

*На правах рукописи*

**КОЖЕМОВА КАРИНА РУСЛАНОВНА**

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПИРРОЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ И  
ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ (ПОЛИ)ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нальчик – 2015

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им.Х.М. Бербекова»

Научный руководитель: **Мусаев Юрий Исрафилович**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Заиков Геннадий Ефремович**  
доктор химических наук, профессор  
ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН, руководитель  
отдела биологической и химической физики полимеров

**Темираев Константин Борисович**  
доктор химических наук,  
ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно- металлургический институт (государственный технологический университет)», доцент кафедры химии

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Роосийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г.Москва

Защита состоится 5 июня 2015г. В 15<sup>00</sup> на заседании диссертационного Совета Д 212.076.09 при Кабардино-Балкарском госуниверситете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (<http://disser.kbsu.>)

Автореферат разослан «    » апреля 2015г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Борукаев Т.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность.* В XXI веке достигнуты огромные фундаментальные и прикладные успехи в области химии полимеров. Достижения в новых областях науки и техники, создание материалов с необходимыми свойствами, переход к использованию новых, многофункциональных материалов может быть достигнут за счет замены традиционных материалов полимерами, поскольку их свойства варьируются в зависимости от строения, химического состава, и размера макромолекул.

Среди различных классов полимеров важное место занимают ароматические простые полиэферы и полипирролы. Известно, что полимеры, содержащие пиррольные фрагменты, обладают комплексом ценных свойств: фоточувствительностью, металлоподобной электропроводностью, высоким коксовым остатком при высокой термостойкости. Они могут быть использованы для изготовления термостойких пленок, волокон, адгезионных материалов и других изделий для полупроводниковой и электронной и промышленности. В последние годы интенсивно ведутся работы в области синтеза полипирролов, обладающих новым сочетанием химических фрагментов в полимерной цепи. Направленный дизайн полимерной цепи может придать полимерам требуемые, заранее прогнозируемые свойства.

В связи с вышесказанным, *объектами* исследований являлись процессы синтеза пирролсодержащих мономеров и полимеров, обладающих комплексом ценных свойств, с использованием реакции гетероциклизации Трофимова.

*Предметом* наших исследований являются синтезы новых ароматических мономеров, содержащих простые эфирные связи, кетоксимные  $C(CH_3)=N-O-$ , этинильные группы, пиррольные циклы, а также (со)полимеров на их основе с использованием реакции полигетероциклизации.

**Целью** настоящей работы является: синтез новых мономеров на основе дифенилового эфира, содержащих кетоксимные, этинильные группы и пиррольные циклы; разработка методов синтеза полимеров на основе синтезированных мономеров (полифениленэфирпиррола, полифениленэфиркетонпирролоксимата, полифениленэфиркетонпирролформальдоксимата); получение полимерных материалов на основе промышленных марок поликарбоната и полибутилентерефталата, путем их модификации синтезированными сополимерами; исследование основных физико-химических свойств синтезированных мономеров, полимеров и композиций.

Руководствуясь поставленными целями, мы решали следующие **задачи**:

- синтезировать и идентифицировать мономеры, полимеры и сополимеры, обладающие новым сочетанием химических фрагментов в их составе (фенильные радикалы - простая эфирная связь - оксиматные группы - пиррольные циклы);
- расширить структурный ассортимент пирролсодержащих мономеров;
- реакцией полигетероциклизации в ДМСО на основе синтезированных дикетоксимов и диэтинилпроизводных получить (со)полифениленэфирпирролы заданного строения;
- с учетом особенностей  $SN_{2Ar}$  механизма реакции неравновесной поликонденсации при повышенных температурах, химического строения исходных мономеров, разработать оптимальные схемы поэтапного получения различных мономерных и (со)полимерных структур пирролов и полипирролов;
- для новых мономеров и полимеров определить основные физико-химические свойства, провести термические (ТГА, ДТГ, ДСК) анализы;
- модифицировать поликарбонат и полибутилентерефталат синтезированным сополимером и изучить их термические свойства

**Научная новизна.** Впервые синтезированы мономеры на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида, содержащие оксиматные, этинильные группы, пиррольные циклы, на их основе получены (со)полигетероарилены с

пиррольными циклами в основной цепи. Проведены физико-химические исследования полученных образцов. Приготовлены образцы поликарбоната и полибутилентерефталата, модифицированные полифениленэфиркетонпирролформальоксиматом. По способу получения полимерных структур зарегистрировано ноу-хау: Ф.А. Гашаева, Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, К.Р. Кожемова. Способ получения полимерных структур. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 1 ООО «Мономеры и нанокompозиты» от 19. 05. 2014 г.

Настоящая работа 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", госконтракт №11358p/20523 от 14.01.2013 г.) в НОЦ «Полимеры и композиты» ХФ (КБГУ).

Получен патент РФ №2537402 Способ получения полифениленэфиркетоноксимата / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р.

Получены приоритетные справки по заявкам на патенты РФ:

1. Полифениленэфиркетонформальоксимат и способ его получения / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р., Балаева М.О.- Заявка № 2014116368 от 15.04.2014
2. Дикетоксимный мономер, содержащий пиррольные циклы, и способ его получения / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р. - Заявка №2014123574 от 09.06.2014
3. Дикетоксимный мономер, содержащий бензофеноновый фрагмент, и способ его получения / Мусаев Ю.И., Мусаев Э.Б., Кожемова К.Р., Балаева М.О. - Заявка № 20141115573 от 08.04.2014

***Практическая значимость.*** Расширен структурный ассортимент диоксиматов и диэтинилсодержащих мономеров. Диоксиматы, содержащие пиррольные циклы, могут быть использованы при синтезе различных классов полимеров с регулируемым комплексом технологических свойств: простых и сложных полиэфиров, эпоксидных смол, полипирролов.

