

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

БУРДУКОВСКИЙ ВИТАЛИЙ ФЕДОРОВИЧ

**СИНТЕЗ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ С АЗОМЕТИНОВОЙ СВЯЗЬЮ**

02.00.06 - «Высокомолекулярные соединения»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук,
профессор Могнонов Д.М.

Иркутск – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1 ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИМИДОИЛХЛОРИДОВ.....	
1.1 Получение, строение, физические и химические свойства соединений с галогенимидоильными группировками; новые виды поликонденсационных процессов (литературный обзор).....	13
1.1.1 Получение, строение и свойства имидоилхлоридов.....	13
1.1.2 Общие представления о реакциях имидоилхлоридов.....	16
1.1.3 Нетрадиционные поликонденсационные методы получения полимеров.....	22
1.1.3.1 Активированная поликонденсация.....	22
1.1.3.2 Силилированная поликонденсация.....	29
1.1.3.3 Прямая поликонденсация.....	35
1.1.3.4 Карбонизационная поликонденсация.....	41
1.2 Получение полимеров поликонденсацией имидоилхлоридов с бисфенолами, дикарбоновыми кислотами, диаминами и изучение превращений полученных полимеров (обсуждение результатов).....	50
1.2.1 Синтез ароматических имидоилхлоридов.....	50
1.2.2 Взаимодействие имидоилхлоридов с бисфенолами.....	53
1.2.2.1 Исследование реакции, моделирующей процесс полимерообразования.....	53
1.2.2.2 Синтез полиимидатов.....	57
1.2.2.3 Перегруппировка полиимидатов в N-фенилзамещенные ароматические полиамиды и поли(N-бензоиламины).....	75
1.2.3 Получение ациклических N-фенилзамещенных полиимидов и поли(N-бензоиламидов).....	94
1.2.4 Получение ароматических полибензимидазолов.....	108
1.2.5 Получение N-фенилзамещенных полиуретанов.....	117

Глава 2 ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИНИТРИЛОВ	125
2.1 Полимеры на основе динитрилов и химические превращения макромолекул. Ионные жидкости в синтезе полимеров (литературный обзор)	125
2.1.1 Полимеры на основе динитрилов.....	125
2.1.2 Химические превращения полимеров.....	132
2.1.3 Молекулярные перегруппировки в органических соединениях...	139
2.1.4 Ионные жидкости в синтезе полимеров.....	145
2.2 Получение полимеров полимеризацией динитрилов с бисфенолами, дикарбоновыми кислотами, диаминами и изучение превращений полученных полимеров (обсуждение результатов)	157
2.2.1 Синтез ароматических динитрилов.....	158
2.2.2 Синтез полиамидинов.....	165
2.2.2.1 Исследование реакций, моделирующих процесс полимерообразования.....	165
2.2.2.2 Синтез полиамидинов на основе динитрилов и диаминов.....	170
2.2.2.3 Синтез полиамидинов на основе дикарбоксамидов и диаминов в реагенте Итона.....	184
2.2.2.4 Термические свойства, молекулярно-массовые характеристики, растворимость полиамидинов и физико-механические свойства пленок на их основе.....	192
2.2.2.5 Окислительная дегидроциклизация полиамидинов в полибензимидазолы.....	199
2.2.3 Получение ациклических полиимидов.....	211
2.2.4 Получение ароматических полиамидов.....	224
2.2.5 Отверждение новолачной смолы ароматическими динитрилами	234
2.2.6 Заключение.....	242

Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	245
3.1 Очистка исходных веществ.....	245
3.2 Очистка растворителей.....	246
3.3 Синтез промежуточных соединений.....	249
3.4 Синтез модельных соединений.....	250
3.5 Синтез мономеров.....	255
3.6 Синтез полимеров.....	256
3.6.1 Полимеры на основе имидоилхлоридов.....	256
3.6.2 Полимеры на основе динитрилов.....	258
3.7 Методы исследования синтезированных соединений и полимеров	262
ВЫВОДЫ	266
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	268

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительные успехи в развитии поликонденсационных и полимеризационных методов синтеза разнообразных высокомолекулярных соединений, проблемы в получении отдельных полимеров даже не самого сложного строения остаются нерешенными. В связи с этим огромные возможности открывает способность полимеров, содержащих реакционноспособные группы, вступать в различные химические взаимодействия, позволяющие в широких пределах изменять строение, свойства и области применения высокомолекулярных соединений. Наиболее интересны и разнообразны полимераналогичные превращения, присутствующие также на первых стадиях процессов сшивания и деструкции макромолекул. Поэтому их изучение необходимо для контролируемой модификации полимеров и понимания реакций полимеров вообще, поскольку особенности длинноцепочечной природы полимерных реагентов определяют некоторую специфичность таких реакций (отличительных от низкомолекулярных соединений) влияющую на кинетику процесса и распределение звеньев в макромолекуле. На сегодняшний день в этой области достигнуты значительные результаты: изучены многочисленные реакции как квазиизолированных макромолекул в разбавленных растворах, так и реакции в смесях полимеров, когда наряду с химическими факторами возрастает влияние фазового разделения и взаимодиффузии компонентов смеси. Обобщение обширного экспериментального материала позволило выявить определенные закономерности, позволяющие количественно предсказать строение продуктов реакции. Однако в таких исследованиях изучению перегруппировок в макромолекулах посвящено очень мало внимания, возможно, по причине их меньшей распространенности в органических соединениях, хотя эти реакции открывают интересные перспективы синтеза различных высокомолекулярных соединений.

В этом аспекте полимеры, содержащие азометиновую группу, являются уникальным объектом вследствие их склонности к различным превращениям, в том числе перегруппировкам, а изменение ближайшего окружения у связи C=N и ее расположения в цепи позволяет получать разнообразные тепло- и термостойкие полимеры.

К началу наших исследований сведения о внутримолекулярных превращениях полимеров с азометиновой связью практически отсутствовали. Таким образом, актуальность данного исследования в области синтеза полимеров в результате трансформации предварительно полученных или *in situ* макромолекул обусловлена не только решением теоретических вопросов, но и разработкой новых методов получения полимеров, представляющих интерес для различных отраслей техники.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ БИП СО РАН по проекту V.36.6.1. «Разработка научных основ направленного синтеза гетероциклических мономеров и полимеров, высокотехнологических продуктов и композитов на их основе» (№ гос. рег. 01.2.007 04262). Результаты работы включены в сборники «Основные результаты научных исследований СО РАН» в 2009 г., 2011 г., 2010-2012 гг. и 2013 г..

Целью работы являлось получение термо- и теплостойких полимеров с азометиновой связью и установление общих закономерностей их перегруппировки в полимеры, обладающие комплексом ценных функциональных свойств и способных к переработке современными промышленными способами.

Получение полимеров с азометиновой связью осуществляли на основе имидоилхлоридов и динитрилов, поэтому в целом работа состоит из двух разделов, которые включают отдельные блоки, каждый из которых состоит из двух последовательных системообразующих этапов: получение промежуточного полимера и изучения их трансформации. Таким образом,

для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

- Разработать методы получения промежуточных полимеров - полиимидатов, поликарбоксиимидатов, и поли(N-фенилиминокарбонатов) на основе имидоилхлоридов и динитрилов с различными бисфенолами и дикарбоновыми кислотами.
- Изучить особенности перегруппировок полимеров, содержащих азометиновую связь.
- Получить ароматические полиамидины и выявить оптимальные условия их дегидроциклизации в полибензимидазолы.
- Изучить отверждение новолачной смолы при действии ароматических динитрилов.

Научная новизна работы:

- Впервые систематизированы и обобщены результаты исследований по синтезу термостойких полимеров в результате перегруппировок предварительно полученных или *in situ* макромолекул с азометиновой связью.
- Ароматические N-фенилзамещенные полиамиды, полиуретаны ациклические полиимиды и N-бензоилзамещенные полиамины, полиамиды получены в результате трансформации предварительно полученных макромолекул. Изучены закономерности перегруппировок в расплаве и в растворе высококипящих растворителей.
- Впервые ароматические полиамиды и ациклические полиимиды получены в ионных жидкостях *in situ* промежуточных полимеров в результате перегруппировок по механизмам Чепмена и Мумма-Хесса, соответственно.
- Установлена возможность использования ионных жидкостей в синтезе ароматических полиамидинов на основе динитрилов и диаминов.

- Полиамидины получены «прямой поликонденсацией» дикарбоксамидов и диаминов в реагенте Итона.

- Окислительной дегидроциклизацией полиамидинов получены полибензимидазолы различного строения.

- Показана возможность контролируемого кислотнокатализируемого отверждения новолачной смолы ароматическими динитрилами.

Практическая значимость работы:

- Предложены новые способы получения легко перерабатываемых ароматических N-фенилзамещенных полиамидов, полиуретанов и ациклических полиимидов. Синтезированные полимеры обладают высокой термостойкостью и представляют интерес для создания полимерных материалов с повышенной прочностью.

- Разработаны экологически безопасные методы получения ароматических полиамидов, ациклических полиимидов и полиамидинов в ионных жидкостях на основе доступных и стабильных мономеров. Полученные полимеры способны образовывать пленочные материалы с высокими физико-механическими характеристиками.

- На основе полученных полибензимидазолов изготовлены протонпроводящие мембраны со значениями термической стабильности, проводимости и механических характеристик на уровне мировых аналогов, что определяет их перспективность для применения в топливных элементах.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Международной юбилейной научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003 г.), XIV и XV Российской научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2003 г., 2005 г.), III-VII, Всероссийской школе-семинар молодых ученых «Проблемы устойчивого развития региона» (Улан-Удэ, 2004 г., 2007 г., 2009 г., 2011 г., 2013 г.), Всероссийской конференции «Полимеры в XXI веке» (Улан-Удэ, 2005 г.), Всероссийских научных

чтениях с международным участием посвященной 75-летию со дня рождения чл.-к. АН СССР М.В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2007 г.), Всероссийской конференции по макромолекулярной химии (Улан-Удэ, 2008 г.), XVIII, XIX Международном Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г. и Волгоград, 2011 г.), Всероссийской молодежной конференции по органической химии (Екатеринбург, 2008 г.), Всероссийской конференции по материаловедению (Пенза, 2008 г.), V Всероссийской каргинской конференции «Полимеры – 2010» (Москва, 2010 г.), IV, V Международной научной-практической конференции «Приоритеты Байкальского региона в Азиатской геополитике России» (Улан-Удэ, 2010 г., 2011 г.), II Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов» (Москва, 2010 г.), Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в науке и образовании» (Улан-Удэ, 2011 г., 2012 г.), Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2012 г.).

Личный вклад автора. Диссертация представляет собой результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии в сотрудничестве с коллегами, аспирантами, студентами-дипломниками как лаборатории химии полимеров БИП СО РАН, так и других научных учреждений. Вклад автора состоял в постановке целей и задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментов, а также в анализе, обобщении, интерпретации результатов и оформлении публикаций.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 статьи в журналах из перечня ВАК, получено 7 патентов РФ на изобретения (2 из которых не имеют отличительных признаков), представлено 42 доклада на конференциях различного уровня.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, списка сокращений, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, насчитывающего 456 ссылок. Работа изложена на 314 страницах, содержит 75 рисунков, 32 таблицы, и состоит из введения и 3 глав. В первой и во второй главах представлены результаты по синтезу полимеров при взаимодействии имидоилхлоридов и динитрилов с бисфенолами, дикарбоновыми кислотами, диаминами и изучению превращений полученных полимеров, соответственно. В третьей главе представлены методики экспериментов. Диссертация завершается выводами и списком литературы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АПА	Ароматический полиамид
АПИ	Ациклический полиимид
БФ	Бисфенол
ГМФТА	Гексаметилфосфортриамид
ГПХ	Гель-проникающая хроматография
ДБУ	1,8-дiazобикакло[5,4,0]ундецен-7-ена
ДАДКДФО	Диамид 4,4'-дикарбондифенилоксида
ДАДФО	4,4'-диаминодифенилоксид
ДАИФК	Диамид изофталевой кислоты
ДАТФК	Диамид терефталевой кислоты
ДНИФК	Динитрил изофталевой кислоты
ДНТФК	Динитрил терефталевой кислоты
ДСА	Диффузионный спектрометр аэрозолей
ДМСО	Диметилсульфоксид
ДМАА	Диметилацетамид
ДМФА	Диметилформаид
ДТГА	Динамический термогравиметрический анализ
ДФЭ	Дифениловый эфир
ИЖ	Ионная жидкость
ИХ	Имидоилхлорид
ИХ-А	Имидоилхлорид на основе диаминов
ИХ-К	Имидоилхлорид на основе дикарбоновых кислот
ЛСЭ	Лазер на свободных электронах
ММ	Молекулярная масса
МП	N-метил-2-пирролидон
НС	Новолачная смола
ПБИ	Полибензимидазол

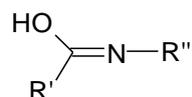
ПИ	Полиимид
ПИД	Полиимидат
ПИД-К	Полиимидат на основе ИХ-К
ПИД-А	Полиимидат на основе ИХ-А
ПК	Поликонденсация
П-(N-БА)	Поли-(N-бензоиламин)
ПУ	Полиуретан
РИ	Реагент Итона
РФА	Рентгенофазовый анализ
СЛА	Субмиллиметровая лазерная абляция
ТМА	Термомеханический анализ
ТЭА	Триэтиламин
УГ	Уходящая группа
ФИФ	Фенилиминофосген
ФП	Фторопласт
N-ФАПА	N-фенилзамещенный ароматический полиамид
N-ФАПИ	N-фенилзамещенный ациклический полиимид
N-ФБА	N-фенилбензамидин
N-ФПБИ	N-фенилзамещенный полибензимидазол
N-ФПУ	N-фенилзамещенных полиуретан
Im	Имидазол
Py	Пиридин
$\sigma_{\text{раст}}$	Разрушающее напряжение при растяжении
$\varepsilon_{\text{разр}}$	Относительное удлинение при разрыве
$T_{10\%}$	Температура, при которой полимер теряет 10% от первоначальной массы
T_g	Температура стеклования
НВ	Твердость по Бринеллю
КС	Удельная ударная вязкость

ГЛАВА 1 ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИМИДОИЛХЛОРИДОВ

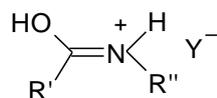
1.1 Получение, строение, физические и химические свойства соединений с галогенимидоильными группировками; новые виды поликонденсационных процессов (литературный обзор)

1.1.1 Получение, строение и свойства имидоилхлоридов

Имидовые кислоты (так называемые изоамиды) – гипотетические соединения общей формулы:



Свободные имидовые кислоты, по-видимому, до сих пор не получены. Однако некоторые вещества, полученные при катализируемой кислотой гидратации нитрилов, ведут себя химически и спектроскопически как кислые соли имидовой кислоты, а не как соли амидов [3].



В то же время, хорошо известен ряд классов соединений производных имидовой кислоты: к ним относятся соответствующие галогенангидриды, сложные эфиры и амиды имидовых кислот, обычно называемые соответственно имидоилгалогенидами (среди которых наиболее распространенные имидоилхлориды (ИХ)), имидатами и амидинами.

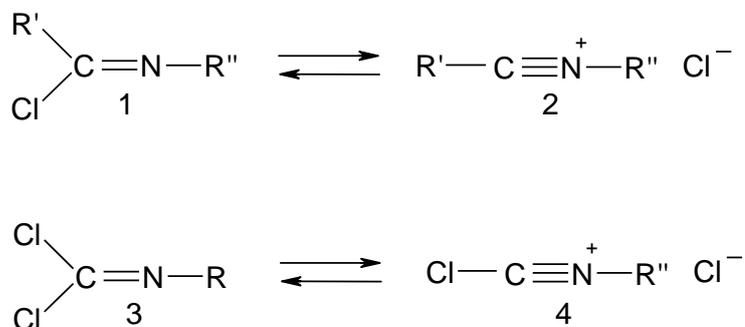
По своим физико-химическим характеристикам связь C=N занимает промежуточное положение между связями C=O и C=C. К этому заключению, однако, следует относиться осторожно. Для имидоильных систем в сравнении с карбонильными имеется дополнительная возможность изменения параметров связи C=N за счет заместителя у атома азота.

Жесткость связи C=N и нелинейность составляющих ее фрагментов определяют возможность существования двух геометрических изомеров – Z (син) и E (анти):



Конформационный анализ производных показывает, что при варьировании заместителей R' и R'' может происходить смена наиболее выгодной конфигурации на противоположную. Для ИХ является более устойчивой форма Z. Однако с ростом объема заместителя энергетически более выгодным становится форма E. В растворе на относительную устойчивость E- и Z-изомеров будет влиять сольватация. В общем, по-видимому, справедливым является мнение о том, что ИХ являются конфигурационно неустойчивыми соединениями, вследствие чего химическое разделение их изомеров затруднительно [4].

В отношении точной структуры ИХ первоначально не существовало единого мнения. Повышенная реакционная способность ИХ по отношению к нуклеофильным реагентам на первый взгляд противоречит ковалентным структурам типа 1 и 3, которые обычно относительно инертны в подобных реакциях.



Им должны были бы соответствовать ионные нитрильные структуры 2 и 4. Однако простые ИХ представляют собой жидкости или низкоплавкие твердые вещества, легко растворимые в неполярных средах, что совершенно не согласуется с ионными структурами 2 и 4. В настоящее время общепринято, что ИХ – соединения с ковалентными структурами 1 и 3, содержащими сильно поляризованные связи C—Cl. Вследствие легкой ионизации этих связей

возможен переход к нитрилевым соединениям 2 и 4, вероятным реакционноспособным промежуточным соединениям в большинстве реакции имидаилхлоридов с нуклеофилами [5].

Классический и до сих пор наиболее удобный метод синтеза имидаилхлоридов с высокими выходами состоит в нагревании вторичного или третичного алифатического (ароматического) амида самого по себе или в растворе инертного растворителя (эфир, толуол) с подходящими хлорирующими агентами, выбор которых чрезвычайно широк (например, PCl_5 , PCl_3 , Cl_2 , SOCl_2 , AgSO_2Cl , COCl_2 , PhPCl_4 , $\text{Ph}_3\text{P-CCl}_4$) [6, 7]. Первоначально образующимися продуктами являются хлориминиевые соли, которые превращаются в ИХ при нагревании или при обработке основанием, например триэтиламин. Особенно удобно проводить хлорирование тионилхлоридом, так как побочные продукты реакции газообразны. Использование фосгена для хлорирования алифатических амидов позволяет избежать осложнений, связанных с α -хлорированием, которое возможно при применении таких реагентов как пентахлорид фосфора. Хлорированием под действием системы трифенилфосфин/ CCl_4 дает отличные выходы ИХ (80-90 %), однако продукт реакции обычно трудно отделить от образующегося трифенилфосфиноксида. Эту трудность удается преодолеть, если использовать трифенилфосфин, связанный с полимерным носителем [8-11].

Хлорирование ароматических и алифатических третичных амидов с помощью таких реагентов, как пентахлорид фосфора, тионилхлорид или фосген (наилучший результат), приводит к соответствующим хлориминиевым солям (хлоридам амидов). N-алкильные производные этих солей при около $140\text{ }^\circ\text{C}$ подвергаются пиролитическому отщеплению алкилхлорида (отщепление типа распада по Брауну) с образованием ИХ [12].

Фосгенимины – перспективные реакционноспособные соединения, широко используемые в самых разнообразных синтезах легко получаются с отличными выходами из амидов действием ряда хлорирующих агентов. Так

арилзамещенные фосгенимины (ФИФ) можно получить хлорированием форманилидов хлором в присутствии тионилхлорида. Классический метод синтеза ароматических или алифатических фосгениминов – низкотемпературное хлорирование изотиоцианатов в хлороформе, выход часто превышает 90 %.

Галогенирование азометинов в водной (разбавленная соляная кислота) или в безводной среде (хлороформ) с замещением имидильного атома водорода при действии хлора трудно контролировать, поэтому эта реакция не имеет большого значения. Тогда как реакция с трет-бутилгипохлоритом при низких температурах вполне пригодна для этих целей. Хлорирование формимидаилхлоридов *in situ* действием сульфурилхлорида при 15-20 °С – удобный метод получения фосгениминов [3,5].

Нитрилы присоединяют хлороводород с образованием моно- и бисаддуктов, относительно природы которых, до недавнего времени, не было единого мнения. Сейчас общепринято, что бисаддукты хлористого водорода и нитрилов на самом деле являются солями имидоилхлорида (хлоридами хлориминия). Присоединение хлористого водорода к комплексу пентахлорида сурьмы с хлорцианом дает хлорид фосгениминия [13].

1.1.2 Общие представления о реакциях имидоилхлоридов

Все реакции ИХ классифицируются на три группы: реакции нуклеофильного замещения при связи C=N, реакции элиминирования и реакции присоединения. Общим для этих превращений является то, что они часто не останавливаются на образовании первичных продуктов, а идут более глубоко и приводят к разнообразным конечным соединениям [14].

Замещение имидильных атомов галогена при действии самых разнообразных нуклеофилов является характерной особенностью этих соединений. Особенно сильными электрофильными свойствами обладают хлориминиевые и фосгениминиевые соли из-за наличия положительно

заряженного атома азота. Имидильный атом хлора в этих соединениях обладает повышенной реакционной способностью по отношению к нуклеофильному замещению. В реакциях с нуклеофильными реагентами ИХ ведут себя аналогично галогенангидридам кислот, и являются важными синтетическими интермедиатами, среди которых особое значение имеют фосгенимидоилхлориды из-за способности последовательного замещения атома хлора.

Простейшим проявлением такой реакционной способности ИХ является легкость их гидролиза в водной среде (многие ИХ чувствительны даже к влаге воздуха) с образованием соответствующих амидов. Вместе с тем, реакции ИХ с водой не всегда осуществляются легко. Так достаточно устойчивыми к гидролизу оказались некоторые N-(пентафтортио)хлорформимидаты. Практически не взаимодействуют с водой даже при кипячении N-(пентафторфенил)галоацетимидоилхлориды [4]. Не подвергаются гидролизу в мягких условиях и перфторалкилимидоилхлориды. Для превращения их в соответствующие амиды необходимо кипячение с 20%-ной соляной кислотой.

Фосгенимины устойчивы к действию холодной воды, но при нагревании быстро реагируют с образованием симметрично замещенной мочевины с промежуточным образованием неустойчивых карбамоилхлоридов и карбаминовых кислот [3].

Реакции ИХ с сероводородом или ионом $-SH$ можно использовать как эффективный общий метод синтеза тиокарбоксамидосоединений. ИХ гладко реагируют с сероводородом и дают высокие выходы (60-90%) вторичных тиокарбоксамидов.

ИХ гладко реагируют с алкоксидами, феноксидами, тиолятами и тиофеноксидами с образованием соответствующих имидатов. Легко протекает реакция и с карбоксилат-анионами (ацетатом, бензоатом) в ходе которых промежуточные ацилимидаты перегруппировываются в

N-ациламида, если это позволяет их структура [15, 16]. Карбоновые кислоты реагируют с хлориминиевыми или фосгениминиевыми солями в мягких условиях и дают ацилгалогениды. Эти реакции включают замещение под действием иона хлора в реакционноспособном промежуточном соединении, что позволяет также объяснить роль ДМФА как эффективного катализатора в реакции карбоновых кислот с фосгеном или тионилхлоридом, приводящей к ацилхлоридам с высокими выходами [17-22].

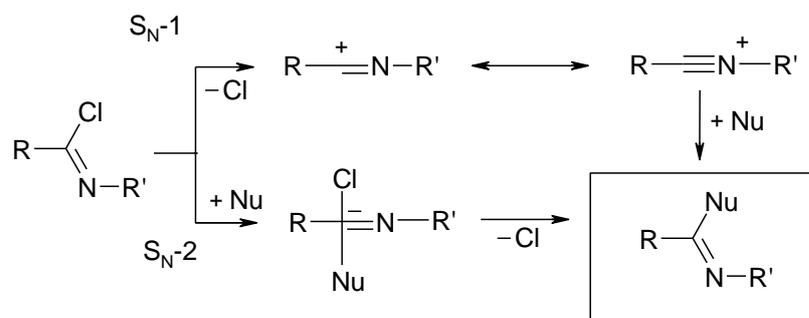
Реакционноспособные имидильные атомы хлора в ИХ легко замещаются при действии аммиака и первичных или вторичных алкиламинов и ариламинов. Образующиеся при этом соединения - амидины могут быть вполне устойчивыми либо претерпевать различные превращения, в частности до карбодиимидов или их таутомеров – амидонитрилов и гетероциклических производных [23-28]. В некоторых случаях третичные амины способны присоединяться к производным ИХ с образованием имидоиламмониевых солей. Похожие реакции ИХ с гидросиламином и гидразином и их производными приводят к амидоксимамам и амидразонам соответственно [29, 30].

Одними из наиболее важных реакций ИХ с нуклеофилами являются реакции, приводящие к образованию новой углерод-углеродной связи. К ним относятся ацилирование по Вильсмейеру-Хааку-Арнольду, Гаттерману и Гешу. Наиболее показательными примерами являются синтез альдегидов по Гаттерману и кетонов по Гешу. Эти реакции включают в себя генерирование хлориминийхлорида *in situ* из цианистого водорода или нитрила и хлористого водорода и его конденсацию с активированным ареном в присутствии хлорида цинка. Образующуюся C-арилиминиевую соль не выделяют, а гидролизуют в соответствующий альдегид или кетон. Область применения реакции этого типа удалось значительно расширить за счет простого приема: N,N-дизамещенный карбоксамид (часто для этих целей используют ДМФА) вводили в реакцию с хлорирующим агентом и получали

раствор соответствующей хлориминиевой соли, или реагент Вильсмейера-Хаака-Арнольда $[\text{HClC}=\text{N}^+(\text{R})_2]\text{Cl}^-$ (в литературе обычно реагент Вильсмейера) [3]. Такое соединение достаточно электрофильно и вступает в реакции Фриделя-Крафтса (иминоалкилирование) с ароматическими соединениями и алкенами в отсутствие обычных катализаторов.

Галогеназометины реагируют с карбанионами, полученными из соединений с активной метиленовой группой, и дают функционально-замещенные азометины, являющиеся ценными соединениями для синтеза самых разнообразных гетероциклов. Карбанионы, образующиеся из металлорганических соединений, также легко замещают имидильные атомы галогена и дают с хорошими выходами соответствующие алкилированные или арилированные азометины [31-34]. Реактивы Гриньяра также реагируют с хлориминиевыми и фосгениминиевыми солями давая продукт полного замещения, что представляет собой удобный способ получения недоступных иным путем третичных карбинаминов с выходом 40-80 %.

Говоря в целом о механизме взаимодействия можно выделить классических два направления, выбор между которыми зависит от условий реакций, природы нуклеофильного агента и структуры субстрата. В случае субстратов, не содержащих при атоме азота заместителей, к которым непосредственно присоединен водород, наиболее обычный путь образования продукта – $\text{S}_{\text{N}}1$ -ионизация до резонансно стабилизированного промежуточного нитрилиевого иона с последующей рекомбинацией в продукт реакции. Этот процесс облегчается наличием электронодонорных заместителей в ИХ, использованием растворителей с относительно высокой диэлектрической постоянной и применением низких концентраций нуклеофилов. Было показано [14], что реакция протекает стереоспецифично: нуклеофил присоединяется к субстрату со стороны, противоположной неподеленной электронной паре азота азометина.



Где Nu = OH⁻, SH⁻, RO⁻, RCOO⁻, R₂N⁻, RHN⁻, R⁻ и др.

Альтернативный S_N2-процесс присоединения – отщепления обычно возможен лишь при высоких концентрациях нуклеофилов в растворителях с низкой диэлектрической постоянной и преимущественно в случае галогеназметиннов, содержащих электроноакцепторные группы. Такой процесс протекает также стереоспецифично с сохранением конфигурации, что вполне согласуется с механизмом присоединения-отщепления.

Реакции элиминирования соединений с галогенимидильными группировками достаточно хорошо изучены, особенно те, которые приводят к высокорекреационным промежуточным биполярным ионам, способным взаимодействовать с различными реагентами, образуя новые соединения многих типов среди которых подавляющее количество гетероциклических соединений. Взаимодействия такого типа проходят при действии сильных оснований на ИХ, что инициирует отщепление хлороводорода и образование биполярного иона нитрилилида $\text{RC}\equiv\text{N}^+-\text{C}^-\text{HR} \leftrightarrow \text{R}-\text{C}^+=\text{N}-\text{C}^-\text{HR}$. Последний, как правило, в момент получения в зависимости от строения и условий реакции быстро претерпевает внутримолекулярное превращение или вступает в межмолекулярное взаимодействие с образованием димеров или продуктов реакции с другими реагентами, имеющимися в системе [35].

Примером внутримолекулярного превращения может служить переход полученного из N-(пара-нитробензил)-орто-аллилбензимидазилхлорида нитрилилида в трициклическое соединение за счет 1,1-циклоприсоединения карбеной формы нитрилилида к двойной связи [36, 37].

Важными и широко исследуемыми превращениями промежуточно образующихся нитрилилидов, нитрилоксидов, нитрилиминов являются их реакции диполярного циклоприсоединения с различными диполярофилами, протекающие с замыканием пятичленного гетероциклического кольца и приводящие к образованию широкого набора гетероциклических соединений. В настоящее время круг используемых диполярофилов весьма широк. Реакции циклоприсоединения протекают с участием связей $C=C$, $C\equiv C$, $C=N$, $C\equiv N$, $C=O$, $C=S$, $N=O$ [38-43].

Некоторые ИХ при термоллизе превращаются в нитрилы. Различные хлорированные S,N-гетероциклические системы образуются в термических реакциях дегалогенирования полихлорированных ИХ и хлоридов под действием серы [44].

Реакции с электрофильными реагентами для соединений, содержащих галогенимидоильную группировку, менее характерны, чем реакции с нуклеофильными реагентами. Однако они также известны, и число их постоянно увеличивается. Изучено взаимодействие ИХ с галогенами, в том числе с элементарным фтором [45], монофторидом хлора [46], высокоэлектрофильными галогенпроизводными фторсульфоновой кислоты [47] и другими. В этих превращениях происходит электрофильное или свободнорадикальное присоединение реагентов по связи $C=N$. В ряде случаев реакции осуществляются в присутствии фторидов щелочных металлов, которые способствуют образованию соответствующих, легко окисляющихся N-анионов.

Продукты присоединения по связи $C=N$ образуются при окислении ИХ трифторметилгидропероксидом и при алкилировании метилфторсульфонатом с образованием реакционноспособной соли [48, 49]. При действии на ИХ фтороводорода происходит замещение атомов хлора на фтор и присоединение по азометиновой связи с образованием N-(трифторметил)аминопроизводных [50].

Таким образом, превращения соединений с галогенимидоильными группировками чрезвычайно разнообразны. Высокая подвижность атома хлора и способность связи C=N вступать в различные реакции определяет возможность использования этих соединений в качестве предшественников многих производных, включая гетероциклические соединения.

1.1.3 Нетрадиционные поликонденсационные методы получения полимеров

С конца прошлого столетия в химии высокомолекулярных соединений развиваются ряд оригинальных методов получения полимеров, основанных на нетрадиционных приемах активации мономеров, преимущественно электрофильной природы. Проведение подобных исследований стимулировано растущим спросом на новые материалы со специальными свойствами, в частности на так называемые функциональные полимеры, требующие разработки принципиально новых ПК процессов, отличающихся от традиционных более широкими синтетическими возможностями, а при необходимости отсутствием или минимальной долей нежелательных конкурентных реакций [51, 52]. Среди таких поликонденсационных процессов, в частности для синтеза полигетероариленов, наибольшее распространение получили активированная, силилированная, прямая и карбонизационная поликонденсация. Методы характеризуются низкой склонностью к побочным реакциям, осуществляются в мягких условиях и позволяют получать новые перспективные высокомолекулярные соединения.

1.1.3.1 Активированная поликонденсация

Активированная поликонденсация основана на введении активирующих группировок в функциональную группу электрофила, которая при ПК переходит в состав низкомолекулярного продукта и не включается в основную цепь макромолекулы. Обычно реакцию

осуществляют в температурном интервале 20-80 °С в среде различных органических растворителей: инертных – бензол, диоксан, дихлорэтан, ацетонитрил и др., и полярных слабоосновного характера – ДМСО, ДМАА, ДМФА, МП [53].

С позиции синтеза к неоспоримым преимуществам активированных мономеров, относится их получение непосредственно из свободных дикарбоновых кислот с использованием конденсирующих и трансэтерифицирующих агентов, а также возможность широкого управления реакционной способностью мономеров за счет варьирования природы и строения уходящих групп (УГ) [54].

ПК в растворе активированных диэфиров дикарбоновых кислот с бисфенолами синтезированы различные полиарилаты, с диаминами – полиамиды, с тетрафункциональными нуклеофилами – полигетероарилены циклоцепного строения. Из диаминов с активированными бискарбонатами получены полиуретаны, с активированными бискарбаматами – полимочевины и т.д. По характеру УГ бис-электрофилы можно разделить на два класса – активированные диэфиры и активированные диамины.

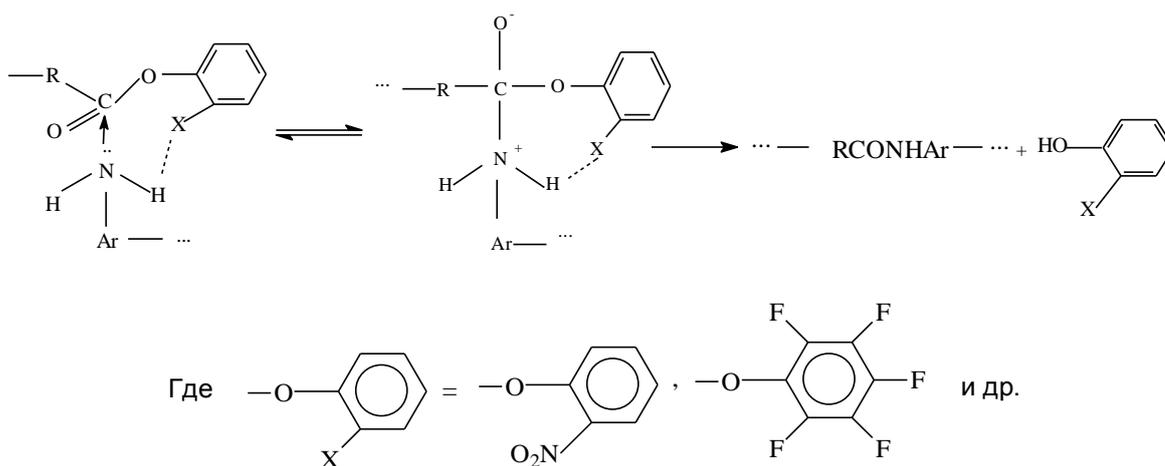
В основе метода активированных диэфиров лежит открытая Либихом в 1834 г. реакция аминолиза сложных эфиров [55]. Реакционная способность насыщенных алкиловых эфиров карбоновых кислот ($\text{УГ} = \text{AlkO}^-$), невелика, и их бифункциональные аналоги малопригодны в качестве мономеров в низкотемпературной ПК [56]. Увеличение активности диэфиров достигается введением в спиртовый остаток двойной связи, примыкающей к эфирному кислороду. Движущей силой этих реакций является как мезомерная стабилизация ($\text{O}^--\text{CR}=\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{O}=\text{CR}-\text{CH}_2^-$) отходящего алкоксидного иона, так и последующая быстрая изомеризация выделяющегося при реакции ненасыщенного спирта до соответствующего карбонильного соединения.

К увеличению активности алкиловых диэфиров приводит и введение в спиртовый остаток электроноакцепторной CN-группы. Однако, активности

виниловых и цианметиловых эфиров дикарбоновых кислот все же не достаточно для достижения высоких ММ синтезируемых АПА (достигаемые значения $\eta_{\text{пр}} = 0.12-0.45$ дл/г (H_2SO_4 , 25°C)). Повышенной реакционной способностью характеризуются тиакиловые эфиры ($\text{УГ} = \text{AlkS}$), превосходящие в активности даже CN-замещенные аналоги, однако их реакционная способность также недостаточно высока ($\eta_{\text{пр}} = 0.16-0.41$ дл/г (H_2SO_4 , 25°C)) [57].

Заметно более активны фениловые эфиры карбоновых кислот (на 3 порядка превосходящие алкиловые аналоги в реакциях аминолиза). Дифениловые эфиры ароматических дикарбоновых кислот приводят к формированию низкомолекулярных полимеров с $\eta_{\text{пр}} = 0.18-0.36$ дл/г (ДМФА, 25°C) при повышенных температурах ($80-90^\circ\text{C}$), что можно связать с их более низким ацилирующим потенциалом [58].

Активность фениловых эфиров резко повышается при введении в УГ разнообразных электроноакцепторных группировок, которая обусловлена как стабилизацией отходящего аниона (возрастает с уменьшением pK_a сопряженной кислоты), так и каталитическим влиянием орто-заместителя, способного образовывать водородную связь с реагирующим амином [59].

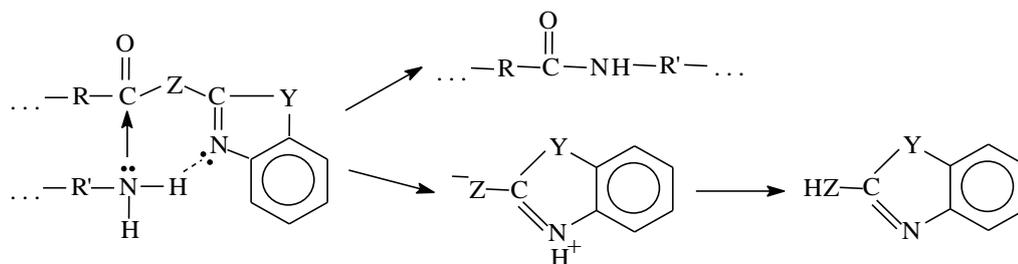


Каталитический эффект орто-заместителя $-\text{NO}_2$ -группы особо отчетливо проявляется в протоноинертной или слабой протоноакцепторной среде (хлорбензола, бензола). Так, например, орто-нитрофениловый эфир в

2-4 раза активнее пара-замещенного аналога. В сильной протоноакцепторной среде (ГМФТА), препятствующей реализации каталитического эффекта орто-нитрогруппы, наблюдается обратная картина – в 8 раз активнее пара-замещенный изомер. Достижимые значения $\eta_{пр} = 0.4-2.2$ дл/г.

К ощутимой активации дифениловых эфиров приводит замена эфирного кислорода на атом серы [60], что связывают с мезомерным эффектом, увеличивающим поляризацию карбонильной группы. Эта особенность атома серы играет существенную роль при использовании различных серосодержащих УГ, в том числе и таких, в которых атом серы непосредственно не примыкает к реакционному центру. Однако важную роль играет более низкая основность УГ ArS^- по сравнению с ArO^- , поскольку установлено, что все УГ отщепляются в стадии, определяющей скорость процесса [61]. Здесь интересно будет отметить, что тиофениловый эфир изофталевой кислоты активнее алифатических аналогов, в то время как в О-эфирах наблюдается обратная картина [62].

Весьма эффективны в качестве УГ производные бензазолов, анхимерно содействующие аминолизу соответствующих эфиров



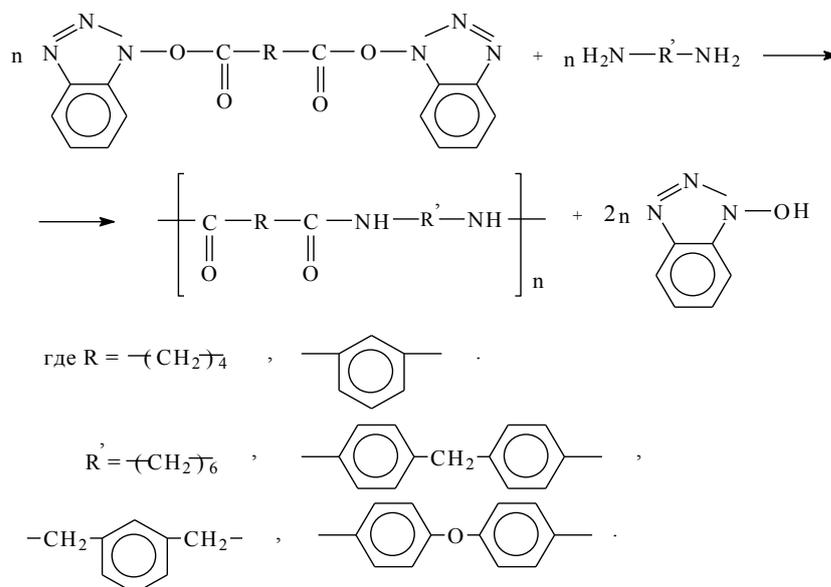
Где Y, Z = -O-, -S-.

Благодаря указанному эффекту эфиры проявляют высокую активность при сравнительно малостабилизированных УГ, что особенно важно в случае использования в качестве мономеров ароматических диаминов, уступающих в активности алифатическим аналогам на 3-5 порядков [63].

Диэфиры с УГ в виде γ -пиронового цикла проявляют исключительную активность, используя эти диэфиры удается получать АПА ($\eta_{\text{пр}} = 0.2-0.6$ дл/г (ДМФА, 25 °С)) в мягких условиях [64].

Анхимерно содействующие УГ N-оксиимиды и оксимы в диэфирах приводят к получению полимеров с $\eta_{\text{пр}} = 0.4-1.52$ дл/г (H_2SO_4 , 25 °С) [65].

Диэфиры с высокоосновными УГ можно существенно активизировать добавлением 1-оксибензтриазола в реакционный раствор. [66]. Последний используется в количествах далеких от каталитических, до 200 %. Более целесообразно применение в реакции ПК активных 1-бензотриазольных диэфиров, что позволило авторам работы [67] получить высокомолекулярные полиамиды с $\eta_{\text{пр}} = 0.64-1.3$ дл/г по следующей схеме:



Реакция заканчивается через 8 часов при комнатной температуре. Установлено, что динитрофениловый эфир менее предпочтителен в этой реакции, чем бензотриазольный эфир в качестве мономера для ПК.

Другие использованные каталитические добавки (соли и ацетилацетонаты металлов, органические основания), в том числе близкие по строению к 1-оксибензтриазолу (разные OH- и SH-замещенные бензазолы), малоэффективны или же напротив, приводят к понижению ММ АПА [66, 68, 69]. Необходимо отметить, что добавление воды не оказывает влияния на

результаты ПК [68], что свидетельствует о высокой гидролитической стойкости активированных диэфиров.

Ряд активированных диэфиров успешно использовались для синтеза разнообразных ПБИ, в том числе растворимых пленко- и волокнообразующих ПБИ с $\eta_{пр}$ не более 2.4 дл/г.

Новый метод синтеза полиуретанов основан на взаимодействии диаминов с активированными бисфенилкарбонатами диолов, представляющие собой смешанные алкилароматические эфиры угольной кислоты. По основным параметрам синтез ПУ мало отличается от описанных выше процессов полиамидирования. Реакция протекает в среде органических растворителей по схеме «прямого» аминолита с уходом арилокси группы и отсутствием генерации изоцианата. При использовании алифатических диаминов образуются ПУ по вязкости ($\eta_{пр} \sim 2.4$ дл/г) значительно превосходящие ароматические аналоги ($\eta_{пр} \sim 0.4$ дл/г) [70, 71].

Синтез полимочевины основан на использовании в качестве мономеров активированных дифениловых эфиров угольной кислоты – активированных карбонатов, получаемых взаимодействием фосгена с фенолятом в присутствии третичного амина в инертной органической среде. Аминолит таких эфиров протекает по более сложному многоступенчатому пути с образованием промежуточного активированного карбамата, диссоциирующего до изоцианата. В результате удается получать полимочевину с $\eta_{пр}$ 1.0-1.4 дл/г причем независимо от того использовались алифатические или ароматические диамины [72, 73].

По другой схеме синтез полимочевины с $\eta_{пр} \sim 0.7$ дл/г можно осуществить с использованием в качестве мономеров промежуточных «скрытых» диизоцианатов – активированных диэфиров бискарбаминовых кислот [74].

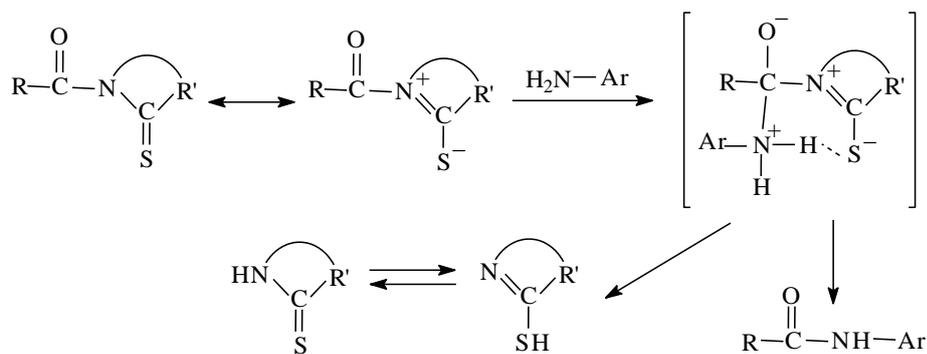
Высокомолекулярные пленко- и волокнообразующие полиэфиры ($\eta_{пр} \sim 0.9$ дл/г) образуются при ПК активированных диэфиров алифатических

дикарбоновых кислот с бисфенолами [75]. Активированные диамиды перспективны в качестве поликонденсационных мономеров, поскольку известно, что при равной кислотности УГ N-ацильные производные на 4 порядка активнее O-ацильных аналогов. При их использовании влияние процесса солеобразования меньше из-за существенно низкой кислотности большинства выделяющихся NH-продуктов (лактамов, имидов, и др.) [76].

Одну из первых попыток, использования в качестве мономеров активированных диамидов, предпринял ещё в 50-х годах Штааб [77], осуществивший ПК диимидазольных производных дикарбоновых кислот с диамидами, однако получил лишь низкомолекулярные АПА. Позднее было установлено, что высокомолекулярные АПА образуются лишь при использовании в качестве катализатора различных кислот (HCl, AlCl₃, BF₃·Et₂O и др.), а также солей органических оснований (Py·HCl, Im·HCl) [78, 79].

В работе [80] для синтеза АПА использовали другие активированные диамиды – N,N-диацилбислактамы, осуществляя ПК в расплаве. Было установлено, что N-ациллактамы являются эффективными переносчиками ацильной группы в среде органических растворителей. Затем эта и близкие по типу реакции были успешно распространены на синтез высокомолекулярных АПА в растворе при мягких условиях [81, 82].

Авторы работы [82] высказали предположение о том, что лактамы, в особенности тиолактамы, относятся к анхимерно содействующим УГ, модельное превращение которых выглядит следующим образом:



В подтверждение приводят высокую скорость взаимодействия ацил-лактама с ароматическим диамином с получением высоковязких полимеров с $\eta_{\text{пр}} = 0.4-1.3$ дл/г (H_2SO_4 , 25 °С). С алифатическими диаминами реакция протекает сложнее и сопровождается выделением сероводорода.

В качестве УГ эффективны ближайшие аналоги лактамов – сукцинимид и сахарин [83]. Которые приводят к получению в сравнительно мягких условиях АПА с $\eta_{\text{пр}} = 0.5-1.1$ дл/г (H_2SO_4 , 25 °С).

Перспективны также различные бензазолы, относящиеся к категории анхимерно содействующих УГ. В реакциях ПК с их участием достигаются следующие значения $\eta_{\text{пр}} = 0.2-1.6$ дл/г (ДМФА или H_2SO_4 , 25 °С) [84].

1.1.3.2 Силилированная поликонденсация

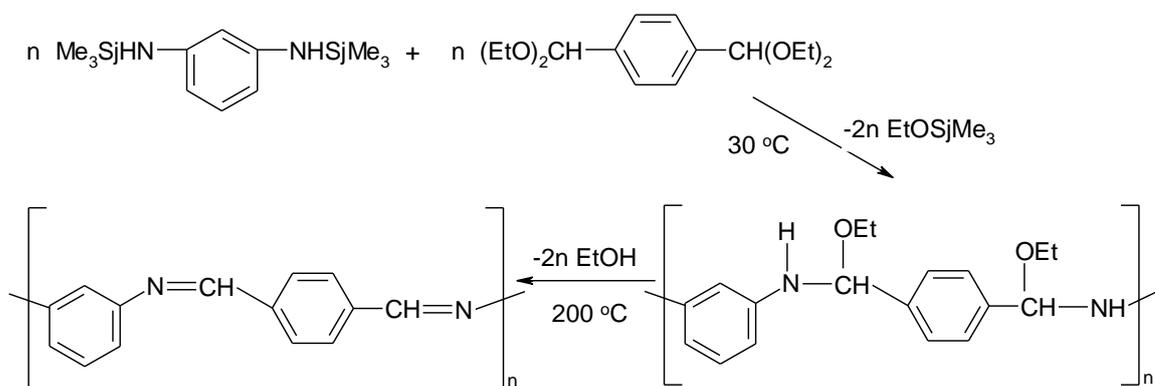
Силилированная ПК предполагает изменение реакционной способности не электрофильного мономера, как в случае прямой и активированной ПК, а нуклеофильного – диамина, бисфенола, тиофенола, аминифенола, гидроксикарбоновые кислоты которое сводится к замещению лабильного атома водорода на трис-(гидрокарбил)силильные остатки – чаще всего на триметилсилильные и диметилфенилсилильные группы [85]. Подробно силилирование органических соединений описано в ряде работ [86, 87], но наибольшее распространение получило использование силилированных диаминов, которые обладают следующими свойствами, определяющими их перспективность в реакциях ПК [88]:

1. более высокой чистотой и стабильностью к окислению силилированных диаминов;
2. отсутствием солеобразования;
3. “самоочисткой” реакционной системы;
4. повышенная растворимость силилированных мономеров;
5. повышенная реакционная способность силилированного первичного ароматического амина, которая может быть также связано с увеличением

подвижности NH-протона, из-за влияния электроакцепторной силильной группы и возрастанием нуклеофильности атома азота в присутствии акцептора протона.

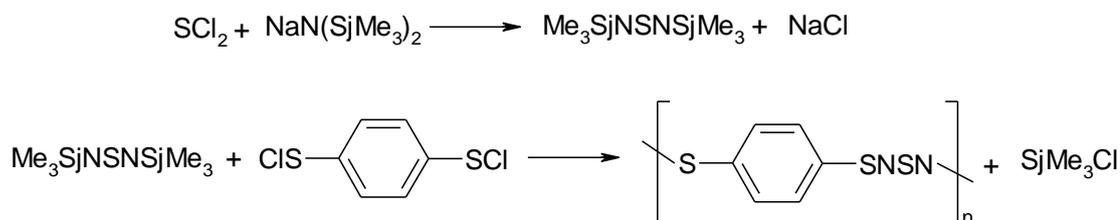
Одними из первых гетероцепных полимеров, синтезированных с использованием силилированных мономеров, были полиамины ([η] = 0.77-1.97 дл/г (ДМФА, 25 °С), полученные Клебе взаимодействием N,N'-дисилилированных пиперидинов с пара-ксилилендихлоридом в массе при 100 °С. [89].

В работе [90] показана возможность получения высокомолекулярных полиазометинов при взаимодействии силилированных диаминов с диацеталами либо непосредственно с диальдегидами по схеме:



Образующиеся на первой стадии растворимые, пленко- и волокнообразующие полимеры в результате термического β -элиминирования превращаются в нерастворимые полиазометины.

Реакцией, близкой к образованию полиаминов синтезированы полисопряженные электропроводящие поли-пара-фенилтиазили по схеме:

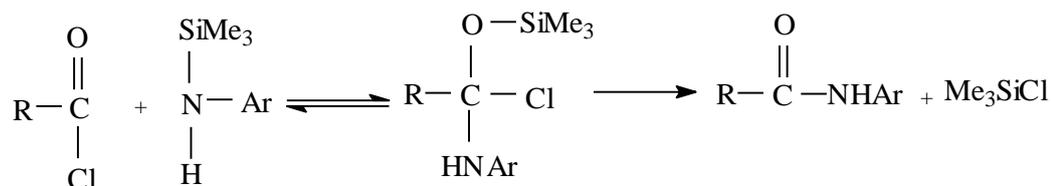


Вначале с использованием Na-силиламида получили мономер, который использовали в ПК с пара-фенилен-бис-сульфенилхлоридом в инертном растворителе [91].

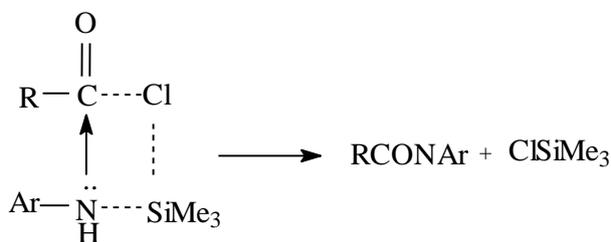
При рассмотрении формирования сополиамидокислот на основе смеси алифатических и ароматических диаминов, резко различающихся по своей основности, было отмечено образование только олигомерных продуктов. Что, по мнению авторов, обусловлено образованием инертного нерастворимого осадка, представляющего собой соль алифатического диамина и HOOC-групп амидокислоты. Эту сложность можно преодолеть, если использовать вместо самих алифатических диаминов их триметилсилильные производные, приводящие к образованию не полиамидокислоты, а их триметилсилиловых эфиров не способных образовывать вышеуказанную соль. Дальнейшая циклизация приводит к получению сополиимида с $\eta_{\text{пр}} = 0.6-0.9$ дл/г (N-МП, 25 °С) [92].

Значительное количество работ с использованием силилированных диаминов посвящено исследованию синтеза АПА. Так высокомолекулярные АПА получают ПК силилированных ароматических диаминов с дихлорангидридами в среде амидных растворителей в сравнительно мягких условиях. При этом возможны два альтернативных направления полимерообразования с выделением HCl или CH_3SiCl . Установлено, что реакция протекает практически с отщеплением Me_3SiCl и образованием “нормального” полиамида. К достоинствам данной схемы полиамидирования относится то, что она приводит к образованию более высокомолекулярных АПА ($\eta_{\text{лог}} \leq 7.4$ дл/г), чем при использовании свободных диаминов ($\eta_{\text{лог}} \leq 3.0$ дл/г) [93, 94].

Принято также считать, что повышение активности N-силилариламинов связывают с двухстадийным аддиционно-элиминационным механизмом [95]:



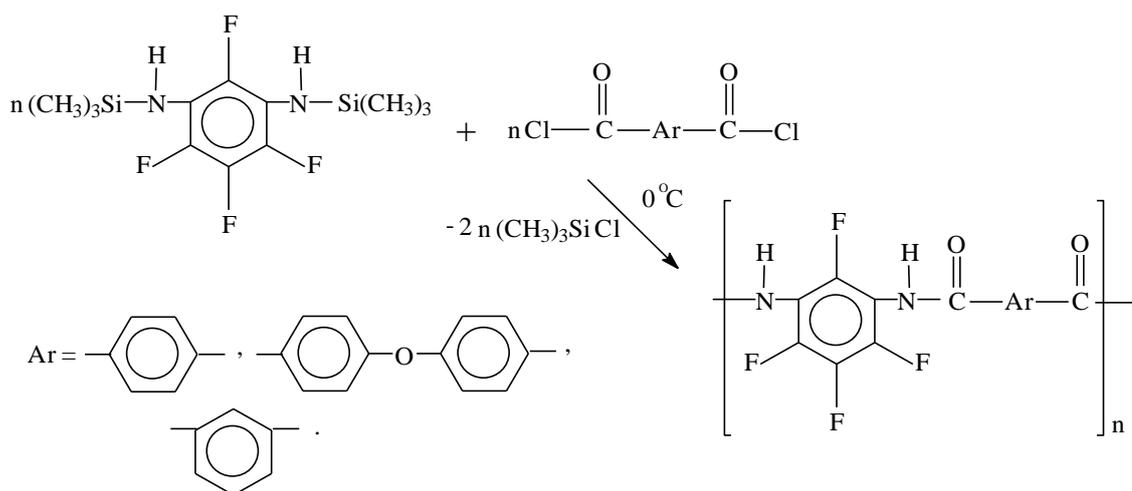
Данный механизм является двухстадийным, протекающим на стадии аминирования с образованием четырехчленного переходного комплекса. По мнению Кацарава Р.Д. и Выгодского Я.С. более реальным является одностадийный согласованный механизм, с формированием на первом этапе связи Cl-Si и дальнейшим развитием реакции через следующее переходное состояние [88]:



В пользу данного механизма свидетельствует более низкая активность активированных эфиров по сравнению со свободными основаниями [96].

К достоинствам данного метода следует отнести и возможность осуществления процесса в среде инертных растворителей, не обладающих протоноакцепторной способностью.

Силилирование успешно используется для синтеза АПА на основе малоактивных мономеров. Так низкотемпературной ПК N,N'-бис-триметилсилированного тетрафтор-мета-фенилендиамина с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот получены высокомолекулярные полиамиды [97].



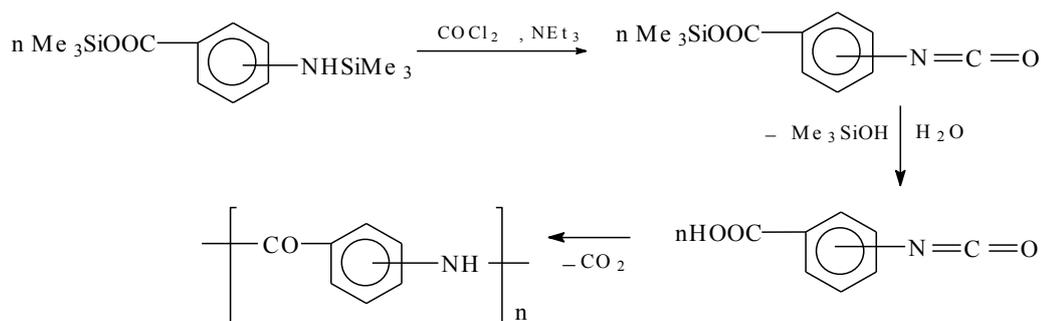
Силилированные ароматические диамины образуют высокомолекулярные полиамиды и при взаимодействии с малореакционноспособными дихлорангидами ароматических дикарбоновых кислот, например, с тетрафторизофталойлхлоридом. Фторсодержащие АПА имеют $\eta_{\text{лог}} = 0.43-0.82$ дл/г [98].

Взаимодействием дихлорангидридов с алкиловыми эфирами $\text{N}^\alpha, \text{N}^\epsilon$ -бис-(триметилсилил)лизина в среде органического растворителя получены высокомолекулярные функциональные полиамиды с $\eta_{\text{пр}} \leq 1.02$ дл/г [99].

В жестких условиях в реакцию со сравнительно малоактивным силилированным 4,4'-диаминодифенилоксидом вступает неактивированный дифенилизофталат с образованием полимера с $\eta_{\text{лог}} = 0.43$ дл/г (ДМАА, 25 °С) [100].

Оригинальный метод синтеза АПА с $\eta_{\text{пр}} = 0.41-0.72$ дл/г ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ДМАА}$, 25 °С) и выходом до 94 % предложен Козюковым с сотрудниками [101]. Он заключается в высокотемпературной АВ-ПК в растворе N, O -дисилированных аминокислот (глицина, пара-аминобензойной кислоты) и катализируется кислотами Льюиса.

Альтернативный метод, предложен теми же авторами, заключается в предварительном фосгенировании N, O -дисилированного мономера [102]:



Взаимодействие силилированных диаминов с дихлорангидридами кислот может осуществляться и в условиях вакуумной безрастворной «осадительной» ПК, что позволяет получать тонкие пленки на соответствующих субстратах [103]. Такие пленки могут быть получены и с использованием несилилированных диаминов, однако для удаления HCl, требуется температура порядка 100 °С. При использовании N-силилированных диаминов процесс протекает при температурах порядка 60 °С с выделением нейтрального триметилхлорсилана. Интересно отметить, что поли-пара-фенилентерефталамид - обычно высококристаллический полимер – будучи нанесенным, с применением силилированного диамина, образует аморфную и прозрачную пленку [104].

Кроме того, осуществлено также силилирование цепей АПА. В результате резкого уменьшения числа межмолекулярных водородных связей, силилированные АПА растворимы во многих органических растворителях и удобны для переработки в изделия, и для изучения методом гель-хроматографии. Перевод полиамидов в растворимую форму данным методом имеет преимущества перед другим известным методом – трифторацетилизацией цепей, т.к. некоторые N-трифторацетаты легко подвергаются деструкции [105].

Поскольку реакции синтеза полимеров с использованием силилированных мономеров требует предварительного синтеза и очистки последних, более простым путем получения полимеров представляется их синтез в присутствии силилирующих агентов. Так, при взаимодействии

3,8-диаминофенантридинона с терефталойлхлоридом в смеси МП/ГМФТА при 0 °С, проводимом в присутствии триметилсилилхлорида были получены более высокомолекулярные полиамиды, чем в присутствии таких широко распространенных аддитивов, как LiCl, CaCl₂ [106].

Другим примером является взаимодействие диаминов с дихлорангидридами мета-, пара-фенилендикарбоновых кислот или пара-аминобензойной кислоты в присутствии SiCl₄ в качестве конденсирующего агента (в данном случае возможна активация одновременно как бис-электрофила, так и бис-нуклеофила). Интересно, что в качестве побочного продукта выделяется SiO₂, это открывает перспективу получения наполненных материалов непосредственно в процессе синтеза [107].

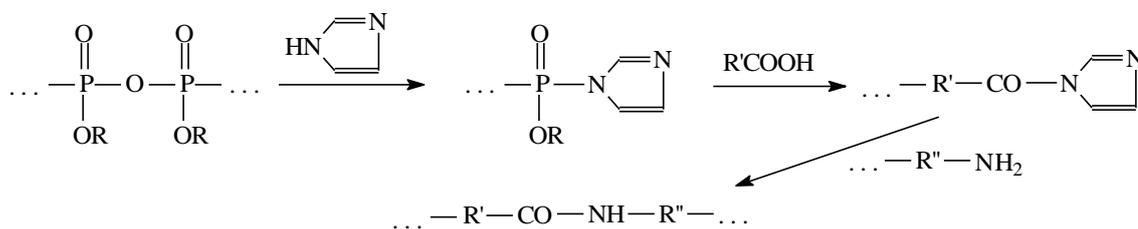
1.1.3.3 Прямая поликонденсация

Прямая ПК, разработанная японскими исследователями Огата, Ямазаки, Хигаши, позволяет получать АПА непосредственно ПК дикарбоновых кислот с диаминами или гомополиконденсацией аминокислот при умеренной температуре 80-100 °С в растворе при неотъемлемом присутствии специальных конденсирующих агентов. Последние образуют реакционноспособные производные с одним из мономеров, которые далее реагируют с мономером противоположной природы [51, 52].

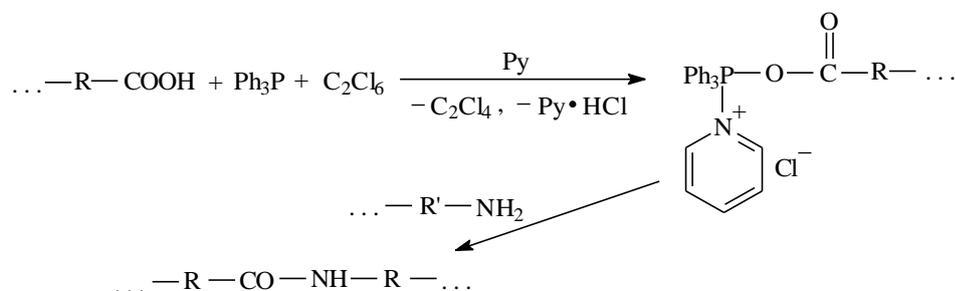
В своих первых публикациях Огата с соавторами [108, 109] в качестве конденсирующих агентов использовали трифенилфосфит P(PhO)₃ в присутствии имидазола, несколько модифицировав метод, предложенный Митиным для синтеза пептидов [110]. Авторы полагают, что ПК протекает с образованием промежуточного смешанного ангидрида, который далее реагирует с диамином с образованием полиамида [109]. Подробно механизм и кинетика ПК изучены в работе [111].

В дальнейших исследованиях [112] для синтеза АПА использовали и другие соединения фосфора – эфиры полифосфорных кислот (полифосфаты)

в сочетании с имидазолом. Механизм активации, предложенный авторами, включает образование ацилимидазола, обладающего исключительно высоким ацилирующим потенциалом:



Удачным оказалось использование конденсирующей системы трифенилфосфин/органический полигалогенид [113], модифицированной пиридином [114, 115].



Так, поли-пара-бензамид и поли-пара-фенилентерифталамид получены в присутствии трифенилфосфина с гексахлорэтаном и пиридином [116]. Данный метод позволяет получать АПА с $\eta_{\text{пр}} = 0.55$ дл/г (H_2SO_4 , 30°C) в исключительно мягких условиях, даже при комнатной температуре.

С 1972 г. другая группа исследователей Ямазак и Хигаши с соавторами также приступили к систематическим исследованиям разнообразных конденсирующих систем и их использованию как в прямой ПК, так и в пептидном синтезе. Они установили, что N-фосфониевая соль пиридиния в присутствии окислителя- HgCl_2 весьма реакционноспособна по отношению к нуклеофилам и активирует, в частности, амино-группу, приводя к образованию АПА с $\eta_{\text{пр}} = 0.56\text{-}0.95$ дл/г (H_2SO_4 , 25°C) [117].

Впоследствии было установлено, что фосфиты, в частности ди- и триарилфосфиты в присутствии пиридина, без окислителя в большей

мере способствуют получению высокомолекулярных АПА с $\eta_{\text{пр}} = 1,24$ дл/г (H_2SO_4 , 25°C) из пара-аминобензойной кислоты [118].

Помимо фосфитов в аналогичных реакциях могут быть использованы и другие соединения фосфора - фосфониты $\text{R-P}(\text{OAr})_2$, фосфонаты $\text{R-PO}(\text{OAr})_2$, фосфиниты $\text{R}_2\text{P-OAr}$ и др., причем эффективны лишь ариловые эфиры [119]. Важно то, что промоторная роль пиридина и имидазола, а также близких к ним по природе оснований во всех случаях существенна. Промоторные функции выполняют также МП, являющийся к тому же наиболее подходящим растворителем в указанных процессах, и тетраметилмочевина [120]. Эффективными промоторами в описанных выше реакциях арилфосфитов являются также различные органические галогениды [121-123], а также соли металлов, особенно хлориды лития и кальция, четвертичные аммониевые соли и гидрохлориды третичных аминов [124].

Так, Танакой с сотрудниками прямой ПК дикарбоновых кислот с диаминами и гомополиконденсацией аминокислот в присутствии каталитической системы пикрилхлорид/пиридин/МП/LiCl получен поли-пара-бензамид с $\eta_{\text{пр}} = 0.55$ дл/г (H_2SO_4 , 30°C) [125].

АПА с $\eta_{\text{пр}} = 0.22-0.64$ дл/г (H_2SO_4 , 30°C) получены Кутеповым Д.Ф. Грибковой П.Н. низкотемпературной ПК изофталевой кислоты с ароматическими диаминами в присутствии хлористого тионила и ряда аминов, таких как пиридин, триэтиламин, трибутиламин, β -пиколин, 2,6-лутидин [126].

Применяя каталитическую систему МП/пиридин/трифенилфосфин/хлорид лития, из пара-аминобензойной кислоты получен в условиях гомополиконденсации при температуре 90°C высокомолекулярный поли-пара-бензамид $\eta_{\text{пр}} = 1,7$ дл/г (H_2SO_4 , 30°C) [127]. Авторами предложен механизм амидирования, включающий образование фосфониевых солей по реакции:



Показано, что влияние растворителя на протекание реакции связано не только с его растворяющей способностью, но и с эффектом сольватации фосфониевых солей.

Аналогично получен поли-пара-фенилентерефталамид с очень высоким значением вязкости $\eta_{\text{пр}} = 4.5$ дл/г (H_2SO_4 , 30 °С) реакцией пара-фенилендиамин с терефталевой кислотой в присутствии смеси солей LiCl и CaCl_2 при температуре 100 °С [128].

Престон с сотрудниками [129] используя те же объекты и конденсационную систему получили полимер с $\eta_{\text{пр}} = 6.2$ дл/г (H_2SO_4 , 30 °С).

В работе [130] описан упрощенный метод синтеза АПА, где $\text{P}(\text{OPh})_3$ получали из фенола и PCl_3 в растворе пиридина. Реакционный раствор без выделения $\text{P}(\text{OPh})_3$ использовали далее в качестве конденсирующего агента при ПК ароматических диаминов с ароматическими дикарбоновыми кислотами. Были получены полиамиды с $\eta_{\text{пр}} = 1.0$ дл/г (H_2SO_4 , 30 °С).

В качестве конденсирующего агента использовали также оксид фосфора (V) [131]. Реакцию проводили в МП в две стадии – сначала получали смешанный ангидрид дикарбоновой кислоты и оксид фосфора (V) при 80 °С, в течение 1 часа, затем в раствор вводили диамин и ПК проводили при 20 °С. Получены АПА с $\eta_{\text{пр}} = 0.18-0.85$ дл/г (H_2SO_4 , 30 °С).

Выгодским Я.С. показана возможность применения ионных жидкостей для получения алифатико-ароматических полиамидов в присутствии $\text{P}(\text{OPh})_3$ без использования пиридина и хлоридов металлов [132]. Полимеры с $\eta_{\text{лог}} = 0.32-0.91$ дл/г (H_2SO_4 , 25 °С) были получены в ИЖ типа [1Bu, 3MeIm]Br при температуре 100 °С, 2.25 моль $\text{P}(\text{OPh})_3$ /1 моль мономера и продолжительности 2.5 часа.

Привлекает внимание предложенный в [133] процесс экструзии АПА при 280-300 °С в присутствии небольших (0.5-1,0 %) количества $\text{P}(\text{OPh})_3$, сопровождающийся резким увеличением ММ полимера.

В работе [134] вместо традиционных конденсирующих агентов описано применение дифенил (2,3-дигидридо-2-оксобензотиалол) фосфата в реакциях гомо- и гетерополиконденсации в среде МП при 80 °С и в присутствии ТЭА. Используя данные условия, удается получать АПА с $\eta_{\text{пр}} = 0.81-1.17$ дл/г (H_2SO_4 , 30 °С).

Прямую ПК с использованием конденсирующих агентов успешно применяли для получения полиэфиров реакцией полиэтерификации. В работе [135] для этого успешно применяли третичный амин с трифенилфосфиндихлоридом, который, по всей видимости, и является промежуточным продуктом при взаимодействии трифенилфосфина с C_2Cl_6 . Особенностью данной системы является возможность регенерации конденсирующего агента, что немаловажно с точки зрения практической реализации метода.

С использованием соединений фосфора были получены высокомолекулярные полиэферы на основе дифенилолпропана и изофталевой кислоты ($\eta_{\text{пр}}=2.24$ дл/г) и мета-оксибензойной кислоты ($\eta_{\text{пр}}=2.33$ дл/г), причем лучшие результаты были достигнуты в присутствии полимерных матриц – поли-2-винил- и поли-4-винилпиридинов или полиэтиленоксида [136].

Для получения полимочевины из CO_2 в качестве конденсирующего агента были использованы также различные галогенсодержащие соединения фосфора – PhOPCl_2 , EtOPCl_2 , PhPCl_2 , $(\text{PhO})_2\text{PCl}$, $(\text{EtO})_2\text{PCl}$ и др.. При синтезе полимочевин, например, на основе 4,4'-диаминодифенилметана при 40 °С и давлении CO_2 в 20 атм, наиболее эффективными оказались системы $\text{P}(\text{OPh})_3$ /имидазол в ДМФА ($\eta_{\text{лог}} = 0.37$ дл/г) и $\text{НОР}(\text{OPh})_2$ в пиридине ($\eta_{\text{лог}} = 2,24$ дл/г). Система PhOPCl_2 в пиридине позволяет синтезировать полимочевину при атмосферном давлении CO_2 со значением $\eta_{\text{лог}} = 0.4-0.5$ дл/г [137, 138].

В работе [139] описана интересная реакция синтеза полиамидинов взаимодействием ароматических диаминов с бензойными кислотами, используя в качестве конденсирующего агента поли(триметилсилил)фосфат. На первой стадии образуется амид, который далее реагирует со свободной аминогруппой с образованием амидиновой связи. В последние годы в качестве конденсирующего агента и реакционной среды используется смесь P_2O_5/CH_3SO_3H известная как Реагент Итона (РИ) [140. 141]. Указанная система особо эффективна при синтезе полибензозолов.

Высокомолекулярные полиэфиры были получены при использовании системы $(PhO)_2P(O)Cl/LiCl$ в пиридине [142], причем лучшие результаты достигнуты в присутствии *N,N*-дизамещенных амидов (образующих с конденсирующим агентом аддукт Вильсмайера), в особенности ДМФА. Эта же система успешно была использована для синтеза разнообразных полиамидоэфиров ($\eta_{лог}$ до 1.93 дл/г).

В [143, 144] установлено, что значительно более высокомолекулярные полиэфиры (с $\eta_{лог}$ до 5.56 дл/г) получаются при добавлении к смеси дикарбоновой кислоты и бисфенола (или ароматической оксикислоты) заранее приготовленного при низкой температуре комплекса $SOCl_2 \cdot Py$.

Особо следует подчеркнуть исключительно высокий эффект разнообразных полимеров (блок-сополимера полиэтиленоксида и полипропиленоксида, поли-4-винилпиридина, поли-*N*-винилпирролидона, полиэтиленоксида [145-147]) способных образовывать водородные связи с мономерами. В вышеперечисленных работах показано, что введение в реакционный раствор полимеров указанного типа приводит к существенному увеличению, как скорости ПК, так и ММ целевых полимеров. Матричный эффект заключается в увеличении локальной концентрации мономеров, и в их взаимно удобной ориентации в пространстве.

1.1.3.4 Карбонилизационная поликонденсация

Карбонилизационная ПК позволяет синтезировать гетероцепные полимеры (полиэфиры, полиамиды, полигидразиды, полиимиды, полибензоксазолы) на основе галоидароматических мономеров и различных сомономеров (диаминов, диолов, дигидразидов и др.) в присутствии оксида углерода (II) и комплексов переходных металлов. Метод базируется на исследованиях реакции карбонилирования с использованием палладиевых катализаторов, осуществленных Хеком с сотрудниками в середине 70-х годов прошлого века [148].

Подобный подход к получению полимеров, обычно синтезируемых с применением дихлорангидридов кислот, имеет ряд преимуществ [149]:

1. дигалогенароматические соединения, в частности ароматические дибромиды, легко получают прямым галогенированием ароматических соединений, тогда как дикарбоновые кислоты и их хлорангидриды образуются в результате многостадийных синтезов;

2. в отличие от дихлорангидридов кислот дигалогенароматические соединения гидролитически стабильны и не вызывают коррозию аппаратуры.

Изучение закономерностей синтеза полиэфиров на примере взаимодействия бис-(4-бромфенил)оксида с бисфенолом-А показало, что рассматриваемый процесс полиэтирификации является типичным ПК процессом. Наилучшие результаты достигались при использовании в качестве основания - 1,8-дiazобикарбонилундецен-7-ена (ДБУ), а в качестве растворителя хлорбензола и карбоната калия при 115 °С. При использовании палладиевых катализаторов типа $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ реакция протекает 1-5 часов с образованием полимеров с $[\eta] = 0.18-0.69$ дл/г (МП, 30 °С) [150].

Значительное внимание привлекло использование карбонилизации в синтезе полиимидов. В работе [151] используя тетраодбензол, тетраодпара-ксилол и 5-амино-3-(4-аминофенил)-1,1,3-триметилиндан в ДМАА в

присутствии ДБУ и 6 мол.% $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ при 115 °С в течение 24 часов был получен полиимид с $\eta_{\text{лог}} = 0.42\text{-}0.56$ дл/г (МП, 30 °С).

Для получения карбонилизационной ПК полиимидов в качестве галогенпроизводных были использованы тетраиодбензол, тетраиод- пара-ксилол, 3,3',4,4'-тетраиоддифенилсульфон и 1,4-дибром-2,5-дииодбензол, а в качестве диаминов – гексаметилендиамин и 4-имино-3-(4-аминофенил)-1,1,3-триметилиндан. Синтез ПИ на основе 1,2,4,5-тетраиодбензола и 5-амино-3-(4-аминофенил)-1,1,3-триметилиндана был осуществлен в ДМАА при 115. °С в течении 24 ч, давлении СО 0.78 МПа в присутствии ДБУ, 6 мол. % $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ и 12 мол. % Ph_3P [152]. Выход полимера составлял 95%, M_w 281000 и M_n 17000. Полиимид на основе 1,2,4,5-тетраиодбензола и гексаметилендиамина получен с выходом 79 %, M_w 13200 и M_n 5900. Отмечая значительное содержание в полученных полиимидах амидных связей, что, по-видимому, связано с образованием полимеров разветвленного строения [153, 154].

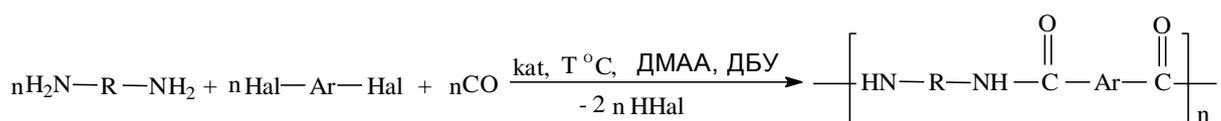
Карбонилизационной ПК при 100 °С в ДМАА или N-МП в присутствии палладиевого катализатора получены высокомолекулярные полиамидоимиды из 4-хлор- N-(4-иодфенил)фталимида, диаминодифенилоксид и СО [155]. Предпринимались также попытки замены в этих процессах дорогих палладиевых катализаторов на более дешевые никелевые, однако заметного прогресса достигнуто не было. Хотя, нахождение для этих процессов перспективных каталитических систем – задача еще будущих исследований.

Метод Pd-катализируемого карбонилирования был использован для получения растворимых преполимеров в синтезе полибензоксазолов - полиоксиамидов из бис-(орто-аминофенолов) и дийодароматических соединений. Поликонденсацию проводили при избыточном давлении СО 0.72 МПа, в ДМАА или N-МП при 90-100 °С в присутствии 0.17 мол.% $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ и сильных оснований, например ДБУ (в присутствии

триэтиламина или N-метилморфолина образуются только олигомерные продукты). Полиоксиамиды имели M_w 34000-49000 [156].

Интересно то, что при синтезе полигидразидов карбонилизационной ПК среди опробованных растворителей наиболее высокомолекулярные полимеры образуются в ДМСО, ДМФА тогда как при традиционных подходах получения этих полимеров использование таких растворителей совершенно неприемлемо. Полностью ароматические полигидразиды с $\eta_{\text{лог}}$ 0.18-0.65 дл/г (МП, 30 °С) и жирно-ароматические с $\eta_{\text{лог}}$ 0.13-0.34 дл/г (МП, 30 °С) были получены при 95 °С и использовании в качестве катализатора - $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ и ДБУ[157].

Значительное количество работ по карбонилизационной ПК посвящено синтезу АПА, которое протекает по схеме:



В работе [158] достаточно полно проведены исследования о влиянии природы растворителя и третичного амина на процесс полиамидообразования. Установлено, что наилучшим растворителем является ДМАА, а наиболее эффективным акцептором галогеноводородов – ДБУ при использовании не менее двух эквивалентов на бифункциональный мономер. Что примечательно, все последующие работы проводились, используя только эти соединения.

Очевидно и то, что наибольшей каталитической активностью обладают каталитические системы $\text{PdCl}_2/\text{Ph}_3\text{P}$ и $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ [158, 159]. Чтобы в процессе ПК АПА оставался в растворе, используют четырехкратный молярный избыток Ph_3P относительно палладиевого катализатора.

Так, реакция карбонилизационной ПК диаминов с дибромидом была использована для получения полисилаксанарамидных блок-сополимеров [160]. Смесь 4,4'-диаминодифенилоксида, мета-дибромбензола,

α,ω -бис-(3-аминопропил)полидиметилсилаксана и СО подвергали обработке PdCl_2 и Ph_3P в ДМАА при 115°C с образованием высокомолекулярных сополимеров.

АПА, на основе 2,2'-бис-[(пара-аминофенокси)-пара-фенилен] пропана и дибромидов типа: 2,3-ди(4-бромфенил)-1,4-дифенилциклопентадиенона 1,2-ди(4-бромфенил)-3,4,5,6-тетрафенилбензола, 2-фенил-4,5-ди(4-бромфенил)имидазола и других, растворимые в диполярных апротонных растворителях с $\eta_{\text{лог}} 0.12-0.31$ дл/г (МП, 30°C), полученные только карбанилизационной ПК, описаны в работе [161, 162]. Используя $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2/\text{Ph}_3\text{P}$, 2% избыток диамина, при температуре 115°C в течение 5 часов.

В работе [163] для синтеза АПА вместо ароматических дибромидов использовали ароматические дийодиды, ставшие достаточно доступными соединениями в результате разработок последних лет [164, 165].

Синтез был проведён на примере взаимодействия мета-дийодбензола с 4,4'-диаминодифенилоксидом. Было установлено, что использование вместо мета-дибромбензола его йод-аналога позволяет получать целевой АПА значительно более высокой ММ и с большей скоростью. Через 2 часа реакция с использованием мета-дийодбензола завершается образованием АПА с $\eta_{\text{лог}} = 0.75$ дл/г (ДМАА, 25°C), тогда как реакция с мета-дибромбензолом не заканчивается даже через 6 часов, а $\eta_{\text{лог}} = 0.51$ дл/г (ДМАА, 25°C). При повышении давления СО различия в ходе реакций с применением бром и йод производных резко увеличиваются. В этих условиях АПА на основе мета-дибромбензола даже через 24 часа достигал только $\eta_{\text{лог}} = 0.15$ дл/г (ДМАА, 25°C), тогда как реакция с использованием мета-дийодбензола за 1,5 часа приводила к образованию АПА с $\eta_{\text{лог}} = 0.95$ дл/г (ДМАА, 25°C).

По мнению авторов [164] различия в скорости увеличения ММ и чувствительности к давлению СО реакции с участием дибром - и

дийодбензола связаны с изменением лимитирующей стадии процессов при переходе от одной системы к другой.

Было найдено, что некоторый избыток амина способствует повышению ММ АПА. Причиной этого является тот факт, что галогенароматические соединения могут подвергаться восстановительному дегалогенированию, а избыток амина ингибирует эту нежелательную побочную реакцию. АПА с наибольшей вязкостью $\eta_{\text{лог}} 1.20$ дл/г был получен при 5% - ном избытке диамина в реакции с мета-дийодбензолом.

Использование ароматических дихлорпроизводных описано в работе [166]. Авторами получены АПА с $\eta_{\text{лог}} = 0.10-0.40$ дл/г (H_2SO_4 , 25 °С), используя каталитическую систему $\text{Pd}(\text{OAc})/\text{C}_3\text{H}_6(\text{P}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_2)_2$ при температуре 175 °С и продолжительности 5-20 часов. Попытка применения традиционных каталитических систем приводила к получению АПА с еще более низкой вязкостью.

В последнее время появились работы [167] с использованием кобальтовых катализаторов, но при этом не всегда удается получить АПА с более высокими ММ, чем при осуществлении реакции на палладиевом катализаторе.

Палладиевые, а иногда и никелевые катализаторы, способствуют ПК ароматических дигалогенов с винил- и этинилсодержащими соединениями, с ароматическими диборными кислотами, с ароматическими металлоорганическими и другими соединениями. Эти процессы в литературе получили название «реакции кросс-сочетания». Посредством их синтезируют полисопряженные полиариленвинилены, полиариленэтинилены [168, 169], карбо- и гетероциклические полиарилены [170-172]. Такие процессы в последнее время привлекли к себе большое внимание, поскольку считают, что они открывают возможность для получения полимерных систем со специфическими свойствами: повышенной электропроводностью,

электролюминесцентной активностью, нелинейной оптической активностью третьего порядка и др..

Синтез полиарилениленов осуществляется в разных вариантах с использованием в качестве исходных мономеров наряду с разнообразными дигалогенароматическими углеводородами (дибром-, диод-) как этилена [173-176], так и дивинилбензолов [177-183]. В качестве катализаторов применялись палладийсодержащие системы, например, ацетат палладия – трис(орто-толил)фосфин – триэтиламин. К сожалению, во многих случаях удавалось получать полиариленилены лишь невысокой ММ. Например, ПК дибромароматических соединений с этиленом в присутствии приведенной выше каталитической системы (ДМФА, 100°C, 20 часов) синтезированы полиариленилены $[-C_6H_4(R)(R')-CH=CH-]_n$, где $R=H, R=R'=Me, R=H, Me, CF_3, Ph$, с невысокой ММ - ~900-12700 [184]. ПК 9,10-дибромантроцена с пара-дивинилбензолом (ДМФА, 90°C, 24 часов) [185] приводит к антроценсодержащему полиариленилену с ММ ~ 1000.

