Ткаченко Ігор Михайлович, старший науковий співробітник відділу хімії олігомерів та сітчастих полімерів, Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України. Назва дисертації: &laquo;Мономери та ароматичні поліетери з перфторованими моно- та біфеніленовими фрагментами&raquo;. Шифр та назва спеціальності 02.00.06 хімія високомолекулярних сполук. Спецрада Д26.001.25 Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Інститут хімії високомолекулярних сполук

Національна академія наук України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця

оформлена для наукової доповіді

ТКАЧЕНКО ІГОР МИХАЙЛОВИЧ

УДК 541.64:678.746.4:547.539.1

ДИСЕРТАЦІЯ

МОНОМЕРИ ТА АРОМАТИЧНІ ПОЛІЕТЕРИ З ПЕРФТОРОВАНИМИ

МОНО- ТА БІФЕНІЛЕНОВИМИ ФРАГМЕНТАМИ

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,

результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_(І.М. Ткаченко)

Науковий консультант

ШЕВЧЕНКО ВАЛЕРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ

член-кореспондент НАН України,

доктор хімічних наук, професор

КИЇВ – 2020

ЗМІСТ

Стор

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ………………………………… 28

ВСТУП…………………………………………………………………..... 32

РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ МОНОМЕРІВ З ПЕРФТОРАРОМАТИЧНИМИ

ЯДРАМИ…………………………………………………………………... 42

1.1. Статті………………………………………………………………. 44

● Синтез мономеров с фрагментом тетрафтор-1,4-

дифеноксибензола и различными типами реакционноспособных

групп. Український хімічний журнал, 2015, 81(1), 50…………….. 45

● Fluorinated allyl-, acetyl-, and bromo-containing hydroxylsubstituted phenyl ethers with a hexafluorobenzene or

decafluorobiphenyl central unit. Journal of Fluorine Chemistry,

2013, 149(1), 36……………………………………………………… 51

● Синтез фторированных азосодержащих бисфенолов. Доповіді

НАН України, 2010, 7, 136………………………………………….. 57

● Синтез и свойства азобисфенолов, содержащих в своем

составе октафторбифениленовые ядра. Доповіді НАН України,

2013, 3, 130…………………………………………........................... 63

● Synthesis and optical properties of new isomeric azo-containing

bis(2-hydroxybenzaldehydes) with tetrafluorobenzene units.

Mendeleev Communications, 2017, 27(6), 599………………………. 70

● Synthesis and optical properties of new isomeric core-fluorinated

azo-containing bis(2-hydroxybenzaldehyde)s. Journal of Molecular

Structure, 2018, 1173, 671…………………………………………… 73

● Synthesis and properties of hydroxylated core-fluorinated diamines

and polyurethanes based on them with azobenzene nonlinear optical

chromophores in the backbone. Polymer, 2013, 54(24), 6516……….. 81

● Азометинсодержащие, фторированные в ядро изомерные

23

бисфенолы. Український хімічний журнал, 2014, 80(2), 114…....... 91

● Синтез бис(пентафторфенил)азометинсодержащих мономеров

с перфторированными моно- и бифениленовыми центральными

ядрами. Доповіді НАН України, 2015, 4, 111………………………. 98

1.2. Патенти на корисну модель України………………………….. 100

● Ароматичні біс(пропаргіл)вмісні етери з перфторованими

моно- або біфеніленовими центральними ядрами як мономери

для триазолвмісних полімерів (Пат. № 109531). Заявл.

09.03.2016; Опубл. 25.08.2016, Бюл. № 16………………………… 105

● Перфторароматичні ізомерні бісфеноли з азометиновими

групами як мономери для поліетеруретанів (Пат. № 68715).

