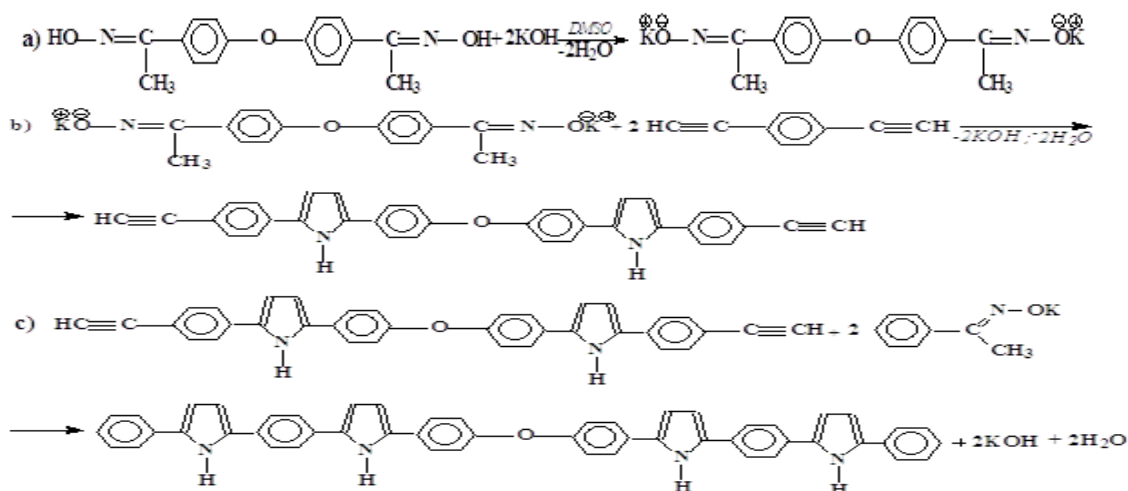


Схема 43. Синтез ГПСМ (Модельная реакция, обрыв цепи с защитой пиррольного цикла от ацидолиза)

При увеличении концентрации раствора дикетоксиматного дианиона 4,4'-ДАцДФО более чем 0,4 моль/л в диметилсульфоксиде, в реакционной системе наблюдается образование гетерогенной фазы, негативно влияющей на протекание процесса гетероциклизации.

Таблица 7

Оптимальные условия синтеза дипирролсодержащих мономеров

T = 100 °C; (K ⁺)		C* = 0,4 моль/л	
C*, моль/л	Выход, %	T, °C	Выход, %
0,3	80	90	78
0,4	92	100	92
0,5	82	110	84
0,7	76	120	73

C* - концентрация ДКО 4,4' - ДАцДФО в ДМСО

Варьируя мольное соотношение исходных дикетоксимов и диэтиниларенов, при соблюдении установленных условий реакции гетероциклизации (T, °C, C* моль/л) нами были получены новые

дипирролсодержащие мономерные и димерные (бифункциональные модельные) соединения.

Так, взаимодействием ДКО 4,4'-ДАцДФО и 1,4- диэтинилбензола, при мольном соотношении 2:1, был получен дипирролсодержащий дикетоксим (схема). На предравновесной стадии, в результате взаимодействия гидроокиси металла (взятой из эквимольного соотношения в соответствии с ОН-группами нуклеофила) с дикетоксимом происходит процесс образования дикетоксиматного дианиона:



Затем после тщательного удаления следов воды путем внесения азотропообразующего агента (толуола, бензола) в реакционную смесь и отгонки азеотропной смеси, к полученному безводному раствору дикетоксимат дианиона с активными функциональными группами на концах добавляли диэтинилбензол. По завершении реакции выделяли дипирролсодержащий мономер с оксиматными группами.

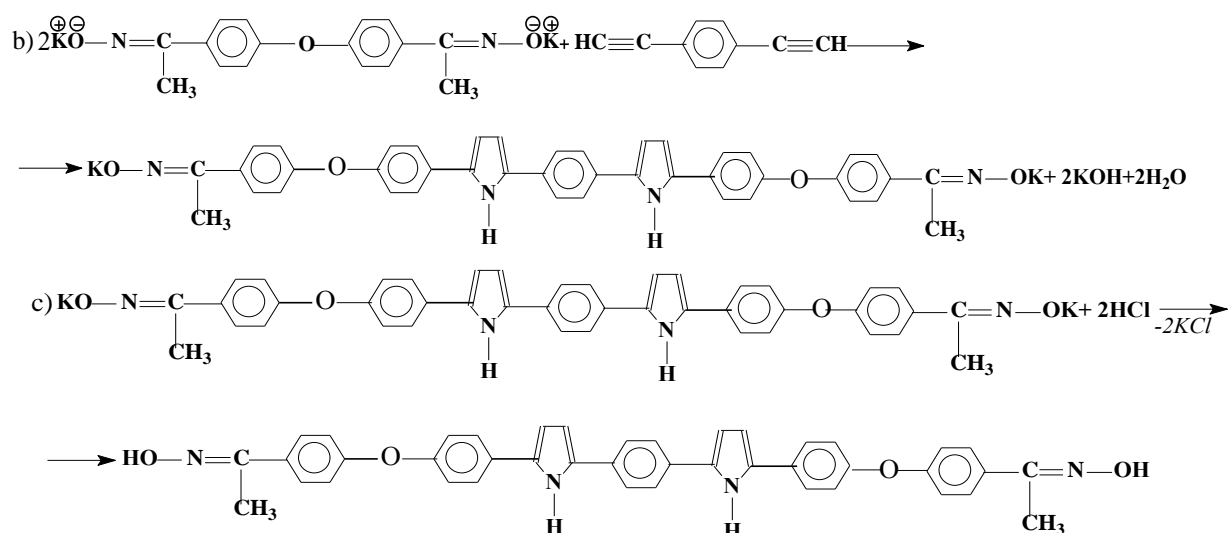


Схема 44

Синтез новых мономерных структур проводили в диметилсульфоксиде реакцией гетероциклизации. Ранее говорилось о его активном использовании в реакции Трофимова Б.А. при получении пиррольных циклов, а также в реакциях, протекающих по механизму неравновесной нуклеофильной

поликонденсации при образовании ароматических простых полиэфиров. Проводить вышеперечисленные реакции при оптимальных температурах позволяет известная температура кипения диметилсульфоксида (189°C), помимо этого он удобен тем, что хорошо растворим в воде, что не вызывает затруднений при высаждении продукта из реакционной среды.

Для определения оптимальных условий синтеза пирролсодержащих мономерных структур изучали влияние концентрации исходного мономера дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида в диметилсульфоксиде, природы щелочного агента, температуры синтеза, времени проведения реакции. Полученные данные исследований приведены в таблице 6.

Основной особенностью реакций полигетероциклизации и поликонденсации, проводимых нами в безводном апротонном диполярном ДМСО, является то, что для получения полимерных структур с целью перевода кетоксимов в оксиматную форму на начальной стадии синтеза щелочной агент в виде гидроокиси металла берется из расчета эквимолекулярного соотношения к ОН-группам нуклеофила. Эти соотношения были установлены в ходе исследования основных закономерностей при синтезе простых ароматических полиэфиров из дифенолов и активированных дигалогенпроизводных [7]. Поэтому для синтеза новых мономеров, олигомерных и полимерных соединений нами бралось именно такое количество щелочи, исходя из расчета ее взаимодействия с гидроксильными группами нуклеофильного реагента (в наших реакциях – дикетоксима). Было установлено, что при использовании в качестве щелочного агента гидроокиси лития, натрия, калия, наилучшие результаты протекания реакции гетероциклизации получались с гидроокисью калия, что укладывается в данные из литературных источников.

Таким образом, температурный режим – 100°C , концентрация исходного дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида в диметилсульфоксиде – 0,4 моль/л, время проведения основной реакции – три часа, использование гидроокиси щелочного металла (KOH) по отношению к гидроксильным

группам дикетоксима в эквимольном количестве, все это было определено как наиболее приемлемые и оптимальные условия синтеза.

При проведении реакций для предотвращения нежелательного процесса ацидолиза целевых пирролсодержащих структур и получения растворимых олигомерных и полимерных соединений с регулируемой молекулярной массой, а также для создания условий, которые позволяют увеличить их химическую и термическую стойкость, мы применяли хорошо известный способ блокировки концевых активных аниотропных и (или) катиотропных групп путем добавления расчетного количества соответствующих по строению электрофильному или нуклеофильному агенту моно- или бифункциональных соединений. После выдерживания в течение 30 минут при соответствующей температуре реакцию смесь высаждали в дистиллированную воду или иной осадитель.

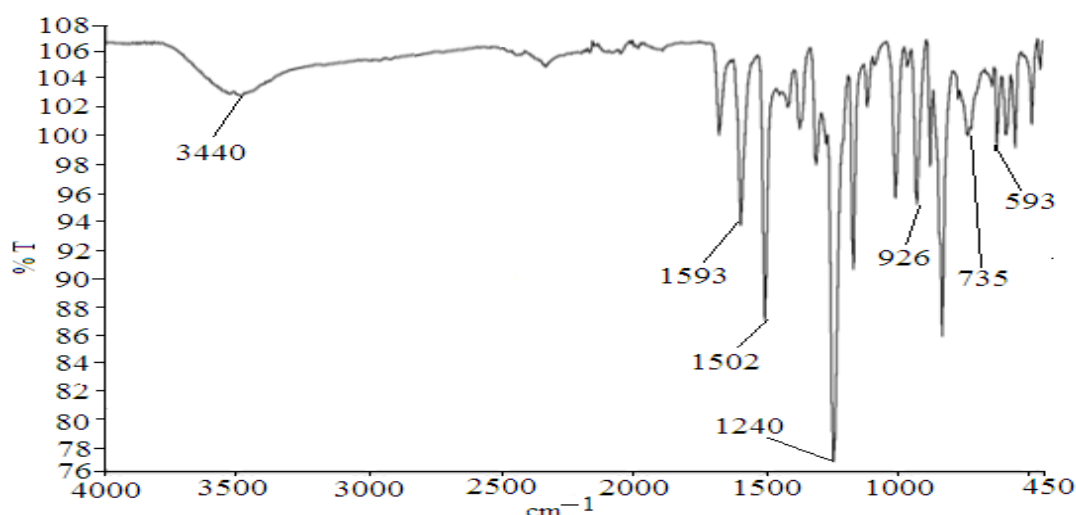


Рисунок 12 – ИК-спектр ТПСМ

Элементный анализ ТПСМ дал следующие результаты:

Найдено, %: C= 67,90; H=3,97; N= 6,11

Вычислено для C₅₂H₃₆N₄O, %: C= 67,88; H=3,94; N= 6,08

На ИК-спектрах (табл_) для всех полученных бифункциональных мономерных соединений были обнаружены широкие полосы поглощения 3400-3450 см⁻¹, характерные для валентных колебаний NH- группы пиррольных ядер, 1240-1250 см⁻¹ (Ar-O-Ar), 1410-1430 см⁻¹ (>C=N-O),

3000–3300 cm^{-1} (ОН), а также 735, 926, 1309, 1502, 1593 cm^{-1} соответствующие пиррольным и фенильным фрагментам.

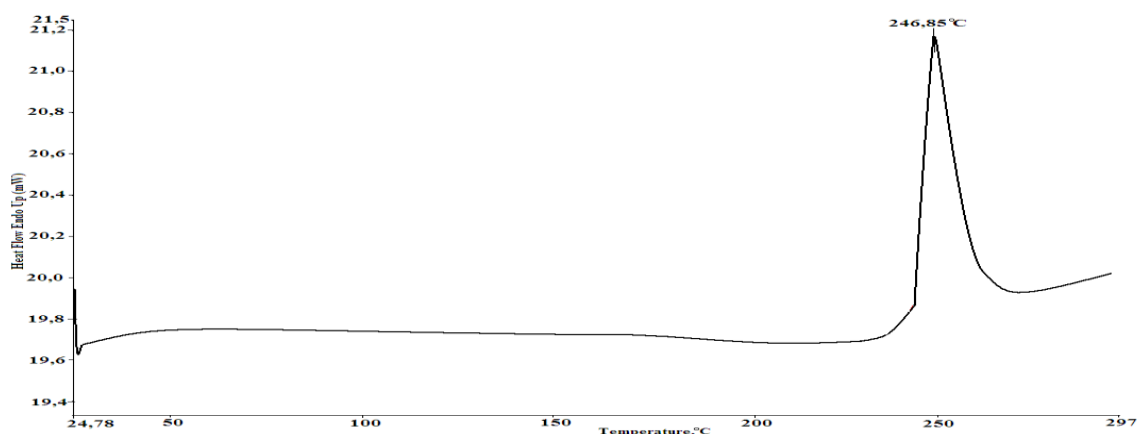


Рисунок 13 – ДСК ТПСМ

По данным ДСК температура плавления синтезированного ТПСМ после перекристаллизации из этанола составляет 246°C. Таким образом, можно говорить о том, что данное соединение является термостойким.

Таблица 8

Обобщенные данные синтезированных полимеробразующих пирролсодержащих мономеров и модельных соединений

Брутто формула	Элементный анализ*			Данные ИК - спектроскопии ν , cm^{-1}	Данные ПМР-спектроскопии δ , Н.м.д. DMSO- d_6
	С,%	Н,%	Н,%		
$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$ ДКОДПСМ	<u>76,58</u> 76,49	<u>5,20</u> 5,23	<u>8,50</u> 8,51	1242(Ar-O-Ar); 1406–1412 (C=N); 3000–3300 (OH) 1416,1433(C=N-O); 3443 (ν N-H Pyr);	2,25(-N=C-CH ₃); 7,05;7,7;7,95 (Ar-H);11,05 (-OH)
$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ ДЭСДПМ	<u>83,55</u> 83,01	<u>5,50</u> 5,05	<u>6,95</u> 6,37	1235(Ph-O-Ph); 1416, 1433(>C=N-O); 3429 (ν N-H Pyr);	6,65,6,57 (Pyr-H); 7,05;7,95(Ar-H); 8,03(N-H); 2,65(-C≡CH)
$\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}$ ТПСМ	<u>83,38</u> 83,72	<u>6,99</u> 6,54	<u>7,48</u> 7,74	735,926,1309,1502,1593, (-Pyr-, -Ph-); 1240 (Ar-O-Ar); 3440 (ν N-H Pyr);	6,65,6,57 (Pyr-H); 8,03(N-H); 11.23 (с, 2H, NH)
$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6$ ДПДГЭ	<u>87,51</u> 87,39	<u>6,43</u> 6,09	<u>8,50</u> 8,59	1260 (эпоксидное кольцо); 1242 (Ph-O-Ph); 1412(>C=N-O)	2,25(-N=C-CH ₃); 7,05;7,7;7,95(Ar-H)

Отметим, что данные соединения, содержащие пиррольные циклы, также, как и сами пирролы, достаточно неустойчивы при нахождении в щелочной среде, поэтому их высаживание из раствора в ДМСО производилось титрованием до нейтральной среды 0,1 н раствором HCl в изопропанол, при интенсивном перемешивании.

3.4.2. Синтез полифениленэфирдипиррола и полифениленсульфиддипиррола

В ходе проведения реакции полигетероциклизации при взаимодействии калиевого дикетоксиматного аниона 4,4'-диацетилдифенилоксида с 1,4-диэтинилбензолом (ПФЭДП) или дикетоксиматного аниона 4,4'-диацетилдифенилсульфида с 1,4-ДЭБ (ПФСДП) в ДМСО при различных условиях нами были определены основные закономерности синтеза полифенилендипирролов с различными мостиковыми группами. Перед проведением реакции гетероциклизации исходные дикетоксимы превращаются в соответствующие сопряженные арилдиоксиматные анионы, которые являются супернуклеофилами, за счет резкого возрастания их свободной энергии [137, 138]. Нами были использованы гидроокиси щелочных металлов в качестве сильного основания, а также тетрабутиламмоний бромид – $(C_4H_9)_4NBr$.

Процесс синтеза полифенилендипирролов на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида, дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида с 1,4-диэтинилбензолом протекает достаточно мягко, в температурных условиях 120-125 °С, с использованием эффективной конденсирующей системы с целью азеотропной отгонки воды, при эффективном перемешивании в инертной среде (очищенный азот), с учетом соблюдения скорости его подачи, при этом идет экзотермический процесс, который легко регулируется. Для того чтобы реакция полностью завершилась, время ее проведения составляет 3-5 часов.

В ходе проведения реакции было установлено, что только эквимолекулярное соотношение исходных мономеров гарантирует ее успешное протекание, подобно реакциям поликонденсации. При этом необходимым условием для синтеза полимеров с высокими молекулярными массами является соблюдение баланса активных функциональных групп, поскольку содержание в реакционной смеси одно из исходных мономеров даже в незначительном избытке препятствует росту полимерной цепи за счет блокирования концевых групп. В случае мольного избытка *n*-ДЭБ более 20 % при синтезе полифениленэфирдипирролов, $\eta_{\text{пр}}$ снижается с 0,46 дл/г до 0,25 дл/г и менее. На ИК-спектрах полимера исчезают сигналы, характерные концевым $>\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ оксиматным группам в области 920 см^{-1} (см. рис. 18).

