

УДК 547.922.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ

E. C. Кронгауз

В обзоре проведено сравнительное рассмотрение процессов полициклизации и перспектив этого метода для синтеза термостойких полимеров.
Библиография — 221 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1854
II. Циклополимеризация и циклосополимеризация	1855
III. Полицикло присоединение	1864
1. 1,3-Диполярное циклоприсоединение	1864
2. Реакция Дильса — Альдера	1864
IV. Полициклотримеризация	1869
V. Полигетероциклизация	1874
1. Двухстадийный метод синтеза полигетероариленов	1876
2. Одностадийный метод синтеза полигетероариленов в ПФК	1881
VI. Границы применимости метода полициклизации	1883

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние 10—15 лет во многих научных центрах мира все большее внимание уделяют активному поиску новых путей синтеза полимеров, содержащих в макромолекулах различные циклические группировки. Это объясняется, с одной стороны, легкостью их образования, обусловленной термодинамической и кинетической выгодностью циклических систем (особенно пяти- и шестичленных), с другой стороны, их важным значением и разнообразным применением в практической деятельности человека.

Столь быстрое развитие этих исследований, в значительной мере, связано с тем, что они направлены на решение одной из наиболее актуальных проблем современной химии высокомолекулярных соединений, поставленной перед ней развивающейся новой техникой,— создание материалов с особыми свойствами.

Разработка новых реакций образования макромолекул привела к появлению класса полигетероариленов — полимеров, макроцепи которых построены из ароматических карбо- и гетероциклов. Многие из этих полимеров обладают высокими тепло- и термостойкостью, химической устойчивостью, хорошими деформационно-прочностными характеристиками, электро- и фотопроводимостью и т. п.

Существенную роль этих же реакций в природных процессах можно с большой степенью вероятности предполагать, поскольку известна, например, важная роль циклических форм в структуре белка. Пути образования и распада высокомолекулярных соединений в природе до настоящего времени еще не ясны. Однако образование важнейших в биологическом отношении высокополимеров — белков, высших углеводов, нуклеиновых кислот, изучение их природы, процесса обмена веществ и т. п. практически невозможно без моделирования функций этих природных соединений на синтетических полимерах.

Исследования в области циклических полимеров весьма многочисленны; разнообразны и реакции, используемые для их получения. Тем не менее, несмотря на различный характер этих реакций, они могут быть объединены под общим понятием полициклизации, так как приводят к полимерным структурам, окончательный вид которых определяется именно процессами циклизации. При этом синтез циклического полимера может протекать одностадийно или через образование на первой стадии промежуточного линейного продукта, содержащего в макромолекуле фрагменты, способные далее циклизоваться.

К полициклизации относятся такие хорошо известные в настоящее время процессы как циклополимеризация и циклосополимеризация, реакция Дильса — Альдера, 1,3-диполярное циклополиприсоединение, полициклотримеризация и полигетероциклизация. Перечисленные выше реакции можно подразделить на две группы: 1) процессы, в которых рост цепи сопряжен с образованием циклов, как, например, в циклополимеризации по Батлеру и реакциях полицикlopрисоединения, и 2) одно- или двухстадийные процессы полигетероциклизации (в том числе получение лестничных и паркетных структур) и полициклотримеризации, в которых стадии образования линейного и циклического полимеров могут быть разделены.

Образование полициклов представляет собой необратимый процесс и может рассматриваться как пример неравновесных полиреакций. Энергетика этих реакций, а также их осуществимость, в основном, определяются структурными изменениями химических связей и появлением качественно новых систем связей.

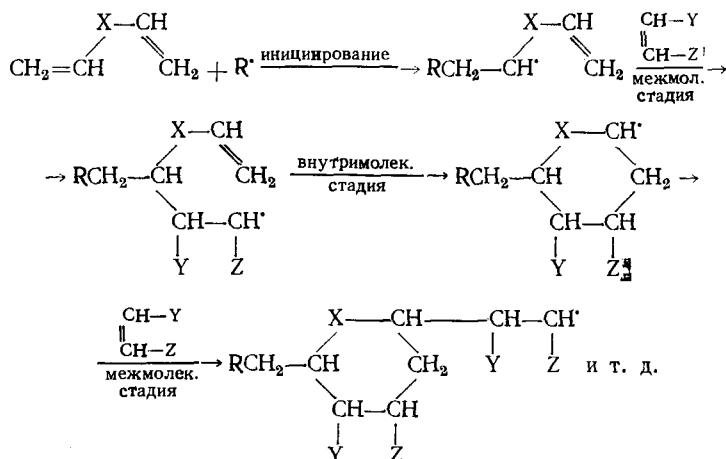
В процессе исследования этих реакций существенно изменились традиционные представления о функциональности, введенные в полимерную химию ее основоположником Штаудингером¹, согласно которым считалось, что линейные макромолекулы способны образовываться только при взаимодействии бифункциональных мономеров, а в случае более высокой функциональности мономеров образуются разветвленные и сшитые продукты. Полициклизация практически основана на тетрафункциональных исходных соединениях и приводит в конечном счете к циклонейным полимерам.

