

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
И ПРАКТИЧЕСКИЕ
АСПЕКТЫ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ

материалы
Международной научно-практической
конференции

Ташкент, 17-18 марта 2023 г.

FP-99.

СИНТЕЗ ПОЛИАРЕНАМИДОФОСФИТОВ И ПОЛИАРЕНФЕНИЛФОСФОНИТОВ

Блохин Юрий Иванович,

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии имени профессоров С.И.Афонского и А.Г.Малахова ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И.Скрябина»

Эргашов Мансур Ярашович,

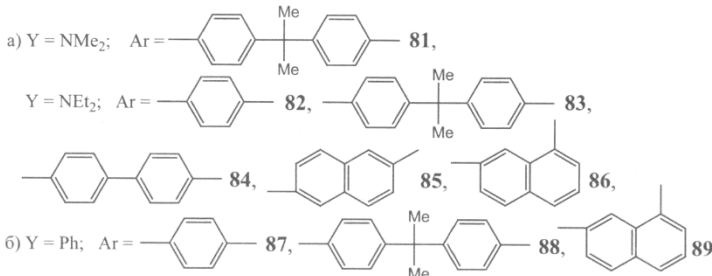
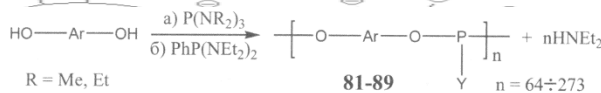
кандидат химических наук, профессор кафедры органической и физколлоидной химии «Бухарский государственный университет».

Разработан эффективный метод синтеза полимерных аренамидофосфитов и аренфенилфосфонитов путем конденсации амидов кислот трехвалентного фосфора с двухатомными фенолами. Строения полученных новых полимерных продуктов изучено разными физико-химическими методами.

Ключевые слова: поликонденсация, фенолы, амиды, полимеры, спектры, полиэфиры, дифракция, термogrавиметрия.

До начала нашего исследования предпринимались попытки синтеза фосфор(III)содержащих полиэфиров без строгого доказательства их строения и указания характерных условий реакции [1].

Для получения полимерных аренамидофосфитов и аренфенилфосфонитов разработан простой и эффективный метод синтеза – фенолизом амидов кислот трехвалентного фосфора (фосфористой и фенилфосфонистой) при эквимольных соотношениях реагентов [2-4]:



Этот метод позволяет синтезировать высокомолекулярные фосфор(III)ареновые соединения с выходами, близкими к количественным. Следовательно, разработанный метод актуален как для препаративной, так и для прикладной химии.

По сравнению с полимеризационными процессами, протекающими в присутствии катализаторов, разработанные методы поликонденсации осуществляются без иницирующих добавок. При этом выделяющийся низкокипящий диэтиламин легко и полностью удаляется из реакционной среды в слабом вакууме (20+30 мм. рт. ст.), не загрязняя тем самым полученный полимер.

Синтезированные полиэфиры 1-9 представляют собой прозрачные вещества разной твердости, растворяются в органических растворителях значительно труднее, чем их соответствующие олигомерные производные.

С целью оптимизации технологии эти реакции проводились в основном без растворителя. Установлено, что при строгом выдерживании найденных условий (температура 120°C, в течение двух часов и атмосфере сухого инертного газа) процесс осуществляется направленно, так как спектрометрическими методами идентифицируется образование только полимерного продукта. Одновременно выявлено, что при температуре ниже оптимальной поликонденсация замедляется, а при более высокой - образующиеся продукты практически не растворяются в органических растворителях, что свидетельствует, очевидно, об их сшитых структурах.

В спектрах ЯМР³¹P каждого из синтезированных полиэфиров **1-9** содержится один синглетный сигнал в области 141.0-159.6 м.д. (табл.).

Таблица Основные характеристики полиаренамидофосфатов и полиаренфенилфосфонитов

Соединения	$T_{разм.}, ^\circ\text{C}$	Найденные молекулярные массы				Спектр ЯМР ³¹ P $\delta_p, \text{м.д.}$
		M_w	M_v	$n_w = M_w / w^*$	$n_v = M_v / w^*$	
1	102-104	44000	42000	146	139	141.0
2	116-118	21000	20000	100	95	142.2
3	128-130	90000	89000	273	269	141.0
4	112-114	37000	36000	128	125	141.0
5	110-112	53000	51000	201	194	141.3
6	99-101	39000	38000	148	144	141.3
7	87-90	23000	22000	106	102	158.9
8	120-123	82000	80000	245	239	157.5
9	114-117	18000	17000	67	64	159.6

w^* - масса мономерного звена.