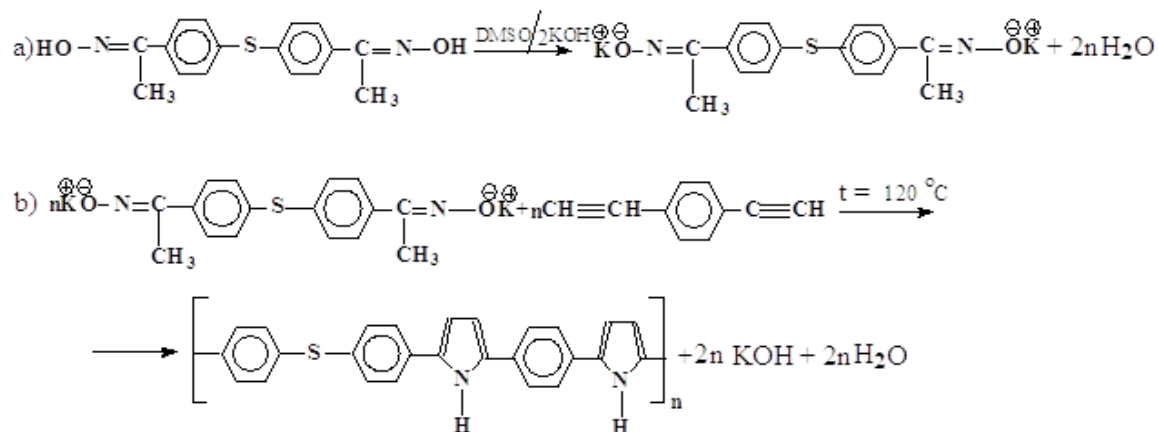
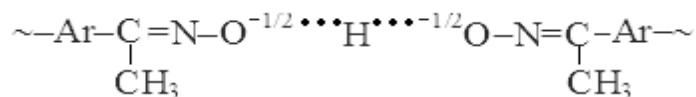


Схема 45

Оптимальные условия синтеза полифениленэфирдипирролов главным образом, на стадии образования арилдиоксиматных анионов (стадия химического инициирования) и на завершающей стадии реакции (обрыв цепи) определяются совокупностью ряда факторов. Таковыми являются: природа растворителя; способ получения и химическое строение исходного арилдиоксиматного аниона ($\sim\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}^-$), являющегося нуклеофилом; концентрация его в реакционной среде; чистота и последовательность загрузки исходных веществ; присутствие следов воды во время реакции; протекание побочных реакций. Помимо этого, для данных процессов объединяющим фактором является практически их неравновесный характер, достаточно высокие степень конверсии и выход целевого продукта.

Необходимо отметить, что на стадии химического инициирования необходимо мольное соотношение дикетоксим : КОН = 1:2, поскольку недостаток основания способствует снижению реакционной способности оксиматных дианионов ввиду гомосопряжения по типу:

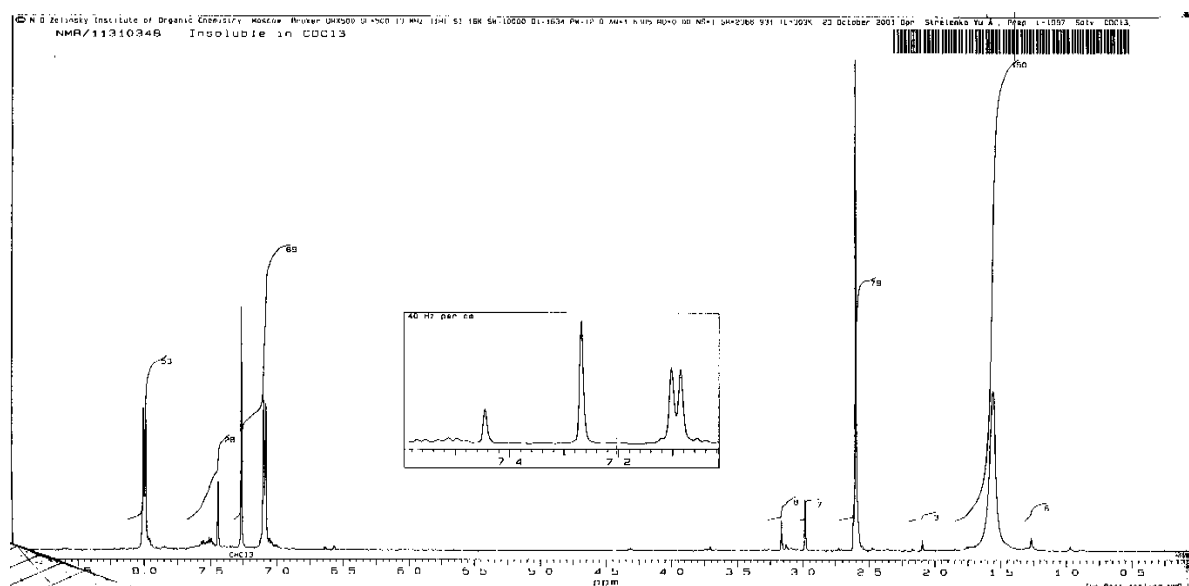


В тоже время, в случае получения низкомолекулярных пирролов несоблюдение данного мольного соотношения не является критичным, т.к. в процессе гетероциклизации за счет регенерации щелочного агента идет восстановление стехиометричности.

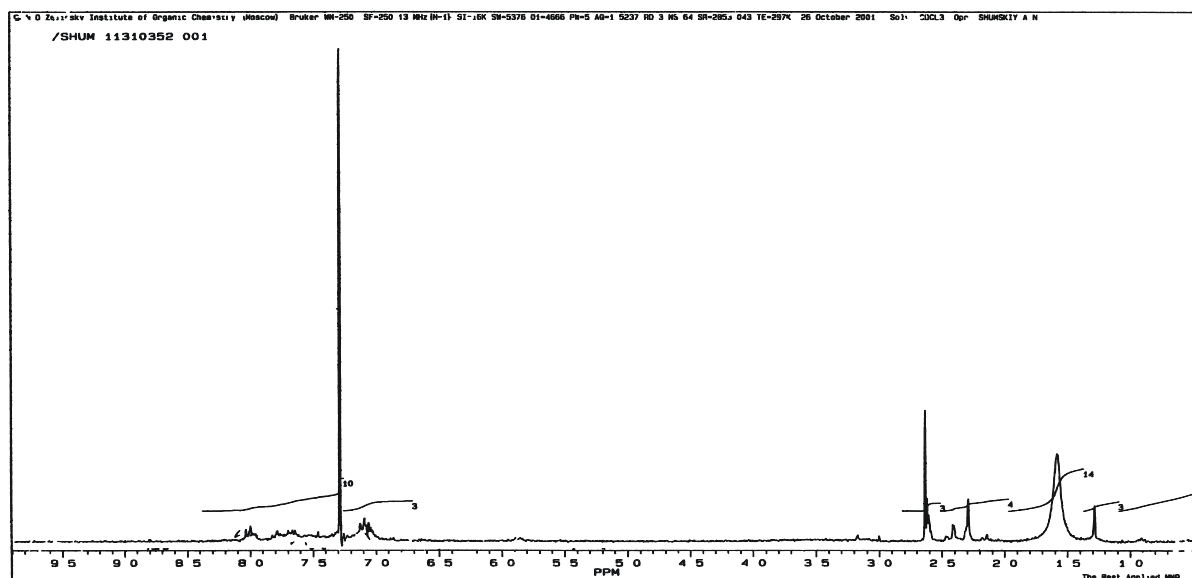
Для синтезированных ароматических полифенилендипирролов при соблюдении эквимольного соотношения исходных мономеров на ПМР-спектрах имеются химические сдвиги $\delta^1\text{H}$, м.д.: 8,03 (N–H), 7,09, 7,14, 7,27 (H фенильного ядра), 6,65, 6,57 (H пирр. кольца). Для полученных с использованием избытка *n*-ДЭБ полифенилендипирролов (рис. 14.2), наблюдается падение интенсивности сигнала в области 8,03 м.д. (N–H), что свидетельствует о протекании реакции N-винилирования и образовании побочных продуктов, что приводит к обрыву полимерной цепи.

При изучении влияния концентрации реакционной среды было установлено, что в большинстве случаев в реакции полигетероциклизации с образованием пиррольных фрагментов, наилучшие результаты по таким параметрам, как $\eta_{\text{прив}}$ и степень завершенности, достигаются именно при концентрации мономеров $C \approx 0,5$ моль/л в ДМСО (см. табл.9). Преимущественно это напрямую взаимосвязано с растворимостью диоксиматов щелочных металлов. Повышение температурных режимов проведения синтеза свыше $T = 120$ °С, с одной стороны благоприятствует увеличению степени активности диоксиматных дианионов, но при синтезе ПФЭДП происходит стремительный риск возрастания побочных процессов, уводящий реакцию в сторону N-винилирования, тем самым нарушая

эквимолекулярное соотношение между функциональными группами исходных мономеров и снижая $\eta_{пр}$ полимера.



1



2

Рисунок 14 – ПМР-спектры ПФСДП (1-эквимольное соотношение мономеров; 2 – при мольном 20-м% избытке *n*-ДЭБ).

При изучении влияния концентрации реакционной среды было установлено, что в большинстве случаев в реакции полигетероциклизации с образованием пиррольных фрагментов, наилучшие результаты по таким

параметрам, как $\eta_{\text{прив.}}$ и степень завершенности, достигаются именно при концентрации мономеров $C \approx 0,5$ моль/л в ДМСО (см. табл.9). Преимущественно это напрямую взаимосвязано с растворимостью диоксиматов щелочных металлов. Повышение температурных режимов проведения синтеза свыше $T = 120$ °С, с одной стороны благоприятствует увеличению степени активности диоксиматных дианионов, но при синтезе ПФЭДП происходит стремительный риск возрастания побочных процессов, уводящий реакцию в сторону N-винилирования, тем самым нарушая эквимолекулярное соотношение между функциональными группами исходных мономеров и снижая $\eta_{\text{пр}}$ полимера.

Таблица 9

Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ ПФЭДП от условий синтеза ($\tau = 3$ ч)

T, °C (C=0,5 моль/л) $\eta_{\text{пр}}$ дл/г				C, моль/л (T=120°C) $\eta_{\text{пр}}$ дл/г				T= 120 °C; C=0,4моль/л $\eta_{\text{пр}}$ дл/г	
100	110	120	130	0,3	0,4	0,5	0,7	Na ⁺	K ⁺
0,22	0,31	0,46	0,32	0,25	0,28	0,46	0,35	0,2	0,46

Исследование зависимости $\eta_{\text{пр}}$ ПФЭДП от природы катиона щелочного агента показало, что максимальную активность проявляет гидроокись калия, что согласуется с литературными данными [38].

Полученные полифенилендипирролы при высаждении в дистиллированную воду из щелочного раствора в ДМСО при рН среды более 8 образовывали агрегативно-устойчивую коллоидную систему. Если же после завершения основной реакции полученный раствор полимера высаждался в дистиллированную подкисленную HCl воду, он выпадал в виде пленки и продукта смолообразной консистенции бурой окраски, которые не растворялись в органических растворителях. Это объясняется ацидофобностью пиррольных фрагментов, т.е. свойством к присоединению протона к α -углеродному атому, что способствует образованию сшитых структур [139].

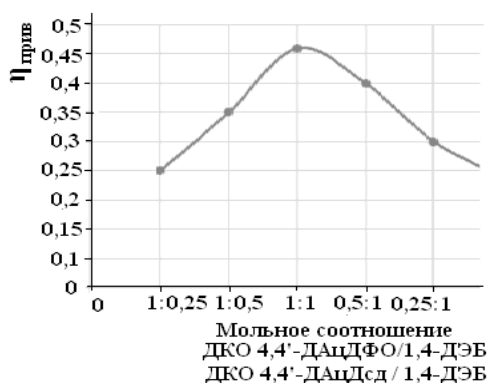


Рисунок 15 – Зависимость $\eta_{пр}$ ПФЭ_дП от мольного соотношения исходных мономеров

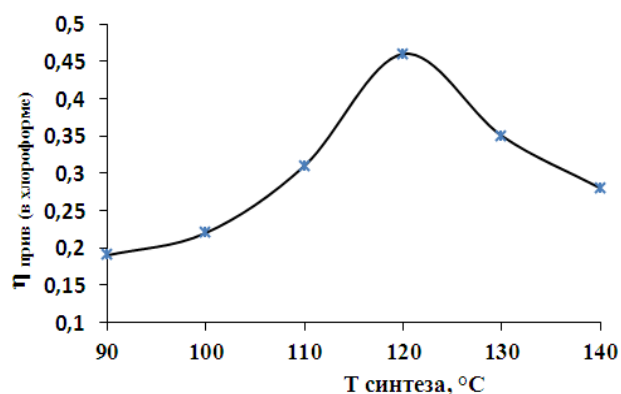


Рисунок 16 – Зависимость $\eta_{пр}$ ПФЭ_дП от температуры синтеза

После завершения основной реакции в реакционную смесь вносили эффективный катализатор переносчика фаз тетрабутиламмонийбромид и хлористый метилен, после выдержки в течение 0,5 часа полученную гомогенную реакционную смесь высаждали в дистиллированную воду. Данная методика позволила получить полифенилендипирролы, хорошо растворимые в органических растворителях. Выход составлял 97-98 %. Полимер растворялся в хлороформе, имел $\eta_{пр} = 0,35 - 0,46$ дл/г в $CHCl_3$ и методом полива из раствора в хлороформе образовывал слабо окрашенные прозрачные пленки с высокой адгезией к стеклу. При повторном растворении в хлороформе и нагревании пленки с дальнейшей заливкой, пленки имели бурый цвет.

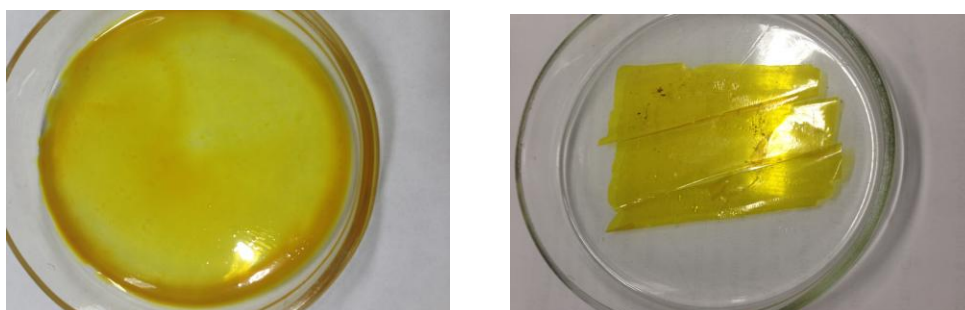


Рисунок 17 – Пленки синтезированных полифенилендипирролов

В ИК-спектрах полученных полимеров обнаружены полосы поглощения 1590 см^{-1} , характерные для колебаний пиррольного кольца, и 3445 см^{-1} (ν_{N-H}

ср.), соответствующие валентным колебаниям NH группам пиррольного кольца (рис.18).

Полученные в ходе проведенных исследований данные позволили нам дать объяснение полученным результатам. Наблюдаемое изменение цвета пленок полифенилендипирролов, возникающие в случае их длительного нахождения на воздухе, а также при их повторном растворении и нагревании в органических растворителях, очевидно, взаимосвязано с их способностью образовывать комплексы с переносом заряда, кислородом и галогенуглеродами [38, 139].

По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также элементного анализа, можно определить, что синтезированные новые полимерные структуры содержат пиррольные фрагменты и ароматические фрагменты. Необходимо также отметить, что строение синтезированных мономеров дает возможность ввести в основную цепь полимера различные мостиковые группы ($-O-$, $-S-$, $-CH_2-$), которые влияют на свойства полимеров, в том числе, их растворимость. Данные полимеры могут применяться для изготовления термостойких волокон, адгезионных материалов, пленок и изделий для электронной и полупроводниковой промышленности, в частности, тонкопленочных конденсаторов.