Последние годы характеризуются все большим вниманием со стороны исследователей к механизму и кинетике образования циклоцепных полимеров, а также углубленным изучением свойств последних. Результаты исследований циклоцепных полимеров отражены в обильной оригинальной литературе, в ряде обзорных статей^{2—14} и монографий^{15—20}.

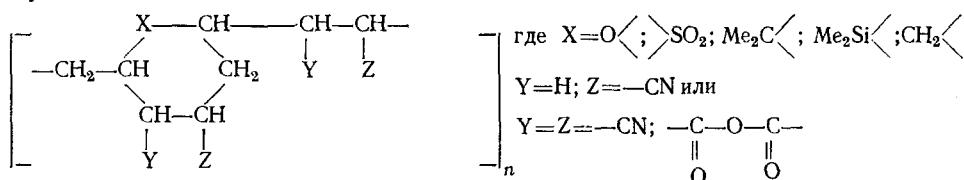
Настоящий обзор посвящен сравнительному рассмотрению процессов полициклообразования и их влияния на свойства полимеров, причем основное внимание при его составлении было сосредоточено на методах, позволяющих получать термостойкие полимеры.

II. ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ЦИКЛОСОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В 1951 г. Батлер и Инглей²¹ установили, что соли диаллилдиалкиламмония, вопреки предсказаниям теории¹, образуют несшитые линейные полимеры, и предложили для объяснения этих результатов интра-интермолекулярный механизм, который оказался общим для превращения 1,6-диенов в циклополимеры^{22, 23}. Позднее Батлер^{24, 25} сообщил о сополимеризации некоторых диенов сmonoолефинами, протекающей по альтернативному интра-интермолекулярному механизму:

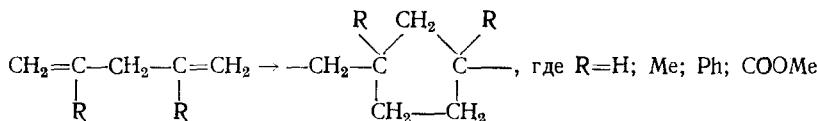


Первым примером такого рода была циклосополимеризация дивинилового эфира и малеинового ангидрида; в дальнейшем реакция была распространена на широкий круг диенов, алkenов и SO_2^{26-29} . Общая структура полученных сополимеров может быть представлена в следующем виде:

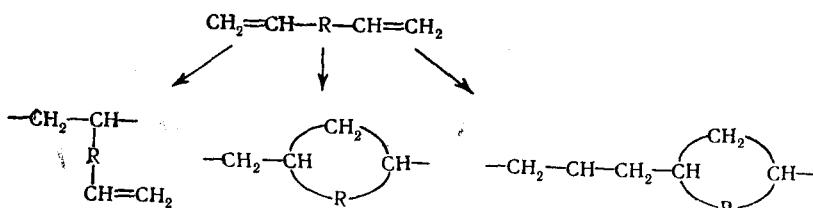


Кроме основополагающих работ Батлера и сотр., следует отметить большой цикл работ школы Марвела и ряда других исследователей, в которых были значительно расширены границы циклополимеризации и изучена ее кинетика и механизм.

Так, было показано, что симметричные 1,5-диены полимеризуются аналогично 1,6-диенам, с высокой степенью циклизации, образуя полимеры, содержащие пятичленные циклы в макромолекулах $^{30-32}$:



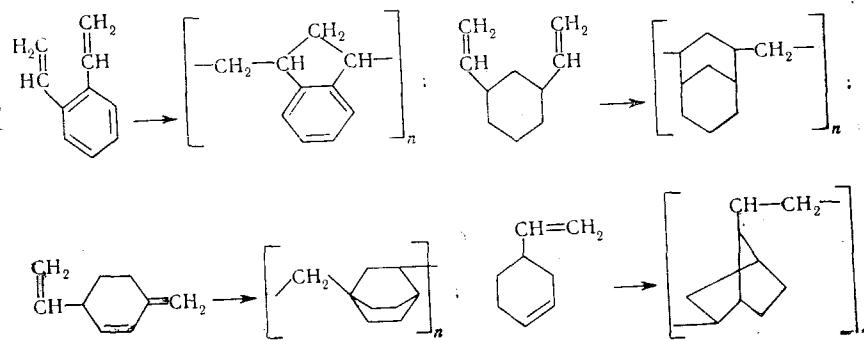
Несимметричные 1,5-, 1,6- и другие несопряженные диены способны к гомополимеризации и циклизации, особенно в тех случаях, когда обе двойные связи обладают сравнимой активностью; в противном случае реакции циклополимеризации, разветвления и сшивания являются конкурирующими и вклад каждой из них в общий процесс может очень сильно изменяться $^{33-35}$:



При этом отмечено, что полимеризация несимметричных диенов и сополимеризация двух мономеров имеют много общих черт, и отношение между циклизационными и сополимеризационными параметрами определяется природой кратных связей мономеров³⁵.

Циклополимеризацией высших α,ω -диолефинов, у которых двойные связи разделены между собой 4—18 метиленовыми группами, были получены полимеры, содержащие в цепи различные макроциклы^{36—40}.

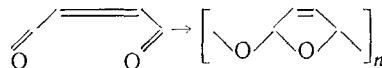
Описана полимеризация диенов, содержащих циклические группировки, приводящая при отсутствии стерических препятствий к возникновению бициклических структур. Так, *o*-дивинилбензол⁴¹, *цис*-1,3-дивинилциклогексан и *цис*-1,3-дивинилцикlopентан⁴², 1-метилен-4-винилциклогексен и 4-винилциклогексен⁴³ полимеризуются согласно следующим уравнениям:



Образование бициклических и трициклических структур возможно также при полимеризации разветвленных триенов и тетраенов с открытой цепью; так, Трифан и сотр.⁴⁴ сообщили о получении растворимых полимеров с низкой степенью ненасыщенности из триаллилэтил- и тетрааллиламмонийбромидов, а также из 3-винилгексадиена-1,5.

В последние годы была изучена полимеризация мономеров, содержащих двойные связи между углеродом и гетероатомами, например, диальдегидов^{45—50}, диизоцианатов^{7, 51}, динитрилов^{7, 52}, а также эпокси соединений^{7, 53}.

Систематическое изучение влияния температуры, растворителей, катализаторов и концентрации мономера на скорость реакции полимеризации и молекулярный вес образующегося полимера показали, что направление реакции, ее скорость и структура полимера определяются не только природой мономера, но в значительной степени типом использованного катализатора, его количеством, присутствием воды и другими факторами⁷. Так, изучение структуры полимера, полученного циклополимеризацией малеинового альдегида, с помощью ИК- и ЯМР-спектров показало, что анионные катализаторы, в отличие от катионных и катализаторов Циглера, благоприятствуют образованию *цис*-конфигурации⁴⁵:



В случае *o*-фталевого диальдегида количество *цис*-формы также определяется использованным катализатором и уменьшается в следующем ряду: γ -облучение > катионные катализаторы \geq анионные катализаторы $>$ координационные катализаторы⁵⁰.

Для циклополимеризации диизоцианатов наиболее подходящими являются анионные катализаторы, полярные растворители и температура $-50 \div -75^\circ$ ⁷. Полимеры этого типа представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Циклополимеры алифатических диизоцианатов⁷.

Мономер ^a	Структура звена полимера	Т. пл., $^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{пр}}^b$	Растворитель
1,2-Диэтилендиизоцианат ^b		365	0,85	H_2SO_4 , ТХЭ—фенол (40 : 60)
1,2-Триэтилендиизоцианат		287	1,35 0,56 ^c 0,72 ^d	HCOOH , ДМСО, ДМФА, нитрометан
1,2-Циклогександиизоцианат		303	0,38	Пиридин, нитрометан, ДМСО
1,2,3-Триэтилентриизоцианат		365—400	0,28 ^e	H_2SO_4
α , ω -Полиметилендиизоцианат		350 270—280 350 350	ДМСО ДМСО <i>m</i> -Крезол этilenкарбонат	

^a Полимеризация в ДМФА при $-30 \div -50^\circ$ с катализатором NaCN .

^b $\eta_{\text{пр}}^b$ 0,5% раствора в смеси ТХЭ—фенол (40:60) при 30° .