Взаимодействием пара-дивинилбензола с диалкоксизамещенными пара-диодбензолами удалось получить более высокомолекулярные ($M_w=32000-62000$) полимеры $[-CH=CHC_6H_4CH=CH-C_6H_2(OR)_2-]_n$, где $R=C_mH_{2m+1}$ ($m=4, 7, 8, 12, 16$) [186]. Эти полимеры проявляют ЖК-свойства, хорошо растворимы в органических растворителях. Из дибром- и диодбензолов с различными мостиковыми группами $[(CH_2)_8, O(CH_2)_{12}O, O(CH_2CH_2O)_4, OCO(CH_2)_{10}COO]$ и мета- и пара-дивинилбензолов были получены термотропные ЖК-полиариленилены с ММ от 1400 до 14600 [187].

Отмечается, что диодбензолу свойственна большая реакционная способность, чем дибромбензолу. Осуществлен синтез ряда ненасыщенных полимеров типа полицианамидов $[-Ar-NC=CHCONH-Ar'-NHCO-CH=CH-]_n$ из ароматических бис-акриламидов и дигалогенаренов [188, 189]. В ряде случаев, наилучшие результаты получались при использовании в поликонденсации (ДМФА, 100°C в течение 4 часов) в качестве

катализатора ацетата палладия и трис(орто-толил)фосфина, а в качестве основания – 1,8-бис(диметиламино)нафталина. Так, из 4,4'-дииоддифенилоксида и бисакриламида с $Ar = \text{-пара-C}_6\text{H}_4\text{-О-мета-C}_6\text{H}_4\text{-}$ удалось получить высокомолекулярный полимер с M_n 93000 и M_w 488000.

Взаимодействием 1,3,5-триэтинилбензола с 1,3,5-трибромбензолом или из 1,3-диэтинил-5-бромбензолом осуществлен синтез своеобразных дендритных полимеров арилацетиленового типа [190-192]. Где в качестве катализатора использовалась следующая система: бис(добензилиденацетон)палладий/трифенилфосфин/иодистая медь/ТЭА. Таким образом, применение в ПК процессах палладиевых катализаторов при соответствующем подборе в качестве мономеров галогенаренов и непредельных соединений открывает возможность получения разнообразных полимеров с виниленовыми и ацетиленовыми группами в макромолекулах. Поликонденсация на основе галогенароматических соединений, катализируемая комплексами палладия и никеля, позволяет синтезировать и разнообразные карбо- и гетероцепные полиарилены. В качестве катализаторов для этого использовали, например, натриевые соли трис[(сульфанофенил)фосфин]палладия и трис[дифенил-(мета-сульфанофенил)фосфин]палладия [193], $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ [194], $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{NiCl}_2(2,2'\text{-бипиридил})$, активные Ni^0 -катализаторы [195-198] и др. Этим способом, в частности, из ароматических дигалогенов и ароматических диборных кислот были получены различные замещенные полифенилены, содержащие боковые алкильные [199, 200], алкоксильные, карбоксильные [201], алкоксисульфонатные [202] и другие группы, а также замещенные полиимиды [203]. Из 4,4'-бис(трибутилстаннил)дифенилового эфира и различных дигалогенаренов синтезированы гетероцепные ароматические полимеры типа $[-\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-}]_n$ [204], где $\text{R}=\text{O}$, CO , SO_2 и др.

Получен также ряд полимеров циклоцепного строения (политиофенов [205], полипирролов [206]).

Поиск новых мономеров для поликонденсации привел к установлению возможности использования в реакциях нуклеофильного замещения ароматических нитропроизводных. Так, эти реакции были применены для синтеза ароматических простых полиэфиров и полиэфиримидов. Взаимодействием 1-циано-2,3-динитробензола с солями бисфенолов получены высокомолекулярные простые полиэферы с циан-заместителями. $[-C_6H_3(CN)-O-Ar-O-]_n$, где $Ar=C_6H_4C(Me_2)C_6H_4$, $(C_6H_4)_2O$, $(C_6H_4)_2S$ и другие, а из 4,4'-динитробензофенона и бисфенолов – различные полиэфиркетоны $[-COC_6H_4OArOC_6H_4-]_n$ [207, 208]

Отмечается, что полинитрозамещение протекает в сравнительно мягких температурных условиях (40-70°C) в среде диполярных апротонных растворителей (ДМФА, ДМСО) или их смесей с толуолом с образованием полимеров с M_w до 123000 и M_n до 23000 [209].

К новым интересным видам поликонденсации, которая в будущем, возможно, получит надлежащее развитие, относится также ферментативная поликонденсация [210]. Поскольку известно, что в соответствующих условиях химическое равновесие в реакциях, катализируемых ферментами, можно сместить в сторону желаемого продукта [211]. Это касается и ферментов класса гидролаз, которые в определенных условиях, преимущественно в неводной органической среде, можно «заставить» формировать гетеросвязи (амидную, сложноэфирную) вместо их расщепления (гидролиза). Этот подход приобретает все большее значение в органической химии, например, для получения сложных эфиров, пептидов [212], и т.д. Наряду с высокой стереоселективностью, достоинство ферментов заключается в том, что они используются в каталитических количествах (в отличие от химических КА, вводимых в стехиометрических

количествах) и не расходуются, т.е. являются практически «вечными» КА, если, разумеется, создать условия, препятствующие их инактивации.

В работе [213] описано использование химотрипсина для получения высокомолекулярных мультиблочных сополимеров с олигоэтиленоксидными и олигопептидными сегментами. Авторы [214] осуществили поликонденсацию оксикислот, катализируемую липазой. Отмечается, в частности, что энзимкатализируемой поликонденсацией можно получать хиральные $(AA-BB)_x$ полиэферы, например, из бис(2,2,2-трихлорэтил)алкандиоатов (BB) и диолов (AA). Реакция проводилась при комнатной температуре в безводных низкополярных растворителях типа серного эфира, ТГФ, метилхлорида. Однако ММ получаемых полиэфиров были невысокими (M_w 2800-14900) [215]. Повидимому, для получения действительно высокомолекулярных полимеров необходимо еще надлежащее изучение закономерностей процессов ферментативной поликонденсации.

Прямая, активированная, силилированная и карбонилизационная ПК и ряд других описанных способов в настоящее время являются еще малоизученными, но эффективными приемами получения различных высокомолекулярных соединений позволяющими выбирать удобную стратегию синтеза. Несомненно, эти процессы открывают большие перспективы к получению широкого круга полимеров, там, где традиционные методы бессильны, но при всем своем великолепии новые методы далеки от промышленного освоения в силу дороговизны используемых мономеров и катализаторов, а также высокой токсичности фосфорсодержащих активирующих добавок.

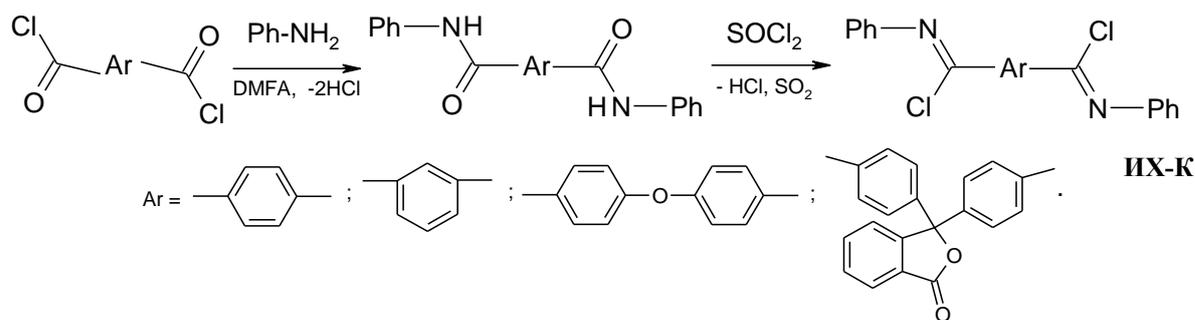
1.2 Получение полимеров поликонденсацией ИХ с бисфенолами, дикарбоновыми кислотами, диаминами и изучение превращений полученных полимеров (обсуждение результатов)

Ароматические ИХ чрезвычайно интересный класс органических соединений, являясь производными имидовых кислот, получение которых представляет значительные трудности, в реакциях с нуклеофильными реагентами ИХ ведут себя аналогично хлорангидридам карбоновых кислот [4, 5]. В отличие от реакций последних, приводящих, как правило, к продуктам прямого замещения, конечные продукты нуклеофильных реакций ИХ более разнообразны. Связано это со склонностью первично образующихся производных, содержащих C=N-группы, к перегруппировкам, циклизациям и другим превращениям [3]. В настоящем разделе рассмотрена способность ИХ к образованию высокомолекулярных полимеров, и возможность последних в дальнейшем подвергаться полимераналогичным реакциям.

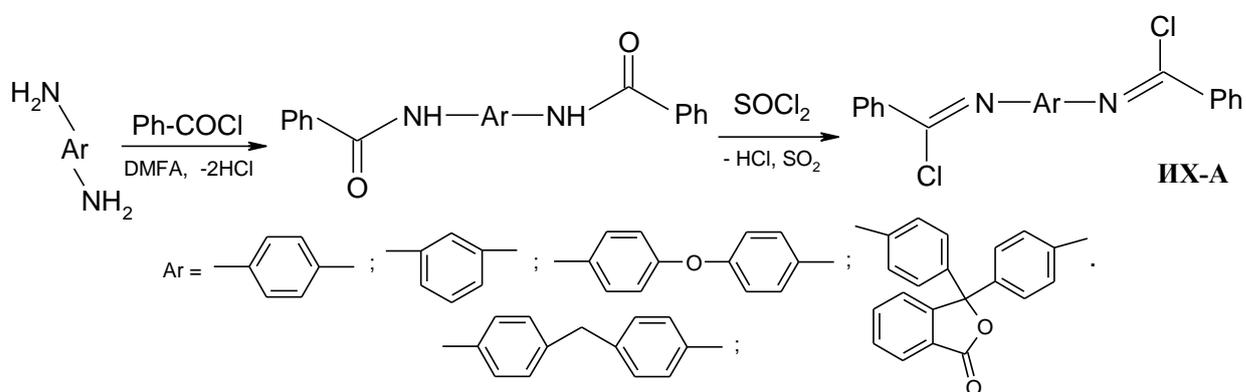
1.2.1 Синтез ароматических имидоилхлоридов

Известно несколько широко вошедших в лабораторную практику способов получения ИХ это присоединение галогеноводорода к нитрилам, галогенирование азометинов и амидов [6]. Учитывая особенности исследования, которые выражены, прежде всего, в необходимости получения высокомолекулярного, востребованного продукта после полимераналогичных превращений, ИХ синтезировали двумя во многом схожими путями.

Первый основан на использовании производных дикарбоновых кислот через стадию N-фенилдиамидов с последующим их хлорированием по схеме:



В основе второго подхода лежит получение промежуточных диамидов в результате бензоилирования диаминов хлористым бензоилом с последующим их хлорированием согласно схеме:



Все диамины получали в соответствии с методом Шоттена-Баумана в ДМФА, который являлся одновременно реакционной средой и акцептором выделяющегося хлороводорода [216]. Бесцветные продукты перекристаллизовывали из водного ДМФА, многократно промывали водой. Выход составлял 76.5-91.2 %.

Хлорирование производили 2-3 кратным избытком хлористого тионила. Реакция начиналась спонтанно уже при комнатной температуре, продукт после отгонки избыточного хлористого тионила перекристаллизовывали из октана или гексана. Значения выходов IX и температуры плавления представлены в таблице 1.2.1.

Состав подтвержден элементным анализом (таблица 1.2.2), а строение ИК-спектроскопией. Согласно ИК-спектрам рис. 1.2.1 наблюдаются характеристические полосы поглощения соответствующие при 1640 см^{-1} азометиновой связи (C=N) и при 770 см^{-1} (C-Cl) [217, 218].

Таблица 1.2.1. Значения выходов в реакциях получения ИХ и температур плавления некоторых из них

№	название ИХ	Выход, %	T _{пл.} , °С	T _{пл.} , °С литер. [129]
1	N,N'-дифенилизофталимидоилхлорид	92.4	81.4	82
2	N,N'-дифенилтерефталимидоилхлорид	89.3	194.8	195
3	1,4-фенилен-бис-(N-бензимидаилхлорид)	87.6	197.3	-
4	1,3-фенилен-бис-(N-бензимидаилхлорид)	88.2	164.1	-
5	4,4'-окса-бис-(N-фенилен бензимидаилхлорид)	90.8	126.2	-
6	4,4'-метилен-бис-(N-фенилен бензимидаилхлорид)	86.3	138.5	-

Таблица 1.2.2. Выход и данные элементного анализа некоторых ИХ

ИХ	элементный состав, найд./вычисл., %			брутто- формула
	С	Н	N	
4,4'-окса-бис-(N-фенилен бензимидаилхлорид)	<u>70.42</u> 70.11	<u>3.91</u> 4.04	<u>6.46</u> 6.29	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ Cl ₂ O
4,4'-метилен-бис-(N-фенилен бензимидаилхлорид)	<u>73.08</u> 73.14	<u>4.72</u> 4.51	<u>6.58</u> 6.32	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ Cl ₂
1,3-фенилен-бис- (N-бензимидаилхлорид)	<u>67.94</u> 67.98	<u>4.27</u> 3.96	<u>8.02</u> 7.93	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ Cl ₂
1,4-фенилен-бис- (N-бензимидаилхлорид)	<u>67.87</u> 67.98	<u>4.19</u> 3.96	<u>7.83</u> 7.93	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ Cl ₂

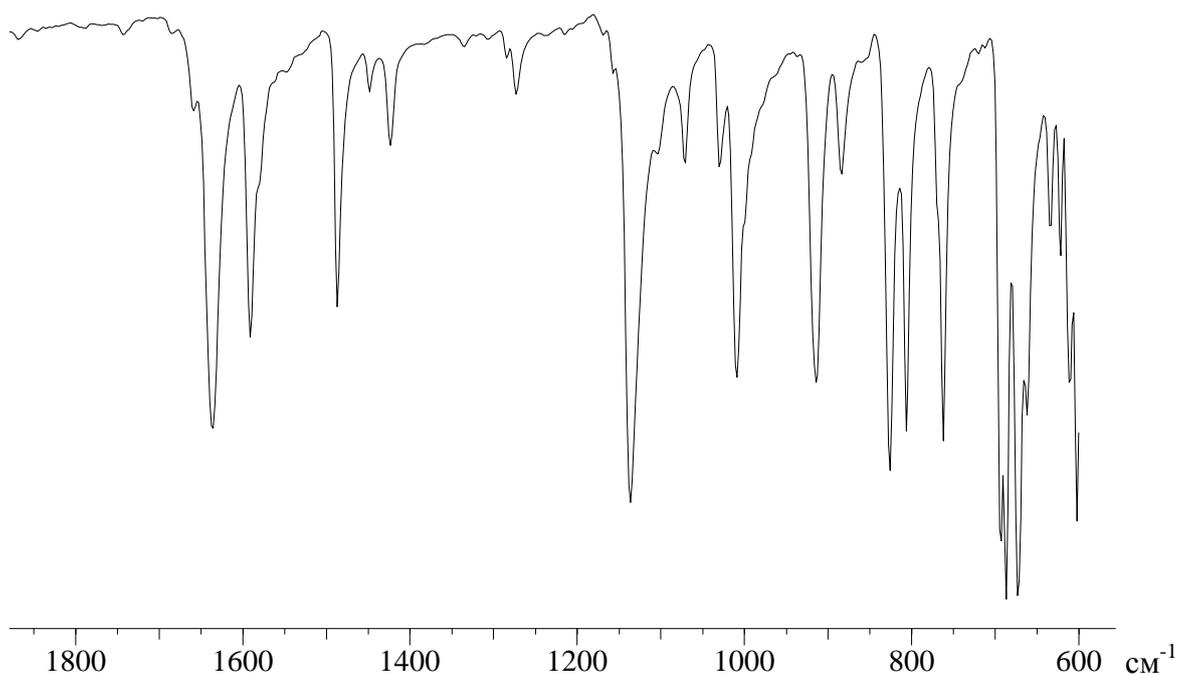


Рис. 1.2.1. ИК-спектр N,N'-дифенилизобфталимидаилхлорида.

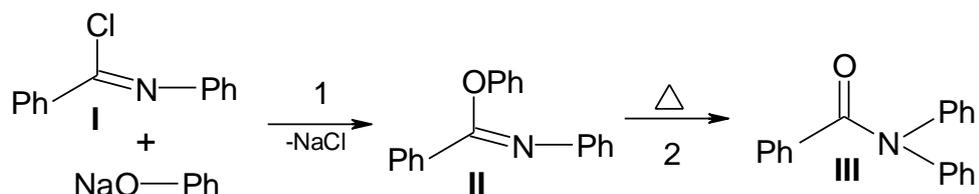
В дальнейшем, используя полученные таким образом ИХ, исследовали возможность получения полимеров на их основе в реакциях поликонденсации с ароматическими бисфенолами, дикарбоновыми кислотами и диаминами.

1.2.2 Взаимодействие имидоилхлоридов с бисфенолами

1.2.2.1. Исследование реакции, моделирующей процесс полимерообразования

Традиционным методологическим приемом оценки возможности полимерообразования является изучение реакций монофункциональных соединений, моделирующих процесс образования элементарного звена полимера. В этой связи были исследованы реакции конденсации N-фенилбензимидаилхлорида с фенолятом натрия, суспендированных в

диоксане (реакция 1) и последующая перегруппировка полученного бензанилиминоэфира в N,N'-дифенилбензамид (реакция 2) по схеме:



Реакция получения бензанилиминоэфира (II) протекает легко с хорошим выходом при комнатной температуре в атмосфере азота. Модельное соединение II после перекристаллизации представляет собой светло-желтый порошок с $T_{\text{пл}}$ 103.1-103.9 °С. Вещество растворимо при комнатной температуре в амидных растворителях, хлороформе и при нагревании в ДФЭ.

Строение бензанилиминоэфира было подтверждено методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Согласно ИК-спектрам, (Рис. 1.2.2) наблюдаются характеристические полосы поглощения, соответствующие при 1657 см^{-1} азометиновой (C=N) и при 1210 см^{-1} имидоэфирной связи (C-O), свидетельствующие об образовании имидатной функциональной группы. Полосы поглощения при 691 см^{-1} и 773 см^{-1} свидетельствуют о наличии монозамещенных ароматических ядер [217, 218].

Существующий литературный материал представляет перегруппировку Чепмена как широко исследованное явление, где наиболее применяемыми методами осуществления трансформации, т.е. получения соединения III, являются чисто термическое воздействие при 200-300 °С в инертной атмосфере и в растворе высококипящих растворителей [220-222]. В качестве среды были выбраны ДФЭ и нитробензол. Условия и результаты перегруппировки модельного соединения представлены на рис 1.2.3

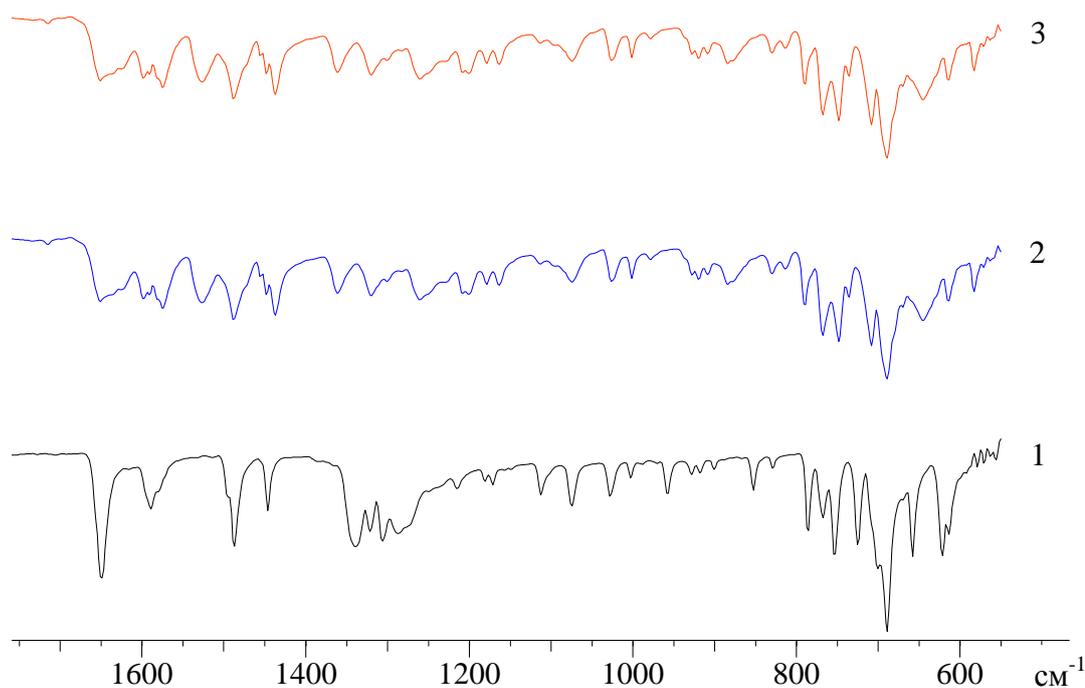


Рис. 1.2.2. ИК-спектры бензанилиминоэфира (1), N,N'-дифенилбензамида, полученного в результате перегруппировки в растворе (2) и расплаве (3).

Из рисунка видно, что кривые превращения во всех случаях имеют практически линейную зависимость степени превращения от времени, что свидетельствует о мономолекулярном характере и отсутствии индукционного периода реакции. Полная конверсия бензанилиминоэфира наблюдается в расплаве при 250 °С и в ДФЭ при 240 °С в течение 13 и 12 часов, соответственно. Проведение реакции в ДФЭ при 200 °С приводит к незначительному уменьшению скорости реакции, однако скорость процесса в сравнении с реакцией в нитробензоле, осуществляемой в аналогичных условиях, остается выше.

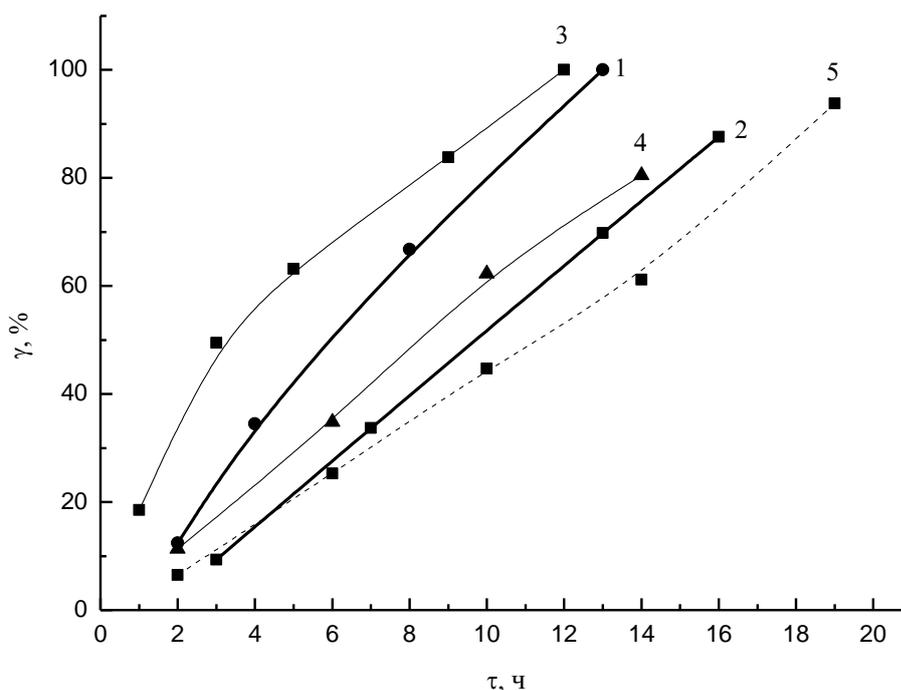


Рис. 1.2.3. Зависимость степени перегруппировки бензанилиминоэфира в N,N'-дифенилбензамид от продолжительности в расплаве 230 °С (1), 250 °С (2); в ДФЭ 240 °С (3), 200 °С (4); в нитробензоле 200 °С (5).

Степень превращения модельного соединения и полимеров отслеживали по уменьшению интенсивности поглощения имидоэфирной связи в области 1220-1200 см⁻¹. Соединение III после очистки представляет собой белый порошок с T_{пл} 179.3-179.8 °С. Вещество растворимо при комнатной температуре в амидных растворителях, хлороформе, нитробензоле и при нагревании в ДФЭ.

Перегруппировка бензанилиминоэфира в N,N'-дифенилбензамид подтверждена ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах (Рис. 1.2.2) соединения III характеристическая полоса поглощения азометиновой связи при 1657 см⁻¹ исчезает, но появляется новое поглощение при 1653 см⁻¹, соответствующее карбонильной связи (C=O). Малое смещение обусловлено возникающим

сопряжением как в бензанилиминоэфире, так и в N,N'-фенилбензамиде, а полоса при 1210 см^{-1} имидоэфирной связи (C-O) отсутствует [217, 218].

Наиболее доказательными являются данные ЯМР ^{13}C -спектроскопии N,N'-фенилбензамида (рис. 1.2.4): характеристический сигнал при 170.53 м.д. соответствующий карбонильному атому углерода.

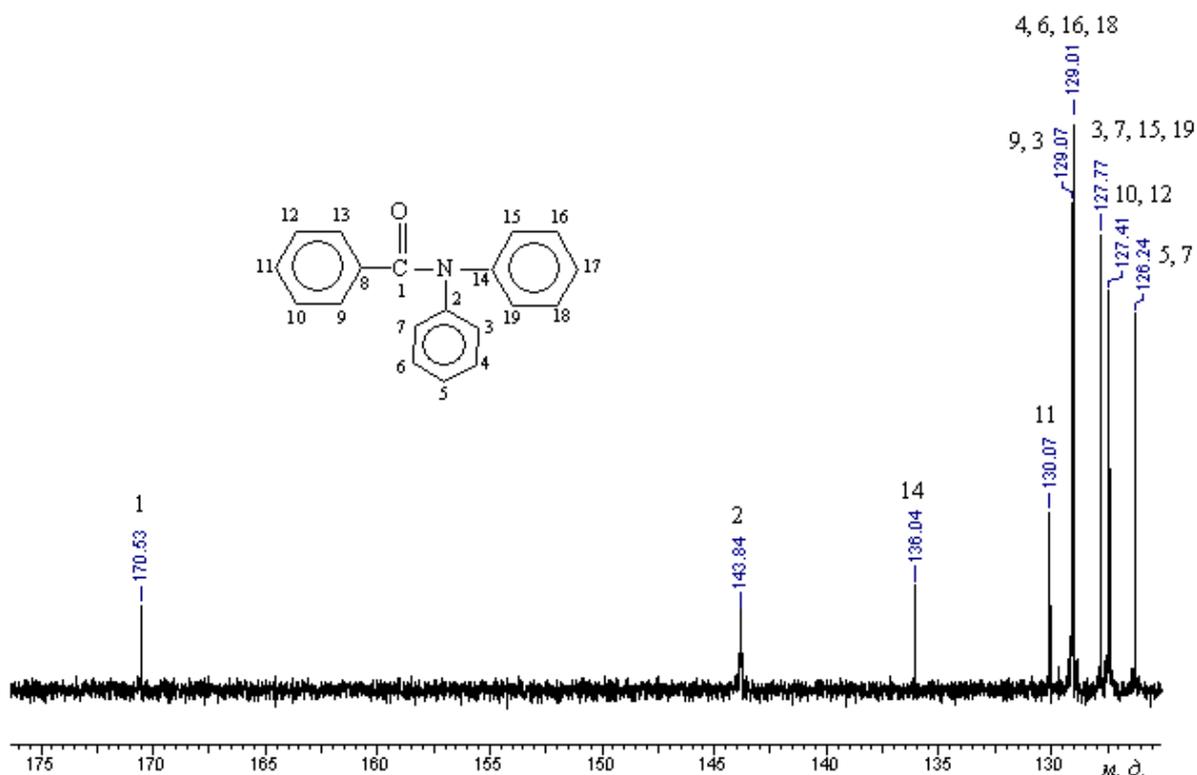


Рис. 1.2.4. Спектр ^{13}C -ЯМР N,N'-дифенилбензамида.

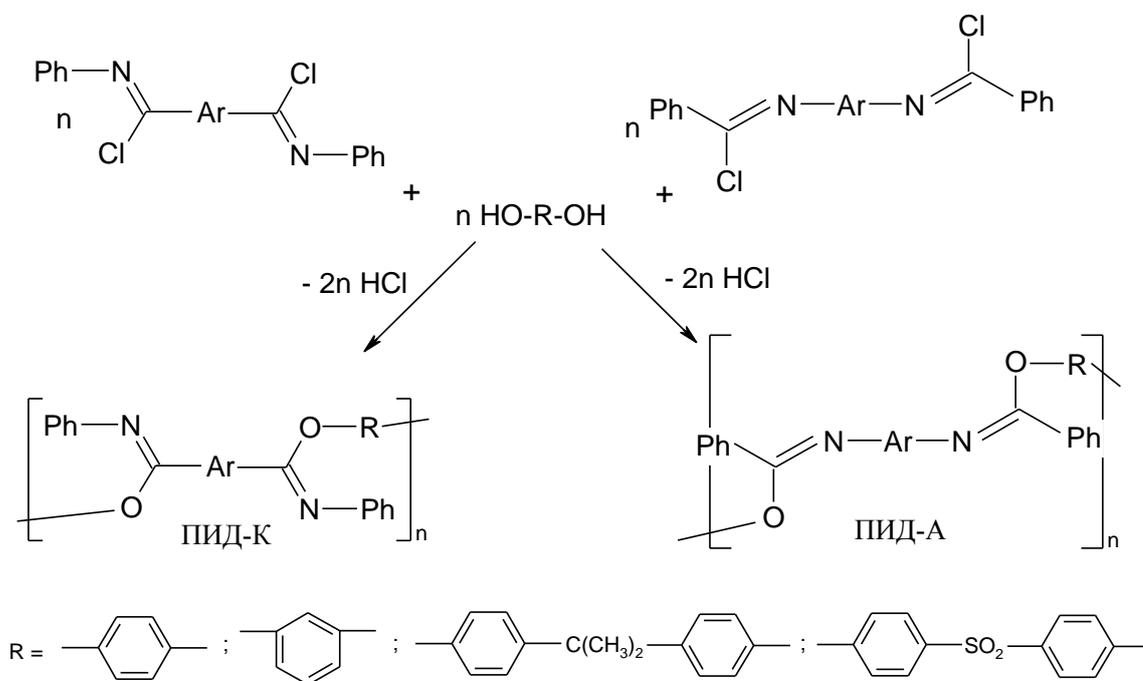
По данным элементного анализа состав N,N'-дифенилбензамида (III) практически полностью соответствует исходному – бензанилиминоэфиру (II), что согласуется с условиями реакции.

1.2.2.2 Синтез полиимидатов

Получение и идентификация модельного соединения – бензанилиминоэфира свидетельствует, что N-фенилбензимидазилхлорид взаимодействует с фенолятом натрия, образуя целевой продукт

присоединения с высоким выходом. Подобное поведение реагирующих функциональных групп должно проявляться также при росте полимерной цепи [223].

Взаимодействие ИХ с бисфенолами протекает согласно схеме:



Учитывая значительную схожесть ИХ, синтезированных различными путями, основные закономерности полимерообразования выявляли на примере взаимодействия 4,4'-окса-бис-(N-фениленбензимидаилхлорида) с резорцином. Молекулярную массу образующихся полимеров здесь и далее косвенно оценивали по величине характеристической вязкости т.к. по уравнению Марка-Куна-Хаувинка $[\eta]=KM^\alpha$ с увеличением молекулярной массы $[\eta]$ возрастает [223].

Из рис. 1.2.5 видно, что реакция получения ПИД имеет значительный индукционный период, заметный прирост ММ происходит только после 10 часов синтеза и продолжается вплоть до 17-19 часов при температурах свыше 160°C . Снижение или повышение температуры от оптимального интервала ($170 - 180^\circ\text{C}$), приводит к образованию низкомолекулярных полимеров, что,

вероятно, обусловлено низкой скоростью протекания реакции и высокой энергией активации процесса ПК в случае уменьшения температуры и возрастанием числа конкурирующих побочных процессов при её увеличении.

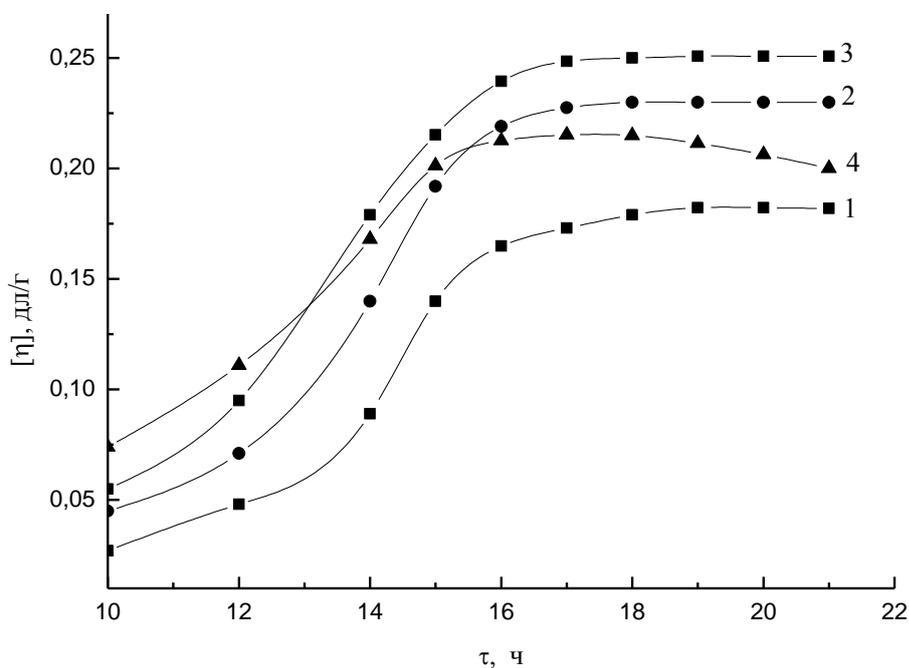


Рис. 1.2.5. Влияние продолжительности взаимодействия резорцина и 4,4'-окса-бис-(N-фениленбензимидаилхлорида) при 160 °C (1), 170 °C (2), 180 °C (3), 190 °C (4) на характеристическую вязкость образующегося ПИД.

Далее было установлено, что оптимальной концентрацией реагирующих мономеров является 0.6-0.7 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации, вероятно, создает трудности в диффузии участвующих в реакции молекул, что уменьшает вероятность столкновения функциональных групп и предопределяет наблюдаемое уменьшение ММ полимера при синтезе.

При известной способности N-метил-2-пирролидона (N-МП) самостоятельно связывать выделяющейся при ПК хлороводород дополнительно в качестве акцептора использовали как ТЭА, так и пиридин результаты представлены в таблице 1.2.3.

Таблица 1.2.3 Влияние акцептора хлороводорода на $[\eta]$ образующегося полимера.

Акцептор	Количество	$[\eta]$, дл/г
ТЭА	стехиометрическое	0.36
ТЭА	10 % избыток	0.31
Пиридин	стехиометрическое	0.30
нет	нет	0.23

Применение мольного недостатка ТЭА заведомо не оправдано, т.к. не связанный хлороводород будет блокировать БФ.

Установлено, что использование систем растворитель/акцептор приводит к дополнительному позитивному эффекту, так применение совместно с МП ТЭА предпочтительней, что согласуется с его более высокой константой основности – $5.6 \cdot 10^{-4}$, тогда как у пиридина – $2.0 \cdot 10^{-9}$ [224]. Заметим, что МП, как и другие амидные растворители, не нивелирует силу основания. Более того, в растворителях этого типа основность третичных аминов обычно возрастает [225].

Дальнейшее исследование реакции ПК показало, что правило строгого эквимолярного соотношения мономеров в данном случае неприменимо (Рис. 1.2.6). Так, наибольшая вязкость продукта ПК наблюдается при избытке электрофила, равного 0.011-0.007 моль. Отчасти причиной является возможность побочного взаимодействия ИХ с молекулами растворителя с образованием иминиевого комплекса (аддукта Вильсмайера) по следующему механизму [226]:

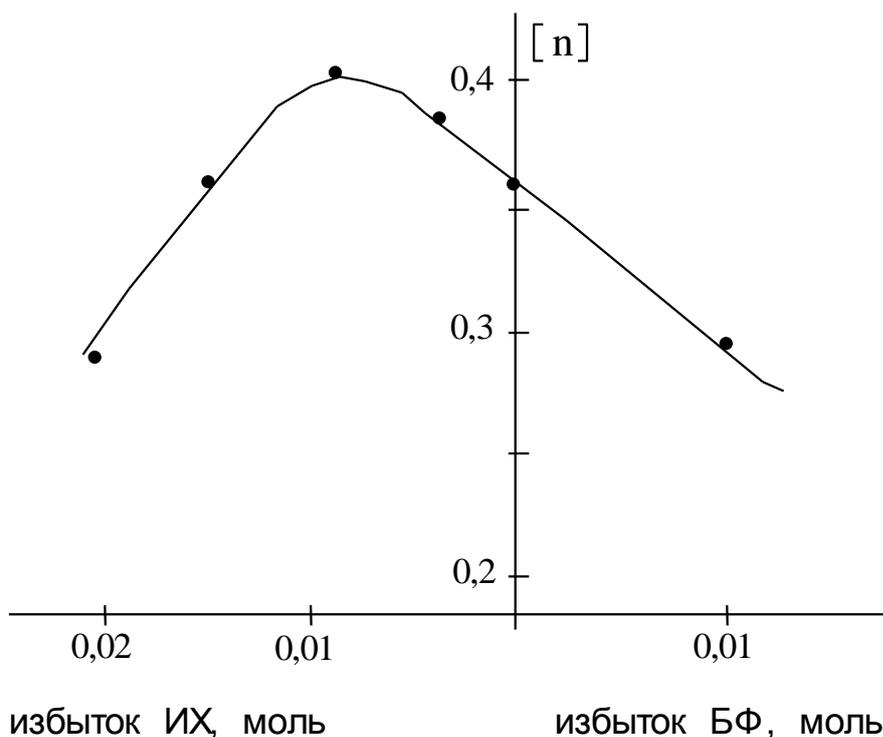
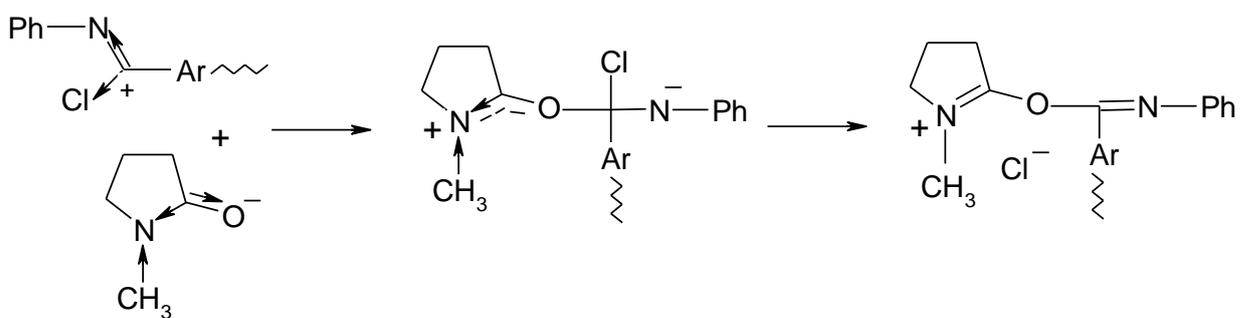


Рис. 1.2.6. Влияние молярного соотношения резорцина и 4,4'-окса-бис-(N-фениленбензимидаилхлорида) на характеристическую вязкость ПИД.

Так и возможностью гидролиза ИХ из-за присутствия “следовых” количеств влаги. Необходимо подчеркнуть, что ИХ являются чрезвычайно гидролитически неустойчивыми соединениями, по этой причине старались избегать длительного хранения, т.е. хлорирование диамида производили непосредственно перед синтезом полимеров.

Сродство растворителя и ИХ предопределило необходимость особого порядка загрузки мономеров. Исследование влияния этого фактора на ММ

ПВД при прочих равных условиях их получения привели к следующим результатам, представленным в схематическом виде:

- 1) БФ → МП → ТЭА → ИХ → Т_р ($[\eta] = 0.40$);
- 2) БФ → МП → ИХ → ТЭА. → Т_р ($[\eta] = 0.33$);
- 3) ИХ → ТЭА → БФ → МП → Т_р ($[\eta] = 0.26$);
- 4) БФ → МП → ТЭА. → ИХ (в р-ре) → Т_р ($[\eta] = 0.22$);
- 5) БФ → МП → ИХ (в р-ре) → ТЭА. → Т_р ($[\eta] = 0.20$).

Как видно из представленных схем, прибавление ИХ последним (1) в гомогенную реакционную среду с последующим выходом на режим приводит к получению ПВД с наибольшими ММ. Чтобы и дальше сократить время контакта ИХ с растворителем была предпринята попытка дозирования ИХ небольшими порциями непосредственно в реактор в момент осуществления синтеза. Однако это не приносило заметного увеличения ММ полимера в отличие от описанных примеров синтеза АПА, где производилось постепенное введение хлорангидрида в зону реакции [227].

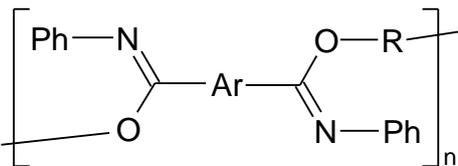
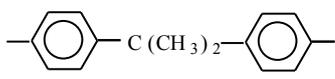
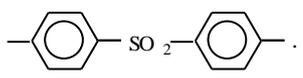
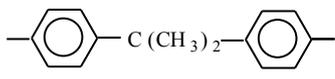
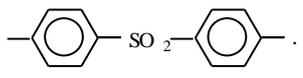
Найденный оптимальный режим синтеза (продолжительность 17-19 часов, температура 170-180 °С, концентрация мономеров 0.6-0.7 моль/л при избытке ИХ 0.011-0.007 моль в среде МП в присутствии стехиометрического количества ТЭА, способ загрузки 1) позволил перейти к получению ПВД по приведенной выше общей схеме. Характеристики полученных полимеров приведены в таблице 1.2.4 [228].

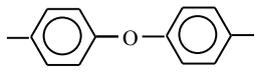
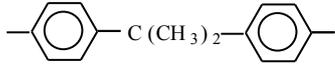
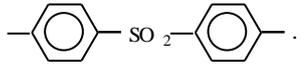
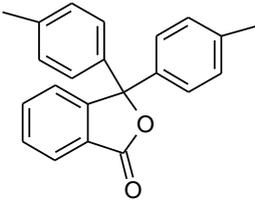
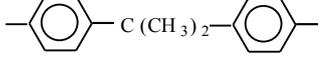
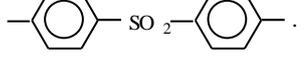
Выход в реакциях получения ПВД составлял 95.3-97.6 %. Степень завершенности, рассчитанная по нижеследующему известному уравнению (1) [223] при степени полимеризации 54-60 имеет значение ~ 0.98, что в целом, свидетельствует о значительной глубине протекания процесса.

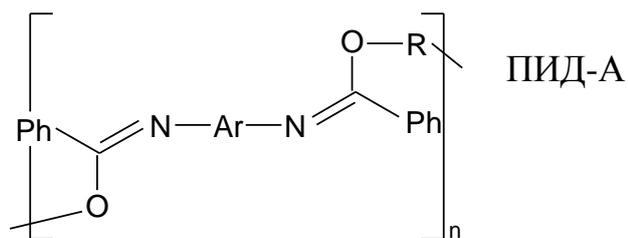
$$x = (n - 1) / n \quad (1),$$

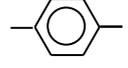
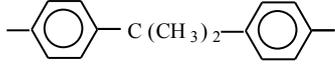
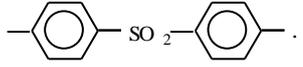
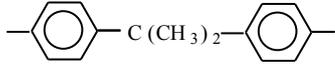
где x – степень завершенности реакции полимерообразования, n – средняя степень полимеризации.

Таблица 1.2.4 Данные по синтезу полиимидатов

№	ПВД		Брутто-формула	[η], дл/г (ДМФА, 20 °С)
	Ar	R		
			ПВД-К	
1			$C_{26}H_{18}O_2N_2$	0.30
2				0.33
3			$C_{35}H_{28}O_2N_2$	0.36
4			$C_{32}H_{22}O_4N_2S$	0.33
5			$C_{26}H_{18}O_2N_2$	0.32
6				0.40
7			$C_{35}H_{28}O_2N_2$	0.41
8			$C_{32}H_{22}O_4N_2S$	0.34
9				0.33

10			$C_{32}H_{22}N_2O_3$	0.35
11			$C_{41}H_{32}N_2O_3$	0.43
12			$C_{38}H_{26}N_2O_5S$	0.34
13			$C_{40}H_{26}N_2O_4$	0.36
14			$C_{49}H_{36}N_2O_4$	0.46
15			$C_{36}H_{30}N_2O_6S$	0.42



16			$C_{26}H_{18}O_2N_2$	0.29
17				0.31
18			$C_{35}H_{28}O_2N_2$	0.35
19			$C_{32}H_{22}O_4N_2S$	0.32
20			$C_{26}H_{18}O_2N_2$	0.31
21				0.37
22			$C_{35}H_{28}O_2N_2$	0.40

23			$C_{32}H_{22}O_4N_2S$	0.37
24			$C_{32}H_{22}N_2O_3$	0.33
25				0.40
26			$C_{41}H_{32}N_2O_3$	0.39
27			$C_{38}H_{26}N_2O_5S$	0.36
28			$C_{33}H_{24}N_2O_2$	0.33
29				0.39
30			$C_{42}H_{34}N_2O_2$	0.42
31			$C_{39}H_{28}N_2O_4S$	0.37
32			$C_{40}H_{26}N_2O_4$	0.37
33			$C_{49}H_{36}N_2O_4$	0.44
34			$C_{36}H_{30}N_2O_6S$	0.39

Как видно из таблицы 1.2.4 наиболее высокомолекулярные ПИД образуются при использовании ИХ с мостиковыми группами и с кардовым фталидным фрагментом. По способности образовывать полимеры ИХ-К и ИХ-А сложно дифференцировать в виду их значительно сходства, но различия внутри групп очевидны. В зависимости от строения радикала ИХ-А можно расположить в следующий ряд: 4,4'-дифенилфталид > 4,4'-дифенилметан > 4,4'-дифенилоксид > м-фенилен > п-фенилен. ИХ-К

также можно расположить в похожий ряд: 4,4'-дифенилфталид > 4,4'-дифенилоксид > изофталат > терефталат.

БФ, по способности образовывать высокомолекулярный ПИД, также можно выстроить в ряд: бисфенол-А > резорцин > бисфенол-S > гидрохинон. Такая закономерность, возможно, наблюдается потому, что электроноакцепторные мостиковые группы, увеличивающие кислотность БФ, уменьшают реакционную способность феноксидного иона.

Состав ПИД был подтвержден элементным анализом и представлен в таблице 1.2.5.

Таблица 1.2.5 Элементный анализ ПИД

№ ПИД ¹	брутто-формула ПИД	элементный состав, найд./вычисл., %		
		С	Н	N
1	C ₂₆ H ₁₈ O ₂ N ₂	<u>79.72</u>	<u>4.92</u>	<u>7.34</u>
		80.00	4.62	7.18
11	C ₄₁ H ₃₂ N ₂ O ₃	<u>82.41</u>	<u>5.08</u>	<u>5.03</u>
		82.00	5.33	4.67
21	C ₃₅ H ₂₈ O ₂ N ₂	<u>83.06</u>	<u>5.19</u>	<u>5.86</u>
		82.68	5.51	5.51
31	C ₃₉ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	<u>75.23</u>	<u>4.72</u>	<u>4.89</u>
		75.48	4.52	4.52

¹ - № ПИД в таблице 1.2.3.

Строение ПИД подтверждено совокупностью методов ИК и ЯМР-¹³C-спектроскопии. Так в ИК-спектре полимеров (рис 1.2.7) присутствуют характеристические полосы поглощения азометиновой связи 1682-1667 см⁻¹ и поглощение при 1224-1210 см⁻¹ имидоэфирной связи (C-O), свидетельствующие об образовании имидатной функциональной группы. Химический сдвиг имидоэфирного атома углерода в спектре ЯМР ¹³C (рис 1.2.8) наблюдается при δ=155.7 м.д., а атомы углерода бензольных колец резонируют в области δ=118.8-148.8 м.д. [217, 218, 229].

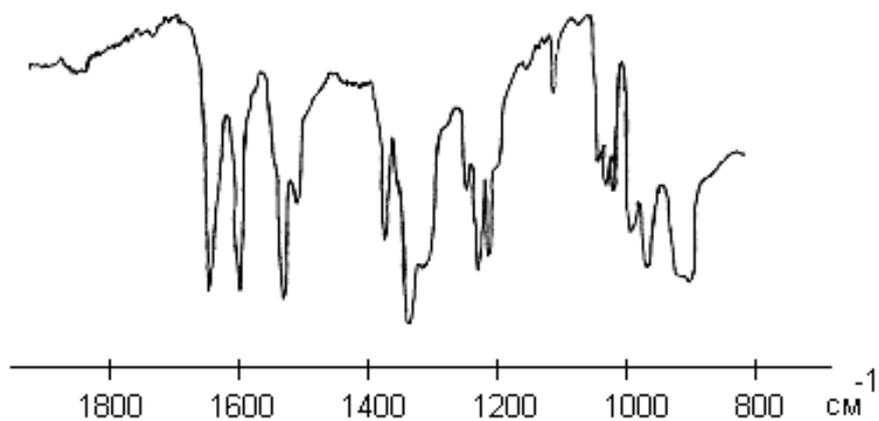


Рис. 1.2.7. ИК-спектр ПИД на основе гидрохинона и N,N' -дифенилтерефталимида.

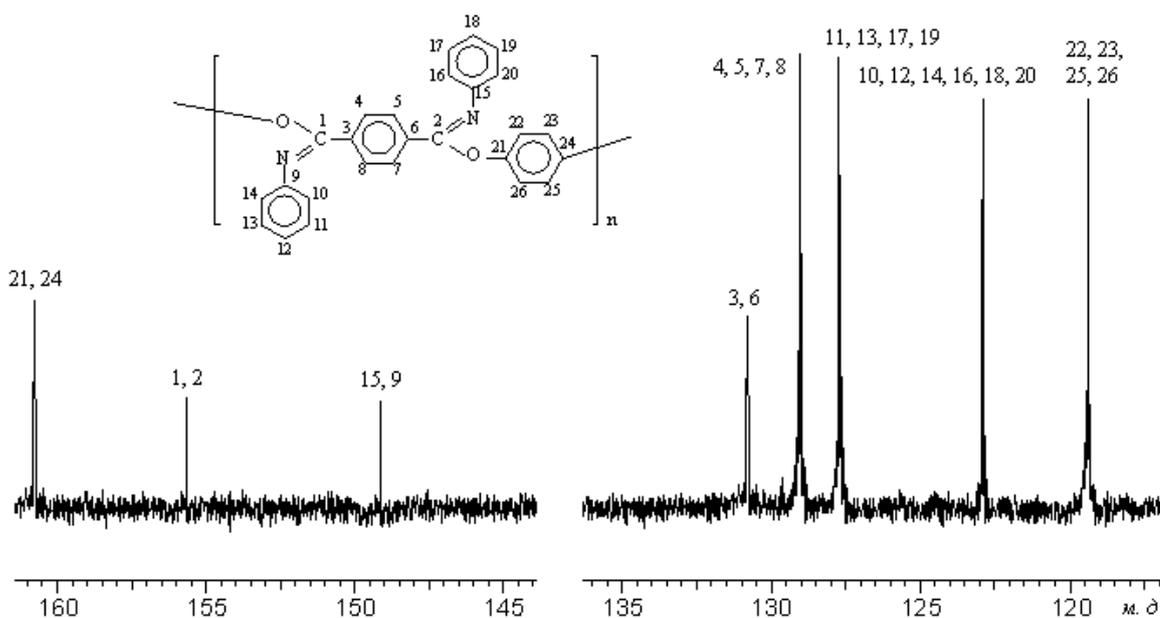
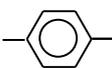
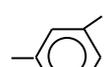
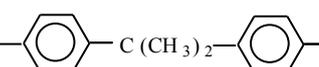
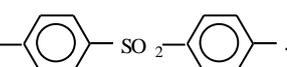
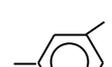
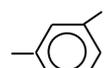
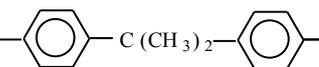
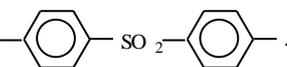
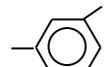


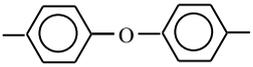
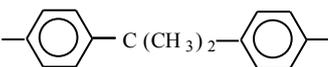
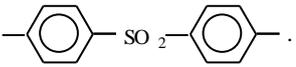
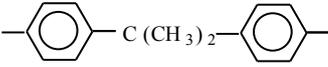
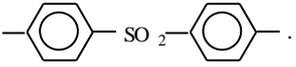
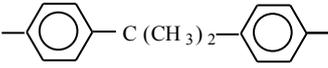
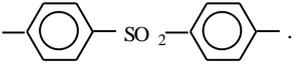
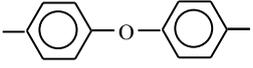
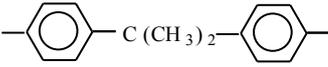
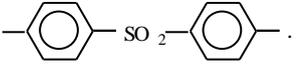
Рис. 1.2.8. Спектр ^{13}C -ЯМР ПИД на основе гидрохинона и N,N' -дифенилизофталимида.

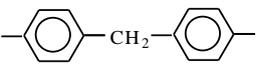
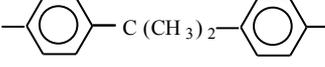
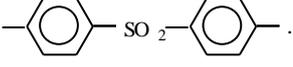
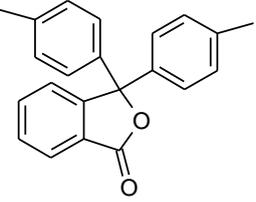
Важными свойствами полимера, характеризующими его отношение к термическому воздействию являются термо- и теплостойкость, которое определяет допустимые температурные границы эксплуатации и технологические особенности производства изделий из полученных

полимеров. Термо- и теплостойкость оценивали динамическим термогравиметрическим (ДТГА) и термомеханическим методами анализа (ТМА), соответственно. Результаты испытаний представлены в таблице 1.2.6.

Таблица 1.2.6 Термические и термомеханические свойства ПИД.

№	Ar	R	T _g , °C	T _{10%} , °C
<i>ПИД-К</i>				
1			297	437
2			280	445
3			258	360
4			282	407
5			310	425
6			264	418
7			243	372
8			279	410
9			268	392
10			233	407

11			220	356
12			252	375
ПВД-А				
13			287	440
14			265	416
15			240	364
16			253	400
17			285	438
18			270	410
19			233	337
20			254	387
21			270	420
22			255	432
23			237	365
24			260	393

25			278	395
26			252	378
27			220	315
28			262	362
29			320	420

На Рис. 1.2.9 приведены термограммы ПИД имеющие наибольшую и наименьшую термостойкость, из совокупности изложенных данных можно заключить, что полимеры полностью стабильны вплоть до 345 °С, начало термоокислительной деструкции наблюдается при 315-445 °С. Наибольшей термостойкостью обладают ПИД, включающие полностью ароматические фрагменты. Среди мостиковых групп наблюдается зависимость к увеличению термостойкости в ряду $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-O-$, $-SO_2-$. Максимальную стойкость ПИД с мостиковой SO_2 -группой к термоокислительной деструкции можно объяснить увеличением энергии резонанса из-за включения неподеленных электронных пар кислорода и кислорода сульфоновой группы в общую π -электронную систему, т.е., создания цепи сопряжения. А также устойчивостью осколка макромолекулы с неспаренным электроном на атоме серы к термическому окислению [230. 231].

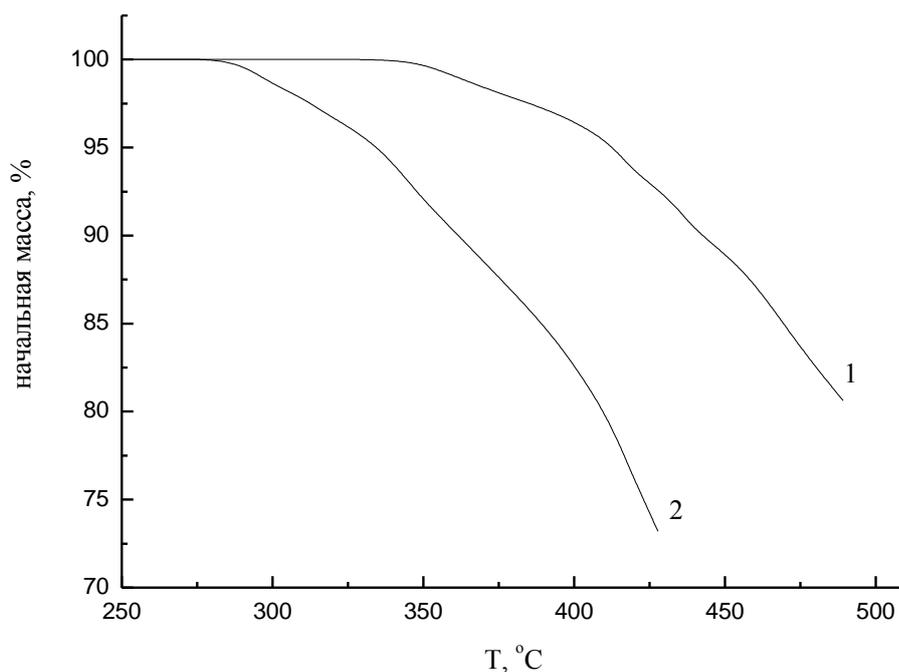


Рис. 1.2.9. ТГА-кривые ПИД на основе N,N'-дифенилтерeftалимидоилхлорида и резорцина (1); дифенилолпропана и N,N'-дифенил-(4,4'-дикарбоксидифенилоксид)имидоилхлорида (2).

По данным ТМА ПИД переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние лежит в интервале температур 227–320 °C, причем T_g тем ниже, чем выше в нем содержание групп, повышающих гибкость макромолекулы. Этими группами, судя по данным таблицы 1.2.7, являются фенильные ядра с мета-замещением и в большей мере фрагменты с “шарнирными” атомами - $C(CH_3)_2$ -, $-CH_2$ - и $-O$ -.

Как видно из рис. 1.2.10 кривые ТМА ПИДов имеют классический вид свойственный для аморфных полимеров с относительно небольшими деформациями при выходе на плато высокоэластичности. Плато высокоэластичности имеет выраженную форму, что свидетельствует как минимум о не низких молекулярных массах полимера превосходящих величину механического сегмента [223].

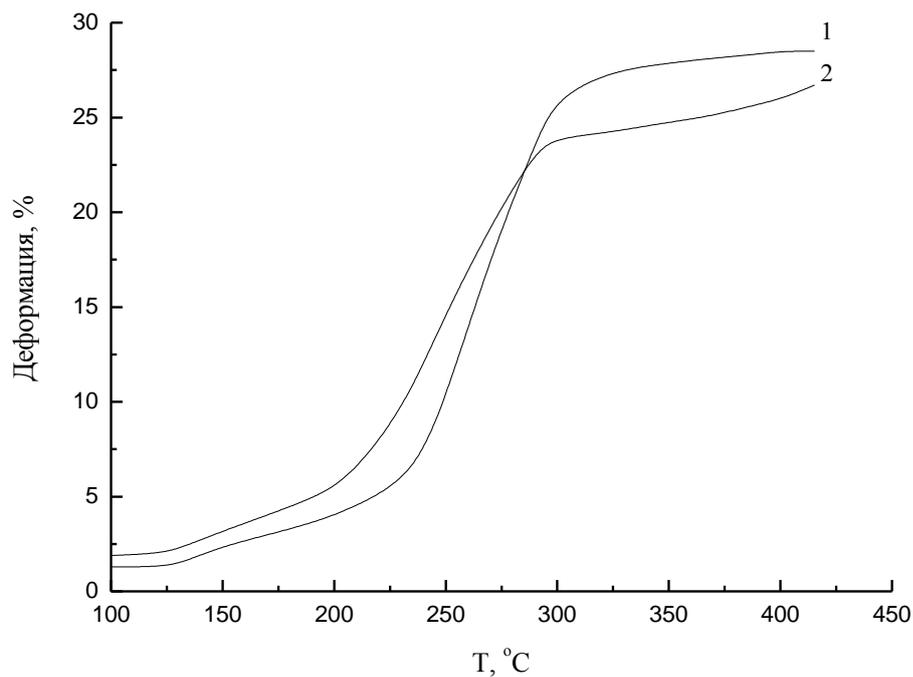


Рис. 1.2.10. ТМА-кривые ПИД на основе 4,4'-дигидроксиdifенилпропана и N,N'-дифенилтерефталимидоилхлорида (1), резорцина и N,N'-дифенил-(4,4'-дикарбоксидифенилоксид)имидоилхлорида (2).

На рентгенофазовой диаграмме полимера (Рис. 1.2.11) не обнаружено кристаллических областей, что свидетельствует также об аморфной структуре ПИД.

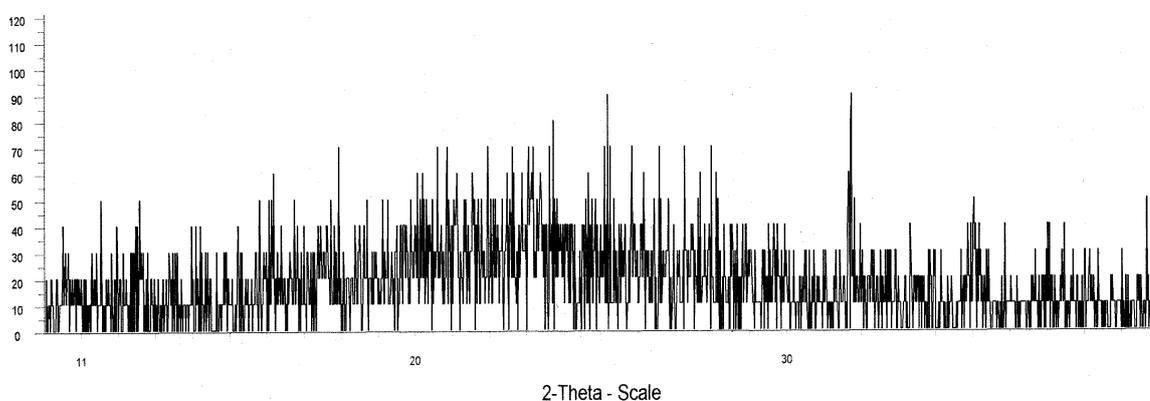


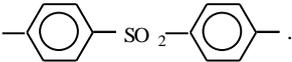
Рис. 1.2.11. Рентгенофазовая диаграмма ПИД на основе резорцина и N,N'-дифенилтерефталимидоилхлорида.

Значительный интервал между термостойкостью и теплостойкостью и аморфность ПИД создает благоприятные предпосылки для переработки полимеров в изделия литьем или прессованием.

Полученные полимеры демонстрировали хорошую растворимость в амидных растворителях, м-крезоле, пиридине, хлороформе и концентрированных минеральных кислотах.

Одной из важных особенностей высокомолекулярного соединения является способность его раствора или расплава образовывать пленочное покрытие и/или мембрану. Определяющее значение при этом имеет молекулярная масса полимера и наличие в цепи фрагментов (атомов) обеспечивающих эластичность. Пленочные материалы на основе ПИД получали лаковым способом путем полива концентрированного раствора полимера в ДМФА на стеклянную подложку с последующим высушиванием в течение 3-4 суток при комнатной температуре. Затем для полного удаления растворителя полученную пленку сушили в вакуумном шкафу при 130 °С до постоянной массы. В некоторых случаях после просушивания пленка становилась менее эластичной, очевидно остаточное количество ДМФА в пленке выступало как пластификатор. В результате были получены светло-коричневые эластичные пленки с толщиной 80-100 мкм, физико-механические свойства которых представлены в таблице 1.2.7.

Таблица 1.2.7. Физико-механические свойства пленок на основе ПИД

№	Ar	R	$\sigma_{\text{раст.}}$, МПа	$\epsilon_{\text{разр.}}$, %
1			60.4	3.1
2			46.5	4.4

3			53.2	3.8
4			49.5	4.1
5			56.2	4.4
6			33.9	7.6
ПИД-А				
7			60.7	3.5
8			39.2	4.6
9			55.6	3.8
10			40.8	6.9
11			42.6	6.5
12			47.4	7.8
13			41.8	4.8
14			39.1	8.0

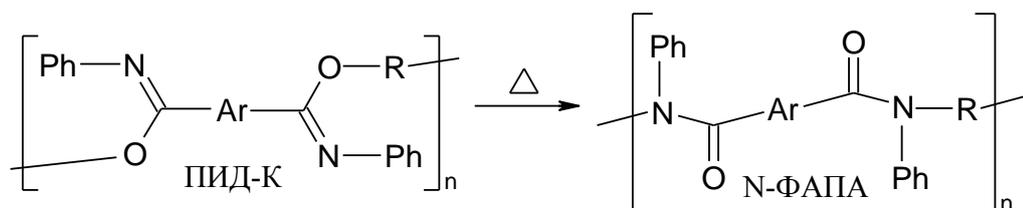
Из представленных данных видно, что полученные материалы имеют неплохие прочностные характеристики, соизмеримые с изделиями на основе

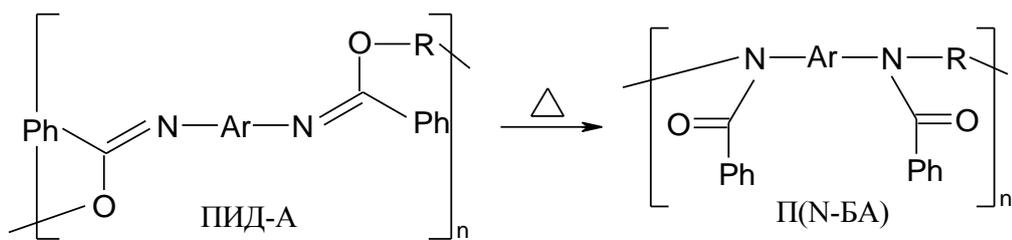
многих гетероцепных полимеров [51, 52]. Так значение напряжения при разрыве находится в интервале от 33.9 до 60.7 МПа, причем прочностные показатели тем выше, чем больше в полимере цепь сопряжения. Метиленовые и изопропиленовые группы нарушают сопряжение, что проявляется в понижении прочности, но эластичность пленок при этом увеличивается. Увеличение эластичности наблюдается и в случае присутствия «шарнирной» простой эфирной группы. В целом, удлинение пленок при разрыве происходит незначительное и составляет 3.1-8.0 %.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлен оптимальный способ получения ПИД, обладающих пленкообразующей способностью, высокой растворимостью и стойкостью к термоокислительной деструкции.

1.2.2.3 Перегруппировка полиимидатов в N-фенилзамещенные ароматические полиамиды и поли(N-бензоиламины)

Получение пленкообразующих ПИД позволяет перейти к изучению их перегруппировок. Предполагается, что превращение будет протекать по аналогичному с модельным соединением механизму и, учитывая особенности расположения фрагмента перегруппировки в макромолекулярной цепи, ПИД-К будут трансформироваться в N-фенилзамещенные ароматические полиамиды (N-ФАПА), а ПИД-А в поли(N-бензоиламины) (П(N-БА)) согласно схеме:





Подобно трансформации модельного бензиминоэфира в результате термообработки в инертной атмосфере при температурах ниже начала термодеструкции, перегруппировку ПВД пытались провести аналогично. Принимая во внимание значительное сходство полученных двух видов ПВД, основные закономерности исследовали на примере трансформации ПВД-К на основе N,N' -дифенил-(4,4'-дикарбосидифенилоксид)имидаоилхлорида и резорцина (ПВД-10) (полимер №10 в таблице 1.2.4). С целью установления наиболее подходящего способа осуществления превращения были проведены эксперименты с различным состоянием ПВД, результаты представлены на рис. 1.2.12.

Заметные превращения ПВД наблюдаются в расплаве полимера по истечению около 3 часов, затем реакция немного ускоряется и заканчивается через 14 часов, достигая глубину превращения 92.4 %. Перегруппировка в стеклообразном состоянии, как выяснилось, сопряжена со значительным индукционным периодом, вследствие чего реакция протекает более 30 часов. Интересно, но в пленке ПВД наблюдается еще большее замедление процесса, хотя ожидалось, что вследствие возможного ориентирования процесс будет идти быстрее [232].

При осуществлении реакции в растворе необходимо заметить, что растворение полимеров проходило неодинаково. В нитробензоле ПВД растворялись сразу без стадии набухания, тогда как в ДФЭ только при нагревании свыше 150 °С. Но, тем не менее, при прочих равных условиях использование ДФЭ оказалось предпочтительней. Возможно, вследствие того, что ПВД растворяется в ДФЭ намного хуже и в растворе существует в

более компактном виде, чем в нитробензоле [233, 234]. Уменьшение объема макромолекулы в растворе происходит в “плохих” растворителях, когда сродство полимера и растворителя мало и сегменты полимера контактируют между собой [234-236].

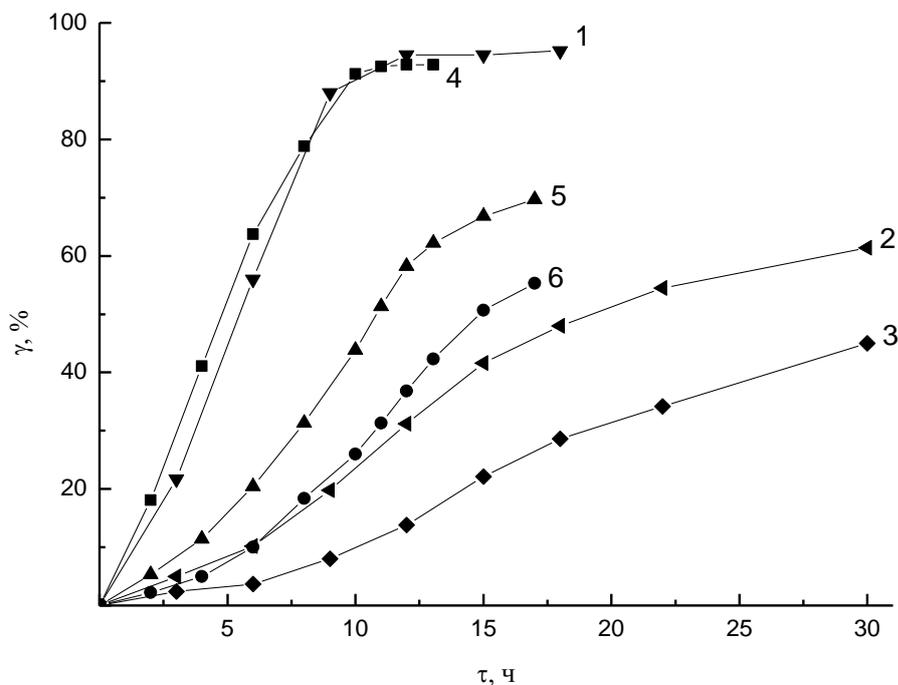


Рис. 1.2.12. Зависимость степени превращения ПИД-10 от времени τ (ч) в: расплаве (250 °C) (1), стеклообразном состоянии (200 °C) (2), пленке (200 °C) (3), ДФЭ (240 °C) (4), ДФЭ (200 °C) (5), НБ (200 °C) (6).

Дальнейшие исследования показали, что величина ММ ПИД в расплаве не оказывает заметного влияния на скорость и степень завершенности реакции. В растворе (рис. 1.2.13) наблюдалась похожая закономерность, некоторое расхождение хода кривых 1 и 2 можно объяснить тем, что с увеличением ММ увеличивается и вязкость раствора вследствие чрезмерного взаимного перекрывания макромолекул, что значительно ограничивает конформационную подвижность макромолекулярной цепи. Данное обстоятельство объясняет и то, что при более высоких концентрациях

полимера (свыше 25.0 мас %) происходит значительное уменьшение степени конверсии.

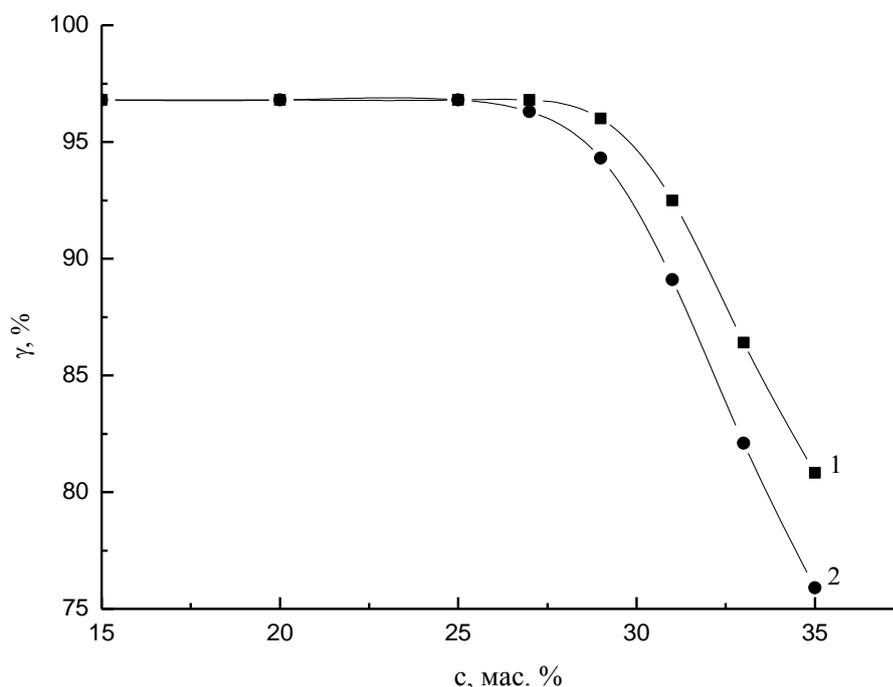


Рис. 1.2.13. Влияние концентрации и $[\eta] = 0.26$ дл/г (1); 0.40 дл/г (2) ПИД-10 на степень перегруппировки в ДФЭ при 240 °С, 10 часов.

Дальнейшие трансформации ПИД осуществляли в расплаве и в среде ДФЭ при температуре 240 °С и концентрации менее 25 мас %. Условия реакций и степень конверсии представлены в таблице 1.2.8 [237, 238, 239].

Строение N-ФАПА подтверждено данными ИК-спектроскопии (Рис. 1.2.14): характеристические полосы поглощения ПИД – азометиновая ($1682-1667\text{ см}^{-1}$) и имидоэфирная ($1224-1210\text{ см}^{-1}$) связи практически исчезают, но появляется новое поглощение при $1670-1656\text{ см}^{-1}$ ая, соответствующее карбонильной связи. Наиболее доказательными являются данные ЯМР ^{13}C -спектроскопии (Рис. 1.2.15): сигнал при 173.4 м.д. свидетельствующий о наличии карбонильного атома углерода [217, 218, 239].

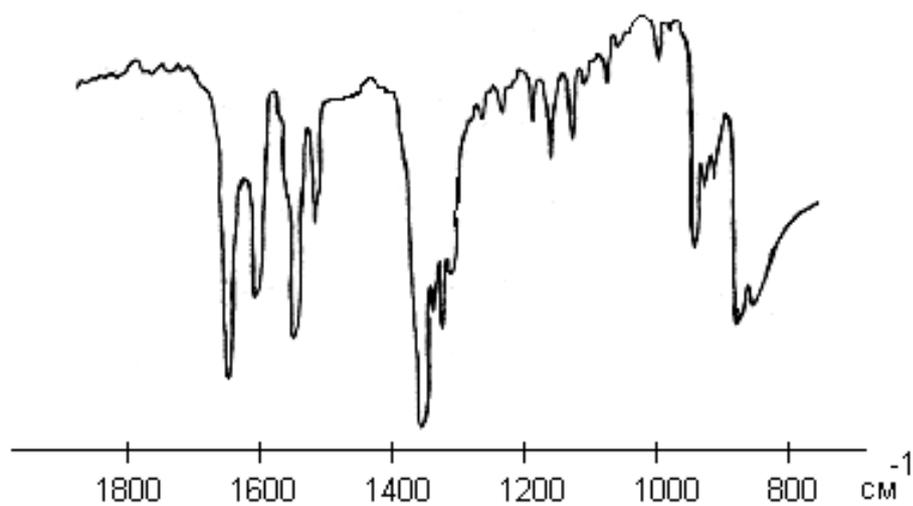


Рис. 1.2.14. ИК-спектр N-ФАПА на основе гидрохинона и N,N'-дифенилтерефталимидаилхлорида.

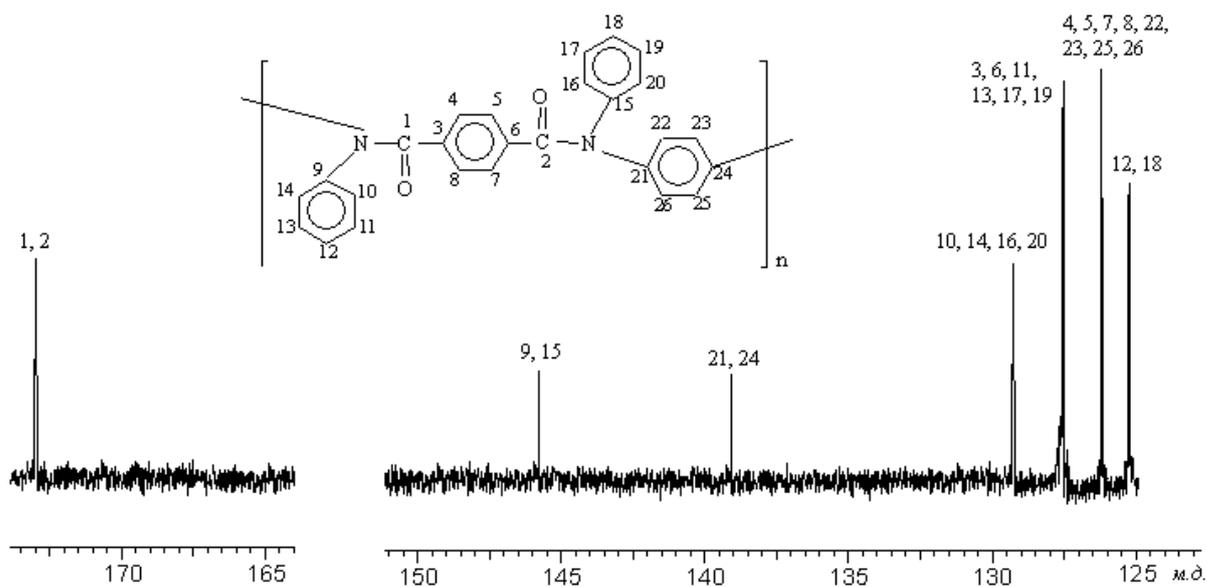
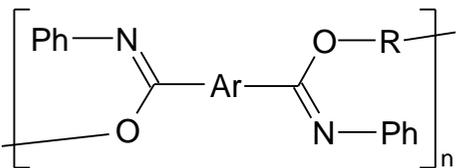
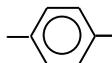
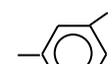
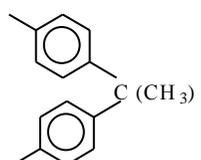
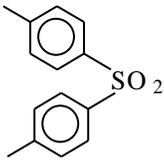
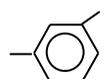
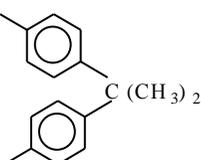
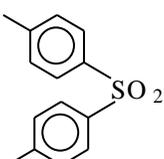
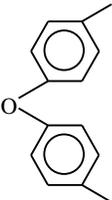
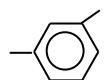
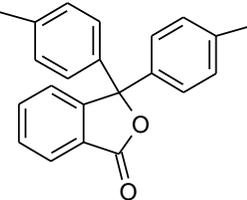
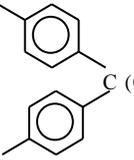
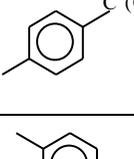
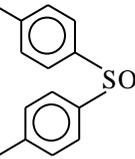
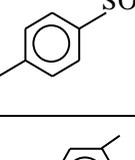
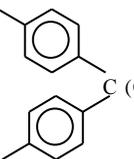
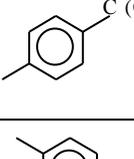
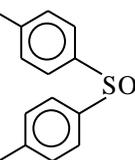
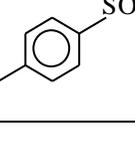


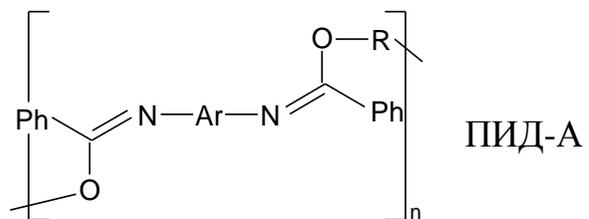
Рис. 1.2.15. ^{13}C -ЯМР спектр N-ФАПА на основе гидрохинона и N,N'-дифенилтерефталимидаилхлорида.

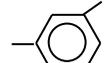
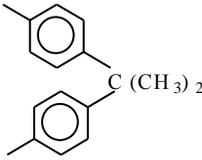
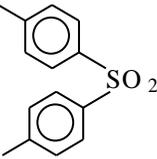
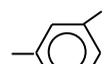
Таблица 1.2.8. Условия перегруппировки и степень конверсии ПИД

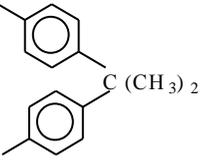
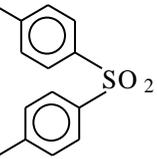
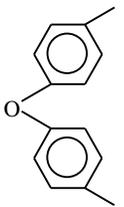
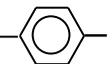
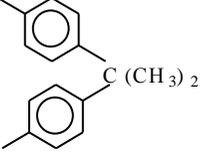
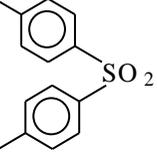
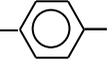
№	Строение исходных ПИД		В расплаве		В растворе		
			Условия реакции		γ, %	τ, ч (T = 240 °C)	γ, %
	Ar	R	T, °C	τ, ч			
			ПИД-К				
1			340	14	92.4	12	76.6
2			330	14	93.6	11	81.4
3			310	14	90.3	11	84.0

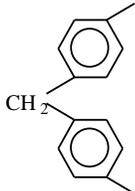
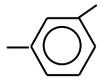
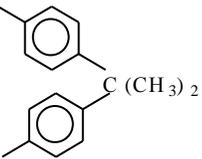
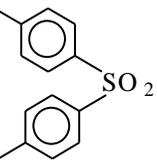
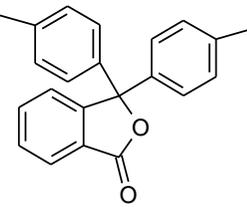
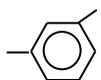
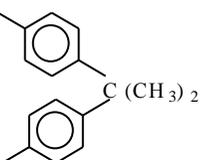
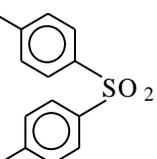
4			340	13	93.8	12	79.6
5			340	14	95.5	11	76.1
6			330	14	91.3	11	78.8
7			290	13	89.9	10	92.5
8			320	13	92.7	11	84.7
9			300	14	90.4	11	85.4
10			300	14	91.6	10	93.4

11		  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	260	13	90.5	10	96.8
12		  SO_2	280	13	93.6	10	92.6
13			300	10	82.6	8	81.2
14		  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	260	12	80.5	8	84.5
15		  SO_2	260	12	80.0	8	78.7

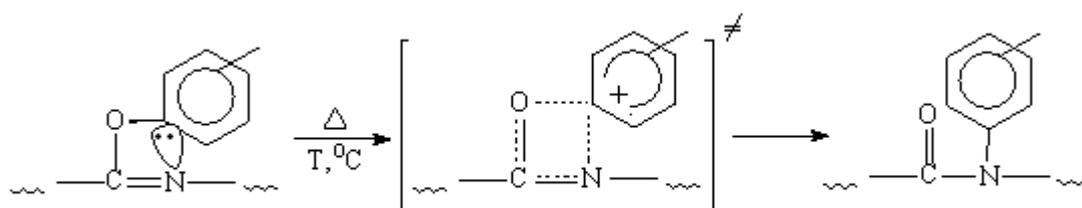


16			340	17	90.1	14	73.9
17			340	17	89.7	14	79.2
18			290	17	88.3	14	87.1
19			320	16	90.2	14	78.8
20			350	17	89.1	13	73.9
21		330	18	88.3	14	76.4	

22			260	16	89.6	12	95.8
23			290	16	92.0	13	89.6
24			340	16	87.4	13	80.2
25			340	16	90.5	13	84.5
26			280	16	87.9	12	96.6
27			300	17	91.3	12	90.3
28			320	17	86.7	13	80.5

29			290	17	90.8	11	94.0
30			250	17	92.2	11	97.8
31			290	16	91.0	11	95.7
32			300	12	83.1	10	78.2
33			260	14	81.7	10	80.4
34			260	14	80.0	10	77.8

Механизм перегруппировки модельного бензанилиминоэфира предложен и достаточно полно был изучен Чепменом [3, 240. 241] и к сегодняшнему дню практически не претерпел переосмысливания. Так считается, что реакция начинается с атаки неподеленной пары электронов атома азота на ароматический радикал, затем через стадию образования внутримолекулярного четырехчленного переходного комплекса осуществляется миграция бензольного кольца к атому азота см. схему.