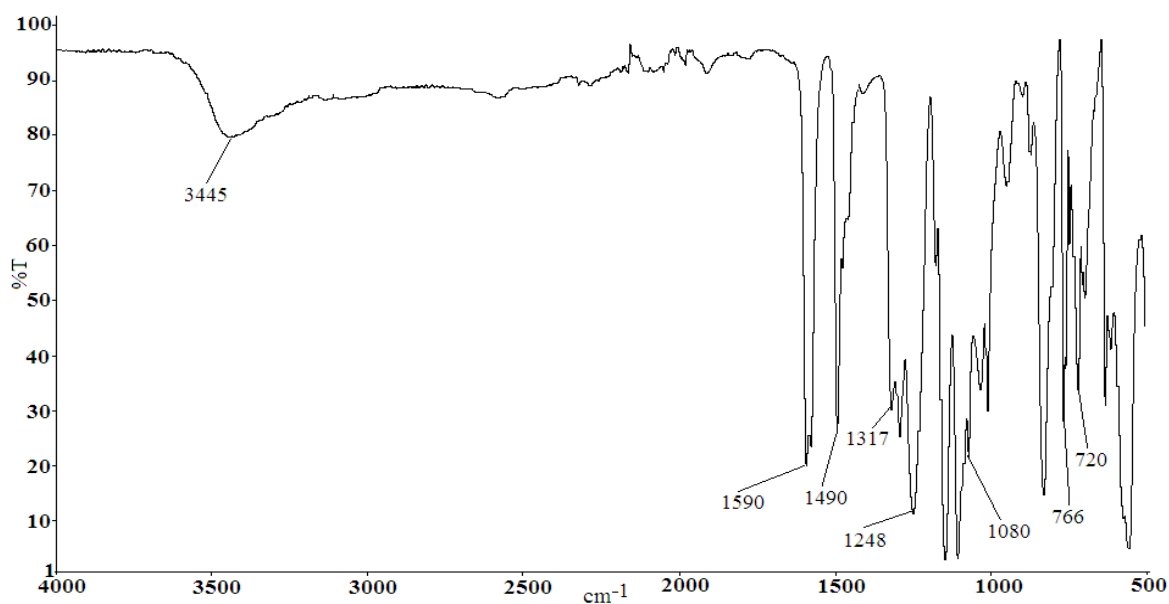


Рисунок 18 – ИК-спектр полифениленсульфиддипиррола

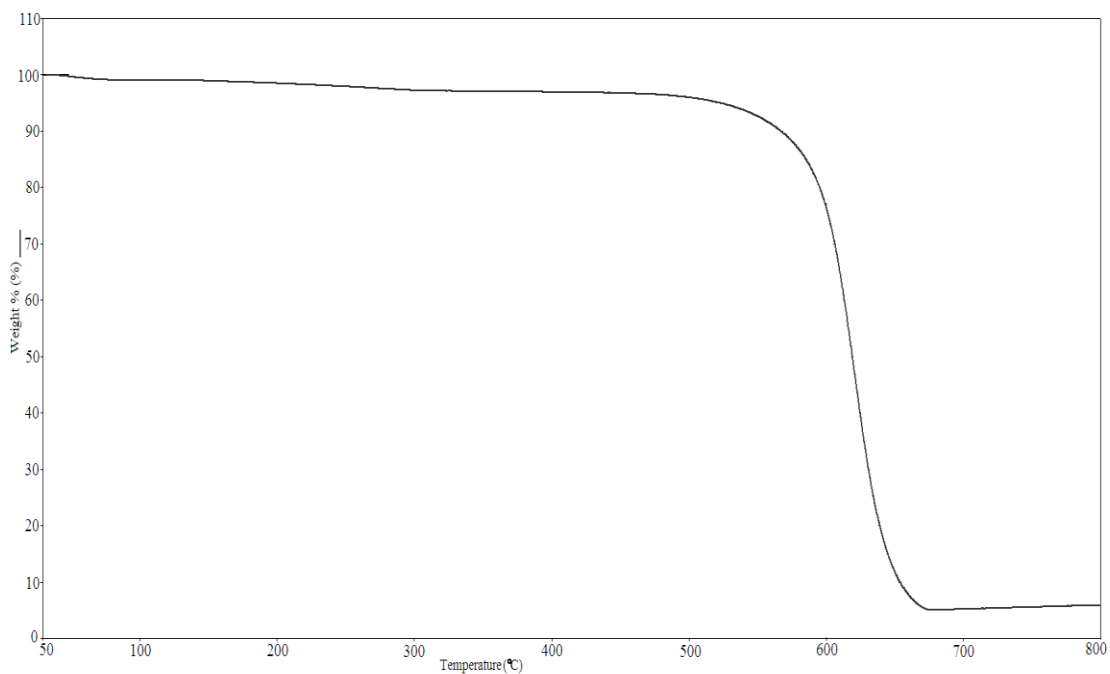


Рисунок 19 – ТГА пленки полифениленсульфиддипиррола

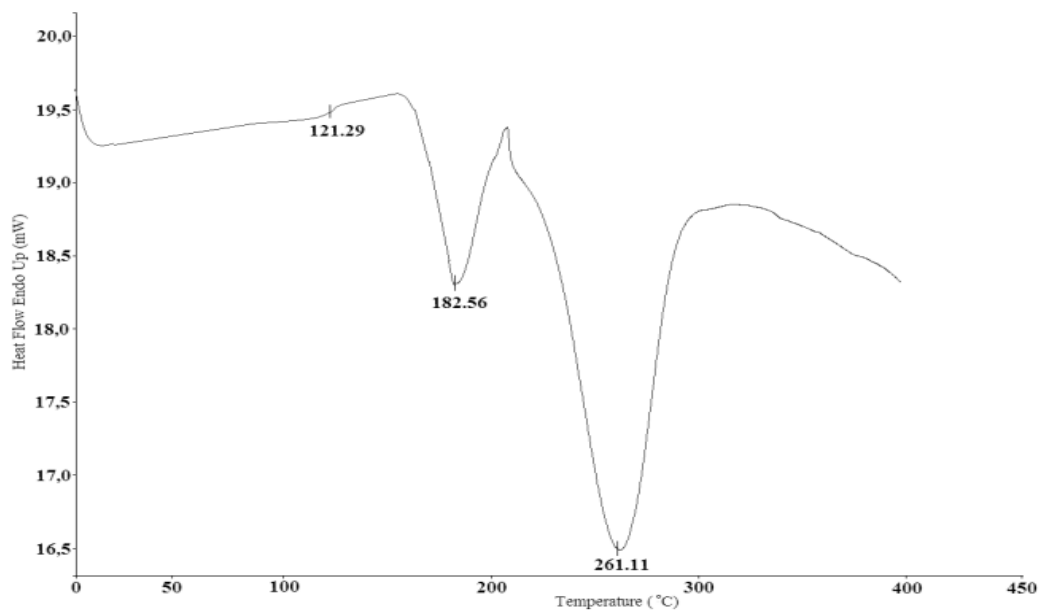


Рисунок 20 – ДСК ПФЭСДП на основе ДКО 4,4'-ДАцДФСд

3.4.3. Синтез сополимера полиариленэфиркетонформальоксимата

Нами разработан способ синтеза полиариленэфиркетонформальоксимата, который содержит в основной полимерной цепи метиленовый мостик, фрагмент бензофенона, остаток дикетоксима с кислородным мостиком и группировками $-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{R})-$, т.е. в элементарном звене имеются метиленовые, оксиматные, простые эфирные и кето-группы.

Полученный полифениленэфиркетонформальоксимат растворяется в хлороформе, ацетоне, диметилсульфоксиде, образует из раствора в хлороформе прочные эластичные пленки.

Строение синтезированного полимера подтверждено элементным анализом и ИК- и ПМР-спектроскопией.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_7$:

Найдено, %: C=72,67; H=4,95; N=7,31.

Вычислено для $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_7$ %: C=72,82; H=5,01; N=7,39.

В ИК-спектрах полимеров имеются полосы поглощения в области 690 см^{-1} (ароматическое кольцо), 1665 см^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$), 1365 см^{-1} ($-\text{CH}_3\text{sym.}$), $1406-1412\text{ см}^{-1}$, соответствующие $\text{C}=\text{N}-\text{O}$ -группам, а также 1242 см^{-1} , соответствующие связи ($\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$), а также 1050 см^{-1} $-\text{O}-\text{CH}_2-$.

Полифениленэфиркетонформальоксимат проявляет хорошую химическую стойкость к воздействию агрессивных сред (H_2SO_4 (10%), $\text{HCl}_{\text{разб}}$, а также NaOH (10%) при температуре 20°C , которая оценивалась в соответствии с ГОСТ 12020-72 по изменению массы образца (количество экстрагируемых веществ). Через сутки потери массы образцов практически не наблюдалось, через месяц потери массы составляли не более 1,5%.

Термогравиметрический анализ образца полимера, проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы лежит в интервале температур $500-700^\circ\text{C}$, коксовый остаток - 60% при 760°C , до 500°C полимер теряет 20% (мас.), очевидно, из-за процесса структурирования, который

протекает при температурах выше 200°C. Полимер имеет приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}}=0,4-0,5$ дл/г, молекулярную массу $M_w \approx 40800-41000$ [140].

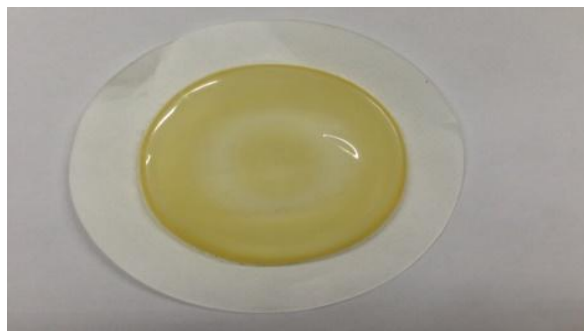


Рисунок 21 – Пленка ПФЭКФО

3.4.4. Особенности синтеза новых блоксополимеров, содержащих пиррольные циклы

Как уже говорилось в литературном обзоре, дикетоксимы по своей природе проявляют себя как активные соединения в химическом отношении и склонны вступать как в реакции гетероциклизации, так и поликонденсации с галогенсодержащими соединениями с образованием простых ароматических (поли)эфиров. Ранее группой ученых в Кабардино-Балкарском госуниверситете на кафедре органической химии и ВМС взаимодействием дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида с 4,4'-дихлор-, 4,4'-дифторбензофеноном, а также с дигалогенсодержащим соединением (хлористым метиленом) были синтезированы полимеры полифениленэфиркетоноксимат и полифениленэфирформальоксимат [141-143]. Данные полимеры обладали помимо высокой термостойкости хорошей растворимостью в органических растворителях, что позволило получать пленки методом полива из раствора. Поэтому нам представлялось интересным получение ряда блоксополимерных структур регулярного строения, одновременно сочетающих в себе вместе с простыми эфирными связями, кето- и сульфоновыми группами, метиленовыми мостиками, оксиматными группами и пиррольные циклы. Проведенную нами серию целенаправленных синтезов можно рассматривать как процесс моделирования

полимерных структур усложненного и разнообразного синтетического дизайна. Движение в данном направлении осуществлялось при помощи чередующихся комбинаций различных (поли)процессов поликонденсации и полигетероциклизации с участием диарил оксиматных анионов. Также известным фактом считается, что решением проблемы плохой растворимости многих полигетероариленов ароматического строения является способ создания таких комбинированных структур, которые способствуют улучшению растворимости полимера. Это происходит за счет ассиметричного строения макромолекулы, «шарнирных фрагментов», к тому же с улучшением свойства растворимости желательнее сохранить и хорошие термические характеристики конечных полимерных продуктов.

Для создания полимерных структур были использованы реакции неравновесной поликонденсации по механизму SN_2Ar ароматического нуклеофильного замещения с соблюдением оптимальных условий, приведенных в [7, 8] и реакции полигетероциклизации с условиями, определенными при синтезе полиариленпиррола.

С целью регулирования структуры и молекулярной массы полимеров нами проводилась реакция обрыва цепи, для чего применяли монооксим ацетофенона и фенилацетилен, что также облегчило процедуру высаживания.

На основе дигалогенсодержащих мономеров и синтезированного нами нового дипирролароматического дикетоксимата, были получены новые простые ароматические блоксополиэфиры, содержащие оксиматные группировки и пиррольные фрагменты, кето- и сульфоновые группы.

С целью интенсификации процесса синтеза блоксополиэфирпирролов, нами были получены простые ароматические эфирсульфоны и эфиркетонсульфоны (блоки $n=5$) с концевыми дигалогеновыми и дигидроксильными группами.

Нами было продолжено изучение кинетики реакции взаимодействия калиевого дифенолята 4,4'- дигидроксидифенилпропана с 4,4'- дихлордифенилкетонем, 4,4'- дихлордифенилсульфоном в диметилсульфоксиде, с

дальнейшей экстраполяцией. В ходе чего было установлено, что константа скорости k_1 взаимодействия 4,4'-ДХДФК с 4,4'- дигидроксидифенилпропаном на мономерной стадии и константа скорости k_2 взаимодействия ДХДФС с 4,4'- диоксидифенилпропаном по мере повышения температур в процессе олиго-полимерного этапа приравняются друг к другу. Из чего следует, что ничто не препятствует получению мономерного блока с 4,4'-ДХДФК (как и в случае 4,4'-ДХДФС на олиго-полимерном этапе) с 4,4'- ДГОДФП в ДМСО при температуре 180–185 °С и τ синтеза \approx 2 ч.

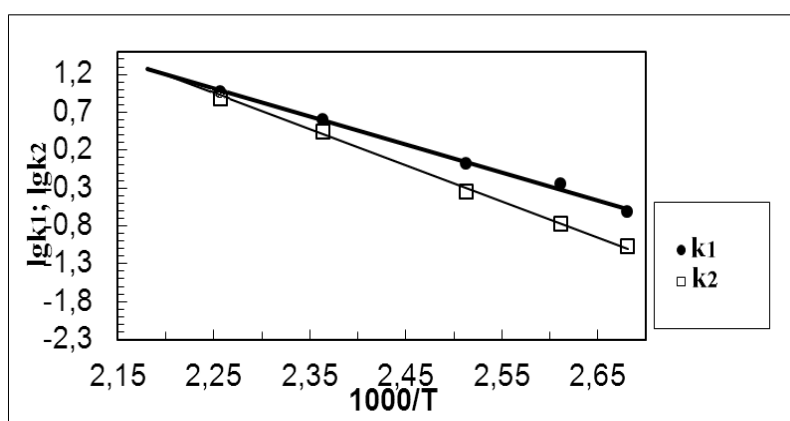


Рисунок 22 – Зависимость $\lg k_1$ и $\lg k_2$ от $1000/T$ при синтезе полиэфирсульфона в ДМСО

Следовательно, учитывая ранее изученные особенности реакции ароматического нуклеофильного замещения, нами были найдены оптимальные условия синтеза дигалоген- и дигидроксилсодержащих мономеров.

Синтез дигалогенсодержащего блока на основе 4,4'- дигидроксидифенилсульфона и 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифтордифенилсульфона при их мольном соотношении 5:2,5:3,5 проводили в течение 2-х часов. По окончании синтеза реакцию смесь высаждали в дистиллированную воду, подкисленную раствором 0,1N HCl. Выпавший осадок отфильтровывали, многократно промывали, собранные промывные растворы, довели до объема 1000 мл. Титровали по 0,05 л аликвотные пробы 0,1N бескарбонатным щелочным раствором. Получили мономерный блок $C_{73}H_{58}O_{20}S_{12}$ (найденно %: C = 79,45; H = 5,05, S = 4,73; вычислено %: C =

80,09; Н = 5,10, S= 4,89). В ИК-спектрах дигалогенсодержащих блоков присутствуют сигналы в области 691 см^{-1} (ароматическое кольцо), 1665 см^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$), 1242 см^{-1} ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$), 1367 см^{-1} ($-\text{CH}_3$), 3311 см^{-1} ($-\text{OH}$).

При синтезе мономеров эфиркетонсульфонов, содержащих сульфоновые и кето-группы, с концевыми гидроксильными или активными F-группами, соблюдалась определенная последовательность загрузки исходных реагентов. Первым загружался 4,4'-ДОДФСн, который переводился в сопряженный ему реакционноспособный в данных условиях калиевый дифенолят. Ранее при изучении кинетических закономерностей было установлено, что реакция на первом этапе, до получения димера при температуре $180-185\text{ }^\circ\text{C}$ протекает достаточно легко (k_1) и дает возможность получить целевой продукт с количественным выходом. Для получения блока 5 на следующем этапе, к образовавшемуся димеру добавляли 4,4'-ДФДФК, который значительно более реакционноспособен, чем 4,4'-ДХДФК. Такой порядок загрузки, связан с тем, что реакционная способность ДХБФ на обоих этапах синтеза более низкая, чем у 4,4'-ДОДФСн, поэтому при одновременной загрузке 4,4'-ДОДФСн и 4,4'-ДХДФК, в реакцию сначала вступает значительно более активный 4,4'-ДГОДФСн, в данном случае происходит образование его димерных, олигомерных дифеноксидных анионов, активность которых значительно мала в отношении к 4,4'-ДХДФК. В связи с этим реакция проходит в две стадии, и на второй стадии 4,4'-ДХДФК заменяется на 4,4'-ДФДФК. При этом, уменьшение продолжительности времени проведения синтеза мономерных блоков снижает вероятность протекания побочных реакций в процессе синтеза.

Схемы реакций синтеза новых блоксополимеров (механизм нуклеофильного замещения) приведены в экспериментальной части.

Ароматические блоксополиэфирпирролы были синтезированы с учетом особенностей и закономерностей реакций нуклеофильного замещения SN_2 и $\text{SN}_{2\text{Ar}}$, по разработанным нами методикам, используемым при синтезе ароматических полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов, полиформалей, и полифениленэфирдипирролов соответственно. Установлено, что наилучшие

результаты синтеза блоксополиэфирпирролоксиматов по таким параметрам, как молекулярная масса блоксополимеров и приведенная вязкость ($\eta_{\text{прив}}$), были достигнуты при концентрации реакционной среды по дипирролароматическому дикетоксиматному дианиону – 0,5 моль/л, времени синтеза 5-6 часов, $T = 120$ °С. Реакция проводилась в инертной атмосфере азота, который попутно очищался от примесей кислорода, в случае получения блоксополиэфирпирролформальоксимата синтез проводился при избытке хлористого метилена, который добавлялся в реакционную смесь, после проведения основной реакции. Также данную реакцию проводили при непосредственном участии тетрабутиламмонийбромиды, который выполнял функцию катализатора переносчика фаз, способствующего протеканию реакции при наличии гетерогенной фазы. При синтезе блоксополиэфиркетонсульфон-пирролоксиматов и блоксополиэфирсульфонпирролоксиматов температурные режимы проведения основной реакции 120 °С, в данном случае катализатор переносчика фаз (ТБАБ) в реакции не участвовал. Приведенная вязкость синтезированных ПФЭСПО и ПФЭКСПО $\eta_{\text{прив}} = 0,47-0,52$ дл/г.

Для этих реакций общим является использование одного и того же растворителя ДМСО, концентрации исходных реагентов 0,4-0,5 моль/л, перевод дикетоксима в оксиматную форму с использованием гидроокиси щелочного металла (КОН или K_2CO_3), отгонка воды с помощью азеотропообразующих агентов до основной реакции из реакционной системы. Причиной выбора ДМСО в качестве растворителя явилась также его относительная безвредность по сравнению с большинством других апротонных диполярных растворителей. Ранее в работах [7,8] были определены оптимальные условия синтеза полиэфиркетонов, полиэфирсульфонов, полиформалей, полипирролов, которых мы придерживались.