^c Полимеризация без катализатора.

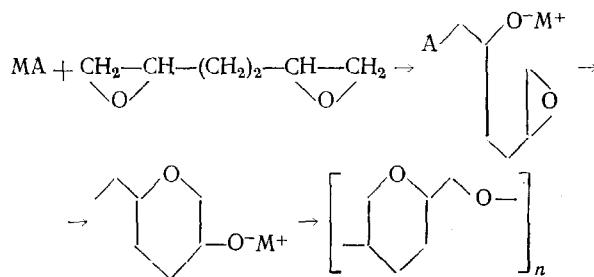
^d Молекулярный вес, определенный осмометрически в растворе нитрометана, равен 45 000.

^e Полимеризация в блоке при 0° в токе азота.

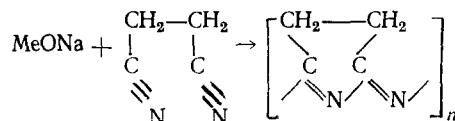
^f В серной кислоте.

Циклополимеризация диэпоксиоединений может осуществляться с широким набором катализаторов, в качестве которых могут быть использованы триизобутил- и триизопропилалюминий, $\text{PF}_5-\text{H}_2\text{O}$, диэтилцинк и др. В зависимости от структуры исходного мономера образуются тетрагидрофурановый или пирановый циклы. Наиболее высокомолекулярный ($\eta = 0,45 \text{ dl/g}$), однако ограниченно растворимый полимер 1,2,5,6-диэпоксигексана был получен на системе $\text{ZnEt}_2-\text{H}_2\text{O}$; авторы предполага-

ют анионный механизм полимеризации⁵²:



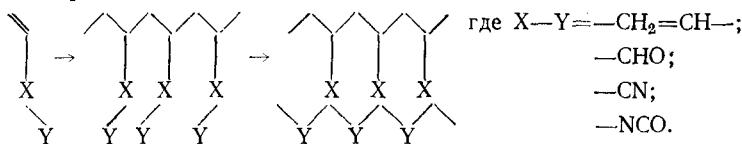
Описана циклополимеризация различных динитрилов, осуществляющаяся в метаноле в присутствии метилата натрия по схеме⁵²:



Значение n может изменяться, в зависимости от условий реакции, от 6 до 65. При этом возможно включение в полимерный скелет и других структур, в том числе триазиновой.

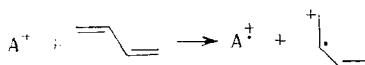
Интересные результаты получены при исследовании циклополимеризации трех типов бифункциональных мономеров с фиксированными (в положении 2 шестичленного цикла) двойными связями⁵⁴: а) мономеров с двумя C=C-связями (*o*-дивинилбензол, *цикло*-1,2-дивинилциклогексан); б) мономеров, содержащих две C=O-связи (*o*-фталевый альдегид, *o*-формилфенилацетальдегид); в) мономеров, содержащих одну C=O-связь и одну C=C-связь (*o*-винилбензальдегид). Хотя структурные особенности мономеров благоприятствуют циклополимеризации, однако, рост цепи протекает у этих полимеров различно и определяется, в данном случае, природой мономера. Для катионной полимеризации *o*-дивинилбензола предложен ступенчатый рост цепи; полимеризация таких мономеров как *цикло*-1,2-дивинилциклогексан, *o*-фталевый альдегид проходит, по мнению автора, по согласованному механизму, а при катионной полимеризации *o*-винилбензальдегида имеют место оба механизма⁵³.

Весьма интересным и важным аспектом реакции циклополимеризации с точки зрения получения термостойких и полупроводниковых материалов является ее использование для синтеза лестничных и дважды сшитых структур. Полимеры такого типа могут быть получены как циклополимеризацией соответствующих линейных полимеров, содержащих концевые кратные связи в обрамлении (например, *цикло*- и *транс*-полибутадиенов-1,4⁵⁴, полизопренов^{55, 56}, поликарилонитрила⁵⁷, полицианацетиlena⁵⁸), так и непосредственно циклополимеризацией диеновых или диновых мономеров в присутствии катионных катализаторов⁵⁹⁻⁶⁵, что может быть представлено в общем виде:

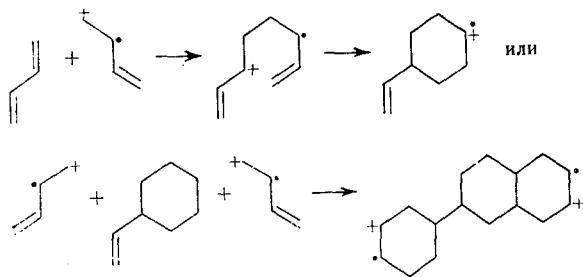


Наиболее вероятным механизмом превращения сопряженных диено- вых мономеров (или полимеров) в лестничные структуры является ка-

тион-радикальный механизм^{63, 64}, согласно которому образование активных центров происходит путем передачи одного электрона молекулы мономера электроноакцепторной части катализатора A⁺:



Образовавшиеся катион-радикалы реагируют далее либо с молекулой мономера, либо с двойными связями полимеров, что сопровождается замыканием новых циклов:



При этом было установлено, что в результате циклополимеризации *цикло-1,4-*; *транс-1,4* и *-3,4*-полиизопренов с катализатором Циглера—Натта образуются идентичные структуры⁶². Вместе с тем в зависимости от структуры катион-радикала (1,2- или 1,3-) образующиеся полимеры имеют пергидроантраценовую или пергидрофенантреновую структуру соответственно^{63, 64}.

В принципе циклополимеризация может быть осуществлена по радикальному, ионному или координационному механизмам в зависимости от используемого катализатора (табл. 2, 3), а также под действием УФ-или γ -облучения. При этом мономеры, содержащие несопряженные двойные связи, проявляют большую зависимость от катализатора, поскольку различная реакционная способность двойных связей требует более благоприятных условий для протекания интрамолекулярной реакции. Так, аллилакрилат с азо-бис-изобутиронитрилом образует полимеры, содержащие 60 мол. % лактонных групп³⁹, в то время как анионные катализаторы вызывают исключительно полимеризацию по двойной связи акриловой кислоты^{92, 93}. Вместе с тем, такой мономер как 2,6-дифенилгептадиен-1,6 с катализаторами любого типа образует только циклополимер⁶⁸.

Обычно циклополимеризацию мономерных соединений проводят в эмульсии или в разбавленных растворах (конц. $\sim 0,1$ моль/л), что способствует увеличению выхода растворимых полимеров; известно всего несколько примеров циклополимеризации мономеров в твердом состоянии⁸³.

Интересные результаты получены при изучении контролируемой, правленной циклополимеризации бутадиена⁸⁹ и ангидрида метакриловой кислоты^{93, 94} при радикальном инициировании процесса. На основании данных о механизме свободно-радикальной полимеризации при различных температурах, а также после всестороннего исследования полученных образцов^{95—97}, было сделано заключение, что межмолекулярная стадия процесса циклополимеризации протекает стереоселективно. При этом влияние температуры реакции и преобладание одной из пирамидальных структур образующегося напряженного циклического радикала является определяющим; аксиальное направление присоединения при-

ТАБЛИЦА 2

Циклополимеризация симметричных 1,6-диенов

№№ п/п	Мономеры	Полимеризация	Ссылки на литературу
1	$\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CR}=\text{CH}_2$ ($\text{R}=\text{H}; \text{Ph}$)	Анионная	66-69
2	$\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CR}=\text{CH}_2$ ($\text{R}=\text{COOMe}; \text{COOH};$ $\text{COOEt}, \text{COCl}; \text{CN}; \text{CONH}_2$)	Радикальная	65-68
3	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2$ Ph Ph	Анионная Катионная	63,69
4	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Радикальная Анионная	70
5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Радикальная	34,71
6	$\text{CH}_2-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{Me}}{\text{C}}}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{Me}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$	Радикальная	72
7	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{O}}}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{R}=\text{H}; \text{Me}; n\text{-Pr}; \text{Ph}; \text{CN}$)	Радикальная	73,74
8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{+}{\underset{\text{R}}{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{R}=\text{H}; \text{Me}$).	Радикальная	20,73,76
9	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ H ₂ N N N NH ₂	γ -Облучение Радикальная	77
10	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{C}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Радикальная	78
11	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CHR}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{R}=\text{H}; \text{Me}; \text{Ph}$)	Радикальная	78
12	$\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\underset{\text{Me}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{P}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{Me}}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ ($\text{R}=\text{Ph}; \text{Me}; \text{Et}$)	Радикальная	79
13	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{M}}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{M}=\text{Sn}; \text{Ge}; \text{Si}; \text{R}=\text{Me}, \text{Et}; \text{Ph}$)	Катализатор Циглера — — Натта	80-82

водит к синдиотактической стереорегулярности, имеющей в идеальном случае *ddll*-отрезки по всей цепи⁹⁸.