Заявл. 06.09.2011; Опубл. 10.04.2012, Бюл. № 7…………………... 109

● Перфторароматичні ізомерні дифторфенілазометинфенілові

етери як мономери для поліетеразометинів (Пат. № 88646)

17.10.2013; Опубл. 25.03.2014, Бюл. № 6……….............................. 114

● Алілвмісні бісфеноли з перфторованими ядрами як мономери

для поліарилових етерів (Пат. № 63449). Заявл. 11.03.2011;

Опубл. 10.10.2011, Бюл. № 19……………………………………… 119

● Ацетилвмісні бісфеноли з перфторованими ядрами як

мономери для поліарилових етерів (Пат. № 70389). Заявл.

17.11.2011; Опубл. 11.06.2012, Бюл. № 11………………………… 122

● Біс(нонафторбіфеніл)вмісні мономери для отримання

поліарилових етерів (Пат. № 99345). Заявл. 15.01.2015; Опубл.

25.05.2015, Бюл. № 10………………………………………………. 127

1.3. Тези наукових доповідей………………………………………... 131

РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ OЛІГОЕТЕРІВ ТА ПОЛІЕТЕРІВ З МОНО- ТА

БІФЕНІЛЕНОВИМИ ПЕРФТОРАРОМАТИЧНИМИ ЯДРАМИ……... 145

2.1. Статті……………………………………………………………… 146

● Synthesis of meta-linked fluorinated oligo(arylene ether) with

24

hydroxyl end groups. Полімерний журнал, 2018, 40 (1), 41..……… 147

● Synthesis, gas transport and dielectric properties of fluorinated

poly (arylene ether)s based on decafluorobiphenyl. Materials

Chemistry and Physics, 2016, 183, 279…………………………......... 152

● Мета-замещенный полиариловый эфир, содержащий

октафторбифениленовые фрагменты. Полімерний журнал, 2017,

39 (2), 129……………………………………………………………. 161

● Synthesis of perfectly alternating and statistical meta-linked

fluorinated poly(arylene ether) copolymers containing

octafluorobiphenylene and trifluoromethyl units. Macromolecular

Research, 2017, 25(2), 112…………………………………………... 167

2.2. Тези наукових доповідей………………………………………... 175

РОЗДІЛ 3. ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ФТОРОВАНИХ

ПОЛІАРИЛОВИХ ЕТЕРІВ………………………………………………. 188

3.1. Статті…………………………………………………………….. 188

● Allyl-containing polyaryl ethers with perfluorinated mono- and

biphenylene fragments. Polymer Science, Ser. B., 2013, 55(5-6),

336……………………………………………………………………. 189

● Синтез сополимерных аллилсодержащих полиариловых

эфиров с перфторированными моно- и бифениленовыми ядрами

в основной цепи. Полімерний журнал, 2015, 37(2), 168.................. 197

● New acetyl-containing aromatic polyether with perfluorinated

mono- and biphenylene fragments. Mendeleev Communications,

2016, 26(1), 77……………………………………………………….. 203

● Synthesis and properties of novel fluorinated poly(arylene ether)s.

Polymer International, 2015, 64(9), 1104……………………………. 205

● Low dielectric constant silica-containing cross-linked organicinorganic materials based on fluorinated poly(arylene ether)s.

Polymer, 2018, 157, 131……………………………………................ 212

25

● Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethine

ether)s from new corefluorinated azomethine-containing monomers,

Designed Monomers and Polymers, 2016, 19(1), 1………………….. 220

● Synthesis of fluorinated poly(arylene ether)s with dibenzodioxin

and spirobisindane units from new bis(pentafluorophenyl)- and

bis(nonafluorobiphenyl)-containing monomers. Journal of Fluorine

Chemistry, 2017, 195, 1…………......................................................... 231

● Синтез 4,4′-бис(нонафторбифенил-4-оксифенил)-1,4-

окситетрафторбензола и на его основе лестничного

cпиробисиндан-содержащего полиэфира. Доповіді НАН України,

2016, 7, 100…………………………………………………………... 243

● Синтез 4,4-бис(нонафторобифенил-4-оксифенил)-

бис(трифторометил)метана и на его основе лестничного

полиэфира, содержащего спиробисиндановые фрагменты.