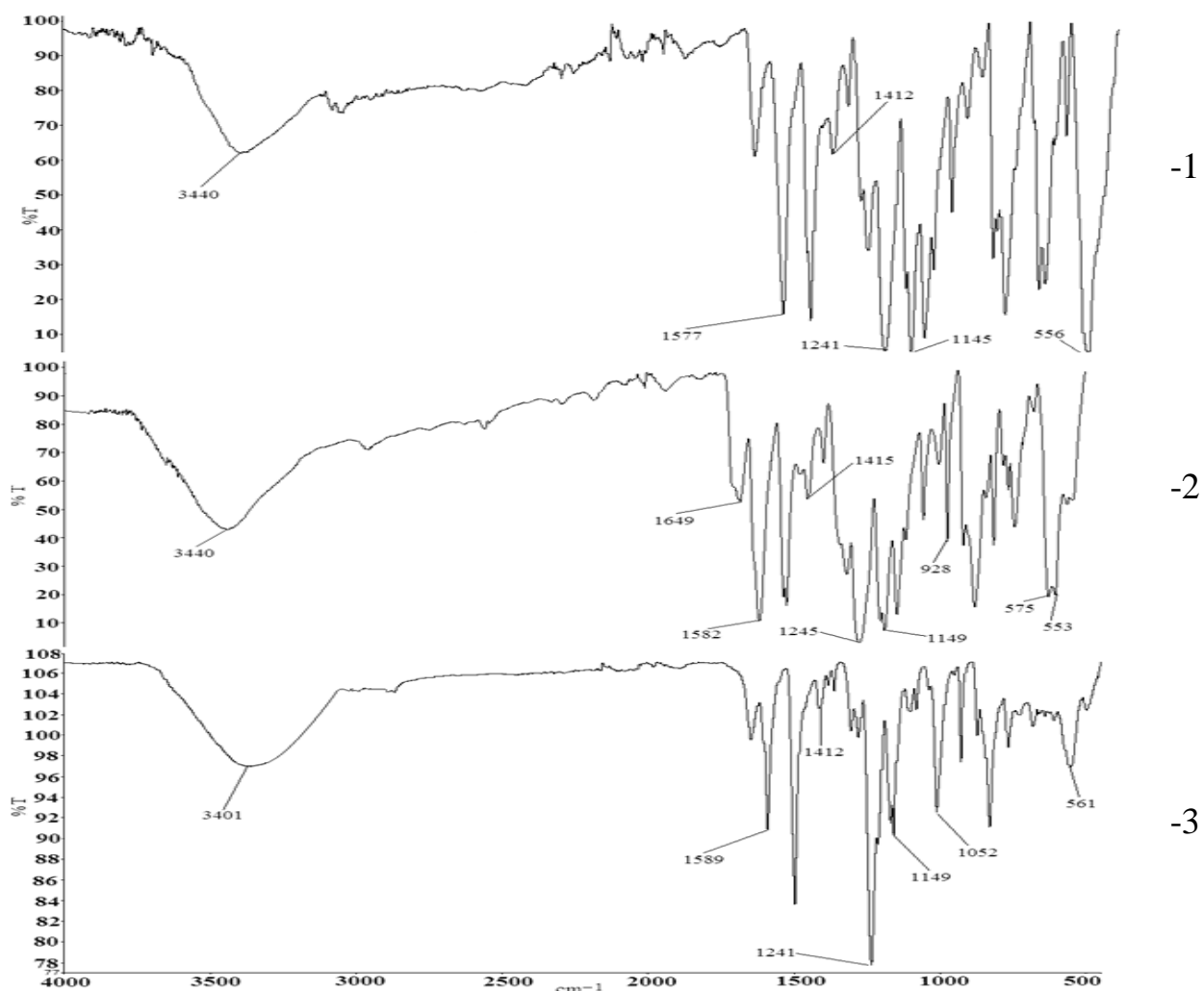


Рисунок 23 – ИК-спектры синтезированных блоксополиэфирпирролов: 1– ПФЭСПО, 2– ПФЭКСПО, 3–ПФЭСПФО



Рисунок 24 – Установка для поэтапного синтеза блоксополиэфирпирролов

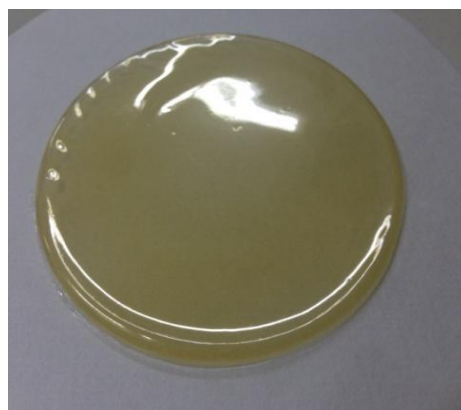


Рисунок 25 – Образцы пленки синтезированных блоксополиэфирпирролов

Нахождение в реакционной среде таких неполярных инертных растворителей, как бензол, хлорбензол, толуол, существенно не влияет на протекание реакции. Подобные растворители зачастую вносят в реакционную систему для устранения следов воды, т.к. они образуют азеотропу и отгоняются с водой в виде азеотропной смеси.

Все эти данные способствовали разработке оптимальной обобщенной схемы постадийного получения без выделения из реакционной среды и идентификации продуктов, образующихся на промежуточных стадиях, новых мономерных, сополимерных и блоксополимерных структур, одновременно включающих в свою структуру простую эфирную связь, сульфоновые кето-группы, метиленовые, оксиматные группы, фенильные ядра и пиррольные циклы.

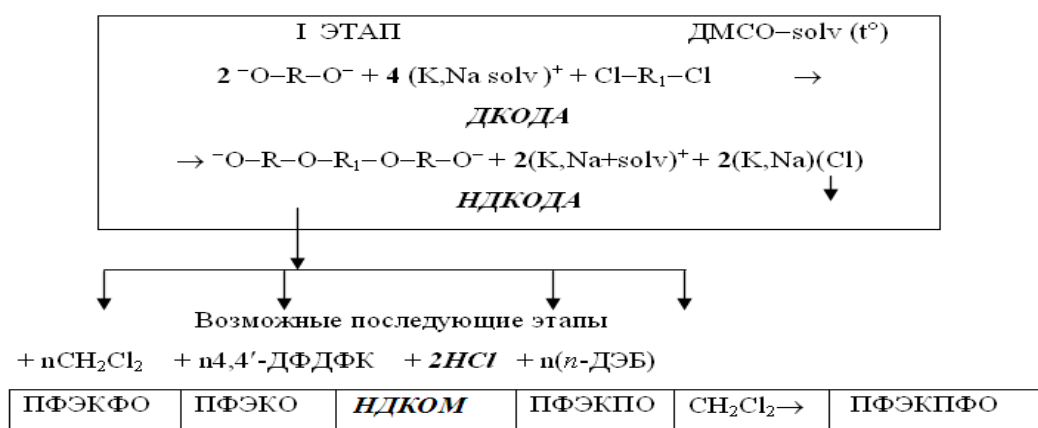


Схема 46

где: R = 4,4' ДКО ДАцДФО; R₁ = C₆H₄-CO-C₆H₄; ДКОДА – дикетоксимный дианион, НДКОДА – новый дикетоксимный дианион, НДКОМ – новый дикетоксимный мономер.

Строение синтезированных полимерных структур было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (см. табл. 10).

В ИК-спектрах полученных блоксополиэфирпирролов в отличие от ИК-спектров исходных дикетоксимов наблюдается появление дополнительных полос поглощения в области 1050 см⁻¹, характерных для –CH₂-O- групп, а в случае полифениленэфирсульфонпирролформальоксиматов

– дополнительные полосы поглощения в области 560, 1149 и 1310 см^{-1} , характерные для сульфоновых групп, полосы поглощения 1775-1650 см^{-1} , относящиеся к наличию C=O связи, и 1242 см^{-1} , свойственные для простой эфирной связи, а также пики, свидетельствующие об образовании пиррольных циклов, находящиеся в области 3400-3444 см^{-1} (рис.23).

Нами также была определена зависимость растворимости синтезированных мономеров, полимеров, сополимеров и блоксополимеров, содержащих пиррольные фрагменты, от способа их высаживания из реакционной среды. Если по завершению основной реакции новые пирролсодержащие как мономерные, так и полимерные структуры высаживались в дистиллированную воду с подкисленной pH средой в целях нейтрализации анионоксиматных концевых групп, то они выпадали в виде смолообразных продуктов красно-бурой окраски.

Таблица 10

Данные синтезированных блоксополимеров и сополимера

Полимер	$\eta_{\text{прив}}$ дл/г	Элементный анализ*				Данные ИК-спектроскопии ν , см^{-1}
		C, %	H, %	N, %	S, %	
ПФЭСПО $\text{C}_{258}\text{H}_{192}\text{N}_{12}\text{O}_{40}\text{S}_{11}$	0,49	$\frac{77,67}{77,21}$	$\frac{4,57}{4,73}$	$\frac{4,97}{4,69}$	$\frac{4,50}{4,33}$	1242 Ar-O-Ar; 1406-1412 C=N-O; 560,1149 $>\text{SO}_2$; 3400-3100 (ν N-H ср. пирр.кольца);
ПФЭСПФО $\text{C}_{270}\text{H}_{197}\text{N}_{12}\text{O}_{40}\text{S}_{11}$	0,47	$\frac{79,78}{79,89}$	$\frac{5,12}{5,73}$	$\frac{4,27}{4,53}$	$\frac{4,01}{4,29}$	1053 $-\text{CH}_2-\text{O}$; 1365 CH_3 sym.; 1560,1149 $>\text{SO}_2$; 1406-1412 C=N-O; 3400 (ν N-H ср. пирр.кольца);
ПФЭКСПО $\text{C}_{280}\text{H}_{197}\text{N}_{12}\text{O}_{35}\text{S}_5$	0,52	$\frac{76,36}{76,47}$	$\frac{4,46}{4,32}$	$\frac{4,19}{4,43}$	$\frac{4,32}{4,48}$	1775-1650 C=O; 1242 Ar-O-Ar; 1406-1412 C=N-O; 560,1149 $>\text{SO}_2$; 930, 1025, 1582 –пир.цикл
ПФЭФО $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6$	0,41	$\frac{89,03}{89,72}$	$\frac{5,01}{5,29}$	$\frac{7,31}{7,39}$		1406-1412 C=N-O; 1050- CH_2-O

Полученные результаты, свидетельствуют, в пользу того, что установленные оптимальные условия, позволяющие получать

гидроксилсодержащие и дигалогенсодержащие блоки, сополимеры и блоксополиэфирпирролы в среде апротонного диполярного растворителя ДМСО имеют сходство. Также доказано, что при соблюдении данных условий, на основе 4,4'-диоксидифенилсульфона и относительно недорогостоящего и малоактивного 4,4'-дихлорбензофенона при температурных режимах 180–185 °С реакцией SN_2Ar за гораздо сокращенный промежуток времени можно синтезировать мономерные, олигомерные блоки, содержащие кето- и сульфоновые группы в сочетании с простыми эфирными связями. При этом, уменьшение продолжительности времени проведения синтеза мономерных, олигомерных блоков снижает вероятность протекания побочных реакций в процессе синтеза.

3.5. Некоторые физико-химические свойства полученных полимеров

При выдерживании в агрессивных средах образцов полимеров, сополимеров и блоксополимеров течение суток наблюдалась совсем незначительная потеря массы, а после экспозиции в течении 30 суток изменение массы не превышало 1,47%.

Таблица 11

Определение химической стойкости образцов сополимеров и блоксополиэфирпирролов по количеству экстрагируемых веществ

Сополимеры и блоксополимеры	Время экспозиции, ч	Потеря массы образца или привес, % (T=22°C)				
		H ₂ SO ₄		HCl _{конц.}	NaOH	
		10%	30%		10%	40%
ПФДП	24	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02
	720	0,42	0,57	0,45	0,39	0,55
ПФСдП	24	0,03	0,04	0,02	0,03	0,04
	720	0,62	0,73	0,39	0,62	0,75
ПФЭФО	24	0,04	0,06	0,03	0,04	0,6
	720	1,31	1,47	0,60	1,2	1,36
ПФЭСПО	24	0,02	0,02	0,04	0,03	0,04
	720	0,46	0,54	0,43	0,64	0,71
ПФЭКСПО	24	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03
	720	0,39	0,41	0,47	0,67	0,73
ПФЭСДФО	24	0,03	0,04	0,03	0,04	0,06
	720	0,71	0,78	0,50	1,02	1,2

Из полученных данных видно, что более устойчивыми к воздействию агрессивных сред являются образцы ПФДП, ПФЭФО и ПФЭКСПО (см. табл. 11).

Одной из важнейших характеристик, доказывающих строение полимеров, является их полидисперсность, связанная с разбросом по молекулярным массам. Существует множество различных способов определения ММР и полидисперсности полимеров: дробное осаждение или растворение, фракционирование, седиментация в ультрацентрифуге, метод турбидиметрического титрования. Метод турбидиметрического титрования заключается в измерении оптической плотности раствора полимера при помощи фотоэлектрокалориметра, что позволяет определить, является ли данный объект полимером или смесью гомополимеров. Преимущество метода состоит в скорости его исполнения, а также в возможности использования небольших количеств полимера для его проведения.

Полученные данные в ходе турбидиметрического титрования блоксоплиэфирпирролов представлены на рис.26

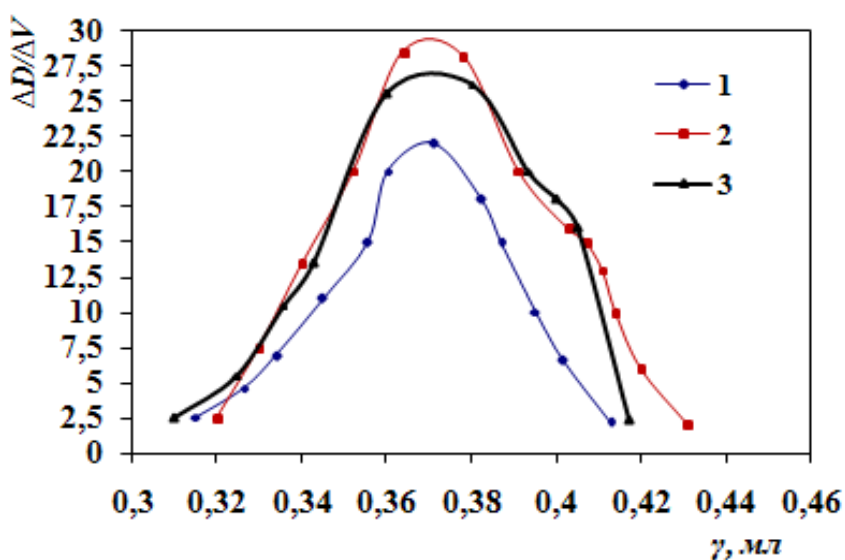
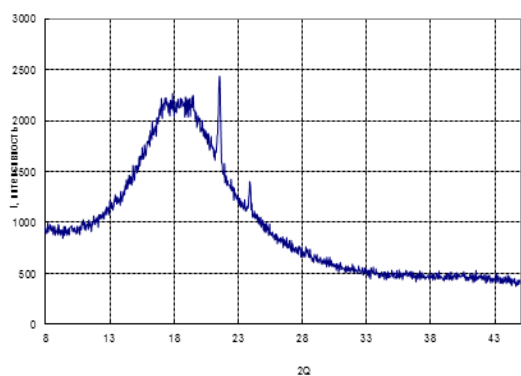


Рисунок 26 – Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования блоксоплиэфирпирролов: 1 – ПФЭСДФО, 2 – ПФЭСКСПО, 3 – ПФЭСПО

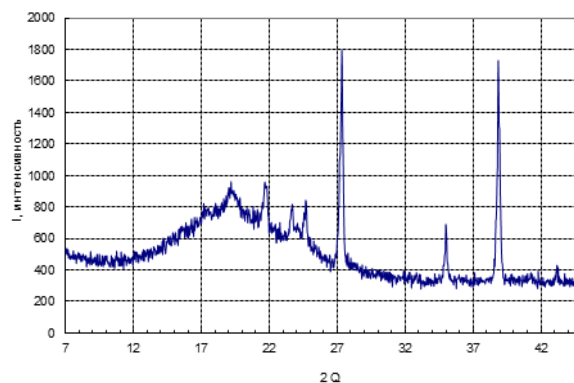
Для блоксополиэфирпирролов дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения носят унимодальный характер, и имеют один выраженный максимум, что свидетельствует об образовании гомополимеров и отсутствии в структуре полученных блоксополимеров циклических форм. Анализируя дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения блоксополиэфирпирролов, синтезированных в ДМСО, можно сказать, что в соответствии с величиной порога коагуляции последовательность их расположения в общем ряду, следующая: ПФЭСПФО > ПФЭСПО > ПФЭКСПО, что по всей видимости связано с химическим составом (чередование гибких и жестких фрагментов цепи) и морфологией структуры блоксополиэфирпирролов.

Рентгеноструктурный анализ, по ряду принципиальных и технических особенностей является одним из наиболее информативных в практическом смысле для исследования полимерных структур.

На полученных рентгенограммах синтезированного ПФЭКСПО присутствуют максимумы, соответствующие кристаллической фазе при 27,4 и 39,9° с интенсивностью ≈ 1800 и 1700-1750 отн. ед., соответственно, и аморфное гало в диапазоне 12–27°. Это свидетельствует о наличии наряду с аморфной составляющей кристаллической фазы, чем возможно и объясняется плохая растворимость в хлорированных растворителях ПФЭКСПО, в отличие от ПФЭСПФО. Данные блоксополимеры имеют лучшую растворимость в таких растворителях, как 1,4-диоксан, N-метилпирролидон, тетрагидрофуран. Достаточно обширное гало в области 12–28°, присутствующее на рентгенограмме свидетельствует о том, что блоксополимер ПФЭСПФО является аморфным.



а



б

Рисунок 27 – Рентгенограмма : а) блоксополиэфирсульфон-пирролформальоксимата, б) блоксополиэфиркетонсульфон-пирролоксимата.

3.5.1. Комплексообразующие и кислотно-основные свойства полученных дикетоксимов, используемых в качестве полимеробразующих мономеров

Органические соединения, содержащие оксимные группы, ранее использовались в целях определения микроконцентраций многих элементов, поэтому кетоксимы как реагенты часто находят свое применение в области аналитической химии. В литературных источниках [32] говорится о способности некоторых оксимов образовывать устойчивые комплексы с элементами VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева. С целью получения координационных соединений нами была изучена возможность кетоксимов ацетофенона, дикетоксимов 4,4'-диацетилдифенилоксида и 4,4'-диацетилдифенилсульфида вступать во взаимодействие с солями никеля, в частности, с $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, выступая в качестве лигандов. Координационные соединения Ni^{+2} с кетоксимами в качестве лиганда получали в спиртовом растворе нитрата никеля. Получали комплексные соединения в виде кристаллов светло-зеленой или темно-зеленой окраски. Выход составил 96%.

В ИК-спектрах комплексных соединений, полученных на основе кетоксимов различного строения, появляются сигналы в области $3635\text{-}3647\text{см}^{-1}$, свидетельствующие об образовании комплексных соединений [31] (см. рис. 28, 29, 30). При этом сохраняются полосы поглощения в области $3635\text{-}3645\text{ см}^{-1}$ (ОН группы оксиматного фрагмента), $1405\text{-}1416\text{ см}^{-1}$ (C=N–O), $1160\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ (–CH₃). Наличие максимума в области 1114 см^{-1} также может свидетельствовать о координации иона металла (Ni⁺) через атом азота. Также имеются полосы при $530\text{-}580\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям связи азот-металл и кислород-металл соответственно.