В целом реакция сводится к нуклеофильному замещению в ароматическом кольце, которое, как известно [242], менее распространено в отличие от реакций электрофильного замещения в бензольном кольце. Подобные реакции осуществляется в сравнительно жестких условиях и в присутствии электроноакцепторного заместителя в бензольном кольце.

Для установления характера реакции для ПИДов был поставлен следующий эксперимент. Смешали ПИД под № 1 и 27 из таблицы 1.2.7, в массовом соотношении 1:1. Перегруппировку проводили в дифениловом эфире в течение 20 часов при температуре 240 °С. Затем продукт проанализировали ТМА (рис 1.2.16). На ТМА-кривой были установлены два перехода в вязкотекучее состояние, что в случае линейных аморфных полимеров, исключая процессы дополимеризации, сшивания, присутствия или образования блок-сополимеров соответствует смеси из двух компонентов [243, 244]. Искусственно созданная аналогичная смесь продуктов перегруппировки имела практически одинаковый ход кривой-ТМА, что свидетельствует о внутримолекулярном механизме реакции, тогда как в случае межмолекулярного взаимодействия образовался бы один вид

статистического сополимера и на кривой ТМА наблюдалась бы одна температура стеклования.

В пользу данного механизма свидетельствует и практически полная идентичность ИК-спектров смеси этих N-ФАПА полученных совместно с аналогичной искусственно созданной.

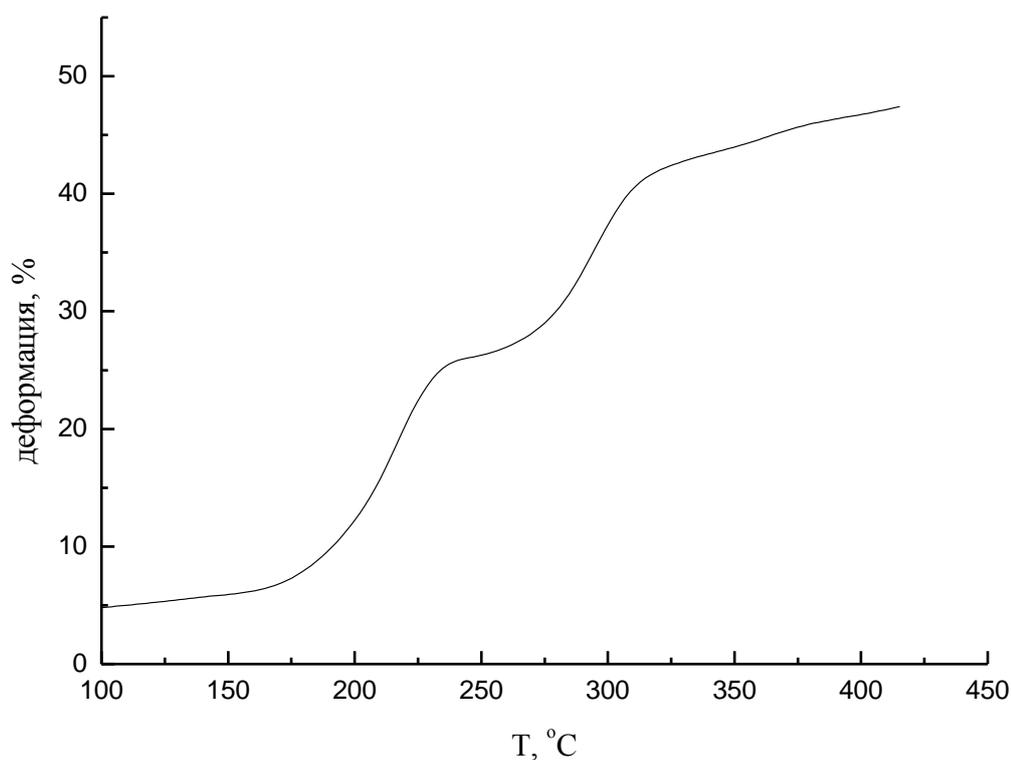


Рис. 1.2.16. ТМА-кривая продуктов перегруппировки при совместном присутствии ПИД № 1 и 27 из таблицы 1.2.3.

Гель-проникающей хроматографией (ГПХ) был исследован ПИД № 10 (таблица 1.2.4) и продукт его перегруппировки – N-ФАПА. Результаты представлены на рис. 1.2.17 и таблице 1.2.9. Из которых видно, что в результате перегруппировки молекулярно-массовое распределение полимеров практически не изменяется. Обобщая полученные экспериментальные данные можно заключить, что перегруппировка ПИД проходит внутримолекулярно [245-247].

Таблица 1.2.9. Значения средних молекулярных масс ПИД
и продукта его перегруппировки – N-ФПА

Полимер	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	M_w/M_n
ПИД	16.85	29.12	1.73
N-ФАПА	16.30	28.97	1.78

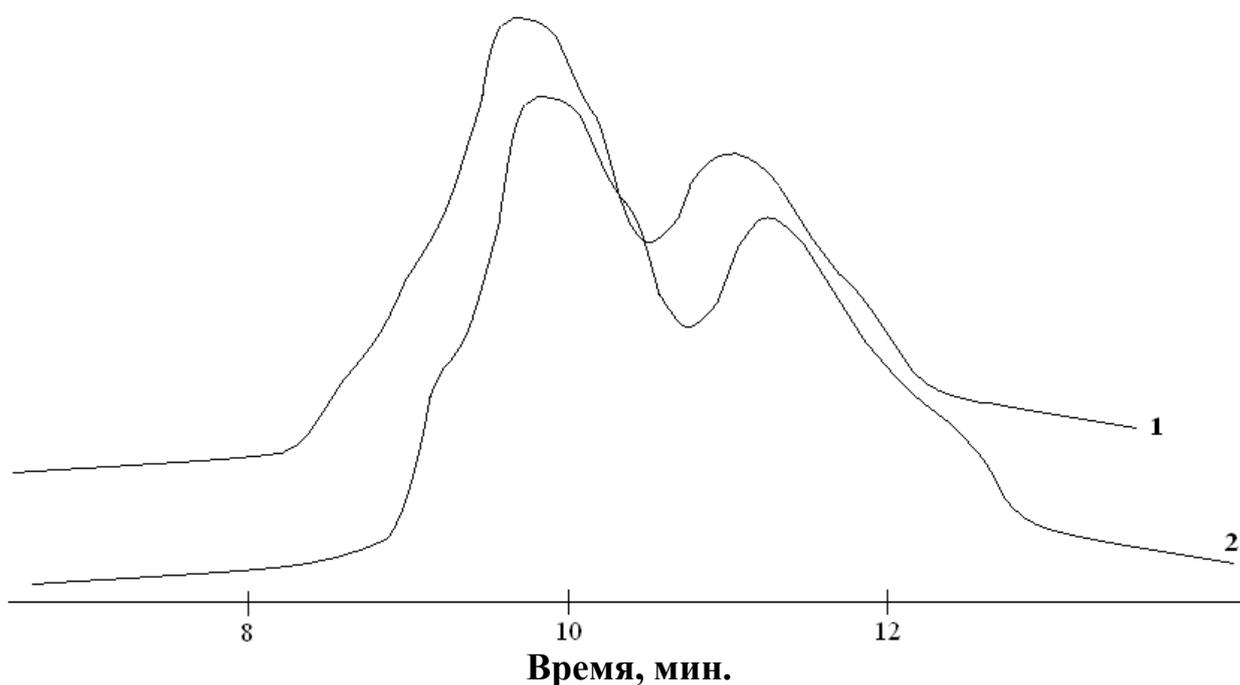


Рис. 1.2.17. Гель-хроматограммы 1 – ПИДа № 10 таблица 1.2.3 и
2 соответствующего полиамида.

Таким образом, для осуществления перегруппировки необходима компактность перегруппировываемого фрагмента и гибкость макромолекулярной цепи, что позволяет обеспечить контакт взаимодействующих атомов [246]. Тогда наибольшая скорость перегруппировки в расплаве обусловлена значительной гибкостью макромолекулы при температурах реакции, превышающих температуру стеклования и плавления.

С другой стороны, в пленке и в стеклообразном состоянии перегруппировка проходит, но значительно медленнее. Хотя температура превращения (200 °С, что ниже температуры стеклования) предопределяет значительную «заторможенность» макромолекулы. Очевидно, перегруппировка происходит во многом вследствие возрастания интенсивности колебаний составляющих макромолекулу атомов и радикалов, вследствие случайного перераспределения кинетической энергии колебательного движения, при котором отдельные участки цепи могут получить ее значительный избыток, т.е. «тепловой толчок» [223]. Энергии этого толчка очевидно достаточно для перемещения соседних звеньев цепи, что вызывает конформационные переходы и изгибание макромолекулы, но на это требуется значительно больше времени и усилий из-за чего трансформация протекает медленнее.

Сложившаяся закономерность также подтверждает правильность предложенного механизма, т.к. в случае межмолекулярного взаимодействия в пленке, перегруппировывающиеся фрагменты в цепи полимера были бы более доступны для атаки других групп и создали бы обратную зависимость. Анализ реакции в растворе более убедительно доказывает внутримолекулярный механизм. Во-первых, аналогичное с реакцией в расплаве доминирование более компактной формы, и во-вторых, то, что концентрация полимера в растворе не влияет на скорость реакции, что свидетельствует об отсутствии диффузионной стадии процесса, которая для межмолекулярных реакций является лимитирующей.

При сравнимых температурах реакции изомерные ПИД, в таблице 1.2.8 перегруппировываются неодинаково. Основное их отличие - это форма расположения перегруппировывающегося фрагмента в полимерной цепи (рис 1.2.18).

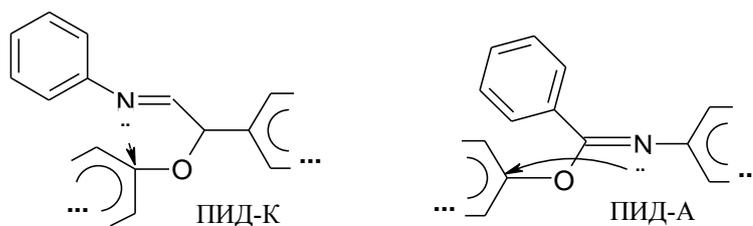


Рис. 1.2.18. Вид перегруппировывающегося фрагмента ПИД

ПИД-А превращается медленнее в виду того, что его фрагмент перегруппировки вытянут вдоль полимерной цепи, тогда как у ПИД-К более компактный, и как уже выяснилось, более предпочтительный, а также вследствие большей подвижности боковой группы в сравнение с основным полимерным звеном в случае ПИД-К [250, 251].

Некоторая зависимость прослеживается и в группах ПИД. Так ПИД на основе 4,4' дигидроксибензилсульфона, содержащие более сильную электроноакцепторную группу ($-\text{SO}_2-$), превращаются быстрее и глубже.

Из двух реализованных способов, трансформация в эфире протекает быстрее для более гибких полимеров, а для жестких в расплаве. Интересно подчеркнуть тот факт, что скорость перегруппировки в растворе ПИД (№ 10, 11, 15, 19, 23, 27 таблица 1.2.7) T_g , которых менее 240°C заметно выше, т.к. эти полимеры, находясь в глобулярной форме, обладают большей сегментальной подвижностью по сравнению с другими [252].

2.4.5. Термические и термомеханические свойства полиамидов

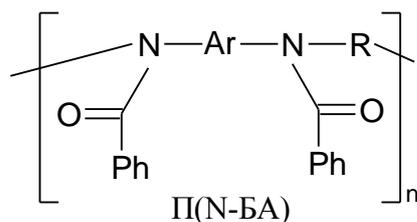
Термостойкость полимеров после перегруппировки, судя по представленным данным в таблице 1.2.10 и рис 1.2.19, на котором изображены термограммы некоторых полиамидов, увеличивается и составляет $344-488^\circ\text{C}$, что выше, чем у соответствующих исходных ПИД.

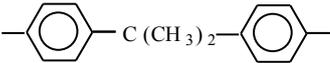
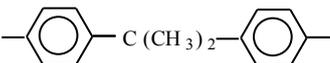
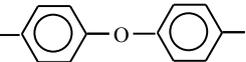
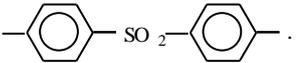
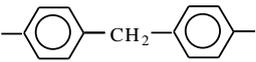
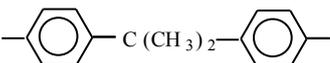
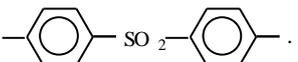
Среди полученных полиамидов прослеживается аналогичная зависимость свойственная ПИД о влиянии строения на термостойкость полимера, т.е. наибольшей термостойкостью обладают полностью

ароматические полиамиды далее полимеры с мостиковыми $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$ атомами и самая низкая стойкость к термоокислительной деструкции у полимеров с $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ группами.

Таблица 1.2.10. Термические и термомеханические свойства АПА

№	Ar	R	T _g , °C	T _{10%} , °C
<p style="text-align: center;">N-ФАПА</p>				
1			285	488
2			264	473
3			239	395
4			272	467
5			254	443
6			247	421
7			253	435



8			264	480
9			229	382
10			247	468
11			212	362
12			243	465
13			241	432
14			198	344
15			240	387

Полученные полиамиды, подобно соответствующим ПИД, растворимы в ДМФА, ДМАА, ДМСО, мета-крезоле, пиридине, тетрагидрофуране, но в отличие от исходных полимеров в хлороформе растворяются лишь при нагревании.

Интервал между температурой разложения и размягчения у полученных N-ФАПА больше, чем у соответствующих ПИД, что является также дополнительным позитивным эффектом перегруппировки, позволяющим увеличить возможность переработки полимеров в изделия современными промышленными методами.

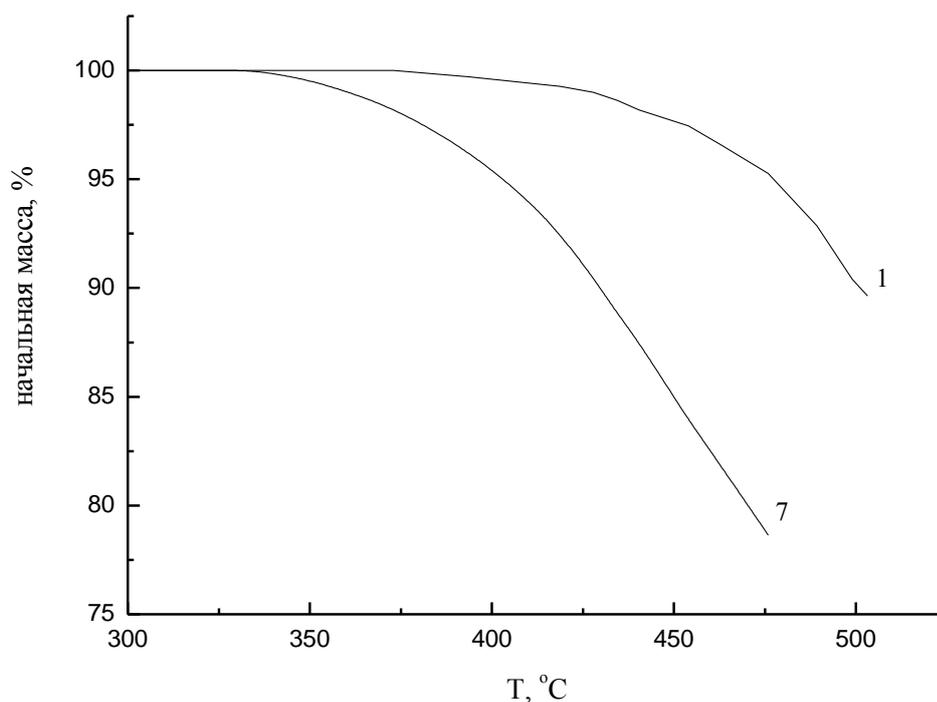


Рис. 1.2.19. ТГА-кривые N-ФАПА, номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице 1.2.10.

Пленки АПА получали поливом раствора полимера в ДМФА на стеклянную подложку. Так, разрушающее напряжение при растяжении полученных пленочных материалов N-ФАПА в сравнении с исходными ПИД немного уменьшается и составляет 38.7-58.4 МПа при соизмеримых относительных удлинениях при разрыве.

При сравнении вышеописанных свойств N-ФАПА, полученных в данной работе, с аналогичными полимерами, синтезированными двумя, очевидными, способами - это непосредственно ПК хлорангидридов дикарбоновых кислот с N,N'-диарилзамещенными аминами и с их триметилсилильными производными [253, 254] было установлено, что спектральные, термические и свойства пленочных материалов практически не отличаются.

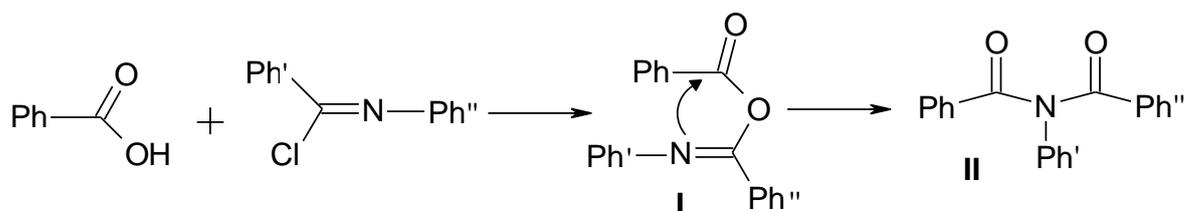
Подводя итог по данному разделу можно сделать следующие выводы:

1. Поликонденсацией БФ с небольшим избытком ИХ при продолжительности 17-19 часов, температуре 170-180 °С в МП, удается получать пленкообразующие ПИД со сравнительно высокой термо-и теплостойкостью.
2. При продолжительном нагревании ПИД в высокоэластичном состоянии или в ДФЭ в инертной атмосфере полимер перегруппировывается в N-ФАПА по механизму аналогичному низкомолекулярным соединениям.
3. Полученные полиамиды обладают пленкообразующими свойствами, высокой растворимостью, стойкостью к термоокислительной деструкции и широким интервалом стабильного расплавленного состояния благодаря чему могут перерабатываться в изделия простыми современными способами, эксплуатироваться при высоких температурах и механических нагрузках.

1.2.3 Получение ациклических N-фенилзамещенных полиимидов и поли(N-бензоиламидов)

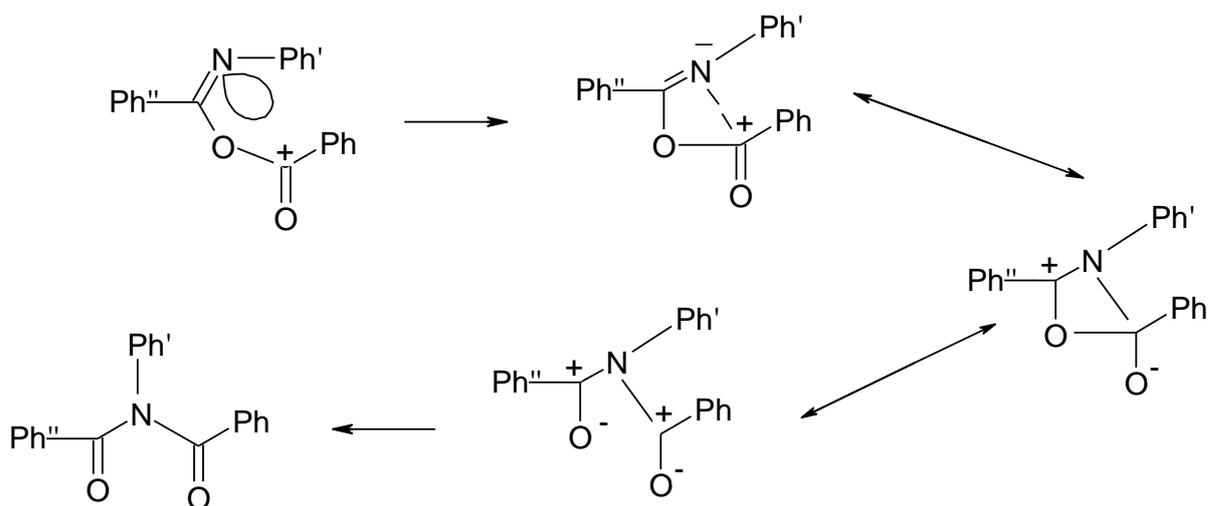
Получение в предыдущем разделе N-фенилзамещенных полиарамидов и поли(N-бензоиламинов) в результате перегруппировки предварительно полученных ПИД, продемонстрировало возможность применения перегруппировок макромолекул для синтеза качественно нового вида полимеров. Хотя, очевидно и то, что для доказательства системности единичного случая объективно недостаточно. Для развития этой идеи в настоящем разделе рассмотрен метод получения ациклических N-фенилзамещенных полиимидов (N-ФАПИ) и поли(N-бензоиламидов) П-(N-БАД) в результате трансформации промежуточных поликарбоксиимидатов (ПКИД) по механизму перегруппировки Мумма-Хесса, имеющей много общего с ранее описанной перегруппировкой Чепмена.

Получение ПКИД основано на взаимодействии ИХ с дикарбоновыми кислотами. В предыдущей главе было детально исследовано взаимодействие ИХ с бисфенолами при получении ПИД, ожидается, что в этом случае процесс будет происходить во многом аналогично. Традиционно первоначально было исследовано модельное взаимодействие бензойной кислоты с N-фенилбензимидаилхлоридом по схеме:

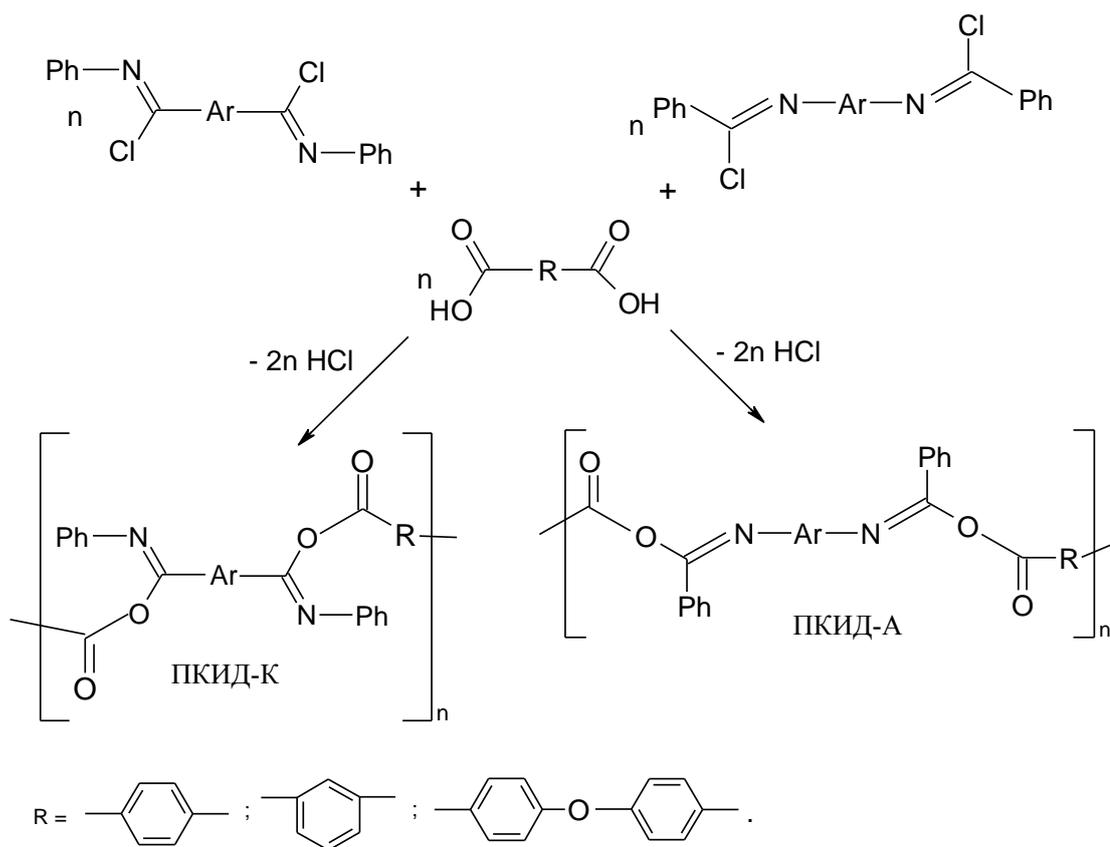


Оказалось, что осуществление реакции в абсолютном этаноле при 20 °С в течение 10 часов приводит к получению сразу соединения II с выходом 82.4 % после перекристаллизации. Поскольку в ИК-области отсутствовало характеристическое поглощение иминоэфирной группы (C=N и C-O), а полоса поглощения C=O значительно смещена в коротковолновую область (1780 см⁻¹). На спектрах ЯМР ¹³C присутствовали только два основных сигнала соответствующие атомам С в бензольных кольцах и карбонильным.

Очевидно, образующийся иминоангидрид (I) мало стабилен и в момент получения сразу подвергается внутримолекулярной перегруппировке с образованием устойчивого N-бензоил-N-фенил-бензамида (II). Трансформация протекает по донорно-акцепторному механизму и инициируется атакой неподеленной пары электронов атома азота на карбоксильный углерод, имеющий крайне низкую электронную плотность из-за присутствия двух электроноакцепторных атомов кислорода. Такое превращение известно как перегруппировка Мумма-Хесса [220].



Получение напрямую конечного продукта с достаточно высоким выходом позволило перейти к рассмотрению подобной реакции в синтезе двух видов ПКИД поликонденсацией дикарбоновых кислот с ранее описанными ИХ по следующей схеме:



Исследование процесса полимерообразования в N-МП с использованием 1,3-фенилен-бис-(N-бензимидаилхлорида) и изофталевой кислоты показало, что реакция протекает быстрее, чем в случае получения ПИД и заканчивается в течение 6-8 ч (рис. 1.2.20). Оптимальной температурой является 120 °С. В качестве акцептора выделяющего хлороводорода использовали триэтиламин. Способ загрузки реагентов в реактор оставили без изменения, т.е. к раствору дикарбоновой кислоты в N-МП прибавляли триэтиламин и только затем ИХ с дальнейшим выводом на режим.

Повышение концентрации мономеров до 0.7-0.75 моль/л и использовании, как и в случае получения ПИД избытка ИХ (ИХ : кислота как 1.012 : 1 моль) приводит к заметному увеличению молекулярной массы образующегося ПКИД.

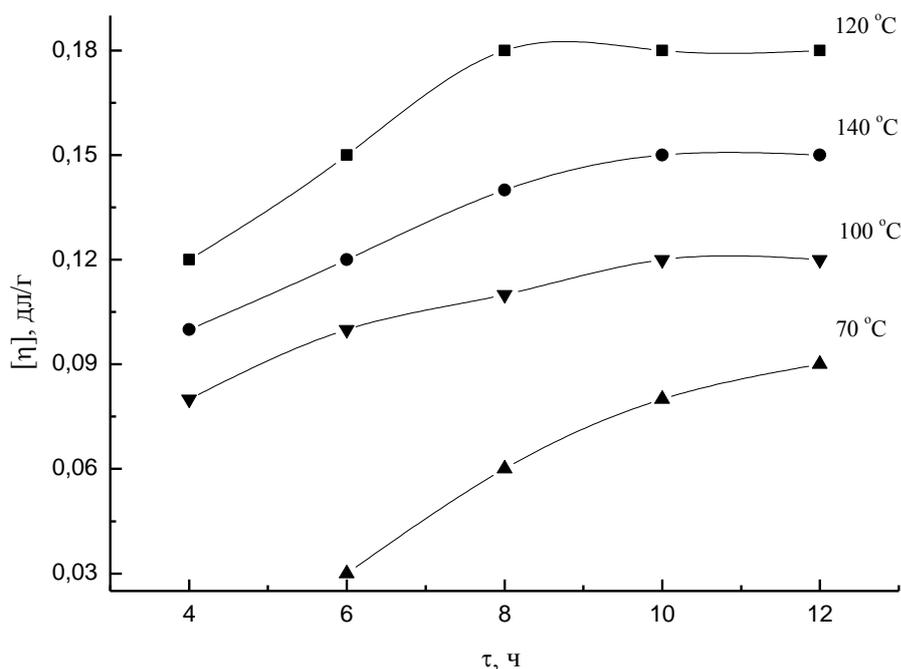
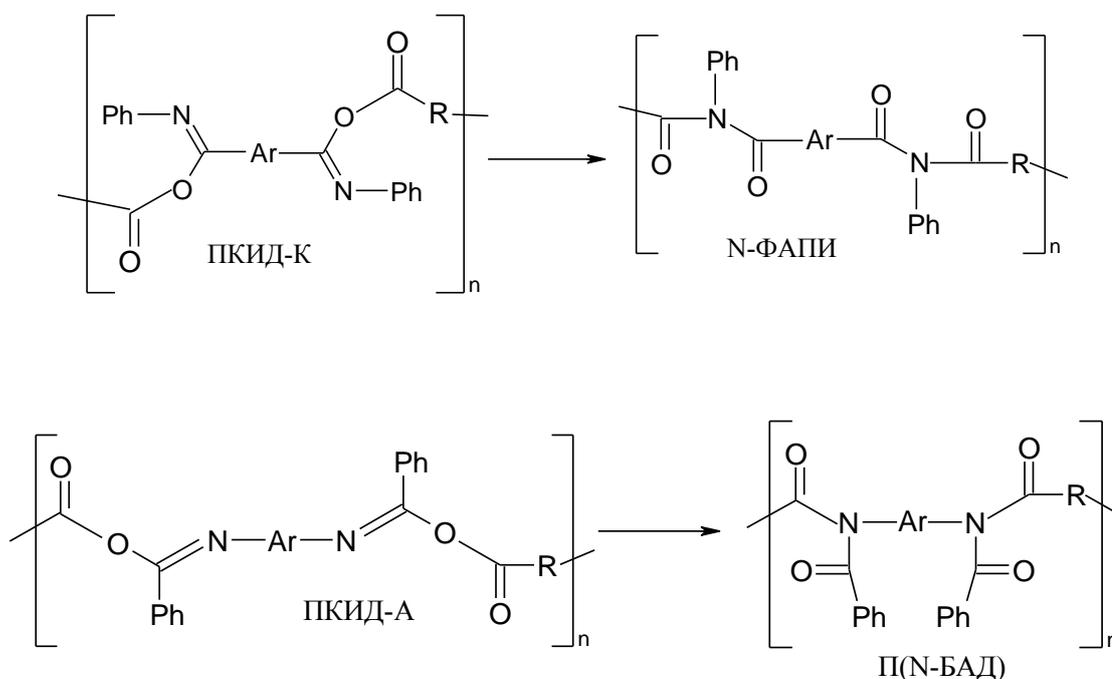


Рис. 1.2.20. Влияние температуры и продолжительности реакции на $[\eta]$ ПКИД на основе 1,3-фенилен-бис-(N-бензимидаилхлорида) и изофталевой кислоты.

На ИК-спектрах продуктов поликонденсации, полученных при 120 °С наблюдалась ситуация аналогичная модельному превращению, т.е. отсутствовали поглощение иминоэфирной группы и сигнал азометинового атома С на спектрах ЯМР ^{13}C . Из чего можно полагать, что промежуточный ПКИД in situ перегруппировывается в N-ФАПИ и П(N-БАД) по схеме:



Строение N-ФАПИ и П(N-БАД) не имеет существенных отличий и подтверждено совокупностью методов ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии. В ИК-спектре (рис. 1.2.21) присутствует характеристическая полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ при 1791 см^{-1} , а поглощение азометиновой группы ($\text{C}=\text{N}$) и простой эфирной ($\text{C}-\text{O}$) практически отсутствует [217, 218].

На спектре ЯМР ^{13}C ациклического полиимида (рис. 1.2.22) присутствуют только сигнал карбонильного углерода при 165.1 м.д. и резонанс ароматических атомов углерода в широком интервале от 120.2 до 135.5 м.д.. Состав полимеров подтвержден элементным анализом.

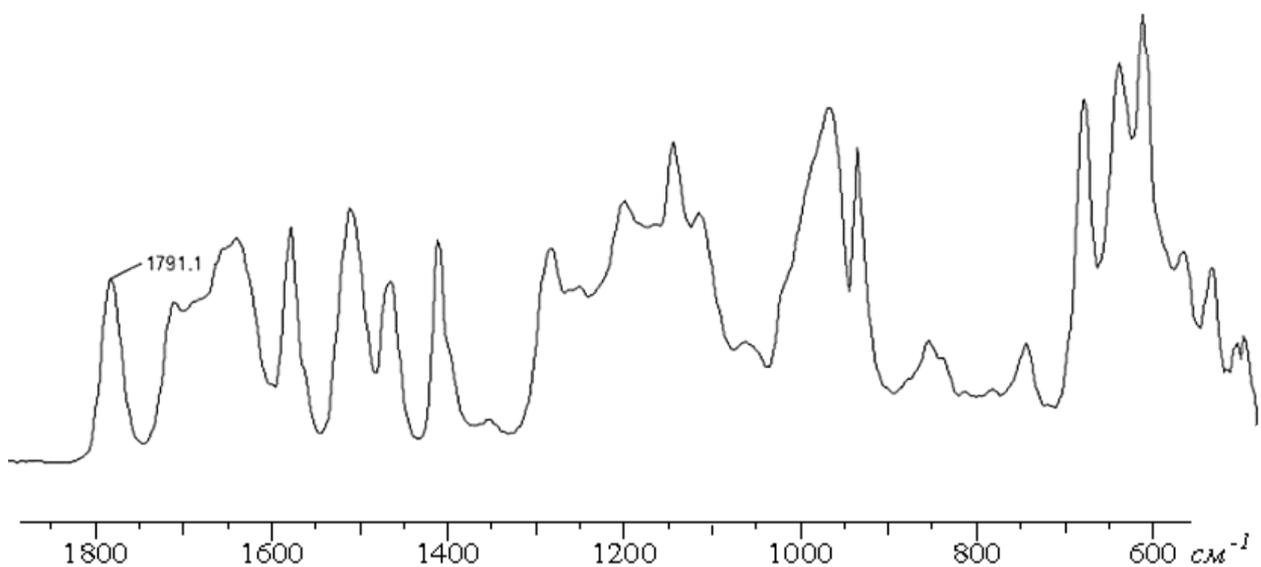


Рис. 1.2.21. ИК-спектр N-ФАПИ на основе изофталевой кислоты и 1,3-фенилен-бис-(N-бензимидаилхлорида).

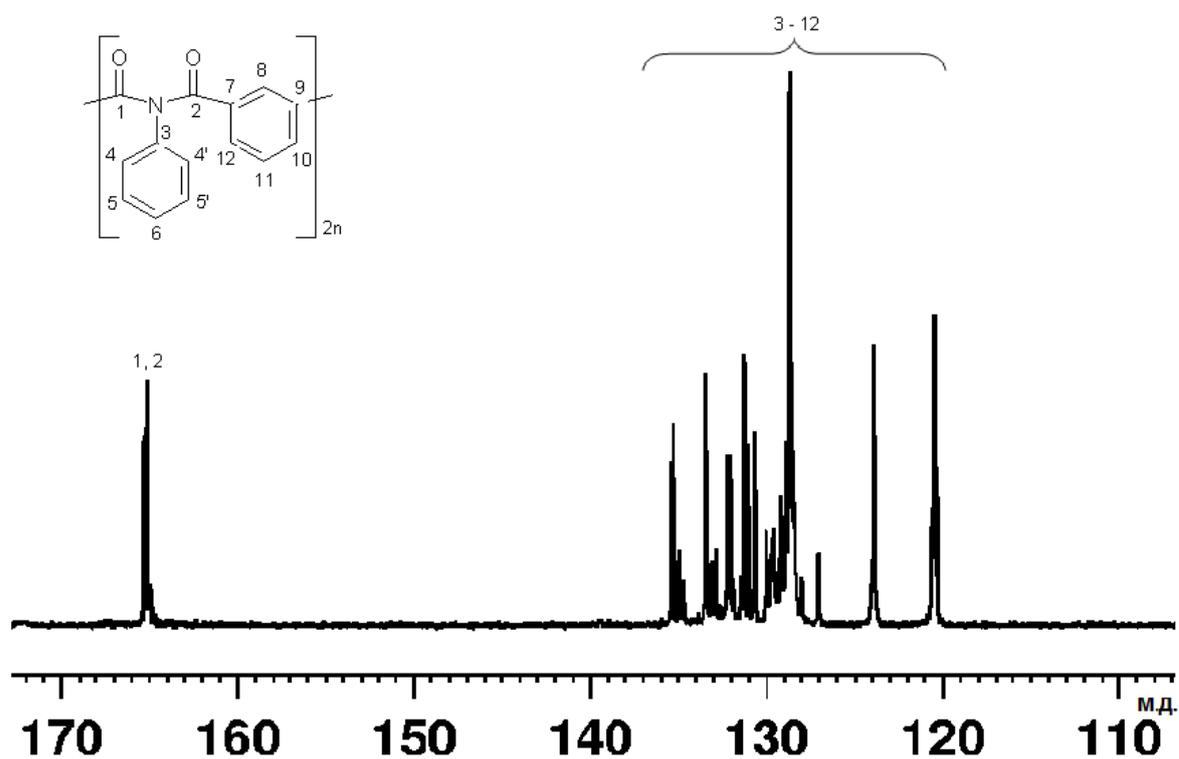
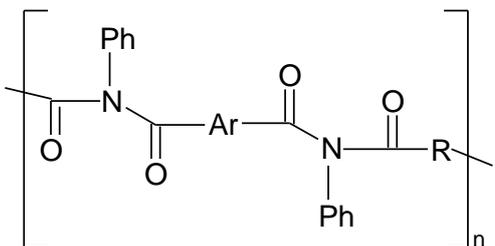
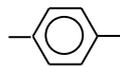
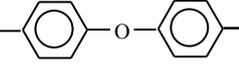
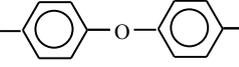
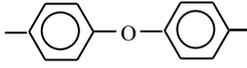
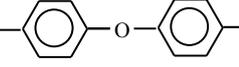
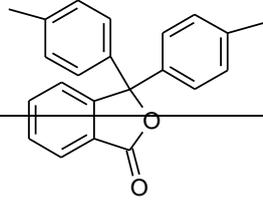
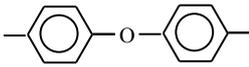
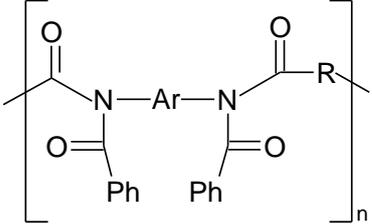
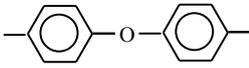
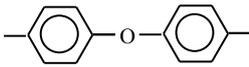
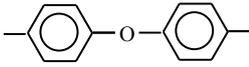
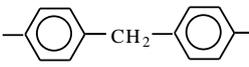
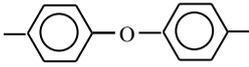
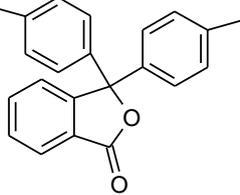
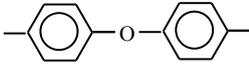


Рис. 1.2.22. Спектр-¹³C ЯМР N-ФАПИ на основе изофталевой кислоты и 1,3-фенилен-бис-(N-бензимидаилхлорида).

В дальнейшем, на основе установленных оптимальных условий, и используя различные ИХ, был получен широкий круг N-ФАПИ и П-(N-БАД), представленных в таблице 1.2.11.

Таблица 1.2.11. Данные по синтезу N-ФАПИ и П-(N-БАД).

№	N-ФАПИ и П-(N-БАД)		Брутто-формула	[η], дл/г (ДМФА, 20 °С)
	Ar	R		
			N-ФАПИ	
1			$C_{28}H_{18}O_4N_2$	0.30
2			$C_{28}H_{18}O_4N_2$	0.36
3			$C_{34}H_{22}O_5N_2$	0.39
4			$C_{28}H_{18}O_4N_2$	0.34
5			$C_{34}H_{22}O_5N_2$	0.47
6			$C_{34}H_{22}O_5N_2$	0.34
7			$C_{40}H_{26}O_7N_2$	0.36
8			$C_{42}H_{26}O_6N_2$	0.40

9			$C_{48}H_{30}O_7N_2$	0.48
			П-(N-БАД)	
10			$C_{28}H_{18}O_4N_2$	0.31
11			$C_{28}H_{18}O_4N_2$	0.36
12			$C_{34}H_{22}O_5N_2$	0.35
13			$C_{34}H_{22}O_5N_2$	0.30
14			$C_{40}H_{26}O_7N_2$	0.32
15			$C_{35}H_{24}O_4N_2$	0.30
16			$C_{41}H_{28}O_5N_2$	0.33
17			$C_{42}H_{26}O_6N_2$	0.40
18			$C_{48}H_{30}O_7N_2$	0.44

В результате с высокими выходами (94.3-97.1 %) получены светлорыжие полимеры с M_w 26200-40300, M_n 15420-22500, степень завершения процесса составляет около 0.98.

Из полученных данных видно, что используемые ИХ при ПК с дикарбоновыми ароматическими кислотами образуют более

высокомолекулярные продукты, причем за меньшее время и при более низкой температуре, чем с бисфенолами в случае получения ПИД. Что логично, учитывая более высокую кислотность протона в карбоксильной группе в сравнении с гидроксильной. Влияние строения ИХ на ММ образующегося полимера во многом аналогично синтезу ПИД. Так наилучшие результаты были достигнуты при использовании ИХ с мостиковыми группами и с кардовым фталидным фрагментом.

Интересно, то что при анализе в ИК-области продукта взаимодействия ИХ с кислотой при 70 °С было обнаружено поглощение азометиновой связи при 1683 см⁻¹ (рис. 1.2.23). А на спектре ЯМР ¹³С (ДМСО-d₆, δ, м.д.) наряду с сигналами ароматических атомов углерода и карбонильного углерода появлялся резонанс с интенсивностью поглощения соизмеримой с карбонильным углеродом при 139.5 соответствующий атому углерода в азометиновой связи (рис. 1.2.24) [217, 218].

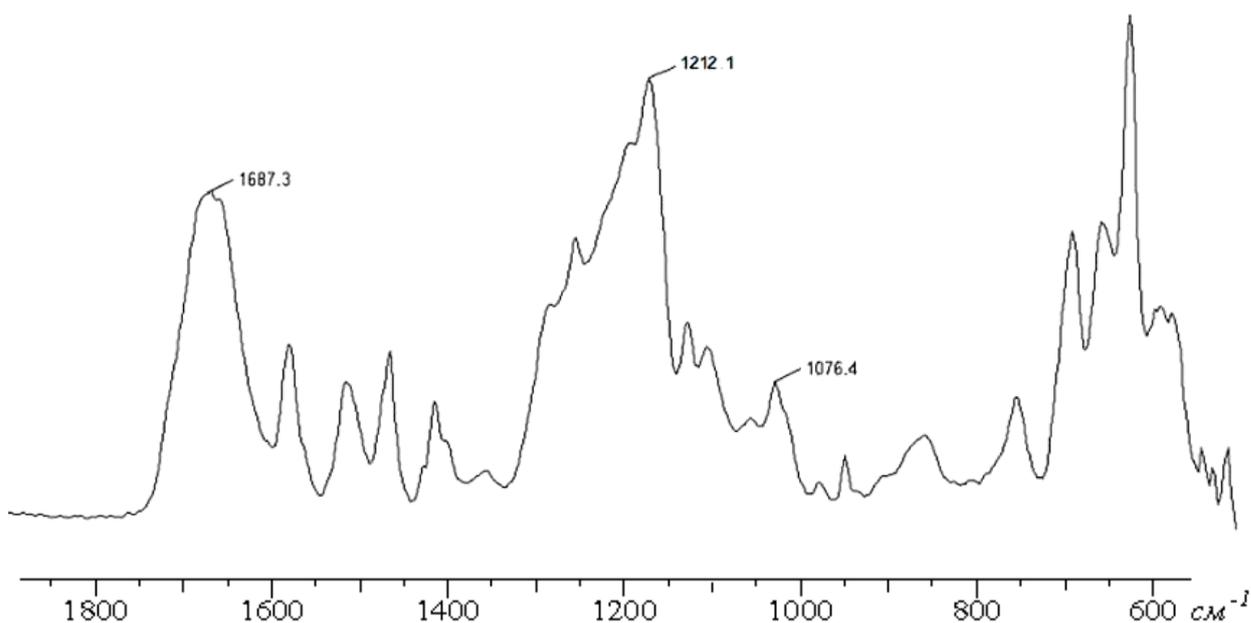


Рис. 1.2.23 ИК-спектр ПКИД на основе изофталевой кислоты и 1,3-фенилен-бис-(N-бензимидаилхлорида).

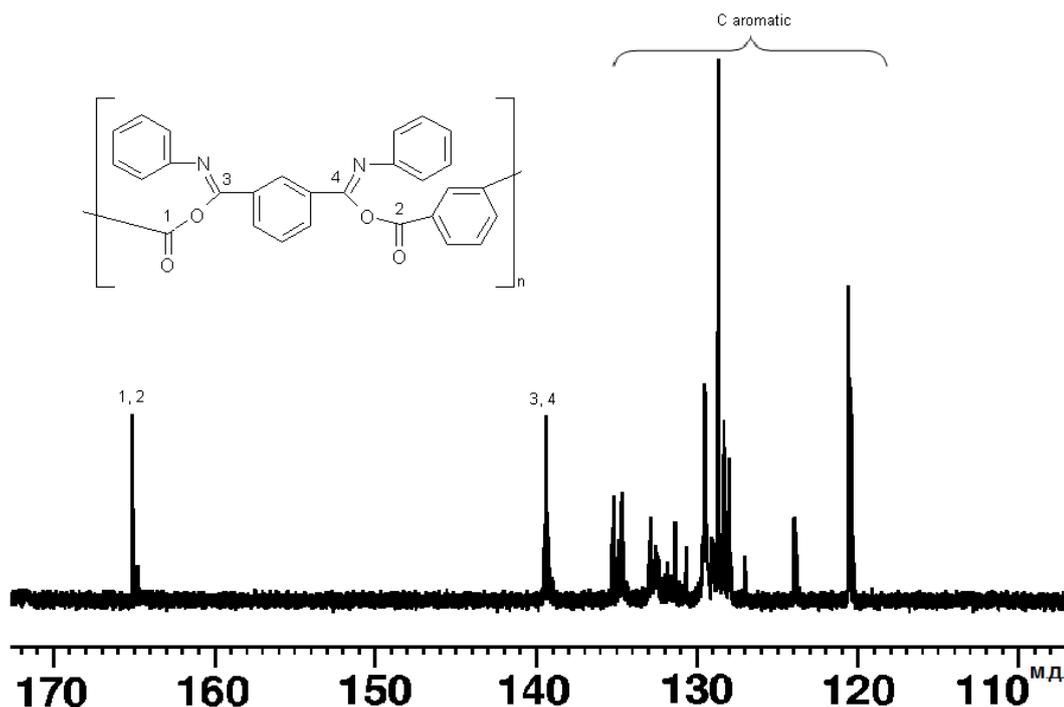


Рис. 1.2.24 Спектр ЯМР- ^{13}C ПКИД на основе изофталевой кислоты и 1,3-фенилен-бис-(N-бензимидаилхлорида).

Судя по данным ДСК такого полимера (рис. 1.2.25) в области 142-200 °С протекает процесс, сопровождающийся экзотермическим эффектом. Таким эффектом, на наш взгляд, может являться перегруппировка макромолекулы. Из этого можно полагать, что при 70 °С образуется промежуточный ПКИД, а в указанном температурном интервале происходит его перегруппировка в N-ФАПИ. Выделение и последующая термообработка которого при 120 °С не приводит к перегруппировке. Заметное превращение наблюдаются только свыше 150 °С, а при 200 °С в течение 4-6 часов проходит практически количественно (рис. 1.2.26) [228, 253]. О степени превращения полимеров судили по уменьшению поглощения $\text{C}=\text{N}$ (1687 см^{-1}).

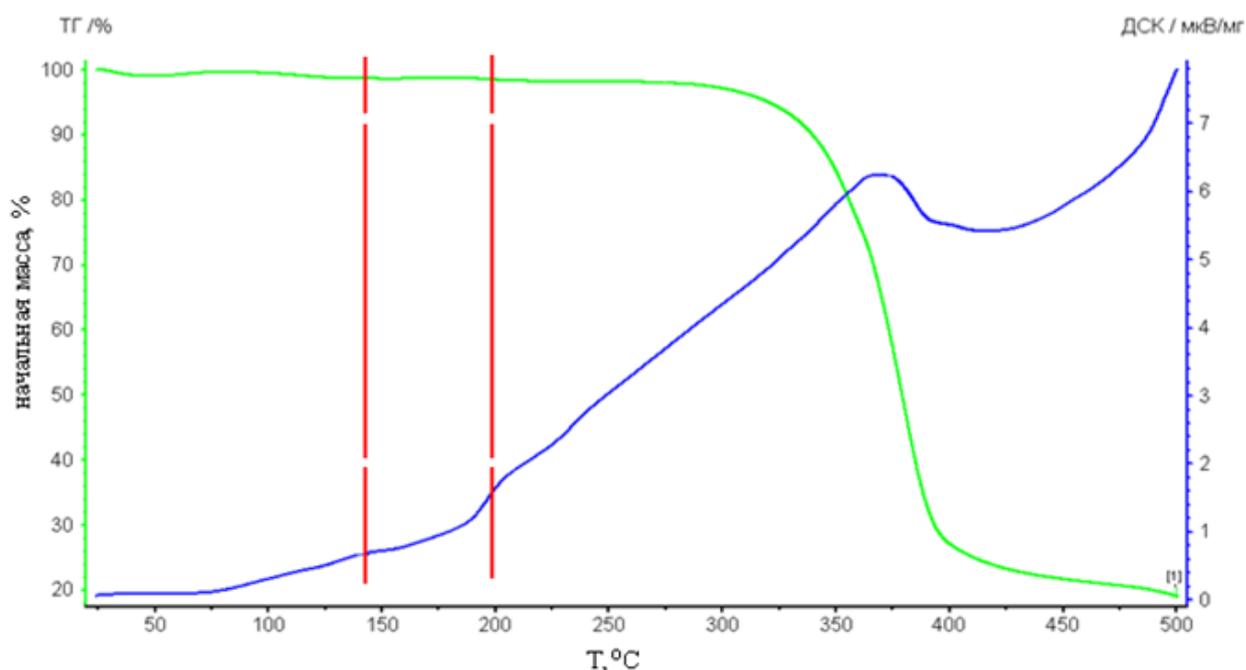


Рис. 1.2.25. ТГА/ДСК термограмма ПКИД на основе изофталевой кислоты и 4,4'-метилден-бис-(N-фениленбензимидаилхлорида).

Нагревание на воздухе 5 град/мин.

При перегруппировке в результате термообработки промежуточного ПКИД было также важно установить, проходит трансформация внутримолекулярно или нет. Для этого провели эксперимент аналогичный, описанному на странице 86, осуществленный для ПИД, т.е. смешали в равных количествах в расчете на элементарные звенья полимеры под № 4 и 5 таблицы 1.2.11 и подвергли термолизу при 200 °С в течение 6 часов. В результате анализа продукта реакции методом ДСК были обнаружены два перехода при 210 и 310 °С соответствующие T_g этих полимеров. ГПХ было установлено, что молекулярно-массовые характеристики полимеров до и после перегруппировки (ПКИД с $[\eta]$ 0.08 дл/г и N-ФАПИ) практически не изменяются: M_w 6200, 6180 и M_n 4100, 4120. соответственно. Из этого можно полагать, что перегруппировка ПКИД проходит также по внутримолекулярному механизму.

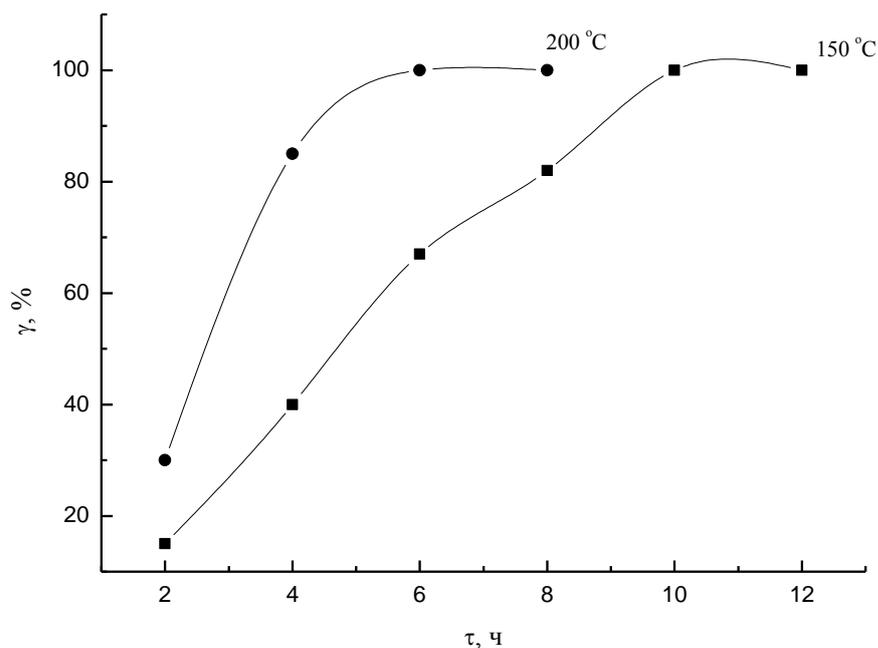


Рис. 1.2.26. Зависимость степени конверсии ПКИД на основе изофталевой кислоты и 1,3-фенилен-бис-(N-бензимидаилхлорида) от температуры реакции.

Полученные N-ФАПИ и П(N-БАД) полностью растворимы в серной и муравьиной кислотах, а также в ДМФА, ДМАА и ДМСО без нагревания.

Стойкость к термоокислительной деструкции синтезированных полимеров по данным ТГА (5 °C/мин., воздух) представлена в таблице 1.2.12 и составляет 330-400 °C. Как и ожидалось, наибольшими значениями обладают полимеры полностью ароматического строения. Включение в макромолекулярную цепь атома кислорода незначительно снижает стойкость к деструкции, тогда как наличие метиленового фрагмента приводит к деструктивным процессам при более низких температурах.

Таблица 1.2.12. Термо- и теплостойкость N-ФАПИ и П(N-БАД).

№	N-ФАПИ и П(N-БАД)		T _g , °C	T _{10%} , °C
	Ar	R		
1			255	400
2			225	355
3			240	370
4			210	345
5			310	380
6			280	-
			П(N-БАД)	
7			245	-
8			245	385

9			-	345
10			235	330
11			295	370
12			280	385

Присутствие кардового фрагмента не приводит к заметному отличию термостойкости этих полимеров в сравнение с полностью ароматическими АПИ, но его присутствие заметно повышает теплостойкость полимеров. Наряду с этим улучшается растворимость полимеров, что проявляется в более быстром растворении в амидных растворителях и набухании в менее полярном хлороформе, хлористомметиле. Данный факт легко объясняется тем, что наличие объемного заместителя «разрыхляет» структуру полимера делая ее проницаемой для молекул растворителя. Поэтому переработка таких полимеров предпочтительна из раствора в виду их хорошей растворимости в доступных средах и в большей мере по причине того что повышение теплостойкости уменьшает интервал между температурами начала деструкции и стеклования создавая затруднения для переработки из расплава [257].

Таким образом, в результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. ПКЖД на основе ИХ и дикарбоновых кислот образуются в N-МП при 70-80 °С, концентрации мономеров 0.6-0.7 моль/л в течение 6-8 часов.
2. Выявлено, что увеличение температуры реакции до 120-130 °С позволяет сразу получать N-ФАПИ. Тогда как промежуточные ПКЖД, полученные

при более низких температурах (70-80 °С) количественно перегруппировывается при 200 °С в течение 4-6 часов.

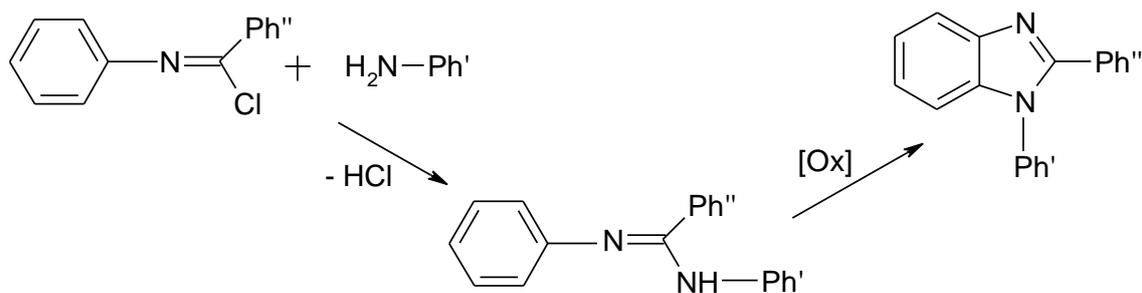
3. Полученные N-ФАПИ демонстрируют сравнительно хорошую растворимость, высокую стойкость к термическому и тепловому воздействию.

1.2.4. Получение ароматических полибензимидазолов

Среди большинства известных полигетероариленов значительный интерес представляют полибензимидазолы (ПБИ), которые характеризуются высокой радиационной, термо- и теплостойкостью, сочетающиеся с хорошими физико-механическими и электрофизическими свойствами. Обычно ПБИ получают взаимодействием бис-орто-фенилендиаминов с производными ароматических и алифатических дикарбоновых кислот в расплаве, реактиве Итона или в полифосфорной кислоте [258]. Использование бис-орто-фенилендиаминов в синтезе ПБИ связано с трудностями селективного их полиацилирования, что часто приводит к образованию разветвлений и сшивок. Кроме того, несмотря на определенные успехи в синтезе подобных мономеров, тетраамины остаются сравнительно дорогими, труднодоступными, чрезвычайно токсичными и весьма неустойчивыми к окислению соединениями.

В этой главе диссертации рассматривается принципиально новый метод синтеза N-фенилзамещенных полибензимидазолов (N-ФПБИ) на основе ароматических диаминов и ИХ и заключающийся в предварительном образовании полиамидинов (ПАД) и последующей их окислительной дегидроциклизации в ПБИ.

Для оценки возможности такого превращения на монофункциональных соединениях – N-фенилбензимидазилхлориде и анилине было произведено моделирование образования элементарного звена полимера по схеме:



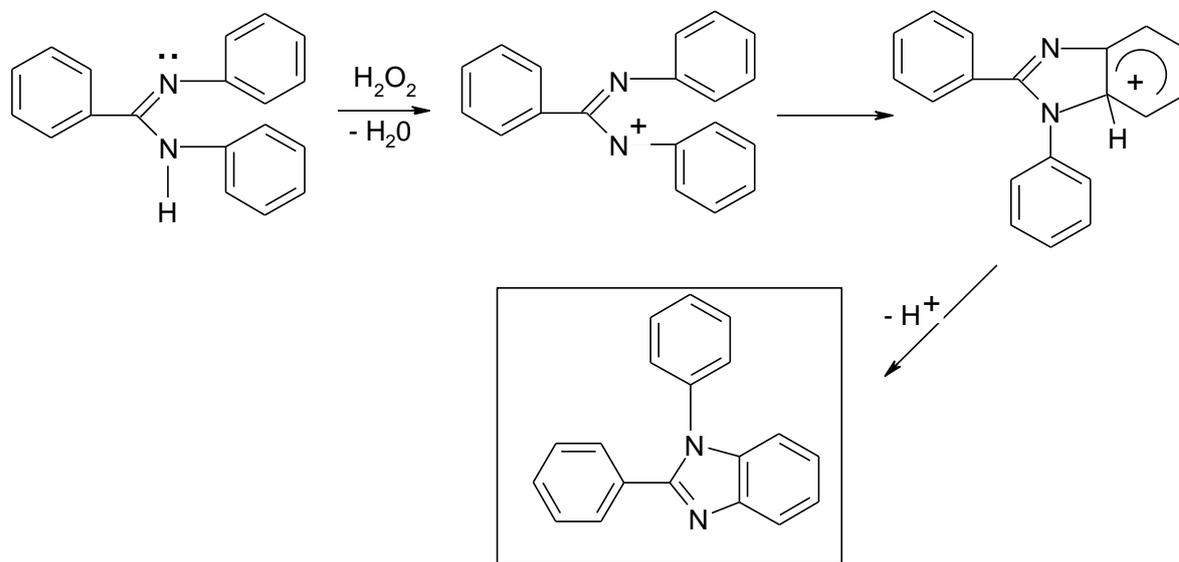
Было установлено, что N,N-дифенилбензамидин образуется с выходом 75 % в среде ДМФА при 120 °С в течение 4 часов в присутствии акцептора выделяющегося хлороводорода – триэтиламина.

Строение полученного таким образом N,N-дифенилбензамидина было подтверждено ИК, и ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии. Согласно ИК-спектрам наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний NH-группы в области 3200-3400 cm^{-1} с максимумом поглощения при 3350 cm^{-1} . Полосы поглощения при 710 и 770 cm^{-1} свидетельствуют о наличии монозамещенных ароматических ядер. Характерная интенсивная полоса в области 1635-1650 cm^{-1} соответствует поглощению ациклической двойной связи C=N, а валентному колебанию связи C-N принадлежит полоса при 1320 cm^{-1} [217, 218].

В ^1H -спектре наблюдается мультиплет с центром 7.35 м.д., относящийся к протонам ароматических ядер. Синглет протонов группы NH появляется при 8.95 м.д.. Отнесение сигналов спектра ЯМР ^{13}C позволяют с большей точностью анализировать характер замещения ароматических ядер. Химический сдвиг амидинового атома углерода наблюдается при 155.4 м.д., а углеродные ядра бензогрупп резонируют в области 120.1-149.8 м.д.

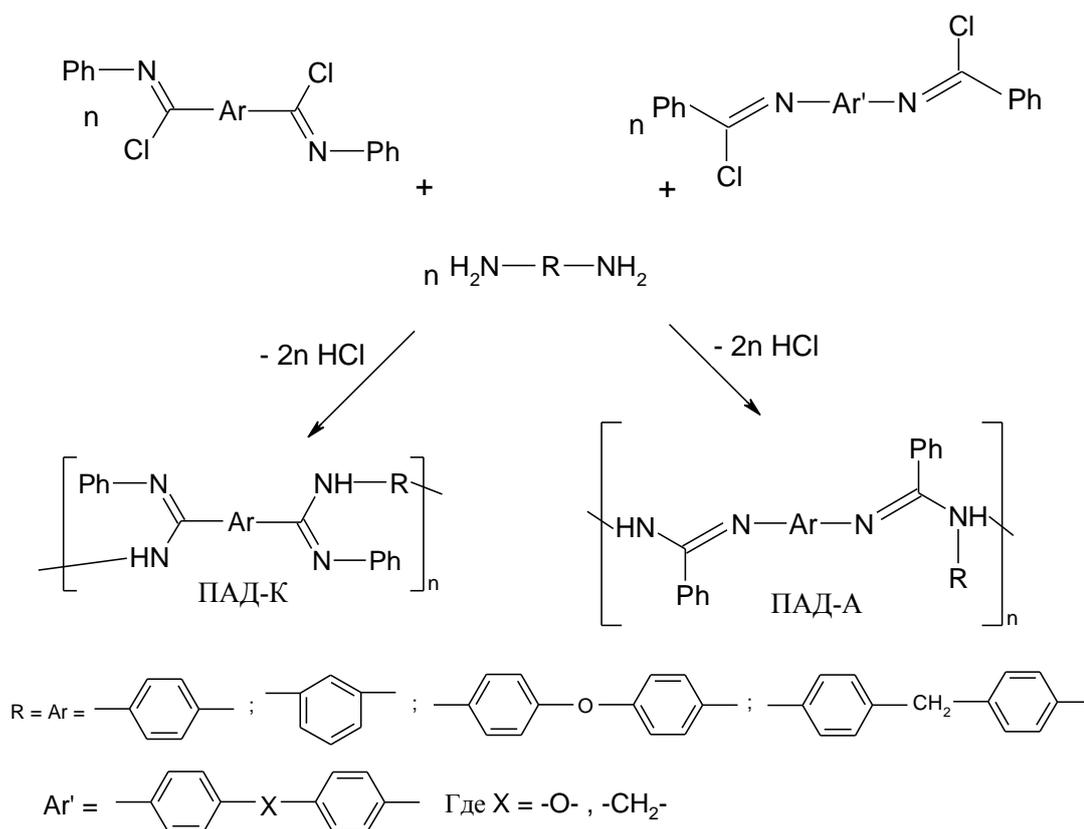
Циклизацию N,N'-дифенилбензамидина проводили с использованием H_2O_2 в среде амидных растворителей. Следует отметить, что реакционная смесь при 60-80 °С кратковременно приобретает розовую окраску, что, вероятно, свидетельствует об образовании промежуточных нитрениевых катионов, для которых характерны реакции электрофильного замещения в

ароматическое ядро, сопровождающаяся изменением характера гибридизации атома углерода в реакционном центре, с последующим отрывом протона. Вероятный механизм циклизации можно представить следующим образом:



Полученный таким образом 1,2-дифенилбензимидазол был идентифицирован методами элементного анализа, ИК, ^1H и ^{13}C -спектроскопии. В отличие от N,N'-дифенилбензамидина в ИК-спектре конечного продукта отсутствует поглощение валентных и деформационных колебаний NH-группы. Особый интерес представляет bathochromный сдвиг полосы C=N связи ($\Delta\nu=20\text{ см}^{-1}$), обусловленный переходом из ациклической формы в циклическую. В спектре появляется новая полоса при 750 см^{-1} , характерная для бензимидазольного гетероцикла, и полоса при 730 см^{-1} , соответствующая 1,2-замещенному бензольному кольцу. В спектре ^1H -спектроскопии 1,2-дифенилбензимидазола отсутствуют сигналы протонов NH-группы.

Положительные результаты достигнутые при экспериментальном изучении модельных реакций послужили базисом при разработке нового способа получения N-ФПБИ, заключающегося во взаимодействии ИХ с диаминами с последующей окислительной дегидроциклизацией продуктов взаимодействия – ПАД. Синтез полимеров представлен на схеме:

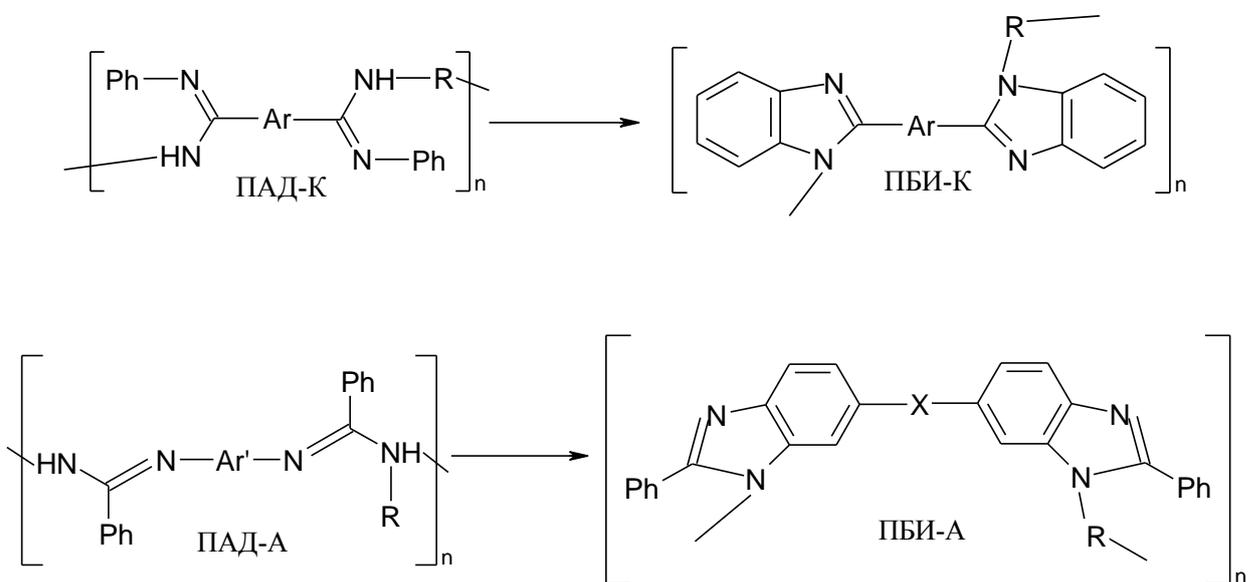


Для получения ПАД-А использовали только ИХ на основе диаминов с шарнирным атомом кислорода и метиленовым радикалом. Исследование взаимодействия N,N'-дифенилимидоилизофталойлхлорида с 4,4'-диаминодифенилоксидом показало, что наиболее высокомолекулярные ПАД образуются при 110-130°C и продолжительности реакции 5-7 часов. Так ММ быстро возрастает в первые 3-5 часа синтеза, а затем несколько замедляется и не увеличивается при проведении реакции более 7 часов и при повышении температуры свыше 130°C. Полимеры с наибольшей ММ образуются при исходной концентрации мономеров 0.50-0.60 моль/л.

Интересно то, что при синтезе ПИД и ПКИД наибольшие ММ достигались при избытке ИХ, тогда как в данном случае необходимо строго эквимолярное соотношение мономеров. Возможно, избыток ИХ все-таки образуется за счет снижения концентрации диамина по причине его незначительного взаимодействия с выделяющимся в ходе поликонденсации хлороводородом с образованием нереакционноспособной соли [228].

В результате были получены ПАД с $[\eta]$, 0.31-0.53 дл/г, (ДМФА, 20 °С), выход составлял 95.1-97.4 %. Полимеры растворимы в амидных растворителях, хлороформе, тетрагидрофуране, минеральных кислотах. Полимеры с высокими ММ способны образовывать эластичные прочные пленки. ПАД демонстрируют неплохую стойкость к термоокислительной деструкции ($T_{10\%}$ 320-410 °С) и T_g 155-225 °С. Хорошая растворимость и значительный температурный интервал «стабильного» расплавленного состояния позволяет перерабатывать их простыми современными способами.

Циклизацию по нижеследующим схемам изучали методом ИК спектроскопии при изотермическом нагревании на воздухе пленки ПАД, отлитой на таблетке с KBr. Характер зависимости относительной концентрации амидиновых звеньев, вычисленной по площади пика поглощения N-H при 3400 см^{-1} , от времени представлен на рис. 1.2.27. Из которого видно, что наиболее полное превращение происходит при 300 °С и продолжительности более 4 часов..



Реакция также протекает практически количественно при добавлении в реакционный раствор NaOCl или H_2O_2 с последующим выдерживанием при 80 °С в течении 3 часов.

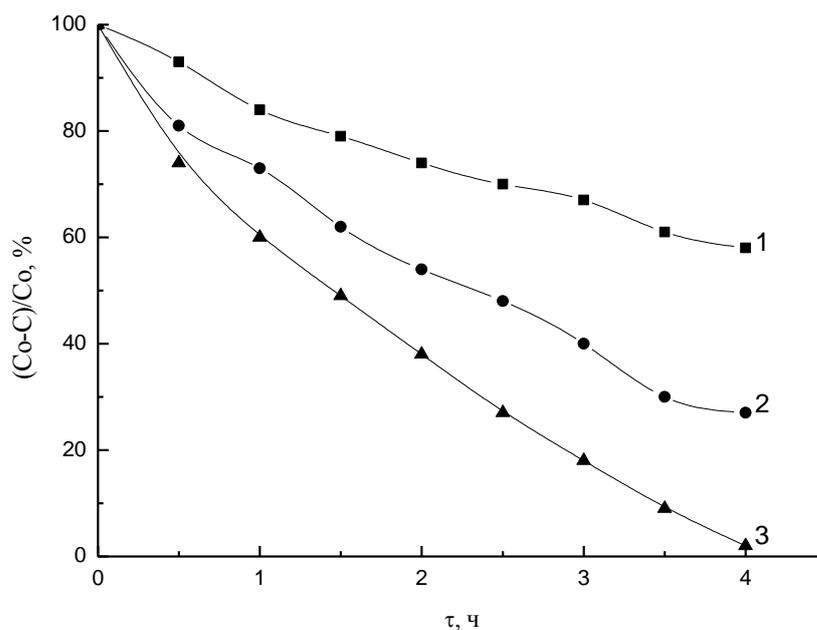


Рис. 1.2.27. Изменение относительной концентрации групп NH в процессе изотермической окислительной дегидроциклизации ПАД на основе N,N'-дифенилимидоолизофталойлхлорида и 4,4'-диаминодифенилоксида при 260 (1), 280 (2) и 300 °C (3).

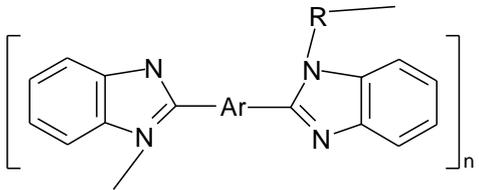
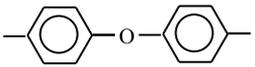
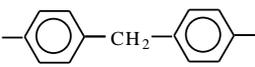
Полученные N-ФПБИ были идентифицированы элементным анализом, а также спектроскопией ИК, ПМР и ЯМР ^{13}C . В ИК спектре ПБИ отсутствует поглощение валентных и деформационных колебаний группы NH. Аналогично модельному соединению наблюдается батохромный сдвиг полосы C=N-связи ($\Delta\nu = 20 \text{ см}^{-1}$) в область 1640 см^{-1} и появление новой полосы поглощения при 750 см^{-1} , характерная для бензимидазольного гетероцикла [217,218], а также полоса при 730 см^{-1} , соответствующая 1,2-замещенному бензольному кольцу. В спектре ПМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.) отсутствуют сигналы протонов группы NH. Ароматические протоны резонируют в широком интервале слабого поля (мультиплет) с центром при 7.25-7.23 м.д.. В спектре ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д.) наблюдается появление новых резонансных линий в области 118-119 м.д., отсутствующих в спектре исходного ПАД, что подтверждает образование орто-замещенного

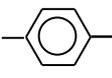
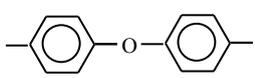
ароматического ядра [217, 218].

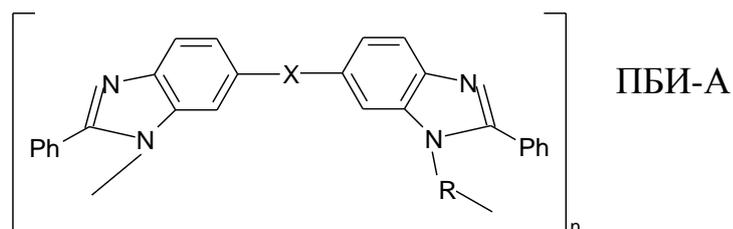
N-ФПБИ, содержащие мостиковые -O- и -CH₂- группы, достаточно хорошо растворимы в полярных органических и амидных растворителях.

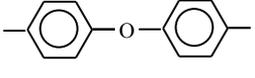
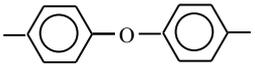
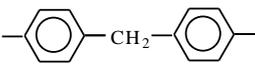
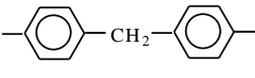
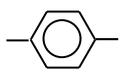
Температура пластической деформации (T_g) полученных ПБИ находится в пределах 240-390 °С (таблица 1.2.13). При этом температура начала пластической деформации N-ФПБИ, содержащих мостиковые кислородные и метиленовые группы, находится в пределах 240-300 °С. В процессе исследования термостойкости N-ФПБИ были определены температура начала разложения, соответствующая 10 % потерь массы. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что за счет замены атома водорода бензимидазольного гетероцикла на фенильный радикал наблюдается повышенная стабильность к термическому воздействию по сравнению с незамещенными аналогами и составляет 420-490 °С. Наибольшую стойкость традиционно демонстрируют N-ФПБИ, включающие полностью ароматические фрагменты [228].

Таблица 1.2.13 Термические свойства N-ФПБИ

№	ПБИ		[η], дл/г, (ДМФА, 20 °С)	T _{10%} , °С	T _g , °С
	Ar(X)	R			
					
1			0.51	465	260
2			0.46	440	300
3			0.30	490	390

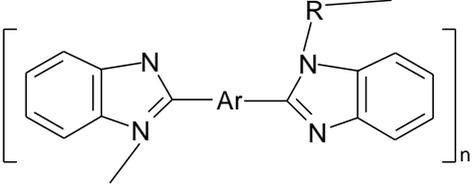
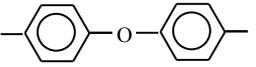
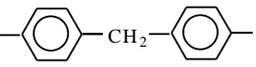
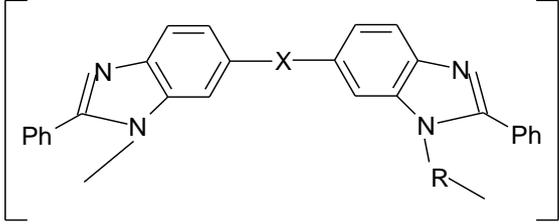
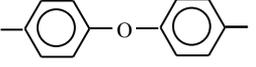
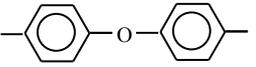
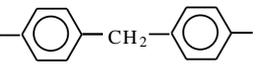
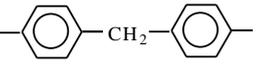
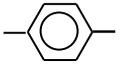
4			0.36	460	370
5			0.30	490	390
6			0.33	445	290



7	-O-		0.53	450	240
8	-CH ₂ -		0.50	430	260
9	-O-		0.48	480	265
10	-CH ₂ -		0.45	420	260
11	-O-		0.32	480	270
12	-CH ₂ -		0.40	430	300

Достаточно значительный интервал между тепло- и термостойкостью открывает широкие возможности их переработки в изделия. Так, компрессионные материалы (без наполнителя), полученные прямым прессованием при 260-390 °С и удельном давлении 75 МПа, характеризуются высокими показателями физико-механических свойств (таблица 1.2.14), сравнимыми со свойствами известных N-ФПБИ.

**Таблица 1.2.14. Физико-механические свойства компрессионных
пресс-материалов на основе N-ФПБИ**

№	ПБИ		$\sigma_{\text{разр}}$, МПа	ϵ , %	КС, кДж/м ²	НВ, МПа
	Ar(X)	R				
						
		ПБИ-К				
1			60-75	3-4	10.3-11.5	400-460
2			65-75	-	10.5-11.5	400-450
3			50-63	3-4	5.4-6.0	520-540
						
		ПБИ-А				
4	-O-		70-80	3-5	11.0-12.0	380-410
5	-CH ₂ -		70-80	3-5	11.0-12.0	380-400
6	-O-		65-75	2-4	7.0-8.4	-
7	-CH ₂ -		60-65	2-3	-	630-690
8	-CH ₂ -		65-75	3-4	7.0-8.0	425-440

В результате проделанной работы можно сформулировать следующие выводы:

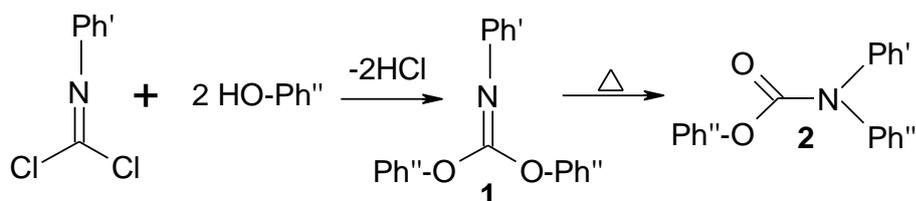
1. Наиболее высокомолекулярные ПАД образуются при взаимодействии 0.5-0.6 моль/л ИХ и диаминов при 110-130°C в течение 5-7 часов.
2. Полученные таким образом ПАД в результате окислительной дегидроциклизации при действии окислителей (NaOCl, H₂O₂) при 80°C в течение 3 часов, так и при изотермическим нагревании пленок ПАД воздухе в интервале 260-300°C в течение 4 часов практически количественно превращаются в N-ФПБИ.
3. N-ФПБИ хорошо растворимы в амидных растворителях, термостабильны на воздухе вплоть до 420-490 °C, образуют пресс-материалы с высокими механическими показателями.

1.2.5 Получение N-фенилзамещенных полиуретанов

Среди большого разнообразия гетероцепных полимеров одними из самых востребованных промышленностью являются полиуретаны (ПУ), прежде всего, благодаря исключительно высоким физико-механическим свойствам материалов на их основе. Такие изделия также обладают повышенным значением твердости, абразивной и износостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами и имеют отличную стойкость к маслам и растворителям [258-260]. Однако температуры их эксплуатации невысокие из-за легкой диссоциации уретанового фрагмента свыше 200 °C по реакции $\text{-NH-COO-} \rightarrow \text{-N=CO} + \text{HO-}$ [260-263]. Очевидным способом увеличения термостойкости является замещение атома Н, инициирующего деструкцию, на менее подвижный фрагмент (R или C₆H₅). В условиях классического синтеза ПУ, заключающегося во взаимодействии диизоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями, получение N-фенилзамещенного полимера крайне затруднительно. В настоящем

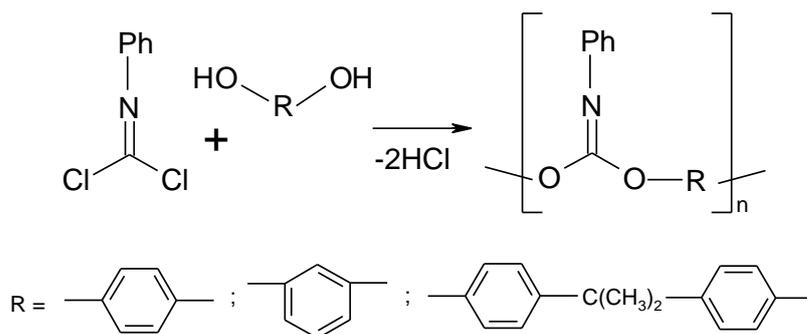
разделе рассмотрена возможность получения N-фенилзамещенных ПУ (N-ФПУ) в результате перегруппировки по механизму Чепмена поли(N-фенилиминокарбонатов). Последние получали ПК бисфенолов и другой разновидности ИХ на основе фосгена – фенилиминофосген (ФИФ).

Первоначально было исследовано модельное взаимодействие фенола с ФИФ по схеме:



Дифенил N-фенилиминокарбонат (1) образуется в течение 4 часов при 75 °С в N-МП с выходом 78.9 % после перекристаллизации из октана. Перегруппировка в фенил N,N-дифенилуретан (2) проходит количественно при 300 °С за 7 часов по механизму Чепмена.

Положительный результат, достигнутый при изучении модельной реакции, позволил перейти к исследованию подобной перегруппировки у полимеров. Прежде всего, необходимо было получить промежуточный полимер - поли(N-фенилиминокарбонаты) по следующей схеме:



Анализ процесса полимерообразования в N-МП с использованием ФИФ и дифенилолпропана показал, что оптимальной температурой является 160-180 °С при этом реакция имеет небольшой индукционный период, а заметное изменение ММ полимера наблюдаются после 2 часов синтеза и продолжается вплоть до 10 часов (рис. 1.2.28).

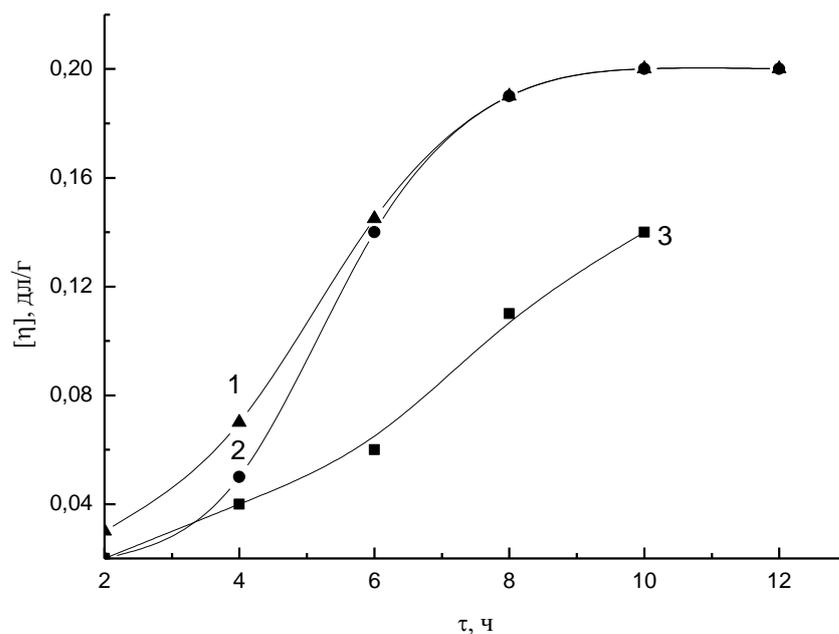


Рис. 1.2.28. Влияние температуры 180 (1), 160 (2), 140 °С (3) и продолжительности реакции на $[\eta]$ поли(N-фенилиминокарбоната) на основе ФИФа и резорцина.