Доповіді НАН України, 2015, 7, 116………………………………. 250

● New spirobisindane-based ladder-type poly(arylene ether)

copolymer with perfluorinated biphenylene and trifluoromethyl

fragments. Полімерний журнал, 2018, 40(2), 93………………….... 257

3.2. Тези наукових доповідей………………………………………... 262

ВИСНОВКИ……………………………………………………………… 289

ДОДАТКИ………………………………………………………………... 294

Додаток 1. Додаткова інформація до статті «Synthesis and optical

properties of new isomeric azo-containing bis(2-

hydroxybenzaldehydes) with tetrafluorobenzene units. Mendeleev

Communications, 2017, 27(6), 599»…………………………….............. 295

Додаток 2. Додаткова інформація до статті «Synthesis and optical

properties of new isomeric core-fluorinated azo-containing bis(2-

hydroxybenzaldehyde)s. Journal of Molecular Structure, 2018, 1173,

671»……………………………………………………………………... 304

26

Додаток 3. Додаткова інформація до статті «Synthesis, gas transport

and dielectric properties of fluorinated poly (arylene ether)s based on

decafluorobiphenyl. Materials Chemistry and Physics, 2016, 183,

279»........................................................................................................... 309

Додаток 4. Додаткова інформація до статті «Synthesis and

properties of novel fluorinated poly(arylene ether)s. Polymer

International, 2015, 64(9), 1104»…....………………………………….. 316

Додаток 5. Додаткова інформація до статті «Low dielectric constant

silica-containing cross-linked organic-inorganic materials based on

fluorinated poly(arylene ether)s. Polymer, 2018, 157, 131».....………… 326

Додаток 6. Додаткова інформація до статті «Synthesis and

characterization of fluorinated poly(azomethine ether)s from new

corefluorinated azomethine-containing monomers. Designed Monomers

and Polymers, 2016, 19(1), 1»……….…………………………............ 331

Додаток 7. Додаткова інформація до статті «Synthesis of fluorinated

poly(arylene ether)s with dibenzodioxin and spirobisindane units from

new bis(pentafluorophenyl)- and bis(nonafluorobiphenyl)-containing

monomers. Journal of Fluorine Chemistry, 2017, 195, 1»……………... 340

ВИСНОВКИ

Вдисертаційніроботіпредставленокомплекснийпідхіддодизайну

синтезутафункціоналізаціїновихетервміснихмономерівз

перфторароматичнимифрагментамиатакожФПАЕвтомучисліолігомерної

такополімерноїбудовиВивченоструктурутакомплексфізикохімічних

властивостейотриманихполімернихсполук

Розробленоспособисинтезудвохтипівмономерівяківідрізняються

геометрієюсполученняперфторароматичнихфрагментівзоксифенільними

радикаламидовжиноюланцюгуспряженнявидомізомернихблоківі

хімічноюприродоюреакційноздатнихгрупнуклеофільногогідроксильніта

азиднігрупиіелектрофільногофторароматичнібромметиленовіацетильні

алільніпропаргільнітаепоксиднігрупитипуПершийтип–цепохідні

тетрафтордіфеноксибензолутаоктафтор

діфеноксибіфенілуРеакційноздатнітафункціональнігрупиабофрагментив

такімономеривведенозарахунокреакційацилюванняалкілування

епоксидуваннявідновленнябромуванняазометиноутвореннядіазотування

таазосполученняперегрупуваннямиКляйзенатаФрісатощоДругийтип–це

біспентафторфенілтабіснонафторбіфенілвміснімономериякі

отриманішляхомвзаємодіїГФБабоДФБзрізнимисполукамифенольного

типувтомучисліфторовмісними

ВзаємодієюДФБзрезорциномурізнихспіввідношенняхрозроблено

способисинтезуароматичнихолігомерівзкінцевимифторованимиФАО

абогідроксильнимиФАОгрупамиМетодамиГПХтаЯМРспектроскопії

встановленощозначеннядляотриманихолігомерівдещоперевищують

теоретичнорозрахованіщовбільшійміріхарактернодляФАОзгідноГПХ

аналізудляФАОтадляФАОвнаслідоквисокоїреакційної

здатностійогокінцевихОНгрупОбидваолігомеридобрерозчиннів

органічнихрозчинникахізгідноданихДСКмаютьзначеннясрівнимита

дляФАОтаФАОвідповідно



РозробленодваспособисинтезурозчинногоаморфногометазаміщеногоФПАЕполіконденсацієюДФБзрезорциномФПАЕаабо