Реакцией полигетероциклизации в ДМСО на основе синтезированных ароматических дикетоксимов и диэтинилпроизводных получены (со)полифениленэфирпирролы заданного строения. Найдены оптимальные условия полигетероциклизации, что позволило получить растворимые в органических растворителях (со)полифениленэфирпирролы с высоким выходом.

Структурный дизайн синтезированных продуктов строился таким образом, чтобы химическая природа составляющих фрагментов будущих модификаторов способствовала хорошей совместимости с промышленными полимерами (полиалкиленами, сложными и простыми эфирами, поликарбонатом, полиалкилентерефталатами), а также способствовала их хорошей адгезии к матрицам различной природы.

Результаты исследований используются в образовательном процессе при чтении курса «Теоретические основы органической химии» для студентов 4 курса и магистров химического факультета.

**Личный вклад автора.** Все экспериментальные исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. Постановка задач, методов и объектов исследования, трактовка и обобщение полученных результатов, а также написание научных статей выполнено при участии научного руководителя д.х.н., профессора Мусаева Ю.И.

Часть исследований выполнена в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ и в сотрудничестве с ведущими академическим институтом (ИНЭОС РАН).

Автор выражает глубокую признательность доценту КБГУ Мусаевой Э.Б. за участие в совместных исследованиях и обсуждении результатов, а также аспирантам Гашаевой Ф.А., Балаевой М.О. и к.х.н. Жанситову А.А.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на: Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Перспектива-2011» (Приэльбрусье); II Республиканской конференции студентов аспирантов и молодых ученых «Перспективные иннова-

ционные проекты» (г. Нальчик, 2012); 7 Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Приэльбрусье, 2011); Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Перспектива-2012» (Приэльбрусье, 2012); III Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» (г. Нальчик, 2013); Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Перспектива-2013» (Приэльбрусье, 2013); 9 Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Новый Афон, 2013).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и 1 патент.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 120 страницах, содержит 33 рисунка, 15 таблиц, выводы и список литературы, включающий 118 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** содержатся все необходимые квалификационные характеристики диссертации, обосновывающие актуальность проблемы и выбранного направления исследований, сформулированы цели и задачи. Обсуждаются научная новизна и практическая значимость работы, демонстрируется апробация работы.

**ГЛАВА 1.** содержит обзор литературных данных по тематике исследования. Рассмотрены основные закономерности синтеза пирролов и его производных, а также полипирролов. Затронуты вопросы, посвященные синтезу и свойствам простых полиэфиров, фрагменты которых входят в полимерные цепи пирролсодержащих (со)полимеров.

**ГЛАВА 2.** В экспериментальной части представлены разработанные нами методики синтеза исходных мономеров и полимеров на их основе.

Для получения достоверных и обоснованных данных нами использовались современные методики (элементный анализ, дифференциально-термический, термогравиметрический анализы). При определении физико-химических величин использовались ИК-, ЯМР-спектрометры, дифференциальный сканирующий калориметр.

### **ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

В 21 веке основной тенденцией развития высокоразвитых стран является создание промышленности высоких технологий, в которых одно из современных приоритетных направлений связано с химией полимерных материалов и их переработкой.

Как отмечалось в литературном обзоре, в настоящее время полипиррол привлекает особое внимание исследователей благодаря целому комплексу особых свойств: биологической активности, фото- и электропроводности и т.п. Он уже начал использоваться в различных областях высоких технологий.

В связи с вышесказанным, объектами наших исследований являлись процессы синтеза пирролсодержащих полимеров и сополимеров, обладающих комплексом ценных свойств, с использованием реакции гетероциклизации Трофимова.

Для получения (со)полимеров в данной работе был осуществлен синтез новых мономеров, содержащих кетоксимные, кето-, этинильные группы, метиленовые мостики, простые эфирные связи и пиррольные циклы.

Использование унификации и оптимальной стратегии последовательности синтезов исходных премономеров и мономеров позволило при небольшом наборе исходных соединений и растворителей (ДМСО), получить широкий спектр новых мономеров и полимеров.

Базовым премономером, позволившим получить различные мономеры, а, следовательно, и (со)полипирролы, обладающие комплексом ценных свойств, явился дифенилоксид. Фактически в большинстве случаев он входил в состав исходных мономеров, синтезируемых по технологически сходным

способам. Его выбор был обусловлен невысокой стоимостью, простотой синтеза из него 4,4<sup>1</sup>-диацетилдифенилоксида и соответствующего дикетоксима, причем эти реакции протекали с количественными выходами.

### **Синтез исходных премономеров и мономеров**

На первом этапе работы по известным методикам были синтезированы исходные премономеры и мономеры: ацетофенон, кетоксим ацетофенона, *n*-этилацетофенон, 1,4-диацетилбензол, дикетоксим 1,4-диацетилбензола, 4,4<sup>1</sup>- диацетилдифенилоксид, дикетоксим 4,4<sup>1</sup>-диацетилдифенилоксида, 1,2-дибром-1- фенилэтан, этинилбензол, 1,4-диэтинилбензол, 4,4'-диэтинилдифенилоксид.

При реакции моно- и дикетонов с солянокислым гидроксиламином были получены соответственно кетоксим ацетофенона, дикетоксим 1,4- диацетилбензола и дикетоксим 4,4<sup>1</sup>- диацетилдифенилоксида. В литературе предлагается много способов проведения данной реакции, в настоящей работе кетоксимы получались по разработанной нами методике, которая представлена в экспериментальной части и позволила провести реакцию с высокими выходами.