В протонных спектрах полимерных производных фосфористой кислоты содержатся сигналы всех групп атомов водорода при теоретическом соотношении интенсивностей их линий. Так, в спектре ПМР полиаренамидофосфита **2** имеются: триплетный сигнал метильной группы δ 1.05 м.д. ($^3J_{HH}$ 7.0 Гц) и мультиплет с δ 3.31 м.д. ($^3J_{HP}$ 9.5/10.3 Гц) метиленовой группы при атоме азота, а также два дублета δ 7.16 и 7.54 м.д. ($^3J_{HH}$ 6.7 Гц) протонов аренового фрагмента, значение КССВ которых согласуется с литературными данными [5]. Наличие двух констант спин-спинового взаимодействия объясняется, вероятно, магнитной неэквивалентностью протонов этильных групп при атоме азота, вызванной заторможенным вращением вокруг связи P-N. Протонный спектр полиаренфенилфосфонита **7** характеризуется наличием трех мультиплетов δ 7.73 м.д., 7.48 м.д., 7.06 м.д. (м-, о-, п-) протонов фенильного заместителя при атоме фосфора, а также двух дублетов δ 7.21 м.д. и 7.58 м.д. ($^3J_{HH}$ 6.8 Гц) протонов гидрохинонового (аренового) фрагмента.

В ИК-спектрах синтезированных полиэфиров наблюдаются полосы поглощения 1190, 870 см^{-1} **2** и 1180, 865 см^{-1} **7**, соответствующие колебаниям связи P-O-C (аром.) [6], 1435 см^{-1} **7**,

характерная для группировки Р-С (арил.) [7], а также более низкочастотная - 930 см^{-1} 2, отвечающая фрагменту Р-N [6].

Найденные значения средневесовых (M_w) и средневязкостных (M_v) молекулярных масс для синтезированных соединений **1-9** свидетельствуют об их полимерной природе (см. табл.).

Согласно данным таблицы, полученные разными методами значения M_w и M_v температуры размягчения их в целом невысокие, что указывает, вероятно, на гибкость макромолекулярных цепей [8]. Методом дифракции рентгеновских лучей установлены структуры синтезированных полимерных производных фосфористой и фенилфосфонистой кислот. При этом показано, что исследованный, например, полиаренамидофосфит **3** имеет аморфную структуру, которая по сравнению с кристаллической (системой резких колец) содержит на полученной рентгенограмме одно характерное размытое кольцо (рис.1). Полученные данные о структуре фосфор(III)ареновых полимеров находятся в соответствии с найденными для них невысокими значениями температуры размягчения (табл.). Выявлено, что среднее расстояние между осями соседних сегментов макроцепей в исследуемых полиэфирах составляет около $5\text{ \AA}$.

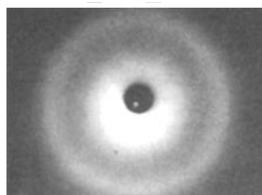


рис. 1. Рентгенограмма полиаренамидофосфита 3.

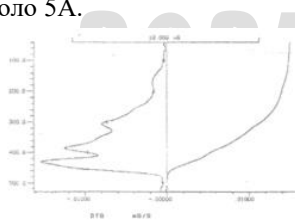


рис. 2. Термогравиметрическая характеристика полиаренамидофосфита 3.

Для синтезированных фосфор(III)ареновых полимеров проведено термогравиметрическое исследование. Так, на рис.2 показано уменьшение массы образца **3** в зависимости от повышения температуры. Причем, основные деструктивные процессы в полимере происходят в интервале температур $200-490^\circ\text{C}$, и на относительно небольшом участке повышения температуры от $408-490^\circ\text{C}$ идет значительная потеря массы образца, достигая 22%.

Следовательно, в зависимости от температуры потеря массы полиэфира **3** происходит с переменной скоростью, что определяется, очевидно, разной энергией связей в его молекуле.