В работе [31] говорится, что в большинстве комплексов с металлами осуществление координации происходит через атом азота оксиматной группы, однако известно и о некоторых случаях, когда атомом донором в молекуле кетоксима является кислород. В зависимости от строения кетоксима, количества координационных центров и природы центрального атома возможно образование нескольких типов связей кетоксим – ион металла. Предварительно состав полученного комплексного соединения установлен на основании элементного анализа, ИК-спектроскопии, которые согласуются с литературными данными по комплексам металлов с низкомолекулярными органическими кетоксимами [144], данные элементного анализа соответствуют образованию комплексного соединения с формулой C₁₆H₁₆N₂O₃Ni. Найдено, %: C= 52,74; H=5,45; N= 8,68. Вычислено для C₁₆H₁₆N₂O₃Ni, %: C= 52,50; H=5,41; N= 8,72.

Отметим, что плохая растворимость комплексов дикетоксима с никелем в органических растворителях связана с сольватацией органического фрагмента боковой цепи молекулы и сольватацией водородной связи. Растворимость в органических полярных растворителях низкая, поскольку возникают конкурирующие реакции между способностью растворителя к сольватации молекулы комплекса и самоассоциацией молекул растворителя.

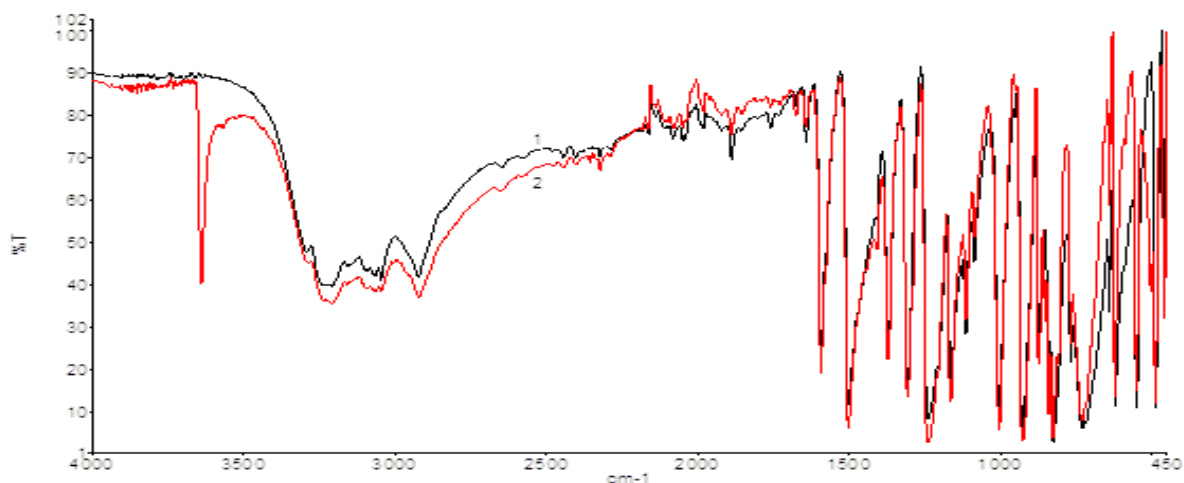


Рисунок 28 – Ик-спектры: 1- ДКО 4,4'-ДАцДФО, 2- комплексного соединения на основе дикетоксима диацетилдифенилоксида и Ni(NO₃)₂

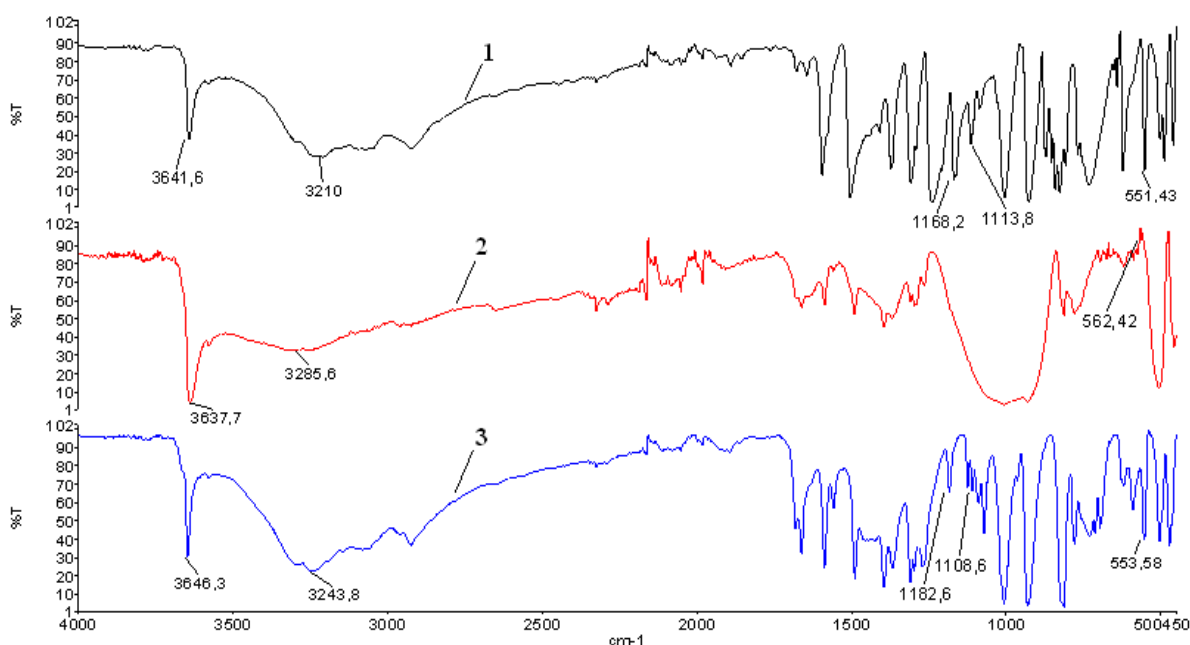


Рисунок 29 – ИК-спектры комплексных соединений: 1- Ni²⁺ с ДКО 4,4'-ДАцДФО, 2- Ni²⁺ с кетоксимом ацетофенона, 3- Ni²⁺ с ДКО 4,4'-ДАцДФСд

В результате проведенных исследований было установлено, что комплексы с солями никеля дают не только кетоксимы, но и пирролсодержащие соединения. На рис. 29 представлены ИК-спектры комплексных соединений с нитратом никеля нового дикетоксима, содержащего 2 пиррольных цикла (полученного при взаимодействии дикетоксима 4,4'- диацетилдифенилоксида с п-диэтинилбензолом при их

мольном соотношении 2:1), и тетрапирролсодержащего соединения ТПСМ (см. структурные формулы в таблице 7)

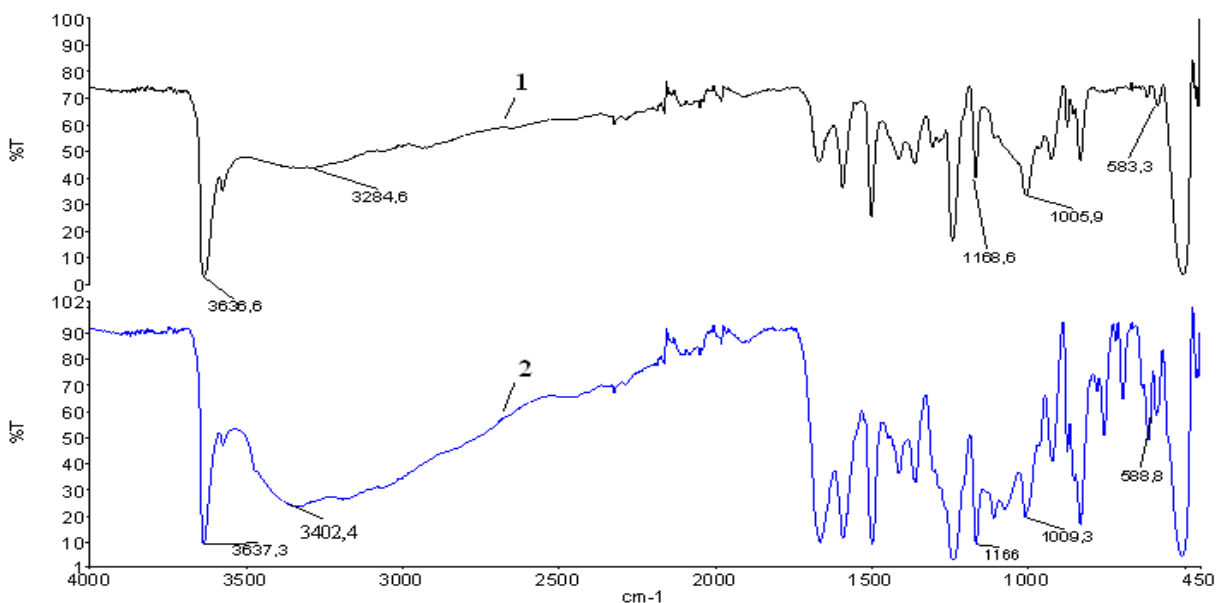


Рисунок 30 – ИК-спектры комплексных соединений: 1- Ni^{2+} с ДКОДПСМ, 2- Ni^{2+} с ТПСМ

В литературе имеются некоторые сведения о кислотности моно- и диоксимов, в основном для тех, которые используются в аналитической химии для образования комплексных соединений с солями редкоземельных металлов, однако, этих сведений весьма мало. Многие из них относятся к 1950 – 1970г. К сожалению, в данных работах не указывается, в каких растворителях определяли кислотность данных кетоксимов.

Эти исследования проводились в связи с комплексообразующей способностью кетоксимов. Авторов интересовало изменение подвижности водорода оксимной группы, поскольку в реакциях комплексообразования с металлами участвует ионная форма реагента. В работе [30] была установлена корреляция рК ионизации 5-замещенных оксимов бензимидазола с $\Sigma\sigma$ -константами Гаммета. В работе [145] было установлено, что для кетоксима ацетофенона, который является модельным соединением для использованных нами дикетоксимов, кислотность, измеренная в водно-ацетоновом растворе (1:1) равна 11,48.

Нами была проведена работа по определению кислотности синтезированных дикетоксимов в неводных растворителях. В качестве

неводных растворителей были выбраны изопропиловый спирт и диметилсульфоксид. Их выбор обусловлен следующими причинами. Все перечисленные в литературном обзоре полигетероарилены (полиарилатоксиматы, полифениленформальоксиматы, полисульфоноксиматы, полифениленкетонксиматы, диглицидиловые эфиры) были получены с использованием в качестве растворителя диметилсульфоксида. Кроме того, при синтезе пирролов и полипирролов по реакции Трофимова также в качестве растворителя используется диметилсульфоксид.

Поскольку по кислотным свойствам ароматические кетоксимы близки к фенолам, а для дифенолов с различными мостиковыми группами имеется подробное рассмотрение их кислотно-основных свойств в изопропанол, вторым неводным растворителем был выбран изопропанол.

По результатам кислотно-основного титрования были определены кислотности дикетоксимов 4,4'- диацетилдифенилоксида и 4,4'- диацетилдифенилсульфида по первой и второй гидроксильным группам в изопропиловом спирте и диметилсульфоксиде.

Таблица 12

Данные потенциометрического титрования при определении кислотно-основных свойств исходных полимеробразующих мономеров в ИС и ДМСО

Дикетоксимы	ΔpK_1 (ИС)	ΔpK_2 (ИС)	pK_1 (ДМСО)	pK_2 (ДМСО)	pK_1 (H ₂ O)
ДКО 4,4'- ДАцДФО C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	6,25	6,59	6,93	7,44	11,25
ДКО 4,4'- ДАцДФСд C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	7,10	7,61	6,76	7,01	11,57

Подтверждением образования некоторых гомо- и межмолекулярных координационных связей в системе дикетоксим – ДМСО является наличие на кривых титрования трех перегибов, причем дополнительный перегиб наблюдается в точке полунейтрализации первой гидроксильной группы.

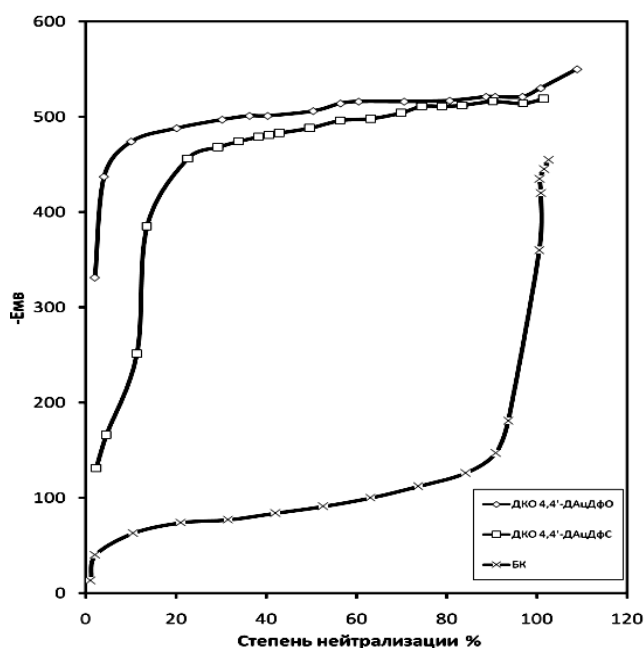


Рисунок 31 – Кривые потенциметрического титрования снятые в ДМСО

Подобные кривые были получены ранее при титровании бисфенола бис-(4-оксифенил)сульфида [146]. Авторы объясняют характер кривых возможностью образования в ходе титрования различных гомо- и гетерокоординационных систем, которые образуются за счет водородных связей между молекулами растворителя и бисфенола (гетерокоординационные системы) и между двумя молекулами бисфенола (гомокоординационные системы), когда в образовании водородной связи участвует гетероатом мостиковой группы.

Рассматривая дифференцирующую способность растворителей, используемых в работе, по отношению к кислотным свойствам первой и второй гидроксильной группы дикетоксима, следует отметить, что диметилсульфоксид обладает большей дифференцирующей способностью. Это, вероятно, обусловлено тем, что при нейтрализации первой гидроксильной группы сольватирующая способность диметилсульфоксида по отношению к образовавшемуся катиону и аниону различна. По мнению Паркера, преимущественная сольватация катиона в апротонном диполярном растворителе переводит анион в несольватированное или высокоактивное состояние, следовательно, в диметилсульфоксиде межмолекулярная

стабилизация моно- и дикетоксимного аниона за счет молекул растворителя незначительна, а внутримолекулярная за счет смещения электронного облака ко второй гидроксильной группе более выражена и разница между рК1-рК2 составляет в диметилсульфоксиде 1,4-2,5 единиц рК, а в изопропиловом спирте 0,8-1,05 единиц рК.

3.5.1. Бицидные свойства тетрапирролсодержащих мономерных соединений

Для определения биологически активных свойств полученных мономерных структур, содержащих пиррольные циклы, из маточных растворов тетрапирролсодержащего мономера, после выделения основной нерастворимой фракции, были приготовлены 0,25% и 0,025%, 0,01 и 0,001% водные растворы, которые были исследованы в бактериологической лаборатории ГКУЗ ПДТ. В качестве тест-микробной среды использовались штаммы *Escherichia coli* и *Staphylococcus Aureus*, с микробной нагрузкой 0,01 л 1 млрд. суспензии на 0,01 л раствора, разбавленного до определенных концентраций дистиллированной водой. Экспозицию проводили при комнатной температуре, в течение 2-3 часов. Затем осуществляли высеивание из опытных пробирок на питательную среду (Колумбийский агар), помещенный в чашки Петри, которые в последующем инкубировались в термостате, в течение 24 часов при температуре 30–35 °С. Также были исследованы смывы на БГКП и *Staphylococcus Aureus*, в результате чего было обнаружено что данные растворы угнетающе действуют на БГКП и *Staphylococcus Aureus*, а также не являются токсичными, полученные данные приведены в таблице (см. табл. 13).

Таблица 13

Бицидные свойства ТПСМ

Тест-культура	Концентрация образца (растворов) ТПСМ			
	0,25%	0,025%	0,01%	0,001%
<i>Staphylococcus aureus</i>	+++	+++	+++	++-
<i>Escherichia coli</i>	+++	+++	+++	++-

+ наличие эффекта подавления роста микроорганизмов

– отсутствие эффекта бактерицидного действия

3.5.2. Электрофизические свойства пленок полифениленэфирдипирролов

Для исследования и определения электрофизических характеристик различных структур, в частности тонкопленочных полимерных материалов, на сегодняшний день достаточно широко используют метод импедансной спектроскопии, с помощью которого удается выявлять влияние микроструктуры образца на его полную проводимость [147].

Главным недостатком импедансного метода при измерениях ионной проводимости материалов является невозможность разделения вклада ионов разного типа в результирующее значение проводимости, что обуславливает неоднозначность полученных этим методом результатов при определении протонной составляющей проводимости.

Полученные образцы пленки полифенилендипиррола были исследованы методом импедансной спектроскопии в НИТУ МИСиС на кафедре физической химии при помощи потенциостата-гальваностата Elns P30S («Элинс» Россия) и анализатора частотного отклика FRA2 в паре с потенциостатом-гальваностатом IPC-Pro MF («Вольта», Россия).

При рассмотрении графиков образца пленки ПФЭдП (см рис.32) можно отметить существование двух участков зависимости Z_{Re} и Z_{Im} от частоты электрического поля: первый участок с относительно небольшими изменениями величин сопротивлений при изменении частоты в диапазоне 50 000 Гц до ≈ 300 Гц и второй участок с частотой < 300 Гц, где существуют очень сильные (критичные) изменения сопротивления. Удельная электрическая проводимость рассчитывалась для участка **1**. Для пленки полифениленэфирдипиррола она составила $2,12 \cdot 10^{-2}$ Ом·м⁻¹ что вполне соответствует литературным данным [90, 148, 149].

Как известно, проводимость в пленках недопированных образцов полипиррола обеспечивается поляронами (катион радикал) и биполяронами (дикатион), который охватывает 3-4 звена полимерной цепи [90, 148].

Критичные изменения на участке **2** связаны с релаксационными процессами. Можно отметить, что данные системы имеют несколько времен

релаксации. Так, для пленочных образцов ПФЭдП падение Z_{Re} наблюдается при частоте ≈ 23 Гц, после чего наблюдается резкое изменение проводимости вплоть до труднообъяснимых отрицательных значений. Изменение Z_{Im} происходит в районе частоты 232 Гц. Таким образом, для полученных пленок можно говорить о двух временах релаксаций, где $\tau > 1/23$ Гц и $\tau > 1/232$ Гц. Подобные явления могут быть обусловлены движением участков цепей, в составе которых находятся релакс-ионы. В рассматриваемом диапазоне частот поляризация может быть только ионной.