Для синтезированных дикетонов (премономер-3 и премономер-4) в ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения в области 1615-1650 см<sup>-1</sup> (>C=O), 1370-1385 см<sup>-1</sup>(-CH<sub>3</sub>). В ИК-спектрах дикетоксимов (М-1и М-2) исчезает полоса поглощения в области 1615-1650 см<sup>-1</sup> (>C=O) и появляются полосы поглощения в области 1406–1412 см<sup>-1</sup> (колебания C=N– группы), а в области 3000-3300 см<sup>-1</sup> наблюдается широкая полоса поглощения, соответствующая колебаниям –ОН группы.

В спектрах ПМР всех синтезированных дикетоксимов имеются сигналы химических сдвигов протонов в области: 2,25 м.д., характерные для метильных групп в –N=C–CH<sub>3</sub>; 7,05; 7,7; 7,95 м.д. для *o*- и *m*- протонов ароматического кольца; 11,05 м.д. для протона –ОН группы.

**Таблица 1 - Обобщенные данные элементного анализа и температурные характеристики синтезированных премономеров и мономеров**

Брутто-формула соединения	Элементный анализ*			Температурные характеристики
	С, %	Н, %	Н, %	
Ацетилбензол (ацетофенон) C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O (ПМ-1)	<u>79,57</u> 80,00	<u>6,90</u> 6,67	-	Т-ра плавления 22°C
<i>n</i> -этилацетофенон C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O (ПМ-2)	<u>81,62</u> 81,08	<u>7,85</u> 8,11	-	Т-ра кипения 103°C при 6 ммрт. ст.
1,4-диацетилбензол C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (ПМ-3)	<u>74,42</u> 74,07	<u>6,42</u> 6,17	-	Т-ра плавления 114-115°C
4,4 <sup>1</sup> -диацетилдифенилоксид C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	<u>75,14</u> 75,59	<u>5,26</u> 5,51	-	Т-ра плавления 100-102°C
Дикетоксим 4,4 <sup>1</sup> - диацетилдифе- нилоксида C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (ПСМ-1)	<u>67,98</u> 67,61	<u>5,42</u> 5,63	<u>9,69</u> 9,86	Т-ра плавления 108°C
Кетоксим ацетилбензола C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ON	<u>71,51</u> 71,11	<u>6,98</u> 6,67	<u>10,64</u> 10,37	Т-ра плавления 81°C
Дикетоксим 1,4-диацетилбен- зола C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (ПСМ-2)	<u>62,75</u> 62,5	<u>6,05</u> 6,25	<u>14,21</u> 14,58	Т-ра плавления 95°C
Фенилацетилен (этинилбензол) C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	<u>94,45</u> 94,12	<u>5,54</u> 5,88	-	Т-ра кипения 141-143°C
1,4-диэтинилбензол C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	<u>94,96</u> 95,24	<u>4,94</u> 4,76	-	Т-ра плавления 92-93°C
4,4 <sup>1</sup> -диэтинилдифенилоксид C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	<u>87,64</u> 88,07	<u>4,35</u> 4,59	-	Т-ра плавления 122°C

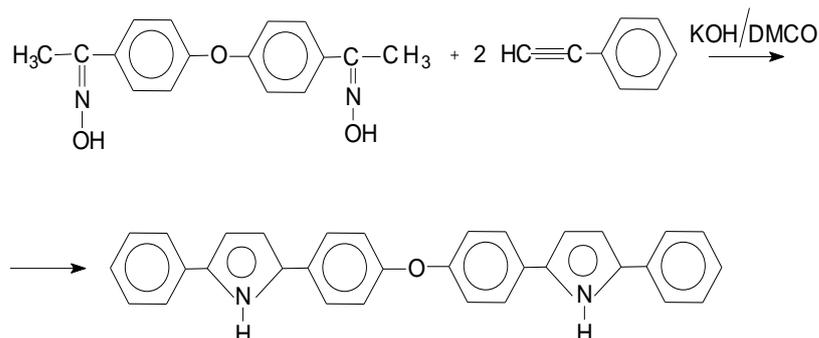
\* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

### Получение новых пирролсодержащих мономеров и модельных соединений на основе дикетоксима 4,4<sup>1</sup>-диацетилдифенилоксида, нахождение оптимальных условий проведения реакций

Синтез новых мономеров осуществляли реакциями гетероциклизации в диметилсульфоксиде. Как отмечалось ранее, этот растворитель активно используется при построении пиррольного кольца в реакции Трофимова Б.А., а также в реакциях получения простых ароматических полиэфиров, протекающих по механизму неравновесной нуклеофильной поликонденсации. Его температура кипения (189°C) дает возможность проводить вышеуказанные реакции при оптимальных температурах, он хорошо растворяется в воде, что об-

легчает высадку и промывку продукта реакции. Не менее важным для производства является его дешевизна, т.к. он является отходом целлюлозно-бумажной промышленности.

Оптимальные условия проведения гетероциклизации изучались на примере реакции получения модельного соединения с двумя пиррольными циклами при взаимодействии дикетоксида 4,4'-диацетилдифенилоксида и этилбензола (молярное соотношение 1:2):



**Схема 1**

Результаты исследований представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Оптимальные условия синтеза ДПМС -1**

T = 100 °C; (K <sup>+</sup> )		C* = 0,4 моль/л, (K <sup>+</sup> )	
C*, моль/л	Выход, %	T, °C	Выход, %
0,3	80	90	78
0,4	89	100	89
0,5	82	110	84
0,7	76	120	73

C\* - концентрация дикетоксида 4,4'- диацетилдифенилоксида в ДМСО

При концентрации дикетоксида 4,4'- диацетилдифенилоксида в ДМСО 0,5 моль/л реакционная система становится гетерогенной, что затрудняет протекание реакции гетероциклизации.