Синтезы полимерных аренамидофосфитов и аренилфосфонитов **1-9** осуществлялись в найденных условиях без растворителя (в блоке). Синтез фосфор(III)ареновых полиэфиров без растворителя обусловлен также и селективностью реакции. В

частности, при взаимодействии, например, 1,7-нафтадиола с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты в эквимольных соотношениях реагентов и в среде о-ксилола, согласно данным масс-спектрометрии (ионизация осколками деления калифорния-252), наряду с полимерным продуктом 6 (m/z 43725) образуется примесь бисфосфамида (m/z 523), наличие которой подтверждается спектроскопией ЯМР³¹P.

Исследования показали, что также нестрого проходит поликонденсация в растворе между 1,7-нафтадиолом и диамидом фенилфосфонистой кислоты.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают найденные оптимальные условия поликонденсаций двухатомных фенолов с триазидами фосфористой и диамидами фенилфосфонистой кислот, протекающих селективно без растворителя.

1. Петров К.А., Евдаков В.П., Билевич К.А., Косырев Ю.С., Радченко В.П. //Высокомолекулярное соединение. 1964. Т.6. №1. С. 10-12.
2. Нифантьев Э.Е., Блохин Ю.И., Эргашов М.Я., Твердохлебова И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. №5. С. 1198-1201.
3. Эргашов М.Я. // Дисс. канд. хим. наук. М.:МПГУ, 1993. 90с.
4. Галиаскарова Ф.М. // Дисс. канд. хим. наук. М.:МПГУ, 1997. 104с.
5. Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М.: Мир, 1974. 176с.
6. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
7. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.:МГУ, 1979. 240 с.
8. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981. 284 с.

D.A. Ubaydullayev, T.S. Xoliqov, Ch.G'. Yodgorov, D.A.Mansurov

FP-96. OBTAINING THERMOPLASTIC STARCH USING A 3D PRINTER 411

Mirzoirova Violetta Alieva

Mukhamediev Mukhtar Ganievich

FP-97. СИНТЕЗ ПОЛИАРЕНАМИДОФОСФИТОВ И ПОЛИАРЕНФИНИЛФОСФОНИТОВ
414

Блохин Юрий Иванович,

Эргашов Мансур Ярашович,

FP-98. 3,3'-(ETEN-1,2-DIYLBIS(SULFANEDIYL))BIS(1H-1,2,4-TRIAZOL-5-AMIN) SINTEZI
419

Mavlonova Sh.R., Botirova S.A., Ayitbayev U.O., Xayrullayev G`.U.,

Torambetov B.S., Razzoqova S.R., Kadirova Sh.A.

FP-99. ИММОБИЛИЗАЦИЯ НА ПОЛИМЕРНЫЙ СОРБЕНТ АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА 2-НИТРОЗО-5-МЕТОКСИФЕНОЛА..... 422

Мадусманова Н.К.

Мирадхамова Г.У.

Набиев А.А.

Гафурова Д.А.

FP-100. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ КОМПОЗИЦИИ НА
ВЕЛИЧИНУ АДГЕЗИИ К СТАЛИ 426

Айгуль Шажалиевна Кыдыралиева

докторант,

Орал Курганбекович Бейсенбаев

д.т.н., профессор,

Жанна Казимовна Надирова

к.т.н, доцент,

Гульнора Полатовна Исмаилова

преподаватель,

Ахмаджон Собирович Ибадуллаев

д.т.н., профессор

FP-101. MODIFIKATSIYALANGAN SHOLI QOBIG'IGA CU²⁺ IONLARINING YUTILISH
KINETIKASI. 432

Yarmanov Sherimmat Xalillayevich, Botirov Sunnatjon Xudoyberdi

o'g'li, Bekchanov Davron Jumazarovich

СЕКЦИЯ №3: ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АНАЛИЗА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ436

FP-102. ФИЛЬТРЫ ДЛЯ ВОДЫ С ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫМ СОРБЕНТОМ В
КОМБИНАЦИИ С ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ437

Азат С.³, Акшулаков К.Ж.^{1,2}, Аскарулы К.³, Жантикеев У.Е.³,

Макаров Е.^{1,2}

FP-103. MANSUROV Z.A. SOME APPLICATIONS OF NANOCARBON MATERIALS FOR NOVEL DEVICES /
/ R. GROSS ETAL (EDS.), NONOSCALE-DEVICES FUNDAMENTALS, SPRINGER, 2006. P. 355-