Как представлено на рис. 1.2.29 повышение концентрации мономеров до 1.2 моль/л и использование соотношения ФИФ : БФ как 1.04 : 1 моль приводит к заметному увеличению ММ образующегося продукта. Тогда как более высокие концентрации мономера приводят к ухудшению их растворимости в реакционной среде. В установленных оптимальных условиях были получены светло-коричневые поли(N-фенилиминокарбонаты) с $[\eta]$ (ДМФА, 20 °С) 0.28-0.37 дл/г. Выходы находились в интервале от 94.6 до 98.2 %, степень завершенности процесса при этом составляла около 0.997.

Строение подтверждено совокупностью методов ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии. В ИК-спектре имеются характеристические поглощения подтверждающие образование азометиновой группы: $\text{C}=\text{N}$ (1690 см^{-1}) и $\text{C}-\text{O}$ (1215 см^{-1}). Неплоские деформационные колебания связи $\text{C}-\text{H}$ пара- и монозамещенного бензольного кольца наблюдается при 840 см^{-1} и 760 см^{-1} , 708 см^{-1} , соответственно. В спектре ЯМР ^{13}C присутствует сигнал

азометинового С при 145.2 м.д. и ароматических С в области 120.8-138.7 м.д. [217, 218].

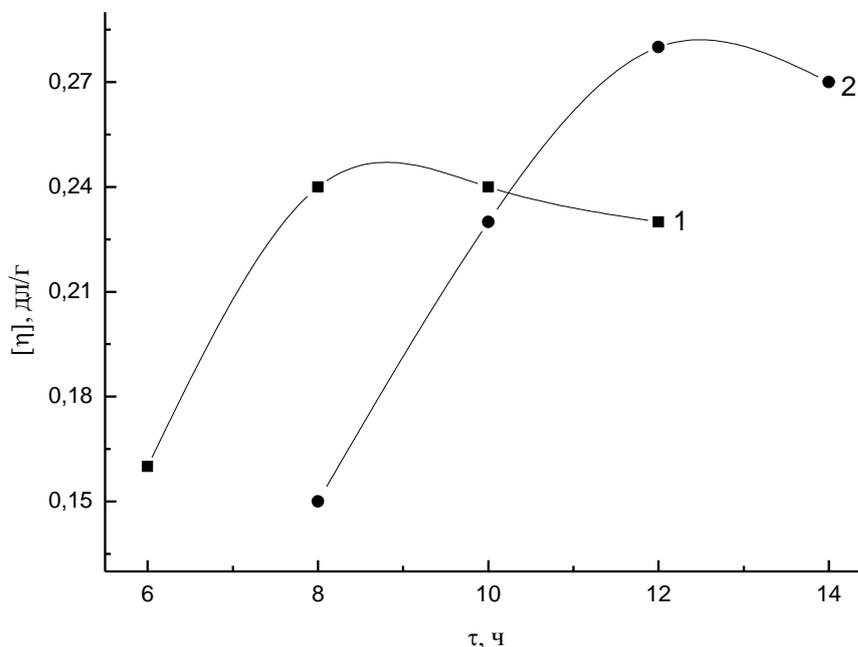
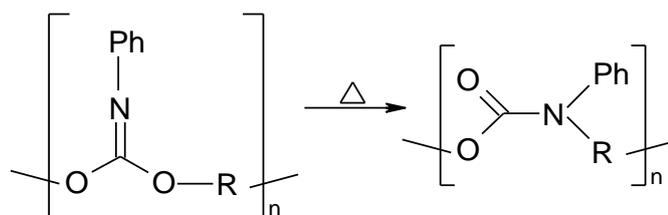


Рис. 1.2.29 Влияние концентрации мономеров 1.0 моль/л (1), 1.2 моль/л (2) на $[\eta]$ поли(N-фенилиминокарбоната) на основе ФИФа и резорцина.

Полимеры хорошо растворяются в амидных растворителях, хлорированных углеводородах и толуоле. Температура стеклования составляет 120-155 °С, а начало термоокислительной деструкции наблюдается при 360-420 °С (10 %, воздух).

Аналогично модельному соединению, перегруппировку поли(N-фенилиминокарбоната) осуществляли термообработкой в инертной атмосфере. Реакция проходит по следующей схеме:



Превращение осуществляли аналогично получению N-ФАПА, при 240, 300 °С и в ДФЭ при 240 °С, более высокий температурный режим не применялся из-за возможной деструкции полимера. Степень превращения отслеживали по уменьшению поглощения C=N (1690 см⁻¹). На рис. 1.2.30 представлены кривые трансформации полимера, из которого следует, что при 240 °С реакция идет очень медленно, поли(N-фенилиминокарбонат) перегруппировывается на 20 % только после 11 часов.

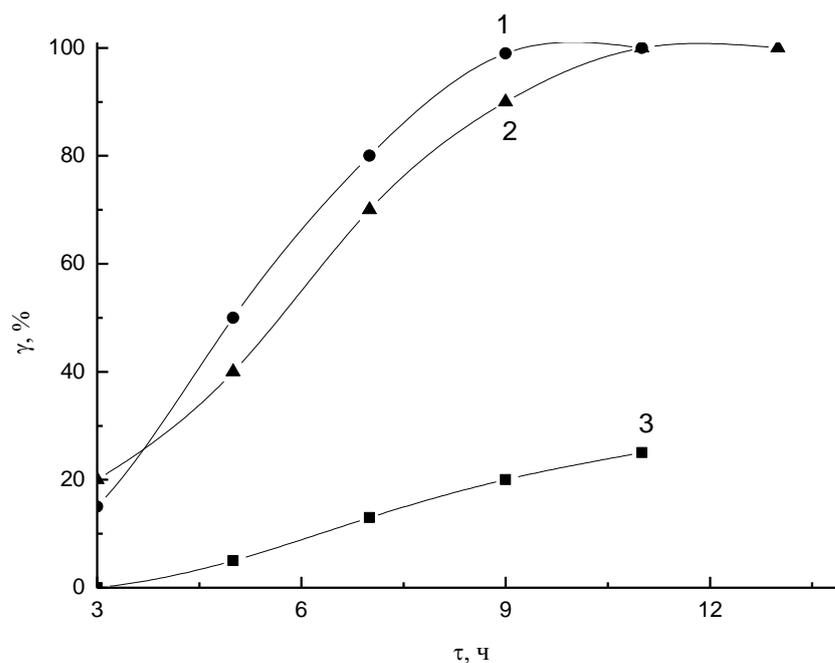


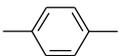
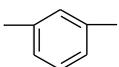
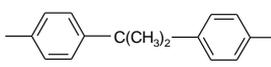
Рис. 1.2.30. Зависимость степени конверсии поли(N-фенилиминокарбоната) на основе ФИФа и резорцина от температуры реакции 300 °С (1), в эфире 240 °С (2), 240 °С (3).

Проведение реакции при 300 °С позволяет значительно увеличить скорость и достичь практически полной конверсии за 9 часов. Интересно, но

осуществление процесса в ДФЭ при 240 °С проходит немного медленнее, N-ФПУ образуется полностью в течение 11 часов, но быстрее чем при термоллизе полимера при 240 °С. Возможная причина наблюдаемого эффекта связана с тем, что полимер растворялся в эфире только свыше 100 °С и в растворе находился в более компактной глобулярной форме [233-235], которая облегчала контакт реагирующих фрагментов полимерной цепи. Похожая закономерность была ранее отмечена нами при получении N-ФАПА [247].

В установленном температурном режиме были осуществлены перегруппировки поли-(N-фенилиминокарбонатов). Продолжительность трансформации, молекулярно-массовые характеристики и термические свойства N-ФПУ представлены в таблице 1.2.15.

Таблица 1.2.15. Условия перегруппировки поли-(N-фенилиминокарбонатов) и некоторые свойства образующихся N-ФПУ.

N-ФПУ	Продолжит-ть реакции при 300 °С, ч	[η], дл/г (ДМФА, 20 °С)	M _w	M _n	T _g , °С	T _{10%} , °С
	9	0.30	-	-	210	490
	9	0.28	86000	52000	-	-
	7	0.37	92000	56800	165	455

Строение N-ФПУ, полученных разными способами, не имеет существенных отличий и подтверждено совокупностью методов ИК- и ЯМР ¹³С-спектроскопии. В ИК-спектре (KBr, v/cm⁻¹) появляется поглощения C=O при 1761, а C=N (1690) практически отсутствует. В спектре ЯМР ¹³С

полученного полимера наблюдается смещение резонанса азометинового С (145.2 м.д.) в более слабое поле карбонильного С при 154.6 м.д.. В спектре ЯМР ^1H наблюдается только сложный мультиплет ароматических атомов водорода при 6.23-7.72 м.д., что подтверждает образование N-фенилзамещенного полимера [217, 218].

Как видно из таблицы 1.2.15 и рис. 1.2.31 полученные полиуретаны имеют сравнительно невысокую T_g (165-210 °С) и демонстрирует стойкость к термическому воздействию вплоть до 440 °С. При дальнейшем нагревании

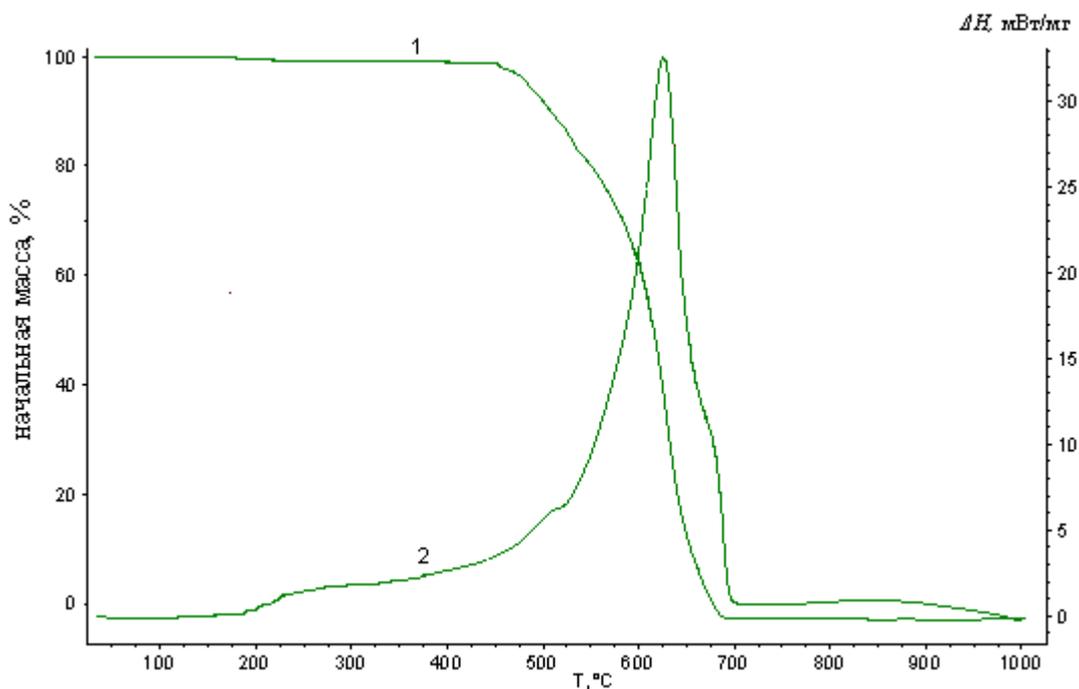


Рис. 1.2.31. Кривые ТГА (1) и ДСК (2) поли-(N-фенилуретана) на основе ФИФа и резорцина. Нагревание на воздухе 5 град/мин.

полимер начинает быстро деструктурировать – температура 10%-ной потери массы наблюдается при 455-490 °С; полное разрушение происходит при 700 °С с выделением CO_2 и воды.

N-ФПУ подобно соответствующим поли(N-фенилиминокарбонатам) проявляют хорошую растворимость в хлорированных углеводородах и амидных растворителях [264].

Таким образом, ПК бисфенолов с фенилиминофосгеном синтезированы поли-(N-фенилиминокарбонаты), способные в результате термообработки в течение 9 ч при 300 °С трансформироваться в поли-(N-фенилуретаны) по механизму Чепмена. Полученные полимеры растворимы в хлорированных углеводородах и амидных растворителях. Температуры стеклования и 10%-ной потери массы при нагревании на воздухе составляют 165-210 и 455-490 °С, соответственно.

Глава 2. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИНИТРИЛОВ

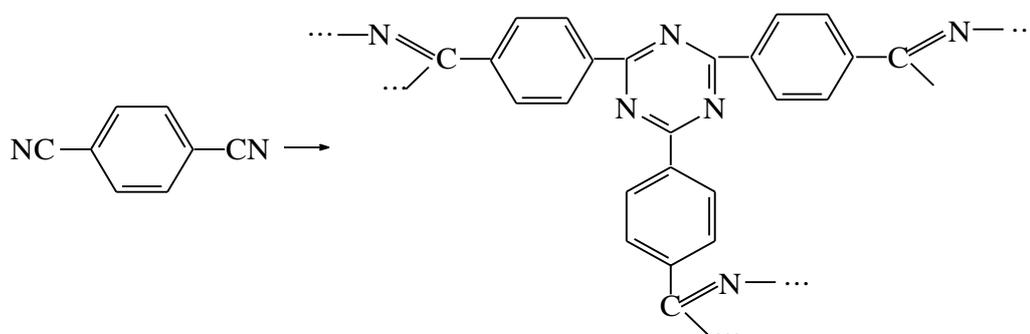
2.1 Полимеры на основе динитрилов и химические превращения макромолекул (литературный обзор)

2.1.1 Полимеры на основе динитрилов

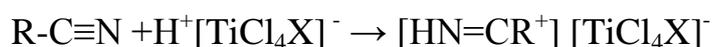
Среди огромного разнообразия используемых мономеров и способов их взаимодействия для получения термостойких высокомолекулярных соединений, определенное внимание заслуживают ароматические динитрилы. Большое значение тройной связи углерод–азот как функциональной группы связано с легкостью ее введения в молекулу и с ее исключительно высокой реакционной способностью, обусловленной уникальным сочетанием ненасыщенности, поляризуемости и невысокой чувствительностью к стерическим факторам [1, 2].

Еще на заре органической химии было известно о способности нитрилов, а также неорганических цианистых соединений подвергаться тримеризации с образованием симм-триазинов. Такие циклы получают преимущественно из ароматических нитрилов и галогенацетонитрилов [3].

Ароматические динитрилы (терефталонитрил, 4,4 -дицианобифенил, 4,4 дицианодифениловый эфир, бис-(4-цианофенил)-метан и др.) под действием хлорсульфоновой кислоты на холоду полимеризуются, образуя термостойкие полимеры с сетчатой структурой, содержащие триазиновые циклы [4]:



Для получения полимеров с меньшей плотностью полимерной сетки проводится сополимеризация ароматических динитрилов в присутствии монофункциональных мономеров. Показано также, что полимеры с подобным строением можно получать в результате полимеризации ароматических динитрилов в расплаве при действии апротонных кислот и оснований [5]. Известны также случаи катионной полимеризации катализируемой координационно-ненасыщенными металлами и протонными кислотами. Реакция происходит в результате взаимодействия всех компонентов реакции по схеме [6]:



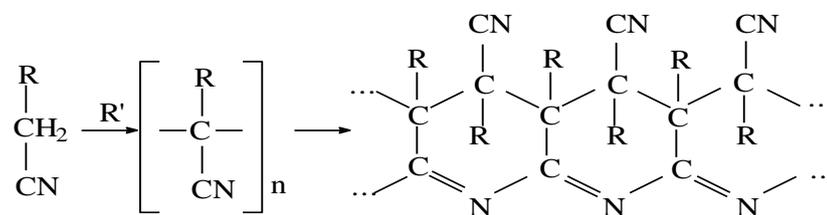
В этой реакции вода может играть роль, аналогичную роли протонных кислот ($X=OH$). Наиболее вероятными структурными единицами получаемых полимеров являются звенья $-C(R)=N-$. При полимеризации нитрилов путем нагревания их комплексов с галогенидами металлов используются различные промоторы – неорганические кислоты, бензойная кислота, ее амид, хлорангидрид и альдегид, а также некоторые хлоруглеводороды.

Большой интерес представляет полимеризация цианистого водорода, которая приводит к получению различных продуктов: тетрамера, пентамера (аденин) и более высокомолекулярного соединения – «полимерная синильная кислота» [7]. Полимеризация цианистого водорода в водных растворах в присутствии оснований при 40-50 °С приводит к азульминовой кислоте [8]. Молекулярная масса азульминовой кислоты невысока, степень полимеризации цианистого водорода в водных растворах составляет 15-24. Элементный состав продукта полимеризации обычно отклоняется от формулы $(HCN)_n$, что объясняется взаимодействием с растворителем, в частности с водой, и образованием карбонильных и гидроксильных групп. Как и другие полимеры с полисопряженными $C\equiv N$ -группами, азульминовая кислота обратимо

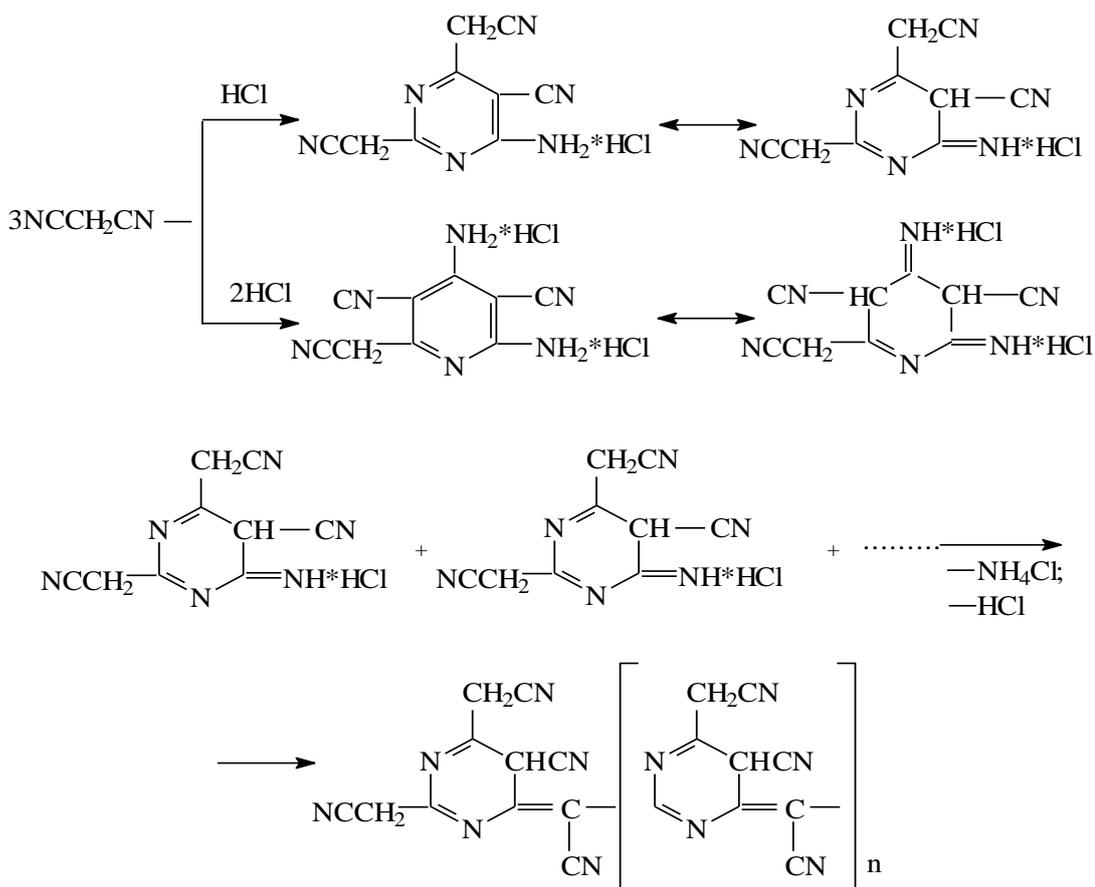
присоединяет соли металлов, особенно благородных металлов. Аналогичный полимер получен из броммалонитрила.

Известны случаи осуществления полимеризации соединений, у которых цианогруппа связана с различными гетероатомами. Если цианогруппа расположена у такого электронодонорного атома, как фосфор (например, в дифенилцианофосфине), полимеризация идет легко. Но полимеризация не идет, если цианогруппа расположена у такого электроноакцепторного атома, как бор [9].

При добавлении перекиси трет-бутила к нагретым до 200 °С нитрилам образуются полимеры с системой сопряженных связей C=N [10]. В этих же условиях из смесей нитрилов получают соответствующие сополимеры. Предполагают, что первоначально из молекул мономера образуются свободные радикалы, которые в результате полирекомбинации превращаются в полицианистые соединения. Далее внутримолекулярное взаимодействие нитрильных групп приводит к получению полимера, состоящего из конденсированных дигидропиридиновых колец:



Полимеризация малонитрила с образованием полимеров происходит под действием хлористого водорода при комнатной температуре. В ходе реакции выделяется аммиак (в виде хлористого аммония) и образуется смесь двух полимеров. При дальнейшем нагревании выделение аммиака продолжается, и получаются полимеры с полисопряженными системами двойных связей. Реакция, по-видимому, начинается с тримеризации малонитрила в 3,5,6-тризамещенный 2,4-диаминопиридин и 2,5,6-тризамещенный 4-аминопиридин, которые далее превращаются в соответствующие полимеры:

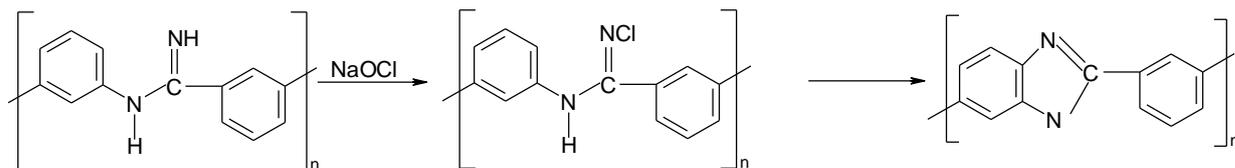


При нагревании ди- и полинитрилов в присутствии оснований возможно образование линейных или сшитых поли-(1,3,5-триазинов). Так, из пиромеллитонитрила в хинолине при 220-230 °С синтезированы сшитые политриазины, обладающие полупроводниковыми свойствами [3].

Интересно протекает полимеризация адипонитрила под действием каталитических количеств щелочных металлов, или их гидроксидов и алкоголятов при нагревании до 110-200 °С. Полимеризации предшествует циклизация адипонитрила с образованием 1-циано-2-аминоциклопентена и его димера. Полимер образуется путем последовательного присоединения молекул продукта циклизации адипонитрила и димера этого продукта по анионному механизму. Одновременно с полимеризацией протекает внутримолекулярное взаимодействие групп $-\text{C}\equiv\text{N}$ с группами $-\text{NH}-$ и $-\text{NH}_2$ [6].

Также известны примеры синтеза низкомолекулярных ПАД миграционной сополимеризацией изофталонитрила с ароматическими диаминами в присутствии AlCl_3 . Авторами показано, что при обработке ПАД

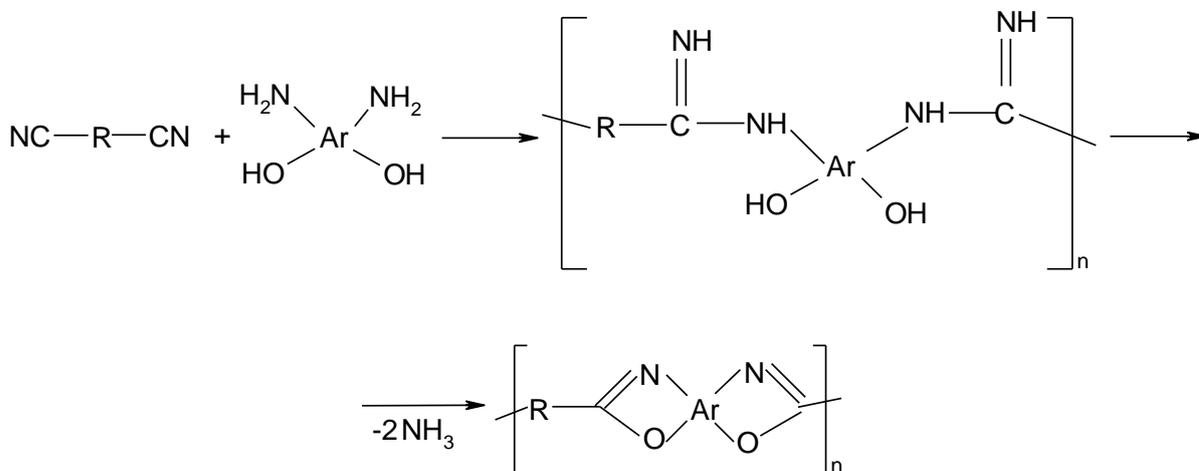
NaOCl образуются поли-N-хлорамидины, которые внутримолекулярно циклизируются в ПБИ в присутствии оснований[11]:



Все ПБИ при горячем прессовании образуют хрупкие пленки и непригодны в качестве связующего для композиционных пластиков.

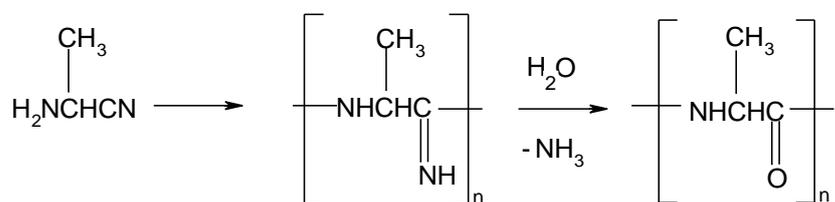
Интересный способ получения ПБИ на основе тетрааминов и динитрилов представлен в работе [12] с использованием $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ при 210°C в N-МП в течение 24 часов, но образующийся полимер, к сожалению, не имел высокие ММ ($[\eta]$ 0.1-0/21 дл/г (ДМФА, 25°C)).

Многочисленные работы преимущественно японскими исследователями проводились по получению полибензоксазолов путем поликонденсация алифатических или ароматических динитрилов с бис(орто-аминофенолами) или их гидрохлоридами по следующей схеме [13-15]:

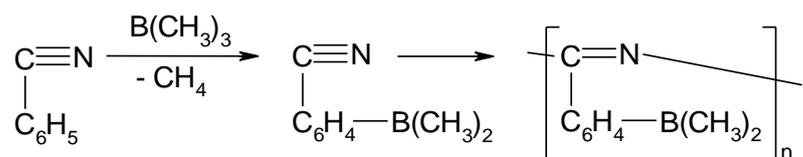


Максимальная приведенная вязкость полученных полимеров в серной кислоте составила 0.7 дл/г. При гомополимеризации мономеров с необходимыми функциональными группами в похожих условиях образуется полибензоксазол с более низкими ММ [16].

Нагреванием до 130 °С α-аминопропионитрила в присутствии катализатора получен ПАД, который при гидролизе превращается в полиаланин [6]:

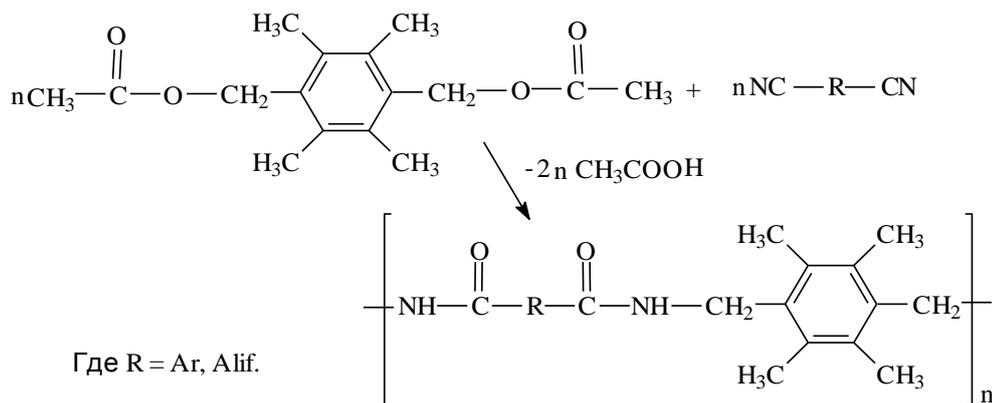


Полимеризация с раскрытием связи C≡N протекает при обработке бензонитрила триметилбором. При 300 °С получают полимер, состоящий из остатков бензонитрила, в котором один из атомов водорода замещен на группу -B(CH₃)₂. Реакция протекает с выделением метана по следующей схеме [6]:



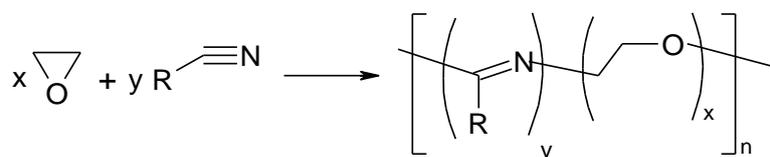
В отличие от межмолекулярной термической полимеризации нитрилов, внутримолекулярное взаимодействие нитрильных групп полимеров на основе акрилонитрила, метакрилонитрила, цианацетилена и др. хорошо известно. В результате полимераналогичных взаимодействий образуются разнообразные полимеры циклоцепного строения с азометиновой связью, окрашенные в черный цвет способные выдерживать нагревание до высоких температур и обладающие полупроводниковыми свойствами и электронной проводимостью [17].

Рамп использовал для синтеза АПА ($\eta_{\text{лог}} = 0.67\text{-}0.96$ дл/г (мета-крезол, 25 °С)) реакцию Риттера[18]. При взаимодействии бис-(ацетоксиметил)-дуrolа с нитрилами в присутствии H₂SO₄ с выходом до 94 %.



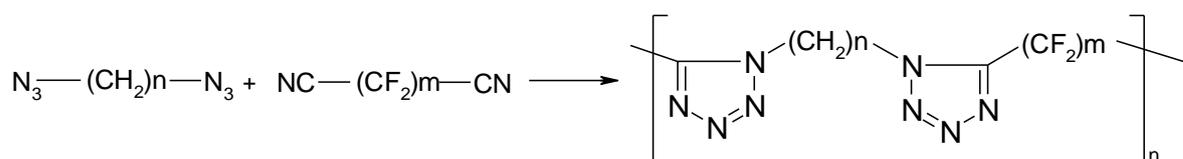
Подобное взаимодействие протекает между пара-ксилиленгликолями и динитрилами с образованием хорошо растворимых АПА [19]

При нагревании ацетонитрила, бензонитрила или их галогензамещенных производных с эпихлоргидрином или окисью этилена в присутствии хлорного олова, хлористого цинка, смесей алколюатов алюминия с хлористым алюминием, хлористым цинком и др. наблюдается образование низковязких сополимеров [6]:



Там же представлен интересный метод получения сравнительно высокомолекулярные ПА при взаимодействии в серной кислоте различных алифатических динитрилов с триоксаном.

Органические азиды присоединяются к нитрилам с сильно пониженной электронной плотностью у цианогруппы, например, к этиловому эфиру цианомуравьиной кислоты, алифатическим перфторнитрилам. Взаимодействием диазидов с нитрилами перфтордикарбоновых кислот получены полимеры [6]:



Реакцию проводят при нагревании до 130-150 °С без катализатора.

Таким образом, благодаря высокой реакционной способности нитрильной группы в реакциях с разнообразными соединениями массив получаемых полимеров чрезвычайно разнообразен.

2.1.2 Химические превращения полимеров

Химические превращения полимеров позволяют создавать многочисленные новые классы высокомолекулярных соединений и в широких пределах изменять их свойства и области применения. Некоторые полимеры вообще нельзя получить непосредственным синтезом из низкомолекулярных соединений вследствие неустойчивости мономеров. Так, поливиниловый спирт не может быть получен полимеризацией мономера: его синтезируют омылением готового полимера – поливинилацетата. Ацетилированием поливинилового спирта получают различные поливинилацетали. Только путем взаимодействия каучуков с серой и другими полифункциональными соединениями (вулканизация) могут быть получены резины. Наконец, к химическим превращениям относится направленная деструкция полимеров, часто применяемая для регулирования их ММ [20].

Вообще, химические реакции макромолекул в принципе не отличаются от реакций классической органической химии, но большие размеры и сложности строения обуславливают специфические особенности этих превращений, отражающиеся, в основном, на скорости их протекания. В результате многочисленных исследований таких превращений удалось определить ряд факторов, определяющих особенности реакций в полимерах. Это доступность функциональных групп, эффект соседних групп, влияние длины цепи, конфигурационный, конформационный, электростатический, надмолекулярный, кооперативный и эффект неомогенной активности [21].

Реакции высокомолекулярных соединений принято разделять на

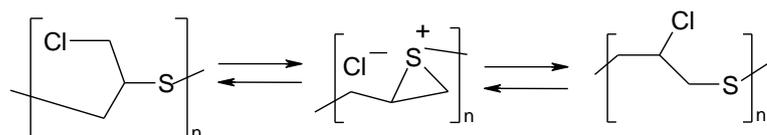
процессы, идущие с изменением молекулярной массы (сшивка, отверждение, деструкция) и на те, при которых степень полимеризации остается постоянной это полимераналогичные и внутримолекулярные превращения. В соответствии с направлением исследования более подробно остановимся на двух последних.

Полимераналогичными называют процессы взаимодействия функциональных групп макромолекул с низкомолекулярными реагентами, не влияющие на степень полимеризации и строение основной цепи и приводящие к получению полимераналогов. К внутримолекулярным относят превращения, приводящие к изменению строения основной полимерной цепи, а иногда и химического состава макромолекулы, но обычно не сопровождающиеся присоединением реагентов. Они происходят вследствие внутримолекулярных перегруппировок в боковых группах и основной полимерной цепи или в результате изомерных превращений (циклизации, изомеризации, миграции двойных связей, образование ненасыщенных связей) при действии света, излучений высокой энергии, тепла, химических реагентов (которые не входят в состав полимера) [20].

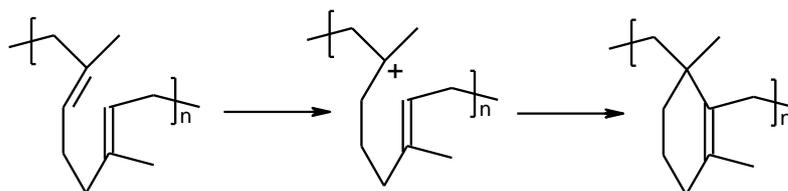
Изомерные превращения зачастую являются побочной реакцией, сопровождающей процессы переработки эластомеров. Так, изомерные превращения происходят при серной вулканизации непредельных каучуков и являются одной из причин снижения прочности резин. В то же время ряд продуктов изомеризации находит применение в технике. Например, циклизованный латекс натурального каучука используют при производстве латексных изделий. Циклокаучуки благодаря их высокой химической стойкости, водо- и атмосферостойкости применяют для изготовления лакокрасочных антикоррозионных и электроизоляционных покрытий. Циклизованный каучук может быть использован в качестве наполнителя в светлых подошвенных резинах с целью повышения их износостойкости. Частичная цис-транс-изомеризация цис-полиизопрена и цис-полибутадиена

способствует повышению их морозостойкости, так как замедляются процессы кристаллизации.

В работах [22, 23] представлена интересная обратимая изомеризация поли[(хлорметил)этиленсульфида] в хлороформе, в дихлорметане и в нитробензоле. Реакция хорошо описывается уравнением первого порядка. Отмечено, что увеличение скорости на 40% наблюдается при замене хлороформа на нитробензол.

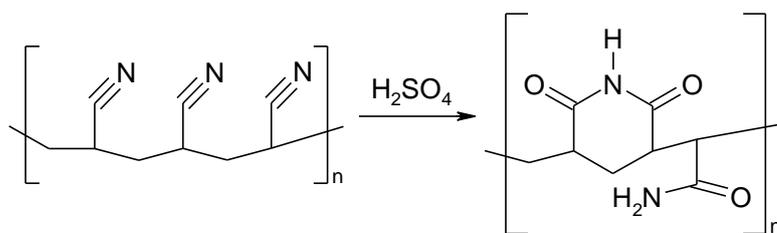


Примером образования циклов за счет двойных связей в основной цепи может служить внутримолекулярная циклизация каучуков под действием протонных или апротонных кислот. В процессе циклизации в цепи образуются шестичленные циклы, содержащие двойную связь:

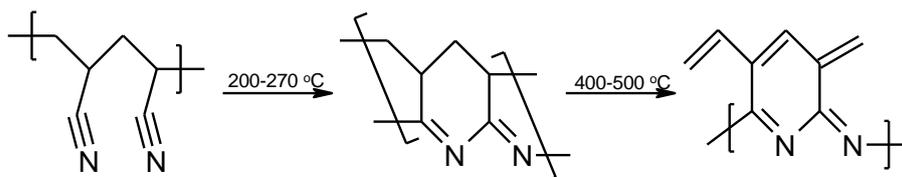


Сополимеры стирола и акриловой кислоты и ее производных (хлорангидриды, эфиры) вступают в условиях реакции Фриделя-Крафтса в межфрагментарную реакцию циклизации с участием ароматического кольца.

В результате полимераналогичных превращений часто могут происходить не одна, а несколько параллельных реакций. В этом случае обычно образуются сополимеры сложного строения. Например, при действии на полиакрилонитрил концентрированной серной кислоты (на холоду) происходит две реакции – образование имидных звеньев в основной цепи и боковых групп акриламида, вследствие которых гомополимер превращается в сополимер:

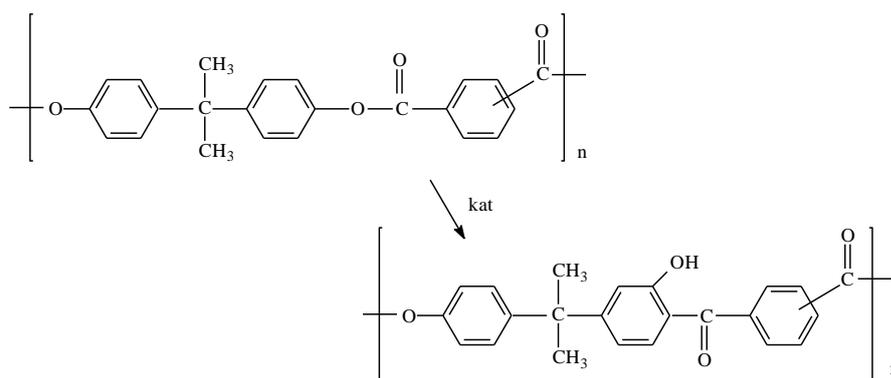


Тогда как при термической обработке полиакрилонитрила протекают также одновременно циклизация и образование двойных связей вследствие дегидрирования:



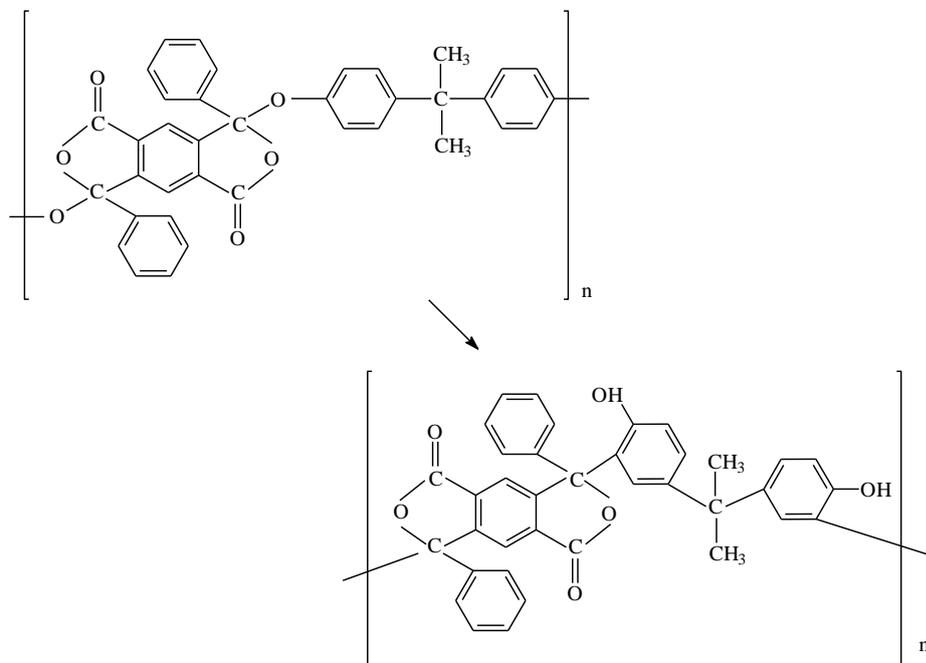
В результате этих реакций образуются термостойкие полимеры лестничного типа.

В.В. Коршак, С.В. Виноградова, С.А. Силинг одними из первых применили перегруппировку, характерную для модельного соединения, в соответствующей макромолекуле. Перегруппировка Фриса в полиарилатах проходит при фрагментации исходной цепи под действием каталитического количества $AlCl_3$ (молярное соотношение полиарилат : катализатор, равно 1 : 0.2-0.3) при 120-160 °С и продолжительности 1-2 часа, при этом ММ полиарилата при трансформации не изменяется [24]:



Полимерам, подвергнутым перегруппировке Фриса, характерна повышенная, по сравнению с исходными, устойчивость к УФ-облучению, термической деструкции и термореактивность.

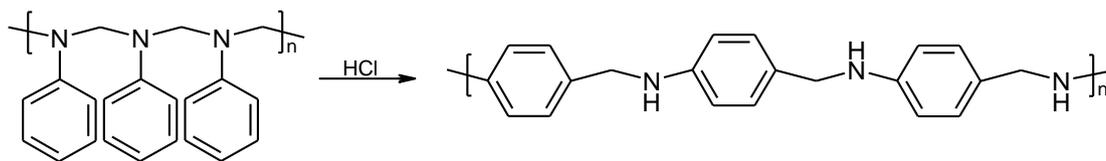
С.В. Виноградовой, С.Н. Салазкиным и сотр. осуществлено превращение простых ароматических полиэфиров, содержащих феноксифталидные фрагменты, в полиарилены со свободными гидроксильными группами [25].



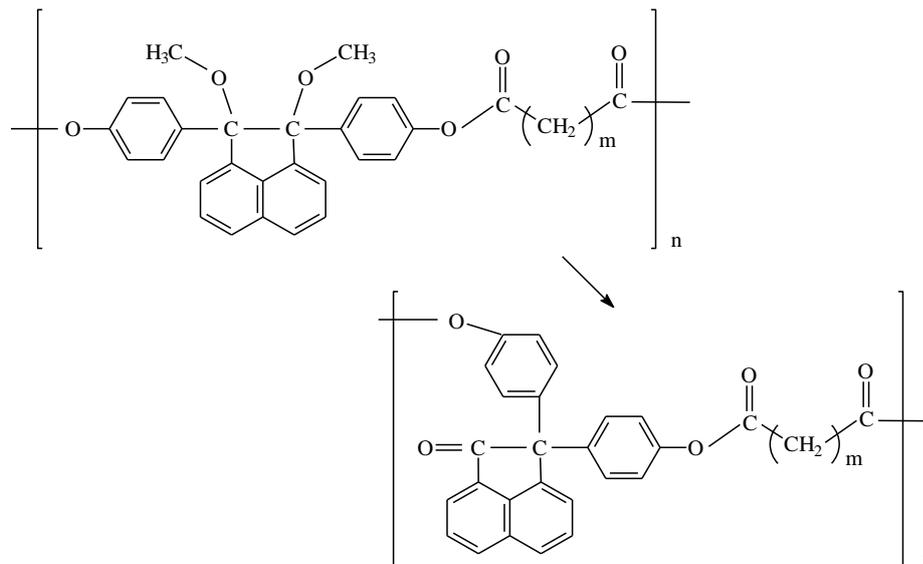
Такая перегруппировка происходит в растворе бензола и нитробензола при 25-100 °С в течение 5-24 часов под действием катализатора-AlCl₃ (молярное соотношение полимер : катализатор, равно 1 : 0.08-0.02). Однако перегруппировка проходит и в результате чисто термического воздействия при 200-300 °С в течение 7-10 часов до степени превращения 70-80%.

Образование свободных гидроксильных групп в бензольном кольце как показано в работе [26] можно достичь в результате перегруппировки Кляйзена аллилфениловых эфиров и N-аллилзамещенных соединений. Количественное превращение осуществляется в N,N-диэтиланилине в течение 5-7 часов при 170 °С.

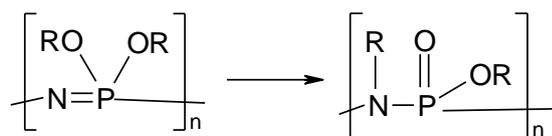
В качестве примера внутримолекулярных перегруппировок можно привести превращение полиангидроформальдегиданилина в кислой среде в поли-пара-бензиламин:



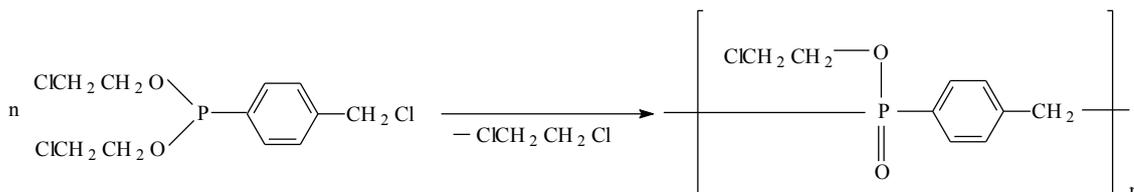
Японскими исследователями осуществлена пинаколиновая перегруппировка полиэфира катализируемая трифторуксусной кислотой в среде бензола. Реакция проходит в сравнительно мягких условиях при 25 °С, 30 минут и мольной концентрации катализатора 0.32 моль/л.[27]



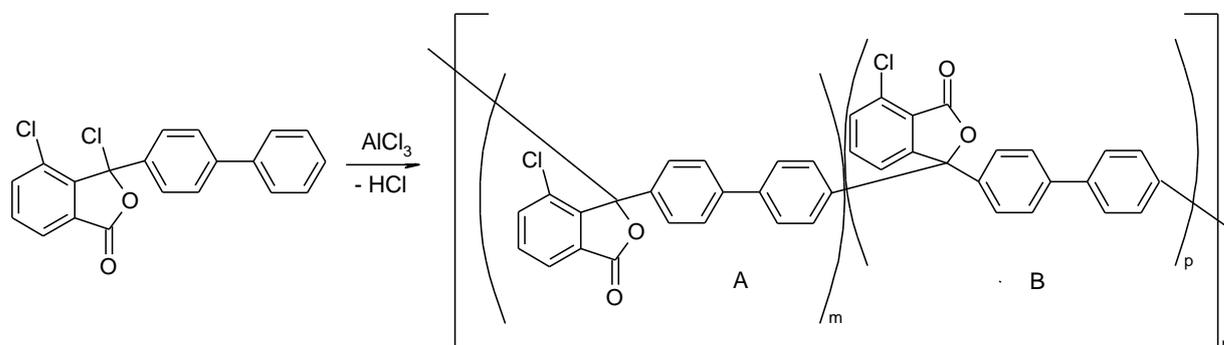
Весьма, интересная перегруппировка фосфазенов, содержащих алкоксильные группы, продемонстрирована в работах [28]. Реакция протекает при 140-150 °С в течение 6-10 часов по нижеследующей схеме:



Примером ПК на основе реакции перегруппировки является получение фосфорорганических соединений перегруппировкой Арбузова [29].

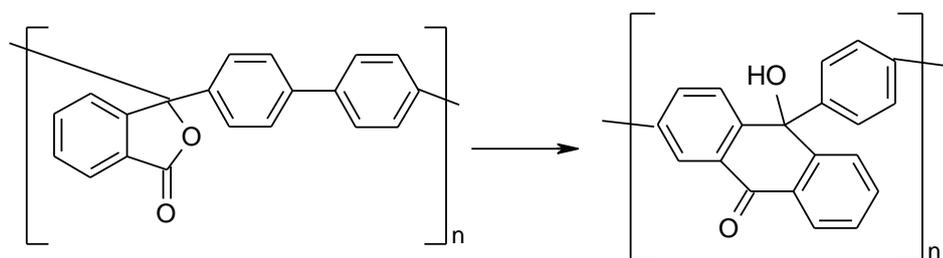


При гомополиконденсации мономера, содержащего хлор в положении 4 фталидного цикла по нижеследующей схеме Золотухиным М.Г. и сотр. вместо ожидаемого полимера вида А было установлено образование другого соединения с двумя примерно равными повторяющимися звеньями А и В.



В работах [30] авторы довольно обоснованно предлагают механизм перегруппировки звеньев вида А в В связанный с переносом карбокатионного центра и арильного заместителя. Было установлено, что 4-Cl, 4-F и 6-Br замещенные мономеры оказывают наиболее сильное влияние на перегруппировку, в то время как хлор и нитрогруппа в 5- и 6-положениях фталидного цикла на реакцию не влияют.

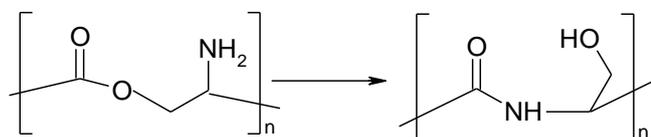
Далее этими же исследователями при изучении растворимости полифталидилиденариленов было найдено, что эти полимеры в растворителях с большими значениями функции кислотности (концентрированная серная, хлорсульфоновая кислота) подвергаются необратимой перегруппировке по схеме [31]:



Отмечено, что на скорость трансформации существенное влияние оказывает концентрация кислоты, особенно ярко это выражено для серной

кислоты в интервале 96-100 % где реакция в некоторых случаях протекает за несколько минут при комнатной температуре.

Интересным примером O→N миграции является перегруппировка полиэфира(L-серина) в поли(L-серин) по нижеследующей схеме



Авторами работы [32] отмечено, что превращение проходит в течение нескольких часов в полярных растворителях при температурах не превышающих 60-70 °С.

Таким образом, в настоящее время известно большое количество примеров полимераналогичных и внутримолекулярных превращений, которые позволяют получать совершенно новые виды высокомолекулярных соединений на основе предварительно полученных полимерных цепей с интересным, а иногда и уникальным набором свойств. Среди таких превращений особый интерес представляют макромолекулярные перегруппировки, позволяющие качественно изменять существующую полимерную цепь в вид, который практически невозможно получить классическими реакциями полимеризации и поликонденсации.

2.1.3 Молекулярные перегруппировки в органических соединениях

В подавляющем большинстве случаев в органических реакциях затрагиваются и претерпевают изменения лишь отдельные участки реагирующих молекул при этом группы атомов в неизменном виде переходят из одной молекулы в другую. Это явление, замеченное еще во времена теории радикалов, имело и имеет важное значение для установления строения молекул с помощью химических методов исследования. В настоящее время известно довольно большое число реакций, при которых

происходит изменение взаимного расположения атомов в молекуле, места кратных связей и их кратности. Такие химические реакции называют молекулярными перегруппировками. Они осуществляются с сохранением атомного состава молекулы или с его изменением при перемещении мигрирующей группы от одного атома к другому. Обычно осуществляется миграция к соседнему атому (1,2-сдвиг), но возможно перемещение к атомам, находящимся на значительном расстоянии. В зависимости от того, какой тип мигрирующей группы перемещается перегруппировки принято подразделять на нуклеофильные или анионотропные в ходе которых происходит миграция группы со своей парой электронов к электронодефицитному центру и на электрофильные или катионотропные где происходит миграция группы к углеродному атому, содержащему неподеленную пару электронов. Также перегруппировки классифицируются на стереоспецифичные и нестереоспецифичные, по характеру взаимодействия на внутри- и межмолекулярные[33, 34].

В целом перегруппировка это химическая реакция и для ее осуществления в одной молекуле должны присутствовать реакционноспособные группы способные в определенных условиях взаимодействовать между собой с образованием более стабильного соединения. На первый взгляд, таутомерия, таутомерное равновесие может являться инициатором таких процессов, однако это не до конца верно, поскольку таутомерное равновесие предполагает всегда присутствие двух форм, соотношение которых определяется средой, температурой и т.п. и возможностью их взаимного превращения, тогда как в перегруппировках обратные процессы невозможны. Таким образом, таутомерия, процессы изомеризации, реакции замещения или изменения функциональной группы, сопряженные с образованием или разрывом непосредственно той связи, по которой идет реакция, не могут считаться перегруппировками.

Нуклеофильные 1,2-сдвиги встречаются намного чаще, чем

электрофильные или свободнорадикальные. Причину этого можно понять, рассмотрев переходные состояния таких реакций. Представим интермедиат для всех трех случаев следующей структурой:

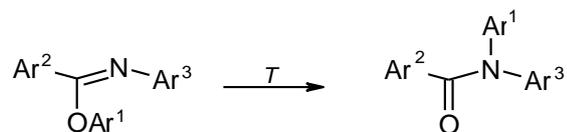


Два электрона связи A-R перекрываются с орбиталью атома В, которая содержит 0, 1 или 2 электрона в случае нуклеофильных, свободнорадикальных или электрофильных миграций соответственно.

Перекрывание этих орбиталей приводит к трем новым орбиталям (одной связывающей и двум вырожденным разрыхляющим орбиталям). Поскольку в нуклеофильной миграции участвуют только два электрона, они могут занять связывающую орбиталь, поэтому переходное состояние характеризуется низкой энергией. Однако в свободнорадикальных и электрофильных перегруппировках имеется три и четыре электрона соответственно, и они вынуждены занимать не только связывающую, но и разрыхляющие орбитали. По этой причине при свободнорадикальных или электрофильных 1,2-сдвигах мигрирующей группой R обычно оказывается арил- или некоторые другие группы, способные принять один или два лишних электрона и таким образом эффективно удалить их из трехчленного переходного состояния [34].

Перегруппировка Чепмена - это термически индуцируемая реакция внутримолекулярной изомеризации иминоэфиров в N,N-диариламида карбоновых кислот. Перегруппировка была открыта Муммом, Гессом и Фольквартцем [35], описавшими в 1815 г. превращение родоначального соединения этого типа фенилового эфира N-фенилбензиминовой кислоты в дифенилбензамид. Другие примеры этой реакции стали известны только в 1925 г., когда была опубликована первая работа Чепмена [36]. Поскольку он

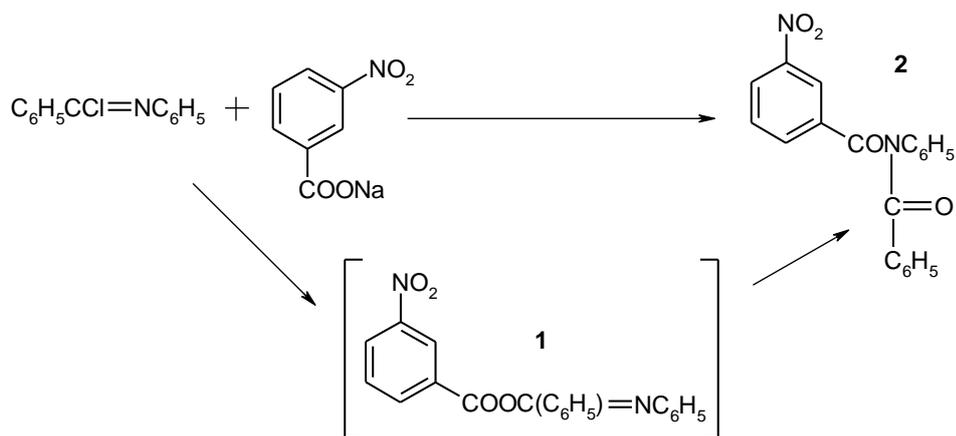
не только изучил механизм реакции, но также использовал ее как общий метод синтеза дифениламинов [37], эту реакцию стали называть его именем:



Установлено, что электроноакцепторные заместители в радикале Ar^1 облегчают, а электронодонорные затрудняют реакцию. Электроноакцепторные заместители в радикале Ar^3 незначительно замедляют реакцию, тогда как в радикале Ar^2 , они практически не оказывают никакого эффекта на скорость реакции. Установлено также, что соединения с заместителями в орто-положении радикала Ar^1 , перегруппировываются быстрее, чем соединения с соответствующими пара-заместителями [37].

Перегруппировка эффективно протекает и в высококипящих растворителях нитробензоле, бифениле, дифениловом эфире. Имидоэфиры, полученные из орто-нитрофенола, перегруппировываются в кипящем анизоле и даже в пиридине [38].

В основе получения N-фенилзамещенных имидов на основе смешанных ангидридов карбоновых и имидокислот лежит перегруппировка Мумма-Хессе, заключающаяся в 1,3 миграции ацильной группы от кислорода к азоту. Так, в результате взаимодействия N-фенилбензимидаилхлорида с мета-нитробензоатом натрия вместо ожидаемого продукта 1 получается имид 2 [39].



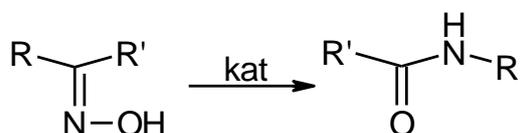
Крамер и Баэр попытались получить смешанные ангидриды имидокислот из ИХ, карбоновых кислот и ТЭА. Как и раньше, не удалось выделить промежуточных соединений, а имиды были получены почти с количественными выходами. В отсутствие триэтиламина происходила реакция, аналогичная распаду Пиннера; при этом были выделены амиды и ацилгалогениды. Например, хлористый бензоил образуется в соответствии с приведенным уравнением с выходом 90% [40].



Факт того, что ни в одном из известных случаев не удалось выделить О-ацилированного соединения, говорит о их низкой устойчивости из-за быстро протекающей перегруппировки.

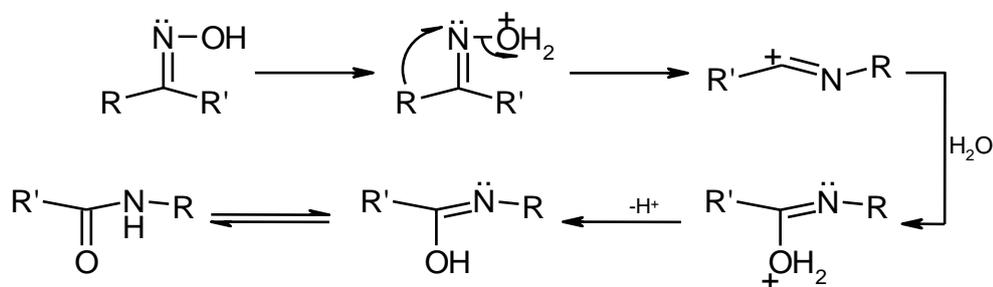
Перегруппировки Чепмена и Мумма-Хесса проходят внутримолекулярно через стадию переходных четырехчленных соединений и являются разновидностями широко известной в органической химии – перегруппировки Бекмана.

Такая трансформация протекает в оксимах с образованием замещенных амидов под действием концентрированных H_2SO_4 , муравьиной кислоты, жидкого SO_2 , PCl_5 , $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$, SOCl_2 , силикагеля и полифосфорной кислоты по схеме:



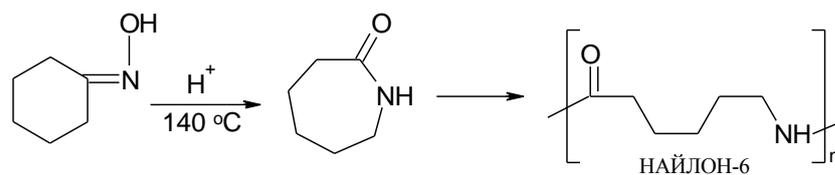
Мигрирующая группа обычно находится в антиположении к гидроксильной, что часто используется как метод определения конфигурации оксима. Однако это не всегда однозначно. Известно, что в некоторых оксимах мигрирует син-группа, в других же, особенно в таких, где и R, и R' - алкилы, образуются смеси двух возможных амидов. Такое поведение не обязательно означает, что син-группа действительно мигрирует. В большинстве случаев в условиях реакции оксим изомеризуется раньше, чем происходит миграция. Круг таких реакций весьма широк: R и R' могут быть алкилом, арилом или водородом. Однако водород мигрирует очень редко, так что реакция не обязательно должна приводить к превращению альдоксимов в незамещенные амиды RCONH₂. Такую конверсию все-таки можно осуществить путем обработки альдоксима ацетатом никеля в нейтральных условиях или нагреванием в течение 60 ч при 100 °С в адсорбированном на силикагеле состоянии. При получении оксима из алкиларилкетона преимущественно мигрирует арильная группа.

Предполагается, что перегруппировка протекает следующим путем:



Перегруппировку Бекмана способны претерпевать не только оксимы, но и эфиры оксимов под действием многих кислот, органических и неорганических. Побочными реакциями являются реакции образования нитрилов («аномальная» перегруппировка Бекмана) [35].

Похоже, что самое важное промышленное применение перегруппировок (перегруппировка Бекмана) состоит в синтезе капролактама из оксима циклогексанона, который в дальнейшем используют для получения капронового волокна по схеме:



2.1.4 Ионные жидкости в синтезе полимеров

Существующие известные экологические проблемы определяют необходимость развития процессов, технологий, методов, соответствующих принципам «зеленой химии». В этой связи ИЖ являются крайне привлекательной альтернативой для использования в качестве растворителей, катализаторов, теплоносителей, экстрагентов, электролитов, сенсоров, жидких кристаллов и т.д. [41-61]. Такой широкий спектр областей применения обусловлен следующим комплексом интересных свойств [61, 62]:

- негорючесть, малотоксичность, сравнительно высокая термостойкость, низкое давление насыщенных паров;
- широкий диапазон температур жидкого агрегатного состояния – около 300 – 400 градусов, от -80 °С до 350 °С. Для сравнения вода и органические растворители находятся в жидком состоянии в значительно более узком диапазоне – около 100 °С, а аммиак, в котором также проводят некоторые реакции, – лишь 44 °С. Это преимущество ионных жидкостей чрезвычайно важно для химической технологии;
- являются высокополярными, но слабокоординирующими растворителями для широкого круга неорганических, органических и полимерных соединений;
- для некоторых ИЖ характерна кислотность по Бренстеду или Льюису, а также суперкислотные свойства, которые контролируются и варьируются в широких интервалах.

Вообще, ИЖ это соли, находящиеся приблизительно от -90 до +150 °С в жидком состоянии. Такими низкими температурами плавления в

значительном большинстве обладают соли, содержащие органический катион, соединенный с неорганическим анионом. В настоящее время известно множество комбинаций органических катионов с различными противоионами [60] – около 1×10^{18} , наиболее распространенными катионами, среди которых являются: пиридиниевые, имидазолиевые, алкиламмониевые, алкилфосфониевые и синтезированные относительно недавно: гуанидиниевые, пиперидиниевые, пирролиевые, пирролидиниевые, морфолиниевые, холиниевые, пиперазиниевые, тиазолиевые. Очевидно, что свойства ИЖ определяются взаимным соответствием катиона и аниона, размерами, геометрией и распределением заряда [61]. Несимметричность строения, а также пространственная изолированность зарядов препятствует организации кристаллической структуры и обуславливает ионный (а не молекулярный) характер жидкой фазы. Наиболее часто в качестве анионов используют хлориды, бромиды, нитраты, гексафторфосфаты и тетрафторбораты. Введение различных анионов позволяет варьировать такие свойства как гидрофобность, вязкость, плотность ИЖ даже при использовании одного и того же катиона. Так, на пример, ИЖ с 1-н-бутил-3-метилимидазольным катионом и PF_6 анионом не растворима в воде, но если поменять анион на BF_4 , то ИЖ становится растворимой. Для ионных жидкостей с температурой плавления ниже комнатной часто применяют ассиметричные катионы N,N-диалкилимидазолия с различными анионами. От размера и ассиметрии катиона зависит температура плавления ИЖ. Так, при увеличении объема и ассиметричности катиона температура плавления понижается, но дальнейшее увеличение разветвленности алкильной цепочки приводит к повышению точки плавления.

Для применения ИЖ в синтезе полимеров наряду с хорошей растворяющей способностью и широкого диапазона жидкого состояния в некоторых случаях важна и ее кислотность. Поскольку это свойство открывает возможность использования ИЖ одновременно как растворителя,

так и катализатора. Кислотные свойства ИЖ, в основном, определяются двумя факторами: природой аниона и мольным соотношением органической и неорганической солей [61-62]. Ионные жидкости с хлоридом алюминия, фторидами фосфора и бора используются наиболее часто и достаточно подробно изучены. Типичными примерами являются расплавы солей, получаемые из безводного хлорида алюминия и кватернизованной соли аммония, например, хлорида 1-этил-3-метилимидазолия (1-Et-3-MeImCl), алкилпиридиния и др. Ионная жидкость $AlCl_3$ -1-Et-3-MeImCl включает в себе целый набор ионных жидкостей, физические свойства которых и Льюисовская кислотность определяются мольным отношением входящих в нее солей. Реакция автосольволиза, отвечающая за кислотность этих расплавов протекает следующим образом:

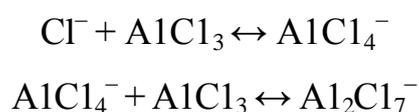


Константа равновесия этой реакции при 30 °С составляет 10^{-18} . Эта реакция объясняет существование в хлоралюминатных ИЖ так называемой «латентной» или скрытой кислотности. Действительно, при наличии в системе хлорид-ионов, которые проявляют свойства основания Льюиса, кислотность ИЖ будет изменяться за счет сдвига равновесия.

Поскольку ионные жидкости содержат галогениды металлов, чаще всего они обладают Льюисовской кислотностью. Ионные жидкости с Льюисовской кислотностью, кроме органического катиона, содержат преимущественно анионы $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$, хотя в них обнаружены и более тяжелые анионы. Ионную жидкость называют основной (несмотря на то, что она все еще обладает кислотностью), если она содержит органический катион и анионы Cl^- и $AlCl_4^-$ и доля галогенида металла в ней меньше 0.5. Если $X_{MHaln} = 0.5$ – ионная жидкость нейтральна, при $X_{MHaln} > 0.5$ ионная жидкость обладает сильными кислотными, а в некоторых случаях и суперкислотными свойствами.

Кислотность ионных жидкостей может возникать и в результате образования HCl при частичном гидролизе галогенидметаллатного аниона.

В случае ионных жидкостей на основе галогенидов металлов, источником Льюисовской кислотности является присутствие ионов $M^{n+}Na_{n+1}$ и особенно полиядерных анионов таких как $Al_2Cl_7^-$ или $Al_3Cl_{10}^-$. Сдвиг равновесия от основной формы (анион Cl^-), к нейтральной (анион $AlCl_4^-$) и кислой форме (анион $Al_2Cl_7^-$) для ионных жидкостей можно представить следующим образом:



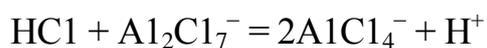
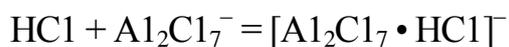
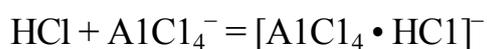
Например, в [63] приведены данные спектроскопии КР для ионной жидкости N-н-бутилпиридиний хлорид – $AlCl_3$ с различным содержанием хлорида алюминия. Из спектров видно, что при мольном соотношении компонентов ионной жидкости 1:1, хлорид алюминия представлен ионами $AlCl_4^-$, при соотношении 1:2 в составе ионной жидкости присутствуют только ионы $Al_2Cl_7^-$, а при соотношении компонентов равном 1 : 1,5 в ионной жидкости присутствуют ионы $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ в равном количестве.

Во многих случаях ИЖ проявляют и брэнстедовскую кислотность [64]. Протонная кислотность может быть связана с наличием протона на кватернизованном атоме азота, или с протоном, содержащимся в анионе, например, HSO_4^- , $H_2PO_4^-$. Кроме того, в случае N-гетероциклических катионов, например, имидазолия или пиридиния, содержащиеся в цикле протоны могут обладать сильными кислотными свойствами.

Явление суперкислотности ИЖ наблюдается, в основном, для расплавов, содержащих хлорид алюминия [65]. Часто это связано с присутствием сухого HCl, растворенного в ионной жидкости. Значение функции кислотности Гаммета H_0 для таких систем ($H_0 = -18$) показывает,

что кислотные свойства ИЖ сравнимы с кислотными свойствами HF-TaF₅ (H₀ = -16) и «магической кислоты» HF-SbF₅ или FSO₃H-SbF₅ (H₀ = -25). Все эти системы являются значительно более сильными кислотами, чем 100% H₂SO₄ (H₀ = -12, граница суперкислотности), твердые суперкислоты и гетерополикислоты, такие как SO₄²⁻/ZrO₂ (H₀ = -16), H₃PW₁₂O₄₀ (H₀ = -13,5) или H-Nafion (H₀ = -12).

Хлористый водород, растворенный в ИЖ, может участвовать в образовании делокализованных и чрезвычайно реакционноспособных протонов, сообщая ИЖ суперкислотные свойства за счет реакций [65, 66]:



Аддукт [Al₂Cl₇•HCl]⁻, скорее всего, имеет строение AlCl₄⁻•HCl...AlCl₃, которое объясняет причину суперкислотности.

Как принято считать [48], до конца прошлого века применение ИЖ в химии высокомолекулярных соединений ограничивалось полимеризацией олефинов (этилена, пропилена, *n*-бутилена-1) в присутствии катализаторов Циглера-Натта и Ni-катализаторов, а также электрохимическим синтезом электропроводящих полимеров (политиофен, полипиррол и др.) [61, 67, 68].

В начале 90-х годов были синтезированы атмосфероро- и влагоустойчивые ИЖ на основе катионов 1-этил-3-метилимидазолия (1-Et-3-MeIm)⁺, 1-бутил-3-метилимидазолия (1-Bu-3-MeIm)⁺ и фторсодержащих анионов BF₄⁻, PF₆⁻ [69, 70, 71]. Устойчивость к гидролизу и химическая инертность этих органических солей наряду с коммерческой доступностью [72] в значительной степени способствовали резкой интенсификации исследований в области полимерного синтеза с применением ИЖ.

На сегодняшний день осуществлено достаточно большое количество различных полимеризационных процессов в ИЖ. Здесь рассматриваются основные наиболее важные из них.

Электрохимическая полимеризация электропроводящих полимеров, таких как полипиррол, политиофен, полианилин, имеет ряд достоинств по сравнению с химическим синтезом: простота, скорость и возможность контролировать выход продукта регулированием толщины образующейся пленки. ИЖ, характеризующиеся высокой ионной проводимостью ($> 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$), широким электрохимическим окном стабильности ($> 4 \text{ В}$) и рядом других свойств, являются хорошими кандидатами на роль электролитов в электрохимической полимеризации [73].

Электрохимическая полимеризация различных мономеров в ИЖ описана в работах [73-75]. В качестве реакционных сред использовались соли на основе 1,3-диалкилимидазолия, алкилпиридиния и тетраалкиламмония и ряда фторсодержащих анионов, а также смеси ИЖ с традиционными органическими растворителями пропиленкарбонатом и ацетонитрилом.

Электрохимическое окисление 3-(4-фторфенил)тиофена [73] проводили в ИЖ, состоящих из имидазолиевого катиона: $[1\text{-Et-}2,3\text{-Me}_2\text{Im}]^+$ или $[1,3\text{-Et}_2\text{-}5\text{-MeIm}]^+$ и аниона $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. Пленки поли-3-(4-фторфенил)тиофена полученные в ИЖ, по электрохимическим характеристикам аналогичны пленкам, сформированным в обычных реакционных средах. Кроме того, отмечалось, что окисление протекало при более высоких окислительных потенциалах, чем в среде пропиленкарбоната или ацетонитрила. Этот факт объясняется намного меньшей стабильностью положительно заряженных макрорадикалов в вязких ионных средах и свидетельствует о перспективности электрохимического синтеза полимеров в таких растворителях.

В работе [74] изучено влияние природы ИЖ на электрохимическую полимеризацию пиррола и морфологию получаемых пленок. Синтез

осуществляли в имидазолиевых и пирролидиниевых ИЖ с фторсодержащими анионами, а также в смеси пропиленкарбонат/гексафторфосфат тетрабутиламмония. Исследования синтезированных полипирролов показало, что в ИЖ образуются пленки с более однородной и гладкой поверхностью, что приводит к улучшению их электрических и механических свойств.

Электрохимическая полимеризация пиррола, анилина и производных тиофена осуществлена в [1-Bu-3-MeIm]BF₄ [75]. В результате были получены высококачественные, прозрачные, электропроводящие пленки поли-3,4-этилендиокситиофена, полипиррола и полианилина. Также, авторами отмечается, что ионные растворители более устойчивы к воздействию окружающей среды, чем традиционные растворители и, как следствие, способствуют более длительному периоду стабильной работы электрохимических устройств.

В настоящее время известно достаточно большое количество работ, посвященных применению ИЖ в каталитической полимеризации олефинов. Однако в результате таких синтезов получают лишь низкомолекулярные продукты, кроме того, в ряде случаев наблюдается медленная дезактивация катализаторов, восстановление и повторное использование, которого не всегда возможно.

Полимеризация этилена с применением катализаторов Циглера-Натта была исследована Карлиным с сотр. [76-78]. В качестве реакционной среды использовалась слабокислотная ИЖ [1-Et-3-MeIm]Cl/AlCl₃ (1.0:1.1), а в качестве каталитических систем (циклопентадиенил)₂TiCl₂/AlCl_{3-n}Me_n или (циклопентадиенил)₂TiCl₂/AlCl_{3-n}Et_n, где n = 0-2. Продукты реакции представляли собой преимущественно C₄ и C₆ углеводороды.

Полимеризацию этилена проводили также в порах полиэфирсульфоновой мембраны [78], содержащей ИЖ [1-Et-3-MeIm]Cl/AlCl₃ (1.0:1.1) или [1-Et-3-MeIm]Cl/AlCl₃XCl, где X = Li, Na, K

(1.0:1.1:0.1) в присутствии никелевых катализаторов. При этом продуктами реакциями являлись ди- и тримеры.

ИЖ также использовались для олигомеризации пропилена [79, 80] и бутенов [81, 82]. В случае олигомеризации пропилена [79,80] в качестве катализатора использовался комплекс Ni(II), а в качестве ионного растворителя ИЖ, состоящая из хлорида алюминия и галогенида четвертичного аммония. Кроме того, были использованы ИЖ разной природы, при этом выход гексана не превышал 40 %. При полимеризации бутенов [81, 82] использовались ИЖ на основе 1,3-дизамещенного имидазолия, при этом образовывался продукт с ММ до 1000.

Основные закономерности свободно-радикальной полимеризации в ионных средах исследовались на примере полистирола [83, 84], полиметилметакрилата [83-88] и их сополимеров. В качестве реакционных сред чаще всего выполняли ИЖ на основе дизамещенного имидазолия с фторсодержащими анионами, а в качестве инициаторов использовались 2,2-азо(бис-изобутиронитрил) (АИБН) и перекись бензоила. Радикальная полимеризация в ИЖ характеризуется высокими скоростями процесса и высокими значениями ММ. Это объясняется тем, что полимерные цепи в ходе процесса сворачиваются в клубки, что существенно ограничивает доступ макрорадикалов друг к другу. В свою очередь, это приводит к снижению вероятности обрыва цепи за счет диспропорционирования или рекомбинации.

Хонг с сотр. [83,84] сравнили результаты полимеризации стирола и метилметакрилата в [1-Bu-3-MeIm]PF₆ и в бензоле. ММ полимеров, полученных в среде ИЖ, были значительно выше, чем в среде молекулярного растворителя. К тому же, скорость полимеризации в ионной среде в несколько раз превышала скорость реакции в бензоле.

Бентон и Бразель [85] проводили полимеризацию метилметакрилата в [1-Bu-3-MeIm]PF₆ и в метаноле. Было установлено, что в случае

использования ИЖ достигаются более высокие значения ММ. Кроме того, было отмечено, что скорость реакции в метаноле выше, чем в ионной среде. Следовательно, можно сделать вывод, что время жизни радикалов в ИЖ больше, чем в сильнополярных растворителях.

В одной из первых работ [88] коллектива Я.С. Выгодского, посвященной синтезу полимеров в ИЖ, было исследовано влияние природы ИЖ на выход и ММ образующегося полиметилметакрилата. Были использованы ИЖ на основе дизамещенного имидазолия разнообразного строения, при этом полимер с наиболее высокой ММ (5×10^6) был получен в среде $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{BF}_4$.

В работе [89] было изучено влияние строения мономеров, природы ионного растворителя и условий полимеризации на выход и ММ поли-С-винилтетразолов. В качестве ИЖ использовались соли с катионами 1,3-диалкилимидазолия и тетраалкилфосфония, в результате были получены полимеры с ММ до 2.2×10^6 .

В некоторых случаях, применение ИЖ может повлиять на структуру полимера. Ченг и др. [90] показали, что термическая стабильность полиакрилонитрила (ПАН), полученного радикальной полимеризацией в ИЖ, значительно улучшилась.

Высокая полярность ИЖ делает их привлекательными растворителями для ионных полимеризационных процессов. Однако, известно лишь несколько примеров успешного применения ИЖ в ионной полимеризации [91-94].

Катионная полимеризация стирола в ИЖ $[\text{BuMePy}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ с использованием бис-(оксалато)борной кислоты в качестве инициатора, по мнению авторов, протекает как «живая полимеризация» [91]. Синтез при 60°C проходил с высокой степенью конверсии, полученный полимер обладал сравнительно узким ММР.

Немного другие данные были отмечены для катионной полимеризации стирола в ИЖ $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{PF}_6$, с использованием каталитической системы, состоящей из 1-фенилэтилхлорида и TiCl_4 [93]. Реакция протекает с высокой степенью конверсии и умеренными скоростями с использованием небольшого количества сокатализатора и с низкими скоростями в отсутствие сокатализатора. Кроме того, авторами было высказано предположение, что инициирование полимеризации может происходить и за счет протонной кислоты (HPF_6), присутствующей в ИЖ как примесь. Для доказательства этого предположения, в качестве инициатора использовался также $\text{CH}_3\text{CHCl}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)$. На спектре синтезированного полимера обнаруживалось два вида макромолекул. Один из них содержит $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ -головную группу, сформированную путем прямого инициирования (ионизации $\text{CH}_3\text{CHCl}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)$), а другая группа сформирована непосредственной ионизацией молекулы стирола протонной кислотой (HPF_6). Таким образом, применение ИЖ как растворителя способствует ионизации инициатора, полимеризация протекает даже в отсутствие TiCl_4 .

Нелетучесть и термическая стабильность ИЖ делает их привлекательными растворителями для поликонденсации и полиприсоединения, в которых обычно требуются высокие температуры и возможность удаления летучих продуктов реакции (в случае поликонденсации). Основные закономерности поликонденсации в ИЖ были изучены на примерах полиимидов (ПИ) [95-97,99-102], полиэфиров [106-111] и полиамидов (ПА) [95,96,98, 103-105,112-127].

Для изучения эффективности применения ИЖ как реакционных сред и катализаторов для синтеза ПИ, Выгодским и др. была исследована реакция поликонденсации диангирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с 3,3-бис(4'-аминофенил)фталидом [95]. Данная работа была первой, в которой ИЖ были успешно применены как растворители и активирующие агенты для реакции поликонденсации. Полученные полимеры имели относительно

высокие ММ. В то время как синтез полиимидов в органических растворителях, таких как нитробензол и м-крезол, осуществлялся при температурах около 200 °С, в присутствии карбоновой кислоты в качестве катализатора

В работах [96, 97] также было рассмотрено влияние особенностей строения ИЖ на ММ различных ПИ. Лучшие результаты были получены в ИЖ с симметричным катионом. Использование гидрофобных жидкостей не приводило к образованию высокомолекулярных продуктов.

Франком и др. [101] были получены наночастицы ПИ гетерофазной поликонденсацией различных ароматических тетракарбоновых кислот и диаминов в ИЖ имидазолиевого типа. Благодаря амфифильному характеру ИЖ, нет необходимости в использовании поверхностно-активных веществ для стабилизации наночастиц. Низкое давление насыщенных паров и высокая термическая стабильность реакционной среды позволило проводить синтез при высоких температурах. Полученные наночастицы полимера, нерастворимые в ИЖ, могут быть легко отделены от растворителя центрифугированием. Исследования показали, что ПИ наночастицы обладают высокой термической стабильностью (температура начала разложения около 520 °С).

Поликонденсацией диэтилового эфира октан-1,8-дикарбоновой кислоты в среде ИЖ в присутствии биокатализатора (липаза), был получен полиэфир [106]. Интерес к использованию ИЖ 1-Bu-3-MeImPF₆ в каталитических процессах с участием липазы обусловлен сочетанием таких ее свойств, как полярность и гидрофобность. Эти свойства придают энзиму необходимую конформационную гибкость без существенного ухудшения его каталитически активной конформации. Использованию ИЖ в сочетании с энзимами для получения полиэфиров также посвящены работы [107-111].

Синтез ПА в ИЖ осуществляли поликонденсацией дикарбоновых кислот или их дихлорангидридов с диаминами, а также дикарбоновых кислот с диизоцианатами.

Синтез ароматических полиамидов в работах [95, 96] проводили поликонденсацией при 0-60 °С хлорангидридов тере- и изофталевой кислот, анилинфталеина, пара-фенилендиамина и 5(6)-амино-2-(4'-аминофенил)-бензимидазола в $[1,3-Bu_2Im]Br$, $[1,3-(C_5H_{11})_2Im]Br$, $[1,3-(Hex)_2Im]Br$, $[1,3-Bu_2Im]BF_4$, $[1-Et-3-MeIm](CF_3SO_2)_2N$.

Политерефталамид с наиболее высокой ММ получен в гомогенных условиях в $[1,3-Bu_2Im]Br$ при 40 °С с использованием 5(6)-амино-2-(4'-аминофенил)-бензимидазола в качестве исходного диамина.

В работе [98] Выгодский и др. использовали ИЖ в качестве растворителей для получения ПА «прямой поликонденсацией» дикарбоновых кислот и диаминов. Поликонденсация различных мономеров эффективно протекала в ИЖ с использованием трифенилфосфита как активирующего агента. Было изучено влияние строения ИЖ на ММ получаемых полимеров. Как оказалось, для ИЖ симметричного строения существует сильная зависимость между длиной алкильного радикала и ММ полимера, с увеличением длины алкильной цепи вязкость полимера увеличивается. Однако для ИЖ ассиметричного строения такого эффекта не наблюдалось.

Ароматические сополи(эфирамиды), содержащие 9,10-антрахиноновую группу в основной цепи были синтезированы по реакции поликонденсации терефталоилхлорида, пара-фенилендиамина и 1,4-дигидроксиантрахинона в имидазолиевых ИЖ различного типа [105]. В исследовании, проведенном Явари и др., были использованы ИЖ, состоящие из анионов и катионов с алкильной цепью различной длины. Как показали результаты исследования, наблюдалась сильная зависимость вязкости сополи(эфирамидов) от длины алкильного радикала ИЖ: с увеличением длины алкильной цепи ИЖ,

вязкость полимеров понижалась. Наличие амидных групп в основной цепи этих полимеров повышает их термостойкость.

Маллакпур и др. [112] впервые сообщили о применении ИЖ для синтеза ПА реакцией дикарбоновых кислот с диизоцианатами. Поликонденсация терефталевой кислоты с различными диизоцианатами, такими как 4,4'-метилден-бис-(4-фенилизоцианат), толуилин-2,4-диизоцианат, изофорондиизоцианат и гексаметилендиизоцианат, протекает в ИЖ тетрабутиламмоний бромид с использованием или без дибутилиндиллаурата в качестве катализатора. Реакция, проведенная в присутствии или в отсутствие дибутилиндиллаурата, давала схожие результаты, что указывает на отсутствие необходимости в использовании катализатора. Полученные ПА имели высокие ММ, в отличие от ПК в обычных растворителях с использованием дибутилиндиллаурата.

Позже аналогичными подходами были получены различные оптически-активные (со)ПА [113-127]. Во всех случаях реакция протекала за короткое время, с хорошим выходом, полученные полимеры обладали высокими ММ. Все ПА, имеющие объемные группировки в боковых цепях, были хорошо растворимы в различных растворителях.

Таким образом, на сегодняшний день ИЖ эффективно используются в различных реакциях полимеризации и поликонденсации. В ряде случаев ИЖ проявляют каталитическую активность.