Изменяя соотношения дикетоксида 4,4'-диацетилдифенилоксида и 1,4-диэтилбензола, в установленных оптимальных условиях были синтезированы новые мономеры, содержащие пиррольные циклы – дикетоксим (ПСМ-1) и диэтилпроизводное (ПСМ-2).

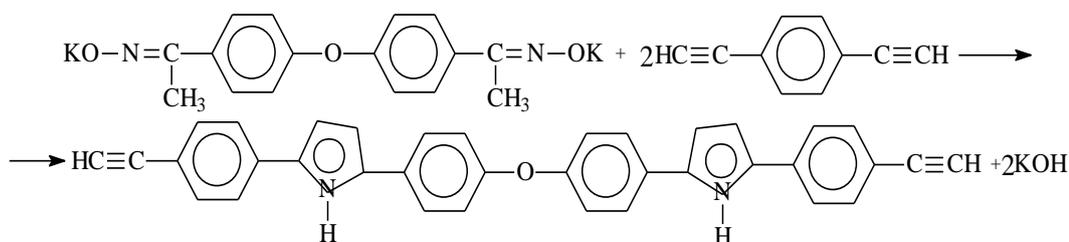


Схема 2

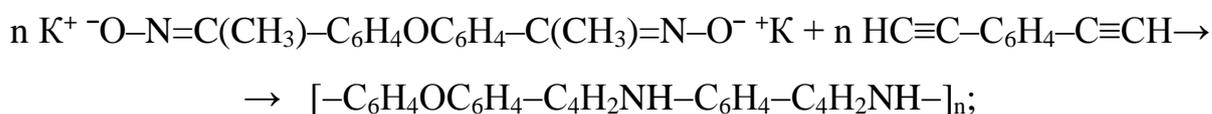
Таблица 3 - Обобщенные данные ИК- и ПМР-спектров новых пирролсодержащих соединений

Брутто формула новых пирролсодержащих соединений	Обобщенные данные $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ и $\delta$ , $^1\text{H}$ м.д.	
	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\delta$ , $^1\text{H}$ м.д.
ПСМ-1 $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{N}_4$	1235(Ph-O-Ph); 1416, 1433, (C=N-O); 1642, 1674(>C=O); 3213(-OH)	2,25(-N=C-CH <sub>3</sub> ); 7,05; 7,7; 7,95 (Ar-H); 11,05(-OH)
ПСМ-2 (М-8) $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4$	735, 926, 1309, 1500, 1593, (-Pyr-, -Ph-); 1241(Ph-O-Ph); 1405-1413(C=N-O); 3000-3300(N-H; -OH)	2,25(-N=C-CH <sub>3</sub> ); 6,65, 6,57 (Pyr-H); 7,05; 7,95 (Ar-H); 8,03(N-H); 11,05(-OH)
ДПМС-1 $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{ON}_2$	735, 926, 1309, 1500, 1593, (-Pyr-, -Ph-); 1241(Ph-O-Ph); 2215-2220(C≡C); 3252 (N-H)	2,65(-C≡CH); 6,65, 6,57 (Pyr-H); 7,05; 7,7; 7,95 (Ar-H); 8,03(N-H);

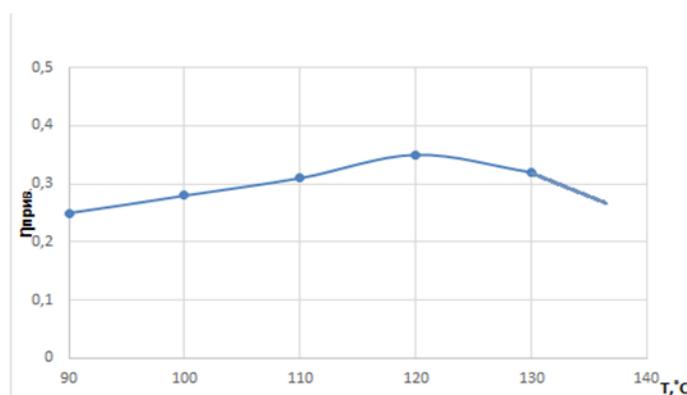
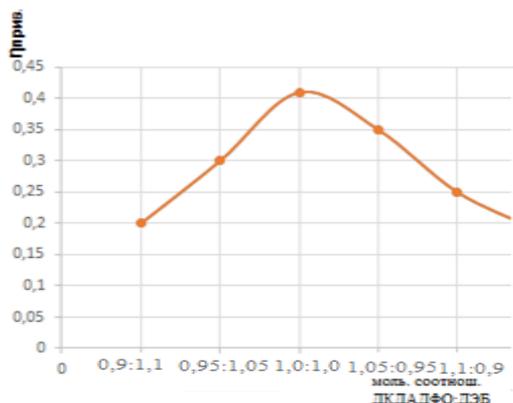
### Исследование закономерностей реакции полигетероциклизации при синтезе полифениленэфирпиррола

Ранее реакцию Трофимова Б.А. использовали только для получения пирролов различного строения и поли(N-винилпирролов), когда пиррольные циклы являются боковыми ответвлениями, а полимеры с пиррольными циклами в основной цепи не получали.

Нами были изучены основные закономерности реакции полигетероциклизации при синтезе полиариленипиррола на основе дикетоксида 4,4'-диацетилдифенилоксида и 1,4-диэтинилбензола и объяснены с учетом предлагаемого механизма реакции.