Большое число исследований, особенно в катионных и радикальных системах, было предпринято для выяснения механизма циклополимеризации. Тем не менее, в настоящее время нет теории, которая давала бы четкое объяснение чередованию интра-интермолекулярных актов «циклополимеризации». Последние достижения в области анионной циклополимеризации и сопоставление их с результатами, содержащимися в ряде публикаций о радикальных и катионных системах, позволили Батлеру

ТАБЛИЦА 3

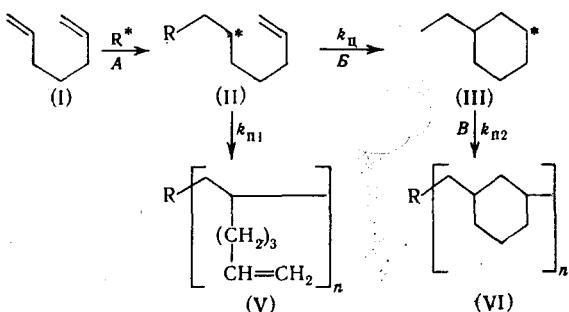
Радикальная циклополимеризация несимметричных диенов

№№	Мономеры	Ссылки на литературу
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	83,84
2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CHR}$ (R=COOH; COOMe; Me)	37,85-88
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (R=H; Me)	84
4	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	38
5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$	88,89
6	$\text{CH}_2=\overset{\text{Me}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Me}$	89
7	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Me}$	86
8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	90,91

и сотр.⁷ сделать некоторые обобщения относительно механизма циклополимеризации.

В общем виде механизм циклополимеризации может быть представлен следующей схемой 1:

Схема 1



Где R* может быть радикальным, катионным или анионным катализатором.

Инициатор R* реагирует с концевым атомом углерода диена, давая структуру (II), оставшаяся двойная связь которой участвует далее в интрамолекулярной циклизации. Циклическая структура (III) затем реагирует с другой молекулой диена интермолекулярно и так далее до образования полимера (IV). Не исключена также возможность превра-

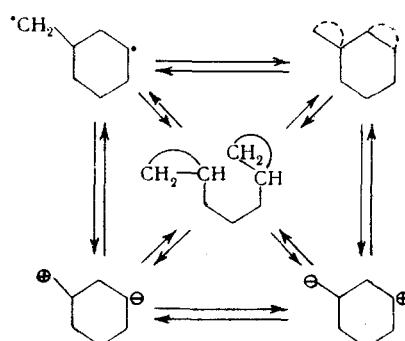
щения структуры (II) в результате интермолекулярного роста в линейный полимер (V). Поэтому, наиболее важными факторами здесь являются устойчивость структур (II) и (III) и относительные скорости процессов *B* и *B'*.

Очевидно, если интрамолекулярный процесс протекает медленнее интермолекулярных реакций, полимер будет содержать большое количество ненасыщенных групп; если же, наоборот, интрамолекулярный процесс идет быстрее интермолекулярного, полимер получается линейным и насыщенным. При этом оказалось, что константа скорости циклизации $k_{\text{п}}$ не зависит от концентрации мономеров, а степень циклизации полимера определяется отношением $k_{\text{п}}/k_{\text{и}}$.

Статистические расчеты реакции циклополимеризации, проведенные Батлером и Раймондом⁹⁹ для 1,6-диенов, выбранных в качестве модельных соединений, показали, что теоретически концентрация мономера, необходимая для достижения 95%-ной циклизации, должна быть понижена до 0,10 моль/л. Однако практически полимеры с 95—100% циклизации были получены при концентрации мономеров 1,9—8,0 моль/л. Для объяснения этого несоответствия авторы предложили две схемы, учитывающие электронные эффекты и стерические факторы; однако обе они не позволяют ответить на такие, например, вопросы как: почему энергия активации циклизации равна или больше энергии активации линейного роста цепи; почему реакционная способность диолефиновых мономеров часто выше таковой аналогичных моноолефинов.