2.2 Получение полимеров полимеризацией динитрилов с бисфенолами, дикарбоновыми кислотами, диаминами и изучение превращений полученных полимеров (обсуждение результатов)

Среди огромного разнообразия используемых мономеров и способов их взаимодействия для получения термостойких высокомолекулярных соединений, определенного внимания заслуживают ароматические

динитрилы прежде всего ввиду исключительных особенностей тройной функциональной связи углерод – азот таких как: легкость ее введения в молекулу, высокая реакционная способность, обусловленная уникальным сочетанием ненасыщенности, поляризуемости и невысокой чувствительностью к стерическим факторам. Также динитрилы являются удобным прекурсором для получения полимеров, содержащих азометиновую связь. Таким образом, в данной главе рассмотрены особенности получения и превращения высокомолекулярных соединений на основе динитрилов.

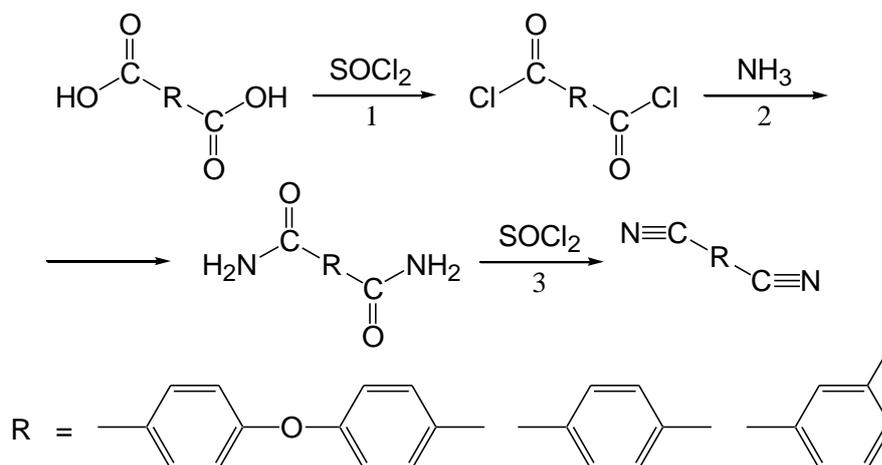
2.2.1 Синтез ароматических динитрилов

Первоначально для выполнения поставленных задач необходимо синтезировать динитрилы достаточного количества и качества. Классическими методами синтеза алифатических и ароматических нитрилов являются реакции нуклеофильного замещения алкил- или арилгалогенидов цианид-ионом [128]. В случае алкилгалогенидов обычно используют цианиды щелочных металлов, а реакцию проводят в водно-спиртовой среде при комнатной или повышенной температуре часто с использованием катализаторов межфазного переноса или цианид-ион в виде комплекса с 18-краун-6. Неактивированные арилгалогениды в обычных условиях не реагируют с цианидами металлов, однако замещение удается осуществить при нагревании галогенида с цианидом меди при высокой температуре ($>200^{\circ}\text{C}$) в присутствии пиридина [129]. Применение этих методов ограничено из-за использования весьма жестких условий. Кроме того, к недостаткам можно отнести амбидентный характер цианид-иона часто приводящий к образованию соответствующего изоцианида, который может стать при определенных условиях основным продуктом реакции.

Другой распространенный метод синтеза ароматических нитрилов состоит в отщеплении воды от первичных карбоксамидов [130]. Классический вариант этого метода заключается в нагревании амида с

такими реагентами, как пентаоксид фосфора или хлорангидриды кислот (например, пентахлорид фосфора, фосфорилхлорид, фосген и др.). Выходы продуктов таких реакций, как правило, достаточно высоки, однако они могут быть загрязнены побочными продуктами или исходными водоотнимающими реагентами. На наш взгляд, наиболее сбалансированным подходом является использование в качестве дегидратирующего агента тионил хлорида, поскольку побочными продуктами такой реакции будут легко удаляемые летучие вещества (SO_2 , HCl). Кроме того использование амидного растворителя (например, ДМФА) позволит увеличить выход целевого продукта, поскольку указанный растворитель является акцептором хлороводорода, тем самым равновесие реакции будет смещаться в сторону продуктов.

Таким образом, на наш взгляд, второй подход, основанный на использовании доступных соединений, является наиболее сбалансированным, использовали для получения ароматических дикарбоксамидов и динитрилов по следующей схеме:



Выбор таких дикарбоновых кислот в качестве исходных соединений для получения мономеров определялся, прежде всего, их широкой доступностью.

Хлорирование (реакция 1) производили действием 2-3 кратного избытка хлористого тионила на дикарбоновые кислоты в присутствии небольшого количества ДМФА. Реакция начинается спонтанно уже при комнатной температуре, продукт после отгонки избыточного хлористого тионила перекристаллизовывали из октана.

Дикарбоксамиды получали низкотемпературной конденсацией дихлорангидридов с концентрированным водным раствором аммиака (реакция 2). При этом в предварительно охлажденный до $-5 \div -7$ °С раствор концентрированного аммиака небольшими порциями при тщательном перемешивании добавляли твердый дихлорангидрид, так, чтобы температура не поднималась выше -5 °С. Продукты белого цвета перекристаллизовывали из водного ДМФА, многократно промывали водой. После очистки, полученные с высокими выходами диамида, имели, согласно таблицам 2.2.1, 2.2.2, температуры плавления, хорошо согласующиеся с литературными данными и элементный состав хорошо коррелирующие с расчетными данными.

Таблица 2.2.1. Характеристики диамидов

№	диамид	ВЫХОД, %	T _{пл} , °С	T _{пл} , °С (лит.) [131]
1	Диамид изофталевой кислоты	87.3	279.3-281.6	280
2	Диамид терефталевой кислоты	88.5	329.7-331.4	331-333
3	Диамид 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты	85.9	278.8-280.1	—

Таблица 2.2.2. Элементный анализ диамидов

№	диамид	брутто-формула	элементный состав, найдено/вычислено, %		
			С	Н	N
1	Диамид изофталевой кислоты	$C_8H_8O_2N_2$	<u>58.10</u>	<u>4.95</u>	<u>17.55</u>
			58.53	4.88	17.07
2	Диамид терефталевой кислоты	$C_8H_8O_2N_2$	<u>58.34</u>	<u>4.98</u>	<u>17.43</u>
			58.53	4.88	17.07
3	Диамид 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты	$C_{14}H_{12}O_2N_2$	<u>65.24</u>	<u>4.83</u>	<u>11.23</u>
			65.63	4.69	10.94

Полученные диамиды использовались не только как одни из мономеров для получения ПАД, но и как промежуточные продукты для получения ароматических динитрилов.

Отсутствие в литературе методик синтеза ароматических динитрилов дегидратацией дикарбоксамидов хлористым тиоилом предопределило поиск условий синтеза указанных соединений, позволяющих получить целевой продукт с высокими выходами.

Влияние основных параметров синтеза на выход конечного продукта отслеживали на примере получения динитрила 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты.

Проведенные нами исследования [132] подтвердили предположение о высокой эффективности совместного применения хлористого тионила с ДМФА. Влияние различных параметров на выход целевого продукта показано на рис. 2.2.1-2.2.3.

Влияние температуры синтеза на выход динитрила исследовали в диапазоне 20–60 °С, при этом оказалось, что наибольший выход достигается при 40 °С (рис. 2.2.1).

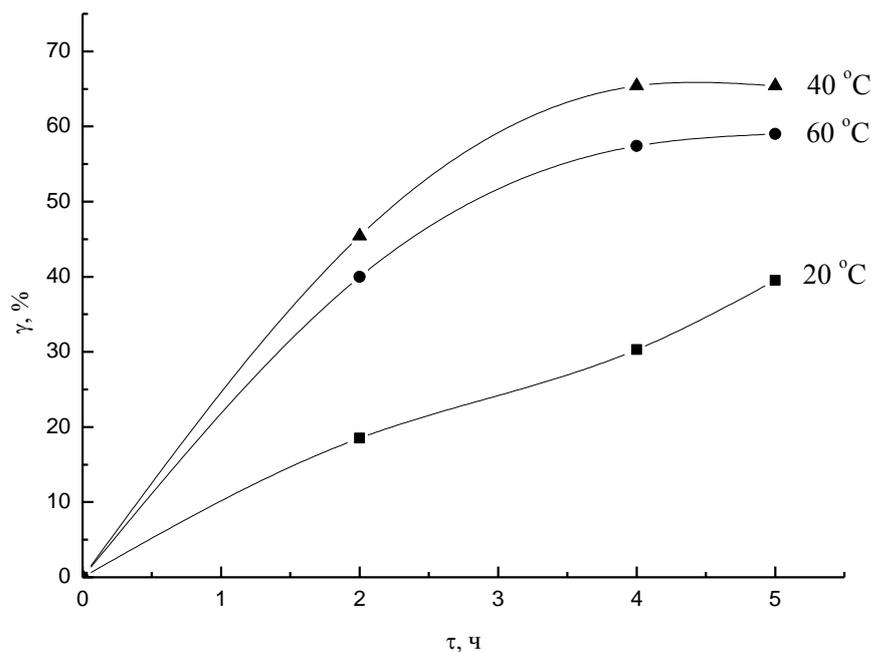


Рис. 2.2.1. Влияние температуры и продолжительности реакции на выход динитрила

На выход целевого продукта большое влияние оказывает мольное соотношение исходных реагентов, как видно из рисунка 2.2.2, использование, как недостатка, так и эквивалентного количества хлористого тионила приводит лишь к небольшим выходам динитрила, тогда как небольшой избыток дегидратирующего агента приводит к значительному увеличению выхода продукта реакции.

Дальнейшие исследования показали, что для получения динитрила с наибольшим выходом необходима концентрация исходных веществ равная 0.45-0.47 моль/л в растворе ДМФА (рис. 2.2.3).

Найденный оптимальный режим синтеза динитрила 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты позволил перейти к получению других динитрилов, характеристики которых представлены в таблице 2.2.3.

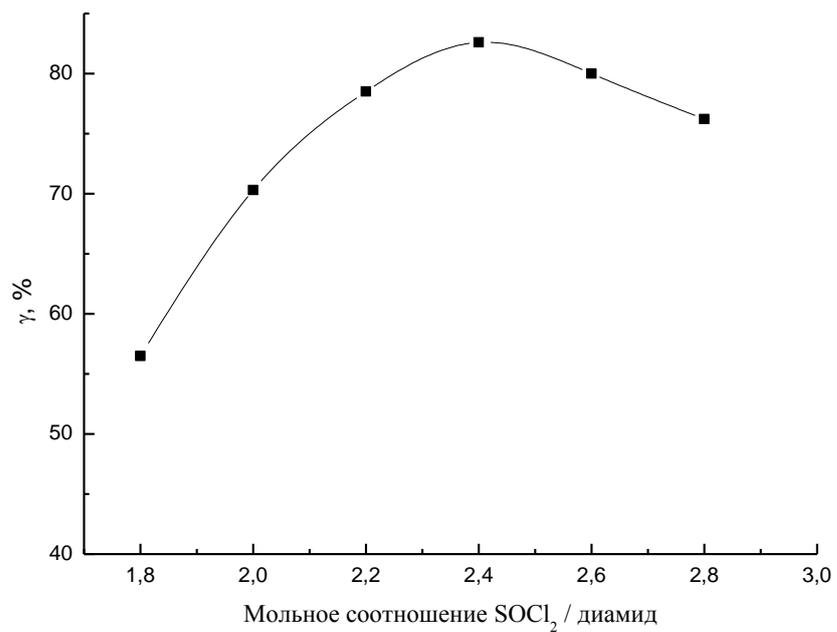


Рис. 2.2.2. Влияние мольного соотношения SOCl_2 / диамид на выход динитрила

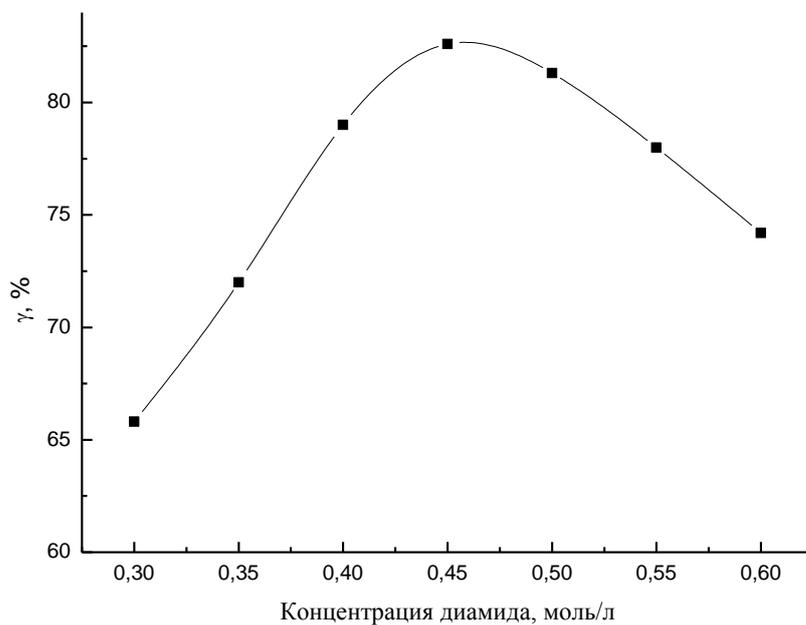


Рис. 2.2.3. Влияние концентрации диамида в растворе ДМФА на выход динитрила

Таблица 2.2.3. Характеристики динитрилов

№	динитрил	выход, %	T _{пл} , °C	T _{пл} , °C (лит.) [131]
1	Динитрил изофталевой кислоты	84.3	162.2-163.1	162
2	Динитрил терефталевой кислоты	85.6	221.0-222.4	222
3	Динитрил 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты	82.6	182.3-183.8	180

Таблица 2.2.4. Элементный анализ динитрилов

№	динитрил	брутто- формула	элементный состав, найденно/вычислено, %		
			C	H	N
1	Динитрил изофталевой кислоты	C ₈ H ₄ N ₂	<u>74.91</u>	<u>3.95</u>	<u>21.32</u>
			75.00	3.13	21.87
2	Динитрил терефталевой кислоты	C ₈ H ₄ N ₂	<u>74.94</u>	<u>3.83</u>	<u>21.43</u>
			75.00	3.13	21.87
3	Динитрил 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты	C ₁₄ H ₈ N ₂ O	<u>76.24</u>	<u>3.85</u>	<u>12.36</u>
			76.36	3.64	12.73

Состав полученных динитрилов подтвержден элементным анализом (таблица 2.2.4), а строение – ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах всех динитрилов присутствуют характеристическая полоса поглощения при ~2230 см⁻¹, соответствующая нитрильной группе, соединенной с ароматическим кольцом [133, 134].

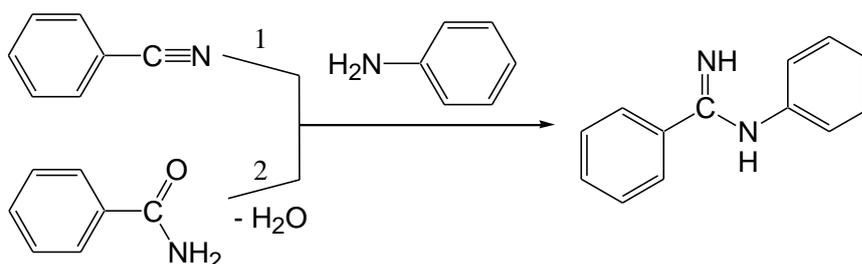
Таким образом, на данном этапе работы успешно осуществлен синтез ароматических дикарбоксамидов и динитрилов с высокими выходами. Установлено, что дегидратация диамидов эффективно протекает под действием хлористого тионила в ДМФА, который выступает одновременно

реакционной средой и акцептором выделяющихся побочных продуктов, при 40 °С и продолжительности 4 часа.

2.2.2. Синтез полиамидинов

2.2.2.1. Исследование реакций, моделирующих процесс полимерообразования

Традиционным методологическим приемом оценки возможности полимерообразования является изучение реакций монофункциональных соединений, моделирующих процесс образования элементарного звена полимера. В этой связи, нами была исследована реакция присоединения между бензонитрилом и анилином, а также конденсация бензамида и анилина в реагенте Итона, согласно схеме:



Известно [6], что ароматические нитрилы, вследствие электронодонорного характера бензольного кольца, обладают сравнительно невысокой реакционной способностью в реакциях с нуклеофильными агентами. Однако их реакционная способность может быть значительно увеличена под действием катализаторов. В электрофильных реакциях нитрилов в качестве катализаторов могут применяться как кислоты, так и основания, действие которых в первую очередь направлено на увеличении поляризуемости цианогруппы. Из широкого круга катализаторов наибольшее распространение получили кислотные катализаторы, причем как протонные, так и апротонные (кислоты Льюиса). Кислоты, блокируя неподеленную пару

нитрильного азота, «раскрывают» тройную связь и тем самым увеличивают электроноакцепторные свойства нитрильной группы.

В случае протонных кислот это приводит к образованию протонированных нитрилов, которые взаимодействуют с аминами в форме иминокатионов $R-C^+=NH$. Кислоты Льюиса (чаще всего $AlCl_3$) также способны катализировать электрофильные реакции нитрилов, при этом образуются аддукты с различной степенью смещения электронной пары π -связи: от молекулярных соединений типа $R-C\equiv N \cdot AlCl_3$ и комплексов $R-C^{\sigma+}\equiv N \cdots Al^{\sigma-}Cl_3$, до соединений с σ -связью между атомами азота и металла, далее реагирующих в форме ионов строения $R-C^+=N-AlCl_3$, вследствие чего углерод нитрильной группы имеет более положительный заряд, благодаря чему происходит электрофильная атака на амин.

Наряду со всем вышеизложенным, кислотные ИЖ могут в настоящее время рассматриваться как альтернатива традиционным гомогенным и гетерогенным кислотным катализаторам. Для исследования эффективности использования ИЖ в синтезе N,N'-дифенилбензамидина (N-ФБА) на основе бензонитрила и анилина представлялось целесообразным изучение реакции амидинообразования как традиционными способами (в массе и в растворе), так и в ионных средах.

Условия и результаты синтезов представлены в таблице 2.2.5. При синтезе N,N'-дифенилбензамидина (N-ФБА) в массе мы опирались на ранее описанные методики [135,136], однако целевой продукт образовывался со сравнительно невысоким выходом (синтез № 1, таблица 1) за 30 минут в присутствии одного эквивалента хлорида алюминия. В растворе нитробензола, несмотря на то, что реакция протекала в гомогенных условиях, выход продукта был лишь 45 % (синтез № 2, таблица 1), в присутствии такого же количества хлорида алюминия, при продолжительности 1 час. Таким образом, традиционные методы синтеза N-ФБА не позволяют получить желаемый продукт с высокими выходами.

Исследование реакции амидинообразования в ИЖ показало, что целевой продукт образуется с более высокими выходами (синтезы № 3,4, таблица 1). В случае хлоралюминатной ИЖ, наилучшие результаты достигались в системе $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3 = 1/2$, т.е. в условиях, когда реакционной средой является сильноокислотная ИЖ $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$. В случае гидросульфатной ИЖ выход был несколько ниже, чем в хлоралюминатной ИЖ, однако он был выше выходов N-ФБА, полученных традиционными способами.

Все модельные соединения, полученные разными способами, после перекристаллизации из бензола имели, согласно таблице 2.2.5, близкие температуры плавления, хорошо коррелирующие с литературными данными.

Таблица 2.2.5. Условия синтезов и выходы модельного соединения

Условия синтеза					Выход N-ФБА, %	T _{пл} *, °C,
№	Реакционная среда	T, °C	C, моль/л	τ, мин.		
Реакция 1						
1	В массе, 1 моль AlCl ₃	200	–	30	54	112.5-114.0
2	Нитробензол, 1 моль AlCl ₃	180	1	60	45	113.4-115.6
3	$[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$	140	1	30	83	113.2-114.4
4	$[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{HSO}_4$	160	0.6	30	64	113.5-114.8
Реакция 2						
5	РИ	100	1	30	88	114.3-115.6

* T_{пл} по литературным данным [135] 114,0-115,5 °C.

Обобщая вышеизложенное, можно заключить, что ИЖ являются эффективными растворителями и катализаторами для синтеза N-ФБА на основе бензонитрила и анилина. Кроме того, синтезы в ИЖ протекают в более мягких условиях при одинаковой продолжительности.

Второй модельной реакцией, изученной в рамках настоящего исследования, является конденсация бензамида и анилина. Известно [136], что при взаимодействии первичных ароматических амидов с аминами могут образовываться как N-замещенные амиды, так и амидины, однако в присутствии конденсирующих агентов реакция преимущественно протекает с образованием амидинов. Как упоминалось выше, РИ, выступающий одновременно как растворитель и конденсирующий агент, обладает рядом привлекательных свойств, перед обычными конденсирующими системами. Базируясь на этих данных и с учетом поставленных в работе задач, нами были исследованы условия получения N-ФБА в РИ.

При исследовании указанной реакции было установлено, что при 100 °С в гомогенных условиях за 30 минут образуется продукт, имеющий $T_{пл} = 114.3-115.6$ °С, с высоким выходом (88 %). Полученные значения $T_{пл}$ хорошо согласуются с литературными данными для N-ФБА. Этот факт свидетельствует о том, что при взаимодействии бензамида с анилином в РИ происходит образование N-ФБА, поскольку при протекании реакции с образованием N,N'-дифенилбензамида, $T_{пл}$ продукта имела бы более высокие значения ($T_{пл}$ N,N'-дифенилбензамида 163 °С). Совокупность представленных данных свидетельствует о высокой эффективности РИ в синтезе модельного соединения.

Наиболее доказательные данные, подтверждающие образование N-ФБА, были получены с помощью элементного анализа, ИК- и ЯМР-¹H спектроскопии. Необходимо отметить, что модельные соединения, полученные разными способами, не имеют существенных отличий в спектральных данных, а также в данных элементного анализа.

Согласно ИК-спектрам (рис. 2.2.4), наблюдаются характеристические полосы поглощения при 1612 (C=N), 1377 (C-N), 2500-3500 (N-H, C_{ар}-H) см⁻¹, свидетельствующие об образовании амидиновой группировки [133].

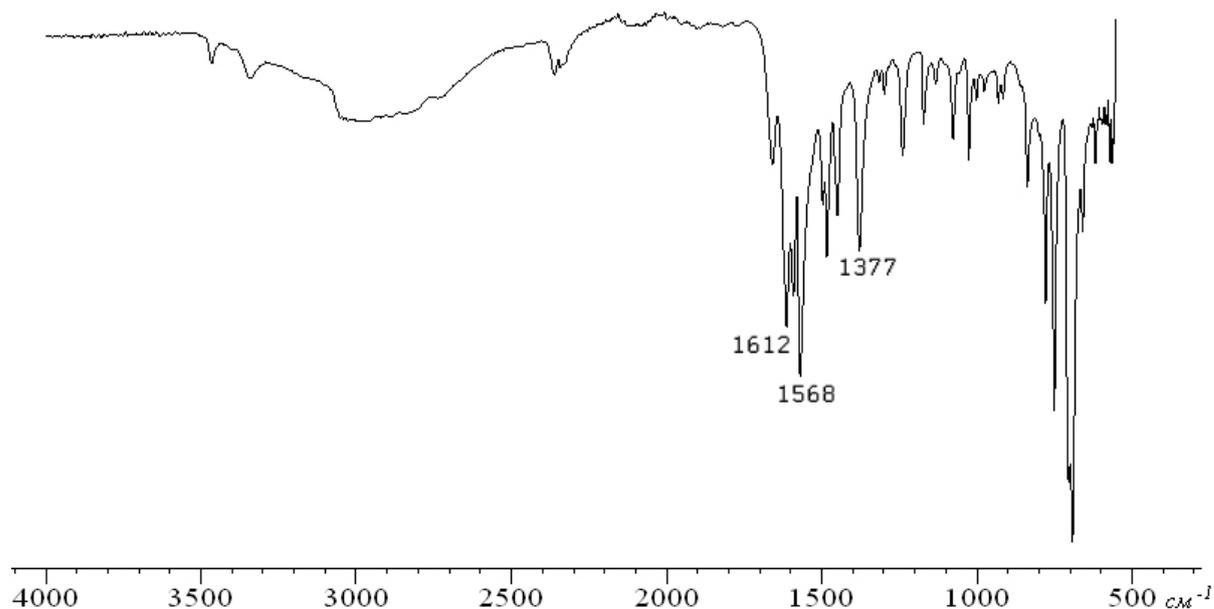


Рис. 2.2.4. ИК-спектр N,N'-дифенилбензамидина

Поглощение при 700 и 780 cm^{-1} свидетельствуют о наличии монозамещенных ароматических ядер. В спектре ЯМР- ^1H (рис. 2.2.5) присутствуют резонансы амидиновых протонов при 7.88 и 7.90 м.д. Данные элементного анализа (см. экспериментальную часть) хорошо согласуются с расчетными данными.

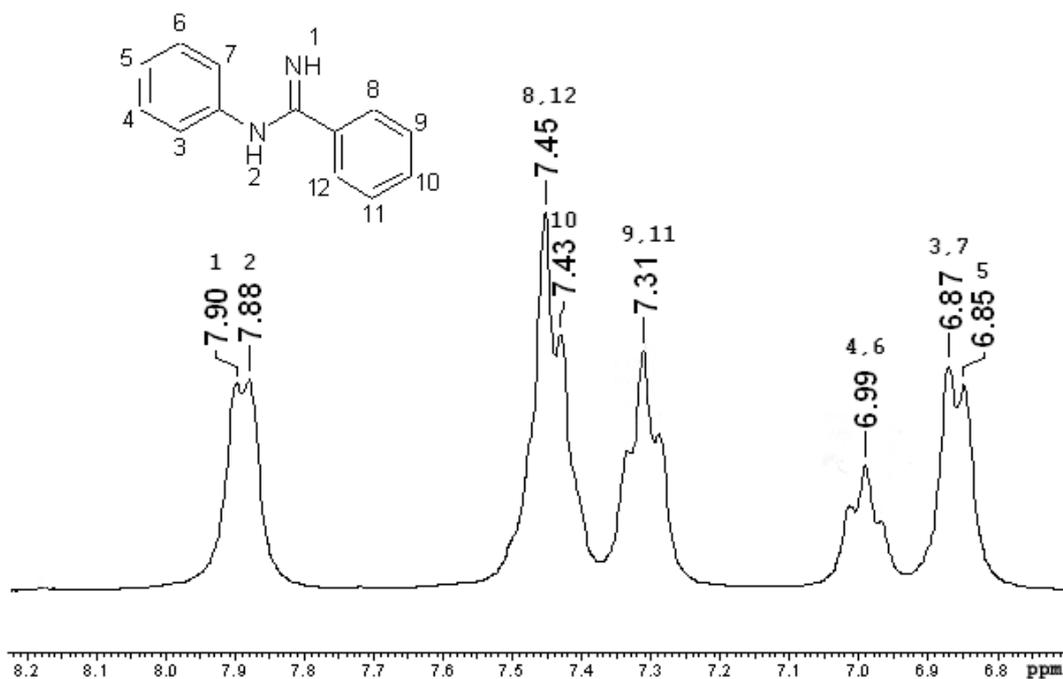
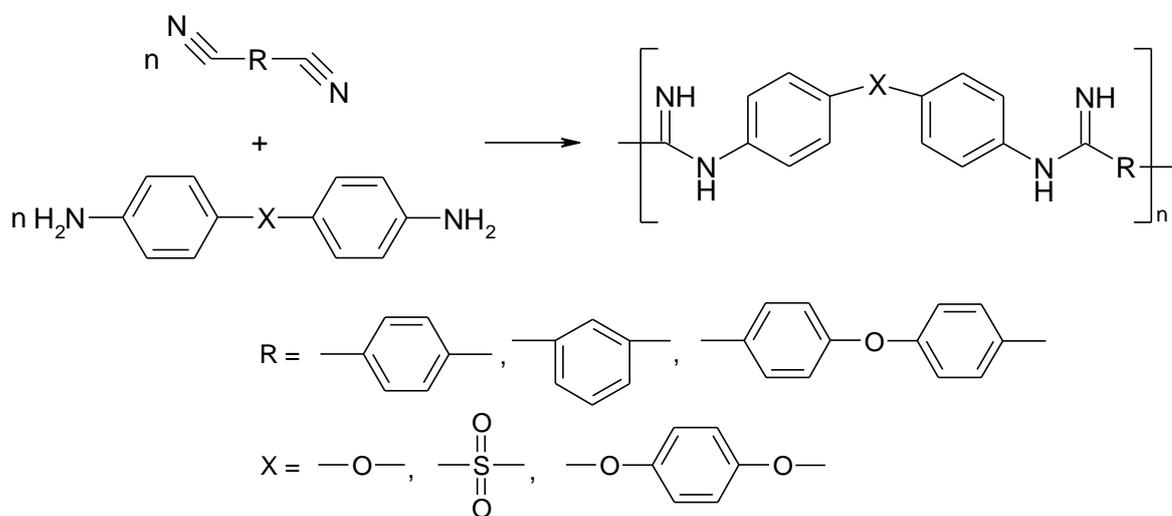


Рис. 2.2.5. ЯМР- ^1H спектр N,N'-дифенилбензамидина

2.2.2.2. Синтез полиамидинов на основе динитрилов и диаминов

Для решения проблемы синтеза высокомолекулярных ароматических ПАД предлагается два подхода. Первый из них состоит в реакции полиприсоединения ароматических динитрилов и диаминов в ИЖ, второй основан на реакции поликонденсации дикарбоксамидов и диаминов в РИ.

Согласно базе данных Scopus[®] имеется лишь один пример [137] взаимодействия динитрилов с диаминами для получения ПАД. В указанном примере, реакцию осуществляли в расплаве в присутствии хлорида алюминия. Однако, совершенно отсутствуют данные о влиянии различных параметров реакции на выход и ММ полимеров. В этой связи, на первом этапе данного раздела нами детально исследована реакция полиприсоединения ароматических динитрилов и диаминов в расплаве в присутствии хлорида алюминия. Важность проведения такого исследования продиктована также необходимостью дальнейшей проверки эффективности использования ИЖ в синтезе ПАД.



С целью установления оптимальных условий синтеза ПАД в расплаве было изучено влияние различных параметров, таких как продолжительность и температура реакции, количество катализатора – AlCl_3 на $[\eta]$ образующегося ПАД. Основные закономерности полимерообразования отслеживали на примере взаимодействия динитрила терефталевой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида.

Из литературных данных известно [138], что содержание катализатора в реакционной массе оказывает значительное влияние на выход и ММ образующегося полимера. Установлено, что использование стехиометрического количества катализатора по отношению к динитрилу малоэффективно. Тогда как использование 2 моль кислоты Льюиса на 1 моль динитрила позволяет получить ПАД со значительно более высокими значениями характеристической вязкости (рис. 2.2.6). Таким образом, для получения более высокомолекулярного ПАД в расплаве необходимо чтобы количество хлорида алюминия было эквивалентно количеству нитрильных групп. Аналогичная закономерность наблюдалась нами при исследовании модельной реакции. Причиной наблюдаемого явления, вероятно, является сильное комплексообразование между хлоридом алюминия и амидиновыми группами. Все последующие синтезы проводили с двукратным мольным количеством $AlCl_3$ к динитрилу.

Как видно из рисунка 2.2.6, ПАД с наибольшей $[\eta]$ образуется по истечении 8-9 часов синтеза при температуре 190-200 °С. Как снижение, так и повышение температуры от оптимального интервала, приводит к образованию полимеров с более низкими значениями $[\eta]$. Вполне естественно, что при низких температурах скорость процесса ниже, тогда как при температурах выше 190-200 °С, возможно, возрастает доля конкурирующих побочных процессов, что приводит к наблюдаемому эффекту.

При увеличении продолжительности синтеза выше 8-9 часов происходит ухудшение растворимости образующегося полимера, что предположительно связано с возрастанием доли побочных процессов, приводящих к сшивке макромолекул.

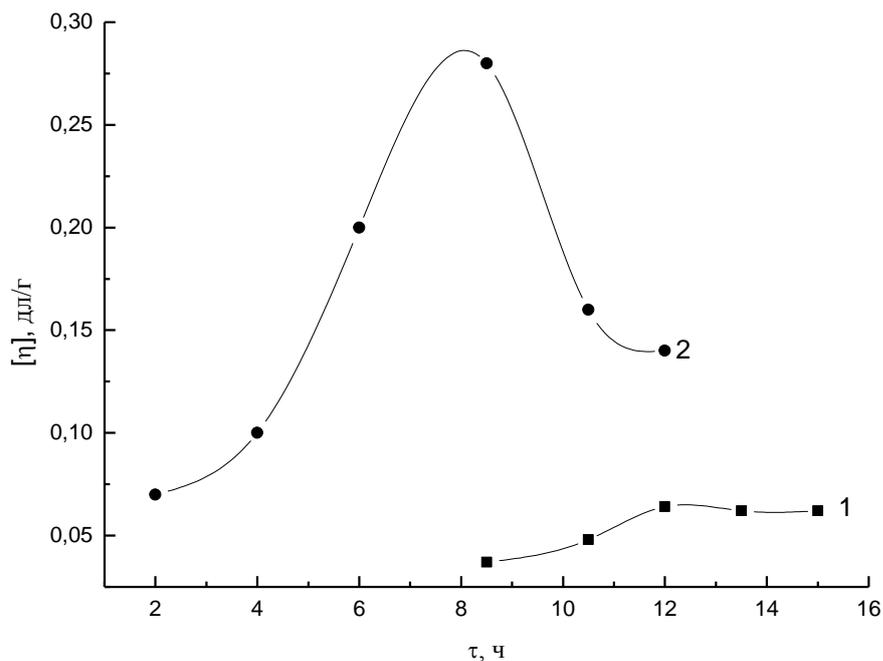


Рис. 2.2.6. Влияние продолжительности синтеза на $[\eta]$ ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО. $T = 190-200$ °С. стехиометрическое количество $AlCl_3$ к ДНТФК (1); двукратное мольное количество $AlCl_3$ к ДНТФК (2).

Дальнейшее исследование реакции полимерообразования показало, что для получения полимера с максимальной характеристической вязкостью необходимо строгое эквимолярное соотношение мономеров (рис. 2.2.7). Даже небольшое отклонение мольного соотношения исходных мономеров от стехиометрического приводит к значительному уменьшению значения $[\eta]$ конечного полимера.

Таким образом, исследование реакции образования ПАД в расплаве [139] показало, что оптимальными условиями являются: продолжительность 8-9 часов, температура 190-200 °С, мольное соотношение мономеров 1:1, в присутствии двукратного количества $AlCl_3$ относительно динитрила. При этом, однако, целевой ПАД образуется с невысокими выходами (57-62 %) и

характеристической вязкостью до 0.25 дл/г, что говорит о невысокой эффективности данного подхода.

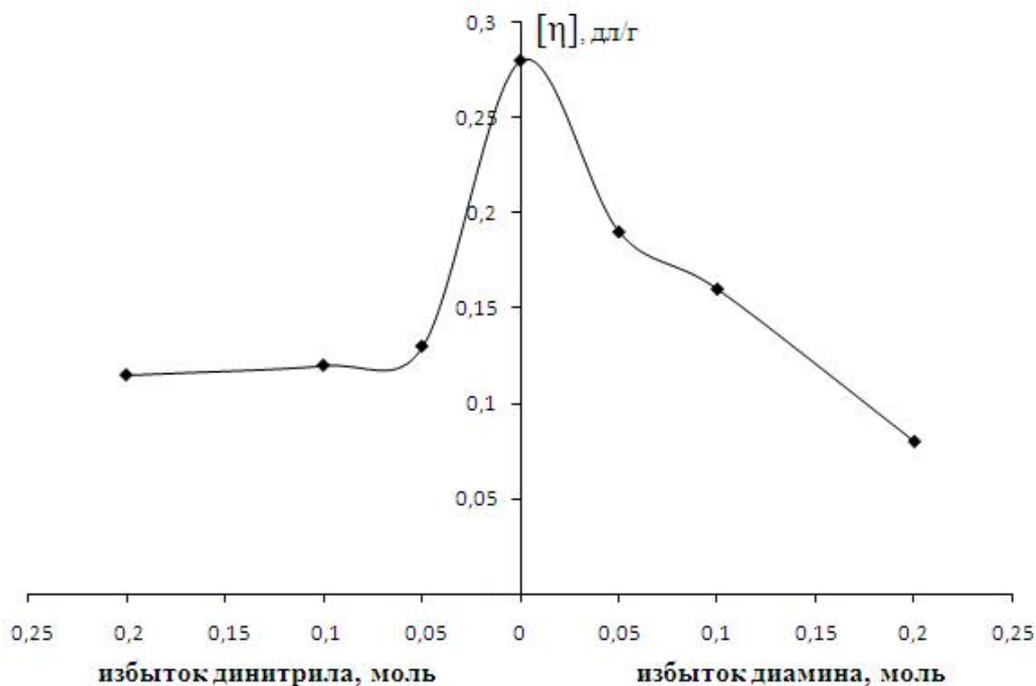


Рис. 2.2.7. Влияние мольного соотношения мономеров на $[\eta]$ ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО

ИЖ, как упоминалось выше, обладают рядом привлекательных свойств с точки зрения использования их в качестве растворителей (каталитических сред). Применительно к особенностям нашего синтеза немаловажное значение имеет и тот факт, что ИЖ могут обладать как апротонной (Льюисовской), так и протонной кислотностью. В этой связи, представлялось интересным исследовать возможность применения в синтезе ароматических ПАД ионных растворителей, обладающих как апротонной, так и протонной кислотностью.

Анализ литературных данных дает основание полагать, что кислотные ИЖ на основе хлоридов металлов могут рассматриваться как альтернатива традиционным гетерогенным и гомогенным катализаторам, в частности, $AlCl_3$ [61,62]. Фактически ИЖ на основе галогенидной соли металла представляет собой сильную льюисовскую кислоту, иммобилизованную в

фазе ионной жидкости [62]. Кроме того, получение и идентификация модельного соединения свидетельствует о высокой эффективности ИЖ во взаимодействии бензонитрила и анилина. Совокупность этих данных в сочетании со способностью ИЖ растворять различные органические соединения (в частности, динитрилы и диамины), а также полимеры синтетического и природного происхождения, послужили основой для изучения возможности получения ПАД в ионных средах.

Модельной реакцией для изучения основных закономерностей полимерообразования служила реакция ДНТФК и ДАДФО. В качестве ионного растворителя для изучения реакции образования ПАД была выбрана система [1-Bu-3-MeIm]Cl/AlCl₃.

Известно [61], что мольное соотношение ИЖ/AlCl₃ оказывает значительное влияние на каталитическую активность ионного растворителя. В этой связи, вначале было изучено влияние содержания AlCl₃ в системе на [η] образующегося ПАД.

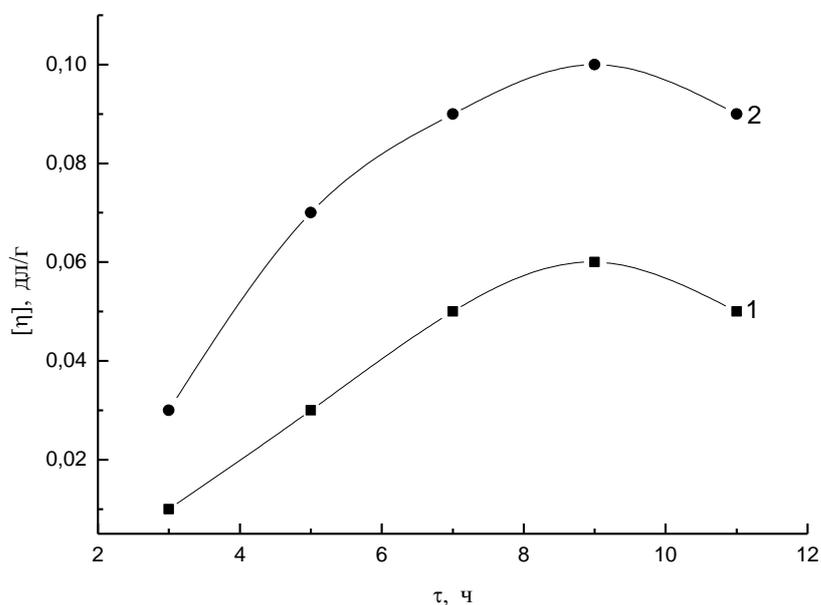
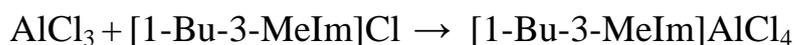


Рис. 2.2.8. Влияние продолжительности синтеза на [η] ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО. T = 180 °C, C_{мон} = 0.6 моль/л.
[1-Bu-3-MeIm]Cl (1); [1-Bu-3-MeIm]Cl/AlCl₃ = 1/1 (2)

Установлено, что при проведении полиприсоединения в смесях [1-Bu-3-MeIm]Cl/AlCl₃, содержащих 0÷1 эквивалентов AlCl₃ (рис. 2.8) образуются сравнительно низкомолекулярные продукты ([η] = 0.06-0.10 дл/г). Очевидной причиной такого результата является то, что при X(AlCl₃) < 0.5 ИЖ представляет собой эвтектические смеси [1-Bu-3-MeIm]Cl и [1-Bu-3-MeIm]AlCl₄, т.е. в системе присутствуют свободные ионы хлора, и такие ИЖ являются основаниями Льюиса. При X(AlCl₃) = 0.5, т.е. при эквивалентном количестве ИЖ и AlCl₃ имеет место реакция:



Такая смесь является нейтральной и представляет собой практически чистую тетрахлоралюминатную ИЖ. При X(AlCl₃) > 0.5 комплекс AlCl₄ переходит в гептахлордиалюминатную форму, и смесь приобретает свойства кислоты Льюиса. Становится очевидным, что необходимо увеличивать содержание AlCl₃ для сдвига равновесия от нейтральной формы (AlCl₄⁻) к кислой (Al₂Cl₇⁻) за счет реакции:



Кроме того, для хлоралюминатных ИЖ характерно явление суперкислотности, обусловленное присутствием сухого HCl, растворенного в ИЖ [61,62].

Наши предположения нашли свое подтверждение в эксперименте. Результаты, представленные на рисунке 2.2.9, свидетельствуют о более высоких значениях [η] ПАД, образующихся в данном случае. Кроме того, из рисунка 2.2.9 видно, что наилучшие результаты достигаются при мольном соотношении [1-Bu-3-MeIm]Cl/AlCl₃ = 1/2, т.е. в условиях, когда реакционной средой фактически является сильнокислотная ИЖ [1-Bu-3-MeIm]Al₂Cl₇.

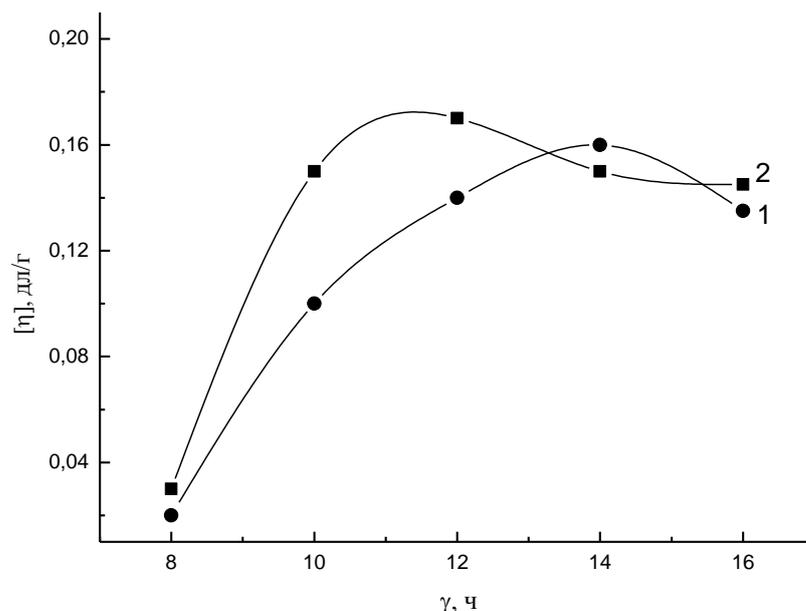


Рис. 2.2.9. Влияние продолжительности синтеза на $[\eta]$ ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО. $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{мон}} = 0.6\text{ моль/л}$.
 $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3 = 1/1.1$ (1); $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3 = 1/2$ (2)

Дальнейшее исследование реакции полимерообразования показало, что на $[\eta]$ ПАД значительное влияние оказывает температура синтеза и концентрация исходных мономеров (рис. 2.2.10). Обнаружено, что повышение температуры (до $190\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$) и концентрации мономеров (до 1 моль/л) способствует образованию более высокомолекулярного полимера.

Последующее повышение температуры синтеза приводит к образованию более низкомолекулярных продуктов. Увеличение исходной концентрации мономеров выше оптимальной (1 моль/л), создает трудность в диффузии участвующих в реакции молекул, что уменьшает вероятность столкновения функциональных групп и предопределяет наблюдаемое уменьшение $[\eta]$ полимера при синтезе.

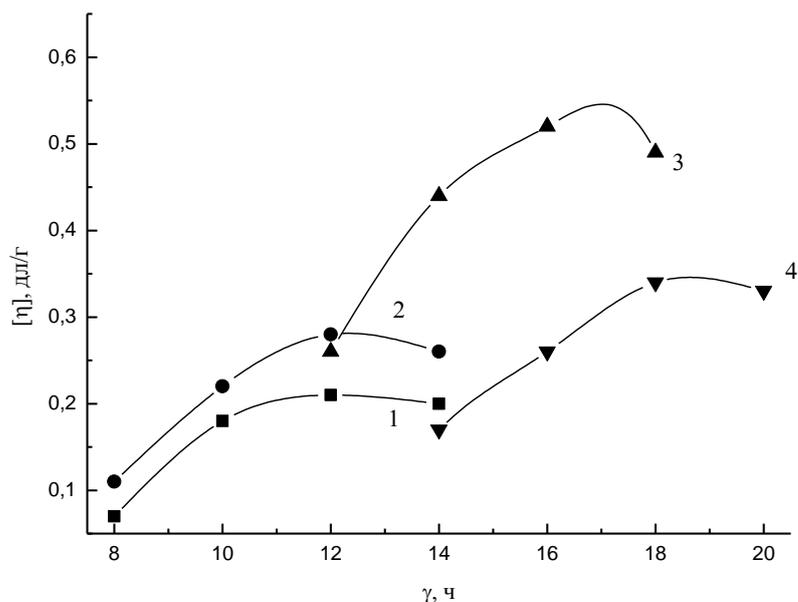


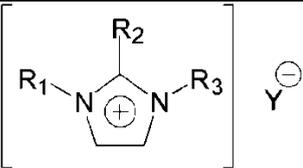
Рис. 2.2.10. Влияние продолжительности синтеза и концентрации мономеров 0.6 (1), 0.8 (2), 1,0 (3), 1.2 моль/л (4) на $[\eta]$ ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО. $T = 190-200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[1\text{-Bu-3-MeIm}]Al_2Cl_7$.

Помимо вышеописанных параметров, влияющих на полиприсоединение, при использовании ИЖ важным является строение самого ионного растворителя, определяющее реакционную способность мономеров, а также растворимость мономеров и образующихся полимеров. В этой связи, нами было изучено полиприсоединение в других ИЖ, отличающихся строением алкильных заместителей и природой аниона. Реакцию осуществляли в ранее найденных оптимальных условиях (продолжительность 15-17 часов, температура 190-200 °С, концентрация мономеров 1 моль/л, мольное соотношение ИЖ/ $AlCl_3 = 1/2$). Полученные данные представлены в таблице 2.2.6 [140].

При исследовании влияния длины алкильного радикала в катионе имидазолия было установлено, что при замене бутила на этил происходит уменьшение $[\eta]$ с 0.52 до 0.15 дл/г (синтезы № 2, 3 таблица 2.2.6). Более низкое значение характеристической вязкости при синтезе в $[1\text{-Et-3-}$

MeIm]Al₂Cl₇, вероятно, обусловлено понижением ионной силы среды, что приводит к ухудшению растворимости мономеров.

Таблица 2.2.6 Влияние строения алкильных заместителей в катионе имидазолия и природы аниона на $[\eta]$ ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО *

№					$[\eta]$, дл/г (H ₂ SO ₄ , 20 °C)
	R ₁	R ₂	R ₃	Y ⁻	
1	C ₄ H ₉	H	CH ₃	Cl	0.06
2	C ₄ H ₉	H	CH ₃	Al ₂ Cl ₇	0.52
3	C ₂ H ₅	H	CH ₃	Al ₂ Cl ₇	0.15
4	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	Al ₂ Cl ₇	0.28
5	C ₄ H ₉	H	CH ₃	Al ₂ Br ₇	0.42
6	C ₄ H ₉	H	CH ₃	BF ₄	0.20
7 **	C ₄ H ₉	H	CH ₃	HSO ₄	0.20
8	Нитробензол (AlCl ₃ , 1 моль)				0.10
9	Нитробензол (AlCl ₃ , 2 моль)				0.15
10	N-МП (AlCl ₃ , 2 моль)				0.12

* T = 190-200 °C, C_{мон} = 1.0 моль/л

** T = 150-160 °C, C_{мон} = 0.4 моль/л

Далее было установлено, что замена атома водорода в положении 2 в катионе имидазолия на метильную группу приводит к снижению характеристической вязкости ПАД. Предположительно, это связано с тем, что подвижный атом водорода катиона 1,3-диалкилзамещенного имидазолия способен выступать в качестве сокатализатора в реакции полимерообразования [61,97].

Влияние аниона ИЖ на $[\eta]$ ПАД было исследовано в ряду ИЖ с катионом $[1\text{-Bu-3-MeIm}]^+$ (синтезы № 2, 5, 6, таблица 6). В случае использования ИЖ с анионами Al_2Cl_7^- и Al_2Br_7^- реакция протекала в гомогенных условиях, и были получены ПАД со значениями $[\eta]$ 0.52 и 0.42 дл/г. Однако при осуществлении реакции в $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{BF}_4$ образовывался ПАД с относительно низкой $[\eta]$ (0.20 дл/г). Причиной такого результата является низкая растворимость мономеров в ИЖ. Кроме того, как отмечалось ранее [62], тетрафторборатные ИЖ обладают более низкой каталитической активностью в кислотно-катализируемых реакциях.

Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что характеристическая вязкость образующегося ПАД сильно зависит от состава и строения ИЖ, при этом «модельный» ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО с наибольшей $[\eta]$ образуется в хлор- и бромалюминатных ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия. Таким образом, данный ПАД полученный в ИЖ обладает значениями $[\eta]$ в два раза превышающие соответствующие значения ПАД, полученных в расплаве. Кроме того, нами также была исследована реакция полимерообразования ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО в традиционных органических растворителях (нитробензол, МП) в присутствии хлорида алюминия, однако в результате были получены лишь низкомолекулярные ПАД (синтезы 8, 9, 10. таблица 2.2.6) с характеристическими вязкостями 0.10-0.15 дл/г.

Совокупность этих данных позволяет сделать вывод о высокой эффективности ИЖ, обладающих апротонной кислотностью, в синтезе ПАД.

Другой возможностью синтеза ПАД на основе динитрилов и диаминов в ИЖ является использование в качестве реакционной среды ИЖ - 1-бутил-3-метилимидазолия гидросульфат $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{HSO}_4$. Выбор такой ИЖ определялся, прежде всего, ее эффективным использованием в других кислотно-катализируемых реакциях [61,141].

Для выявления оптимального температурного режима получения ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО в $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{HSO}_4$ были проведены синтезы при разных температурах с шагом в $20\text{ }^\circ\text{C}$. Из рисунка 2.2.11 видно, что наилучшие результаты достигаются при температуре $160\text{ }^\circ\text{C}$.

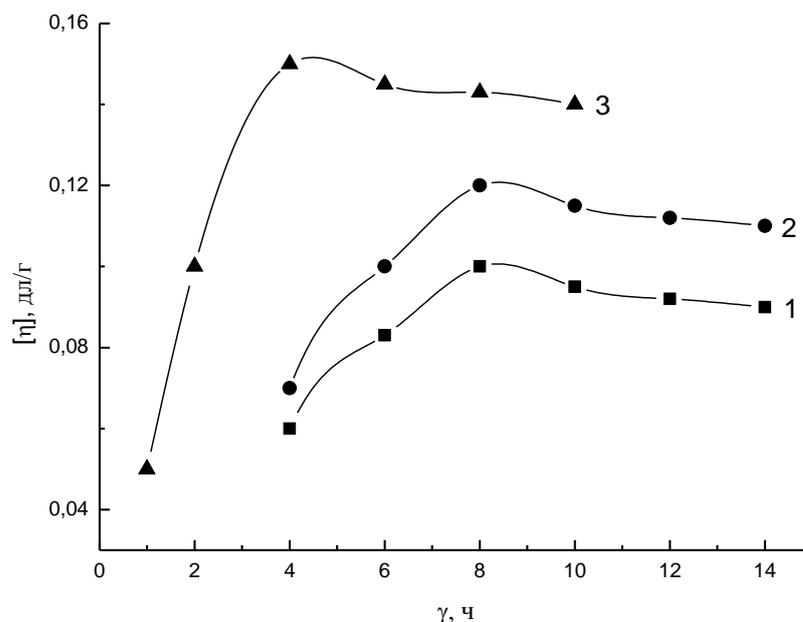


Рис. 2.2.11. Влияние продолжительности синтеза и температуры 120 (1), 140 (2), $160\text{ }^\circ\text{C}$ (3) на $[\eta]$ ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО. $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{HSO}_4$, $C_{\text{мон}} = 0.6$ моль/л.

Последующее повышение температуры приводит к заметному снижению $[\eta]$ ПАД, что, вероятно, обусловлено агрессивностью среды при высоких температурах, это в свою очередь, может привести к деструкции мономеров и/или полимера.

Дальнейшее исследование реакции образования ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО показало, что на характеристическую вязкость ПАД значительное влияние оказывает концентрация исходных мономеров (рис. 2.2.12). Обнаружено, что максимальное значение $[\eta]$ наблюдается при $C_{\text{мон}} = 0.4$ моль/л. В случае хлоралюминатных ИЖ наибольшие значения $[\eta]$ «модельного» ПАД наблюдались при более высоких концентрациях исходных мономеров. Наблюдаемая разница обусловлена, прежде всего,

более высокой вязкостью $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{HSO}_4$ в сравнении с хлоралюминатными ИЖ [40], этот факт, с одной стороны, свидетельствует о существенном влиянии природы ионной среды на полиприсоединение, а с другой, объясняет пониженную $[\eta]$ полимеров в этом случае.

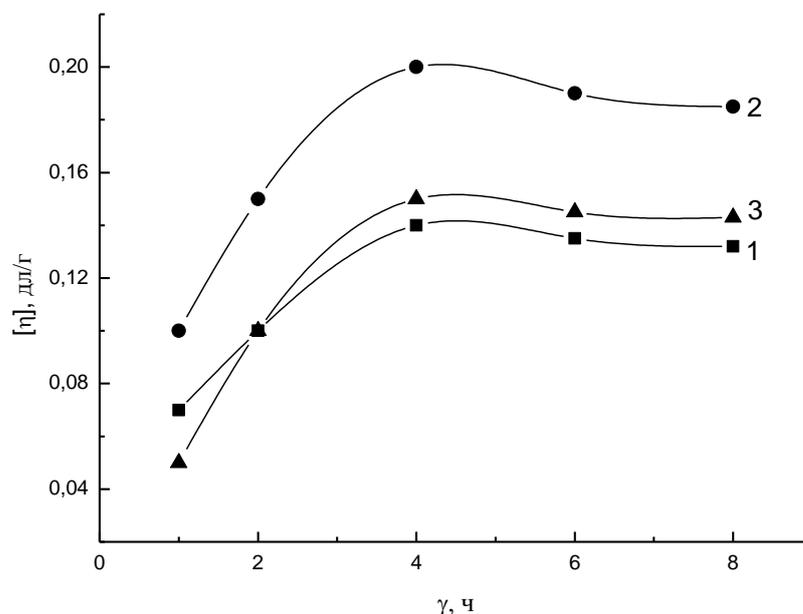


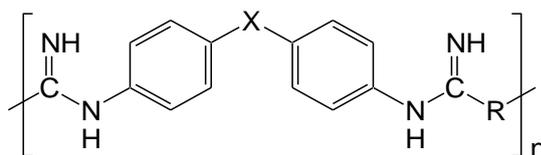
Рис. 2.2.12. Влияние продолжительности синтеза и концентрации мономеров 0.3 (1), 0.4 (2), 0.6 моль/л (3) на $[\eta]$ ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО. $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{HSO}_4$, $T = 160$ °С.

Таким образом, оптимальными условиями получения ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО в $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{HSO}_4$ являются: продолжительность 4-5 часов, температура 160 °С, концентрация мономеров 0.4 моль/л. Однако, полученные таким образом ПАД имели невысокие $[\eta]$ (0.20 дл/г).

На основе полученных данных, далее, нами была исследована реакция полиприсоединения различных мономеров. Принимая во внимание, что наиболее высокомолекулярный «модельный» ПАД образуется в $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$, это предопределило выбор данной ИЖ как реакционной среды для синтеза других ПАД.

Полученные данные представлены в таблице 2.2.7. Полиприсоединение во всех случаях протекало в гомогенных условиях и приводило к образованию ПАД с выходами 80-89 % и $[\eta] = 0.22-0.52$ дл/г.

Таблица 2.2.7. Данные по синтезу ПАД на основе динитрилов и диаминов в $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$



№	ПАД		$[\eta]$, (дл/г) (H_2SO_4 , 20 °С)
	R	X	
1		-O-	0.52
2		—	0.50
3			0.40
4			0.53
5		-O-	0.50
6		—	0.44
7			0.33
8			0.49
9		-O-	0.36
10		—	0.30
11			0.22
12			0.34

В ряду динитрилов наблюдается корреляция между реакционной способностью динитрила и $[\eta]$ образующегося ПАД. Так, ДНТФК, согласно [6], обладает наибольшей реакционной способностью в электрофильных реакциях, поэтому ПАД на его основе имеют наибольшие значения характеристической вязкости. Напротив, ДНДКДФО, вследствие электронодонорного характера эфирной группы, обладает наименьшей реакционной способностью, вследствие чего ПАД на его основе имеют более низкие $[\eta]$.

Одним из преимуществ ИЖ является возможность их использования в рецикле [48]. В этой связи, представлялось интересным регенерировать ионный растворитель после реакции полиприсоединения – на примере синтеза ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО в $[1\text{-Bu-3-MeIm}]Al_2Cl_7$. Рецикл ионного растворителя осуществляли по следующей схеме: реакционный раствор выливали в легколетучий органический растворитель (хлороформ, дихлорметан), смешивающийся с ИЖ, выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре растворителем, далее смесь растворителя и ИЖ разделяли вакуумной отгонкой. Анализ регенерированной таким образом ИЖ показал, что происходит уменьшение количества ионного растворителя. Причиной уменьшения количества ИЖ может являться комплексообразование, возникающее между ИЖ и образующимся ПАД. Анализ осадка (комплекса ПАД и ИЖ), полученного после высаживания реакционного раствора в органический растворитель, подтвердил это предположение. Комплексы ПАД/ИЖ могут быть легко гидролизованы, для этого осадок растворяли при нагревании в смеси 1н водного раствора HCl и CH₃OH (1 / 1 об.), затем полученный раствор выливали в 5 %-ный водный раствор гидроксида калия, выпавший осадок фильтровали, последовательно промывали 5 %-ным водным раствором гидроксида калия и водой.

Регенерированную таким образом ИЖ повторно использовали в синтезе ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО. Было установлено, что возможен

не менее чем четырехкратный рецикл ИЖ, при этом $[\eta]$ образующихся ПАД снижались незначительно.

Таким образом, нами не только успешно осуществлен синтез ароматических ПАД на основе динитрилов и диаминов в галогеналюминатных ИЖ, но и показана возможность регенерирования и повторного использования ионного растворителя.

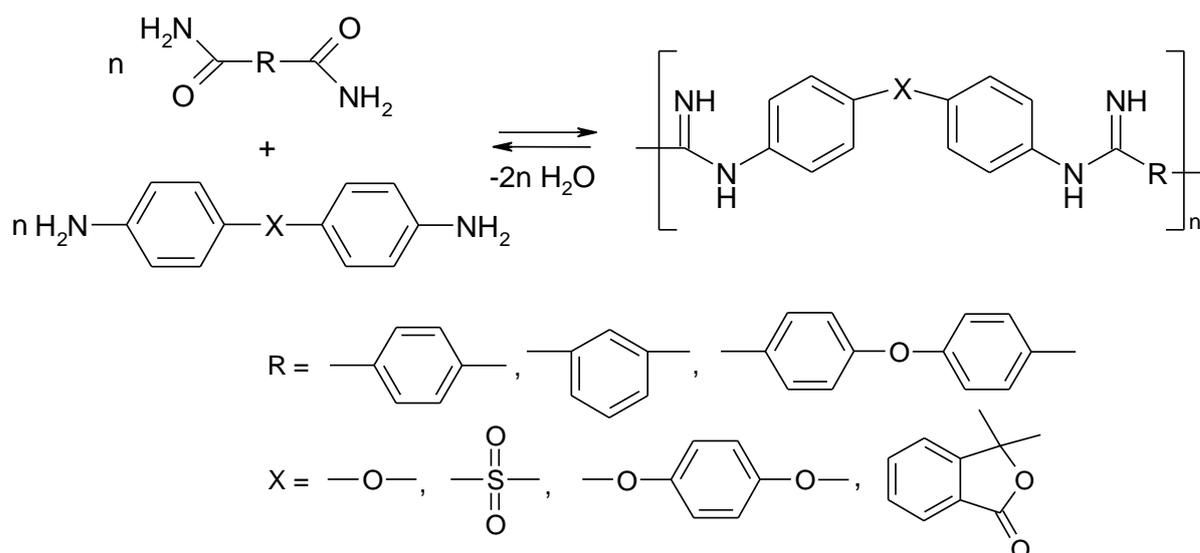
2.2.2.3 Синтез полиамидинов на основе дикарбоксамидов и диаминов в реагенте Итона

Принимая во внимание тот факт, что дикарбоксамиды под действием дегидратирующих агентов превращаются в динитрилы, представлялось целесообразным исследовать возможность получения ПАД «прямой поликонденсацией», основанной на взаимодействии мономеров в мягких условиях в конденсирующей среде. Дикарбоксамиды под действием конденсирующей среды могут превращаться в динитрилы, которые далее реагируют *in situ* с мономером противоположной природы (диамином).

Из большого разнообразия известных конденсирующих сред, как упоминалось выше, одним из наиболее перспективных является РИ, который содержит в себе сильный дегидратирующий агент (P_2O_5) и эффективный растворитель (CH_3SO_3H). Немаловажное значение имеет и сильная кислотность метансульфокислоты, которая помимо растворяющей функции будет являться катализатором поликонденсации. Кроме того, нами учитывались положительные результаты, достигнутые при исследовании модельной реакции.

Основные закономерности полимерообразования устанавливали на примере взаимодействия диамида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты (ДАДКДФО) и ДАДФО.

Влияние температуры синтеза на $[\eta]$ ПАД было изучено в интервале 100-140 °С (рис. 2.2.13). Это объясняется тем, что при температурах ниже



100 °С скорости реакции очень низкие, в то время как метансульфокислота начинает разлагаться при температурах выше 150 °С. ПК при 120 °С и концентрации исходных мономеров 0.6 моль/л за 10 часов приводила, как видно из рисунка 2.13, к образованию ПАД с наибольшей $[\eta]$ (0.20 дл/г). Реакция поликонденсации при температурах 100-120 °С протекала с образованием прозрачного светло-коричневого раствора, тогда как при 140 °С по истечению 6-8 часов реакционный раствор приобретал темно-коричневый цвет, что вероятно связано с деструкцией мономеров и/или полимера. Все последующие синтезы осуществляли при температуре 120 °С.

Дальнейшее исследование поликонденсации показало, что на $[\eta]$ образующегося ПАД значительное влияние оказывает концентрация исходных мономеров (рис. 2.2.14). Установлено, что увеличение концентрации реагирующих мономеров с 0.6 до 0.8 моль/л приводит к увеличению $[\eta]$ с 0.20 до 0.40 дл/г, однако дальнейшее повышение концентрации, согласно рисунку 2.2.14, приводит к существенному снижению $[\eta]$ ПАД.

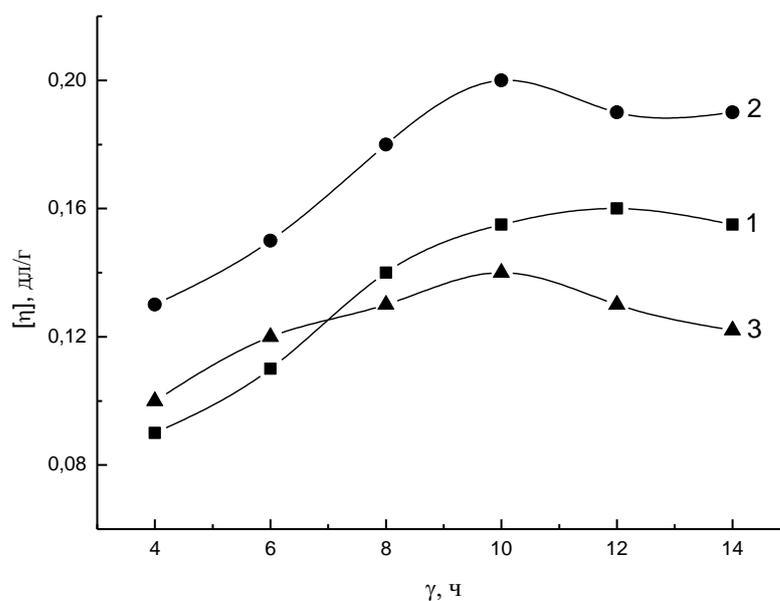


Рис. 2.2.13. Влияние продолжительности синтеза и температуры 100 (1), 120 (2), 140 °С (3) на $[\eta]$ ПАД на основе ДАДКДФО и ДАДФО.

$C_{\text{мон}} = 0.6$ моль/л, РИ ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} / \text{P}_2\text{O}_5 = 10 / 1$ масс.).

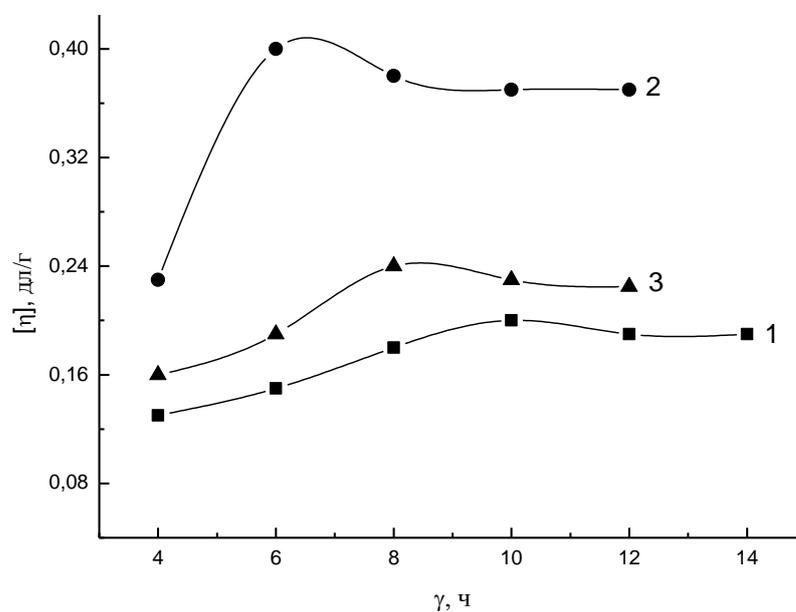


Рис. 2.2.14. Влияние продолжительности синтеза и концентрации мономеров 0.6 (1), 0.8 (2), 1.0 моль/л (3) на $[\eta]$ ПАД на основе ДАДКДФО и ДАДФО.

$T = 120$ °С, РИ ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} / \text{P}_2\text{O}_5 = 10 / 1$ масс.).

Причинами столь существенного снижения $[\eta]$ при небольшом повышении концентрации мономеров (от 0.8 до 1.0 моль/л) при поликонденсации в растворе РИ объясняется не только диффузионными затруднениями, возникающими при высоких концентрациях, но и изменением мольного соотношения пентаоксида фосфора к дикарбоксамиду. Мольное соотношение пентаоксида фосфора к диамиду в случае концентрации мономеров 0.8 моль/л в РИ ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} / \text{P}_2\text{O}_5 = 10 / 1$ масс.) составляло 1.32. Поскольку в этих условиях был получен полимер с наиболее высоким значением $[\eta]$, представлялось целесообразным исследовать процесс полимерообразования с найденным оптимальным соотношением, но при более высоких концентрациях мономеров и количествах пентаоксида фосфора. Ранее в работах [142-147] отмечалось, что добавление дополнительного количества P_2O_5 приводит к существенному увеличению ММ полимеров, при этом дегидратирующий агент может добавляться как в начале реакции, так и в процессе поликонденсации.

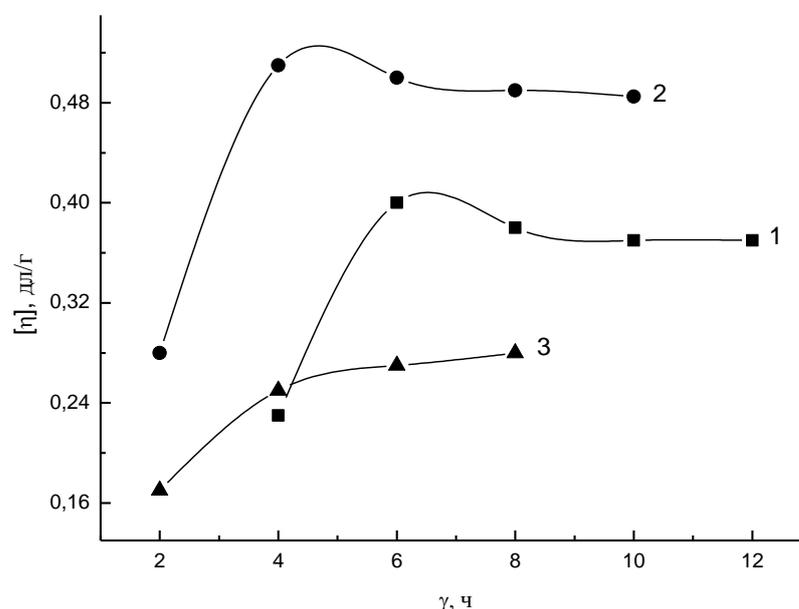


Рис. 2.2.15. Влияние продолжительности синтеза и концентрации мономеров 0.8 (1), 1.0 (2), 1.2 моль/л (3) на $[\eta]$ ПАД на основе ДАДКДФО и ДАДФО. $T = 120$ °С, РИ ($\text{P}_2\text{O}_5 / \text{мон.} = 1.32$).

Исследования показали, что добавление P_2O_5 в процессе поликонденсации, приводило к образованию полимеров ограниченно-растворимых в традиционных органических растворителях, несмотря на то, что реакция протекала в гомогенных условиях. Однако при добавлении дополнительного дегидратирующего агента вначале реакции, непосредственно при приготовлении реакционного раствора, приводит к образованию хорошо растворимых полимеров. При этом, как было установлено (рис. 2.2.15), наиболее высокомолекулярный продукт образуется при концентрации мономеров 1 моль/л ($[\eta]=0.51$ дл/г). Повышение концентрации до 1.2 моль/л приводит к снижению ММ, по-видимому, вследствие возрастания вязкости реакционной массы, приводящей к ограниченной диффузии мономеров, что снижает вероятность контакта концевых функциональных групп, обеспечивающих рост полимерной цепи.

Найденные оптимальные условия (температура 120 °С, продолжительность 4-5 ч, мольное соотношение пентаоксида фосфора к мономерам 1.32) позволили перейти к получению различных ПАД по приведенной выше схеме [153].

Поликонденсация ДАДКДФО и ряда ароматических диаминов протекала в гомогенных условиях и приводила к образованию ПАД с высокими выходами (87-95 %) и $[\eta] = 0.23-0.65$ дл/г (таблица 2.2.8).

Однако поликонденсация ДАИФК и ДАТФК и диаминов приводила к образованию лишь низкомолекулярных полимеров. Эти данные позволяют предположить, что активными интермедиатами в процессе поликонденсации являются иминокарбокатионы $\sim C_6H_4-C^+=NH$. Поскольку наилучшие результаты достигались в случае ДАДКДФО, образующийся иминокарбокатион которого, стабилизирован электронодонорной эфирной группой, тогда как в случае ДАИФК и ДАТФК, вследствие наличия электроноакцепторных групп, образование иминокарбокатионов крайне затруднительно. Даже если одна из карбоксамидных групп взаимодействует с

диамином, образующаяся амидиновая группировка протонируется под действием метансульфокислоты с образованием амидиниевого катиона, который является сильной электроноакцепторной группой. Аналогичные закономерности наблюдались ранее [147-151] при синтезе полибензазолов и полиэфиркетонов в РИ.

Таблица 2.2.8. Данные по синтезу ПАД на основе 4,4'-дикарбоксамидодифенилоксида и диаминов в реагенте Итона

№	X	[η], дл/г (ДМФА, 20 °С)
1	—O—	0.51
2	—	0.48
3		0.44
4		0.65
5		0.23

Строение ПАД было подтверждено совокупностью данных методов элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, причем значительных спектральных различий между ПАД, полученными разными способами, не наблюдалось.

Химический сдвиг амидинового атома углерода в спектре ЯМР ^{13}C (рис. 2.2.16) наблюдается при ~ 158.56 м.д. В спектре ЯМР ^1H (рис. 2.2.17) присутствуют резонансы амидиновых протонов при ~ 7.95 и ~ 7.92 м.д..

В ИК-спектре полимеров (рис. 2.2.18) присутствуют характеристические полосы поглощения при 1608-1615 ($\text{C}=\text{N}$), 1360-1370 ($\text{C}-\text{N}$) и 3500-2500 ($\text{N}-\text{H}$, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$) cm^{-1} , свидетельствующие об образовании амидиновой функциональной группы. Уширение сигнала NH -групп в ИК-спектрах ПАД указывает на межмолекулярные водородные связи [133, 152].

Данные элементного анализа (таблица 2.2.9) хорошо согласуются с расчетными данными.

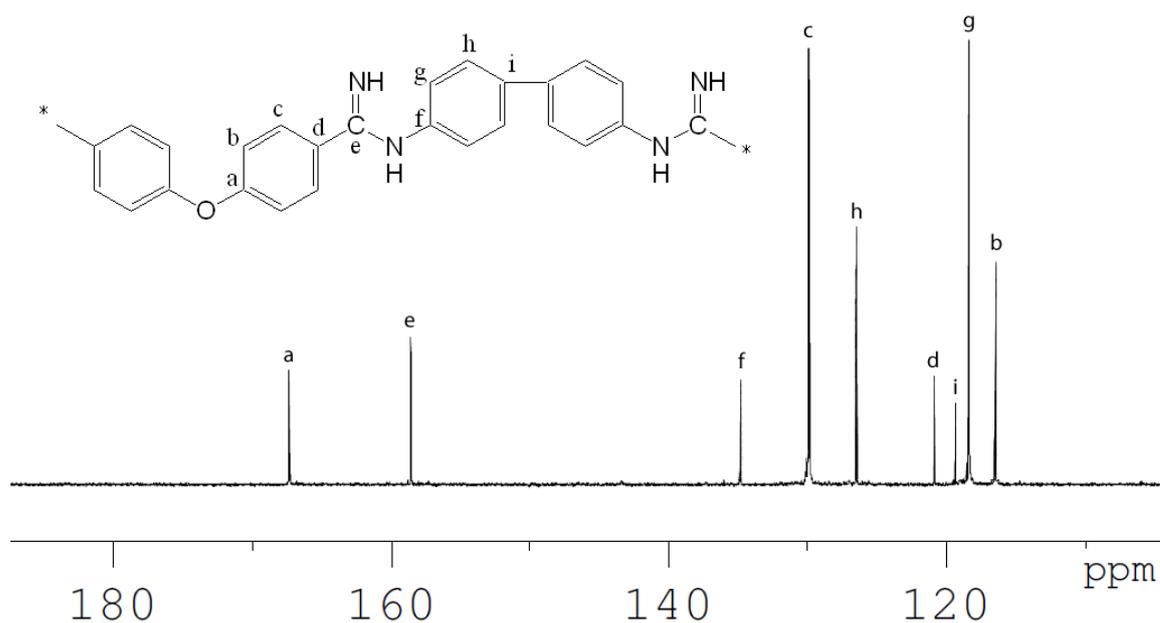


Рис. 2.2.16. Спектр ЯМР ^{13}C ПАД

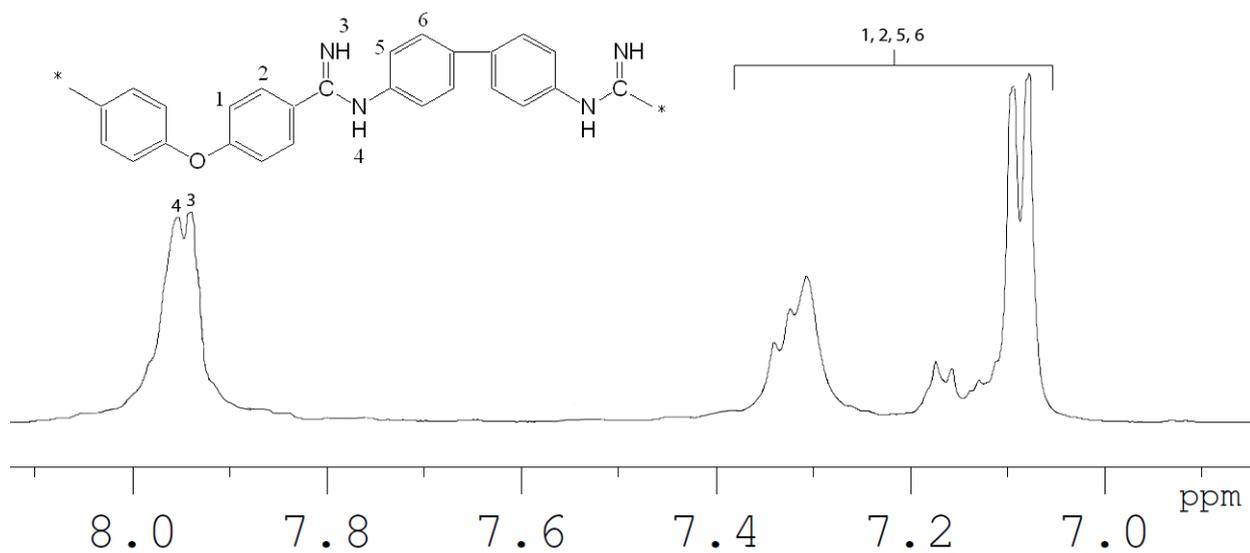


Рис. 2.2.17. Спектр ЯМР ^1H ПАД

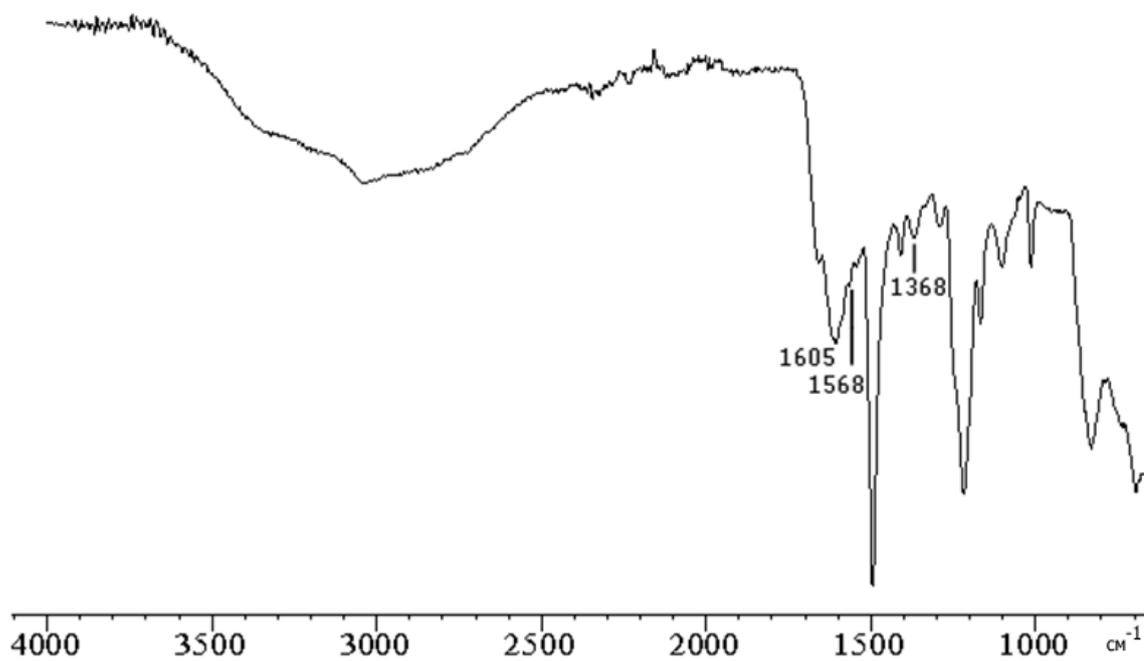


Рис. 2.2.18. ИК-спектр ПАД на основе ДАДКДФО и ДАДФ

Таблица 2.2.9. Элементный анализ ПАД

№	ПАД*	Брутто-формула	Элементный состав, найдено/вычислено, %		
			С	Н	N
1	7/1	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O	<u>72.92</u>	<u>5.03</u>	<u>17.02</u>
			73.17	4.88	17.07
2	7/7	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ S	<u>63.41</u>	<u>4.54</u>	<u>14.76</u>
			63.83	4.26	14.89
3	8/4	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ O ₃	<u>74.91</u>	<u>4.85</u>	<u>10.89</u>
			75.00	4.69	10,94
4	8/1	C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₂	<u>74.03</u>	<u>4.92</u>	<u>13.20</u>
			74.29	4.76	13.33

* первый цифра означает № таблицы, вторая – № ПАД в этой таблице

Наши исследования показывают, что ПАД с высокими [η] могут быть легко получены прямой поликонденсацией ДАДКДФО с различными диаминами в РИ. Такой подход характеризуется высокой скоростью процесса полимерообразования и мягкими условиями реакции.

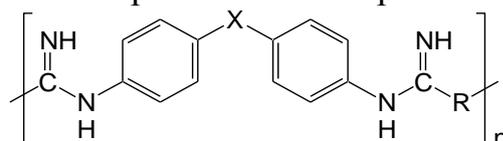
2.2.2.4. Термические свойства, молекулярно-массовые характеристики, растворимость полиамидинов и физико-механические свойства пленок на их основе

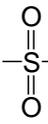
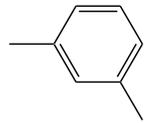
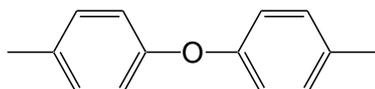
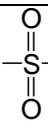
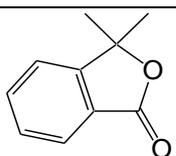
Термостойкость оценивали термогравиметрическим анализом (ТГА). Температуры 10 %-ной потери массы (T_{10%}) представлены в таблице 2.2.10.

На рисунке 2.2.19 в качестве примера приведены термограммы ПАД на основе ДАДКДФО и ДАДФ, ДНТФК и ДАДФ, полученные на воздухе и в инертной атмосфере аргона. Из совокупности представленных данных можно заключить, что полимеры на воздухе полностью стабильны до 245 °С в инертной атмосфере, как обычно наблюдается, температура 10%-ной потери массы немного выше. Наибольшей термостойкостью обладают ПАД, включающие полностью ароматические фрагменты. Среди полимеров,

содержащих мостиковые группы, максимальную стойкость к термоокислительной деструкции имеет ПАД с SO₂-группой, что можно объяснить увеличением энергии резонанса из-за включения неподеленных электронных пар кислорода и кислорода сульфоновой группы в общую π-электронную систему.