Было изучено, что данная реакция, как и реакции поликонденсации успешно протекает только при эквимолекулярном соотношении мономеров. Известно, что соблюдение баланса функциональных групп – основное условие получения полимеров высокой молекулярной массы при поликонденсации, т.к. даже небольшой избыток одного из мономеров блокирует концевые группы растущей полимерной цепи.



**Рисунок 1** -Изучение зависимости выхода и вязкости полимера от соотношения мономеров **Рисунок 2**- Завсимость  $\eta_{пр}$  ПФЭП от температуры

Так, при 20 % мольном избытке 1,4-диэтинилбензола приведенная вязкость  $\eta_{пр}$  упала с 0,42 дл/г до 0,10 дл/г, наряду с этим на ИК-спектре ПФЭП исчез пик в области  $920 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий концевым кетоксимным –ОН группам в полимере.

В отличие от синтезов низкомолекулярных новых мономеров и модельных соединений, которые проводились при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , наилучшие результаты при синтезе полиариленаэфирпиррола были получены при  $120^\circ\text{C}$ . В этом случае за время 3 часа реакция практически заканчивалась образованием полимера с приведенной вязкостью 0,35 дл/г.

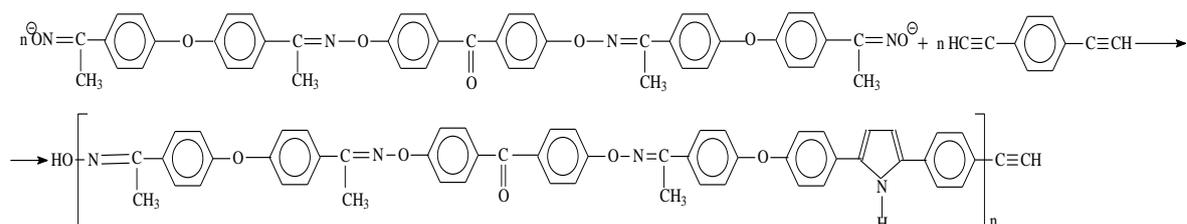
Дальнейшее повышение температуры синтеза нежелательно. Как отмечалось в литературном обзоре, при  $140^\circ\text{C}$  возможно протекание побочной реакции О-винилирования. Действительно, при повышении температуры выше  $120^\circ\text{C}$ , выход и  $\eta_{пр}$  ПФЭП снижался (рис. 2).

## Особенности синтеза новых сополимеров, содержащих пиррольные циклы

При создании сополимерных структур использовались реакции неравновесной поликонденсации при синтезе ароматических простых полиэфиров, протекающих по механизму ароматического нуклеофильного замещения, при оптимальных условиях, указанных в патентах, а также реакция полигетероциклизации, в оптимальных условиях, найденных нами для синтеза полифениленэфирпиррола. Для проведения реакций обрыва цепи, которые позволяли регулировать структуру и молекулярную массу сополимеров, а также облегчали процесс высаживания в  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дис}}$ , использовались монофункциональные соединения - кетоксим ацетофенона и этинилбензол.

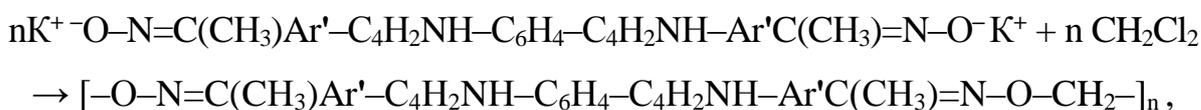
Ниже приведены схемы реакций, с помощью которых были синтезированы новые сополимеры:

### 1) Полифениленэфиркетонпирролоксимат (ПФЭКПО)



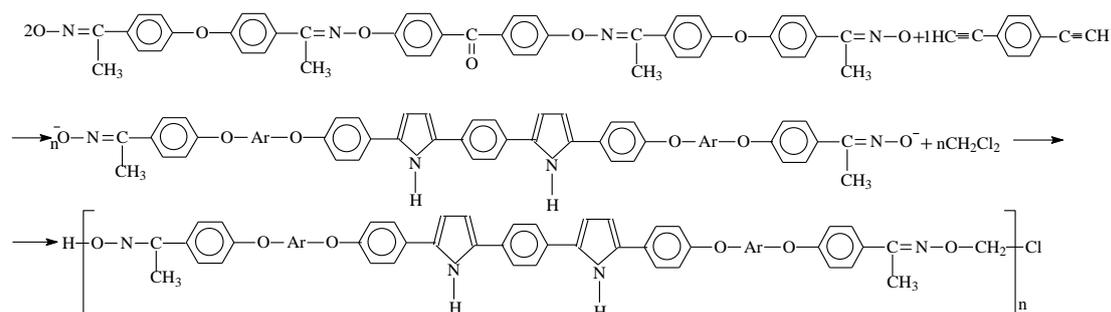
сополимер на основе синтезированного на кафедре органической химии и ВМС КБГУ НДКО-1 и 1,4-диэтинилбензола (ПМ-5).

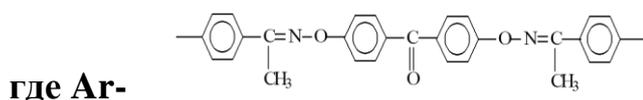
### 2) Полифениленэфирпирролформальоксимат



где  $\text{Ar}' = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ .

### 3) Полифениленэфиркетонпирролформальоксимат (ПФЭКПФО)





Общим для всех этих реакций является использование одного и того же растворителя ДМСО, концентрации реагентов (0,4-0,5 моль/ л), перевод дикетоксима в оксиматную форму с использованием КОН, азеотропная отгонка воды из реакционной системы.