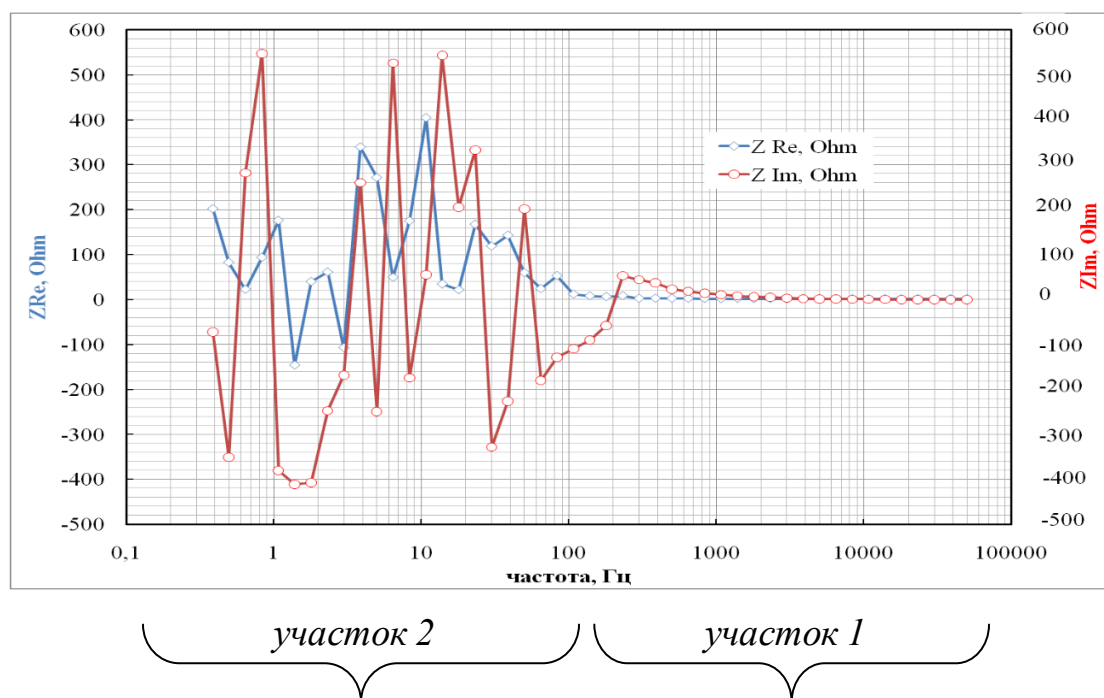


Рисунок 32 – Зависимость электрического сопротивления образца пленки ПФЭдП от частоты (участок 1- от 50 000 Гц до ≈ 300 Гц, участок 2- < 300 Гц)

Можно предположить, что при понижении частоты происходит сильный изгиб цепей различной длины, которые имеют значительное время релаксации, чем и объясняется «катастрофическое» изменение как действительной (в меньшей мере), так и мнимой частей. При этом мнимые части часто меняют свой знак, что означает переход от емкостной составляющей к индуктивной. Попытки построения годографа и диаграммы Боде оказались не информативными в нашем случае. Статическая

диэлектрическая проницаемость для образца пленки ПФЭдП составила = 3,95.

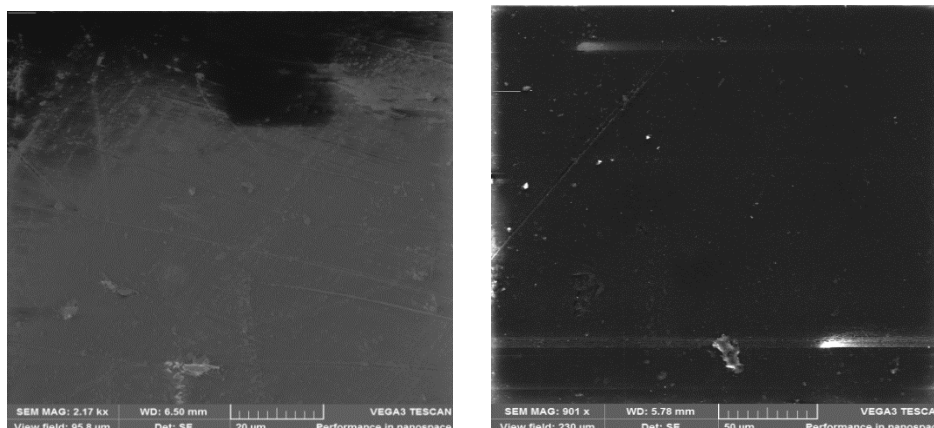


Рисунок 33 – РЭМ пленки ПФЭдП ($\times 20,50$ нм)

Из представленных изображений растровой электронной микроскопии пленочных образцов полученного полимера видно, что полученные пленки имеют гладкую и однородную поверхность, практически бездефектны, т.к. не обнаружено каких либо повреждений или трещин.

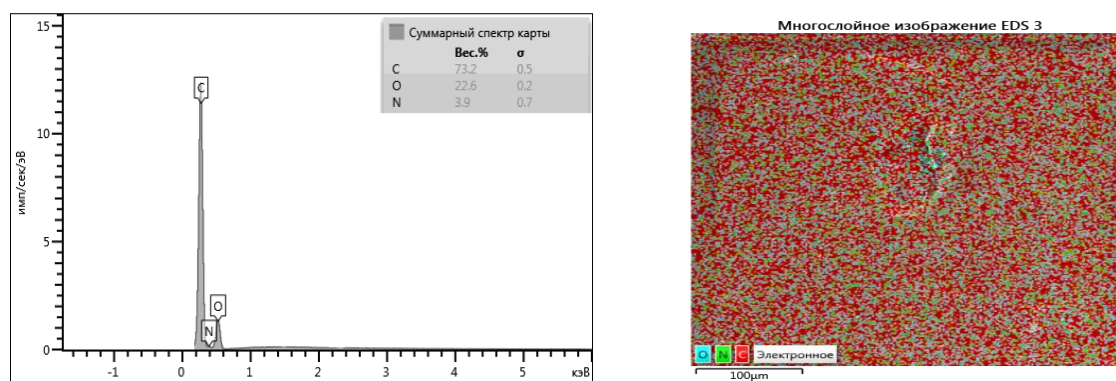


Рисунок 34 – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия пленки ПФЭдП

Полученные данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии хорошо согласуются с данными, полученными в работе [150], что доказывает строение полученных нами образцов пленок полифенилендипирролов.

3.5.3. Модификация ПБТФ и ПК полученными блоксополимерами

В последние годы большими темпами возрастают промышленные масштабы производства полимеров. Изначально свойства получаемых

полимеров определялись выбором исходных мономеров. Однако на данный момент наблюдается тенденция роста производства полимерных материалов в виде смесей, где в качестве основы используют известные промышленные марки полимеров с различными добавками, которые обладают новым сочетанием свойств [151].

Учитывая химическое строение ПФЭСПО и ПФЭКСПО, нами была исследована возможность их применения в виде модифицирующих добавок к ПБТФ и ПК для усовершенствования их физико-механических и эксплуатационных характеристик. За основу композиций были выбраны промышленные полимеры ПБТФ марки D-201 и ПК марки Carbomix-6, с 0,5 и 1% содержанием модифицирующих добавок.

Известно, что наиболее информативными для оценки термических и технологических свойств полимеров являются данные термогравиметрического анализа, значения показателя текучести расплава (ПТР) и диэлектрические исследования.

Приводя полученные нами данные результатов исследований (см. стр.120), перечислим некоторые положительные факторы, наблюдаемые при использовании блоксополиэфирпирролов в качестве модифицирующих добавок в композиции с полибутилентерефталатом и поликарбонатом.

На рисунке 37 представлены данные термогравиметрического анализа ПБТФ-D-201 промышленного (1), композиции полибутилентерефталата с 0,5% ПФЭСПО (2), композиции ПБТФ с 0,5% ПФЭКСПО (3). Область интенсивной потери массы образца ПБТФ лежит интервале 390–400 °С, тогда как для образцов с добавками ПФЭСПО и ПФЭКСПО порог интенсивной потери массы приходится на 410–415 °С, а коксовый остаток составляет 10% при температуре 450 °С для образца ПБТФ + 0,5 % ПФЭКСПО.

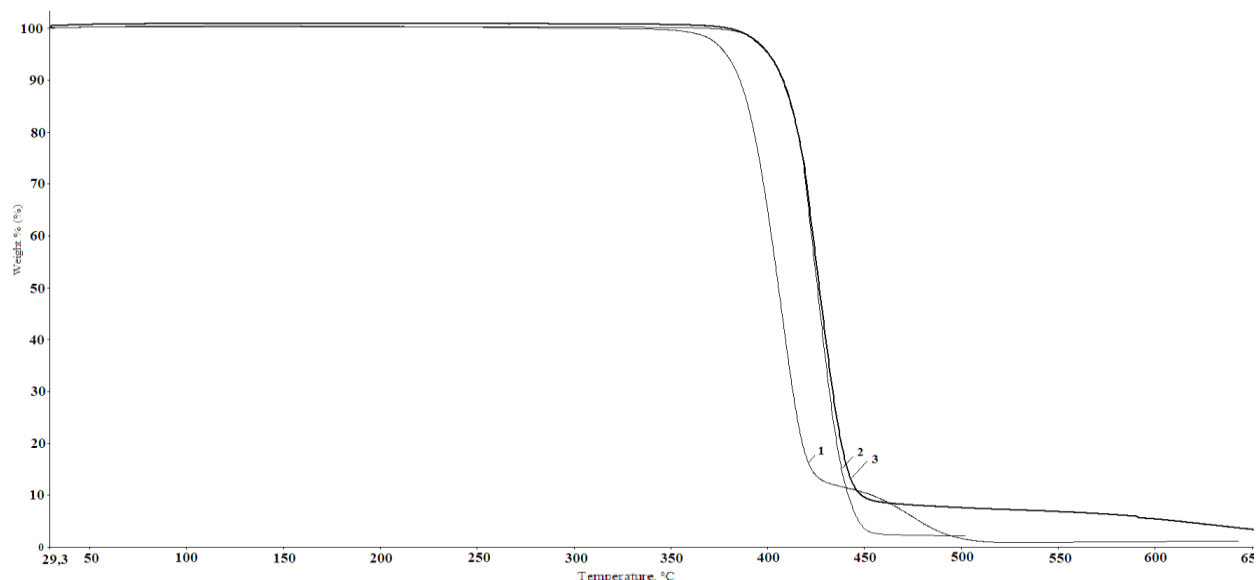


Рисунок 35 – Кривые ТГ образцов промышленного 1– ПБТФ D-201, 2– композиции ПБТФ D-201 + 0,5% ПФЭСПО, 3– ПБТФ D-201 + 0,5% ПФЭКСПО

Процесс истечения расплава полимера при определенной температуре через стандартный капилляр называется показателем текучести расплава. Величину ПТР определяют в соответствии с ГОСТ на специализированном капиллярном вискозиметре – экструзионном пластометре. Показатель текучести расплава определяли для всех композиций.

Таблица 14

ПТР композитов ПБТ и ПК с модифицирующими добавками

Состав композита	ПБТФ-D 201 +ПФЭСПО			ПБТФ-D 201 +ПФЭКСПО		ПК-Carbomix6 +ПФЭКСПО			ПК-Carbomix6 +ПФЭСПО	
	-	0,5	1	0,5	1	-	0,5	1	0,5	1
Содержание модификатора, %										
ПТР, г/10мин	7,51	7,32	6,72	6,94	6,08	11,76	8,21	7,90	12,23	13,47

Показатель текучести расплава, измеренный при 250°C и нагрузке 5 кг для композиций с ПК, 230 °C и нагрузке 2,16 кг для композиций с ПБТФ, при использовании в качестве модифицирующей добавки ПФЭКСПО в зависимости от ее содержания (0,5 и 1 %) уменьшается в 1,4- 3,8 раза (таб. 14).

Значения ПТР ПБТФ с ПФЭКСПО при термостарении (выдерживание расплава в канале в течение 15 мин.) от исходных значений ПТР отличаются не более чем на 1-1,5 %, что говорит о хорошей термостабильности полученных композиций.

Более низкие значения ПТР наблюдались у композиций ПБТФ и ПК, содержащих 1% ПФЭКСПО. Очевидно, на данном уменьшении показателя текучести расплава сказалось увеличение молекулярной массы полимеров за счет межмолекулярного взаимодействия молекул ПБТФ с блоксополиэфирпирролом. На это указывает образование сложноэфирной связи $-C(CH_3)=N-O-CO-Ar-$ за счет протекания реакции трансэтерификации, что подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис.35). Возможность образования данной связи приведена и в литературных источниках [44].

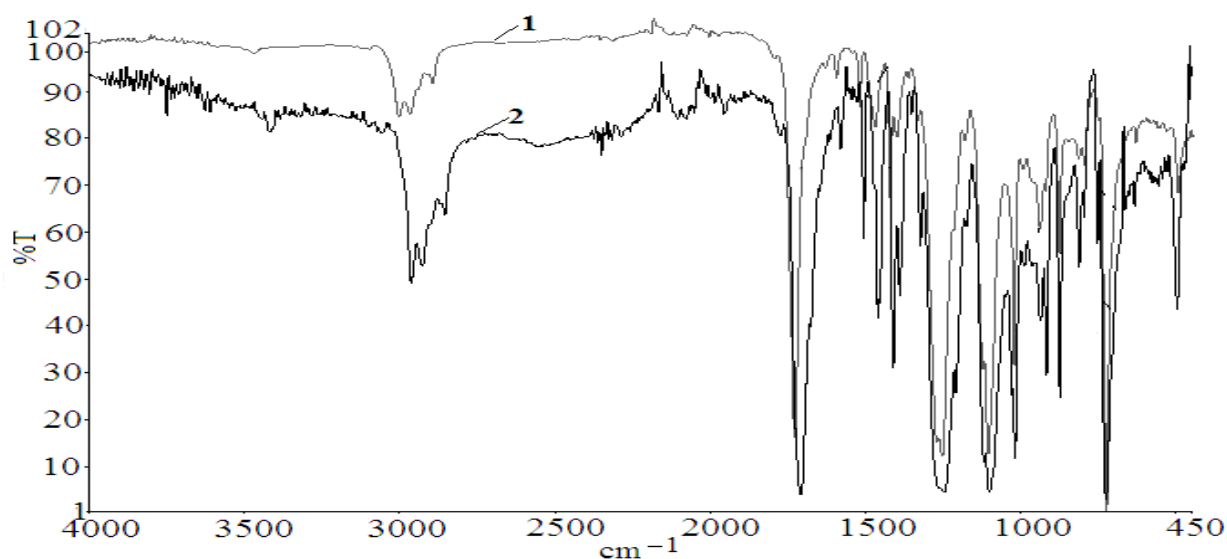


Рисунок 35 – ИК-спектры 1-промышленного ПБТФ D-201, 2- композита ПБТФ D-201+ 0,5% ПФЭКСПО

В случае добавления ПФЭСПО к поликарбонату наблюдается возрастание ПТР. Таким образом, разработанный модификатор позволяет изменять текучесть, снижать вязкость, увеличивать ПТР, что облегчает процесс его переработки. Также наблюдалось сохранение прозрачности, что подтверждает стойкость полученной химической структуры в процессе переработки.

Для полученных композитов, содержащих 0,5 % и 1% ПФЭСПО и ПФЭКСПО, были определены основные физико-механические свойства, такие, как предел текучести и модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, твердость по Шору, ударная вязкость по Изоду, прочность при разрыве. Для композиций ПБТФ D-201и ПК Carbomix-6 с 0,5 % ПФЭКСПО значительно увеличивается модуль упругости при растяжении. Ударная вязкость по Изоду без надреза в случае ПБТФ с 0,5 и 1 % ПФЭКСПО существенно уменьшается. Тогда как прочность при разрыве в случае использования в качестве добавки 0,5 % ПФЭСПО к ПБТФ и ПК увеличивается, что говорит о преимуществе использования малых концентраций модифицирующих добавок (см. таб. 15).

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что композиции на основе ПБТФ и ПК, содержащие в качестве модифицирующих добавок новые блоксополиэфирпирролы, обладают рядом положительных показателей – увеличением коксового остатка и температурных режимов эксплуатации, возможностью изменять значения ПТР до необходимых величин, удобных для переработки.

Таким образом, ПФЭСПО и ПФЭКСПО в малых количествах (в пределах до 1масс.%) могут использоваться как химически модифицирующие добавки с ПБТФ и ПК для улучшения их эксплуатационных свойств.

