

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИАРИЛЕНПИРРОЛОВ

¹Мусаев Ю.И., ¹Мусаева Э.Б., ¹Кожемова К.Р.*, ²Санакоева М.О., ¹Байказиев А.Э., ¹Молоканов Г.О.

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
²*Юго-Осетинский Государственный Университет им. А.А. Тибилова*

*kozhemova88@mail.ru

Исследованы процессы синтеза новых ароматических дикетоксимов для использования их в реакциях получения полиариленипирролов. Реакцией гетероциклизации получено модельное соединение, определены оптимальные условия синтеза. Подтверждены структуры полученных веществ.

Ключевые слова: ароматические дикетоксимы, синтез, полиариленипирролы, гетероциклизация.

SYNTHESIS OF NEW MONOMERS FOR THE POLYHETEROCYCLIZATION REACTION IN THE PRODUCTION OF POLYARYLENEPYRROLES

¹Musaev Yu.I., ¹Musaeva E.B., ¹Kozhemova K.R., ²Sanakoeva M.O., ¹Baikaziev A.E., ¹Molokanov G.O.

¹*Kabardino-Balkarian State University*
²*South-Ossetian State University*

The processes of synthesis of new aromatic diketoximes for their use in reactions for the production of polyarylenepyrroles are investigated. A model compound was obtained by the heterocyclization reaction, optimal synthesis conditions were determined. The structures of the obtained substances have been confirmed.

Keywords: aromatic diketoximes, synthesis, polyarylene pyrroles, heterocyclization.

Среди различных классов полимеров важное место занимают полипирролы.

Известно, что полимеры, содержащие пиррольные фрагменты, обладают комплексом ценных свойств: металлоподобной электропроводностью, фото-чувствительностью, биоцидными свойствами, что, естественно, вызывает к ним большой интерес.

В последние годы существенный интерес ученых вызывает электропроводящие полимеры, в частности, полипирролы. За развитие этого направления в науке в последнее время неоднократно присуждались Нобелевские премии. На основе таких полимеров уже созданы световоды, полупроводниковые транзисторы и теристоры.

В настоящее время на основе таких полимеров ведутся работы по созданию реально плоских телевизорных экранов, дорожных знаков, плоских дисплеев компьютерных мониторов, конденсаторов, элементов памяти компьютеров, фотопреобразователей, электронных оптических переключателей и устройств памяти.

Для получения полипирролов в зависимости от структуры исходных мономеров используются реакции химического или электрохимического инициирования полимеризации, при этом полимерная цепь образуется либо за счет химических превращений пиррольного цикла (т. е. нарушается сопряжение), либо за счет винильной группы [1].

В 1970 г. лауреатом Государственной премии РФ Б.А. Трофимовым была открыта реакция получения пирролов путем гетероциклизации кетоксимов с ацетиленом и его производными в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии суперосновной пары ДМСО-сильное основание (Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-винилпирролы – Новосибирск: Наука, 1984). Следует отметить, что таким способом этими авторами были синтезированы различные низкомолекулярные органические соединения, содержащие пиррольные циклы, а также N-винилпирролы, из которых реакцией полимеризации по винильной группе получили полиэтиленпирролы, содержащие пиррольные циклы как боковые

ответвления [2].

Используя ароматические дикетоксимы и диэтинилпроизводные, нами был разработан новый способ получения полиариленипирролов различного строения реакцией полигетероциклизации, при этом пиррольные циклы входят непосредственно в полимерную полисопряженную цепь без химических изменений в пиррольном цикле. Получаемые нами реакцией полигетероциклизации полиариленипирролы не имеют аналогов, содержат в основной цепи (сопряженной) пиррольные циклы, ароматические фрагменты, мостиковые группы. Такие структурные сочетания способствуют увеличению термостойкости, молекулярной массы и растворимости полимера. Проведенные нами исследования физико-химических свойств этих полимеров показали, что они имеют достаточно высокие значения приведенной вязкости, растворяются в органических растворителях и образуют из раствора в хлороформе прочные эластичные пленки; эти полимеры обладают высокой адгезией, высокой термостойкостью, не проводят электрический ток без допирования. После допирования удельная проводимость может достигать 10–100 см/см.

Маточные растворы после выделения и промывки водой этих полиариленипирролов обладали биоцидными свойствами по отношению к грамм-положительным и грамм-отрицательным микроорганизмам, а также убивали туберкулезную палочку.

Полиариленипирролы можно наносить методом полива из раствора на подложку, тем самым придавая ей необходимые свойства. Перспективным направлением таких электропроводящих полимеров, легко поддающихся формированию и обработке, является миниатюризация в микроэлектронике с использованием в электронных твердотельных схемах компонентов нужной конфигурации с размерами молекулярного уровня. Они перспективны для создания межэлементарных соединений с размерами молекулярного подуровня (1 нм), изготовления высоковольтных кабелей, допированных таким образом, что проводящей частью окажется центральная, а наружная будет изолятором, в различных устройствах электротехнического и электронного оборудования и электроприборостроения [3].