Таблица 2.2.10. Термостойкость ароматических ПАД



№	ПАД		Способ синтеза	T _{10%} , °C
	R	X		
1		-O-	ИЖ	275
2		—	ИЖ	290
3			ИЖ	280
4		-O-	ИЖ	270
5		—	ИЖ	280
6		-O-	РИ	270
7		—	РИ	280
8			РИ	275
9			РИ	270
10			РИ	250

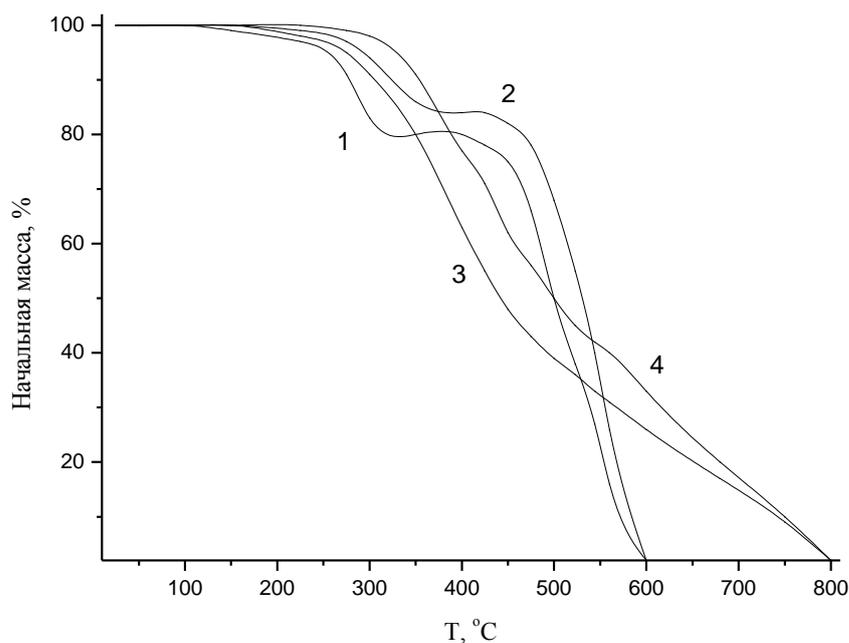


Рис. 2.2.19. ТГА-кривые ПАД на основе ДАДКДФО и 4,4'-диаминодифенила (1/3), ДНТФК и 4,4'-диаминодифенила (2/4); воздух/аргон.

Интересно, что по данным ТГА характер деструкции в атмосфере воздуха и аргона различен: в инертной атмосфере процесс протекает одностадийно, тогда как на воздухе в две ярко выраженные стадии. Появление второй стадии, очевидно, связано с термоокислительной циклизацией ПАД в более термостойкий ПБИ при действии кислорода воздуха.

Полученные ПАД демонстрируют более низкую стойкость к термической деструкции ($T_{10\%}$ 250-290 °C), чем ПАД, описанные в главе 1 (300-390 °C). Это связано с тем, что амидиновый атом водорода, присутствующий в макромолекулярной цепи, вследствие большой подвижности способен инициировать деструктивные процессы, соответственно его замена на менее мобильный ароматический радикал

приводит к увеличению термостойкости, что и наблюдается в случае ПАД на основе ИХ.

Изучение молекулярно-массового распределения проводили с помощью ГПХ. Так все полученные ПАД имеют унимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР). При этом, как видно из таблицы 2.2.11, M_w ПАД находятся в интервале 10-25 кДа и M_w/M_n в интервале 1.54-1.73. На рисунке 2.20 в качестве примера представлена кривая ГПХ ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО.

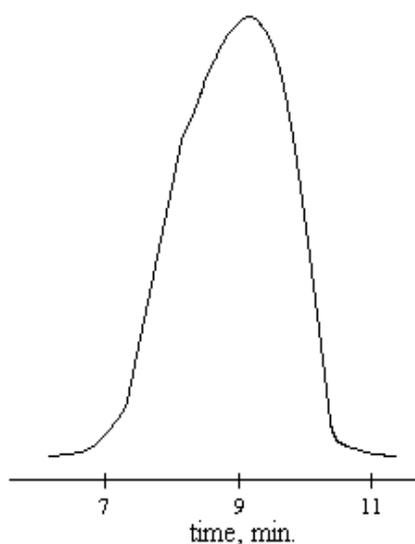
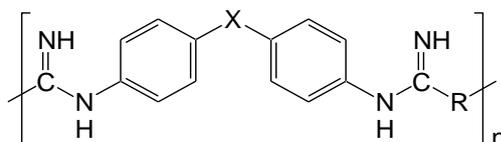
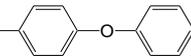
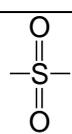
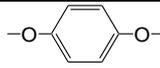


Рис. 2.2.20. ГПХ-кривая ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО

Таблица 2.2.11. ММ характеристики ПАД по данным ГПХ



№	ПАД		Способ синтеза	M_w , кДа	степень полимеризации	M_w/M_n
	R	X				
1		-O-	расплав	9.86 (ГПХ) 10.56 (СЛА)	26	1.73

2		-O-	ИЖ	19	49	1.62
3		-O-	РИ	20	42	1.56
4		-	РИ	17	36	1.61
5			РИ	15	29	1.68
6			РИ	25	44	1.54

Степени завершенности таких реакций для ПАД, полученного в расплаве составляет 0.97, тогда как для ПАД, полученных в ИЖ и РИ – 0.98, что свидетельствует о значительной глубине протекания процесса.

Нами впервые определены ММ ароматических ПАД методом субмиллиметровой лазерной абляции (СЛА)¹.

Явление мягкой неразрушающей абляции состоит в переносе макромолекул с твердой подложки или из раствора в аэрозольную фазу под действием субмиллиметрового лазерного излучения с сохранением их строения и свойств. Особенностью данного излучения является малая энергия кванта, ~0.01 эВ (0.3 ккал/моль), что сравнимо с энергией водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей, однако много меньше энергии ковалентных связей. Таким образом, это излучение не способно одним квантом диссоциировать молекулы, что позволяет переносить их в аэрозольную фазу без нарушения первичной структуры.

Ранее в работе [154], с целью сопоставления размера образующихся при абляции частиц с ММ исходных веществ, использовались: ПВИ (ММ – 10. 25, 29, 99, 105, 309, 310 кДа) и ПАК (ММ – 200. 600 и 2000 кДа).

Все полученные значения размеров частиц лежали в пределах точности измерения на экспериментальной кривой соответствующей соотношению

¹ Эта часть работы выполнена совместно с д.х.н., проф., г.н.с. Петровым А.К. и к.х.н., н.с. Козловым А.С. (Лаборатория лазерной фотохимии ФГБУН ИХКГ СО РАН).

$\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^3 = \frac{M_1}{M_2}$, т.е. масса пропорциональна кубу диаметра. Этот факт говорит в пользу того, что при абляции полимер не подвергся разрушению на части различного размера. Кроме того, для широкого диапазона молекулярных масс ПВИ найдена эмпирическая зависимость размера образующихся частиц от массы исходных молекул [154].

$$D = 1.56 \cdot (M_w - 25.0)^{1/3} + 11.25,$$

где M_w – масса молекулы полимера в дальтонах, а D – регистрируемый диаметр частицы в нанометрах.

Представленные результаты свидетельствуют о достоверности полученных данных с помощью предлагаемого метода, что позволило перейти к определению ММ ПАД [155].

Распределения по размерам аэрозольных частиц, образующихся в результате мягкой абляции полимеров, представлены на рисунке 2.2.21. С увеличением ММ увеличивался и размер частиц.

Среднесчетные размеры частиц, определенные с методической точностью 10%, представлены в таблице 2.2.12. В результате вычислений по вышеприведенной эмпирической формуле были определены ММ ПАД, которые хорошо коррелируют с ранее полученными значениями ГПХ. Из представленных данных можно сделать вывод, что значения ММ полимеров полученных двумя разными методами дают хорошую сходимость. Как ожидалось, ММ определенные с помощью ГПХ оказались несколько ниже, чем ММ определенные предлагаемым методом «мягкой» абляции, в силу использования полистирольного стандарта, которая, как известно [154], имеет некоторые погрешности в измерениях для жесткоцепных полимеров. Все это позволяет говорить о высокой точности вышеописанного метода для данных объектов исследования.

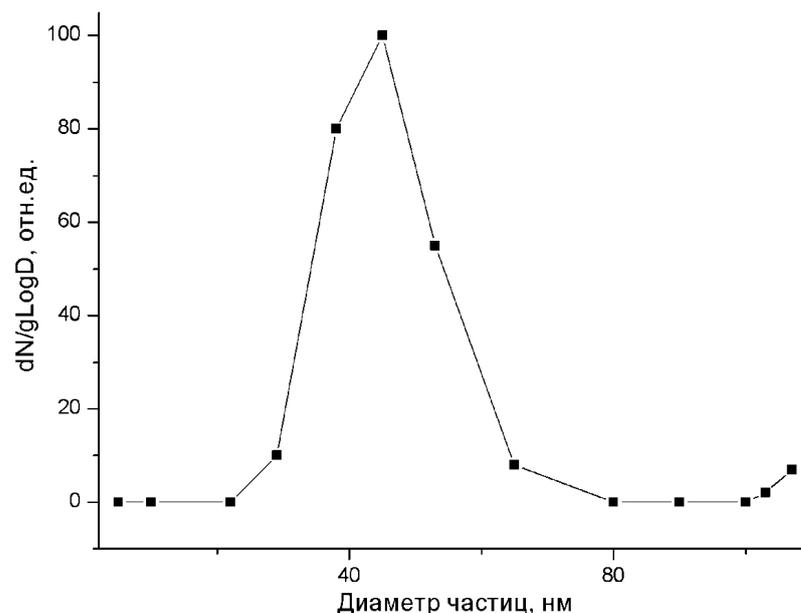


Рис. 2.2.21. Распределение по размерам аэрозольных частиц, образующихся в результате мягкой абляции ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО

Таблица 2.2.12. ММ ПАД, определенные методом СЛА и ГПХ

ПАД	M_w (ГПХ), кДа	D^* , нм	M_w (СЛА), кДа
	9.86	44.5±2.0	10.56

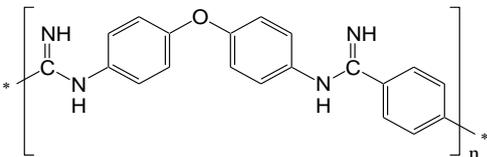
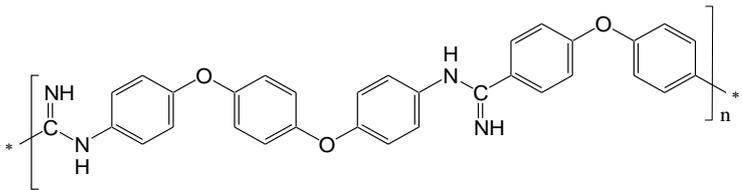
* Среднесчетный размер частиц.

Полученные ПАД имеют относительно хорошую растворимость в традиционных органических растворителях и кислотах. Полимеры, содержащие две или более мостиковые группы (-O-, -SO₂-) или карбовую группировку полностью растворимы в концентрированных серной и муравьиной кислотах, а также в полярных органических растворителях

(ДМФА, ДМАА, ДМСО, МП, ТГФ и др.), но нерастворимы в хлорированных растворителях и неполярных растворителях (бензол, толуол, гексан и др.). ПАД без «шарнирных» группировок и содержащие одну мостиковую группу растворимы в концентрированных серной и муравьиной кислотах, однако, в ДМФА, ДМАА, ДМСО, МП, ТГФ указанные полимеры растворялись только при нагревании. Кроме того, все синтезированные ПАД растворимы в смеси 1н водного HCl и метанола (1/1 об.).

Растворимость полимеров в обычных органических растворителях позволила получить пленочные материалы, физико-механические свойства которых приведены в таблице 2.2.13.

Таблица 2.2.13. Физико-механические свойства пленок ПАД

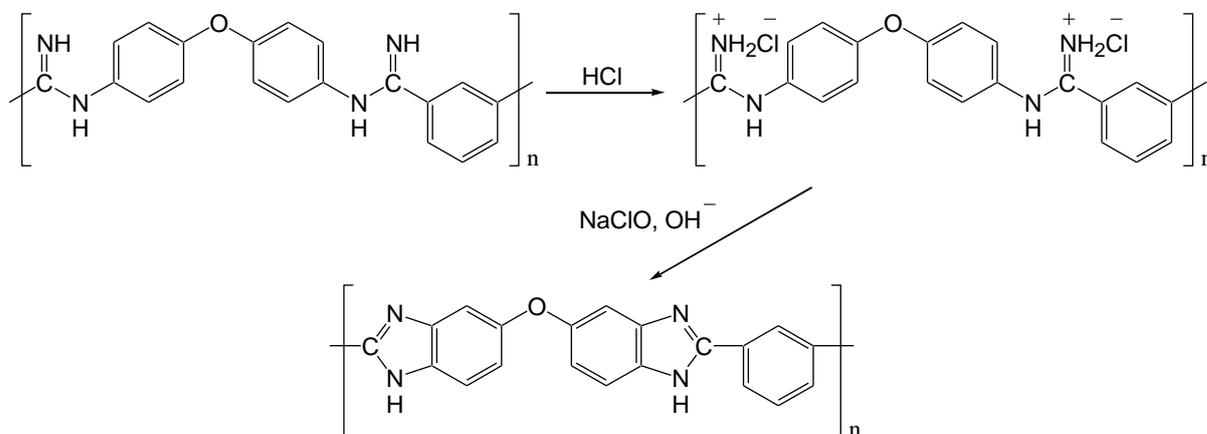
ПАД	Способ синтеза	$\sigma_{\text{раст}}$, МПа	$\varepsilon_{\text{раст}}$, %
	ИЖ	29.5	4.2
	РИ	32.1	3.5

2.2.2.5. Окислительная дегидроциклизация полиамидинов в полибензимидазолы

Практическая значимость полученных ПАД существенно увеличивается при использовании их в качестве преполимеров для получения ПБИ. Поскольку в последнее время ПБИ привлекают к себе все большее внимание исследователей, потому что наряду с высокой термостойкостью и

способностью сохранять механическую прочность при высоких температурах эксплуатации, мембраны на их основе обладают высокой протонной проводимостью, что определяет возможность их использования в качестве электролитических мембран топливных элементов [156].

В этой связи, представлялось целесообразным изучить процесс получения ПБИ альтернативным методом – окислительной дегидроциклизацией ПАД, на примере полимера на основе ДНИФК и ДАДФО, согласно схеме:

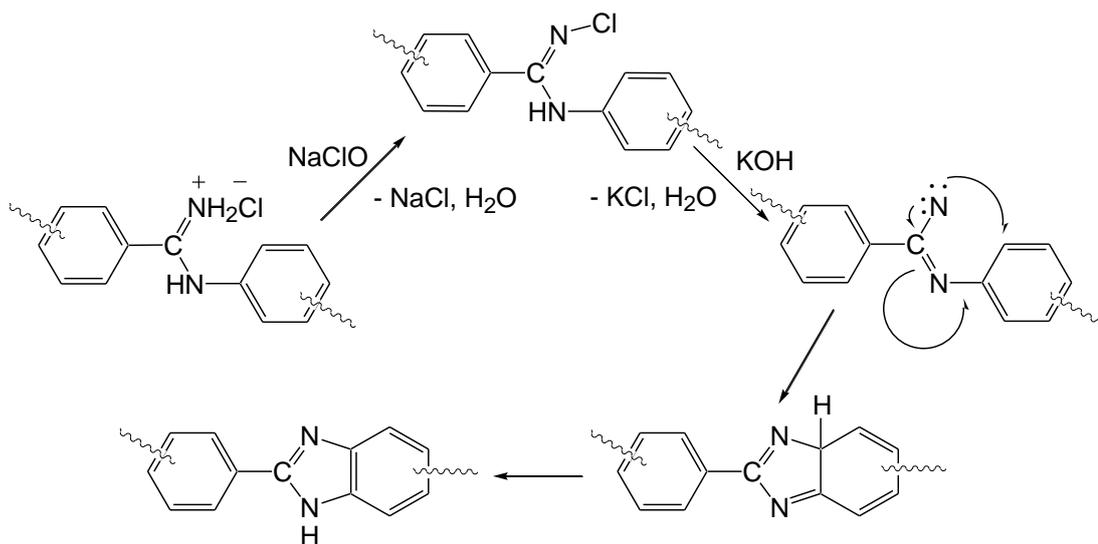


Идея получения ПБИ из солянокислой соли ПАД (I) заключалась в получении из азометиновой связи ПАД незаряженного электронодефицитного фрагмента – нитрена (II), который, благодаря исключительно высокой реакционной способности, атакует углерод в орто-положение бензольного кольца по механизму электрофильного замещения, тем самым замыкая бензимидазольный героцикл (III).

Превращение осуществляли в растворе с применением пероксида водорода и гипохлорита натрия в качестве окислителя. Для перевода ПАД в растворенную форму использовали 1 н водный раствор HCl и метанол. После интенсивного перемешивания при нагревании в течение 30 минут происходило практически полное растворение ПАД. Далее при введении

окислителя образовывался осадок, для растворения которого применяли небольшое количество ДМФА. С целью инициирования процесса образования нитрениевых катионов в реакционную массу добавляли 6 н водный раствор КОН и нагревали до 100 °С [157].

Предполагаемый механизм циклизации ПАД в ПБИ представлен на схеме:



Процесс термоокислительной дегидроциклизации изучали методом ИК-спектроскопии (рис. 2.2.22), по изменению интенсивности поглощения характеристических полос групп N-H при 3400 и 3050 см^{-1} и C-N при 1360-1365 см^{-1} . Показательным также является смещение полосы поглощения C=N при 1610 см^{-1} ($\Delta\nu = 20 \text{ см}^{-1}$) обусловленное переходом ациклической формы в циклическую, а также появление новой полосы при 730 см^{-1} , что соответствует 1,2-дизамещенному бензольному кольцу.

Исследование процесса превращения ПАД показало, что на степень конверсии практически не оказывает влияния концентрация полимера в растворе и его ММ, тогда как содержание окислителя влияет более заметно. Так, использование эквимольного количества перекиси по отношению к элементарному звену ПАД позволяет достигать лишь незначительной степени конверсии (70%) за 8 часов проведения реакции (кривая 4, рис. 2.2.23) затем реакция идет очень медленно. Трехкратный избыток окислителя

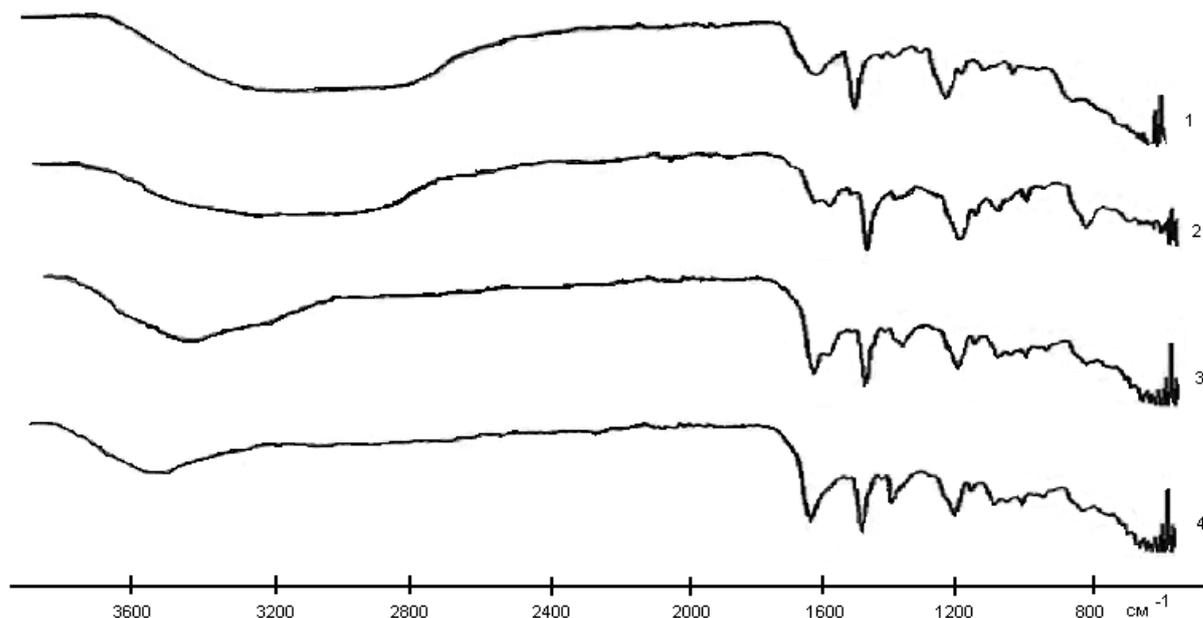


Рис. 2.2.22. Динамика изменения ИК-спектра от ПАД на основе ДНИФК (1) до ПБИ (4).

приводит к практически полному превращению уже за 6 часов при 80 °С (кривая 2). Интересно, что в первый час реакции скорости в обоих процессах были схожими и только затем, очевидно, из-за затруднений диффузии в полимерном растворе и ограниченной доступности амидиновой связи, находящейся в полимерной цепи, молекулам окислителя наблюдались кинетические различия. Использование вместо перекиси водорода гипохлорита натрия (кривая 3) приводило к тому, что скорость циклизации незначительно снижалась. Увеличение температуры до 100°С позволило добиться максимальной скорости процесса: полная циклизация в течение 4 ч (кривая 4). Дальнейшее увеличение температуры приводило уже к значительному замедлению, возможно, из-за разложения гипохлорита натрия.

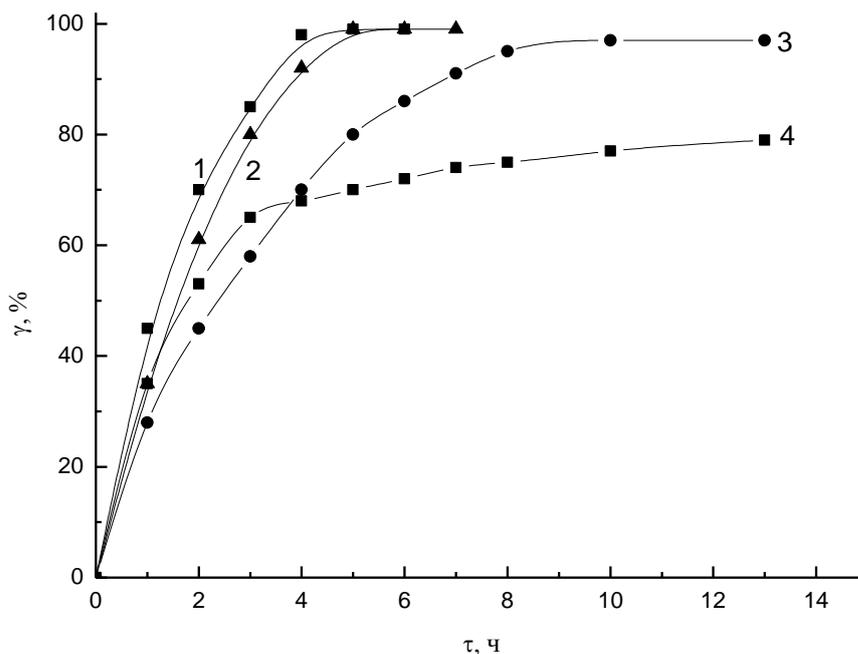


Рис. 2.2.23. Зависимость степени превращения ПАД на основе ДНИФК и ДАДФО в ПБИ от времени: $[\text{NaOCl}]/[\text{ПАД}]=3$, $100\text{ }^\circ\text{C}$ (1); $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ПАД}]=3$, $80\text{ }^\circ\text{C}$ (2); $[\text{NaOCl}]/[\text{ПАД}]=3$, $80\text{ }^\circ\text{C}$ (3); $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ПАД}]=1$, $80\text{ }^\circ\text{C}$ (4).

Строение полученного таким образом ПБИ подтверждено ИК-спектроскопией (рис. 2.2.22): присутствие характеристического поглощения 1,2-дизамещенного бензольного кольца при 730 см^{-1} , $\text{C}=\text{N}$ (1630 см^{-1}), $\text{C}-\text{N}$ (1360 см^{-1}). Наиболее доказательными являются данные спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Так, на спектрах ЯМР ^1H ПБИ (рис. 2.2.24) присутствует резонанс бензимидазольного атома водорода при 8.5 м.д., тогда как сигналы протонов амидиновой группы резонируют при 7.2 м.д. и 7.3 м.д. Остальные сигналы в обоих спектрах соответствуют атомам водорода ароматических колец [158].

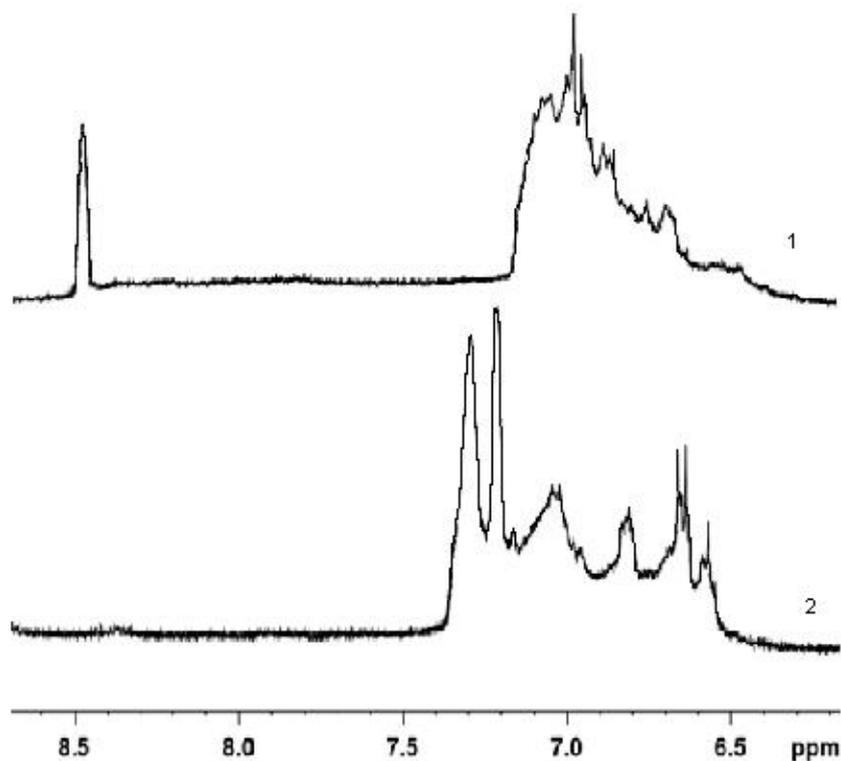


Рис. 2.2.24. Спектры ЯМР ^1H ПАД на основе ДНИФК и ДАДФО (1) и ПБИ (2).

На спектрах ЯМР ^{13}C ПБИ в сравнение с промежуточным полимером появляются новые резонансные линии при 134.6 м.д., что подтверждает образование орто-замещенного ароматического ядра, кроме того сигнал при 149.6 м.д. амидинового атома углерода переходит в сигнал бензимидазольного атома углерода при 152.1 м.д..

Судя по характеристической вязкости раствора ПБИ и данным ГПХ молекулярно-массовые характеристики полимеров при циклизации практически не изменяются.

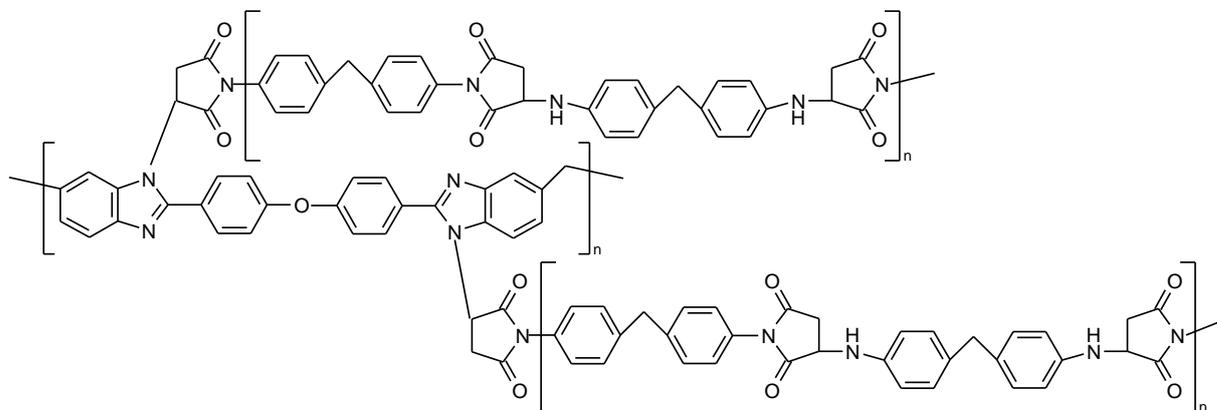
Согласно ТГА на воздухе, температура, при которой ПБИ теряет 10 % от первоначальной массы, составляет 480-490 °С, что согласуется с данными, полученными ранее для ПБИ, синтезированными традиционными методами [159]. Это наблюдение является косвенным подтверждением прошедшей

циклизации, поскольку исходные ПАД имеют значение 10 %-ной потери массы ~ 270 °С.

Полученные ПБИ полностью растворимы в концентрированных серной и муравьиной кислотах, а в амидных растворителях при незначительном нагревании. Поливом на стеклянную подложку 18-20 % раствора ПБИ в ДМФА получены пленочные материалы со значением разрушающего напряжения при разрыве 68.6-74.2 МПа, при этом относительное удлинение составляло 2-3 %, что полностью соответствует жесткоцепной природе полимера [160].

Одним из наиболее важных в практическом отношении свойств мембран на основе ПБИ является их ионная проводимость, которая позволяет использовать их при конструировании топливных элементов. Однако полученные мембраны ПБИ по данным импедансной спектроскопии не имели ионной проводимости, а допирование ортофосфорной кислотой приводило к резкому ухудшению их прочностных характеристик (значение разрушающего напряжения при разрыве снижалось на 60-70 %), фактически приводя к негодности. Поэтому для улучшения прочностных показателей пленочных материалов было произведено структурирование полученного ПБИ на матрице трехмерной полиаминоимидной смолы (ПАИС) на основе N,N'-(4,4'-дифенилметан)бисмалеимида и 4,4'-диаминодифенилметана. Для этого смешивали растворы компонентов смеси, изготавливали пленочные материалы и подвергали термической обработке при 230 °С в течение 7 часов. Такой режим термической обработки был обусловлен тем, что согласно данным ДТА, экзотермический эффект полимеризации ПАИС наблюдается при 200-220 °С, а выход гель-фракции при 190 °С в течение 2 часов составлял 85-90 % [161]. При этом за счет раскрытия ненасыщенной связи концевого малеимидного цикла происходит образование трехмерной сетки, в которой ПБИ удерживается за счет механического переплетения макромолекулярных цепей. Однако необходимо отметить, что наряду с

полимеризацией ПАИС вероятно межмолекулярное взаимодействие С=С смолы с вторичными аминогруппами бензимидазольного цикла ПБИ с образованием привитого сополимера следующего вида:



Предположение основано на наблюдаемом в ИК-области сдвиге поглощения карбонильных групп в низкочастотную область, что обусловлено образованием менее напряженного сукцинимидного цикла [162]. Таким образом, на основе полученных композиций различного состава были изготовлены пленочные материалы со следующими прочностными характеристиками (рис. 2.2.25).

Как видно из представленных данных (рис. 2.2.26) добавление к ПБИ 10 мас.% ПАИС приводит к резкому увеличению значения разрушающего напряжения при разрыве. Дальнейшее увеличение содержания смолы в смеси с ПБИ различной молекулярной массы приводит к снижению прочности пленочных материалов. Таким образом, можно полагать, что смесь ПБИ/ПАИС состава 90/10 мас.% является синергетической, по причине неаддитивного модифицирующего действия смолы. Все полученные пленки были аморфные, полупрозрачные на свет и темно-красного цвета. Анализ в фазово-контрастном микроскопе при максимальном увеличении не выявил образование гетерогенных областей в структуре таких пленок, что может свидетельствовать о хорошем совмещении ПАИС с ПБИ.

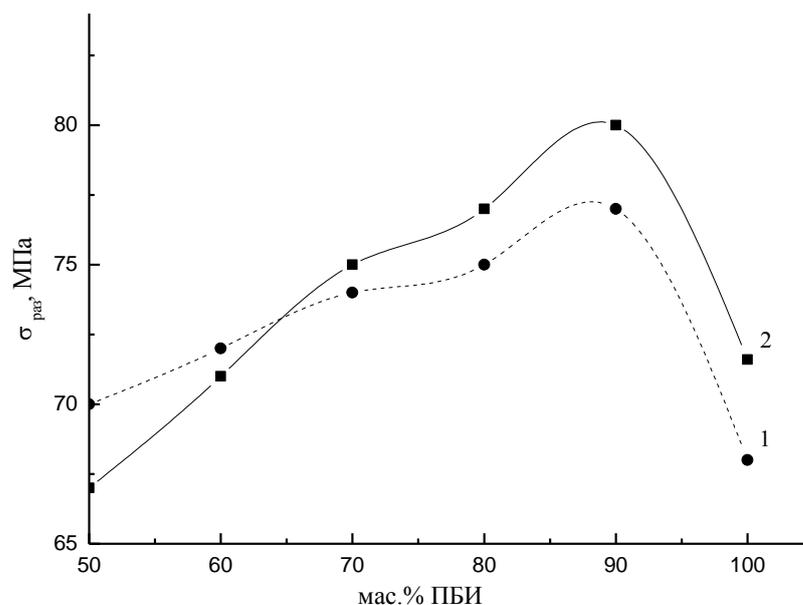


Рис. 2.2.25. Зависимость прочности при разрыве ($\sigma_{\text{раз}}$) от состава смеси ПБИ (ММ 20000 (1), 25000 (2))/ПАИС.

Полученную таким образом полимерную мембрану ПБИ/ПАИС состава 90/10 подвергали допированию ортофосфорной кислотой концентрацией 9 моль/л до постоянной массы. После этого прочностные характеристики уменьшались только на 10-15%, а ионная проводимость мембраны составляла 1.15×10^{-3} Ом/см. С увеличением температуры величина проводимости мембраны также возрастала с энергией активации 28 ± 2 кДж/моль, достигая 3×10^{-2} Ом/см при 160°C (рис. 2.2.26).

Интересно то, что дополнительная обработка продопированной мембраны кислым фосфатом циркония² приводит к увеличению проводимости при низких температурах почти на порядок (1.0×10^{-2} Ом/см при 23°C) и понижению энергии активации до 8.5 ± 0.5 кДж/моль. Однако дальнейшее увеличение температуры приводит к незначительному увеличению проводимости и уже при 120°C проводимость допированной

² Эта часть работы выполнена совместно с чл-кор РАН, профессором Ярославцевым А.Б., аспирантом Пинус И.Ю. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва).

мембраны и дополнительно обработанной фосфотам циркония практически выравниваются и затем изменяются синхронно.

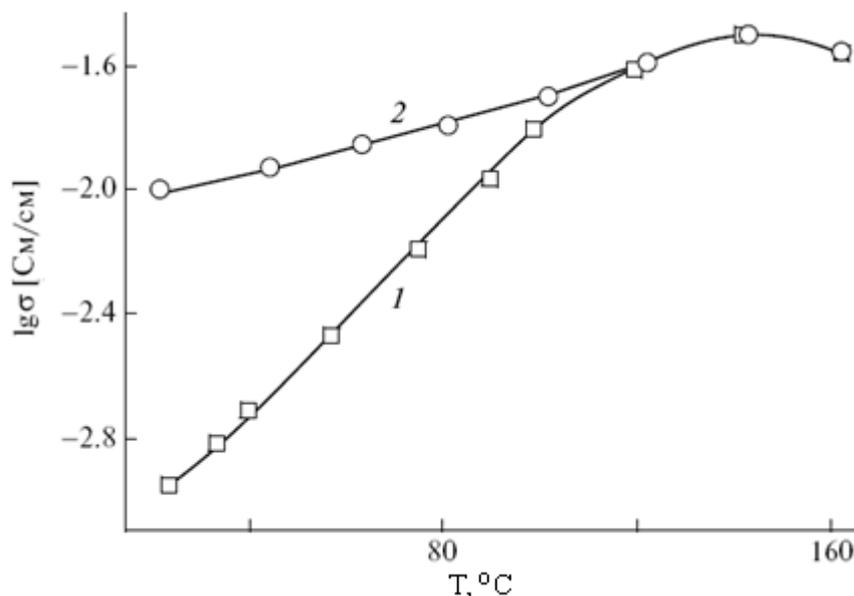


Рис. 2.2.26. Зависимости ионной проводимости от температуры допированных фосфорной кислотой мембран ПБИ/ПАИС состава 90/10 (1) и аналогичной мембраны, дополнительно модифицированной кислым фосфатом циркония (2).

На рентгенограммах образцов мембран ПБИ/ПАИС состава 90/10 модифицированных кислым фосфатом циркония появляются уширенные рефлексы, соответствующие гидратированному кислому фосфату циркония $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Область когерентного рассеяния, оцененная по методу Шеррера составила 30 нм. Хотя реальный размер частиц, внедренных в мембрану, возможно, является гораздо меньше, поскольку ширина линии определяется более крупными частицами, неизбежно формирующимися на поверхности мембраны. Они дают более узкие и интенсивные рефлексы. Действительно, механическая обработка поверхности даже, простым протираем фильтровальной бумагой приводит к некоторому уменьшению интенсивности и ширины соответствующих рефлексов. Таким образом, в матрице мембраны формируются наночастицы кислого фосфата циркония.

Из этого можно полагать, что увеличение ионной проводимости мембран, модифицированных кислым фосфатом циркония, при низкой температуре обусловлено собственной высокой ионной проводимостью мелкодисперсного $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ и сорбционными процессами, протекающими на границе раздела органической и неорганической фаз [163].

Одной из актуальных задач современного материаловедения является получение антиадгезионных и/или самосмазывающихся покрытий. Одним из перспективных материалов для этих целей является политетрафторэтилен (ФП), но его очень низкая адгезия к металлам и различным сплавам обуславливает незначительный срок эксплуатации материалов на его основе. Одним из способов увеличения силы сцепления ФП к материалу подложки является использование промежуточного адгезивного слоя, способного к эффективному межмолекулярному взаимодействию как с ФП, так и с подложкой обеспечивая тем самым прочность изделия в целом. В качестве такого слоя был протестирован полученный ПБИ (25 кДа) путем нанесения на поверхность металлической подложки его 10 % раствора в ДМФА толщиной 30-50 мкм с последующим равномерным распределением слоя порошкового ФП толщиной 0.1-0.5 мм, сбором кассеты и прессованием при удельном давлении 30-40 МПа. После фиксации кассеты скобами производили спекание в печи с воздушной атмосферой при 350-380 °С. Материалом подложки могут быть низкоуглеродистые, углеродистые или нержавеющие стали, бронзовые или латунные листовые материалы и покрытия, а также алюминиевые пластины, поверхность которых предварительно обезжиривается.

В результате удается достигнуть прочность сцепления фторопластового слоя с металлической подложкой в размере 20-24 МПа, что выше на 10-15 %, чем при использовании технологий представленных в работе [164]. Таким образом, полученный ПБИ может также эффективно

использоваться для улучшения адгезии ФП к металлам и различным сплавам при производстве антифрикционных покрытий [165, 166].

Подводя итоги по данной главе можно сделать следующие выводы:

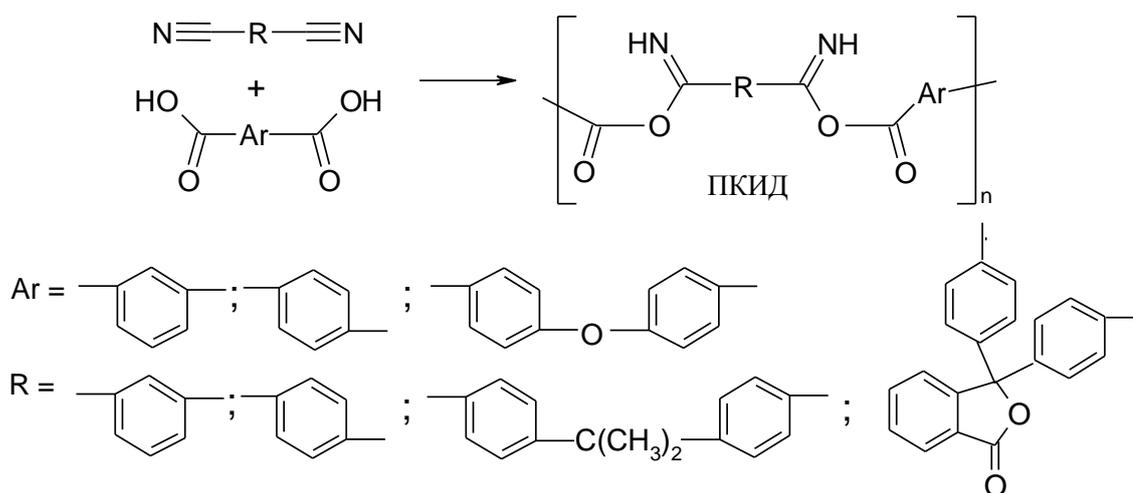
1. Реакцией полиприсоединения динитрилов и диаминов в галогеналюминатных ИЖ при 190-200 °С, концентрации исходных мономеров 1 моль/л и мольном соотношении ИЖ/ $\text{AlHal}_3 = 1/2$ удается получить высокомолекулярные ПАД. Установлено, что состав и строение ИЖ оказывает значительное влияние на ММ образующихся полимеров.
2. «Прямой поликонденсацией» диамида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты и диаминов в реагенте Итона в мягких условиях (температура 120 °С, концентрация мономеров 1 моль/л и мольное соотношение $\text{P}_2\text{O}_5/\text{мономер} = 1.32$) получены высокомолекулярные ПАД.
3. Полученные ПАД с ММ 10-25 кДа обладают термостойкостью в интервале 250-290 °С, хорошо растворимы в обычных органических растворителях. Пленки на основе ПАД имеют прочность на разрыв ~ 30 МПа и удлинение при разрыве 3-4 %.
4. Под действием трехкратного мольного избытка гипохлорита натрия и основания солянокислые соли полученных ПАД при 100 °С и продолжительности 4 часа превращаются в пленкообразующие ПБИ, обладающие высокой термостойкостью (480-490 °С).
5. Показано, что к увеличению прочности мембраны ПБИ после допирования приводит ее структурирование на матрице трехмерной ПАИС с массовым содержанием последней в композиции 10%. Значение протонной проводимости такой мембраны после допирования ортофосфорной кислотой составляет $1.15 \times 10^{-3} \text{ Ом} \times \text{см}^{-1}$ при 23 °С.

Глава 2.2.3 Получение ациклических полиимидов

Обычно под полиимидами (ПИ) подразумеваются высокомолекулярные соединения, содержащие имидную группировку конденсированную с ароматическим фрагментом [167-169]. На сегодняшний день, подробно исследованы механизмы, закономерности образования и получены ПИ с разнообразными элементарными звеньями [167-170]. Но на фоне этого практически остаются не изученными ПИ с ациклическим расположением имидного фрагмента (АПИ), это связано, на наш взгляд, со значительными трудностями их получения, несмотря на кажущуюся простоту строения. Так, продемонстрированный в работе [171] очевидный путь получения АПИ, заключающийся во взаимодействии дихлорангидридов карбоновых кислот с диамидами, приводит к олигомерным продуктам. Другие попытки [172, 173] получения более высокомолекулярного полимера не приводили к заметному прогрессу. Поэтому присутствует необходимость в разработке метода получения высокомолекулярных АПИ и дальнейшего изучения их свойств.

Ранее в главе 1 были показаны интересные возможности получения труднодоступных полимеров в результате перегруппировки предварительно полученной макромолекулы. Продолжая исследования в этом направлении, представлялось целесообразным изучить возможность получения АПИ, используя такой подход. Очевидно, что первоначально необходимо разработать метод синтеза промежуточного полимера с удовлетворительными молекулярными массами и затем изучить возможность его трансформацию в заданный продукт.

Промежуточные поликарбоксиимидаты (ПКИД) получали на основе динитрилов и дикарбоновых кислот по следующей схеме:



Учитывая [6], что реакции такого типа эффективно катализируются протонными и апротонными кислотами за счет координации вакантной орбитали кислоты с неподеленной парой электронов азота, что значительно усиливает электрофильность нитрильной группы, синтез полимеров осуществляли в присутствии различных кислотных катализаторов.

Полимерообразование изучали на примере взаимодействия изофталевой кислоты и 1,3-дицианобензола.

Взаимодействие в присутствии кислот Льюиса протекает очень медленно (Рис. 2.2.27): максимальная $[\eta]$ 0.19 дл/г (H_2SO_4 , 20 °С) достигается в течение 25 часов при 170 °С при действии хлорида алюминия. Важно заметить, что для этого необходимо строго эквимольное соотношение мономеров и катализатора. Этот факт позволяет предположить о прочном связывании последнего с карбоксиимидатным фрагментом макромолекулы, в результате чего происходит инактивация катализатора. Полное удаление, которого из полимера, судя по данным элементного анализа, удастся при многократном промывании 1 %-ым раствором гидроксида натрия [174].

Осуществление реакции в метансульфокислоте выступающей одновременно как реакционная среда и протонный катализатор представлялось крайне привлекательным. Но ограниченная растворимость мономеров при температурах синтеза – 140 °С не позволяла получить гомогенный реакционный раствор с концентрацией более 0.4 моль/л. В

результате, возможно, в том числе и по этой причине, образовывался полимер с еще более низкими молекулярными массами.

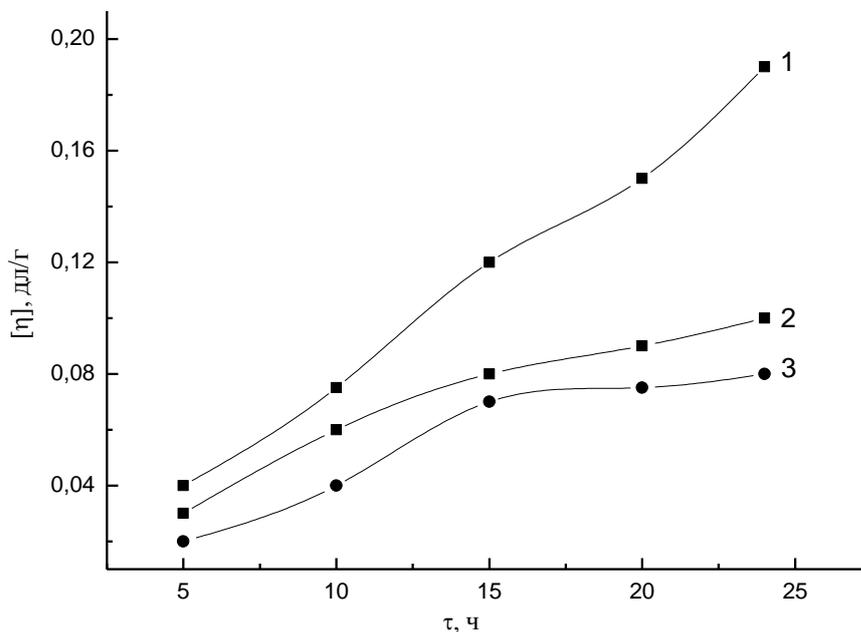


Рис. 2.2.27. Изменение $[\eta]$ АПИ на основе 1,3-дицианобензола и изофталевой кислоты в процессе его синтеза в расплаве при действии 2 экв. AlCl_3 (1), 1 экв. AlCl_3 (2), 2 экв. SbCl_3 (3); $T = 170^\circ\text{C}$.

Интересно было рассмотреть роль хлороводорода в полимерообразовании, поскольку в некоторых случаях [6] происходит его взаимодействие с нитрилом, приводящее к раскрытию тройной связи углерод-азот и получению имидоилхлорида вида $\text{R}-\text{CCl}=\text{NH}$, обладающего более высокой реакционной способностью. Так при изучении взаимодействия динитрилов и дикарбоновых кислот в сульфолане при барботировании хлороводородом показало, что образующиеся полимеры обладают также невысокой ММ. Наибольшая $[\eta]$ 0.16 дл/г (ДМФА, 20°C) достигаются при 170°C , концентрации мономеров 0.8 моль/л в течение 20 ч.

Дальнейшее использование гетерополикислот структуры Кеггина ($\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot \text{H}_2\text{O}$) эффективность которых в

похожих реакциях была продемонстрирована в [175, 176], показало, что каталитическая способность фосфорномолибденовой кислоты значительно ниже, возможно, по причине окисления в реакционной среде. Изучение влияния фосфорновольфрамовой кислоты показало, что при мольном отношении мономера к катализатору равному 60 (рис. 2.2.28) и концентрации мономеров в растворе 0.8 моль/л при 170 °С в течение 6 часов образуется полимер с $[\eta]$ 0.32 дл/г (ДМФА, 20°С).

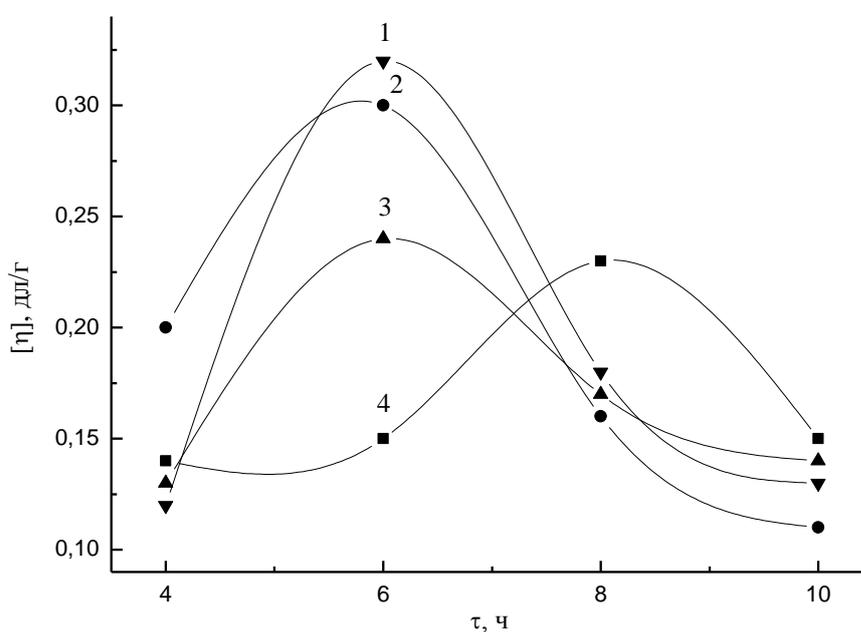


Рис. 2.2.28. Изменение $[\eta]$ АПИ на основе 1,3-дицианобензола и изофталевой кислоты в процессе его синтеза в сульфолане при $C_{\text{мон}} = 0.8$ моль/л; $[\text{мономер}]/[(\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})] \cdot \text{H}_2\text{O})] = 60$ (1), 70 (2), 50 (3) и 30 (4); $T = 170^\circ\text{C}$.

Получение полимеров с низкой молекулярной массой при использовании традиционных протонных и апротонных кислот предопределило необходимость рассмотрения более сложных каталитических систем. В этой связи кислотные ИЖ на основе галогенидов металлов могут рассматриваться как альтернатива традиционным гетерогенным и гомогенным катализаторам, в частности, AlCl_3 [61]. Как

показано в [140] особенно эффективно использование ИЖ - [1-Bu-3-MeIm]Cl с 2 эквивалентами $AlCl_3$, т. е. в условиях, в которых реакционной средой фактически является сильнокислотная ИЖ $[1-Bu-3-MeIm]Al_2Cl_7$, генерируемая *in situ* из $[1-Bu-3-MeIm]AlCl_4$ и $AlCl_3$.

Как было ранее показано в работе [140] каталитические свойства ИЖ $[1-Bu-3-MeIm]Al_2Cl_7$ свыше 200 °С заметно ослабевают, поэтому верхний предел изученных температур составил 200 °С. Предварительные эксперименты показали, что снижение температуры приводит к заметному уменьшению ММ образующегося полимера, поэтому все дальнейшие синтезы осуществляли при 200 °С.

Дальнейшее исследование показало, что концентрация мономеров оказывает существенное влияние на процесс полимерообразования. Так при концентрации мономеров 0.6 моль/л в течение 8 часов образуется АПИ с наибольшим значением $[\eta]$ (0.45 дл/г) (рис. 2.2.29). Увеличение

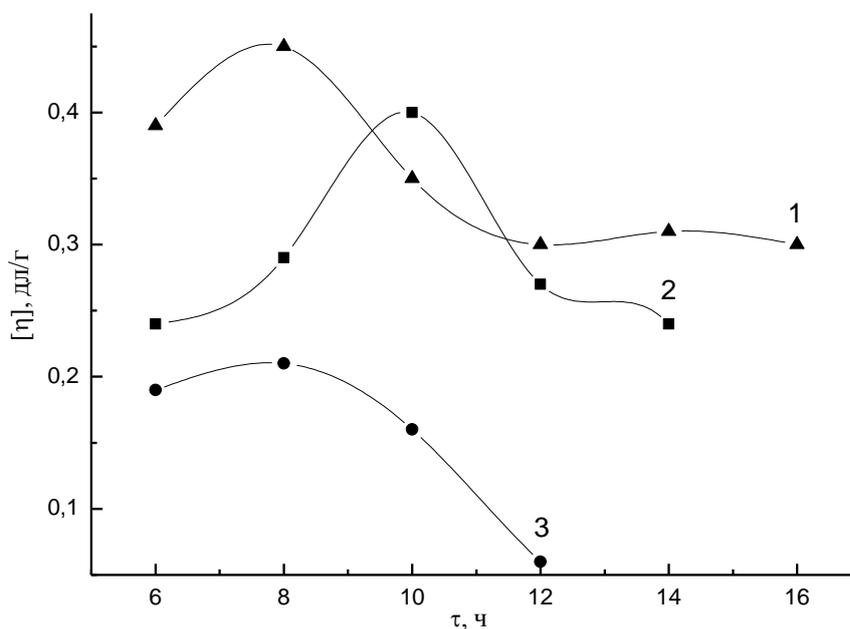


Рис. 2.2.29. Изменение $[\eta]$ АПИ на основе 1,3-дицианобензола и изофталевой кислоты в процессе его синтеза в $[1-Bu-3-MeIm]Al_2Cl_7$ концентрация мономеров 0.6 моль/л (1), 0.8 моль/л (2), 0.4 моль/л (3); $T = 200^\circ C$.

концентрации до 0.8 моль/л приводило к незначительному замедлению реакции и максимальная $[\eta]$ – 0.4 дл/г достигалась в течение 10 часов. Как, также, видно на рисунке 1 при концентрации 0.4 моль/л взаимодействие мономеров протекает еще менее эффективно: $[\eta]$ образующегося полимера не превышает 0.21 дл/г.

Затем, было важно оценить, как влияет строение ИЖ на процесс полимеризации, для этой цели использовали следующие ИЖ: [1-Bu-3-MeIm]Br, [1-Et-3-MeIm]Cl, [1-Bu-2,3-MeIm]Cl. Как следует из представленных данных в рис. 2.2.30 в этих ИЖ взаимодействие мономеров протекает менее эффективно.

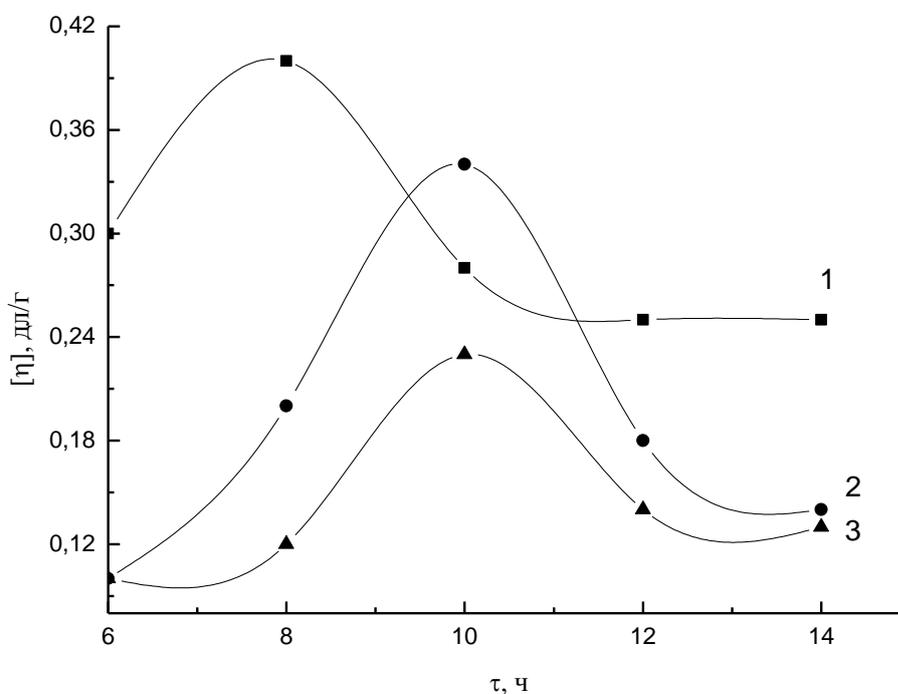


Рис 2.2.30. Влияние продолжительности синтеза и природы ИЖ [1-Et-3-MeIm]Cl (1), [1-Bu-2,3-MeIm]Cl (2), [1-Bu-3-MeIm]Br (3) на $[\eta]$ АПИ на основе 1,3-дицианобензола и изофталевой кислоты в процессе его синтеза;

$$T = 200^{\circ}\text{C}, C_{\text{мон}} = 0.6 \text{ моль/л.}$$

Так замене бутильного радикала на этильный приводит к незначительному уменьшению $[\eta]$, тогда как замена атома водорода в положении 2 в катионе имидазолия на метильную группу и замена аниона хлора на бром приводит к значительному замедлению полимеризации, очевидно, по причине плохой растворимости мономеров и более низкой активации нитрильной группы. Подобная закономерность была отмечена ранее при синтезе ПАД в разделе 2.2.2.2.

В таблице 2.2.14 представлены результаты изучения получения АПИ на основе 1,3-дицианобензола и изофталевой кислоты при действии различных катализаторов. Из которой видно что, из всех рассмотренных методов получения АПИ, наибольшая $[\eta]$ за сравнительно небольшую продолжительность осуществления реакции (8 часов) наблюдается при

Таблица 2.2.14. Условия получения и $[\eta]$ АПИ на основе 1,3-дицианобензола и изофталевой кислоты

Катализатор	Растворитель		τ , ч	T, °C	$[\eta]$, дл/г
CH ₃ SO ₃ H		0.4 моль/л	20	140	0.12**
AlCl ₃ 2 моля*	-		25	170	0.19***
SbCl ₃ 2 моля*	-				0.07***
HCl	Сульфолан	0.8 моль/л	20		0.16**
H ₃ [P(W ₁₂ O ₄₀)]*H ₂ O 0.017 моль*			6		0.32**
[1-Bu-3-MeIm]Al ₂ Cl ₇		0.6 моль/л	8	200	0.45***
[1-Et-3-MeIm]Al ₂ Cl ₇					0.41***
[1-Bu-2,3-MeIm]Al ₂ Cl ₇			10		0.34***
[1-Bu-3-MeIm]Br					0.23***

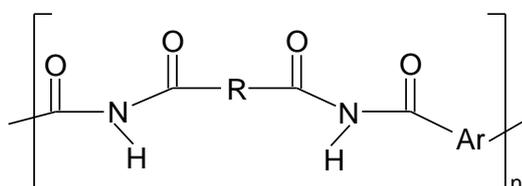
* к 1 молю мономера;

** ДМФА, 20 °C;

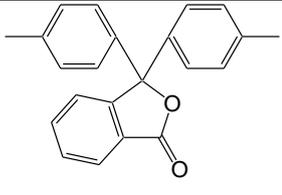
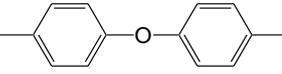
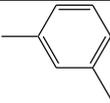
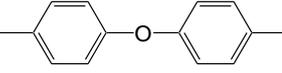
*** H₂SO₄, 20 °C.

осуществление взаимодействия мономеров в [1-Bu-3-MeIm]Al₂Cl₇ [177]. Степень завершенности полимеризации при использовании в качестве катализатора хлорида алюминия составляет 0.97, тогда как проведение реакции в ИЖ позволяет значительно увеличить этот важный показатель, характеризующий глубину протекания процесса до 0.99. Таким образом, найденные оптимальные условия использовали для осуществления синтеза АПИ при взаимодействии других мономеров. Строение и [η] полученных АПИ представлены в таблице 2.2.15. Выходом составлял 95.8-97.6 %.

Таблица 2.2.15. Продолжительность синтеза и значения [η] АПИ



R	Ar	τ, ч	[η], дл/г (H₂SO₄, 20°C)
		10	0.49
		8	0.96
		10	0.85
		8	0.45
		14	0.39

		8	0.72
		12	0.48
		14	0.34
$-(\text{CH}_2)_4-$		8	0.60

Из полученных результатов видно, что природа исходных мономеров оказывает значительное влияние на ММ образующегося АПИ: наличие «шарнирного» атома кислорода в обоих мономерах приводит к получению более высокомолекулярного продукта. Тогда как, присутствие «шарнирного» атома только в одном из мономеров или его отсутствие вообще приводит к уменьшению степени полимеризации. Интересно, но появление атома кислорода как в динитриле, так и дикарбоновой кислоте уменьшает их реакционную способность за счет положительного мезомерного эффекта атома кислорода и, как следствие, должно наблюдаться уменьшение скорости химической реакции и в итоге уменьшение ММ полимера, тогда как у нас наблюдается обратная зависимость. С другой стороны, присутствие «шарнирных» атомов приводит также к увеличению конформационной подвижности (гибкости) макромолекулы и, учитывая, что образующиеся полимеры проявляли плохую растворимость для получения высокомолекулярных продуктов необходимо введение гибких фрагментов в макромолекулу с помощью обоих мономеров.

Учитывая важность рассмотрения возможности регенерации и повторного использования ИЖ после осуществления реакции, по методике представленной ранее на стр. 183, было произведено выделение и очистка

ИЖ и показана возможность как минимум четырехкратного использования при этом ММ образующегося АПИ уменьшается незначительно.

Анализ ИК и ЯМР ^{13}C -спектров полимеров, полученных различными методами, выявил интересный факт: поглощения характерные для ПКИД - $\text{C}=\text{N}$ ($1600\text{-}1620\text{ см}^{-1}$) и $\text{C}-\text{O}$ ($1200\text{-}1210\text{ см}^{-1}$) присутствуют только в полимерах, полученных в присутствии AlCl_3 , и только в этих полимерах присутствует сигнал азометинового атома углерода (135.5 м.д.). Тогда как в остальных случаях появляются колебания соответствующие АПИ - $\text{C}=\text{O}$ (1720 см^{-1}) (рис. 2.2.31).

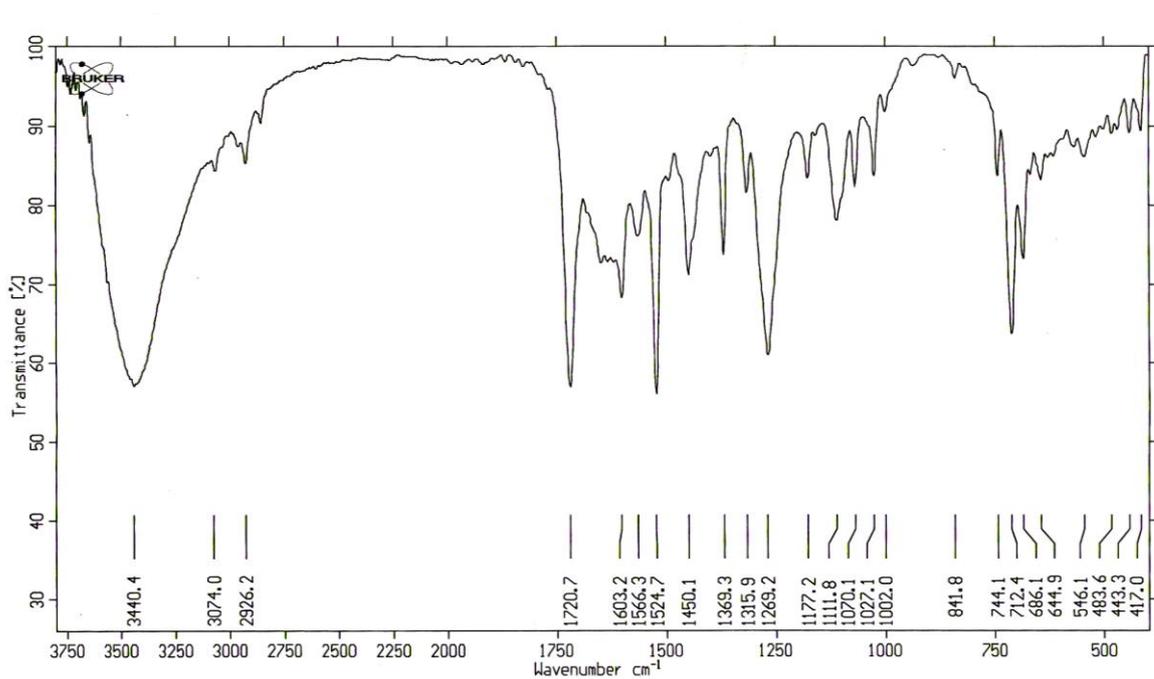


Рис. 2.2.31. ИК-спектр АПИ на основе 1,3-дицианобензола и изофталевой кислоты.

На спектрах ЯМР ^{13}C практически неизменным остается широкий резонанс ароматических атомов углерода, интенсивность карбонильного углерода при 167.5 м.д. увеличивается, а сигнал азометинового углерода отсутствует. Более того по данным ЯМР ^1H сигнал азометинового протона ПКИД при 7.4 м.д. полностью переходит в синглет амидного атома водорода АПИ при 8.5 м.д. .

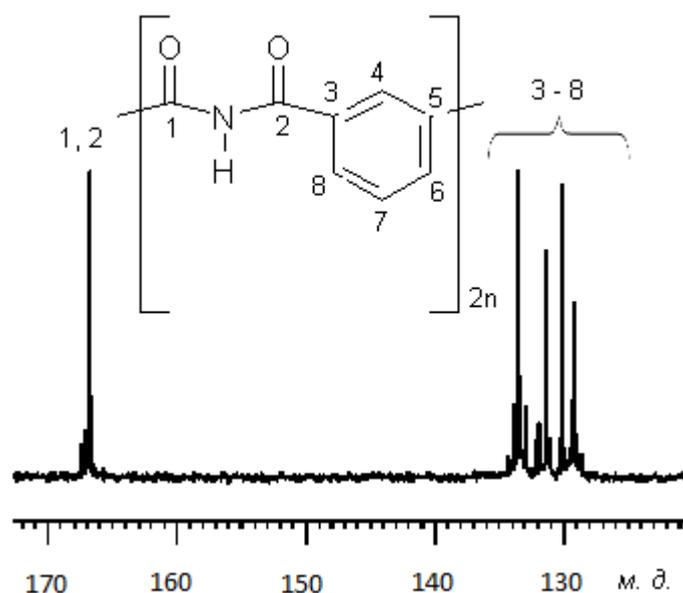
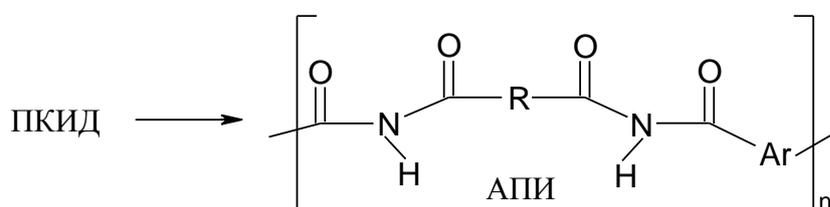


Рис 2.2.32. Спектр ЯМР ^{13}C АПИ на основе 1,3-дицианобензола и изофталевой кислоты.

Из этого можно полагать, что при действии метансульфо кислоты, $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$, $(\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})]\cdot\text{H}_2\text{O})$ и SbCl_3 образующийся ПКИД *in situ* перегруппировывается по механизму Мумма-Хесса в АПИ по следующей реакции:



Очевидный механизм такой трансформации начинается с внутримолекулярной атаки неподеленной пары электронов азота азометиновой связи на карбонильный углерод. В случае синтеза с хлоридом алюминия, где его вакантная орбиталь прочно связана с неподеленной парой электронов азота, такая атака невозможна, поэтому продуктом реакции является ПКИ. Выделение, очистка и дальнейший термолиз при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов приводит к полной трансформации в АПИ. При этом, судя по вязкостным характеристикам, ММ полимеров практически не изменяется.

Более доказательными являются данные, полученные при определении ММ полимеров до и после перегруппировки методом СЛА (рис. 2.2.33) и ГПХ [155]. Так ММ исходного ПКИД с $[\eta]$ 0.19 дл/г и соответствующего АПИ составляют 9.65 и 9.7 кДа (СЛА), соответственно. Значения ММ полученных при помощи ГПХ также имели схожие значения, вид молекулярно-массового распределения соответствовал распределению полимерных частиц по размеру. Среднечетный размер частиц этих полимеров, определенный с методической точностью 10%, является практически одинаковым и составляет 44.5 ± 2.0 нм.

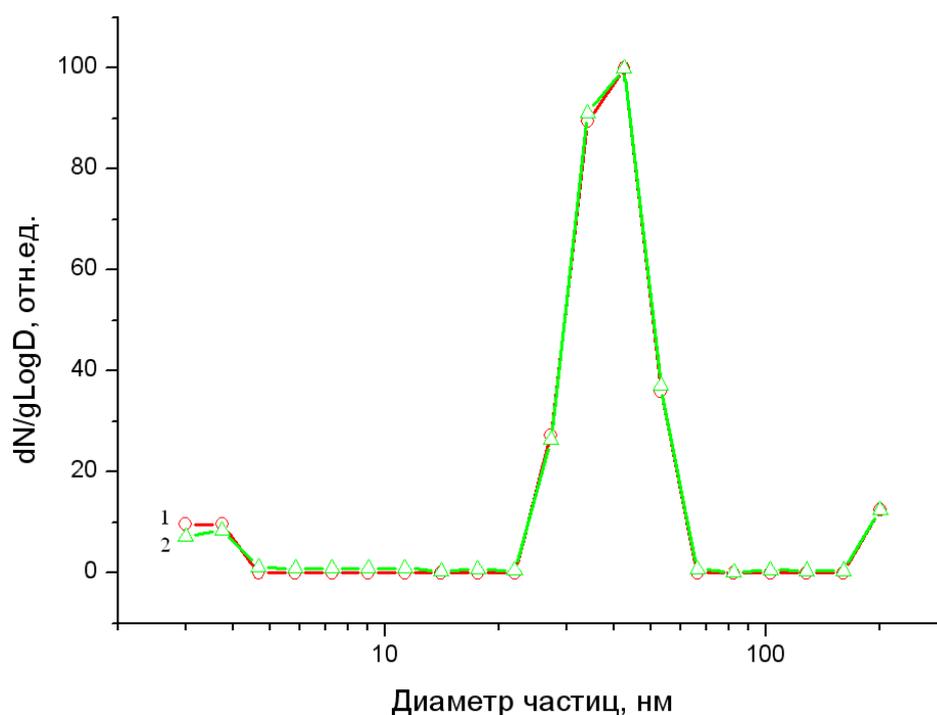


Рис. 2.2.33. Распределение по размерам аэрозольных частиц, образующихся в результате мягкой абляции ПКИД на основе изофталевой кислоты и 1,3-дицианобензола, полученного с использованием $AlCl_3$ (1) и соответствующего АПИ (2).

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о схожем механизме трансформации ПКИ полученных как на основе динитрилов так и на основе ИХ в раздел 1.2.3. Последние при термоллизе перегруппировываются немного медленнее, очевидно, в силу пониженной

нуклеофильности из-за сопряжения неподеленной пары электронов азота с ароматической системой бензольного кольца.

Полученные низкомолекулярные АПИ растворимы в ДМФА, ДМАА при нагревании. Полимеры с более высоким значением молекулярных масс растворяются только в концентрированных минеральных кислотах и ДМСО при нагревании, исключение составляют полимеры с фталидными фрагментами, которые растворялись при умеренном нагревании в амидных растворителях.

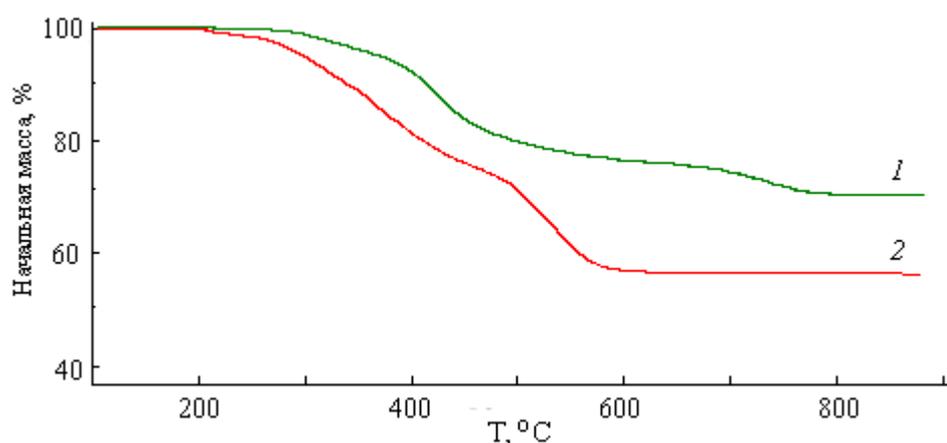


Рис. 2.2.34. Кривые ТГА АПИ на основе 1,3-дицианобензола и изофталевой кислоты. Нагревание в аргоне (1) и воздухе (2) 5 град/мин.

По данным ТГА (рис. 2.2.34) деструкция АПИ в атмосфере аргона и на воздухе проходит в две стадии. Начало потери массы в атмосфере аргона наблюдается при 290 °C, тогда как на воздухе около 200 °C. Далее 10% потеря массы в атмосфере аргона наблюдается при 420 °C, на воздухе уже при 340°C. Что интересно, деструкция полимера заканчивается около 600 и 750 °C на воздухе и в атмосфере аргона, соответственно. Масса остатка при этом составляет более половины от первоначальной массы, что свидетельствует о высокой термической стабильности образующихся продуктов деструкции.

На основе АПИ полученных в ИЖ лаковым методом, используя 15 % раствор в ДМФА, изготовлены эластичные светло-желтые пленочные материалы. Пленки демонстрировали значение разрушающего напряжения при растяжении равное 65.2-68.8 МПа и относительное удлинение при разрыве составляло 3-4%.

Таким образом, полимеризацией дикарбоновых кислот с динитрилами в присутствии различных кислотных катализаторов получены ПКИД, способные перегруппировываться *in situ* или в результате термообработки в течение 3 ч при 200°C в ациклические полиимиды по механизму Мумма-Хесса. Полученные АПИ демонстрируют высокую стойкость к термическому воздействию.

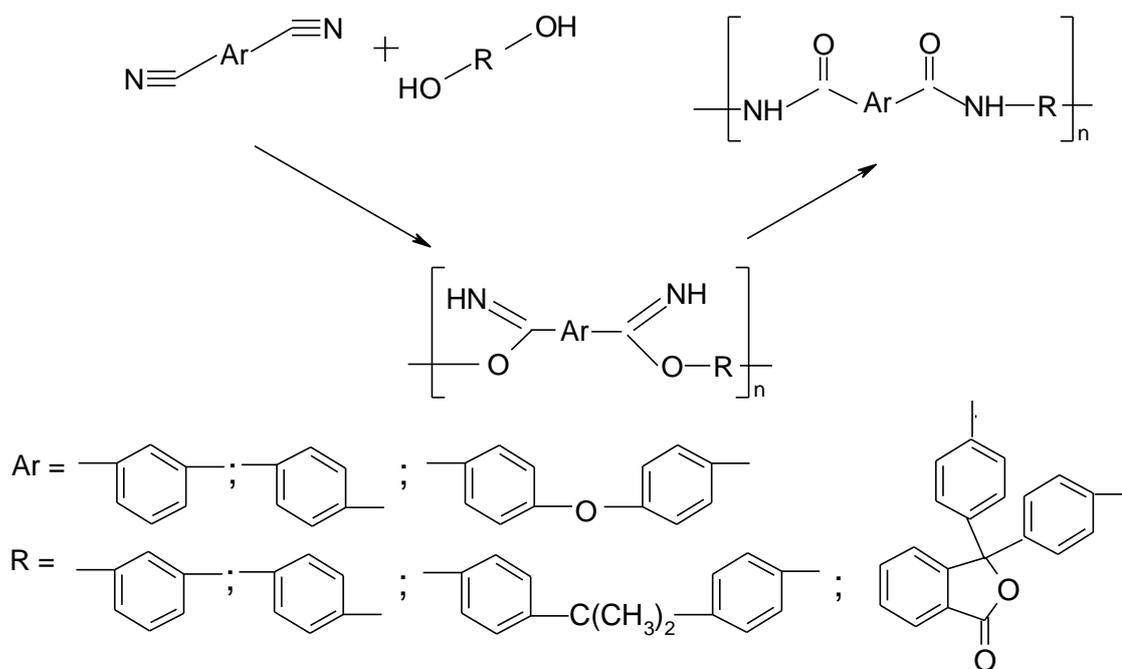
2.2.4 Получение ароматических полиамидов

Несмотря на значительные успехи развития способов синтеза высокомолекулярных соединений, существующие методы получения многих гетероцепных полимеров не отвечают современным требованиям высокоэффективного экологически безопасного производства. Так получение АПА основано на взаимодействии диаминов с гидролитически неустойчивыми дихлорангидридами, более того, в процессе реакции выделяется хлороводород, что приводит к коррозии используемого технологического оборудования [178]. Таким образом, разработка новых высокотехнологичных методов синтеза АПА на основе более стабильных мономеров и без выделения побочных продуктов является актуальной задачей. Одним из способов решения является получение АПА на основе динитрилов и бисфенолов в расплаве.

Анализ реакции модельных соединений цианобензола с фенолом показал, что процесс с удовлетворительными выходами проходит только в условиях кислотного катализа, без катализатора реакция идет очень медленно. Более того, конечный продукт – бензанилид образуется сразу с

выходом 87.3 % при осуществлении реакции при 140 °С в течение 10 часов в инертной атмосфере и в присутствии каталитических количеств SbCl_3 , при использовании AlCl_3 выход составлял не более 72.4 % при 140 °С за 15 часов. Очистку осуществляли перекристаллизацией из этилового спирта, образующиеся бесцветные кристаллы имели $T_{\text{пл}}$ 161.5-162.2 °С. Состав подтвержден элементным анализом, а строение ИК-спектроскопией. На спектрах в ИК-области присутствуют характеристические полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ при 1669 и $\text{N}-\text{H}$ в области 3370 см^{-1} .

Исследование процесса полимерообразования осуществляли на примере взаимодействия 1,3-дицианобензола и резорцина по следующей схеме:



Первые синтезы без катализатора, как и ожидалось, приводили к очень низким значениям $[\eta]$ (0.05-0.07 дл/г, ДМФА, 20 °С), что предопределило необходимость катализа полимерообразования. Для этой цели использовали традиционные кислоты Льюиса (AlCl_3 и SbCl_3) и хорошо зарекомендовавшие себя в разделах 2.2.2.2 и 2.2.3 ИЖ.

Изучение реакции в расплаве в присутствии вышеобозначенных кислот показало необходимость строго эквимольных соотношений

мономеров и хлорида алюминия, тогда как хлорида сурьмы, необходимого для получения более высокомолекулярного полимера, требовалось в два раза меньше, т.е. 0.5 моль на 1 моль мономера. Очевидно, различное содержание катализаторов обусловлено тем, что $SbCl_3$, будучи более мягкой кислотой, менее прочно связывается с имидатным фрагментом макромолекулы и по ходу реакции способен регенерироваться, а $AlCl_3$ нет.

Судя по полученным данным (рис. 2.2.35) оптимальной температурой полимерообразования является 160 и 200 °С при использовании хлорида алюминия и сурьмы (III), соответственно. Повышение температуры синтеза более 160 °С в случае хлорида алюминия приводит к его сублимации и как следствие к удалению из реакционной массы, что будет негативно влиять на

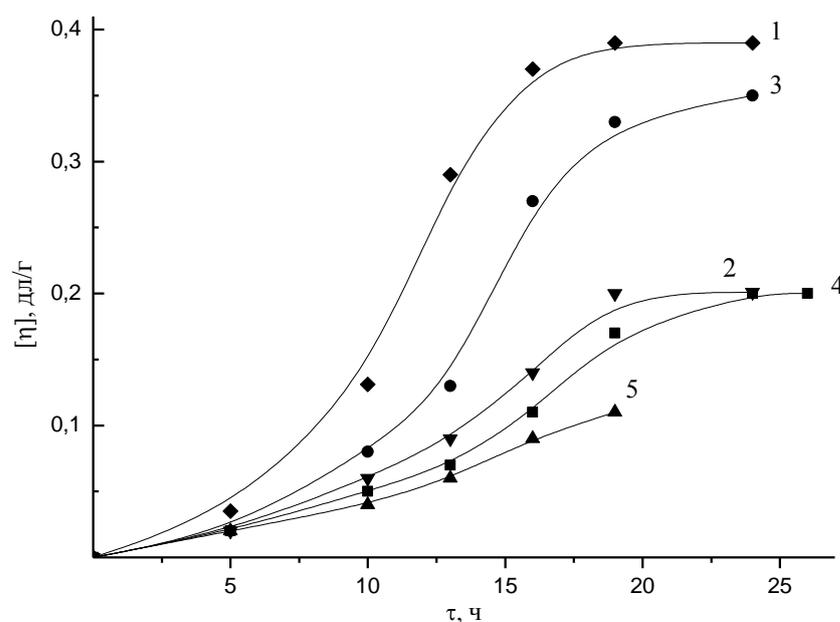


Рис. 2.2.35. Влияние температуры, катализатора $SbCl_3$ 200 °С (1), 180 °С (2); $AlCl_3$ 160 °С (3), 140 °С (4), 180 °С (5) и продолжительности реакции на $[\eta]$ полимера на основе 1,3-дицианобензола и резорцина.

ход полимеризации. Продолжительность реакции в инертной атмосфере составляет не менее 18 часов при этом, скорее всего, по причине более высоких температур синтеза скорость реакции и $[\eta]$ образующегося АПА

больше при использовании в качестве катализатора SbCl_3 . Продолжение прогрева при более высоких температурах не приносило ожидаемого увеличения молекулярной массы [179, 180].

Изучение полимеризации в среде $[\text{1-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ при концентрации мономеров 0.8 моль/л при различных температурах (140, 160, 180 °С) показало, что при 140 °С (рис. 2.2.36) образуется низкомолекулярный продукт, ММ которого, по истечению 6 часов вплоть до 16 часов практически не изменяется, что может быть обусловлено трудностью диффузии образовавшихся олигомеров в реакционном растворе при температуре синтеза, а также высокой энергией активации процесса.

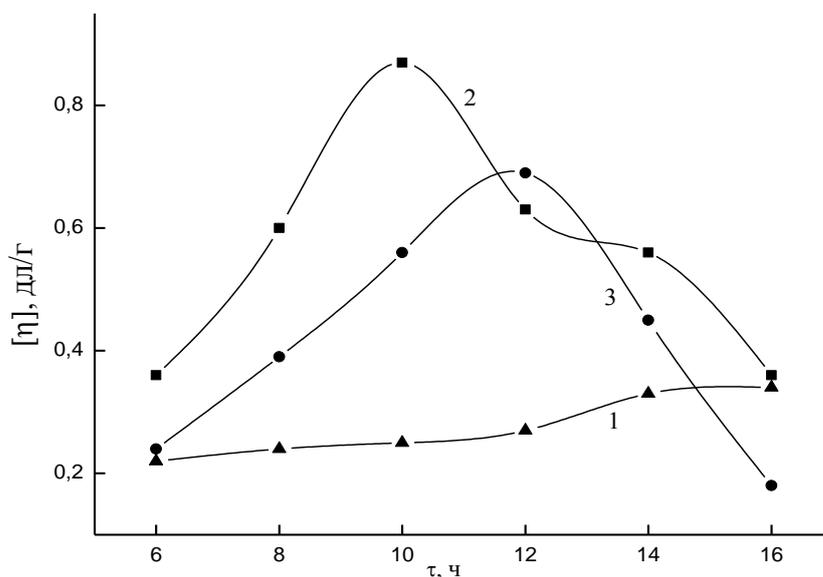


Рис 2.2.36 Зависимость $[\eta]$ АПА на основе 1,3-дицианобензола и резорцина от температуры реакции 140 °С(1), 160 °С (2), 180 °С (3) и ее продолжительности при $C_{\text{мон}} = 0.8$ моль/л.

Увеличение температуры на 20 °С (до 160 °С) существенно изменяет кинетическую картину процесса: реакция протекает значительно быстрее, наибольшая вязкость (0.87дл/г) достигается в течение 10 часов, тогда как проведение реакции при 180 °С уже приводит к образованию полимера более низкой ММ.

Дальнейшее исследование показали (рис. 2.2.37), что изменение концентрации до 0.6 моль/л и 1 моль/л не приводит к желаемому увеличению ММ. Дальнейшая попытка интенсификации процесса полимерообразования путем проведения реакции при концентрации мономеров 1 моль/л и температуре 180 °С также не приводило к увеличению ММ АПИ.