Таблица 15

Основные физико-механические характеристики полученных композитов

Состав композитов	ПК*	ПК+ПФЭСЮ		ПК+ПФЭКСЮ		ПБТФ**	ПБТФ+ПФЭСЮ		ПБТФ+ПФЭКСЮ	
	-	0,5%	1%	0,5%	1%	-	0,5%	1%	0,5%	1%
Испытания										
Модуль упругости при изгибе, МПа	2364	2684	2678	2651	2673	2414	2522	2638	2616	2711
Модуль упругости при растяжении, МПа (1 мм/мин)	1985	2140	2122	2137	2193	2054	2105	2112	2135	2136
Модуль упругости при растяжении, МПа (10 мм/мин)	2051	2205	2235	2189	2281	2120	2134	2167	2207	2195
Предел текучести, МПа	70,5	74,3	73,9	72,9	75	61,4	63,3	62,7	66,5	63,8
Прочность при разрыве, МПа	70,5	74,3	71,4	72,9	74	62,1	65,4	62,4	66,5	62
Твердость по Шору, Д(1 сек)	74,1	77,4	78,9	79,1	80,0	73,2	74,8	77,3	76,9	76,8
Твердость по Шору, Д(15 сек)	72,1	75,8	76,8	77,6	78,5	70,3	72,5	75,6	74,8	74,1
Ударная вязкость по Изоду без надреза кДж/м ²	-	155,74	59,29	188,48	169,99	12,27	12,73	13,41	5,63	8,05

*, ** – для приготовления композиций использовался поликарбонат марки Carbomix-6 и полибутилентерефталат марки D-201

ВЫВОДЫ

1. Разработаны препаративные методики для получения расширенного перечня полимеробразующих мономерных структур ароматического строения, имеющих в своем составе новый перечень структурных фрагментов - фенильные радикалы, пиррольные циклы, различные мостиковые группы ($-O-$; $-S-$; $-SO_2-$; $>CO$) и функциональные группы ($-OH$; $-C(CH_3)=N-OH$; $-C\equiv CH$; $-Cl$; $-F$; фрагмент глицидилового эфира).
2. Определены оптимальные условия синтеза новых полифендипирролов, на основе ароматических дикетоксимов различного строения.
3. Разработаны методики постадийного синтеза блоксополифениленэфирпирролов с использованием полученных нами дополнительных данных кинетических исследований, отражающих особенности SN_2Ag и SN_2R механизмов реакции неравновесной поликонденсации и реакции полигетероциклизации.
4. С помощью элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии идентифицированы синтезированные мономеры, (со)полимеры и блоксополимеры, определены основные их физико-химические характеристики и проведены термические (ТГ, ДТГ, и ДСК) исследования.
5. Определена кислотность дикетоксимов 4,4'-диацетилдифенилоксида и 4,4'-диацетилдифенилсульфида по первой и второй гидроксильным группам в изопропиловом спирте и диметилсульфоксиде.
6. Показана возможность введения синтезированных нами блоксополифениленэфирпирролов в качестве модифицирующей добавки к промышленным полимерам поликарбонату и полибутилен-терефталату.
7. Методом импедансной спектроскопии определены некоторые электрофизические характеристики пленок полифенилендипирролов.
8. Установлено, что полученные тетрапирролсодержащие мономерные соединения обладают биоцидными свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карцев, В.Г. (ред.). Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов : серия монографий / В.Г. Карцев Interbioscreen М. : IBS PRESS, 2003. – Т. 2. – 556 с.
2. Трофимов, Б.А. Химия пиррола. Новые страницы / Б.А. Трофимов, А.И. Михалева, Е.Ю. Шмидт, Л.Н. Собенина; под ред. Г.А. Толстикова. – Новосибирск: Наука, 2012. – 383 с.
3. Трофимов, Б.А. Успехи синтеза пирролов / Б.А. Трофимов, Л.Н. Собенина, А.М. Михалева // Итоги науки и техники. – М.: Органическая химия. – 1987. – Т. 7. – 78 с.
4. Трофимов, Б. А. Перспективы химии пиррола / Б. А. Трофимов // Усп. хим. – 1989. – Т. 58. – № 10. – С. 1703–1720.
5. Михалева, А.И. Двухстадийный синтез пирролов из кетонов и ацетиленов по реакции Трофимова: серия монографий Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов / А.И. Михалева, Е.Ю. Шмидт под ред. В.Г. Карцева. Interbioscreen М. : IBS PRESS, 2003. – Т. 1. – С.348–367.
6. Трофимов, Б.А. Дипирролы из диоксимов и ацетилена. Синтез и свойства / Б.А. Трофимов, Е.Ю. Шмидт, Н.В. Зорина // Saarbrueken: LAP Lambert Academic Publishing, 2011. – 100 с.
- 7 Мусаев, Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.06. / Мусаев Юрий Исрафилович. – Нальчик., 2004. – 301 с.
8. Пат. № 2265622, РФ / Полимеры, содержащие в основной цепи пиррольные фрагменты, и способ их получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, О.С. Хамукова 10.12.2005.
9. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 1 Способ получения полимерных структур / Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р. ООО «Мономеры и нано-композиты» от 19.05.2014 г.

10. Трофимов, Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты / Б.А. Трофимов. – М.: Наука, 1981. – 319 с.
11. Трофимов, Б.А. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений / Б.А. Трофимов, Н.И. Голованова, Н.И. Шергина, А.И. Михалева, С.Е. Коростова, А.Н. Васильев, И.Л. Анисимова. – Новосибирск: Институт органической химии, 1981. – Т. 21. – 102 с.
12. Трофимов, Б.А. Реакция кетоксимов с ацетиленом: новый общий метод синтеза пирролов / Б.А. Трофимов, А.И. Михалева // ХГС. – 1980. – № 10. – С. 1299–1312.
13. Трофимов, Б.А. Основность насыщенных растворов гидроксидов щелочных металлов в диметилсульфоксиде / Б.А. Трофимов, А.М. Васильцов, С.В. Амосова // Изв. АН СССР. Серия, хим. – 1986. – № 4. – С. 751–756.
14. Юровская, М.А. Химия ароматических гетероциклических соединений: методическая разработка для студентов 3 курса / М.А. Юровская, А.В. Куркин, Н.В. Лукашев – М.: Издательство МГУ им. Ломоносова, 2007. – 50 с.
15. Коростова, С.Е., Арилпирролы: развитие классических и современных методов синтеза / Коростова С.Е., Михалева А.И., Васильцов А.М., Трофимов Б.А. // ЖОрХ. – 1998. – Т.34. – № 12. – С. 1767–1785.
16. Зайцев, А.Б. 1,2-Диоксимы в реакции Трофимова / А.Б. Зайцев, Е.Ю. Шмидт, А.М. Васильцов, А.И. Михалева, О.В. Петрова, А.В. Афонин, Н.В. Зорина // ХГС. – 2006. – № 1. – С. 39 – 46.
17. Трофимов, Б.А. От кетонов к пирролам в две стадии / Б.А. Трофимов, А.И. Михалева // ЖОрХ. – 1996. – Т.32. – № 8. – С. 1127 – 1141.
18. Коростова, С.Е. Конденсация кетоксимов с фенилацетиленом / С.Е. Коростова, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов, С.Г. Шевченко // ХГС. – 1992. – № 4. – С. 485 – 488.
19. Trofimov, B.A. Preparation of Pyrroles from Ketoximes and Acetylene / B.A. Trofimov // *Adv. Heterocycl. Chem.* Ed. A. R. Katritzky. San Diego: Acad. Press. –

1990. – Vol. 51. – P.177.

20. Trofimov, B.A. From 1,4-diketones to N-vinyl derivatives of 3,3'-bipyrroles and 4,8-dihydropyrrolo[2,3-f]indole in just two preparative steps / B.A. Trofimov, A.B. Zaitsev, E.Yu. Schmidt, A.M. Vasil'tsov, A.I. Mikhaleva, I.A. Ushakov, A.VOL. Vashchenko, N.V. Zorina // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol.45. – № 19. – P.3789 – 3791.

21. Vasil'tsov, A.M. Synthesis and electrochemical characterization of dipyrroles separated by diphenyleneoxide and diphenylenesulfide spacers via the Trofimov reaction / A.M. Vasil'tsov, E.Yu. Schmidt, A.I. Mikhaleva, N.V. Zorina, A.B. Zaitsev, O.V. Petrova, L.B. Krivdin, K.B. Petrushenko, I.A. Ushakov, Pozo-Gonzalo C., J.A. Pomposo, H.-J. Grande // *Tetrahedron.* – 2005. – Vol. 61. – № 32. – P.7756 – 7762.

22. Трофимов, Б.А. От химии ацетилена к химии пиррола / Б.А. Трофимов // *Ж. Химия в интересах устойчивого развития.* – 2008. – № 16. – С. 115 – 118.

23. Иванов, А.В. Однореакторный синтез пирролов из кетонов, гидроксилamina и 1,2-дибромэтана в системе КОН–ДМСО / А.В. Иванов, В.С. Щербакова, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов // *ЖОрХ.* –2014. – Т 50. – № 12. – С.1794– 1797

24. Абеле, Э. Фурановые и тиофеновые оксимы: синтез, реакции и биологическая активность / Э. Абеле, Э. Лукевиц // *ХГС.* – 2001. – № 2. – С. 156–186.

25. Абеле, Э. Пиридиновые оксимы: синтез, реакции и биологическая активность / Э. Абеле, Р. Абеле Р., Э. Лукевиц // *ХГС.* – 2003. – № 7. – С. 963– 1005.

26. Абеле, Э. Индольные и изатиновые оксимы: синтез, реакции и биологическая активность / Э. Абеле, Р. Абеле, О. Дзенитис, Э. Лукевиц // *ХГС.* – 2003. – № 1. – С.5–37

27. Nakayama, A. Development of insect juvenile hormone active oxime O-ethers and carbamates / A. Nakayama, H. Iwamura, A. Niwa, Y. nakagawa, T. Fujita // *J. Agric. Food Chem.* – 1985. – №33. –1034.

28. Abele, E. Recent advances in the synthesis of heterocycles from oximes / E. Abele, E. Lukevics // *Heterocycles*. – 2000. – Vol. 53. – № 10. – P. 2285– 2336.
29. Михалева, А.И. Оксимы как реагенты / А.И. Михалева, А.Б. Зайцев, Б.А. Трофимов // *Ж. Усп. хим.*. – 2006. – Т. 75. – № 9. – С. 884–912.
30. Цупак, Е.Б. Синтез и кислотно-основные свойства 5-замещенных оксимов бензимидазола / Е.Б. Цупак, М.С. Черновьянц, Т.М. Черноиванова, К.Н. Багдасаров, В.А. Черноиванов // *ЖОрХ*. – 1980. – Т.16. – № 12. – С. 2588–2591.
31. Rundle, R.E. On solubilities and structures of nickel and copper dimethylglyoximes / R.E. Rundle, C.V. Banks // *J.Phys.Chem.* – 1963. – Vol. 67. – № 2 – P.508–512.
32. Пешкова, В.М. Аналитическая химия никеля / В.М. Пешкова, В.М. Савостина. – М.: Наука, 1996. – 205 с.
33. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. – М.: Высш. шк., 1985. – 455с.
34. Зайцев, А.Б. 1,2-Диоксимы в реакции Трофимова / А.Б. Зайцев, Е.Ю. Шмидт, А.М. Васильцов, А.И. Михалева, О.В. Петрова, А.В. Афонин, Н.В. Зорина // *ХГС*. – 2006. – № 1. – С. 39–46.
35. Laloi-Diard, M. Enhanced reactivity of an α -nucleophile in water-dimethyl sulfoxide mixtures. A transition state effect / Laloi-Diard M., J.F. Verchere, P. Gosselin, F. Terrier // *Tetrahedron Lett.* – 1984. – Vol. 25. – № 12. – P. 1267–1268.
36. Aubort, J.D. Enhanced nucleophilic reactivity. Disappearing lone-pair / J.D. Aubort, R.F. Hudson, R.C. Woodcock // *Tetrahedron Lett.* – 1973. – № 24. – P. 2229– 2232.
37. Aubort, J.D. Enhanced reactivity of nucleophiles: the α -effect in reactions of benzyl bromide / J.D. Aubort, R.F. Hudson // *J. Chem. Soc. D*. – 1970. – № 20. – P. 1378– 1379
38. Трофимов, Б.А. N – Винилпирролы / Б.А. Трофимов, А. И. Михалева. – Новосибирск: Наука, 1984. – 260 с.

39. Михалева, А. И., 2-Фенилпиррол: Однореакторный селективный синтез из оксима ацетофенона и ацетилену по реакции Трофимова / А. И. Михалева, О. В. Петрова, Л. Н. Собенина // ХГС. – 2011. – № 11. – С. 1649–1653.
40. Роговина, З.А. Новые поликонденсационные полимеры. / под ред. З.А. Роговина, П.М. Валецкого П.М. – М.: Мир, 1969. – 295 с.
41. Квашин, В.А. Ароматические полиэферы на основе дикетоксимов и п-бензохинона : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Квашин Вадим Анатольевич. Кабард.-Балкар. гос. ун-т им. Х.М. Бербекова. – Нальчик, 2004. – 139 с.
42. Terrier, F. Nucleophilic Aromatic Displacement / F. Terrier, Ed. N. Feuer. N.– Y.:VCH., 1991. – p. 460.
43. Соколов, Л.Б. Реакционность мономеров и закономерности поликонденсации / Л.Б. Соколов // Высокомолекулярные соединения. – 1973. – Т.15 А, – № 2. – С.387.
44. Коршак, В.В. Неравновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. – М.: Наука, 1972. – 695 с.
45. Johnson, R.N. Poly (aryl Ethers) by Nucleophilic Aromatic Substitution. I. Synthesis and properties. / R.N. Johnson, A.G. Farnham, R.A. Clendinning, W.F. Hale, C.N. Merriam // J. Polym. Sci. – 1967. – part A-1, VOL.5 . – P. 2375-2393
46. Johnson, R.N. Poly (aryl Ethers) by Nucleophilic Aromatic Substitution. III. Hydrolytic Side Reactions // R.N.Johnson, A.G.Farnham // J. Polym. Sci. – 1967. – part A-1 – Vol. 5. – P. 2415 – 2427.
47. Schulze, S.R. Addit. and Condens. Polym. Processes / Schulze S.R., Baron A.L. – Washington, D.C., 1969. – 692 p.
48. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сержант. пер. с англ. – М. – Л.: Химия, 1964. – 180 с.
49. Денеш, И. Титрование в неводных средах / И. Денеш. – М.: Мир, 1971. – 413 с.
50. Ингольд, К. Теоретические основы органической химии / Ингольд, К. – М.: Мир, 1973. – 1056 с.

51. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс – М.: Химия, 1991. – 447 с.
52. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин – М.: ВШ, 1999. – 768 с.
53. Гамет, Л. Основы физической органической химии / Л. Гамет – М.: Мир, 1972. – 533с.
54. Либина, Никитская, Анутин и др. //Высокомолекул. соед. – 1982. №22. – С. 934.
55. Салазкин, С.Н. Влияние изомерии дифторбензофенона на синтез и свойства полиариленаэфиркетонов / С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова, К.И. Донецкий, Г.В. Горшков, И.В. Благодатских, Л.В. Дубровина, А.А. Сакупец, П.В. Петровский, Л.И. Комарова, М.М. Генина, А.С. Ткаченко, А.А. Аскадский, К.А. Бычко, В.В. Казанцева // Известия АН, сер. хим. – 2001. – №7. – С. 1152–1156.
56. McGrail, P.T. Polyaromatics / P.T. McGrail // J. Polym. Int. – 1996. – Vol. 41. – № 2. – P.103–121.
57. Пат. № 2063404, РФ // Способ получения ароматических полиэфиров./ Болотина Л.М., Чеботарев В.П. – МКИ С 08 G 65/40 № 94008257/04; Заявл. 10.03.94; Оpubл.10.07.96, Бюлл. № 19.
58. Пат. № 3069386, США / Thermoplastic aromatic polyformal resins and process for preparing same Barclay R.I. CL 260-49. Заявл.04.02.59; Оpubл.18.12.62, // – РЖХим 18С209П, 1964.
59. Williams, F.J. The synthesis of aromatic polyformals / F.J.Williams, A.S. Hay, H.M. Relles, J.S. Carnahan, P.E. Donahue, G.R. Loucks, B.M. Boulette, D.S. Johnson // New Monomers and Polym. Proc. Symp. Kansas City Miss. 13-15 Sept.1982. – New York. London. – 1984. – P.67–101. // РЖХим. – 1984. – 23С 451.
60. Шульц и Байрон Дж. Поликонденсационные процессы / Шульц и Байрон Дж. – М., 1978.

61. Parker, A.J. Organic Sulfur Compounds. / A.J. Parker Ed. Karasch N. – New York: Pergamon Press, 1961. – Vol.1. – №11. – P. 421.
62. Пат. № 776564, СССР / Способ получения ароматических полиформалей // Хэй А.С. 2531953/05. – МКИ C08 L 65/40; Заявл.26.10.77; Оpubл.30.10.80, Бюлл. № 40.
63. Власов, В.М. Основность и нуклеофильность арилсодержащих N-анионов / В.М. Власов, И.А. Оськин // Ж.Ор.х. – 2002. – Т. 38. – № 12. – С. 1767–1780.
64. Кери, Ф. Углубленный курс органической химии /Ф. Кери Р. Сандберг. – М.: Химия, 1981. – Т. 2. – 456 с.
65. Hay, A.S. Synthesis of new aromatic polyformals / A.S. Hay, F.J. Williams F.J., G.M. Loucks, H.M. Relles, B.M. Boulette, P.E. Donahue, D.S. Johnson // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. – 1982. – Vol. 23. – № 2. – P.117–118.
66. Трофимов, Б.А. Суперосновные катализаторы и реагенты: концепция, применение, перспективы / Б.А. Трофимов // Современные проблемы органической химии. – 2004. – №14. – С. 131–175.
67. Трофимов, Б.А. Некоторые аспекты химии ацетиленов / Б.А. Трофимов // ЖОрХ. – 1995. – Т. 31. – № 9. – С. 1369–1387.
68. Ларионова, Е. Ю. Теоретическое исследование механизмов реакций ацетиленов и его производных в суперосновных каталитических системах гидроксид щелочного металла – диметилсульфоксид: дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Ларионова Елена Юрьевна. – Иркутск, 2011. – 259 с.
69. Паршина, Л.Н. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в суперосновных каталитических системах. X. Зависимость каталитического эффекта от природы гидроксида щелочного металла при винилировании 1-гептанола / Л.Н. Паршина, Л.А. Опарина, О.В. Горелова, Т. Preiss, J. Henkelmann, Б.А. Трофимов // ЖОрХ. – 2001. – Т. 37. – № 7. – С. 993–998.
70. Амосова, С.В. Регионаправленность присоединения алкантиолов к винилацетилену в суперосновных средах гидроксид щелочного металла –

- диметилсульфоксид / С.В. Амосова, Г.К. Мусорин, Б.А. Трофимов, В.В. Кейко // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1985. – № 12. – С. 2800–2803.
71. Коростова, С.Е. Пирролы из кетоксимов и ацетилен. XXXIX. Влияние природы катиона щелочного металла и растворителя на скорость реакции в системах МОН – ДМСО / С.Е. Коростова, С.Г. Шевченко, Е.А. Полубенцев, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов // ХГС. – 1989. – № 6. – С. 770–773.
72. Yang, L. Self-assembly of bis(pyrrrol-2-ylmethylethylamine)s bridged by flexible linear carbon chains / L. Yang, Q.-Q. Chen, G.-Q. Yang, J.-S. Ma // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59. – № 50. – P. 10037–10041.
73. Yang, L. Self-Assembly of Bis(pyrrrol-2-ylmethylethylamine) Ligands with Cu^{II} Controlled by Bridging [-(CH₂)_n-] spacers and weak Intermolecular C-H...Cu Hydrogen Bonding / L. Yang, Q. Chen, Y. Li, S. Xiong, G. Li, J.S. Ma // Eur. J. Inorg. Chem. – 2004. – № 7. – P. 1478–1487.
74. Kugimiya, S. Gable porphyrin metal complex as a double recognition model / S. Kugimiya // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1990. – № 5. – P. 432–434.
75. Broring, M. Porphyrinoids with 25 π -Electrons: Molecules with Exceptional spectroscopic Properties / M. Broring, H.-J. Dietrich, J. Dorr, J. Hohlneicher, J. Lex, N. Jux, C. Putz, M. Roeb, H. Schmickler, E. Vogel // Angew. Chem. – 2000. – Vol. 112. – P. 1147.
76. Eldo, J. Fluorescent bispyrroles. New building blocks for novel π -conjugated polymers / J. Eldo, A. Arunkumar, A. Ajayaghosh // Tetrahedron Lett. – 2000. – Vol. 41. – № 32. – P. 6241–6244.
77. Ajayaghosh, A. A novel approach toward low optical band gap polysquaraines / A. Ajayaghosh, J. Eldo // J. Org. Lett. – 2001. – Vol. 3. – № 16. – P. 2595–2598.
78. Aldissi, M. Inherently Conducting Polymers: Emerging Technology / Ed. M. Aldissi. Elsevier Science, 1989. – 104 p.
79. Soloduch, J. Convenient synthesis of polybispyrrole system / J. Soloduch // Synth. Met. – 1999. – Vol. 99. – P. 181–189.
80. Soloduch, J. Practical synthesis of bis-substituted tetrazines with two pendant 2-pyrrolyl or 2-thienyl groups, precursors of new conjugated polymers / J.