**Таблица 4\*** -Данные элементного анализа (со)полимеров, содержащих пиррольные циклы

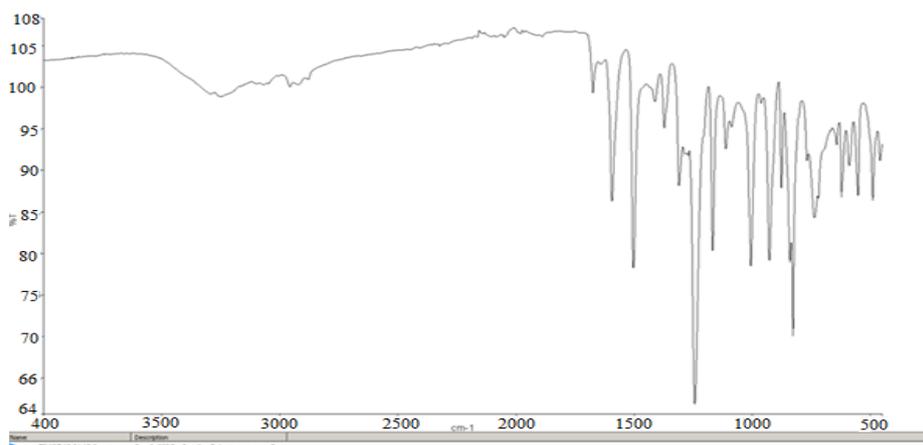
Брутто формула мономера, модельного соединения и элементарного звена (со)полимеров	Элементный анализ		
	С, %	Н, %	Н, %
Полифениленэфирпиррол (ПФЭП) C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>2</sub>	<u>83,14</u> 83,42	<u>4,94</u> 4,81	<u>7,25</u> 7,49
Полифениленэфиркетонпирролоксимат ПФЭКПО (C <sub>55</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	<u>78,14</u> 78,57	<u>4,91</u> 5,24	<u>6,35</u> 6,67
Полифениленэфирпирролформальоксимат (ПФЭПФО) C <sub>43</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	<u>76,75</u> 77,01	<u>4,73</u> 5,07	<u>8,05</u> 8,36
Полифениленэфиркетонпирролформальоксимат (ПФЭКПФО) C <sub>101</sub> H <sub>78</sub> O <sub>12</sub> N <sub>8</sub>	<u>76,34</u> 76,04	<u>4,94</u> 4,89	<u>7,25</u> 7,03

\* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

**Таблица 5\*** -Результаты ИК- и ПМР-спектроскопии (со)полимеров, содержащих пиррольные циклы

Брутто формула ЭЗ полимера	ν, см <sup>-1</sup> и δ, <sup>1</sup> Н м.д.	
	ν, см <sup>-1</sup>	δ, <sup>1</sup> Н м.д.
ПФЭП C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>2</sub>	715,725,1310,1595(-Pyr-, -Ph-); 1242(Ph-O-Ph); 3400(-NH)	8,03 (N-H); 7,09,7,14,7,27 (-Ph-H); 6,65,6,57(-Pyr-H)
ПФЭКПО C <sub>55</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	721,764,1306,1498,1590(-Pyr-, -Ph-); 1237(Ph-O-Ph); 1647,1675(>C=O); 3400(-NH)	—
ПФЭПФО C <sub>43</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	1053(-CH <sub>2</sub> -O-); 1235(Ph-O-Ph); 3400(-NH)	—
(ПФЭКПФО) C <sub>101</sub> H <sub>78</sub> O <sub>12</sub> N <sub>8</sub>	697,758,1310,1494,1589(-Pyr-, -Ph-); 1053(-CH <sub>2</sub> -O-); 1235(Ph-O-Ph); 1416,1433,1449(C=N-O); 1647,1675 (>C=O); 3400(-NH)	—

\*\* ЭЗ - элементарное звено



**Рисунок 3-** ИК-спектр полифениленэфиркетонпирролоксимата (ПФЭКПО)

### **Физико-химические свойства синтезированных (со)полимеров**

Ниже представлены физико-химические и термические свойства ПФЭП и новых синтезированных сополимеров ПФЭКПО, ПФЭПФО, ПФЭКПФО. Отметим, что указанные выше полимеры и сополимеры регулярного строения обладают комплексом ценных свойств. Они растворяются в некоторых хлорсодержащих растворителях и АДПР (например, ДМСО), имеют приведенную вязкость в хлороформе ( $\eta_{пр}$ ) 0,35-0,5 дл/г, что позволяет получить методом полива слабо окрашенные прозрачные пленки в ряде случаев с высокой адгезией к стеклу. В случае повторного растворения данной пленки при нагревании и последующей заливке образовывалась пленка красно-коричневого цвета.

Полимеры имели приведенную вязкость ( $\eta_{пр}$ ) 0,35-0,5 дл/г и образовывали методом полива из раствора в хлороформе на целлофановой подложке слабо окрашенные прозрачные пленки.