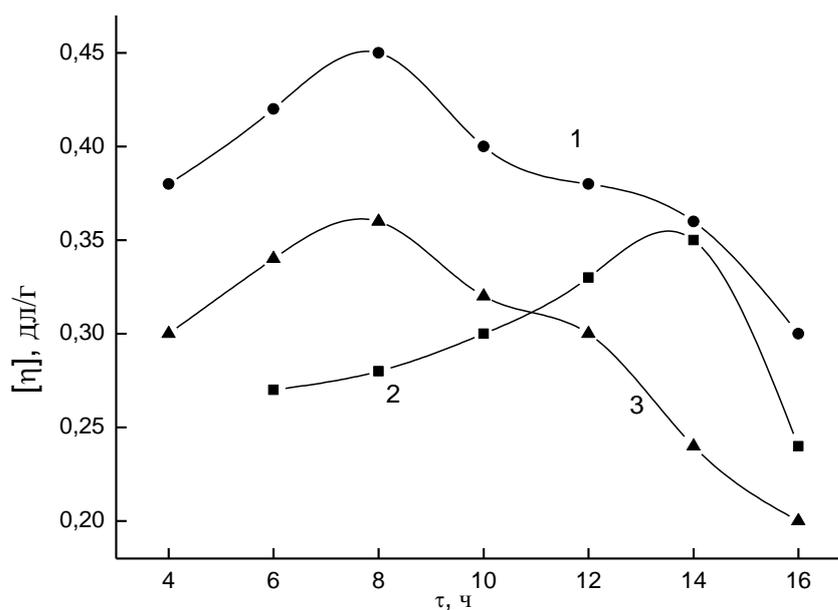
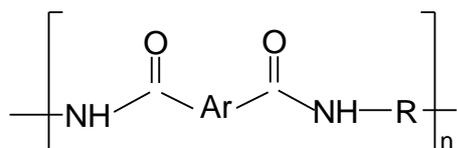
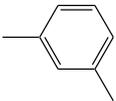
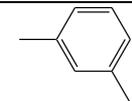
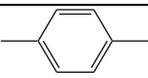
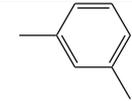
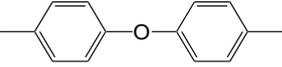
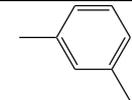
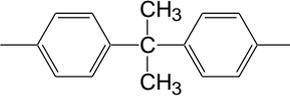
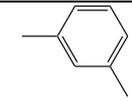
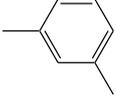
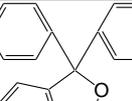
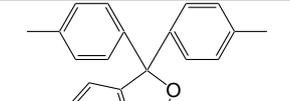
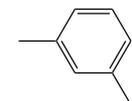
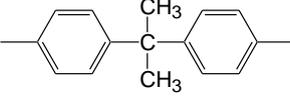
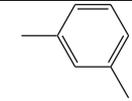


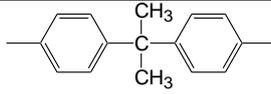
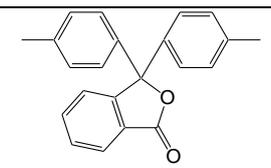
Рис 2.2.37 Влияние концентрации мономеров и температуры синтеза на $[\eta]$ АПА на основе 1,3-дицианобензола и резорцина при 160 °С, 1 моль/л (1); 160 °С, 0.6 моль/л (2); 180 °С, 1 моль/л (3).

Таким образом, изучив зависимость ММ получаемых полимеров от вида катализатора, концентрации реагирующих мономеров, температуры и продолжительности синтеза, был установлен оптимальный режим, заключающийся в использовании $[1\text{-Bu-3-MeIm}]Al_2Cl_7$ в качестве катализатора и реакционной среды при температуре 160 °С, концентрации мономеров 0.8 моль/л и продолжительностью 10 часов [181]. В дальнейшем на основе которого, был получен широкий круг АПА, представленных в таблице 2.2.16.

Таблица 2.2.16. Влияние продолжительности синтеза и катализатора на значения $[\eta]$ АПА



Ar	Ph	катализатор	τ , ч	$[\eta]$, дл/г (H_2SO_4 , 20°C)	
		AlCl_3	23	0.35	
				0.32	
		SbCl_3	18	0.36	
	0.41				
		$[\text{1-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$	12	0.30	
				0.75	
				10	0.69
		$[\text{1-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$	12	0.43	
				12	0.43
				10	0.87
		$[\text{1-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$	12	0.81	
				10	0.80

			12	0.67
			10	0.54

В ИЖ во всех случаях реакция протекала гомогенно, и приводила к образованию АПА с $[\eta]$ от 0.43 до 0.87 дл/г светло-коричневого цвета (в случае использования фенолфталеина цвет полученного полимера был красно-бордовый), выход достигал 98.5 %, а степень завершенности составляла от 0.981 до 0.994. Подобно ранее представленным примерам четырехкратного рецикла ИЖ при получении ПАД и АПИ в случае получения АПА такая возможность также была установлена. По способности образовывать полиамиды динитрилы без мостиковых групп ровно, как и бисфенолы приводят к образованию более высокомолекулярного продукта, что можно объяснить их более высокой реакционной способностью.

Далее, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопией установлено образование конечного полиамида в реакциях катализируемых $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ и SbCl_3 . Так по данным ЯМР ^{13}C -спектроскопии (рис. 2.2.38) присутствие сигнала при 164.83 м.д. свидетельствует о наличии карбонильного атома углерода, оставшиеся сигналы в интервале от 127.95 м.д. до 135.3 м.д. соответствуют атомам углерода бензольного кольца. На спектрах ЯМР ^1H -спектроскопии (рис. 2.2.39) сигнал при 10.3 м.д. соответствует атому водорода амидной связи, а на ИК-спектрах (рис. 2.2.40) присутствуют характеристические полосы поглощения ($\text{C}=\text{O}$) 1653 см^{-1} и (N-H) $3393\text{--}3380\text{ см}^{-1}$, что указывает на наличие в полимере только амидной группы связанной с бензольным кольцом [133, 134].

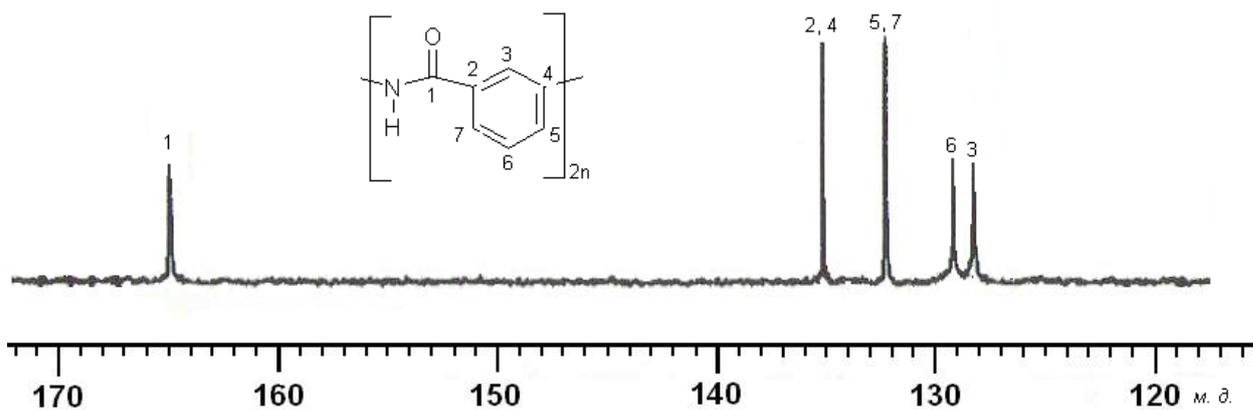


Рис. 2.2.38. Спектр C^{13} -ЯМР АПА на основе 1,3-дицианобензола и резорцина.

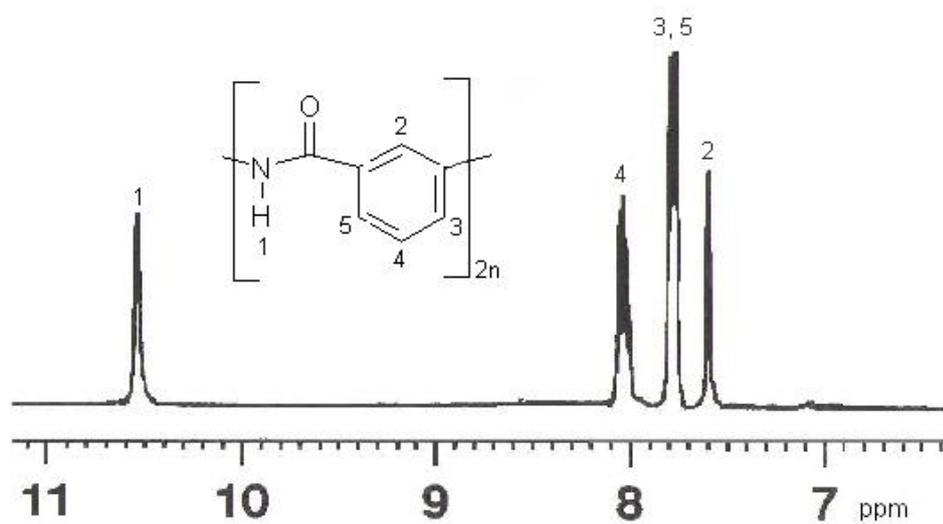


Рис. 2.2.39. Спектр H^1 -ЯМР АПА на основе 1,3-дицианобензола и резорцина.

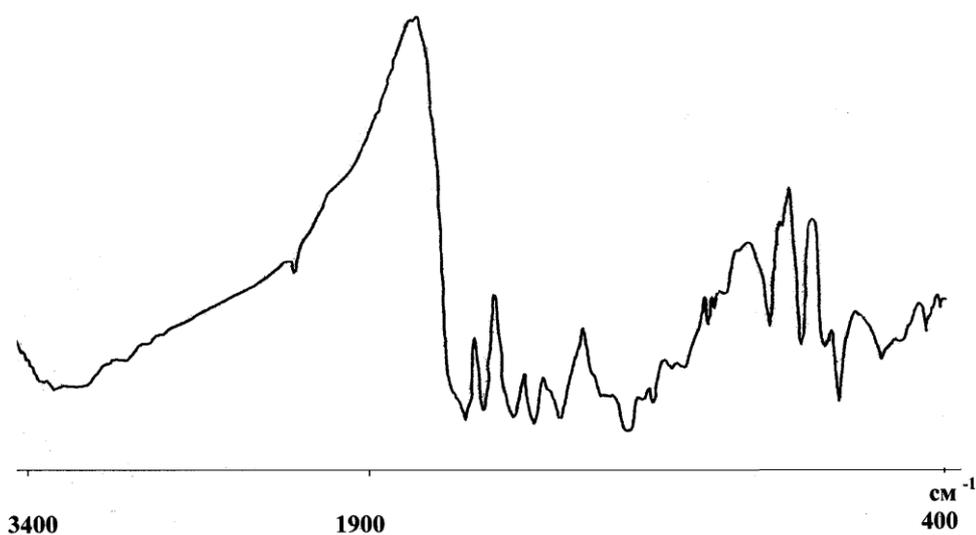


Рис.2.2.40. ИК-спектр АПА на основе 1,3-дицианобензола и резорцина.

В реакциях с участием $AlCl_3$ аналогично синтезу АПИ первоначально образуется промежуточный ПИД. Дальнейший термолиз, которого при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч приводит к количественному получению АПА с ММ, судя по вязкости полимерного раствора, мало отличающейся от исходно ПИД. При сравнении скорости и температуры, при которой происходит перегруппировка ПИД, полученных таким методом и на основе имидоилхлоридов в разделе 1.2.2.2, становится очевидным, что последние трансформируются медленнее, возможно, по причине более низкой нуклеофильности азота из-за сопряжения его неподеленной пары электронов с бензольным кольцом.

Термостойкость полученных вышеописанным методом АПА соответствует общепринятым температурным характеристикам для полиамидов указанным в [178]. Так, $T_{10\%}$ при термоокислительной деструкции составляет $380\text{-}440\text{ }^\circ\text{C}$, что несколько ниже, чем у N-ФАПА, полученных в разделе 1.2.2.3. Данный факт вполне очевиден, поскольку атом водорода амидной связи инициирует разрушение АПА при термическом воздействии, тогда как его замена на более «стабильный» фрагмент, каковым является ароматический радикал, приводит к увеличению термостойкости. Появление в макромолекуле объемного бензольного кольца у атома азота приводит также к уменьшению теплостойкости за счет «разрыхления» структуры и снижения количества межмолекулярных водородных связей и их прочности. За счет этого полученные АПА обладают T_g выше ($275\text{-}320\text{ }^\circ\text{C}$), чем упомянутые ранее N-АПА ($198\text{-}285\text{ }^\circ\text{C}$).

Полиамиды лучше растворяются, чем АПИ. Так в серной кислоте, ДМСО, ДМФА, ДМАА растворяются при более низких температурах. Кардовые полиамиды растворяются в указанных растворителях без нагревания, хотя в хлорированных углеводородах полимеры по-прежнему не растворимы.

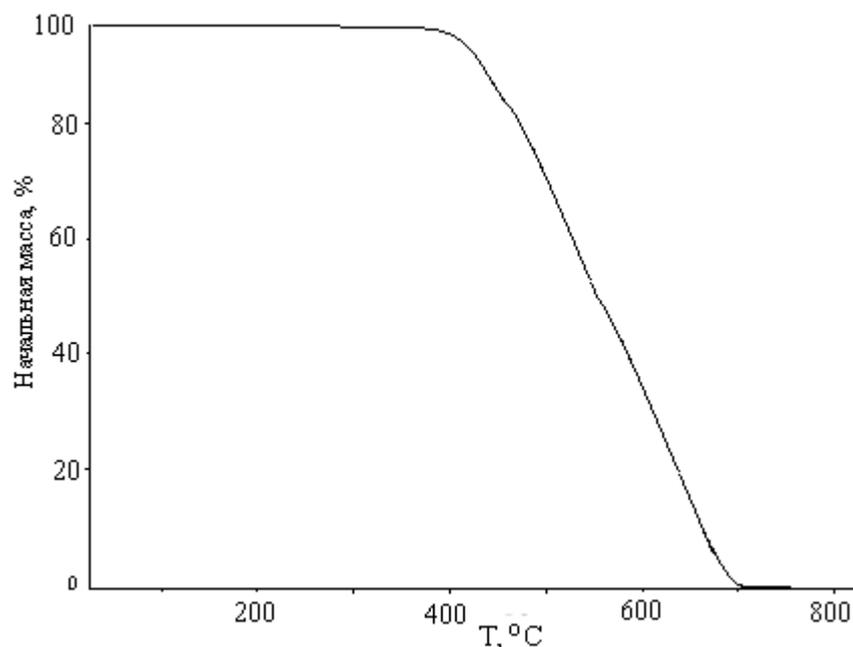


Рис. 2.2.41. Кривая ТГА АПА на основе 1,3-дицианобензола и резорцина. Нагревание в аргоне (1) и воздухе (2) 5 град/мин.

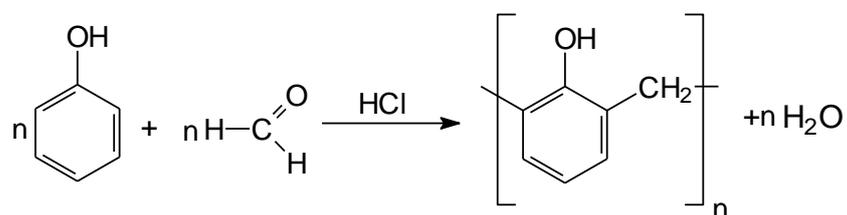
На основе АПА полученных в ИЖ поливом на стеклянную подложку 15 % раствора полимера в ДМФА, изготовлены эластичные светло-желтые пленочные материалы. Разрушающее напряжение при растяжении у которых меньше, чем у АПИ, но больше чем у N-ФАПА и составляет 57.2-65.8 МПа, относительное удлинение при разрыве 3-4%. Наблюдаемое различие обусловлено тем, что отсутствие атома водорода (он заменен на ароматический радикал) в амидной связи N-ФАПА приводит к тому, что межмолекулярные водородные уже не образуются, что приводит к уменьшению прочности материалов. Появление дополнительной карбоксильной группы при амидной связи у ПКИД обуславливает увеличение подвижности амидного водорода, что усиливает прочность образующейся межмолекулярной водородной связи и приводит также к увеличению вероятности их образования, поэтому пленки АПИ прочнее, чем на основе АПА.

Таким образом, продемонстрирован эффективный экологически безопасный метод получения АПА в ИЖ на основе доступных и устойчивых мономеров – динитрилов и БФ.

2.2.5. Отверждение новолачной смолы ароматическими динитрилами

Традиционно для отверждения новолачной смолы (НС) используется гексаметилентетрамин (уротропин) при этом образуется нерастворимый сшитый трехмерный продукт, а процесс сопровождается выделением азота, что не всегда способствует получению высокопрочных композиционных материалов [182, 183]. В предыдущей главе была продемонстрирована возможность получения ароматических полиамидов при взаимодействии бисфенолов с динитрилами в присутствии кислот Льюиса. В связи с этим, представляло интерес исследование возможности отверждения новолачной смолы по ОН-группам ароматическими динитрилами с образованием более прочных азометиновых и межмолекулярных водородных связей, что позволит увеличить термостойкость и прочностные свойства материалов на основе такого высокомолекулярного соединения.

НС получали поликонденсацией небольшого избытка фенола с формальдегидом по реакции:



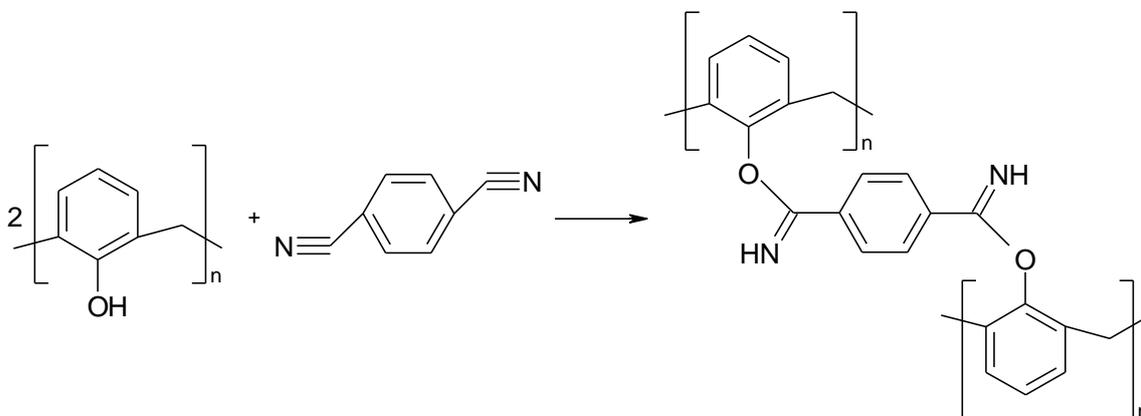
Реакция протекала со значительным выделением теплоты и с высоким выходом конечного продукта в количестве 98.12 %. Значение характеристической вязкости НС составило 0.0519 дл/г (ДМФА, 20 °С), что

указывает на небольшую молекулярную массу и олигомерный характер полученного соединения.

Строение НС подтверждено присутствием характеристических полос поглощения в ИК-области $C_{ар}-O$ при 1208 см^{-1} , $C_{ар}-C_{ар}$ образует скелетные колебания при 1590 см^{-1} и 1487 см^{-1} , поглощение НО-группы присутствует при 3492 см^{-1} , а С-Н при 3290 см^{-1} .

Очевидно, что на глубину отверждения существенное влияние будут оказывать подвижность олигомерных фрагментов и доступность ОН-групп. В связи с этим, учитывая простоту и экологобезопасность, процесс осуществляли в расплаве при температурах близких к началу термоокислительной деструкции.

Основные закономерности реакции отслеживали на примере взаимодействия новолачной смолы и 1,4-дицианобензола по следующей схеме:



При выборе соотношения реакционных компонентов руководствовались необходимостью провести сшивку по всем ОН-группам, что может быть достигнуто при использовании стехиометрических количеств ОН и CN групп. На практике это достигалось, использованием небольшого избытка динитрила и контролировалось анализом продуктов реакции ИК-спектроскопией. Глубину протекания процесса изучали по площади поглощения $C=N$ и характеристической вязкости полимерного раствора.

Как ранее было отмечено, такая реакция ускоряется кислотами Льюиса. На рис. 2.2.42 показано, что в отсутствие катализатора реакция практически не идет, а присутствие концентрированной H_2SO_4 приводит лишь к деструкции смолы, тогда как применение кислот Льюиса позволяет осуществлять отверждение олигомерных фрагментов и тем самым увеличить ее ММ.

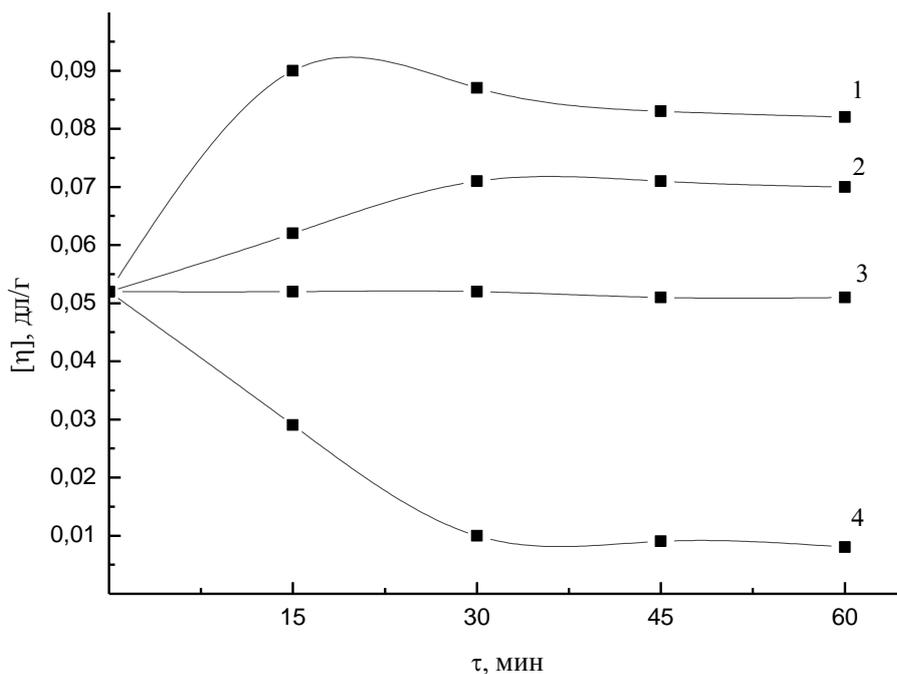


Рис. 2.2.42. Зависимость $[\eta]$ при отверждение ФФС от продолжительности при $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{динитрил}]/[\text{kat}]=10$. где kat (1) – $AlCl_3$; (2) – $SbCl_3$; (3) – без катализатора; (4) – H_2SO_4 (конц).

Характер влияния температуры показал, что оптимальной является $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Увеличение содержания хлорида алюминия (рис. 2.2.43) в реакционной смеси до мольного соотношения с динитрилом равному 1, как и ожидалось, приводит к получению более высокомолекулярного продукта $[\eta]$ 1.22 дл/г, (ДМФА, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) уже через 15 мин (образец 1). Присутствие его двукратного избытка способствует образованию более сшитого растворимого только в концентрированной серной кислоте продукта с $[\eta]$ 1.78 дл/г (H_2SO_4 ,

20 °С) (образец 2). Дальнейший прогрев приводил к увеличению содержания доли нерастворимой фракции, а по истечению 4 часов продукт реакции полностью терял растворимость в серной кислоте даже при нагревании (образец 3). Последующее увеличение концентрации хлорида (свыше двух молей) уже не приводило к заметному изменению процесса отверждения, растворимости полимера и вязкости его раствора [184].

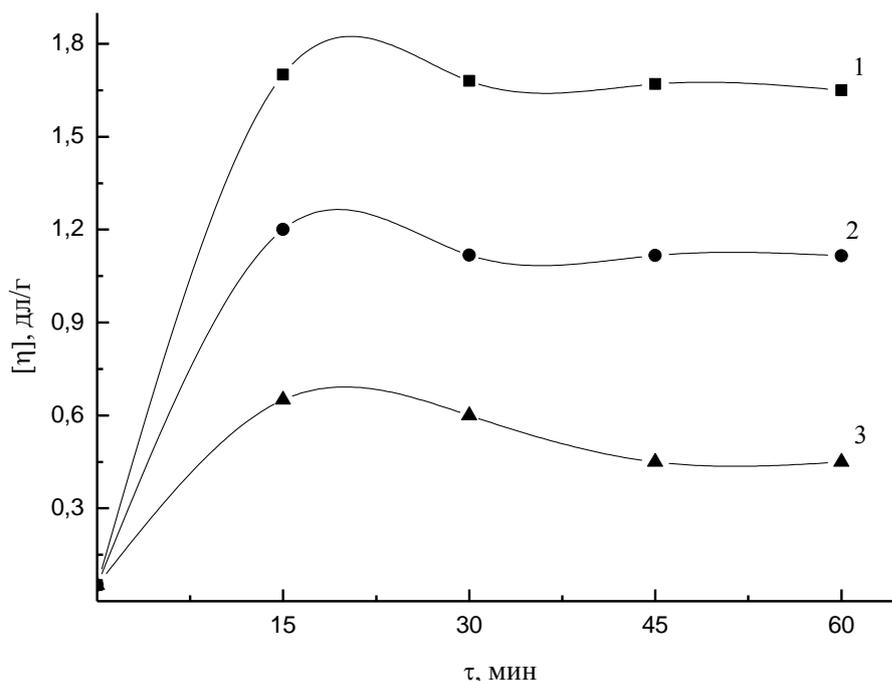


Рис. 2.2.43. Зависимость $[\eta]$ от концентрации $AlCl_3$ при 180 °С.
 $[динитрил]/[AlCl_3] = 0.5(1); 1(2); 2(3)$.

Строение продукта подтверждено данными ИК-спектроскопии, так на спектрах (рис. 2.2.44) появляются характеристические имидатные полосы поглощения $C=N$ при 1653 см^{-1} и $C-O$ в области 1160 см^{-1} , образовавшихся за счет практически полного исчезновения $O-H$ при 3440 см^{-1} и $C\equiv N$ при 2220 см^{-1} . В целом необходимо отметить, что по мере увеличения степени отверждения интенсивность полос поглощения связей в ИК-области снижается, что вполне естественно учитывая, что ИК-спектроскопия основана на колебании связей в молекуле. Так ИК-спектр продукта реакции,

имеющего, на наш взгляд, наибольшую степень отверждения, нерастворимого ни в амидных растворителях, ни в минеральных кислотах представлял собой практически горизонтальную линию.

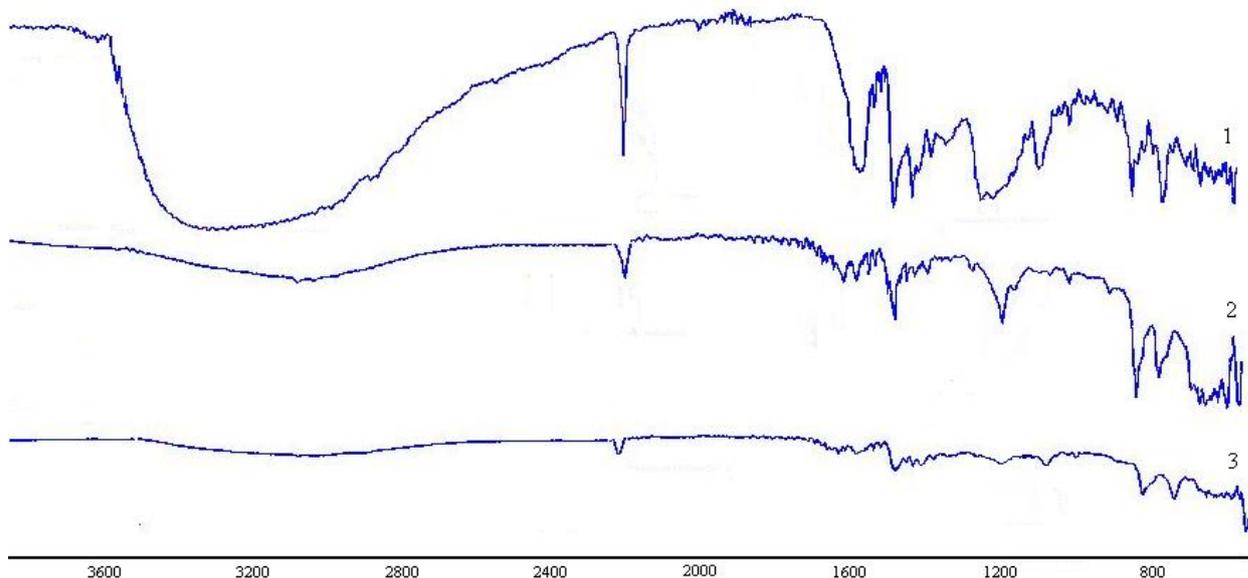
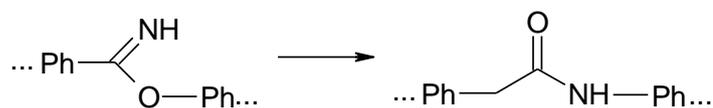


Рис. 2.2.44. ИК-спектр смесь новолачной смолы и динитрила до начала реакции (1); образец 1 (2); образец 3 (3).

При анализе продукта отверждения, имеющего низкую молекулярную массу и полученного только в присутствии SbCl_3 при 200°C по истечению 1 часа, было обнаружено небольшое присутствие $\text{C}=\text{O}$ при 1733 см^{-1} . Степень конверсии составляла 7.5 % и в дальнейшем не изменялась, что может свидетельствовать об осуществлении перегруппировки в цепи полимера по механизму Чепмена [35-37]:



Интересно, что описанное ранее нами взаимодействие бисфенолов с динитрилами в присутствии хлорида сурьмы приводит сразу к получению ароматического полиамида, а промежуточный ПИД трансформируется *in situ*. В этом случае такого не наблюдается по возможной причине

существенного ограничения конформационной подвижности фрагмента перегруппировки при отверждении и заметно более высокой скорости отверждения над скоростью перегруппировки. Уменьшение скорости последней связано с появлением в орто-положении электронодонорной CH_2 -группы в фенольном радикале, что приводит к увеличению электронной плотности в бензольном ядре.

Стойкость к термоокислительной деструкции отвержденной таким образом новолачной смолы, как показано на рис. 2.2.45, зависит от степени сшивания: чем она выше, тем выше стойкость к термическому воздействию. Так, максимальная $T_{10\%}$ смолы, образец 3, достигает 400°C и, что характерно, все образцы (кривые 2, 3, 4) демонстрируют термостойкость выше, чем продукт классического отверждения смолы при действии уротропином.

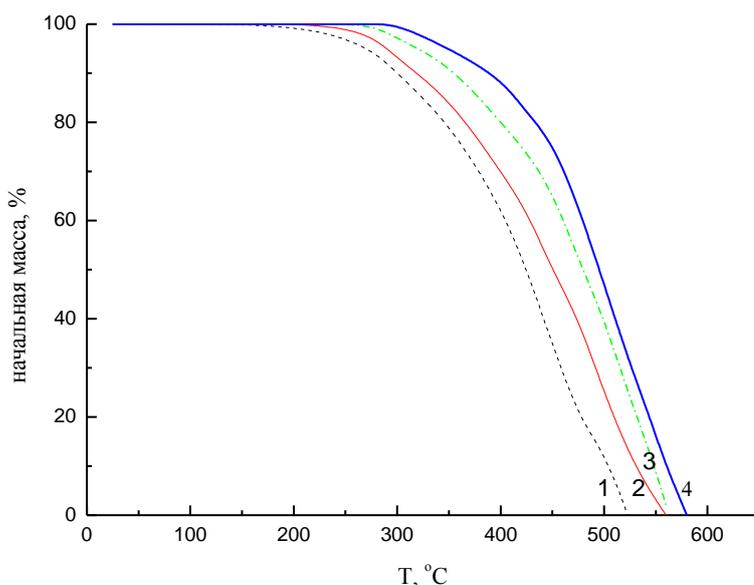


Рис. 2.2.45. Кривые ТГА продуктов отверждения новолачной смолы уротропином 10 мас % в течение 40 минут при 180°C (1); образец 1 (2); образец 2 (3); образец 3 (4). Нагревание на воздухе 5 град/мин.

Неоспоримым преимуществом использования уротропина для отверждения является отсутствие необходимости применения катализатора,

кроме того в продукте отверждения не остаются побочные соединения, что создает хорошие предпосылки для использования простого и в то же время эффективного метода переработки полимеров, такого как реакционное формование. В нашем случае в связи с использованием катализатора возникает необходимость его удаления/регенерования. Регенерацию хлорида алюминия ($T_{\text{суб}} 183 \text{ }^\circ\text{C}$) и сурьмы (III) ($T_{\text{кип}} 220 \text{ }^\circ\text{C}$) мы пытались осуществить, выделяя их из реакционной массы за счет сублимации и кипения, с помощью проведения превращения не в запаянной ампуле, а в конденсационной пробирке соединенной с вакуумным насосом следующим образом. По завершению отверждения повышали температуру до $220 \text{ }^\circ\text{C}$ на 10-15 минут с одновременным включением насоса, что приводит к переходу катализатора в газовую фазу и последующему сбору в приемнике. Для уменьшения разбрызгивания смолы по стенкам из-за создаваемого эффекта «вскипания» связанного с выходом хлоридов из толщи реакционной массы мощность насоса увеличивали постепенно. Однако, не смотря на значительные усилия, абсолютной полноты извлечения добиться, не удастся, поскольку в полимере, судя по данным элементного анализа, остается около 20-30 % хлорида алюминия, остаточное количество хлорида сурьмы несколько меньше и составляет 5-10 %. Полного удаления хлорида алюминия из полимера удастся добиться при обработке слабощелочным водным раствором, а хлорида сурьмы слабокислым с последующим многократным промыванием на фильтре дистиллированной водой.

Наиболее привлекательным способом переработки образца 1 является переработка из расплава с получением пресс-материалов в температурном интервале от $150 (T_{\text{пл}})$ до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{нач. деструкции}}$). Учитывая хорошую растворимость в амидных растворителях, определенный интерес представляло рассмотрение возможности получения пленки или лакового покрытия на твердой поверхности. В результате проделанной работы была показана возможность образования пленки, но ее разрушение при

незначительном изгибе делало непригодной к эксплуатации, тогда как лаковое покрытие на его основе, нанесенное на сталь, демонстрировало неплохую адгезию и прочность к механическому воздействию.

Образец 2 растворим только в серной кислоте и плавится без разложения, поэтому на его основе прессованием при температуре - 180 °С и давлении порядка 70-75 МПа в течение 15-20 минут были получены пресс-материалы. Удельная ударная вязкость (ГОСТ 4647-80) которых составляла 80.4-85.8 МПа, а разрушающее напряжение при растяжении (ГОСТ 4648-71) 130.2-134.6 МПа [185].

Отсутствие растворимости и не плавкость создает существенные основания говорить о некоей схожести образца 3 с резитом. Пожалуй, единственный способ переработки, которых заключается в реакционном формовании, но в случае образца 3 используемый катализатор остается в изделии, что создает значительные затруднения для непосредственного использования. Однако если «вымыть» катализатор, обработкой слабощелочным раствором можно получить поры и/или треки заданного диаметра, что создает предпосылки для использования их в качестве селективного сорбента или фильтра.

Таким образом, разработан альтернативный способ отверждения новолачной смолы при действии ароматических динитрилов при 160-180 °С в течение 15-30 минут в присутствии кислот Льюиса приводящий к широкому набору востребованных материалов.

2.2.6 Заключение

Химические реакции в органической химии чрезвычайно разнообразны и зависят от множества факторов, поэтому не всегда удается достаточно точно предсказать продукты взаимодействия, хотя именно это обстоятельство стимулирует научный поиск. Но всегда неизменно одно: для осуществления реакции обязательным является наличие реакционных центров и создание необходимых условий для их взаимодействия/эффективного контактирования. В случае полимеров с азометиновой связью таковыми являются неподеленная электронная пара азота и электронодефицитные атомы макромолекулы, так у ПИД и поли(N-фенилиминокарбонатов) таковыми являются атом углерода бензольного кольца соединенный с кислородом имидатной связи и карбонильный углерод в случае ПКИД. Очевидно, что чем сильнее будут выражены заряды на атомах, тем быстрее и глубже будет проходить взаимодействие. Поэтому ПКИД в силу большей электронодефицитности карбонильного углерода трансформируются лучше, чем ПИД. Одинаково, как и полимеры, в которых неподеленная электронная пара не локализована с бензольным кольцом т.е. полимеры на основе ИХ перегруппировываются хуже, поскольку у них азометиновый азот соединен не с водородом, а с фенильным радикалом.

Однако наличие реакционных центров еще не означает, что перегруппировка будет происходить. Необходим непосредственный контакт взаимодействующих атомов. Как этого достичь при внутримолекулярной трансформации? Очевидно, макромолекула должна обладать достаточной гибкостью, чтобы приобрести подходящую форму, при которой был бы возможен контакт. Это достигается осуществлением реакции при максимально возможно высоком значении температуры, входящей в интервал стабильного расплавленного состояния при длительном изотермическом нагревании. Критерием оценки минимально допустимой температуры является температура стеклования полимера, хотя при более

низких значениях возможен тепловой толчок, но это требует значительной продолжительности процесса. Понижение температуры стеклования достигается введением гибких фрагментов в макромолекулу, что ярко было продемонстрировано в случае ПКИД, которые, в том числе, благодаря присутствию «шарнирного» сложноэфирного атома кислорода перегруппировываются быстрее и при значительно более низких температурах или вообще, в момент получения при 120 °С, тогда как более жесткие ПИД трансформируются заметно хуже. В ряду ПИД быстрее и с большей степенью конверсии перегруппировываются более гибкие.

Другим подходом является уменьшение объема полимера. На практике это реализовывалось осуществлением реакции в среде «плохого» растворителя, в котором полимер находится в более компактной форме. Так было показано, что в «плохом» дифениловом эфире, в котором полимеры демонстрировали плохую растворимость, перегруппировка идет быстрее, чем в «хорошем» нитробензоле.

Необходимость компактности также была продемонстрирована в случае изомерных ПИД-К и ПИД-А, где последние перегруппировывались медленнее ввиду растянутости фрагмента перегруппировки вдоль макромолекулярной цепи. Но наиболее убедительным является, то что при отверждении новолачной смолы динитрилом, перегруппировка не осуществляется по причине образования неплавкой трехмерной структуры, в которой конформационная подвижность фрагментов, ее составляющих, существенно ограничена. Хотя в целом о возможности подобного превращения свидетельствует перегруппировка линейных продуктов с очень низкой степенью отверждения.

Перегруппировка, однако, как ПИД, так и ПКИД даже при надлежащей гибкости, компактности и т.п. может не происходить, если заблокировать/связать неподеленную пару азота, например, жесткой кислотой Льюиса – хлоридом алюминия. Данный факт дает основания

предположить, что реакции инициируются атакой неподеленной электронной пары на электронодефицитный атом углерода.

Таким образом, перегруппировки ПИД и ПКИД это процессы, связанные с перераспределением электронной плотности в молекуле при воздействии внешних факторов приводящие к образованию термодинамически «выгодного» соединения.

Систематизированные в работе результаты собственных исследований, с одной стороны, заставляют по-другому посмотреть на разнообразные виды высокомолекулярных соединений, а именно, с позиции анализа потенциальной возможности осуществления в них перегруппировки посредством нахождения фрагментов в макромолекуле, способных между собой взаимодействовать с образованием новой химической связи и оценки вероятности/условий такого взаимодействия (эффективного контактирования). И с другой стороны, рассматривать перегруппировки в макромолекулах как дополнительную возможность, а иногда и единственную для получения высокомолекулярных соединений.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Очистка исходных веществ

Гидрохинон, резорцин очищали перекристаллизацией в бензоле или сублимацией. Температуры плавления - 109.3-109.7/110.4 °С, 173.1-173.7/174.0³ °С, соответственно [186].

4,4'-дигидроксидифенилпропан очищали перекристаллизацией в толуоле. Температура плавления 156.7-157.1/157.3 °С [187].

4,4'-дигидроксидифенилсульфон очищали следующим образом: 10 г вещества растворяли в 20 мл горячего этанола, добавляли 0.5 г активированного угля. Горячий раствор фильтровали и добавляли к фильтрату 35 мл горячей воды. Смесь нагревали до получения прозрачного раствора и медленно охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили в вакуум-шкафу при 60-70 °С до постоянной массы. Температуры плавления - 244.9-245,2/245.1 °С [186].

Фенолфталеин очищали перекристаллизацией в этаноле. Температура плавления - 261.7-262.4/261—263 °С [186].

Фенол очищали перегонкой. Температура кипения 180/181,7 °С [186].

4,4'-диаминодифенилоксид и 4,4'-диаминодифенилметан очищали кипячением насыщенного слабокислого водного раствора диамина с Na₂S₂O₃ и активированным углем. Фильтровали, фильтрат нейтрализовывали водным раствором щелочи. Осадок отфильтровывали, многократно промывая водой. Сушили в вакуум-шкафу при 60-70 °С до постоянной массы. Температуры плавления - 190.3-190.7/188-192 °С, 91.5-91.9/90-93 °С, соответственно [186].

Анилинфталеин очищали перекристаллизацией из этанола с добавлением небольшого количества активированного угля. Температура плавления – 203.8-204.3 °С / 204.0-204.5 °С [188].

³ Экспериментальные/литературные данные.

1,3'-диаминобензол, 1,4'-диаминобензол, хлорид сурьмы (III), хлорид алюминия, ФИФ, метансульфокислоту и гипохлорит натрия, использовали как коммерчески чистые продукты. Производитель: компания «Sigma Aldrich».

Изофталевую, терефталевую, 4,4'-дифенилоксиддикарбоновую кислоты очищали кипячением насыщенного раствора соответствующих калиевых солей с активированным углем. Затем фильтровали, фильтрат нейтрализовывали водным раствором соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывали, многократно промывали водой и сушили в вакууме при температуре 70-80 °С.

4,4'-дифенилфталиддикарбоновую кислоту очищали перекристаллизацией из метанола в присутствии небольшого количества активированного угля 311.3-312.2/312-314 °С [188].

Бензойную кислоту очищали сублимацией. Температуры плавления - 122.5-122.9/122,6 °С [186].

P₂O₅, КОН, Na₂CO₃, H₂SO₄ (98 мас.%), Na₂S₂O₃, формалин (30% формальдегида) аммиак (20%-ный водный раствор), H₃[P(W₁₂O₄₀)]*H₂O (ч.д.а.), H₃[P(Mo₁₂O₄₀)]*H₂O (ч.д.а.) и перекись водорода (40.8%) использовали без дополнительной очистки.

3.2 Очистка растворителей⁴

Абсолютирование этанола и очистку N-метилпирролидона, N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетонида производили по стандартным методикам [189].

Бензол, толуол, нитробензол, пиридин, гексан, октан кипятили с обратным холодильником в присутствии твердого КОН 5 часов, с

⁴ Все растворители за исключением хлористого тионила, ДФЭ, хранили под молекулярными ситами А4, которые предварительно просушили при 300-350 °С в течение 5-7 часов.

последующей перегонкой. Температура кипения - 78/80 °С, 109/110.6 °С, 208/210.6 °С, 114/115.2 °С, 67/68.8 °С, 123/124 °С, соответственно [186].

Диоксан очищали по следующей методике. К 1 л технического диоксана приливали раствор 14 мл концентрированной HCl в 200 мл воды. Смесь нагревали 6-10 часов с обратным холодильником в токе аргона. После охлаждения в раствор вводили твердый KOH до прекращения растворения. Водный слой отделяли, диоксан сушили над свежим KOH в течение 24 часов. После этого нагревали 10 часов с металлическим натрием. Чистый диоксан перегоняли над свежей порцией натрия. Температура кипения - 100/101 °С [189].

Триэтиламин очищали следующим образом. Смесь, состоящую из 100 мл ТЭА и 30 мл хлористого бензоила, интенсивно встряхивали и перегоняли. Затем кипятили в течение 2 часов над Na, перегоняли. Температура кипения - 88.0/89.5 °С [186].

Сульфолан очищали перегонкой в инертной атмосфере при пониженном давлении, отбирали фракцию при 200-210 °С.

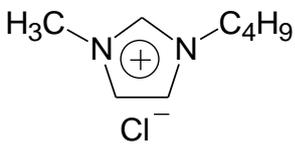
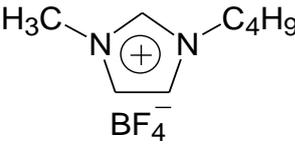
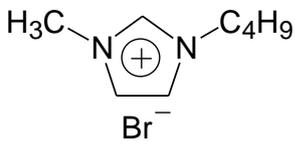
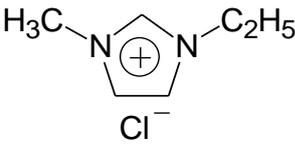
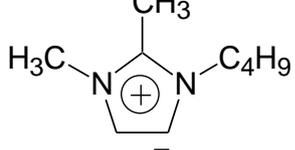
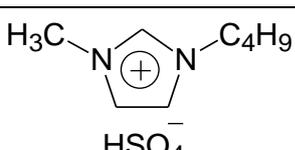
Хлористый тионил, ДФЭ очищали перегонкой в инертной атмосфере. Температуры кипения 78/79 °С, 256/257.9 °С, соответственно [186].

Хлористый метилен, хлороформ осушали над P₂O₅ и перегоняли при атмосферном давлении. Температуры кипения – 39/40 °С, 60/61.2 °С.

Реагент Итона готовили путем растворения P₂O₅ в метансульфокислоте при 60-70 °С при интенсивном перемешивании. Смесь CH₃SO₃H/P₂O₅ использовали в качестве реакционной среды для синтеза модельных соединений и полимеров, и готовилась непосредственно перед использованием.

Ионные жидкости использовали как коммерчески чистый продукт (Таблица 3.1). Производитель: компания «Merck».

Таблица 3.1 Характеристики ионных жидкостей

Название	Формула	Содержание основного продукта, %	Mr	T _{пл} , °C
1-бутил-3-метилимидазолий хлорид		99.4	174.68	60
1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат		99.9	226.02	-71
1-бутил-3-метилимидазолий бромид		99.8	219.13	76
1-этил-3-метилимидазолий хлорид		99.8	146.62	77
1-бутил-2,3-диметилимидазолий хлорид		99.8	188.7	99
1-бутил-3-метилимидазолий гидросульфат		> 94.5	236.29	—*

* жидкость при комнатной температуре

Кислотные ионные жидкости, содержащие анионы $Al_xHal_y^-$ были получены путем медленного прибавления $AlHal_3$ при комнатной температуре к имидазолиевым ионным жидкостям. Смесь дополнительно перемешивали до полной гомогенизации раствора. Дополнительной очистке не подвергали.

3.3 Синтез промежуточных соединений

Хлористый бензоил получали хлорированием бензойной кислоты с последующей перегонкой при атмосферном давлении. Выход 87.8 %. Температура кипения - 127/132 °С [186].

Хлорангидриды 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой, изофталевой, терефталевой и 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислот получали действием 2-3 кратного избытка хлористого тионила на соответствующие дикарбоновые кислоты в присутствии небольшого количества ДМФА. Смесь нагревали при 70-80 °С до полной гомогенизации реакционного раствора и выдерживали дополнительно 1-2 часа. Затем избыток хлористого тионила отгоняли. Полученные продукты перекристаллизовывали из октана. Выход 88.2-92.5 %. Температуры плавления - 88.1-88.8/87-89 °С, 42.7-43.1/43.1 °С, 79.3-79.8/79.7 °С [186], соответственно.

N-фенилзамещенные диамиды на основе дикарбоновых кислот синтезировали по следующей методике. В колбу с 0.1478 моль анилина в 150 мл ДМФА при комнатной температуре вводили капельной воронкой 0.0739 моль дихлорангидрида кислоты в 100 мл ДМФА. После реакцию смесь нагревали при 70–90 °С в течение 2 часов. Диаמיד получали высаживанием реакционного раствора в 0.5 % водный раствор Na₂CO₃. Выделившийся белый осадок отфильтровывали. Перекристаллизовывали из насыщенного раствора ДМФА. Выход 80.2-91.2 %.

N-фенилзамещенные диамиды на основе диаминов синтезировали следующим образом. В колбу с 0.1 моль диамина в 100 мл. ДМФА при комнатной температуре вводили капельной воронкой стехиометрическое количество хлористого бензоила в 150 мл. ДМФА. После реакцию смесь нагревали в течение 2 часов при 70–90 °С. Диаמיד получали высаживанием реакционного раствора в 0.5 % водный раствор Na₂CO₃. Выделившийся белый осадок отфильтровывали. Очищали перекристаллизацией из насыщенного раствора ДМФА. Выход 76.5-88.4 %.

Бензамид получали по следующей методике: в круглодонную колбу наливали концентрированный водный аммиак и охлаждали его в смеси льда и соли до $-5 \div -7$ °С. Затем по каплям при перемешивании прибавляли хлористый бензоил и оставляли при охлаждении в течение нескольких часов. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали холодной водой и перекристаллизовывали из воды. Выход 92.2 %. Температура плавления – 127.1-128.9/ 128 °С [186].

Бензанилид получали кипячением в течение 8 часов в колбе с обратным холодильником смеси 0.0738 моль гидрохлорида анилина, 0.0738 моль хлористого бензоила и 0.5708 моль бензола. Затем реакционную массу охлаждали, выпавший амид промывали бензолом и водой. Очищали перекристаллизацией из абсолютного этанола. Выход 76.2 %. Температура плавления – 162.9-163.4/163 °С [186].

N-фенилбензимидаилхлорид получали действием 2-3 кратного избытка хлористого тионила на бензанилид. Смесь нагревали при 70-80 °С до полной гомогенизации реакционного раствора и выдерживали дополнительно 1-2 часа. Затем избыток хлористого тионила отгоняли. Перекристаллизовывали из октана или гексана. Выход 74.7 %. Температура плавления – 39.7-40.3/40 °С [186]. Элементный анализ для $C_{13}H_{10}NCl$ (вычислено/найдено,%): С - 72.39/72.05, Н – 4.64/4.91, N – 6.50/6.32.

3.4 Синтез модельных соединений

Бензанилиминоэфир получали следующим образом. В реакционную колбу, снабженную вводом/выводом для аргона помещали 250 мл абсолютного этанола и 0.3 моль фенола. Небольшими порциями, с одновременным продуванием аргона, добавляли 0.25 моль Na. По окончании реакции медленно добавляли 0.25 моль N-фенилбензимидаилхлорида, растворенного в диоксане. По истечению 15 часов выливали на лед (объемом не менее 300 мл.) и помещали в морозильную камеру на 10 часов.

Когда лед оттаял, осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из абсолютного этанола. Температура плавления - 103,1-103,9/104 °С [186]. Выход 88.6 %. Элементный анализ для $C_{19}H_{15}NO$ (вычислено/найдено,%): С – 83.52/82.98, Н – 5.49/5.90. N – 5.13/4.95.

N,N'-дифенилбензамид получали из бензанилиминоэфира. Реакцию осуществляли в конденсационной пробирке с продуванием аргона (10-30 мл/мин) при 250 °С и продолжительности 13 часов. Выход практически количественный. $T_{пл}$ - 179.5-179.8/179.6 °С [186]. Элементный анализ для $C_{19}H_{15}NO$ (вычислено/найдено, %): С – 83.52/82.96, Н – 5.49/5.91, N – 5.13/4.94.

N,N'-дифенилбензамид получали также перегруппировкой 10 мас.% бензанилиминоэфира в растворе нитробензола или ДФЭ с продуванием аргона (10-30 мл/мин) при 200 °С, продолжительности 19 часов и 240 °С и продолжительности 13 часов, соответственно. Выход практически количественный. Температура плавления 179.3-179.8/179.6 °С [186]. Элементный анализ для $C_{19}H_{15}NO$ (вычислено/найдено,%): С – 83.52/82.95, Н – 5.49/5.92, N – 5.13/4.95.

N-бензоил-N-фенил-бензамид получали в реакционной колбе, снабженной вводом/выводом для аргона, помещали 50 мл абсолютного этанола и (7.32 г, 60 ммоль) бензойной кислоты. Небольшими порциями при 20 °С, с одновременным продуванием аргона, добавляли (1.38 г, 60 ммоль) Na. По окончанию реакции медленно добавляли (12.93 г, 60 ммоль) N-фенилбензимидаилхлорид, растворенный в 50 мл диоксана. По истечению 10 часов выливали на лед. Затем отфильтровывали, перекристаллизовывали из абсолютного этанола. Выход 82.4 %. Температура плавления 159.2-159.6/160-160.5 °С [190]. Элементный анализ для $C_{20}H_{15}NO_2$ (вычислено/найдено,%): С – 79.73/80.11, Н – 4.65/4.81, N – 4.98/4.72.

N,N-дифенилбензамидин получали в реакционной колбе, снабженной вводом/выводом для аргона следующим образом. В колбу помещали 50 мл

ДМФА, 80 ммоль анилина и 80 ммоль триэтиламина. После полной гомогенизации небольшими порциями при 120 °С, с одновременным продуванием аргона, в течение 20 мин добавляли 80 ммоль N-фенилбензимидаилхлорида. По истечению 4 часов выливали на лед. Затем отфильтровывали, перекристаллизовывали из водного ДМФА. Выход 72.4 %. Температура плавления 144-145/143.5-144.5°С [191]. Элементный анализ для C₁₉H₁₆N₂ (вычислено/найдено,%): С – 83.78/83.80. Н – 5.91/5.88, N – 10.29/10.32.

1,2-дифенилбензимидазол получали циклизацией N,N'-дифенилбензамидина следующим образом. К раствору 4.05 г 15 ммоль N,N'-дифенилбензамидина в 35 мл метанола, содержащего 15 мл 1 н раствора соляной кислоты прибавляли при комнатной температуре 10.2 мл 1.5 М раствора гипохлорита натрия. После 5 мин перемешивания добавляли насыщенный раствор 2.1 г карбоната натрия и продолжали перемешивание в течение 30 мин. Затем реакционную смесь охлаждали, продукт отфильтровывали, сушили до постоянной массы. Выход 79.4 %. Температура плавления – 110.8-112.5/112-113 °С [192]. Элементный анализ для C₁₉H₁₄N₂ (вычислено/найдено,%): С – 84.41/84.51, Н – 5.22/5.10. N – 10.36/10.39.

Дифенил N-фенилиминокарбонат получали следующим образом. В реакционную колбу, снабженную вводом/выводом для аргона, помещали 9.0 г (0.1 моль) фенола, 80 мл N-МП и 27.8 мл (0.2 моль) триэтиламина. Смесь гомогенизировали и нагревали до 75 °С. Небольшими порциями с одновременным продуванием аргона добавляли 13.8 мл (0.1 моль) ФИФа. Реакционную смесь выдерживали 4 часа при заданной температуре, затем охлаждали, выливали в 500 мл воды и отфильтровывали. Осадок перекристаллизовывали из октана. Выход 78.9 %. Температура плавления 138.5-139.4 °С. Элементный анализ для C₁₉H₁₅NO₂ (вычислено/найдено,%): С – 78.87/79.03, Н – 5.23/5.34, N – 4.84/4.71.

Фенил N,N-дифенилуретан получали нагревая запаянную ампулу с 1г дифенил N-фенилиминокарбоната в течение 7 часов при 300 °С. Затем ампулу охлаждали и извлекали продукт. Выход практически количественный. Элементный анализ для $C_{19}H_{15}NO_2$ (вычислено/найдено,%): С – 78.87/78.96, Н – 5.23/5.30. N – 4.84/4.70.

Бензонитрил получали дегидратацией бензамида пентаоксидом фосфора. Для этого в перегонной колбе смешивали P_2O_5 и бензамид и нагревали до температуры не ниже 190 °С, затем усиливали нагрев и отгоняли полученный бензонитрил. Выход 86.5 %. Температура кипения – 190/191 °С [186].

N,N'-дифенилбензамидин получали различными способами описанными ниже, выходы и температуры плавления всех синтезированных модельных соединений приведены в таблице 2.2.5.

В массе. В круглодонной колбе смешивали 5 г бензонитрила с 4.5 г анилина и при перемешивании в течение 20 мин добавляли 6.48 г безводного хлорида алюминия. Смесь затем нагревали 30 минут при 200 °С и в расплавленном состоянии медленно выливали в 2 %-ный раствор соляной кислоты, добавляли активированный уголь. После фильтрования, маточный раствор выливали в 15 %-ный водный раствор гидроксида калия. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из бензола. Элементный анализ для $C_{13}H_{12}N_2$ (вычислено/найдено,%): С - 65.0/64.7, Н - 13.3/13.6, N - 21.7/21.7.

В ионных жидкостях. В прозрачную ИЖ [1-Bu-3-MeIm]Al₂Cl₇ при перемешивании добавляли 5 г бензонитрила и 4.5 г анилина. Затем смесь нагревали 30 минут при 140 °С. После охлаждения, реакционную смесь выливали в слабощелочной раствор, выпавший осадок отфильтровывали, последовательно промывали слабощелочным раствором и водой, сушили и перекристаллизовывали из бензола. Элементный анализ для $C_{13}H_{12}N_2$ (вычислено/найдено,%): С - 65.0/64.4, Н - 13.3/13.5, N - 21.7/22.1.

В реагенте Итона. В свежеприготовленный реагент Итона при перемешивании добавляли 5.873 г бензамида и 4.5 г анилина. Смесь нагревали при 100 °С в течение 30 минут. Затем реакционную смесь выливали в воду, нейтрализовывали водным аммиаком, осадок отфильтровывали, промывали водным аммиаком и водой, сушили, перекристаллизовывали из бензола. Элементный анализ для $C_{13}H_{12}N_2$ (вычислено/найдено,%): С - 65.0/64.6, Н - 13.3/13.7, N - 21.7/21.7.

2-фенилбензимидазол получали следующим образом. К раствору 3.92 г 20 ммоль N,N'-дифенилбензамидина в 40 мл метанола, содержащего 20 мл 1 н раствора соляной кислоты прибавляли при комнатной температуре 13.5 мл 1.5 М раствора гипохлорита натрия. После 5 мин перемешивания добавляли насыщенный раствор 2.76 г карбоната натрия и продолжали перемешивание в течение 30 мин. Затем реакционную смесь охлаждали, продукт отфильтровывали, сушили до постоянной массы. Выход 91.2 %. Температура плавления – 290.5-291.1/290-292 °С.

Бензанилид получали в инертной атмосфере конденсационной пробирки в которую загружали и тщательно перемешивали 10 ммоль бензонитрила, 10 ммоль фенола и 2 ммоль $SbCl_3$. Реакционную массу выдерживали при 140 °С в течение 10 часов. Затем продукт реакции извлекали в 2-ый % раствор соляной кислоты. По истечению 1 часа отфильтровывали и многократно промывали слабощелочным раствором. Очищали перекристаллизацией из абсолютного этанола. Выход 87.3 %. Температура плавления – 161.5-162.2/163 °С [186]. Элементный анализ для $C_{13}H_{11}NO$ (вычислено/найдено,%): С - 79.19/79.16, Н - 5.58/5.49, N - 7.11/7.16.

Бензиминоэфир получали в инертной атмосфере конденсационной пробирки в которую загружали и тщательно перемешивали 10 ммоль бензонитрила, 10 ммоль фенола и 10 ммоль $AlCl_3$. Реакционную массу выдерживали при 140 °С в течение 15 часов. Затем продукт реакции

извлекали в 2-ый % раствор соляной кислоты. По истечению 1 часа отфильтровывали и многократно промывали слабощелочным раствором. Очищали перекристаллизацией из абсолютного этанола. Выход 72.4 %. Температура плавления – 162.5-163.1/163 °С [186]. Элементный анализ для $C_{13}H_{11}NO$ (вычислено/найдено,%): С - 79.19/79.17, Н - 5.58/5.51, N - 7.11/7.16.

Бензанилид получали из бензиминоэфира. Реакцию осуществляли в конденсационной пробирке с продуванием аргона (10-30 мл/мин) при 250 °С и продолжительности 4 часов. Выход близок к количественному. Температура плавления – 161.8-162.4/163 °С [186]. Элементный анализ для $C_{13}H_{11}NO$ (вычислено/найдено,%): С - 79.19/79.17, Н - 5.58/5.50. N - 7.11/7.16.

3.5 Синтез мономеров

ИХ-А и ИХ-К получали следующим образом. В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, загружали 0.1 моль диамида и 0.2-0.3 моля хлористого тионила. Затем смесь нагревали на масляной бане до 70-80 °С и выдерживали до истечения 2 часов после полной гомогенизации реакционного раствора. Затем избыток хлористого тионила отгоняли. Перекристаллизовывали из октана или гексана. Характеристики некоторых ИХ приведены в таблице 1.2.1, 1.2.2

Диамиды 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой изофталевой и терефталевой кислот получали низкотемпературной конденсацией дихлорангидридов с концентрированным водным раствором аммиака. Колбу с 510 мл конц. NH_3 охлаждали в смеси льда и соли до $-5 \div -7$ °С, затем небольшими порциями при тщательном перемешивании добавляли 0.25-0.26 моль твердого дихлорангидрида, так, чтобы температура не поднималась выше -5 °С. После прибавления всего дихлорангидрида, смесь дополнительно перемешивали в течение нескольких часов. Продукты белого

цвета перекристаллизовывали из водного ДМФА, многократно промывали водой. Выход 85.9-88.9 % Температуры плавления и данные элементного анализа приведены в таблице 2.2.1 и 2.2.2, соответственно.

Динитрилы 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой, изофталевой, терефталевой кислот синтезировали в трехгорлой колбе снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой. В колбу наливали 46.17 мл ДМФА, охлаждали до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и медленно приливали 5.13 мл охлажденного SOCl_2 , так чтобы смесь не нагревалась выше $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем реакционный раствор быстро термостатировали при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, загружали 0.03 моль диамида и перемешивали при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 часа. По окончании реакции, раствор выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, перекристаллизовывали из бензола. Характеристики динитрилов приведены в таблице 2.2.3, 2.2.4.

3.6. Синтез полимеров

3.6.1 Полимеры на основе имидоилхлоридов

ПВД-К и ПВД-А получали в трехгорлой колбе (50 мл), снабженной мешалкой, вводом и выводом для аргона. Загружали последовательно с одновременным продуванием аргона БФ 0.01 моль и МП. Смесь гомогенизировали. Затем при интенсивном перемешивании добавляли 0.02022-0.02014 моль ТЭА и ИХ 0.01011-0.01007 моль. Гомогенизированную реакционную смесь погружали в баню. Температуру повышали до $170\text{-}180\text{ }^{\circ}\text{C}$. По истечению 17-18 часов продукт высаживали в 2 % водный раствор аммиака, промывали постепенно 1 % раствором бисульфита натрия и водой. Сушили в вакуумном шкафу при $60\text{-}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Выход составлял 95.3-97.6 %.

N-ФАПА получали перегруппировкой соответствующего ПВД в конденсационной пробирке с продуванием (аргона 10-30 мл/мин) при

температурах и продолжительности реакций указанных в таблице 1.2.7. Выходы количественные.

N-ФАПА получали трансформацией 10-15 массовых % соответствующего ПИД в раствореДФЭ с продуванием аргона (10-30 мл/мин). Температура и продолжительность реакций приведены в таблице 1.2.7. Выходы количественные.

ПКИД получали в двугорлой колбе (50 мл), снабженной мешалкой, вводом и выводом для аргона. Загружали последовательно в предварительно заполненную аргоном колбу, 10 ммоль кислоты и N-МП. Затем при интенсивном перемешивании добавляли 20 ммоль ТЭА и 10 ммоль ИХ. Реакционную смесь погружали в масляную баню. Температуру реакционной смеси повышали до 70-80 °С. По завершению 20 часов продукт высаживали в 2 % водный раствор аммиака, промывали постепенно 1 % раствором бисульфита натрия и водой. Сушили в вакуумном шкафу при 60-70 °С до постоянной массы. Выход составлял 95.3-97.0 %.

N-фенилзамещенные АПИ из поликарбоксиимидатов получали следующим образом. Запаянную ампулу с 1 г ПКИД нагревали в течение 5 часов при 200 °С. Полученный полимер растворяли в ДМФА при нагревании, а затем высаживали в воду. Сушили в вакуумном шкафу при 60-70 °С до постоянной массы. Выход количественный.

N-фенилзамещенные АПИ (получение на прямую) получали в двугорлой колбе (50 мл), снабженной мешалкой, вводом и выводом для аргона. Загружали последовательно в предварительно заполненную аргоном колбу, кислоту 10 ммоль кислоты и N-МП. Затем при интенсивном перемешивании добавляли 20 ммоль ТЭА и 10 ммоль ИХ. Реакционную смесь погружали в масляную баню и выдерживали 8 часов при 120 °С. По завершению реакции продукт высаживали в 2 % водный раствор аммиака, промывали постепенно 1 % раствором бисульфита натрия и водой. Сушили в

вакуумном шкафу при 60-70 °С до постоянной массы. Выход составлял 94.3-97.1 %.

ПАД синтезировали следующим образом. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, вводом и выводом для аргона при интенсивном перемешивании растворяли 10 ммоль диамина в 50 мл N-МП. Затем добавляли (20 ммоль) ТЭА и ИХ в количестве 10 ммоль. Температуру смеси постепенно повышали до 110-130 °С и выдерживали 5-7 часов. По завершению реакции продукт высаживали в 2 % водный раствор аммиака, промывали постепенно 1 % раствором бисульфита натрия и водой. Сушили в вакуумном шкафу при 60-70 °С до постоянной массы. Выход составлял 95.1-97.4 %.

Поли(N-фенилиминокарбонаты) получали в двугорлой колбе (50 мл), снабженной мешалкой, вводом и выводом для аргона. Загружали последовательно в предварительно заполненную аргоном колбу 10 ммоль БФ, 8.3 мл N-МП и 2.8 мл (20 ммоль) триэтиламин. Затем при интенсивном перемешивании добавляли 1.43 мл (10.4 ммоль) ФИФа. Реакционную смесь погружали в масляную баню, температуру повышали до 160-170 °С и выдерживали 12 часов. По завершению реакции продукт выливали в 2 %-ный водный раствор аммиака, промывали 1 %-ным раствором бисульфита натрия и водой, сушили в вакууме при 60-70 °С до постоянной массы. Выход составлял 94.6-98.2 %.

N-ФПУ. Запаянную ампулу с 0.5 г поли(N-фенилиминокарбоната) нагревали в течение 9 часов при 300 °С. Полученный полимер растворяли в ДМФА затем высаживали в воду, сушили в вакууме при 60-70 °С до постоянной массы. Выход количественный.

3.6.2 Полимеры на основе динитрилов

Синтез полиамидинов осуществляли различными нижеследующими способами.

В расплаве. В конденсационную пробирку с инертной атмосферой при комнатной температуре загружали соответствующие количества мономеров и хлорида алюминия, которые предварительно тщательно перемешивали. Затем смесь нагревали при 190-200 °С. По окончании синтеза, реакционную массу извлекали и кипятили в слабощелочном растворе в течение 5 минут для удаления хлорида алюминия. Полученный полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 70-80 °С до постоянной массы. Выход составлял 57-62 %.

В ионных жидкостях. ПАД получали в трехгорлой колбе (50 мл), снабженной мешалкой, вводом и выводом для аргона. В колбу помещали ИЖ и загружали, с одновременным продуванием аргона, динитрил и диамин. Реакционную смесь погружали в сплав Вуда, температуру повышали до 190-200 °С. По истечении 15-17 часов, продукт высаживали в слабощелочной раствор, отфильтровывали, последовательно промывали слабощелочным раствором, водой и сушили в вакуумном шкафу при 70-80 °С до постоянной массы. Выход составлял 80-89 %.

В реагенте Итона. ПАД получали в трехгорлой колбе (50 мл), снабженной мешалкой, вводом и выводом для аргона. В колбу помещали свежеприготовленный реагент Итона и загружали, с одновременным продуванием аргона, диамид и диамин. Реакционный раствор перемешивали при 100 °С до полного растворения мономеров (~ 30 минут). Далее температуру повышали до 120 °С и перемешивали при этой температуре в течение 4-5 часов. Полученный вязкий раствор выливали в воду и нейтрализовывали водным аммиаком. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 70-80 °С до постоянной массы. Выход составлял 92-95 %.

Циклизация ПАД в ПБИ. Суспензию 0.328 г ПАД на основе ДНИФК и ДАДФО в 3.5 мл 1 н водного раствора HCl и 5 мл CH₃OH перемешивали при нагревании с обратным холодильником в течение 30 минут. После

охлаждения до комнатной температуры к образовавшемуся раствору по каплям было прибавлено 4.3 мл раствора NaClO (0.7 М, 0.003 моль). Смесь была дополнительно перемешана в течение 20 минут. Для полной гомогенизации реакционного раствора было добавлено 10 мл ДМФА. После добавления водного раствора 6 н КОН (0.4 мл) реакционную смесь нагревали при 100°C в течение 4 ч. Затем реакционный раствор выливали в 100 мл ледяной воды. Полученный полимер отфильтровывали и сушили в вакуумном шкафу при 50°C до постоянной массы. Выход 98.7%.

ПКИ получали, нагревая при 170°C в запаянной ампуле 5 ммоль ароматической дикарбоновой кислоты 5 ммоль динитрила и 10 ммоль хлорида алюминия в течение 24 часов. Затем полимер извлекали в горячий 2 %-ый раствор гидроксида натрия. Отфильтровывали многократно промывая 1 %-ым раствором гидроксида натрия и водой, сушили в вакууме при 60-70°C до постоянной массы. Выход составлял 95.8-97.6 %.

Синтез АПИ осуществляли различными нижеследующими способами.

В метансульфонокислоте. В реакционную колбу, снабженную мешалкой, вводом/выводом для аргона помещали 8 ммоль динитрила, 8 ммоль дикарбоновой кислоты и 20 мл метансульфоновой кислоты. Реакционную смесь гомогенизировали и нагревали при 140°C в течение 10 часов. Затем высаживали в 1 %-ый раствор гидроксида натрия, отфильтровывали и многократно промывали водой. Сушили в вакууме при 60-70°C до постоянной массы. Выход составлял 80-82 %.

АПИ при действии *хлороводорода* получали в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой вводом/выводом для хлороводорода. В колбу помещали 8 ммоль динитрила, 8 ммоль дикарбоновой кислоты и 10 мл сульфолана. В полученную смесь при перемешивании пропускали слабый ток хлороводорода. Выдерживали при 170 °С 20 часов. Затем отфильтровывали и многократно промывали водой. Сушили в вакуумном шкафу при 60-70°C до постоянной массы. Выход составлял 75-78 %.

АПИ при действии ГПК получали в реакционной колбе, снабженной мешалкой, вводом/выводом для аргона помещали 8 ммоль динитрила, 8 ммоль дикарбоновой кислоты, 0.03890 г (0.133 ммоль) $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и 10 мл сульфолана. Реакционную смесь гомогенизировали и нагревали при 170 °С в течение 6 часов. Затем высаживали в 1 %-ый раствор гидроксида натрия, отфильтровывали и многократно промывали водой. Сушили в вакууме при 60-70°С до постоянной массы. Выход составлял 89-92 %.

В ионной жидкости. В колбу загружали необходимое количество ИЖ, 1.32 ммоль динитрила и 1.32 ммоль дикарбоновой кислоты. Реакционную массу интенсивно перемешивали 8 часов при 200 °С. Затем высаживали в 1 %-ый раствор гидроксида натрия, отфильтровывали и многократно промывали водой. Сушили в вакууме при 60-70°С до постоянной массы. Выход составлял 95.8-97.6 %.

Перегруппировку ПКИ в АПИ осуществляли следующим образом. Запаянную ампулу с 0.5 г ПКИ нагревали в течение 3 часов при 200°С. Полученный полимер растворяли в ДМФА при нагревании, а затем высаживали в воду. Сушили в вакуумном шкафу при 60-70°С до постоянной массы. Выход количественный.

Получение АПА в ИЖ. В колбу (50 мл), снабженную мешалкой, последовательно загружали, в атмосфере аргона, 4 ммоль динитрила, 4 ммоль БФ и необходимое количество ИЖ. Реакционную массу интенсивно перемешивали 10 часов при 160 °С, выливали в слабощелочной раствор. Продукт отфильтровывали, последовательно промывали слабощелочным раствором, водой и сушили в вакууме при 60-70 °С до постоянной массы. Выход составлял 94.2-98.5 %.

Получение АПА при действии SbCl_3 . Запаянную ампулу с 5 ммоль БФ, 5 ммоль динитрила и 2.5 ммоль SbCl_3 нагревали в течение 18 часов при 200 °С. Затем полимер извлекали в горячий слабокислый раствор. Отфильтровывали, многократно промывая на фильтре последовательно

слабощелочным раствором и водой. Сушили в вакуумном шкафу при 60-70 °С до постоянной массы. Выход составлял 45-68 %.

ПВД. Запаянную ампулу с 5 ммоль БФ, 5 ммоль динитрила и 10 ммоль $AlCl_3$ нагревали в течение 23 часов при 160 °С. Затем полимер извлекали в горячий слабощелочной раствор. Отфильтровывали. Сушили в вакуумном шкафу при 60-70 °С до постоянной массы. Дальнейший термолиз при 300 °С в течение 10 часов приводил к практически количественному получению АПА. Выход количественный.

Отверждение новолачной смолы осуществляли следующим образом. В круглодонную колбу при комнатной температуре загружали 12.8 г. новолачной смолы, 21.2 г. (0.1 моль) 1,4-динитрилбензола и 26.7 г. (0.2 моль) хлорида алюминия тщательно перемешивали и помещали в сплав Розе нагретый до 160 °С. По истечению 15 минут продукт извлекали из реакционной колбы в слабощелочной раствор и кипятили в течение 10-15 минут. Затем полученный продукт отфильтровали на мелкопористой воронке Шотта. Сушили в вакуумном шкафу при 60-70 °С до постоянной массы. Выход составлял 98.6-99.0%.

3.7 Методы исследования синтезированных соединений и полимеров

Элементный анализ выполняли в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН на автомате фирмы «Карло-Эрба КЭ-1106» и на системе для элементного CHNS/O анализа PerkinElmer 2400 Series II в ИОЭБ СО РАН.

Температуру плавления определяли на приборе «Electrothermal IA 9100».

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометрах «Specord IR-75», «UR-20» и «Excalibur FTS 3000NX» (Varian) в диапазоне волновых чисел 4000-400 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с KBr или без пробоподготовки на приставке НПВО.

Спектры ЯМР ^{13}C , ^1H полимеров регистрировали на спектрометре Varian VXR-500S с рабочей частотой 125 и 500 МГц, соответственно, в НИОХ СО РАН. ДМСО-d6 использовался как растворитель и внутренний стандарт ТМС ($\delta(^1\text{H}) = 2.50$ м. д., $\delta(^{13}\text{C}) = 39.50$ м. д.).

Динамический термогравиметрический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК «STA 449 C14/G Jupiter» (Netzsch), на воздухе и в инертной атмосфере при скорости нагревания 2-5°C/мин. И на дериватографе «Q-1000» фирмы MOM на воздухе при скорости нагревания 5 °C/мин.

Термомеханический анализ выполняли на приборе Цетлина при постоянной нагрузке 0.08 МПа и скорости нагрева 5 °C/мин в лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН.

Разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 18299-72 на разрывной машине Р-0.5 при скорости движения траверсов 5 мм/мин.

Определение приведенной и характеристической вязкости. Измерения проводили с помощью вискозиметра Оствальда-Пинкевича (диаметр 0.56 мм) при температуре 25 °C. В качестве растворителя использовали ДМФА. Для определения вязкости готовили 0.5 % раствор полимера в 10 мл растворителя. Удельную ($\eta_{\text{уд}}$) и приведенную ($\eta_{\text{пр}}$) вязкости рассчитывали по формулам:

$$\eta_{\text{уд}} = (\tau - \tau_0)/\tau_0.$$

где τ_0 - время истечения чистого растворителя;

τ - время истечения раствора полимера;

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/c,$$

где $c = 0.5$ г/дл.

Характеристическую вязкость определяли графической экстраполяцией значений $\eta_{\text{пр}}$ при $c = 0.2; 0.4; 0.5; 0.6$ и 0.8 г/дл к значению $\eta_{\text{пр}}$ соответствующей концентрации равной 0.0 г/дл.

Определение растворимости. Для качественного определения растворимости полимеров в различных растворителях 0.1 г измельченного полимера заливали 10 мл соответствующего растворителя и оставляли на сутки при комнатной температуре. Образцы, полностью растворившиеся, считали растворимыми на холоду. Образцы, не растворившиеся при комнатной температуре, нагревали до кипения растворителя; растворимыми считали те полимеры, которые не выпадали в осадок после охлаждения.

Изготовление пленочных материалов. Пленки получали поливом 15-20 % растворов полимера в ДМФА на стеклянную подложку. Высушивали при 15–20 °С в течение 3-6 суток и дополнительно в термостате при 160-180 °С в течении 4-6 часов.

Пленки различного состава ПБИ/ПАИС готовили смешением 15% растворов исходных полимеров в ДМФА. Для удаления растворителя и ориентации пленки выдерживали в растянутом состоянии с нагрузкой 0.5 кПа в вакуумном шкафу при 160°С в течение 48 ч.

Рентгенофазовый анализ производили на дифрактометре D-8 "Advance" фирмы "Bruker AXS" с Cu K α -излучением, графитовым монохроматором. Образец был запрессован в таблетку на держателе из аморфного стекла.

Гель-проникающую хроматографию полимеров проводили в лаборатории физической химии полимеров ИХЭОС РАН на хроматографе фирмы "Waters", насадка колонок – U-Styragel Linear, рефрактометрический детектор, растворитель – тетрагидрофуран, T = 20 °С, скорость потока 0.3 мл/мин. Система обработки данных "Maxima", калибровка по полистирольным стандартам.

Для исследования ММ полимеров **методом субмиллиметровой лазерной абляции** (Институт химической кинетики и горения СО РАН) образец помещался в горизонтальной кювете, куда с избытком, необходимым для исключения попадания аэрозоля снаружи, подавался фильтрованный

газообразный азот. Перед началом работы обязательно проверялась аэрозольная чистота всего воздушного тракта. Необходимая для начала абляции плотность мощности излучения ЛСЭ с длиной волны $\lambda = 130 \pm 5$ мкм на поверхности образца устанавливалась посредством перемещения образца по фокальной оси секторного зеркала с фокусным расстоянием $f = 10$ см и в среднем составляла 10 Вт/см^2 . Перед проведением абляции пробоподготовка фактически отсутствовала, образцы размещались на подложке из алюминиевой фольги с добавлением деионизованной воды (~ 50 мас %). Время экспозиции при этом составляло 3–10 секунд. Полученный в результате аэрозоль уносился потоком азота в буферную емкость объемом 25 л для стабилизации счетной концентрации частиц, откуда затем подавался на ДСА для анализа дисперсного состава. Время единичного измерения составляло 4 минуты. Измерения проводились последовательно сериями по 4, после чего распределения по размерам усреднялись по серии. Облучение чистой подложки не приводило к образованию частиц. Общее число испытаний каждого образца составило 30. При этом среднеквадратичное отклонение среднего размера частиц не превышало 15%.

Проводимость пленочных образцов измеряли в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН с помощью моста переменного тока в диапазоне частот 10 Гц–2 МГц в интервале температур 24–167°C. Величину проводимости рассчитывали экстраполяцией полуокружности зернограничной составляющей проводимости на ось активных сопротивлений.

ВЫВОДЫ

1. В результате систематического изучения перегруппировок полимеров, содержащих азометиновую связь получены ароматические полиамиды, ациклические полиимиды, поли(N-бензоиламиды), поли(N-бензоиламины) и N-фенилзамещенные ароматические полиамиды, ациклические полиимиды и полиуретаны. Полученные пленкообразующие полимеры демонстрируют высокую стойкость к термоокислительной деструкции, широкий интервал «стабильного» расплавленного состояния, хорошую растворимость, что позволяет перерабатывать их в широкий спектр материалов простыми современными способами.
2. Определен характер зависимости молекулярной массы при получении «промежуточных» полиимидатов, поликарбоксиимидатов, поли-(N-фенилиминокарбонатов) от основных параметров реакций (продолжительности, температуры, концентрации и соотношения мономеров и т.п.).
3. Показано, что перегруппировка полиимидатов и поли-(N-фенилиминокарбонатов) проходят практически количественно при термолизе расплава в инертной атмосфере или в дифениловом эфире без изменения молекулярных масс по механизму Чепмена.
4. В зависимости от температуры реакции и используемого катализатора образующиеся поликарбоксиимидаты трансформируются внутримолекулярно *in situ* или в результате последующего термического воздействия в ациклические полиимиды по механизму Мумма-Хесса
5. Установлены оптимальные условия получения полиамидинов в различных реакционных средах при взаимодействии имидоилхлоридов, динитрилов и дикарбоксамидов с диаминами. Показано, что под действием окислителей (гипохлорита натрия или перекиси водорода) и гидроксида калия солянокислые соли полученных полиамидинов

превращаются в пленкообразующие, высокотермостойкие полибензимидазолы.

6. Выявлено, что полиприсоединение динитрилов с диаминами, дикарбоновыми кислотами и бисфенолами наиболее эффективно осуществляется в ионных жидкостях среди которых наилучший результат достигался в $[1\text{-Bu-3-MeIm}]Al_2Cl_7$. Успешно осуществлено регенерирование и повторное использование ионного растворителя.
7. Структурированием некоторых полученных полибензимидазолов на матрице трехмерной полиаминоимидной смолы и последующим допированием ортофосфорной кислотой и кислым фосфатом циркония получены прочные протонпроводящие мембраны с ионной проводимостью $1.15 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-2}$ Ом/см.
8. Показана способность новолачной смолы отверждаться ароматическими динитрилами в присутствии кислот Льюиса. Варьируя содержание последних и продолжительность реакции можно контролировать степень отверждения, получая при этом линейные растворимые в амидных растворителях или вообще нерастворимые и неплавкие продукты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Введение, 1 глава

1. Федтке М. Химические реакции полимеров. – М.: Химия, 1990. – 152 с.
2. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров: теория и эксперимент. – М.: Наука, 2008. – 380 с.
3. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д.. – М.: Химия, 1990. – Т. 3: Азотсодержащие соединения. – 736 с.
4. Савелова В.А., Попов А.Ф. Нуклеофильные реакции имидоилгалогенидов. Кинетика, реакционная способность, механизмы // Журнал органической химии. – М., 1999. – Т. 35. – № 6. – С. 824-825.
5. Ulrich H. The Chemistry of Imidoyl Halides. - Plenum Press: New York, 1968. – 173 p.
6. Петрова Т.Д., Платонов В.Е. Методы получения соединений с галогенимидоильными группировками // Успехи химии. – 1987. - Т. 56. – № 12. – С. 1973-2000.,
7. Savchenko T.I., Kolesnikova I.V., Petrova T.D., Platonov V.E. Polyfluoroarylcarbonimidoyl dichlorides and chlorides. A new method of obtaining such compounds from polyfluoroaromatic amines and compounds of the CCl_3R -type in the presence of AlCl_3 // J. Fluor. Chem. – 1983. – V. 22. – P. 439.
8. Lentz D. Trifluormethylisocyanid. Eine neue synthese // J. Fluor. Chem. – 1984. – V. 24. – P. 523.
9. Mills J.E., Cosgrove R.M., Shan R.D., Maryanoff C.A., Paragamian V.J. Reaction of substituted N-methylbenzimidoyl chlorides with pyrrole-2-acetate esters // J. Org. Chem. – 1984. – V. 49. – P. 546.
10. Middleton W.J. Trifluoroacetonitrile oxide // J. Org. Chem. – 1984. – V. 49. – P. 919.

11. Thrasher J. S., Clifford A.F. Preparation and characterization of n-pentafluorosulfanylimine derivatives // *J. Fluor. Chem.* – 1982. – V. 19. – P. 411.
12. Thrasher J. S., Clifford A.F. Reactions of N-pentafluorosulfanylurethanes and thiolurethanes with phosphorus pentachloride // *J. Fluor. Chem.* – 1983. – V. 23. – P. 593.
13. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. – М.: Химия, 1972. – 448 с.
14. Савелова В.А., Попов А.Ф. Нуклеофильные реакции имидоилгалогенидов. Кинетика. Реакционная способность. Механизмы // *Журнал орган. Химии.* – 1999. – Т.35. - № 6. – С.821-852.
15. Remo G., Ottorino P., Franco G. 1,3-Acyl migration in carbonic acid derivatives—synthesis of S-polyhalogenoalkyl N-acyl-N-aryl(alkyl) thiocarbamates // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1982. – P. 2813-2817.
16. Johnson J.E., Nalley E.A., Weidig C. Reaction of O-methylbenzohydroximoyl chlorides with sodium methoxide. Inversions of configuration at trigonal carbon during nucleophilic substitution // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1973. - V. 95. - P. 2051.
17. Johnson J.E., Cornell S.C. Mechanism of solvolysis reactions of O-methylbenzohydroximoyl halides. Stereoelectronic control in formation of and nucleophilic addition to nitrilium ions // *J. Org. Chem.* – 1980. - V. 45. - P. 4144.
18. Tordeux M., Wakselman C. Synthesis and chemical transformations of perfluoroalkylimidoyl iodides // *Tetrahedron.* – 1981. - V. 37. - P. 315.
19. Uneyama K, Hao J, Amii H. A novel synthesis of β -trifluoromethyl-substituted isoserine via intramolecular rearrangement of imino ethers // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – P. 4079-4082.
20. Berkowitz, D.B.; Wu, B.; Li, H. A Formal [3,3]-Sigmatropic Rearrangement Route to Quaternary α -Vinyl Amino Acids: Use of Allylic N-PMP Trifluoroacetimidates // *Org. Lett.* – 2006. - № 8. – P. 971-974.