- Soloduchо, J. Doskocz, J. Cabaj, S. Roszak // *Tetrahedron*. – 2003. – Vol. 59. – № 26. – P. 4761–4766.
81. Rabias, L. Theoretical studies of conducting polymers based on substituted polypyrroles / L. Rabias, L. Hamerton, B.J. Howline, P.-J.S. Foot // *Contr. and theor. polymer science*. – 1998. – Vol. 3–4. – P. 265–271.
82. Settambolo, R. Synthesis of 1,2- and 1,3- Divinylpyrrole / R. Settambolo, M. Mariani, A. Gaiazzo // *J. Org. Chem.* – 1998. – Vol. 63. – № 26. – P. 10022–10026.
83. Коростова, С.Е. 1,4-Бис[2-(М-винил)пирролил]бензол / С.Е. Коростова, А.М. Михалева // *ЖОрХ*. – 1982. – Т. 18. – № 12. – С. 2620–2621.
85. Zhu, K. Design, synthesis and characterization of novel nitrogen- and sulfur-containing polymers with well-defined conjugated length / K. Zhu, L. Wang, X. Jing, F. Wang // *J. Mater. Chem.* – 2002. – Vol.12. – №2. – P. 181–187.
86. Ono K. Electrochemical polymerization of tetramethylene-crosslinked bis(2,5-di-2-thienyl-1-pyrrole) / K. Ono, H. Totani, M. Ohkita, K. Saito, M. Kato. // *Heterocycles*. –2004. – Vol.64. – №1. – P.223–228.
87. Абашеев, Г. Г. N-замещенные 2,5-ди(2-тиенил)пирролы: применение, получение, свойства и электрохимическая полимеризация / Г. Г. Абашев, А. Ю. Бушуева, Е. В. Шкляева // *ХГС*. – 2011. – № 2. – С. 167 – 197.
88. Трахтенберг, Л.И. Нанокпозиционные металлополимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства / Л.И. Трахтенберг, Г.И. Герасимов, В.К. Потапов, Т.Н. Ростовщикова, В.В.Смирнов, В.Ю. Зуфман // *Вести. МГУ. сер2*. – 2001. 42 . – №5. – С.325–331.
89. Gamboa, K.M.N., Electrical conductivity of polystyrene/styrene-butadiene block copolymer blends containing carbon black / K.M.N. Gamboa, A.J.B. Ferriera, S.S (Jr). Camargo, B.G. Soares // *Polym. Bull.* –1997. –Vol. 38. –№1. –P. 95–100.

90. Верницкая, Т. В. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) / Т. В. Верницкая, О.Н. Ефимов // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – №5. – С.489–505.
91. Тарасевич, М.Р. Электрохимия полимеров / М.Р. Тарасевич, С.Б. Орлов, Е.И. Школьников. – М.: Наука, 1990. – 238 с.
92. Пат. РФ, № 2154817 / Электропроводящая композиционная полимерная мембрана // Ельяшевич Г.К., Полоцкая Г.А., Козлов А.Г., Господинова Н. П. Заявл. 10.01.1997; Опубл. 20.08.2000.
93. Nalwa, H.S. Handbook of conducting polymers / Edited by H.S. Nalwa. –New York:Wiley,1997.–993p.
94. Wu, J. Solid phase microextraction of inorganic anions based on polypyrrole film / J. Wu, X.Yu, H. Lord, J. Pawliszyn //Analyst. –2000. –Vol. 125. – P.391–394.
95. Nishio, K., Characteristics of a lithium secondary battery using chemically-synthesized conductive polymers / K. Nishio, M. Fujimoto, N. Yoshinaga, N.Furukawa, O.Ando, H.Ono, T.Suzuki. // J. Power Sources. – 1991. – №34. – P. 153.
96. Kakuda, S., Ambienttemperature, rechargeable. All-solid lithium/polypyrrol polymer battery / S. Kakuda, T. Momma, T. Osaka, G.B. Appetecchi, B. Scrosati. // J. Electrochem. Soc. – 1995. –L1. – P. 142.
97. Miller, L. Electrochemically controlled release of ions from polymers Macromolecules / L. Miller, Q.X. Zhou. – 1987. 20. – P. 1594.
98. Williams, R.L. A preliminary assessment of poly(pyrrole) in nerve guide studies / R.L. Williams P.J. Doherty. J. Mater // Sci.Mater.Med. –1994. – Vol.5. – P. 429.
99. Николаева Е.В. Здесь ток проводят полимеры / Е.В. Николаева // The Chemical Journal. – 2002. –№4. – С. 28–31.
100. Виткалова, И.А. Получение, свойства и применение поликарбоната / И.А. Виткалова, Е.С. Пикалов. –Владимир: ВлГУ, 2010. –33 с.

101. Muhlhaupt, R. Die Zukunft der Polymeren / R. Muhlhaupt // Plastverarbeiter. –1994. – Vol.45. – №12. – С.96–98.
102. Пат. № 3953404, США // Solid state polymerization of poly (1,4- butylene terephthalate) / Borman willem F.H ; заявл. 07.02.74; опубли. 27.04.76; – РЖХим. 5С323П, 1977.
103. Пат. № 3969324, США // Continuos process for drying, clistalliring and solid state polimeriring polyesters / Berkau E.E., Capps C.W.; завл. 12.11.73; опубли. 13.07.76; РЖХим. 8Т580, 1977.
104. Бюхнер, К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. / К.У. Бюхнер под ред. Я.С. Выгодского. – М.: Химия, 1982. – 1056с.
105. Гвоздев, Д.В. Повышение устойчивости полибутилентерефталата к термическим воздействиям / Д.В. Гвоздев, А.Б. Блюменфельд, Е.В. Калугина и др. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. – М.: НИИТЭХИМ. – 1990. – №2. – С.12–15.
106. Блюменфельд, А.Б. Проблемы термостабильности и стабилизации гетероцепных полимеров / А.Б. Блюменфельд, И.И. Левантовская, Н.Г. Анненкова // Итоги науки и техники. Химия и технология ВМС. –М.: ВИНТИ. – 1985. – Т.20. – С.143–168.
107. Гвоздев Д.В. Кацевман М.Л. Полибутилентерефталат с повышенной устойчивостью к термическим воздействиям / Д.В. Гвоздев, А.Б. Блюменфельд, М.Л. Кацевман // Полимерные материалы и их исследования. – 1988. – №18. – С.29.
108. Варма, Д.С. Волокна из блоксополимеров полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиалкилентерефталатов. Механические и физические свойства / Д.С. Варма, Р. Агарвал, И.К. Варма // Text. Res. J. – 1986. – №6. – С. 364–369.
109. Devaux, J. Изучение обменных реакций в смесях поликарбонат - полиарилкарбонат с помощью модельных соединений. / Devaux J., Devaux P., Godard P. // Macromol. Chem. – 1986. – №6. – С. 1227–1237.

110. Huang, Z.H. Исследование полиэтерификации в смесях ПЭТФ / поликарбонат методом ИК-спектроскопии / Z.H. Huang, L.H. Wang // *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* Bd. 7. – 1986. P. 255–263.
111. Chang, D. Распределение цепей в сополимере полиэтилентерефталата п-гидроксibenзойная кислота / полиэтилендодекат / D. Chang, H. Ishizaka, O. Fukumoto // *Kobunshi Ronbunshu.* – 1989. –Vol. 46. – P.459–463.
112. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
113. Райхард, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхард. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
114. Riddik, J.A. Organic Solvents, in Weissberger, Techniques of chemistry / J.A. Riddik, W.B. Bunger. – New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt: Wiley-Interscience, 1986. – Vol. II. – 345 p.
117. Pribyl, M. Calomerische Bestimmung Kleiner Wassermengen nach dem Prinzip der Karl-Fischer-Reaction / M. Pribyl, Z. Slovak // *Mikrochim.acta.* – 1964. – № 6. – P. 1097–1105.
116. Потехина, А.А. Свойства органических соединений : Справочник / А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
117. Perrin, D.D. Purification of Laboratory Chemicals / D.D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin. – 4th ed. Butterworth-Heinemann, 2000. – 480 p.
118. Беккер, Х. Органикум : учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по спец. ВПО 020101.65 - химия : в 2 т. / Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер и др. ; пер. с нем. Н. А. Беликовой и Г. В. Гришиной. – 4-е изд. – М.: Мир : БИНОМ, 2008. – Т. 1. – 504 с.
119. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
120. Кейл, Б.М. Лабораторная техника органической химии / под ред. Б.М. Кейла пер. с чешского. – М.: Мир, 1966. – 752 с.

121. Вайсбергер, А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э.М. Тупс. – М.: Изд-во иностр. лит, 1958. – 520 с.
122. Kolthoff, I.M., Reddy V. J. Polarography and voltammetry in dimethylsulfoxide / I.M. Kolthoff, V. J. Reddy // J. Electrochem. Soc. – 1961. – Vol. 108. – № 10. – P.980–985.
123. Сменникова, С.У. Руководство по приготовлению титрованных растворов / С.У. Сменникова, Ю.М. Киселева 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1968. –144 с.
124. Заявка 2549242, ФРГ, МКИ C07C 63/14. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden der Benzolreihe / Zoche G., Richzenhain H., Vogt W.; Заявл. 4.11.75; Опубл. 5.05.77; РЖХим. 8Н189П, 1978.
125. Werber, G. Ricerche sugli acidi arilacetici. Nota III. Reattività dei monohalogeno-benzeni verso i gliossalati alchilici im ambiente acido / G. Werber, M. Russia // Ann. Chimica. – 1960. – Vol. 50. – №10. – P. 1368–1376.
126. Underwood H.W., Kochmann E.L. Studies in the diphenic acid series / Underwood H.W., Kochmann E.L. // J.Am.Chem.Soc. – 1924. – VOL. 46. – P. 2069–2078.
127. Аграномов, А.С. Лабораторные работы в органическом практикуме / Аграномов А.С., Шабаров Ю.С. – М.: Химия, 1974. – 375 с.
128. Огородников, С.К. Азеотропные смеси. Справочник / С.К. Огородников, Т.М. Лестева; под ред. проф. В. Б. Когана. – Л.: Химия, 1971. – 848 с.
129. Елисеев, С.Ю. Бинарные жидкие системы. Учебно-методическое пособие / С.Ю. Елисеев. – Минск: КИИ МЧС РБ, 2004. – С. 28.
130. Szmant, H. Mono- and Di- acetyldiphenyl sulfide and related compounds / H.Szmant, F.Palopi // J.Am.Chem.Soc. – 1950.– Vol72. – P.1757–1758.
131. Голодников, Г.В. Практические работы по органическому синтезу / Г.В. Голодников. – Л.: ИЛУ, 1966. – 697с.
132. Моррисон, Р. Органическая химия: учебное пособие / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.

133. Мусаев, Ю.И. Роль реакций образования гомо- гетерокоординационных связей при синтезе полимеров в диметилсульфоксиде с участием супернуклеофилов / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. – 2011. – №3(41). – С.234-241.
134. Attia, A. Azachalcones - Part 2: Reactions of 3,3-diazachalcones / A. Attia, M. Michael // Pharmazie. – 1982. – Vol. 37. – № 8. – P. 551–553.
135. Вейганд-Хильгетаг Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
136. Curran, D. Poly (pyrrole) as a Support for Electrocatalytic Materials / D. Curran, J. Grimshaw, S.D. Perera // Chem. Soc. Rev. – 1991. – Vol. 20. – № 3. – P. 391 – 404.
137. Buncl, E. Physical organic chemistry of reactions in dimethylsulfoxide / E. Buncl E., H. Wilson // Adv. Phys. Org. Chem. – 1977. – Vol. 14. – P. 133–202.
138. Трофимов, Б.А. Механоактивация сверхосновной системы КОН – ДМСО / Б.А. Трофимов, А.М. Васильцов, А.И. Михалева, О.В. Петрова, А.В. Полубенцев // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1989. – № 12. – С. 2879–2880.
139. Khulbe, K.S. Polymerization of pyrrol by potassium persulfate / K.S. Khulbe, R.S. Mann, C.P. Khulbe // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1982. – Vol. 20. – P. 1089–1095.
140. Пат. № 2567386, РФ // Полифениленэфиркетонформальоксимат и способ его получения // Мусаев Ю. И., Мусаева Э. Б., Балаева М. О., Кожемова К. Р., Оpubл. 10.11.2015.
141. Пат. № 2388768, РФ // Способ получения полиэфиркетонов / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, В.А. Квашин, Ф.К. Казанчева; 29.07.2008.
142. Пат. 2223977, РФ // Полиформали и полиэфирформали и способ их получения. – МКИ С 08 G 65/40 / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, О.С. Хамукова № 2002125309/04; Заявл. 23.09.02.
143. Пат. 2466153, РФ // Полифениленэфиркетоноксимат и способ его полу-

чения. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева, И.Х. Киржинова. Заявл. 02.09.2011; Оpubл. 10.11.2012.

144. Demir, I. Synthesis and Characterization of a Novel Iminooxime Schiff Base Ligand and Its Complexation with Copper (II), Nickel (II), Zinc (II), Cadmium (II), and Cobalt (II) / I. Demir, M. Bayrakci, K. Mutlu, I. Pekarac // Acta Chim. Slov. – 2008. – Vol. 55. – P. 120.

145. Guillot-Edelheit, G. Effect. Influence of substitution on enhancement of reactivity of oximes toward p-nitrophenyl acetate / Guillot-Edelheit, G., Lalo-Diard M., Eisenstein O. // Tetrahedron. – 1978. – Vol. 34. – № 5. – P. 523–527.

146. Мусаев, Ю.И. Зависимость реакционной способности бисфенолов от химического строения при синтезе полиарилатов и полисульфонов неравновесной высокотемпературной поликонденсацией: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Мусаев Юрий Исрафилович. – М., 1973. – 142 с.

147. Аванесян, В.Т. Импедансная спектроскопия высокоомных полупроводников / В.Т. Аванесян, Н.М. Абрамова, О.В. Александрович, К.А. Чурсина // Наука, образование, общество: проблемы и перспективы развития: материалы Международной НПК. – 2014. – С. 8–9.

148. Юрре, Т.А. Органические материалы для фотовольтаики / Т.А. Юрре, Л.И. Рудая, Н.В. Климова, В.В. Шаманин // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37. – № 7. – С. 73–81.

149. Гнеденков, С.В. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 6–16.

150. Яцишин, М.Н. Структура и морфология пленок полипиррола, химически осажденных на полиэтилентерефталатную подложку / М.Н. Яцишин, Ю.А. Гниздюх // Химия, физика и технология поверхности. – 2016. – Т. 7. – № 1. – С. 193-199.

151. Жеребкер, К.Я. синтез и свойства N-ферроценилалкилированных пирролов / К.Я. Жеребкер, А.Н. Родионов, М.М. Ильин, А.А. Корлюков, Д.Е.

Архипов, Ю.А. Белоусов, А.А. Сименел // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – № 10. – С. 2281.

152. Беликова, И.В. синтез новых полифункциональных 3Н-пирролов, имеющих в структуре тиофеновые фрагменты / И.В. Беликова, М.Ю. Беликов // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: Сборник материалов VI Всероссийской конференции с международным участием. – 2016. – С. 93.

153. Беликов, М.Ю. синтез новых 3Н-пирролов со сложноэфирными группами / М.Ю. Беликов // Сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции с международным участием БШКХ-2017. – 2017. – С. 49.

154. Пат. № 2470916, РФ / Производные пиррола как лекарственные вещества // Б.Л. Канне, Д. Чен, Л.Э. Дэлримпл, Б.Т. Флэтт, Т.П. Форсайт, С.Х. Гу, М.Б. Мэк, Л.У. Манн, Г. Манн, Р. Мартин, Р. Мохан, Б. Мерфи, М.Ч. Найман, У.К.М. Стивенс, Т.Л. Ван, Ю. Ван, Д.Х. Ву 30.07.2005.

155. Межуев, Я.О. Новые антикоррозионные покрытия на основе сшитых сополимеров пиррола и эпоксидсодержащих соединений / Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, Т.А. Ваграмян, А.А. Абрашов, А.И. Пискарева, Г.А. Юрьева, М.И. Штильман // Пластические массы. – 2013. – № 1. – С. 25-31.

156. Межуев, Я.О. Окислительная деструкция полипиррола как побочный процесс в условиях окислительной полимеризации пиррола / Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, А.И. Пискарева, И.В. Соловьева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 4. – С. 75-79.