бісгідроксифеноксиоктафторбіфеніломФПАЕбОбидваФПАЕмають

однаковийхімічнийскладповторювальноїланкиаїхнівластивостізалежать

відреакційноїздатностівказанихвихіднихгідроксилвміснихмономерівТак

ФПАЕаотриманоіззначновищоюММупорівняннізФПАЕбВідповідноФПАЕамаєбільшвисокезначеннятемператури

склуваннясдляФПАЕаіоСдляФПАЕбтапокращену

термостабільністьдляФПАЕаіоСдляФПАЕб

Ізвикористаннямотриманогобіснонафторбіфенілвмісного

мономерутипуАА–залишокДФБаВ–резорцинурозроблена

стратегіясинтезурегулярногокополімерногоФПАЕаізчергуванням

фрагментівоктафторбіфенілубісоксифенілгексафторпропанутаметафеніленовихланоктазначеннямДляпорівнянняотримано

кополімерФПАЕбідентичногохімічногоскладуалезстатистичним

розподіломзазначенихблоківОбидвакополімериє

плівкоутворювальнимимаютьаморфнуструктуруінезважаючинадосить

високурізницювзначенняхММмайжеоднаковізначенняТсоСПри

цьомурегулярнийкополімермаєзвуженийінтервалмолекулярномасового

розподілуідещопокращенутермостабільністьдляФПАЕаі

оСдляФПАЕб

Синтезованіполіетеритакополіетеризперфторароматичними

біфеніленовимифрагментамитаметаоксифеніленовимиланками

характеризуютьсянизькимизначеннямидіелектричноїпроникностіεякі

протезалежатьнелишевідбудовиотриманихполімерівалеіспособуїх

синтезутачергуваннямономернихланоквкополімерахНайменшим

значеннямεприкГцхарактеризуєтьсярегулярнийкополімерний

ФПАЕаУсізазначеніФПАЕєперспективнимиякматеріалидля

застосуваннявсучаснихелектроніцітамікроелектроніці



Встановленощозменшеннякількостіетернихзв’язківвелементарній

ланціотриманихФПАЕнаосновіДФБірезорцинуФПАЕаабобіс

гідроксифеноксиоктафторбіфенілуФПАЕбприводитьдопідвищення

значеньїхньоїпроникностів–разитакоефіцієнтівдифузіїв–

разидлягазівСОіСНупорівняннізФПАЕякиймістить

етернізв’язкивелементарнійланціФПАЕдляпорівнянняотриманона

основіДФБтабісгідроксифеноксиоктафторбіфенілуЗнайденощо

оптимальнимспіввідношеннямпроникностірізнихпаргазівдоїх

селективностіхарактеризуєтьсяФПАЕа

Розробленопідхіддоотриманняпаратаметаізомернихполіетерів

ФПАЕтаФПАЕвідповіднозодночаснимвикористаннямТФБвмісних

мономерівВстановленощовведенняметаоксифеніленовихфрагментівв

полімернийланцюгсинтезованихФПАЕдозволяєпокращитиїхню

розчинністьпідвищитизначенняММηдлгдляФПАЕідлг

дляФПАЕтанадатиплівкоутворювальнихвластивостейПоказанощо

полімериєаморфнимиіззначеннямиТсрівнимиоСФПАЕтаоС

ФПАЕатакожтермостабільнимидооС

Наосновіотриманихалілтаацетилвміснихмономерівфенольного

типурозробленоспособисинтезуФПАЕзокремакополімернихіз

зазначенимифункціональнимигрупамиубічномуланцюзітаякіодночасно

сполучаютьядраТФБзОФБФПАЕкоФПАЕтаФПАЕаболише

ядраТФБФПАЕтаФПАЕПолімераналогічнимиперетвореннямидо

складуФПАЕвведеногідроксильнітриетоксисилільнітаепоксиднігрупиз

використаннямотриманихалілтаацетилвміснихФПАЕПереважна