21. Xu F., Zhang S., Wu X.-G., Liu Y., Shi W., Wang J. 2,3-Migration in Rh(II)-Catalyzed Reactions of β -Trifluoroacetamido α -Diazocarbonyl Compounds // *Org. Lett.* – 2006. - № 8. – C. 3207-3210.
22. Thomas M., Gesson G.-P., Papot S. First O-Glycosylation of Hydroxamic Acids // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72. – P. 4262-4264.
23. Ta-Shma R., Rappoport Z.J. Nucleophilic attacks on carbon-nitrogen double bonds. 2. Diversity of mechanisms for the substitution of diarylimidoyl chlorides by amines in acetonitrile // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1976. - V. 98. - P.8460.
24. Ta-Shma R., Rappoport Z.J. Nucleophilic attacks on carbon-nitrogen double bonds. 3. Diversity of mechanisms for the substitution of diarylimidoyl chlorides by amines in benzene // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977. - V. 99. - P.1845.
25. Hassaneen H.M., Abdelhamid A.O., Fahmi A.A., Shawali A.S. Synthesis and reactions of N-Aryl-C-arylsulfonylformohydrazidoyl bromides // *J. Heterocycl. Chem.* – 1985. - V. 22. - P. 395.
26. Abramovitch R.A., Pilski J., Konitz A., Tomasik P.J. Direct acylamination of pyridine 1-oxide with N-phenylarenimidoyl chlorides and fluorides // *J. Org. Chem.* – 1983. - V. 48. - P. 4391.
27. Abdelhamid A.O., Abbas I.M., Abdallah M.A., Fahmi A.A., Shawali A.S. Convenient synthesis of 3-arylazopyrazoles and 2-arylazo-1,3,4- Δ^2 -thiadiazoline derivatives from 3-nitroformazans // *J. Heterocycl. Chem.* – 1985. - V. 22. P. 813.
28. Thomas M., Gesson G.-P., Papot S. First O-Glycosylation of Hydroxamic Acids // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72. – P. 4262-4264.
29. Rowe J.E., Hegarty A.E. Kinetic and stereochemical study on bimolecular substitution reactions of hydrazonates, thiohydrazonates and hydrazonoyl chlorides with methoxide ion // *J. Org. Chem.* – 1984. - V. 49. - P. 3083.

30. Shawali A.S., Sami M., Sherif S.M. Synthesis of some derivatives of imidazo[1,2-a]pyridine, pyrazolo[1,5-b]imidazole, and 4-(3H)quinazolinone from α -keto hydrazidoyl bromides // *J. Heterocycl. Chem.* – 1980. - P. 877.
31. Shawali A.S., Abdelhamid A.O. Reaction of α -keto hydrazonyl bromide with carbanions of some active methylene compounds // *J. Heterocycl. Chem.* - 1976. V. 13. P. 985.
32. Morel G., Marchand E., Nguyen Thi K.H., Foucaud A. Synthesis of thioimidates by insertion of tert-butylisocyanide into the C-S bond of activated sulfides. Rearrangement of thioimidates by 1,3 C to N migration of an alkoxy carbonyl group // *Tetrahedron.* – 1984. V. 40. P. 1075.
33. Ohkura H., Handa M., Katagiri T., Uneyama K. Diastereoselective Synthesis of S-tert-Butyl- β -(trifluoromethyl)isocysteine // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 67. – P. 2692-2695.
34. Fustero, S, Sanz-Cervera J.F., Acena, J.L. Nitrogen-Containing Organofluorine Compounds through Metathesis Reactions ACS Symposium Series 949 (Current Fluoroorganic Chemistry). – 2007. – P. 54-68.
35. Wade P.A., Pillay M.K., Singh S.M. Cyanogen chloride N-oxide cycloadditions. *Tetrahedron Lett.* – 1982. - P. 4563.
36. Padwa A., Ku A., Mazzu A., Wetmore S.I. Photochemical transformations of small ring heterocyclic compounds. 71. Intramolecular 1,1-cycloaddition reactions of nitrile ylides // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1976. V. 98. - P.1048.
37. Wang Z., Ge F, Was W.H., Jiang J. H. Fluorinated N-[2-(haloalkyl)phenyl]imidoyl chloride, a key intermediate for the synthesis of 2-fluoroalkyl substituted indole derivatives via Grignard cyclization process // *J. Fluorine Chem.* – 2007. – V. 128. – P. 1143-1152.
38. Howe R.K., Schleppek F.M. Nitrile oxide cycloaddition routes to 2-(isoxazolyl)-benzoates and 2-(1,2,4-oxadiazol-3)benzoates // *J. Heterocycl. Chem.* – 1982. - V. 19. -P.721.

39. Balthazor T.M., Flores R.A. Dipolar cycloadditions of an acetylenic phosphinate // *J. Org. Chem.* – 1980. - V. 45. - P. 529.
40. De Micheli C., Gandolfi R., Oberti R. Syn-antiselectivity in cycloadditions. 6. Cycloadditions of benzonitrile oxide, 2-diazopropane, and diphenylnitrilimine to polychloronorbornadienes // *J. Org. Chem.* – 1980. - V. 45. - P. 1209.
41. Pocar D., Rossi L.M., Trimarco P., Vago L. 5-Amino-4,5-dihydroisoxazoles. Part I. 5-Amino-3-aryl-4-methylene-4,5-dihydroisoxazoles and 4-aminomethyl-3-arylisoxazoles from 5-amino-4-aminomethyl-3-aryl-4,5-dihydroisoxazoles // *J. Heterocycl. Chem.* – 1980. - V. 17. - P. 881.
42. Alemagna A., Delbuttero P., Licandro E., Maiorana S., Trave A. Reactivity of arylazomethylenetriphenylphosphoranes towards electrophiles // *Tetrahedron.* – 1984. - V. 40. - P. 971.
43. Abdelhamid A.O., Hassaneen H.M., Shawali A.S., Parkanyi C. Reactions of α -ketohydrazidoyl halides with some heterocyclic amines. Facile synthesis of arylazo derivatives of fused heterocycles with a bridgehead nitrogen atom // *J. Heterocycl. Chem.* – 1983. - V. – 20. P. 639.
44. Beck G. Heitzer H., Holtshmidt H. Synthesen von chlorierten S,N-Heterocyclen durch Dehalogenierungsreaktionen mit Schwefel // *Synthesis.* – 1985. - № 6. – P. 586-591.
45. Sekiya A., DesMarteau D.D. The addition of fluorine to perhalogenated compounds containing carbon-nitrogen double bonds // *J. Fluor. Chem.* – 1981. - V. 17. - P.453.
46. Sekiya A., DesMarteau D.D. Novel N-fluoroamines via the chlorofluorination of compounds with carbon-nitrogen triple bonds // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1979. - V. 101. - P. 7640.
47. Chang S.C., DesMarteau D.D. Oxidation reactions of perfluoro(methanimine) and related compounds // *Inorg. Chem.* – 1983. - V. 22. - P. 805.

48. Zheng Y.Y., DesMarteau D.D. Synthesis of 1,1-difluoro-2-azaperhalo-1-butenes and their conversion to oxaziridines // J. Org. Chem. – 1983. V. 48. - P. 4844.
49. Burger H., Kpolin R., Pawelke G., Kruger S. Reaction of perfluorotrimethylamine with antimony pentafluoride. Synthesis and X-ray structure of perfluorinated hexahydro-triazinedione derivative // J. Fluor. Chem. – 1983. - V. 22. - P. 175.
50. Baasner B., Klauke E. Reactions in anhydrous hydrogen fluoride // J. Fluor. Chem. – 1982. - V. 19. - P. 553.
51. Виноградова С.В. Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, - 2000. - 371с.
52. Васнев В.А., Русанов А.Л., Кештов М.Л., Овечкин М.К. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1987. – Т.23. – С. 3-45.
53. Кацарава Р.Д. Синтез гетероцепных полимеров с использованием химически активированных мономеров («активированная поликонденсация») // Высокомолек. соед. А. – 1989. – Т. 31. - № 8. – С. 1555-1571.
54. Кацарава Р.Д., Харадзе Д.П., Авалишвили Л.М., Заалишвили М.М. Синтез полиамидов с использованием бис-N-оксисукцинимидных эфиров дикарбоновых кислот // Высокомолек. соед. – А. - 1984. – Т. 26. - № 7. – С.1489-1494.
55. Несмеянов А.Н. Начало органической химии. – Т.2. – М.: Химия, - 1974. – 587с.
56. Ogata N., Sanui K., Iijima K. Synthesis of polyamides through active diesters // J. Polym. Sci. A. – 1973. – V.11. - № 5. – P.1095-1105.
57. Weisskopf K., Meyerhoff G. Synthesis of polyamides with application of the activated ethers // Europ. Polymer. J. – 1985. – V.21. - № 10. - P.859-868.

58. Жубанов Б.А., Любченко Н.П. Синтез полиамидов на основе активированных диэфиров пиридинкарбоновых кислот // Высокомолек. соед. – А. – 1982. – Т. 24. - № 7. – С. 1474-1479.
59. Пат. Япония № 58-45453. Preparation of aromatic polyamides // РЖХим. – 1984. – 24С485П.
60. Weisskopf K., Meyerhoff G. Synthesis of polyamides with application of the activated ethers // Europ. Polymer. J. – 1985. – V.21. - № 10. - P.859-868.
61. Katsarava R.D., Kharadze D.P., Bendiashvili T.M., Urman Ya G., Slonim I. Ya., Alekseeva S.G., Cefelin P., Janout V. New leaving groups of complex ethers in the activated polycondensation // Acta Polymerica. – 1988. – В.39. - № 9. – P. 523-548.
62. Олейник Н.М. Дис. ... д-ра хим. Наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1984. 464 с.
63. Кацарава Р.Д., Харадзе Д.П., Авалишвили Л.М., Картвелишвили Т.М. Об одной побочной реакции в «Активированной поликонденсации» // Высокомолек. соед. – А. - 1986. – Т. 28. - № 6. – С.433-438.
64. Олейник Н.М., Литвиненко Л.М., Садовский Ю.С., Пискунов Ж.П., Попов А.Ф. Влияние структуры аминов на скорость реакций аминолита производных фенилацетата в различных средах // Журн. орган. химии. – 1980. – Т. 16. - № 7. – С. 1469-1476.
65. Кацарава Р.Д., Кунчулия Д.П., Авалишвили Л.М. Новые активированные диэфиры и полиамиды на их основе // Высокомолек. соед. – Б. - 1979. – Т. 21. - № 9. – С.643-649.
66. Li C., Liu P., Hu P. Synthesis of polyamides from active O,O'-diacyl derivatives of N-hydroxy compounds and diamines under mild conditions // J. Polym. Sci. A. – 1989. – V.27. – P.2091-2098.
67. Ueda M., Sato A., Imai Y. Synthesis of aromatic polyamides by 1-hydroxybenzotriazole – catalyzed polycondensation of active aromatic

- diesters with aromatic diamines // *J. Polym. Sci. A.* – 1979. – V.17. - № 3. – P.783-787.
68. Mitsure U., Yoshi I. Synthesis of polyamides from active 1-benzotriazolyl – diesters and diamines under mild conditions // *J. Polym. Sci. A.* - 1986. – V.24. - P. 2665-2673.
69. Пат. Япония № 54-43297. Preparation of aromatic polyamides // *РЖХим.* - 1996. - 6С456П.
70. Кацарава Р.Д., Картвелишвили Т.М., Заалишвили М.М. Новый метод синтеза полиуретанов с использованием активированных бискарбонатов диолов // *Высокомолек. Соед. Б.* - 1981. - Т.23. - № 6. - С.460.
71. Кацарава Р.Д., Картвелишвили Т.М., Харадзе Д.П., Заалишвили М.М., Пацурия М.М. Синтез полиуретанов поликонденсацией активированных бискарбонатов диолов с диаминами в мягких условиях // *Высокомолек. Соед. Б.* - 1987. - Т.29. - № 10. - С. 2069.
72. Кацарава Р.Д. О некоторых путях синтеза гетероцепных полимеров на основе природных аминокислот. Полиамиды, композиционные полимерные материалы. - Киев, 1986. - № 29. - 70.
73. Кацарава Р.Д., Картвелишвили Т.Н., Давидович Ю.А., Рогожин Ф.В. Новый метод синтеза путем взаимодействия дифенилкарбонатов с диаминами и их бис- N,N'- триметилсилильными производными // *Докл. АН. СССР.* – 1982. – 266. - 363.
74. Кацарава Р.Д. Достижения и проблемы активированной поликонденсации // *Успехи химии.* – 1991. - Т. 60. - С. 1419-1448.
75. Кацарава Р.Д., Харадзе Д.П., Авалишвили Л.Н., Заалишвили М.М. Синтез полиэфиров с использованием активированных эфиров дикарбоновых кислот // *Высокомолек. Соед. Б.* - 1982. - Т. 24. - № 3. - С. 198.

76. Ueda M., Sato A., Imai Y. Synthesis of polyamides from active 2-benzotriazolyl – diesters and diamines under mild conditions // J. Polym. Sci. A. – 1978. – V.16. - № 2. – P.475-482.
77. Staab H.A. // Ber. – 1957. – b.90. - № 7. – 1326.
78. Пат. Япония № 23-28868. Preparation of aromatic polyamides // РЖХим. – 1990. – 4С103П.
79. Пат. Япония № 23-19712. Preparation of aromatic polyamides // РЖХим. – 1991. – 16С334П.
80. Денисов Г.С., Шрайбер В.М. Новые активированные диамины для макромолекулярного синтеза. Синтез, реакционная способность // Докл. АН СССР. 1994. – Т. 235. - № 3. – С. 627-664.
81. Курашев В.В., Данилевская Л.Б., Волкова Т.В. Синтез полиамидов реакцией N,N'-ацил-бис-лактамов с диаминами // Высокомолек. соед. – А. – 1995. – Т.37. - № 7. – С. 1409-1414.
82. Ueda M., Aoyama S., Imai Y. Synthesis of polyamides from active diamides // Macromolek. Chem. -1996. – В.196. - № 12. – P.2807-2816.
83. Ogata N., Sanui K., Nohmi T. Synthesis of polyamides from succinimide derivatives // J. Polym. Sci. A. – 1989. – V.27. - № 6. – P.1327-1332.
84. Ueda M., Mochizuki A. Synthesis of polyamides from active N,N'-diacylbis [1,2-benzisothiazol-3(2H)-one]s and 4,4'-oxydianiline under mild conditions // J. Polymer. Sci. A. – 1985. – V.23. - № 7. – P.1973-1981.
85. Русанов А.Л. Процессы поликондесации и полиприсоединения с использованием силилированных мономеров // Успехи химии. – 1990. – Т. 59. - С. 1492-1521.
86. Pierce A.E. // Silylation of organic compounds. Rockford. Illinois: Prierce Chem. Comp. – 1968. – P.487.

87. Кашутина М.Ф., Иоффе С.Л., Тартаковский В.А. Методы получения и свойства силилированных органических соединений // Успехи химии. – 1975. – Т. 44. - С. 1620-1647.
88. Кацарава Р.Д., Выгодский Я.С. Силирование в химии полимеров // Успехи химии. – 1992. – Т. 61. - С. 1142-1151.
89. Klebe J.F. Reactions silylated connections // Adv. Org. Chem. – 1972. – V.8. – P.97-122.
90. Muneton T., Miyazawa K., Matsumoto T. Synthesis poliazometines based silylated diamines with dialdehydes // Polymer. Prepr. Jap. - 1987. - V. 36. - P. 325.
91. Ramakrishnan S., Chein J.C.W. Phenyl thiazyl compounds: Synthesis and electrical conductivity // J. Polymer Sci. Polymer Chem. - 1987. - V. 25. - P. 1433.
92. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskiy Ya.S. Synthesis and investigation of the properties of cardo-copolyimides with different microstructure // Makromol. Chem. - 1983. - Bd. 184 - S.235.
93. Oishi Y., Kakimoto M.A, Imai Y. Synthesis of polyamides by polycondensation silylated diamines and dicarboxylic acids chlorides // Makromol. – 1987. – V.20. – P.703-721.
94. Давидович Ю.А., Выгодский Я.С., Пушкин А.С.. Способ получение ароматических полиамидов. А.С. 412212 СССР // Б.И. – 1974. - № 3.
95. Oishi Y., Kakimoto M.A, Imai Y. Synthesis of aromatic polyamides by silylated polycondensation // Makromol. – 1988. – V.21. – P.547-563.
96. Андреев С.М., Миронов Н.В., Давидович Ю.А. О реакционной способности триметилсилильных производных аминокислот в аминолизе активированных эфиров // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1978. - № 8. – С.1789-1798.
97. Oishi Y., Harada S., Kakimoto M., Imai Y. Synthesis and characterization of new polyamides based trimetilsilylated tetrafluorine-meta-phenilendiamines

- with aromatic dicarboxylic acids chloride // Polym. Prepr. Japan. - 1987. - V. 36. – P. 313-320.
98. Oishi Y., Harada S., Kakimoto M., Imai Y. Synthesis and properties of polyamides based silylated diamines with tetrafluoroisophthaloylchloride // LII Chem. Soc. Japan. Annual Meeting Prepr. - 1986. – P. 25-31.
99. Katsarava R.D., Kharadze D.P., Japaridze N.Sh., Omiadze T.N., Avalishvili L.M., Zaalishvili M.M. Preparation of functional aromatic polyamides // Makromolek. Chem. – 1985. – B.186. – № 5. - P.939-945.
100. Imai Y. Rigid-rod polyamides from 4,4'-diaminodiphenyl ether and diphenylisophthalate // Polym. Sci. Contemporary Themes. New Dehlee: Tata McGraw Hill Publ. Co Ltd., – 1987. – V.1. – P.3-8.
101. Козюков В.П., Миронова Н.В., Миронов В.Ф. Синтез N- и O-силилзамещенных аминокислот и их термические превращения // Журн. Общ. Химии. – 1978. – Т.48. - № 11. – С.2541-2548.
102. Козюков В.П., Миронова Н.В., Миронов В.Ф. Силилпроизводные аминокислот в реакции с фосгеном. Синтез силиловых эфиров изоцианатбензойных кислот // Журн. Общ. Химии. – 1979. – Т.49. - № 4. – С.784-798.
103. Takanashi Y., Tuima M., Inagawa K Preparation thin films vacuum polycondensation with application silylated monomers // LIV Chem. Soc. Japan. Annual Meeting Prepr. - 1987. – P. 1549-1557.
104. Takanashi Y., Tuima M., Inagawa K., Itoh A. Preparation poly-para-phenylterephthalamides by vacuum polycondensation // Shinku. - 1985. – V. 28. – P. 1549-1555.
105. Рогожин С.В., Давидович Ю.А., Андреев С.М.. Способ получения ароматических полиамидов. А.С. 449082 СССР // Б.И. – 1974. - № 41.

106. Kaneda T., Ishikawa S., Dainan H. Preparation and characterization of polyamides based on 3,8-diaminophenanthridinone and terephthalic chloride // Makromol. Chem. - 1981. – B.183. – P. 417-425.
107. Kricheldorf H.R., Bier G. Synthesis of aromatic polyamides at presence SiCl_4 // Polymer. J. – 1984. – V.16. – P.1151-1158.
108. Ogata N., Tanaka H. Synthesis of polyamides by polycondensation diacides and diamines in the presence of condensating agent // J. Polym. Sci. – A. – 1971. - № 2. – P.672-676.
109. Ogata N., Tanaka H. Direct polycondensation of aromatic polyamides // J. Polym. Sci. – A. – 1972. – V3. – P. 365-374.
110. Mitin Yu., Glinskaya O.V. Use of connections of phosphorus for synthesis peptides // Tetrahedron Lett. – 1969. – P. 5267-5274.
111. Ogata N., Tanaka H. Synthesis of aromatic polyamides with triphenylphosphite as an activating agent // J. Polym. Sci. – A. – 1974. – V6. – P. 461-467.
112. Ogata N., Sanui K., Harada M. Synthesis of polyamides by direct polycondensation with polyphosphate as new activating agent // J. Polym. Sci. – A. – 1979. – V.17. - № 7. – P. 2401-2407.
113. Appel R., Willms L. Reactions polycondensation in the presence of triphenylphosphines // Chem. Ber. – 1979. – V. 112. – P. 1057-1068.
114. Yuasuda S., Wu G.-C., Tanaka H. Synthesis of polyamides by phosphorylation reaction with pyridine // J. Polym. Sci. – A. – 1983. – V.21. – P. 2609-2614.
115. Ogata N., Sanui K. Synthesis of aromatic polyamides by direct polycondensation in pyridine and at presence organic polyhalogenides // J. Polymer. – 1989. – V.21. – P. 569-574.

116. Wu G., Tataka H., Yasuda S. Synthesis of aromatic polyamides by direct polycondensation with use triphenylphosphine, piridin and aliphatic halogenides // J. Polymer. – 1992. – V.7. – P. 571-575.
117. Yamazaki N., Higashi F. New condensing systems for reception of polyamides // Tetrahedron Lett. – 1972. – P. 415-421.
118. Yamazaki N., Higashi F. Polycondensation para-aminobenzoic acid at presence of new condensing systems // J. Polym. Sci. – A. – 1972. – P. 5047-5059.
119. Yamazaki N., Niwano M., Kawabata J. New activating agent for polycondensation // Tetrahedron Lett. – 1975. – V. 31. – P. 665-680.
120. Пат. Япония № 57-136668. Preparation of aromatic polyamides // РЖХим. - 1985. - 11С388П.
121. Пат. Япония № 56-273506. Preparation of aromatic polyamides // РЖХим. - 1983. - 21С439П.
122. Носова Г.И., Котон М.М., Лайус Л.А. Синтез полиамидов прямой поликонденсацией // Высокомолек. соед. – А. – 1987. – Т.29. - № 7. – С. 1871-1879.
123. Пат. США № 4118374. Preparation of aromatic polyamides // РЖХим. - 1991. - 11С333П.
124. Higashi F., Mochizuki R. Synthesis of aromatic polyamides by phosphorylation reaction in the presence other salts // J. Polym. Sci. – A. – 1993. – V. 21 - P. 3337.
125. Tataka H., Iwanaga Y., Sanui K., Wu G. Preparation poly-p-benzamides phosphorylation reaction // J. Polymer. – 1990. – V.22. – P.1373-1380.
126. Купетов Д.Ф., Грибкова П.Н. Низкотемпературная поликонденсация изофталевой кислоты с ароматическими диаминами в присутствии хлористого тионила и аминов // Высокомолек. соед. – А. – 1985. – Т.27. – № 8. – С. 1707-1713.

127. Higashi F., Goto M. Aromatic polyamides by phosphorylation reaction with triphenylphosphite and LiCl in the presence of polymer matrix // J. Polym. Sci. A. – 1990. – V.20. - № 18. – P. 2875-2879.
128. Akiyama N., Higashi F., Ogato S.I. Synthesis of aromatic polyamides by direct polycondensation // J. Polym. Sci. - A. – 1993. – V.21. - № 5. – P. 1893-1897.
129. Preston J., Kotek R. Synthesis of aromatic polyamides by phosphorylation reaction with triphenylphosphite // J. Polym. Sci. – A. – 1992. – V. 20 - P. 3211-3219.
130. Shiotani A., Washiok A. Preparation and characterization of aromatic polyamides // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – V.68. - № 5. – P. 847-853.
131. Russo S., Mariani A., Mazzanti S. Direct synthesis of aromatic polyamides // J. Polym. Sci. A. – 1997. – V.35. - № 12. – P. 2421-2429.
132. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. Синтез полимеров в ионных жидкостях – новых реакционных средах // Докл. Акад. Наук. – 2001. – Т.381. - № 5. – С. 634-363.
133. Aharani S., Hammond W., Szobota S. Reactions in the presence of organic phosphates // J. Polym. Sci. A. – 1994. – V.32. - № 10. – P. 2567-2599.
134. Пат Япония. № 6422923. Preparation of aromatic polyamides // РЖХИМ. - 2000. - 10С370П.
135. Kitayama S., Sanul K., Ogata N. Synthesis of aromatic polyesters by direct polycondensation with triphenylphosphine dichloride // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. - 1984. - Vol. 22. - P. 2705.
136. Yasuda S., Wu G.-C., Tanaka H. et. al. Synthesis of polyester by direct polycondensation with triphenylphosphine // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. - 1983. - Vol. 21. - P. 2609.
137. Yamazaki N., Tomioka T., Higashi F. Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XVIII. Polyureas from carbon dioxide and

- diamines by use of phosphorus chlorides // *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* - 1976. - Vol. 14. - P. 55.
138. Yamazaki N., Tomioka T., Higashi F. Studies on Reactions of the N-Phosponium Salts of Pyridines. XIX. Carbonylation of Amines with Carbon Dioxide by Means of Phosphorus Chlorides in Tertiary Amines // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 1976. - Vol. 49. - P. 3104.
139. Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. Direct synthesis of new aromatic polyamidines from aromatic diamines and benzoic acids by using poly(trimethylsilylphosphate) // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* – 1985. – V. 6. – № 12. – P. 835.
140. Ueda M., Sato M., Mochizuki A. Poly(benzimidazole) synthesis by direct reaction of diacids and diamines // *Macromolecules.* - 1985. - Vol. 18. - P. 2723.
141. Ueda M., Yokote S., Sato M. Synthesis of Poly(benzothiazole) by Direct Polycondensation of Dicarboxylic Acids with 2,5-Diamino-1,4-benzenedithiol Dihydrochloride Using Phosphorus Pentoxide/Methanesulfonic Acid as Condensing Agent and Solvent // *Polym. J.* - 1986. - Vol. 18. - P. 117.
142. Higashi F., Yamada Y., Hoshio A. Direct polycondensations of hydroxybenzoic acids by use of diphenyl chlorophosphate in the presence of N,N-dimethylformamide // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1984. - Vol. 22. - P. 2181.
143. Higashi F., Mashimo T. Direct polycondensation of hydroxybenzoic acids with thionyl chloride in pyridine // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* - 1986. - Vol. 24. - P. 1697.
144. Higashi F., Hoshio A., Kiyoshige J. Preparation of aromatic polyesters by the direct polycondensation reaction with diphenyl chlorophosphate in pyridine // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* - 1983. - Vol. 21. - P. 3241.

145. Пат Япония. № 53-141134. Preparation of aromatic polyamides // РЖХим. 1991. - 23С354П.
146. Higashi F., Toguchi Y Synthesis of aromatic polyamides in the presence of polymer matrix // J. Polym. Sci. A. – 1990. – V.28. – P. 2875-2882.
147. Пат. США № 4556697. Preparation of aromatic polyamides // РЖХим. - 1986. - 12С582П.
148. Heck R.F. Palladium Reagents in Organic Synthesis. London; New-York: Acad. Press. – 1990.
149. Русанов А.Л., Хотина И.А. Поликонденсация с карбонилированием – новый метод синтеза гетероцепных полимеров // Высокомолек. соед. – Б. - 1994. – Т.36. – № 8. - С. 1399-1411.
150. Stille J.K., Wong P.K. Carboalkoxylation of aryl and benzyl halides catalyzed by dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(II) // J. Org. Chem. 1975. - V. 40. - №4. - P. 532.
151. Perry R.J., Turner S.R. Palladium catalyzed routes to polyimides // Makromol. Chem., Macromol. Symp. - 1992. - V. 54/55. - P. 159.
152. Yoneyama M., Kakimoto M. Imai Y. Novel synthesis polyamides by palladium-catalyzed polycondensation of aromatic dibromides, aromatic diamines and carbon monoxide // Macromolekules. – 1988. – V.21. P.1908-1911.
153. Perry R.J., Turner S.R. Preparation of N-substituted phthalimides by the palladium-catalyzed carbonylation and coupling of o-dihalo aromatics and primary amines // J. Org. Chem. 1991. - Vol. 56. - P. 6573.
154. Пат. 4933467 США Preparation of imides Perry R. J., Turner S. R.; Chem. Abstr. 1990. Vol. 113. 191156q.
155. Perry R.J., Turner S.R., Blevins R.W. Palladium-Catalyzed Formation of Poly(imide-amides). 2. Reactions with Chloriodophthalimides and Diamines // Macromolecules. - 1995. - Vol. 28. - P. 2607.

156. Diederich F., Stang P. J. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Wiley-VCH, Weinheim. – 1998.
157. Yoneyama M., Kakimoto M., Imai Y. Novel synthesis of polycinnamamides by palladium-catalyzed carbon-carbon coupling polycondensation of bisacrylamides with aromatic diiodides // *Macromolecules*. 1989. – V. 22. - №11. - P. 4152.
158. Yoneyama M., Kakimoto M.A., Imai Y. Synthesis of aliphatic-aromatic polyamides by palladium-catalyzed polycondensation of aliphatic diamines, aromatic dibromides and carbon monoxide // *J. Polym. Sci. A*. – 1989. – V.27. - № 6. – P. 1985-1993.
159. Kakimoto M.A., Imai Y. Preparation aromatic polyamides from carbon monoxide, diamines and aromatic dibromides // *Polym. Prepr. Jpn.* – 1990. – V.39. – P. 307-311.
160. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Бегретов М.М., Хотина И.А., Микитаев А.К. Синтез ароматических полиамидов реакцией карбонилизационной поликонденсации // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 1995. - № 5. – С. 1229-1242.
161. Русанов А.Л., Ueda M., Hayakawa A., Кештов М.Л., Бегретов М.М., Хотина И.А. Синтез новых ароматических полиамидов реакцией карбонилизационной поликонденсации // *Высокомолек. соед. – Б.* - 1997. – Т.39. – № 10. – С. 11578-1583.
162. Prerry R.J., Turner S.R., Blevins R.W. High Molecular Weight Aromatic Polyamides from Aromatic Diiodides and Diamines // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* – 1992. – V.33. - № 1. – P. 491-495.
163. Turner S.R., Prerry R.J., Blevins R.W. Synthesis of Linear, High Molecular Weight Aromatic Polyamides by Palladium-Catalyzed Carbonylation and Condensation of Aromatic Diiodides, Aromatic Diamines and Carbon Monoxide // *Macromolecules*. – 1993. – V.26. – P. 1509-1513.
164. Пат США № 4792641. Preparation of aromatic polyamides // *РЖХИМ.* - 1990. - 8С178П.

165. Пат США № 4792642. Preparation of aromatic polyamides // РЖХим. - 1990. - 8С179П.
166. Ayusman S., Jang S. Palladium(II)-catalyzed synthesis aramids from aromatic dichlorides, aromatic diamines and carbon monoxide // J. Molecular Catalysis. – 1999. – V.143. - P. 197-201.
167. Патент США № 5576417. Preparation of aromatic polyamides // РЖХим. – 1996. -5С56П.
168. Русанов А.Л., Хотина И.А., Бегретов М.М. Использование палладий-катализируемого кросс-сочетания в синтезе полимеров, содержащих виниленовые и ацетиленовые группы // Успехи химии. - 1997. - Т. 66. - С. 1162.
169. Schluer A.-D., Wegner G. Palladium and nickel catalyzed polycondensation - The key to structurally defined polyarylenes and other aromatic polymers // Acta polym. - 1993. - Bd. 44. - S. 59.
170. Yamamoto T., Morita M., Miyazaki Y. et. al. Preparation of π -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(p-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the π -conjugated polymers // Macromolecules. 1992. - Vol. 25. - P. 1214.
171. Kreyenschmidt M., Uckert F., Mullen K. A New Soluble Poly(p-phenylene) with Tetrahydropyrene Repeating Units // Macromolecules. - 1995. - Vol. 28. - P. 4577.
172. Yamamoto T., Etori H. Poly(anthraquinone)s Having a π -Conjugation System along the Main Chain. Synthesis by Organometallic Polycondensation, Redox Behavior, and Optical Properties // Macromolecules. - 1995. - Vol. 28. - P. 3371.
173. Trumbo D.L., Marvel C.S. Polymerization using palladium (II) salts: Homopolymers and copolymers from phenylethynyl compounds and aromatic bromides // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. - 1986. - Vol. 24. - P. 2231.

174. Kondo K., Okuda M., Fujitani F. Synthesis and nonlinear optics of soluble poly(phenyleneethynylene) // *Macromolecules*. - 1993. - Vol. 26. - P. 7382.
175. Watanabe S., Tanabe M., Jikei M. et. Al. Synthesis of new ethynylene-containing aromatic polyamides by palladium-catalyzed polycondensation of aromatic diiodides with aromatic diethynyl compounds having amide units // *J. Polym. Sci. A*. - 1995. - Vol. 33. - P. 2385.
176. Watanabe S., Tanabe M., Kakimoto M., Imai Y. Synthesis of new ethynylene-containing aromatic polyamides by palladium-catalyzed polycondensation of aromatic amide monomers having terminal ethynyl and halogen groups // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. A*. - 1994. - Vol. 32. - P. 987.
177. Greiner A., Heitz W. New synthetic approach to poly(1,4-phenylenevinylene) and its derivatives by palladium catalyzed arylation of ethylene // *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* - 1988. - Vol. 9. - P. 581.
178. Trumbo D.L., Marvel C.S. Synthesis of acetylene-terminated monomers using a polymer-supported palladium catalyst // *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* - 1986. Vol. 74. - P. 45.
179. Scherf U., Mullen K. Poly(arylenes) and poly(arylenevinylenes). 11. A modified two-step route to soluble phenylene-type ladder polymers // *Macromolecules*. - 1992. - Vol. 25. - P. 3546.
180. Scherf U., Mullen K. Polyarylenes and poly(arylenevinylenes), 7. A soluble ladder polymer via bridging of functionalized poly(p-phenylene)-precursors // *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* - 1991. - Vol. 12. - P. 489.
181. Chaturvedi V., Tanaka S., Kaeriyama K. Preparation of poly(p-phenylene) via a new precursor route // *Macromolecules*. - 1993. - Vol. 26. - P. 2607.
182. Fahnenstich U., Kock K.-H., Mullen K. Polynaphthylenes, 1. Synthesis of soluble poly(3,7-di-tert-butyl-1,5-naphthylene) via palladium-catalyzed coupling // *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* - 1989. - Vol. 10. - P. 563.

183. Anton U., Mullen K. Polyarylenes and poly(arylenevinylenes). 12. Synthesis and chemical modification of two novel poly(naphthylenes) carrying solubilizing pendant groups // *Macromolecules*. - 1993. - Vol. 26. - P. 1248.
184. Русанов А.Л., Ueda M., Hayakawa A. и др. Синтез новых ароматических полиамидов реакцией карбонилизационной поликонденсации // *Высокомолекуляр. соединения. А*. - 1997. - Т.39. - С. 1578.
185. Wietsel H.P., Mullen K. // *Makromol. Chem.*. 1990. Bd. 191, s. 2815.
186. Bao Z., Chen Y., Cai Y., Yu L. Conjugated liquid-crystalline polymers - soluble and fusible poly(phenylenevinylene) by the Heck coupling reaction // *Macromolecules*. - 1993. - V. 26. - P. 5281.
187. Suzuki M., Lim J.-C., Saegusu T. Polycondensation catalyzed by palladium complex. 2. Synthesis and characterization of main-chain type liquid-crystalline polymers having distyrylbenzene mesogenic groups // *Macromolecules*. - 1990. - V. 23 - P. 1574.
188. Jikei M., Ishida Y., Seo Y., Kakimoto M., Imai Y. Preparation of Polycinnamamide Catalyzed by Palladium-Graphite through the Heck Reaction // *Macromolecules*. - 1995. - V. 28 - P. 7924-7928.
189. Yoneyama M., Kakimoto M., Imai Y. Novel synthesis of polycinnamamides by palladium-catalyzed carbon-carbon coupling polycondensation of bisacrylamides with aromatic diiodides // *Macromolecules*. - 1989. - V. 22 - P. 4148-4152.
190. Xu Z., Kahr M., Wilkins K.L., Moore J. S. Phenylacetylene Dendrimers by the Divergent, Convergent, and Double-Stage Convergent Methods // *Amer. Chem. Soc.* - 1994. - Vol. 116. - P. 4537.
191. Xu Z., Moore J. S. Design and synthesis of a convergent and directional molecular antenna // *Acta polym.* - 1994. - Bd. 45. - S. 83.
192. Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard W.A. Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility

- from Atoms to Macroscopic Matter // *Angew. Chem. Intern. Ed.* - 1990. - Vol. 29. - P. 138.
193. Wallow T.I., Novak B.M. In aqua synthesis of water-soluble poly(p-phenylene) derivatives // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1991. - Bd. 113. - S. 7411.
194. Bochman M., Kelly K., Lu J. Synthesis of aromatic polymers via palladium-catalyzed cross-coupling reactions with magnesium, zinc, and tin reagents: A comparison // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* - 1992. - Vol. 30. - P. 2511.
195. Noll A., Siegfried N., Heiz W. Poly(phenyl-1,4-phenylene), a temperature-resistant, soluble, and melt-processable derivative of poly(p-phenylene) // *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* - 1990. - Vol. 11. - P. 485.
196. Rehahn M., Schluter A.-D., Wegner G., Feast W.J. Soluble poly(para-phenylene)s. 1. Extension of the Yamamoto synthesis to dibromobenzenes substituted with flexible side chains // *Polymer.* - 1989. - Vol. 30. - P. 1054.
197. Percec V., Okita S., Bae J. Synthesis of soluble polyarylenes containing alternating 4,4'-(1,1'-binaphthyl) and 4,4'-(3,3'-diphenyl)biphenyl structural units // *Polym. Bull.* - 1992. - Vol. 29. - № 1. - P. 271.
198. Percec V., Okita S., Weiss R. Synthesis of functional poly(p-phenylene)s from substituted hydroquinones via nickel-catalyzed coupling of their bistriflates // *Macromolecules.* - 1992. - Vol. 25. - P. 1816.
199. Rehahn M., Schluter A.-D., Wegner G., Feast W.J. Soluble poly(para-phenylene)s. 2. Improved synthesis of poly(para-2,5-di-n-hexylphenylene) via Pd-catalysed coupling of 4-bromo-2,5-di-n-hexylbenzeneboronic acid // *Polymer.* - 1989. - Vol. 30. - P. 1060.
200. Rehahn M., Schluter A.-D., Wegner G. Soluble poly(para-phenylene)s, 3. Variation of the length and the density of the solubilizing side chains // *Macromol. Chem.* - 1990. - Bd. 191. - S. 1991.
201. Schluter A.-D., Wegner G. Palladium and nickel catalyzed polycondensation - The key to structurally defined polyarylenes and other aromatic polymers // *Acta polym.* - 1993. - Bd. 44. - S. 59.

202. Child A.D., Reynolds J.R. Water-Soluble Rigid-Rod Polyelectrolytes: A New Self-Doped, Electroactive Sulfonatoalkoxy-Substituted Poly(p-phenylene) // *Macromolecules*. - 1994. - Vol. 27. - P. 1975.
203. Helnmer-Metzmann F., Rehahn M., Schmitz L. et. al. A novel synthetic route to rigid-rod polyimides // *Makromol. Chem.* - 1992. - Bd. 193. - S. 1847.
204. Bochmann M., Lu J. Synthesis of poly(biphenylene ketone)s via palladium catalyzed cross-coupling reactions with ketone diacetals // *J. Polym. Sci. A*. 1994. - Vol. 32. - P. 2493.
205. Ueda M., Miyaji Y., Ito T. et. al. Synthesis of poly(3-phenyl-2,5-thiophene) by nickel-catalyzed coupling polymerization of 3-phenyl-2,5-dichlorothiophene // *Macromolecules*. - 1991. - Vol. 24. - P. 2694.
206. Martina S., Schluter D.-D. Soluble polyarylenes with alternating sequences of alkyl-substituted phenylene and pyrrolic or terpyrrolic units // *Macromolecules*. - 1992. - Vol. 25. - P. 3607.
207. Пат. 3730946 Process for making cyanoaryloxy polymers and products derived therefrom D. R. Heath, J. G. Wirth США. Опубл. 1973.
208. Пат. 4767838 Chain-extended poly(aryl ether ketones) Clendinning R. A., Kwiatkowski G. T. (Green Brook, NJ) США. РЖХим. 1989. 13Т73П.
209. Русанов А.Л., Такекоши Т. Реакции синтеза ароматических полимеров с использованием нитросодержащих мономеров // *Успехи химии*. – 1991. - Т. 60. - С. 1449.
210. Margolin A.L., Crenne J.-Y., Klivanov A.M. Stereoselective oligomerizations catalyzed by lipases in organic solvents // *Tetrahedron Lett.* – 1987. - V. 28. - P. 1607.
211. Хмельницкий Ю. А., Левашов А. В., Клячко Н. А. и др. Микрогетерогенная среда для химических (ферментативных) реакций на основе коллоидного раствора воды в органическом растворителе // *Успехи химии*. - 1984. - Т. 53. - С. 545.

212. Inoue K., Watanabe K., Morihara K. et al. Enzyme-assisted semisynthesis of human insulin // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1979. - V. 101. - P. 751.
213. Leonhardt A., Gutzler F., Wegner G. Synthesis of multiblock copolymers from oligo (ethylene oxide) and oligopeptide segments catalyzed by chymotrypsin // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* - 1982. - B. 3. - S. 461.
214. Matsumura S., Takahashi J. Enzymatic synthesis of functional oligomers, 1 lipase catalyzed polymerization of hydroxy acids // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* - 1986. - B. 7. - S. 369.
215. Otera J. Transesterification // *Chem. Rev.* 1993, v. 93, p. 1449.
216. Губен-Вейль. Методы органической химии. - Т. 2 . – М.: Наука, - 1984. – 652 с.
217. Семенович Г.М. ИК и ЯМР спектроскопия полимеров. - Киев: Наука, - 1985. – 585 с.
218. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер. – Пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
219. Свойства органических соединений. Справочник. Под ред. Потехина А.А.- Л.: Химия, 1984. – 520 с.
220. Вацуро К.В. Именные реакции в органической химии. – М.: Химия, - 1976. – 522с.
221. Шуленберг Д., Арчер С. Перегруппировка Чепмена / сб. Органические реакции. – М.: Мир, 1967. - Сб. 14. - с. 7-64.
222. Smith M. B., March J. *March's Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure.* New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.: Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc., 2001. V. 5. – P. 1464.
223. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, - 1992. – 511 с.

224. Райхард Х. Растворители и эффект среды в органической химии. – М.: Мир, - 1991. – 456 с.
225. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. – М.: Мир, - 1977. – 467 с.
226. Днепровский А.С. Теоретические основы органической химии. – М.: Наука, - 1991. – 560 с.
227. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, - 1979. – 264 с.
228. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Котляров В.Г. Полигетероарилены на основе ароматических имидоилхлоридов // Журнал прикладной химии. - 2011. – Т. 84. - № 2. – С. 247-251.
229. Ионин Б.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. – М.: Наука, - 1983. – 269 с.
230. Беляков В.К., Беляков И.В., Козлов М.В., Окунев П.А. Влияние химического строения полигетероариленов на устойчивость к термоокислению // Высокомолек. соед. А. – 1973. – Т. 15. – № 5. – С. 2635-2642.
231. Павлова С.-С. А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
232. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Аллаяров С.Р., Ботоева С.О., Мазуревская Ж.П. Перегруппировка Чепмена при синтезе ароматических полиамидов // Изв. АН. Серия Хим. - 2004.- Т. 53. - № 8. - С.1703-1704.
233. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. – М.: Мир, 2000. – 192 с.
234. Дой М, Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. – М.: Мир, 1998. – 440 с.
235. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. - М.: Химия, 1987. – 398 с.

236. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Ботоева С.О., Мазуревская Ж.П. Новый подход к синтезу ароматических N-фенилзамещенных полиамидов // Высокомолек. Соед. – Б. – 2006. – Т. 48. - № 4. – С. 709-713.
237. Способ получения ароматических полиамидов: Патент №2245345 РФ / Могнонов Д.М., Бурдуковский В.Ф., Ботоева С.О., Мазуревская Ж.П., Кушнарев Д.Ф., Рохин А.В.; Заявл. 30.04.2003; Оpubл. 27.01.2005. – Бюл. № 3
238. Способ получения N-фенилзамещенных ароматических полиамидов: Патент №2305115 РФ / Могнонов Д.М., Бурдуковский В.Ф., Ботоева С.О., Мазуревская Ж.П.; Заявл. 30.03.2006; Оpubл. 27.08.2007. – Бюл. № 24.
239. Хаслам Дж. Идентификация и анализ полимеров. – М.: Наука, - 1971. – 432 с.
240. Chapman A.W. 1,3-moving. Kinetics of a thermal regrouping // J. Chem. Soc. – 1925. – P. 1992-2001.
241. Chapman A.W. Preparation of difenilamines by rearengement's phenilbenzaniliminoethers // J. Chem. Soc. – 1929 – P.569-587.
242. Травень В.Ф. Органическая химия. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – Т. 1. - 727 с.
243. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 236 с.
244. Hirooka M., Kato T. Glass transition temperature and sequential structure of equimolar copolymers // J. Polym. Sci. B. - 1974. - V. 12. – P. 31-37.
245. Burdukovskiy V.F., Mognonov D.M., Farion I.A. Chapman rearrangement in the synthesis of aromatic polyamides // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. - 2007. – V 45. - P. 4656-4660.
246. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. О механизме перегруппировки полифенилимидаатов в N-фенилзамещенные полиарамидаы и поли-(N-

- бензоиламины)// Журнал прикладной химии. - 2006. – Т. 79. - № 10. – С. 1371-1373.
247. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Молекулярные трансформации полифенилимидаатов в N-фенилзамещенные полиарамиды и поли(N-бензоиламины) // Изв. АН. Серия Хим. - 2008.- Т. 57. - № 6. - С. 1223-1227.
248. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул. – М.: Химия, 1981. – 283 с.
249. Готлиб Ю.А., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. – Л.: Химия, 1986. – 272 с.
250. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
251. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Ботоева С.О., Мазуревская Ж.П. Перегруппировка полиимидаатов в ароматические поли-N-бензоиламины // Журнал прикладной химии. - 2006. – Т. 79. - № 3. – С. 483-486.
252. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. – Киев: Наукова думка, 1983. – 144 с.
253. Meenakshi G., Kakimoto M., Imai Y. Synthesis and properties of new soluble N-phenyl-substituted aromatic-aliphatic and all aromatic polyamides derived from 4,4'-dianilinophenyl // J. Polym. Sci. A. – 1998. – V.36. – P.2193-2200.
254. Kakimoto M.A., Nobuo H. Preparation and properties of N-phenylated aromatic polyamides from N,N'-diphenylenediamine and aromatic diacid chlorides // J. Polym. Sci. A. – 1984. – V.22. – P.1291-1297.
255. Котляров В.Г., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Перегруппировка Мумма-Хесса при синтезе N-фенилзамещенных полидиациламинов // Изв. АН. Серия Хим. – 2011. - № 1. – С. 185-186.
256. Способ получения N-фенилзамещенных ациклических полиимидов Патент №2453562 РФ / Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М.; Заявл. 22.02.2011; Оpubл. 20.06.2012. – Бюл. № 17.

257. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Ациклические N-Фенилзамещенные полиимиды на основе имидоилхлоридов и дикарбоновых кислот // Высокомолек. Соед. – Б.- 2011. - № 6. – С. 977-980.
258. Ueda M., Sato M., Mochizuki A. Poly(benzimidazole) synthesis by direct reaction of diacids and diamines // *Macromolecules*. – 1985. – V. 18. – № 12. – P. 2723.
259. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия. – 1990. – 288 с.
260. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия. - 1973. 304 с.
261. Саундерс Д., Фриш К. Химия полиуретанов. М.: Химия. - 1986. – 470 с.
262. Бегишев В.П., Иванов СВ., Романова В.А., Карманов В.И. Исследование процесса деструкции в полиуретановых пленках // *Высокомолек. соед.* - Сер. Б. - 1997. - Т. 39. - №6. С. 1075-1078.
263. Foti S., Maravigna P., Montaudo G. Mechanisms of thermal decomposition in totally aromatic polyurethanes // *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* - 1981. – V. 19. - № 7. - P. 1679-1687.
264. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Перегруппировка макромолекулярной цепи в синтезе N-фенилзамещенных полиуретанов // *Высокомолек. Соед.* – Б. – 2013. – Т. 55. - № 4. – С. 475-479.

Глава 2, экспериментальная часть.

1. Mc Carty. The chemistry of the carbon-nitrogen double bond // *Interscience*, New York. – 1970. – P. 439.
2. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д. – М.: Химия, 1990. – Т. 3: Азотсодержащие соединения. – 736 с.
3. Погосян Г.М., Панкратов В.А., Заплишный В.Н., Мацюян С.Г. Политриазины. – Ереван.: Изд-во АН АрмССР, 1987. – 615 с.

4. S. Luying, H. Zhitang, A. Sinica Aromatic and heterocyclic dinitriles and their polymers XIV. Study on the catalysts of the polymerization of aromatic nitriles // *Chinese J. Polym. Sci.* – 1989. – V. 7. - № 1. – P. 38-44.
5. Pierre Kuhn, Arne Thomas and Markus Antonietti. Toward Tailorable Porous Organic Polymer Networks: A High-Temperature Dynamic Polymerization Scheme Based on Aromatic Nitriles // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. - № 1. – P. 319–326.
6. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов М.: Химия. – 1972. - 448 с.
7. Inagaki S., Tasaka Y. Plasma polymerization of cyano compounds // *J. Polym. Sci. A.* - 1992. – V. 30. - № 9. – P. 2003–2010.
8. Реутов О., Курс А., Бутин К. Органическая химия. Ч2. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 560 с.
9. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. – М.: Мир. - 2001. – 573 с.
10. Knipe A.C., Watts W.E. Organic reaction mechanisms. – New York: John Wiley & sons, LTD. - 2001. – 673 p.
11. Brand A.R., Bruma M., Kellman R., Marvel C.S. Low-molecular-weight polybenzimidazoles from aromatic dinitriles and aromatic diamides // *J. Polym. Sci.* – 1978. – V. 16. - № 9. – P. 2275-2284.
12. Yoneyama, M.A, Ohki, M.B. Synthesis of polybenzimidazoles by ruthenium-catalyzed polycondensation of aromatic tetraamine and aliphatic dinitriles // *Kobunshi Ronbunshu.* – 1997. – V. 54. - № 4. – P. 224-228.
13. Sawada H., Kakimoto M.-A., Imai Y. A facile synthesis of aliphatic polybenzoxazoles from a bis(o-aminophenol) or its hydrochloride and aliphatic dinitriles // *J. Polym. Sci. A.* 1994. – V. 32. - № 15. – P. 2947–2951.
14. Itoya K., Sawada H., Kakimoto M.-A., Imai Y. New High-pressure Synthesis of Aliphatic Poly(benzoxazoles) from a Bis(o-aminophenol) and Aliphatic Dinitriles // *Macromolecules.* – 1995. – №28. – P. 2611-2617.

15. Tan L.-S., Srinivasan K.R., Jung Bai S. New aromatic benzazole polymers. I. benzobisthiazole and benzobisoxazole polymers with main-chain triaryl amino units // J. Polym. Sci. A. – 1997. – V. 35. - № 13. – P. 1909–1924.
16. Itoya K., Sawada H., Kakimoto M.-A., Imai Y. Facile synthesis of aromatic polybenzoxazoles from monomers having o-aminophenol and nitrile functions // J. Polym. Sci. A. – 1999. – V. 37. № 5 P. 683–686.
17. Christopher B.G., Ryan W.V., Tracy U.P., Scafford S. Preparation of poly(cyanoacetylene) using late-transition-metal catalysts // Macromolecules. –1999. – V. 32. - № 13. – P. 4157–4165.
18. Ramp F.L. Polyamides via the Ritter reaction // J. Pol. Sci. – 1995. – V. 33. – P. 1877-1881.
19. Lakouraj M., Mokhtary M. Synthesis of polyamides from p-xylylene glycol and dinitriles // J. Polym. Research. – 2009. - V. 16. № 6. – P. 681-686.
20. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. – 432 с.
21. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров: теория и эксперимент. – М.: Наука, 2008. – 380 с.
22. Zussman M.P., Tirrel D.A. Backbone-assisted reactions of polymers. V. Kinetics of isomerization of poly(chloromethylthiirane) and poly(3-chlorothietane) in solution // J. Polym. Sci. – 1983. – V.21. - № 5. – P.1417-1422.
23. Zussman M.P., Tirrel D.A. Backbone-assisted reactions of polymers. VII. Kinetics of isomerization of poly[(chloromethyl)thiirane] in the absence of solvent // J. Polym. Sci. – 1988. – V.26. - № 5. – P.313-319.
24. Коршак В.В., Виноградова С.В., Силинг С.А. Применение перегруппировки Фриса для синтеза термореактивных полиарилатов // Высокомолек. соед. – А. – 1966. – № 8. – С. 1608-1613.

25. Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Мелехин Г.Н., Комарова Л.И., Коршак В.В. Перегруппировка ароматических гетероцепных полимеров в карбоцепные полимеры полиариленового типа // Высокомолек. соед. – А. – 1980. – Т.22. - № 12. – С. 2768-2773.
26. Биглова Р.З., Малинская В.П., Сагитдинова Х.Ф., Минскер К.С. Перегруппировка Кляйзена как пример новых полимераналогичных превращений высокомолекулярных фенолов. Высокомолек. Соед. – 1995. – А Т.37 - №9 – С.1474-1481.
27. Otsuka H., Onozuka I., Endo T. Pinacol reangement in the polymer backbone: a new class of reactive polymers with condensed benzopinacol units in the main chain // Tetrahedron Letters. – 2000. – V.41. – P.1433-1437.
28. Virgil D.M., Tai C.C. Thermolysis of Polyphosphazenes. 1. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Study of Rearrangement of Poly(bismethoxyphosphazene) // Macromolecules. – 1978. – V. 11 № 1. P. 176–179.
29. Кобачник М.И., Цветков Е.П. Перегруппировка Арбузова при синтезе фосфорсодержащих полимеров // Журн. Орг. Химии. – 1961. - Т. 31. - № 2. - С. 684-688.
30. Zolotukhin M. G., Balth Calleja F. J., Rueda D. R., Bruix M., Sorokina Yu. L., Sedova E. A. Novel Rearrangement in the synthesis of poly(phthalidylidenearylene)s by self-condensation of 3-aryl-3-chlorophthalides. 2. Effect of monomer structure and reaction conditions // Macromolecules. – 1995. – V. 28. - № 22. - P. 7325-7330.
31. Золотухин М.Г., Фаттахов Р.К., Ковардаков В.А., Шитиков А.В., Егоров А.Е., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А. Превращение полиариленфталидов в кислых средах // Докл. АН СССР. – 1991. – Т. 316. - № 3. – С. 633-636.
32. Mauger A.B., Stuart O.A. Slow O,N-acyl shift an actinomycin – related peptide lacton // Int. J. Peptide Protein Res. 1987. – V.30. - №4. – P.481-488.

33. Темникова Т.И., Семенова С.Н. Молекулярные перегруппировки в органической химии. Л.: Химия, - 1983. - 256 с.
34. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Т4. М.: Мир, - 1988. – 468 с.
35. Вацуро К.В. Именные реакции в органической химии. – М.: Химия, - 1976. – 522с.
36. Chapman A.W. 1,3-moving. Kinetics of a thermal regrouping // J. Chem. Soc. – 1925. – P. 1992-2001.
37. Chapman A.W. Preparation of difenilamines by reangement's phenilbenzaniliminoethers // J. Chem. Soc. – 1929 – P. 569-587.
38. Saul Patal The chemistry of amidin and imidates. New-York, - 1975. – 240 с.
39. Knipe A.C., Watts W.E. Organic reaction mechanisms. – New York: John Wiley & sons, LTD. - 2001. – 673 p.
40. Hassner A., Stumer C.. Organic syntheses based on name reactions and unnamed reactions. – New York: Pergamon. - 1994. – 453 p.
41. Седдон К.Р. Ионные жидкости при комнатной температуре: неотерические (новые) растворители для экологически чистых каталитических процессов // Кинетика и катализ. – 1996. – V. 37, № 5. – С. 693.
42. Wasserscheid P., Keim W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis // Ang. Chem. Int. Ed. – 2000. – V. 39, № 21. – P. 3772.
43. Olivier-Bourbigou H., Magna L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2002. – V. 182–183. – P. 419.
44. Gordon C.M. New developments in catalysis using ionic liquids // Appl. Catal. A: General. – 2001. – V. 222, № 1–2. – P. 101.
45. Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E. Ionic liquids: applications in catalysis // Catal. Today. – 2002. – V. 74, № 1–2. – P. 157.
46. Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis // Chem. Rev. – 1999. – V. 99 (8). – P. 2071.

47. Olivier H. Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 1999. – V. 146, № 1–2. – P. 285.
48. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. Ионные жидкости – новые перспективные среды для органического синтеза и синтеза полимеров // *Высокомолек. соед. С.* – 2004. – Т. 43, №12. – С. 2350.
49. Baudequin C., Baudoux J., Levillain J., Cahard D., Gaumont A.-C., Plaquevent J.-C. Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges // *Tetrahedron: Asymmetry*, Volume 14, Issue 20. 17 October 2003, Pages 3081-3093
50. Carmichael A., Hardacre C., Holbrey J., Seddon K., Nieuwenhuizen Structure and Bonding in Ionic Liquids // *Electrochem. Soc. Proc.* – 1999. – V. 41. – P. 209.
51. Davis J.H., Fox Jr. and P.A. From curiosities to commodities: ionic liquids begin the transition // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 1209.
52. Deetlefs M., Raubenheimer H.G., Esterhuysen M.W. Stoichiometric and catalytic reactions of gold utilizing ionic liquids // *Catal. Today.* – 2002. – V. 72, № 1–2. – P. 29.
53. Dupont J., de Souza R.F., Suarez P.A.Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102 (10). – P. 3667.
54. Dyson P.J. Transition metal chemistry in ionic liquids // *Trans. Met. Chem.* – 2002. – V. 27, № 4. – P. 353.
55. Dyson P.J. Review: Synthesis of organometallics and catalytic hydrogenations in ionic liquids // *Appl. Organomet. Chem.* – 2002. – V. 16, № 9. – P. 495.
56. Hagiwara R., Ito Y. Room temperature ionic liquids of alkyylimidazolium cations and fluoroanions // *J. Fluor. Chem.* – 2000. – V. 105, № 2. – P. 221.
57. Sheldon R. Catalytic reactions in ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 2399.

58. van Rantwijk F., Lau R.M., Sheldon R.A. Biocatalytic transformations in ionic liquids // Trends in Biotechnology. – 2003. – V. 21, № 3. – P. 131.
59. Wilkes J.S. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents // Green Chem. – 2002. – V. 4. – P. 73.
60. Seddon K.R. Ionic Liquids for Clean Technology // J. Chem. Tech. Biotech. – 1997. – V. 68, № 4. – P. 351.
61. Wasserscheid P., Welton T. Ionic liquids in synthesis. – Weinheim: Wiley-VCH.- 2002. - 355 p.
62. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. Ионные жидкости как каталитические среды // Рос. хим. ж. (Ж. рос. хим. об.-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. 48. - № 6. – С. 13.
63. Gale R.G., Gilbert B., Osteryoung R.A. Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures // Inorg. Chem. -1978. - V. 17. - № 10. - P. 2728.
64. Smith G.P., Dworkin A.S. Quantitative study of the acidity of hydrogen chloride in a molten chloroaluminate system (aluminum chloride/1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride) as a function of HCl pressure and melt composition (51.0-66.4 mol% AlCl₃) // J. Am. Chem. Soc. -1989. - V. 111. - P. 525.
65. Campbell J.L.E., Johnson K.E. The Chemistry of Protons in Ambient-Temperature Ionic Liquids: Solubility and Electrochemical Profiles of HCl in HCl:ImCl:AlCl₃ Ionic Liquids as a Function of Pressure (295 K) // J. Am. Chem. Soc. - 1995. - V. 117. - P. 7791.
66. Trulove P.C., Sukumaran D.K., Osteryoung R.A. NMR studies of the proton equilibrium in basic ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids // Inorg. Chem. - 1993. - V. 32. - P. 4396.
67. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. Ионные жидкости – новые перспективные среды для органического синтеза и синтеза полимеров // Высокомолекул. соедин., Сер. С. - 2001. - Т. 43. - С. 2350.

68. Kubisa P. Highlight Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers // *Prog. Polym. Sci.* - 2004. - V. 29. - P. 3.
69. Wilkes J.S., Zaworotko M.J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1992. - № 13. - P. 965.
70. Fuller J., Carlin R.T., De Long H.C., Haworth D. *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1994. - № 3. - P. 299.
71. Suarez P.A.Z., Dullius J.E.L., Einloft S. e. a. *Polyhedron.* -1996. -V. 15 - № 7. - P. 1217.
72. Список коммерческих производителей ионных жидкостей: Solvent Innovation GmbH, Koln; SACHEM Inc.; Fluka; Acros Organics; Wako; Merck; CYTEC; C-TRI.
73. Freemantle M. Eyes on ionic liquids // *Chem. Eng. News.* – 2000. – V. 78, № 20. – P. 37.
74. Pringle J.M., Efthimiadis J., Howlett P.C., Efthimiadis J., MacFarlane D.R., Chaplin A.B., Hall S.B., Officer D.L., Wallace G.G., Forsyth M. Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids // *Polymer.* – 2004. – V. 45 - № 5. – P. 1447.
75. Lu W., Fadeev A.G., Qi B., Mattes B.R. Stable Conducting Polymer Electrochemical Devices Incorporating Ionic Liquids // *Synth. Met.* – 2003. – V. 135–136. – P. 139.
76. Carlin R.T., Wilkes J.S. Complexation of Cp_2MCl_2 in a chloroaluminate molten salt: relevance to homogeneous Ziegler-Natta catalysis // *J. Mol. Catal.* – 1990. – V. 63 - № 2. – P. 125.
77. Carlin R.T., Osteryoung R.A., Wilkes J.S., Rovang J. Studies of titanium (IV) chloride in a strongly Lewis acidic molten salt: electrochemistry and titanium NMR and electronic spectroscopy // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29 (16). – P. 3003.

78. Carlin R.T., Cho T.H., Fuller J. Catalytic Immobilized Ionic Liquid Membranes // Proc.-Electrochem. Soc. – 1998. – V. 98-11. – P. 180.
79. Yves C., Dominique C., Andre H., Francois H., Lucien S. Process for the dimerisation or codimerisation of olefins. France Patent FR2611700. 1988
80. Chauvin Y., Gilbert B., Guibard I. Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1990. – P. 1715.
81. Abdul-Sada A.K., Ambler P.W., Hodgson P.K.G., Seddon K.R., Stewart N.J. Ionic Liquids of imidazolium halide for oligomerization or polymerization of olefins. Patent 21871 WO, 1995.
82. Abdul-Sada A.K., Seddon K.R., Stewart N.J. Ionic Liquids of ternary melts. Patent 21872 WO, 1995.
83. Zhang H., Hong K., Mays J.W. Free radical polymerization in room temperature ionic liquids // Polymer Preprints. – 2001. – V. 42. – P. 583.
84. Hong K., Zhang H., Mays J.W., Visser A.E., Brazel C.S., Holbrey J.D., Matthew W., Rogers R. and R.D. Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: a green approach to commodity polymers with practical advantages // Chem. Commun. – 2002. – 1368.
85. Benton M.G., Brazel C.S. Effect of room-temperature ionic liquids as Replacements for Volatile Organic Solvents in Free-Radical Polymerization // Polymer Preprints. – 2002. – V. 43. – P. 881.
86. Harrisson S., Mackenzie S.R., Haddleton D.M. Unprecedented solvent-induced acceleration of free-radical propagation of methyl methacrylate in ionic liquids // Chem. Commun. – 2002. – P. 2850.
87. Harrisson S., Mackenzie S.R., Haddleton D.M. Pulsed Laser Polymerization in an Ionic Liquid: Strong Solvent Effects on Propagation and Termination of Methyl Methacrylate // Macromolecules. – 2003. – V. 36 (14). – P. 5072.

88. Выгодский Я.С., Мельник О.А., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. Радикальная полимеризация метилметакрилата в ионных жидкостях // Высокомолек. соед. А. – 2004. – Т. 46. - № 4. – С. 598.
89. Выгодский Я.С., Мельник О.А., Казакова Е.В., Шаплов А.С., Комарова Л.И., Кижняев В.Н. Влияние природы ионного растворителя на радикальную полимеризацию С-винилтетразолов // Высокомолек. соед. Б. – 2008. – Т. 50. - № 8. – С. 1553.
90. Cheng L., Zhang Y., Zhao T. Free Radical Polymerization of Acrylonitrile in Green Ionic Liquids // Macromol. Symp. – 2004. – V. 216. – P. 9.
91. Vijayaraghavan R., MacFarlane D. R. Living cationic polymerisation of styrene in an ionic liquid // Chem. Commun. – 2004. – P. 700.
92. Faust R., Kennedy J.P. Living carbocationic polymerization // Polym. Bull. – 1988. – V. 19. - № 1. – P. 21.
93. Biedroń T., Kubisa P. Cationic polymerization of styrene in a neutral ionic liquid // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2004. – V. 42. - № 13. – P. 3230.
94. Vijayaraghavan R., MacFarlane D.R. Group transfer polymerisation in hydrophobic ionic liquids // Chem. Commun. – 2005. – P. 1149.
95. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. Синтез полимеров в ионных жидкостях – новых реакционных средах // Докл. Акад. Наук. – 2001. – Т. 381. - № 5. – С. 634.
96. Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S. Ionic Liquids as Novel Reaction Media for the Synthesis of Condensation Polymers // Macromol. Rapid Commun. – 2002. – V. 23. - № 12. – P. 676.
97. Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Lyssenko K.A., M.Yu. Antipin, Urman Ya.G. Implementation of ionic liquids as activating media for polycondensation processes // Polymer. – 2004. – V. 45. - № 15. – P. 5031.
98. Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Vygodskii Ya.S. Direct polycondensation in ionic liquids // Eur. Polym. J. – 2004. – V. 40. - № 9. – P. 2065.

99. Tamada M., Hayashi T., Ohno H. Improved solubilization of pyromellitic dianhydride and 4,4'-oxydianiline in ionic liquid by the addition of zwitterion and their polycondensation // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – V. 48. – P. 1553.
100. Alici B., Koytepe S., Seckin T. Synthesis of piperazine based polyimide in the presence of ionic liquids // *Turk. J. Chem.* – 2007. – V. 31. – P. 569.
101. Frank H., Ziener U., Landfester K. Formation of polyimide nanoparticles in heterophase with an ionic liquid as continuous phase // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. – P. 7846.
102. Kricheldorf H.R., Schwarz G., Fan S.-C. Cyclic Polyimides - A Comparison of Synthetic Methods // *High Perf. Polym.* – 2004. – V. 16. – P. 543.
103. Mallakpour S., Kowsari E. Ionic liquids as novel solvents and catalysts for the direct polycondensation of N,N'-(4,4'-oxydiphthaloyl)-bis-L-phenylalanine diacid with various aromatic diamines // *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* – 2005. – V. 43. – P. 6545.
104. Mallakpour S., Rafiee Z. Ionic liquids as novel and green media for clean synthesis of soluble aromatic-aliphatic poly(amide-ester)s containing hydroxynaphthalene urazole moiety // *Polym. Adv. Technol.* – 2008. – V. 19. – P. 1015.
105. Yavari I., Yavari P., Kowsari E. Ionic liquids as novel reaction media for the synthesis of copoly(esteramide)s containing 9,10- anthraquinone moiety // *Synth. Commun.* – 2009. – V. 39. – P. 2540.
106. Nara S.J., Harjani J.R., Salunkhe M.M., Mane A.T., Wadgaonkar P.P. Lipase-catalysed polyester synthesis in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – V. 44. – P. 1371.
107. Uyama H., Takamoto T., Kobayashi S. Enzymatic synthesis of polyesters in ionic liquids // *Polym. J.* – 2002. – V. 34. – P. 94.

108. Marcilla R., De Geus M., Mecerreyes D., Duxbury C.J., Koning C.E., Heise A. Enzymatic polyester synthesis in ionic liquids // *Eur. Polym. J.* – 2006. – V. 42. – P. 1215.
109. Wang W., Wu L., Huang Y., Li B.G. Melt polycondensation of l-lactic acid catalyzed by 1,3- dialkylimidazolium ionic liquids // *Polym. Int.* – 2008. – V. 57. – P. 872.
110. Fu C., Liu Z. Syntheses of high molecular weight aliphatic polyesters in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids // *Polymer.* – 2008. – V. 49. – P. 461.
111. Yan C., Zhang J., Lu Y., Yu J., Wu J., Zhang J., He J. Thermoplastic cellulose-graft-poly(L-lactide) copolymers homogeneously synthesized in an ionic liquid with 4-dimethylaminopyridine catalyst // *Biomacromolecules.* – 2009. – V. 10. – P. 2013.
112. Mallakpour S., Yosefian H. Direct polyamidation in molten tetrabutylammonium bromide: Novel and efficient green media // *Polym. Bull.* – 2008. – V. 60. – P. 191.
113. Mallakpour S., Sepehri S. Polycondensation of new optically active diacid with diisocyanates in the presence of tetrabutylammonium bromide as a green media under microwave heating // *React. Funct. Polym.* – 2008. – V. 68. – P. 1459.
114. Mallakpour S., Dinari M. Soluble new optically active polyamides derived from 5-(4-methyl-2- phthalimidylpentanoylamino)isophthalic acid and different diisocyanates under microwave irradiation in molten ionic liquid // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – V. 112. – P. 244.
115. Mallakpour S., Taghavi M. Efficient and rapid synthesis of optically active polyamides in the presence of tetrabutylammonium bromide as ionic liquids under microwave irradiation // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – V. 109. – P. 3603.

116. Mallakpour S., Taghavi M. Microwave heating coupled with ionic liquids: synthesis and properties of novel optically active polyamides, thermal degradation and electrochemical stability on multi-walled carbon nanotubes electrode // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – P. 3239.
117. Mallakpour S., Rafiee Z. Use of ionic liquid and microwave irradiation as a convenient, rapid and eco-friendly method for synthesis of novel optically active and thermally stable aromatic polyamides containing N-phthaloyl-L-alanine pendent group // *Polym. Degrad. Stab.* – 2008. – V. 93. – P. 753.
118. Mallakpour S., Seyedjamali H. Ionic liquid catalyzed of organosoluble wholly aromatic optically active polyamides // *Polym. Bull.* – 2009. – V. 62. – P. 605.
119. Mallakpour S., Seyedjamali H. Fast synthesis of optically active polyamides containing L-methionine linkages in ionic liquid via a microwave-assisted process // *Colloid. Polym. Sci.* – 2009. – V. 287. – P. 1111.
120. Mallakpour S., Meratian S. Preparation and characterization of thermostable chiral extended polyamides bearing N-phthaloyl-L-leucine pendent architectures in green media // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – V. 111. – P. 1209.
121. Mallakpour S., Taghavi M. Molten tetrabutylammonium bromide as eco-friendly media for the synthesis of optically active and thermal stable polyamides under microwave irradiation // *Polymer J.* – 2008. – V. 40. – P. 1049.
122. Mallakpour S., Kolahdoozan M. Room temperature ionic liquids as replacements for organic solvents: direct preparation of wholly aromatic polyamides containing phthalimide and S-valine moieties // *Polymer J.* – 2008. – V. 40. – P. 513.
123. Mallakpour S., Rafiee Z. Green and rapid preparation of thermally stable and highly organosoluble polyamides containing L-phenylalanine-9,10-dihydro-

- 9,10-ethanoanthracene-11,12-dicarboximido moieties // *Polym. Adv. Technol.* – 2010. – V. 21. – P. 817.
124. Mallakpour S., Rafiee Z. Safe and fast polyamidation of 5-[4-(2-phthalimidylpropanoylamino)benzoylamino]isophthalic acid with aromatic diamines in ionic liquid under microwave irradiation // *Polymer.* – 2008. – V. 49. – P. 3007.
125. Mallakpour S., Dinari M. A study of the ionic liquid mediated microwave heating for the synthesis of new thermally stable and optically active aromatic polyamides under green procedure // *Macromol. Res.* – 2010. – V. 18. – P. 129.
126. Mallakpour S., Rafiee Z. Microwave-assisted clean synthesis of aromatic photoactive polyamides derived from 5-(3-cetoxynaphthoylamino) isophthalic acid and aromatic diamines in ionic liquid // *Eur. Polym. J.* – 2007. – V. 43. – P. 5017.
127. Mallakpour S., Rafiee Z. Green methodology with ionic liquids as a media for efficient synthesis of polyamides derived from 4-(4-dimethylaminophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione and diacid chlorides // *High Perform. Polym.* – 2007. – V. 19. – P. 427.
128. Общая органическая химия. Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. – М.:Химия, 1982. – Т 3: Азотсодержащие соединения. – 736 с.
129. Harrison I.T., Harrison S. *Compendium of organic synthetic methods.* – New York, 1971. – V. 1, chapter 13. – P. 457-478.
130. Harrison I.T., Harrison S. *Compendium of organic synthetic methods.* – New York, 1971. – V. 1, chapter 13. – P. 457-478., Пат. № 4436669, США/ Itho et al. Preparation of aromatic/aliphatic nitriles. опубл. 1984.
131. Свойства органических соединений. Справочник. Под ред. Потехина А.А.- Л.: Химия, 1984. – 520 с.
132. Луцкая М.Р., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф. Синтез 4,4'-окса-бис-(цианобензола) дегидратацией 4,4'-дикарбоксамидодифенилоксида

- хлористым тиоилом // Вестник Бурятского государственного университета. – 2012. – Вып. 3. – С. 48.
133. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер. – Пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
134. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
135. Cooper F.C., Partridge M.W. N-phenylbenzamidine // Org. Synth., Coll. – 1963. – V. 4. – P. 769.
136. The chemistry of Amidines and Imidates, Patai S., Rappoport Z., Eds. John Wiley and Sons, New York, 1991. – 424 p.
137. Brand R.A., Bruma M., Kellman R., Marvel C.S. Low-molecular-weight polybenzimidazoles from aromatic dinitriles and aromatic diamines // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. – 1978. – V. 16. – P. 2275.
138. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1992. – 511 с.
139. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Полиамидины на основе динитрилов и диаминов // Журнал прикладной химии. - 2011. – Т. 84. - № 3. – С. 519-520.
140. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Синтез полиамидинов на основе 1,4-дицианобензола и 4,4'-диаминодифенилоксида в ионных жидкостях // Изв. АН. Серия Хим. – 2010. – Т. 59. - № 11. – С. 2104-2105.
141. Wasserscheid P., Sesing M., Korth W. Hydrogensulfate and tetrakis(hydrogensulfato)borate ionic liquids: synthesis and catalytic application in highly Bronsted-acidic systems for Friedel–Crafts alkylation // Green Chem. – 2002. – V. 4. – P. 134.
142. Kim H.-J., Cho S.Y., An S.J., Eun Y.Ch., Kim J.-Y., Yoon H.-K., Kweon H.-J., Yew K. H. Synthesis of Poly(2,5-benzimidazole) for Use as a Fuel-Cell Membrane // Macromol. Rapid Commun. – 2004. – V. 25 - № 8. – P. 894.

143. Jouanneau J., Mercier R., Gonon L. Synthesis of sulfonated polybenzimidazoles from functionalized monomers: preparation of ionic conducting membranes // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – P. 983.
144. Фоменков А.И. Молекулярно-массовое распределение и гидродинамические характеристики кардовых полибензимидазолов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2009. – 26 с.
145. Пономарев Ив.И., Пономарев И.И., Петровский П.В. и др. Синтез N-фосфонэтилированного кардового полибензимидазола и испытания протонпроводящих мембран на его основе // *Докл. АН*. – 2010. – Т. 432. - № 5. – С. 632.
146. Фоменков А.И., Благодатских И.В., Тимофеева Г.И. и др. Молекулярно-массовые характеристики и свойства растворов некоторых кардовых полибензимидазолов // *Высокомолек. соедин.: Б.* – 2008. – Т. 50. - № 12. – С. 2167.
147. Фоменков А.И., Благодатских И.В., Пономарев Ив.И. и др. Особенности синтеза и молекулярно-массовые характеристики некоторых кардовых полибензимидазолов // *Высокомолек. соедин.: Б.* – 2009. – Т. 51. - № 5. – С. 874.
148. Пономарев И.И., Горюнов Е.И., Петровский П.В. и др. Синтез нового мономера 3,3'-диамино-4,4'-бис[*n*(диэтоксифосфорил)метил]фениламино] дифенил-сульфона и полибензимидазолов на его основе // *Докл. АН*. – 2009. – Т. 429. - № 5. – С. 621.
149. Ueda M., Sugita H., Sato M. Synthesis of poly(benzoxazole)s by direct polycondensation of dicarboxylic acids with 3,3'-dihydroxybenzidine dihydrochloride using phosphorus pentoxide/methanesulfonic acid as condensing agent and solvent // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1986. – V. 24. - № 5. – P. 1019.
150. Ueda M., Yokote S., Sato M. Synthesis of Poly(benzothiazole) by Direct Polycondensation of Dicarboxylic Acids with 2,5-Diamino-1,4-

- benzenedithiol Dihydrochloride Using Phosphorus
Pentoxide/Methanesulfonic Acid as Condensing Agent and Solvent // Polymer J. – 1986. – V. 18. - № 2. – P. 117.
151. Ueda M., Komatsu S. Synthesis of poly(benzoxazinone)s by direct polycondensation of dicarboxylic acids with bis(anthranilic acid)s // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 1989. – V. 27, № 3. – P. 1017.
152. Семенович Г.М. ИК и ЯМР спектроскопия полимеров. - Киев: Наука, - 1985. – 585 с.
153. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Синтез ароматических полиамидинов в реагенте Итона // Высокомолек. Соед. – Б. – 2013. – Т. 55. - № 9. – С. 475-479.
154. Petrov A.K., Kozlov A.S., Malyshkin S.B., Taraban M.B., Popik V.M., Scheglov M.A., Goriachkovskaya T.N., Peltek S.E. Nondestructive transfer of complex molecular systems of various origin into aerosol phase by means of submillimeter irradiation of free electron laser (FEL) of Siberian center for photochemical research // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2007. – V. 575. – P. 68.
155. Козлов А.С., Петров А.К., Могнонов Д.М., Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Очиров Б.Д. Новый метод определения молекулярных масс полигетероариленов // Высокомолекулярные соединения. – 2013. – Т. 55. – № 4. – С. 438.
156. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров // Успехи химии. - 2002. - Т. 71. - №9. - С. 862.
157. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Луцкая М.Р. Получение 2-фенилбензимидазола // Вестник Бурятского государственного университета. – Улан-Удэ. – Сер. Химия, Физика. – Вып. 3. - 2011. - С. 55-56.

158. Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Могнонов Д.М. Получение полибензимидазолов окислительной дегидроциклизацией полиамидинов // Журнал прикладной химии. - 2013. – Т. 86. - № 2. – С. 162-166.
159. Ueda M., Sato M., Mochizuki A. Poly(benzimidazole) synthesis by direct reaction of diacids and tetraamine // Macromolecules. – 1985. – V. 18. № 12. – P. 2723.
160. Способ получения ароматических полибензимидазолов: Патент №2440345 РФ / Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Могнонов Д.М.; Заявл. 01.07.2010; Оpubл. 20.01.2012. – Бюл. № 2.
161. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Базарон Л.У., Ерж Б.В. Синтез и исследование новых полиаспаргинимидов // Высокомолек. Соед. – 1987. – Т.Б 28. - № 1. – С. 26-28.
162. Mogonov D.M., Batlaev K.E., Izyneev A.A. Polymerization of oligobismaleimide in the matrix of linear polybenzimidazole // J. Polym. Sci. – 1993. – V. 35. - № 4. – P. 533-534.
163. Фоменков А.И., Пинус И.Ю., Перегудов А.С., Зубавичус Я.В., Хохлов А.Р., Ярославцев А.Б. Протонная проводимость полиариленаэфиркетонс с разной степенью сульфирования и ее повышение введением нанодисперсного кислого фосфата циркония // Высокомолек. соед. - А. 2007. - Т.49. - № 7. - С.1299-1305.
164. Способ изготовления многослойных антифрикционных изделий Патент № 1398244 РФ / Корнопольцев В.Н. Оpubл. 20.10.1993.
165. Способ получения фторопластового антиадгезионного покрытия на металлических поверхностях: Патент №2490371 РФ / Корнопольцев В.Н., Могнонов Д.М., Аюрова О.Ж., Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч.; Заявл. 19.04.2012; Оpubл. 20.08.2013. – Бюл. № 23.
166. Могнонов Д.М., Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Луцкая М.Р., Заяханов М.Е. Полимерные материалы для строительных конструкций, эксплуатируемых в условиях Севера и Сибири // Вестник Восточно-

Сибирского государственного университета технологий и управления. – 2012. – №1(36). – С. 92-97.

167. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. - М.: Химия, 1984. – 1045с.
168. Бессонов М.И., Котон М.М. Полиимиды – класс термостойких полимеров. - Л.: Наука, 1983. – 307с.
169. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Каргина. М.: Советская литература, 1977.
170. Выгодский Я.С. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1980 г.
171. Коршак В.В., Виноградова С.В., Васнев В.А. и др. Синтез нециклических полиимидов // Изв. АН СССР. – 1969. – Т. 4 – С. 177.
172. Cefelin P., Sebenda J., Wichterle O. Formation of polyimides by –COOH and –CN reactions // J. of Polym. Sci. – 1971. – V. 9. – P. 192-197.
173. Wichterle O., Stehlicek J., Kodaira T. et. al. Anionic polymerization of adipimide // Polym. Sci. – 1967. – V. 5. – P. 931-933.
174. Очиров Б.Д., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Ациклические полиимиды на основе динитрилов и дикарбоновых кислот // Журнал прикладной химии. - 2010. – Т. 83. - № 12. – С. 2072-2074.
175. Masamoto J., Hamaana K., Yoshida K. et. al. Synthesis of trioxane using heteropolyacids as catalyst // Angew. Chem. – 2000. – V 39. – P. 2102–2104.
176. Кожевников И.В. Успехи в области катализа гетерополикислотами // Успехи химии. – 1987. – Т.9. – С. 1417-1443.
177. Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Могнонов Д.М. Синтез ациклических полиимидов в ионных жидкостях // Изв. АН. Серия Хим. – 2013. - № 10. – С. 2263-2264.
178. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полиамиды. – М.: Химия, 1975. - 256 с.

179. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Ароматические полиамиды на основе динитрилов и бисфенолов // Изв. АН. Серия Хим. - 2009.- Т. 58. - № 11. - С. 2323-2324.
180. Способ получения ароматических полиамидов: Патент №2306347 РФ / Могнонов Д.М., Бурдуковский В.Ф., Стельмах С.А.; Заявл. 11.12.2006; Оpubл. 10.04.2008. – Бюл. № 10.
181. Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Могнонов Д.М. Синтез ароматических полиамидов в ионных жидкостях // Изв. АН. Серия Хим. – 2013. - № 7. – С. 185-186.
182. Андрианов Р.А., Пономарев Ю.Е. Пенопласты на основе фенолоформальдегидных полимеров. – Ростов- на- Дону: Издательство Ростовского государственного университета, 1987. – 80 с.
183. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2009. – 560 с.
184. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Взаимодействие новолачной смолы с ароматическими динитрилами // Журнал прикладной химии. - 2011. – Т. 84. - № 6. – С. 1044-1046.
185. Способ отверждения новолачной смолы: Патент №2440373 РФ / Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Шурыгин Р.С.; Заявл. 21.06.2010; Оpubл. 20.01.2012. – Бюл. № 2.
186. Свойства органических соединений. Справочник. Под ред. Потехина А.А.- Л.: Химия, 1984. – 520 с.
187. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. - Л.: Химия, 1972. – 338 с.
188. Мономеры для поликонденсации / под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1976. – 632 с.
189. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. - М.: Мир, 1999. – 704 с.

190. Kaiser E.M., Yun H.H. Preparation of di- and triaroylamides by means of n-butyllithium and aroyl halides. Influence of Lewis bases.// J. Org. Chem. - 1970. - V. 35. - P.1348-1351.
191. Bernethsen A. // Ann. 1877. B. 184. S. 353.
192. L Wolf. Verhalten von Diazobenzolimid gegen Anilin und p-Toluidin // Lieb. Ann. Chem. - 1912. -V. 394. - Is. 1 - 394. P. 59-68.

Автор выражает глубокую признательность научному консультанту доктору химических наук, профессору Могнонову Дмитрию Марковичу, коллективу лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования СО РАН, аспирантам, а также студентам, бакалаврам и магистрантам Химического Факультета Бурятского государственного университета, выполнявшим выпускные квалификационные работы под моим руководством.