Систематическое изучение нового синтеза пирролов из кетоксимов и ацетиленов продолжается. Можно надеяться, что это приведет не только к дальнейшему рассмотрению препаративных возможностей реакции, но и к открытию ее новых вариантов и аналогов. Возросшая доступность пирролов уже стимулирует синтетические и теоретические исследования в данной области.

Полигетероциклизацию дикетоксимов с ароматическими диэтинилпроизводными проводят в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии суперосновной пары ДМСО–сильное основание. Для образования пиррольного цикла у атома азота должен быть метильный или этильный заместитель.

Нами были синтезированы дикетоксимы 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана и *n*-диацетилбензола.

Экспериментальная часть

а) Получение 2,2-дифенилпропана (схема 1)

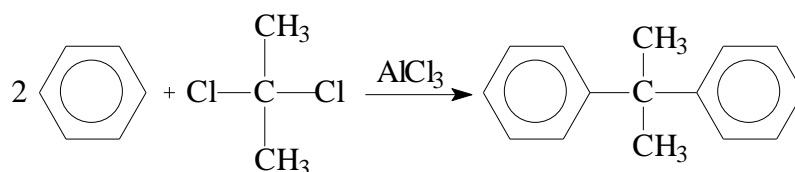


Схема 1

В смесь 330 мл бензола и 16,5 г AlCl_3 (0,1 моль) при 5 °С за 1 час внесли 38 г (0,33 моль) 2,2-дихлорпропана, перемешивали 2 часа при 18 °С, разлагали льдом, получили 28,2 г 2,2-дифенилпропана. Выход составил 42,6 % от теоретического. Температура кипения 115–117 °С/2 мм, n_D^{18} 1,5720.

б) Синтез 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана (схема 2)

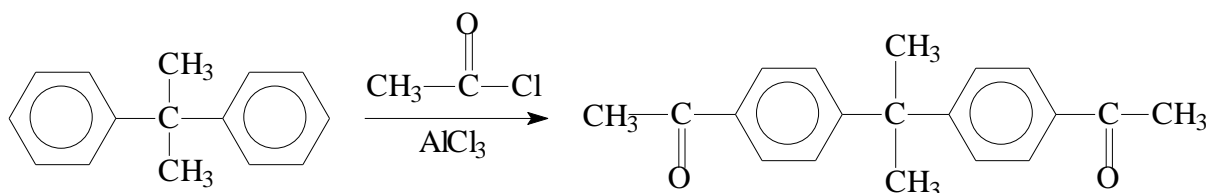


Схема 2

К 28,2 г (0,15 моль) полученного 2,2-дифенилпропана и 70 г (0,9 моль) ацетилхлорида в 130 мл дихлорэтана прибавили 136 г AlCl_3 за 1 час при 5 °С, перемешивали 0,5 часа при 18 °С, 1 час при 50 °С, разлагали льдом, получили 20 г 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана. Выход составил 49,0 %, температура кипения 215–220 °С/1 мм.

в) Синтез дикетоксимов 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана и *p*-диацетилбензола (схемы 3 и 4)

Синтез дикетоксима 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана

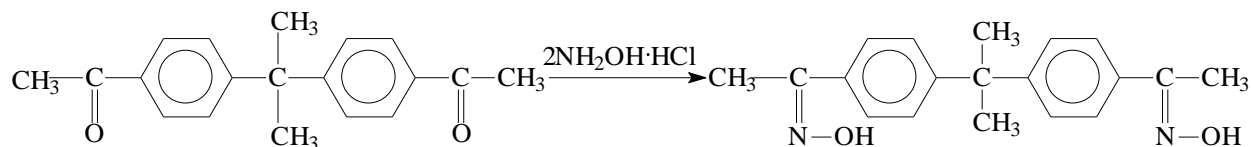


Схема 3

Синтез дикетоксима *p*-диацетилбензола

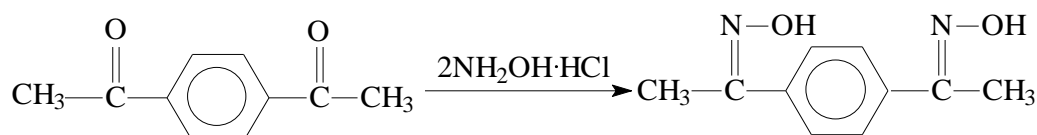


Схема 4

К раствору 0,12 моль дикетона и 30 г (0,43 моль) солянокислого гидроксилamina в 100 мл этанола, помещенному в круглодонную колбу емкостью 250 мл добавили 40 г (1 моль) кристаллического гидроксида натрия. Кипятили с обратным холодильником 40 мин. Затем вылили реакционную массу в смесь 60 мл концентрированной соляной кислоты с 500 мл дистиллированной воды. Выпавший дикетоксим отфильтровали, промыли водой, отжали на фильтре и высушили в вакуумном шкафу. Продукт перекристаллизовали из 96 %-ного этанола.