Поэтому, в настоящее время сделано единственно возможное заключение, что стерические и энтропийные эффекты, вероятность интра- и интермолекулярных актов, термодинамическая стабильность, а также электронные эффекты в переходных состояниях вносят свой вклад в механизм циклополимеризации. Легкость циклизации может быть обусловлена электронным взаимодействием между двойными связями 1,6-диенов или между реакционными центрами, образовавшимися при атаке инициатора, и внутримолекулярной двойной связью, как это видно на представленной ниже схеме 2.¹⁰⁰

Схема 2

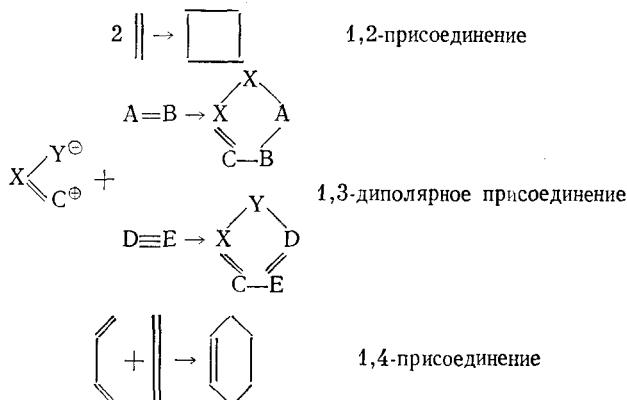


Пространственное резонансное взаимодействие, являющееся движущей силой циклополимеризации, приводит к появлению в УФ-спектрах батохромного сдвига. Подобные исследования, проведенные в ряду аллилсиланов, показали, что величина этого сдвига хорошо согласуется как с результатами, полученными расчетом по методу молекулярных орбиталей, так и с экспериментальными наблюдениями полимеризации диаллил-^{80, 81, 101}, триаллил- и тетрааллилсиланов¹⁰². Энергия активации циклополимеризации аллилсиланов в расчете на одну двойную связь составляет 9 ккал/моль¹⁰³.

Дальнейшее развитие представлений о механизме циклополимеризации связано с накоплением новых данных в области анионных процессов, а также с проверкой результатов, полученных в радикальных и катионных системах с помощью новой экспериментальной техники.

III. ПОЛИЦИКЛПРИСОЕДИНЕНИЕ

Использование хорошо известных в органической химии реакций циклоприсоединения для получения полимеров может рассматриваться как дальнейшее развитие методов синтеза макромолекул¹⁵.



Реакции 1,2-присоединения мало применяются в синтезе полимеров как из-за синтетических трудностей в получении мономеров, так и потому, что напряжение в образующемся циклобутановом кольце обуславливает нестабильность полимеров.

1. 1,3-Диполярное циклоприсоединение

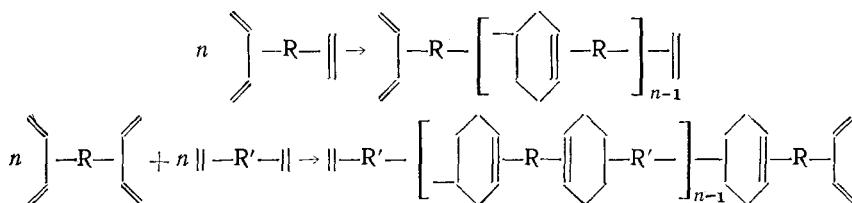
Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нашли известное применение для синтеза полимеров, так как дифункциональные мономеры относительно легко синтезируются, а большинство диполярных присоединений протекает количественно. Кроме того, указанный метод интересен тем, что предоставляет возможность для наибольшего разнообразия пятичленных гетероциклических систем, вводимых в полимерную цепь и часто применяется там, где другие методы менее эффективны; при этом, если диполярофилы содержат тройные связи (как ацетилены или нитрилы), а диполь имеет атом Y с неподеленной парой электронов, образующийся гетероцикл является ароматическим (включает секстет π-электронов), что обуславливает высокую тепло- и термостойкость соответствующих полимеров.

Основные типы полимеров, синтезированных реакцией 1,3-диполярного присоединения приведены в табл. 4. Следует отметить, что в ряде случаев возможно образование смеси полимерных продуктов с различным положением заместителей в гетероциклах.

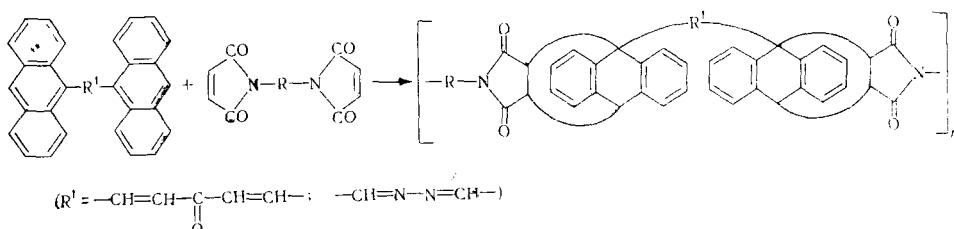
2. Реакция Дильса-Альдера

Реакция Дильса — Альдера осуществляется путем взаимодействия диена и диенофилла; к последним соединениям относятся: малеиновый ангидрид, акролеин, виниловые мономеры, а также различные хиноны.