**Таблица 6-** приведенная вязкость синтезированных новых сополимеров

(Со)полимеры (элементарное звено)	$\eta$ , дл/г
ПФЭП ( $C_{29}H_{22}O_4N_2$ )	0,45
ПФЭКПО ( $C_{55}H_{44}O_5N_4$ )	0,47
ПФЭПФО ( $C_{43}H_{34}O_4N_4$ )	0,39
ПФЭКПФО ( $C_{101}H_{78}O_{12}N_8$ )	0,57

**Таблица 7 - Изменение массы пленочных образцов ПФЭП в процессе химического старения**

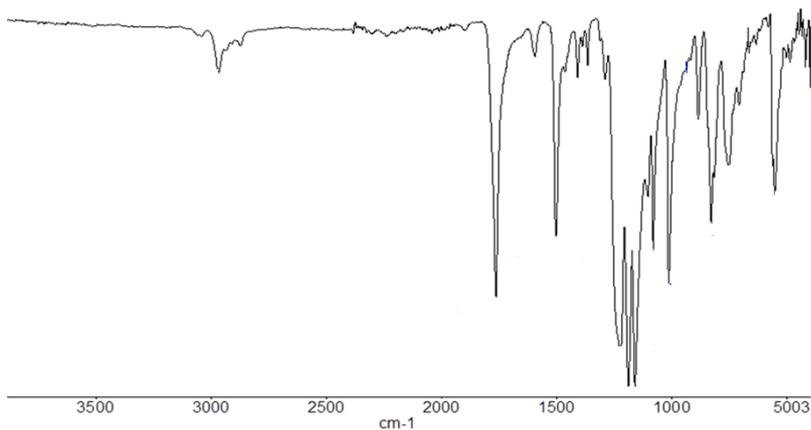
Масса образцов, г за время, час								
0	24	48	72	96	120	336	504	672
Гидроксид натрия, 10%								
0,030	0,030	0,0265	0,0265	0,0255	0,023	0,017	0,012	0,0034

Представлялось интересным выяснить, можно ли использовать синтезированный полигетероарилен, содержащий оксиматные группировки и пиррольные циклы, в качестве модифицирующей добавки к полимерам, выпускаемым в промышленных масштабах с целью улучшения их эксплуатационных свойств. С этой целью был синтезирован полифениленэфиркетонпирролформальоксимат. Дизайн данного сополимера строился таким образом, чтобы он в полимерной цепи имел группировки, которые имеются в различных промышленных полимерах; это факт должен способствовать их хорошему совмещению. Следует отметить, что наличие в цепи ПФЭКПФО пиррольных фрагментов, обладающих повышенной адгезией, будет также способствовать хорошей адгезии к матрицам различной природы, включая и коммерческие полипирролы. В настоящее время из-за низкой механической прочности и невысокой стабильности они не отвечают по ряду показателей возросшим требованиям науки и техники.

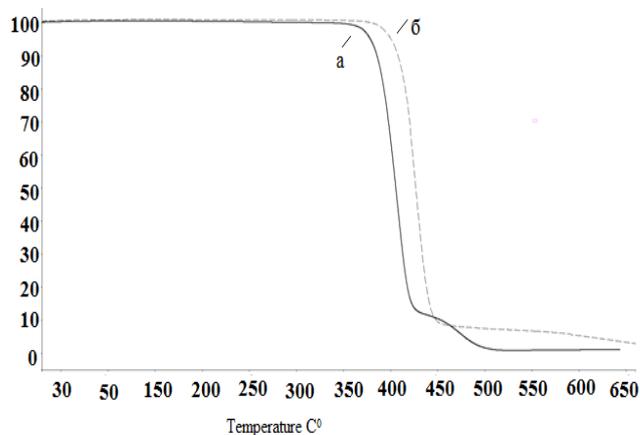
ПФЭКПФО был использован в качестве модифицирующей добавки для ПБТФ марки D 201 и поликарбоната марки Carbomix-6 в количестве до 1%.

При сравнении ИК-спектров ПБТФ и поликарбоната без модификатора и с ним видно, что при наличии модификатора ПФЭКПФО в ИК-спектрах появляется полоса поглощения  $1594 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая валентные колебания NH группы пиррольного кольца (см. рис.5)

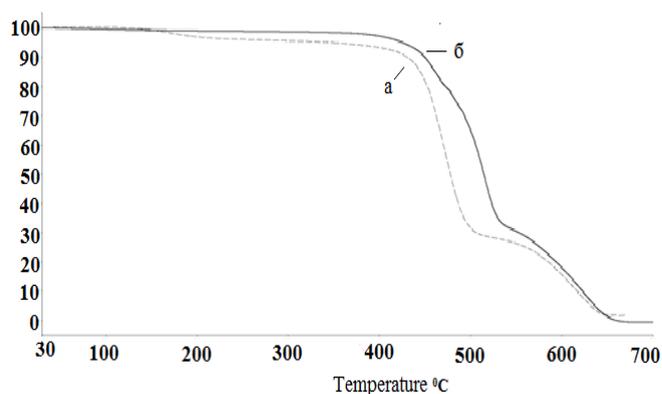
Как видно из кривых термического анализа ТГ, добавление 0,25% ПЭКПФО приводит к увеличению термостойкости ПБТФ (рис. 5). ТГ модифицированного ПБТФ, проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы лежит в интервале температур  $390-450^\circ\text{C}$ , коксовый остаток – 8%,  $600^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 4** - ИК-спектр ПК-Carbomix-6 + 0,5% ПФЭКПФО



**Рисунок 5** – Кривые ТГ: а- ПБТФ; б- ПБТФ + 0,25% ПФЭКПФО



**Рисунок 6**- кривые ТГ: а- ПК; б- ПК + 0,5% ПФЭКПФО

Термогравиметрический анализ композиций ПК-Carbomix-6 + 0,5% ПФЭКПФО, проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы лежит в интервале температур 440-560<sup>0</sup>С, коксовый остаток – 6%, 650<sup>0</sup>С. (рисунок 6-7). Термостойкость при этом увеличивается на 30<sup>0</sup>С.