Для дикетоксима 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана найдено, %: С=73,68; Н=7,23; N=9,21. Для $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ вычислено %: С=73,55; Н=7,42; N=9,03.

Для дикетоксима *p*-диацетилбензола найдено, %: С=62,75; Н=6,05; N=14,21. Для $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ вычислено %: С=62,5; Н=6,25; N=14,58.

Обсуждение результатов

На первой стадии нами из бензола и диметилдихлорметана был получен 2,2-дифенилпропан (схема 1), который был ацилирован ацетилхлоридом по реакции Фриделя – Крафтса (схема 2). Дикетоксимы 2,2-(диацетилдифенил)пропана и *p*-диацетилбензола были получены при обработке дикетонов солянокислым гидроксилaminом по разработанной нами методике (схема 3, 4).

Для синтезированных дикетонов (премономеров) в ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения в области 1615–1650 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$), 1370–1385 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$). В ИК-спектрах дикетоксимов исчезает полоса поглощения в области 1615–1650 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$) и появляется в области 1406–1412 cm^{-1} (колебания $>\text{C}=\text{N}-$ группы), а в области 300–3300 cm^{-1} наблюдается широкая полоса поглощения, соответствующая колебаниям $-\text{OH}$ группы.

В спектрах ПМР всех синтезированных 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 $-\text{OH}$ группы [4].

Оптимальные условия проведения реакции гетероциклизации изучались на примере реакции получения модельного соединения с двумя пиррольными циклами при взаимодействии дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида и этинилбензола (мольное соотношение 1:2) (схема 5).

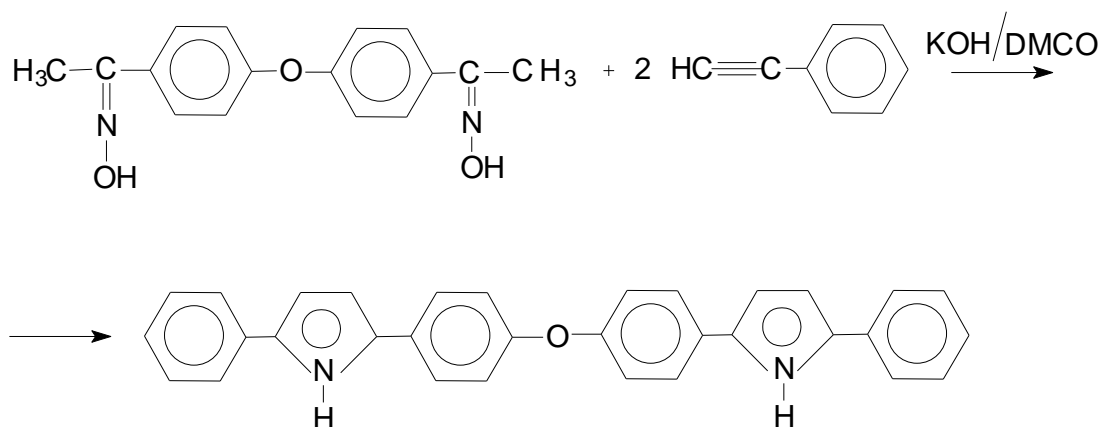


Схема 5

Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оптимальные условия синтеза ДПМС-1

T = 100 °C; (K ⁺)		C* = 0,4 моль/л, (K ⁺)	
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 diketoxима 4,4¹-диацетилдифенилоксида в ДМСО.

При концентрации diketoxима 4,4¹-диацетилдифенилоксида в ДМСО более 0,5 моль/л реакционная система становится гетерогенной, что затрудняет протекание реакции гетероциклизации.

Таким образом, на примере модельного соединения были исследованы основные закономерности реакции гетероциклизации с образованием пиррольных циклов. Для новых мономеров и модельного соединения данные элементного анализа подтвердили качественный и количественный состав целевых продуктов по основным элементам (углероду, водороду, азоту); значения основных ИК – и ЯМР-¹H пиков также соответствуют предполагаемым структурам.

Библиография

1. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дисс. ... д-ра хим. наук. Н., 2004. 301 с.
2. Коршак В.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 695 с.
3. Трофимов Б.А., Михалева А.И., Коростова С.Е., Калабин Г.А. Винилирование пирролов в диметилсульфоксиде // Химия гетероциклических соединений. 1977. № 2. С. 994.
4. Miwako M. Nitrogen fixation: synthesis of heterocycles using molecular nitrogen as a nitrogen source // Bull. Chem. Soc. J. 2004. V. 77. P. 1655–1670.