більшістьотриманихполімерівєплівкоутворювальнимиматеріаламимають

аморфнуструктурузначенняТсколиваютьсявіддооСтависоку

термостабільність

ДослідженоспособитвердненняалільногоФПАЕтаотримано

першіпредставникикремнійвміснихорганонеорганічнихматеріалівна

основітриетоксисилільнихФПАЕтаФПАЕзольгельметодомабо



гідросилілюваннямкремнійвміснимдігідридомалільногоФПАЕ

ВстановленощотвердненняалілвмісногоФПАЕізвикористаннямініціатору

термічноїполімеризаціїдозволяєотриматиоптичнопрозорітамеханічно

стабільніплівкисітчастогополімеручогоневдалосядосягнутипри

твердненнізавідсутностіініціаторуВластивостітаструктураОНМзначним

чиномзалежитьвідспособуїхотриманняЗокремапроведеннязольгель

процесунамежірозподілудвохфазтолуолводадозволяєотриматиОНМ

пористоїструктуриУсісітчастіматеріалихарактеризуютьсянизькими

значеннямидіелектричноїпроникностіаОНМнаосновіТФБвмісного

ФПАЕхарактеризуютьсянавітьультранизькимпоказникомε–при

кГц

Звикористаннямсинтезованихазометиновихфторованихмономерів

отриманоізомерніалкілвмісніФПАЕдифільноготипуатакож

повністюароматичніізомерніФПАЕзазометиновимихромофорними

групамивосновномуланцюзіВзалежностівідізомеріїполімерноголанцюга

таприродиперфторароматичноїскладовоїфрагментиТФБабоОФБ

отриманіполіазометинихарактеризуютьсярізноюструктурноюорганізацією

відаморфнокристалічноїдоаморфноїВсіотриманіполімери

термостабільнідооСПоказанощометазаміщеніполімери

амфіфільноготипутаароматичнийОФБвміснийФПАЕздатнідо

формуваннятермотропноїрідкокристалічноїфази

Розробленоспособирегулюванняконфігураціїполімернихланцюгів

ФПАЕзарахуноквведеннявїхструктурутзвузлівзігнутості

спіроцентритажорсткихдрабинчастихфрагментівдібензодіоксанові

блокиТакіФПАЕотриманошляхомвзаємодіїспіробісіндановоготетраолуз

біспентафторфенілвміснимимономерамидлякополімерногоФПАЕ

додаткововикористанотетрафтортерефталонітрилПоказанощопри

близькомуступеніполіконденсаціїполімеризбіфеніленовими

перфторароматичнимиблокаминавідмінувідтакихзперфторароматичними

монофеніленовимиядрамихарактеризуютьсяплівкоутворювальною



здатністюУсіполімеримаютьвисокізначенняТсоСтавищетаТ

вищеоСавзалежностівідхімічногоскладунепористуабомікрота

мезопористуструктуризгідноданихізотермадсорбціїтадесорбціїазоту

НайрозвинутішуплощупитомоїповерхнімаєФПАЕзметафеніленовимитаперфторароматичнимибіфеніленовимиланками–м

г

Синтезованівданійроботімономеризперфторароматичними

фрагментамиперспективнідлясинтезуокрімновихФПАЕширокогокола

іншихкласівполіфункціональнихфторованихполімерівВзалежностівід

молекулярногодизайнувихіднихТФБтаОФБвміснихмономеріввиду

ізомернихфрагментівташляхівмодифікаціїотриманіФПАЕперспективніяк

термостабільніматеріалидлявикористаннявмікроелектроніці

газорозподільнихмембраннихтехнологіяхоптицітаелектрооптицітощо