## Выводы

1. Синтезированы и идентифицированы мономеры, полимеры и сополимеры, обладающие новым сочетанием взаимосвязи химических фрагментов в их составе (фенильные радикалы –простая эфирная связь –оксиматные группы –пиррольные циклы)
2. Исследованы основные закономерности их синтеза, найдены оптимальные условия поликонденсации и полигетероциклизации в ДМСО
3. Для новых мономеров, модельных соединений и (со)полимеров данные элементного анализа подтвердили качественный и количественный состав целевых продуктов по основным элементам (углероду, водороду, азоту), значениями основных ИК- и ЯМР-<sup>1</sup>H пиков, также изучены их термические свойства
4. С учетом особенностей SN<sub>2</sub><sup>аром</sup> механизма и факторов химического строения исходных мономеров, на основе относительно малоактивного 4,4'-дихлорбензофенона в ДМСО предложены оптимальные схемы поэтапного препаративного получения различных мономерных и полимерных структур гетероариленов.
5. Были исследованы основные физико-химические свойства, синтезированных мономеров и полимеров такие, как ИК- и ПМР-спектры, для ряда полимеров и композиций полибутилентерефталата с полифениленэфирпирролформальдоксиматом (ПФЭКПФО) определены морфология, проведен термический (ТГ, ДТГ, ДТА, ДСК).
6. Полученные данные показали, что впервые синтезированные пленкообразующие со(полимеры) обладают хорошей растворимостью, высокой химической и термической стойкостью, большим коксовым остатком.
7. Реакцией полигетероциклизации в ДМСО на основе синтезированных дикетоксимов и диэтинилпроизводных получены полифениленэфирпирролы заданного строения; расширен структурный ассортимент пирролсодержащих мономеров, на их базе получены (со)полимеры.

## **Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах ВАК РФ**

1. Кожемова, К.Р. Синтез и свойства новых полиформальоксиматов / Мусаев, Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Гашаева Ф.А., Кожемова, К.Р. Балаева М.О., Миляева З.Р.// Известия КБГУ- Нальчик 2012.-№2.-С.118-121.
2. Кожемова, К.Р. Новые ароматические полимеры карбо- и гетероциклического строения и их композиты с полиалкилентерефталатами / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Леднев О.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р. // Известия КБГУ.- Нальчик 2012.- №2.- С. 12-13
3. Кожемова, К.Р. Новые полифениленэфиркетоны, содержащие оксиматные группы / Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р., Жанситов А.А. // Известия КБГУ. - Нальчик 2013. -№4.-С.108
4. Кожемова, К.Р. Совместный процесс полигетероциклизации и поликонденсации при синтезе сополиэфирпирролформальоксимата / Мусаев, Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р., Балаева М.О.// Известия КБГУ. -Нальчик 2013. -№4.-С.106

## **Научные статьи в сборниках и материалах конференций**

1. Кожемова, К.Р. Получение и свойства полиэфирсульфоноксимата, полиэфиркетонноксимата / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Кожемова К.Р., Гашаева Ф.А., Балаева М.О., Миляева З.Р.// Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2012».-Нальчик 2012.- С.360-364
2. Кожемова, К.Р.Получение полимера, содержащего в основной цепи пиррольный фрагмент/ Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Балаева М.О., Миляева З.Р.// Материалы 2 республиканской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты».- Нальчик 2012.-С. 63-66

3. Кожемова, К.Р. Полифениленэфиркетоноксимат и способ его получения / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Гашаева Ф.А. // Материалы международной научной конференции студентов аспирантов и молодых ученых «Перспектива -2011». - Нальчик 2011. -С129-131
4. Кожемова, К.Р. Новые полимеры на основе 4,4'- диацетилдифенилового эфира / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Гашаева Ф.А. Материалы 17 международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» // Нальчик 2011. - С.94-97
5. Кожемова, К.Р. Синтез и свойства полиформальдоксимата / Мусаев, Ю.И. Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Мурзамуратова Л.С..Кожемова К.Р. // Материалы 7 международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» -Нальчик 2012. - С 48-51
6. Кожемова, К.Р. Новые полимеры на основе калиевого дикетоксима 4,4<sup>1</sup>-ди-ацетилдифенилоксида и их композиты с промышленными полимерами / Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Кожемова К.Р., Гашаева Ф.А., Балаева М.О., Миляева З.Р. // Новое в полимерах и композитах. -Нальчик 2012. -С.31-32
7. Кожемова, К.Р. Синтез полифениленэфирпиррола на основе калиевого дикетоксима и фенилацетилена / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Балаева М.О., Миляева З.Р., Макоева М.Х. // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива 2013». - Нальчик 2013. -С.192-194
8. Кожемова, К.Р. Новые полимеры на основе дикетоксима 4,4'- диацетилдифенилового эфира / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р., Гашаева Ф.А., Миляева З.Р. // Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР. - Нальчик 2011. - С.38-41
9. Кожемова, К.Р. Особенности синтеза пирролсодержащего сополимера на основе калиевого диоксимата и хлористого метилена / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова, К.Р., Балаева М.О., Миляева З.Р., Макоева М.Х. // Материалы 3 Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых

«Перспективные инновационные проекты молодых ученых». -Нальчик 2013. С.42-44.

10. Кожемова, К.Р. Сополимеры пиррола на основе калиевого дикетоксима и хлористого метилена / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова, К.Р., Балаева М.О., Миляева З.Р., Макоева М.М. Материалы 9 Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». - №9 - Нальчик 2013. – С.142-144.

#### **Патенты**

Кожемова К.Р., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Способ получения полифениленэфиркетоноксимата // Патент РФ №2537402