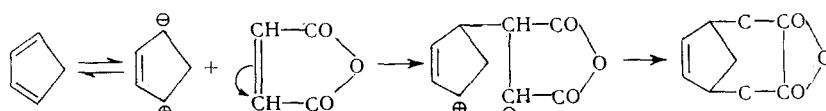
Полимеризацию по Дильсу — Альдеру можно осуществить исходя из мономеров, имеющих в одной молекуле диеновую и диенофильную функции, или путем сополимеризации бис-диенов с бис-диенофильными соединениями, согласно схемам¹¹:



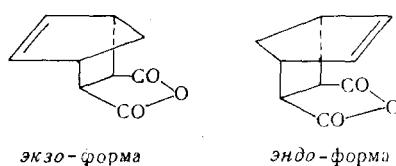
Полимеры, обладающие высокими температурами размягчения, были получены взаимодействием 1,5-ди-(9-антрил)-пентадиена-1,4 и антрилазина с бензидин-бис-малеимидом¹¹:



Хотя полимеризация по Дильсу — Альдеру включает реакции ненасыщенных соединений и образующиеся в результате полимеры не обладают структурой, типичной для конденсационных продуктов, сам процесс получения полимеров подобен поликонденсации. В общем виде эта реакция протекает с участием π -электронов обоих компонентов и образованием димерного продукта по схеме:



При взаимодействии циклопентадиена с малеиновым ангидридом возможны две формы присоединения, но преимущественно образуется эндоформа¹¹:



В ряде случаев по реакции Дильса — Альдера удалось осуществить синтез полимеров регулярной структуры¹¹. Так, полимеры, полученные при взаимодействии циклопентадиенов, α -пирронов или диоксидов тиофена с бис-малеимидами, содержат бицикло-[2,2,2]-октеновые циклы, в которых имидные функции имеют экзо-расположение. Даже реакции, в которых образуются обе эти формы, должны приводить к цепям с известной степенью упорядоченности расположения эндо- и экзо-групп по отношению к цепи.

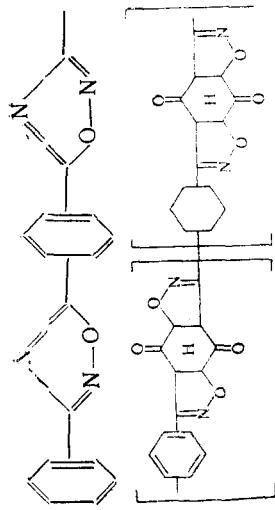
Полимеры, полученные по реакции Дильса — Альдера, как правило, аморфны, однако аморфная природа полимеров не исключает возможности стереорегулярности¹¹.

ТАБЛИЦА 4

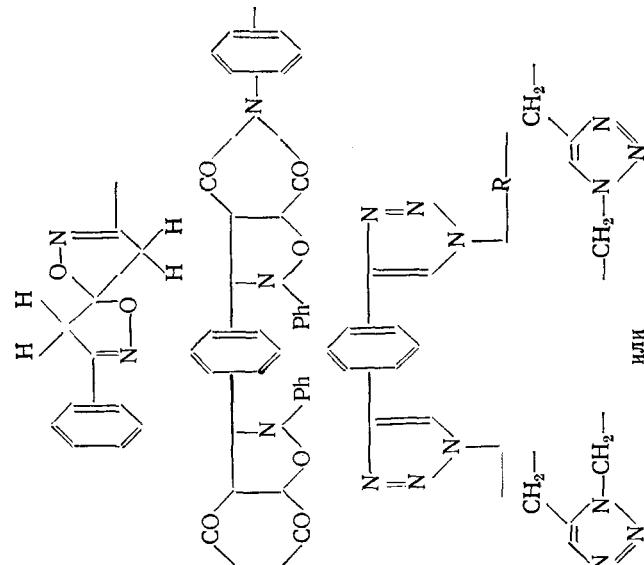
Типы полимеров, синтезированных реакцией 1,3-диполярного присоединения

1,3-Диполь	Диполярофил	Звено полимера	Ссылка на литературу
<i>Бис-сидноны</i> 	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$		104 105
<i>Бис-нитрилимины</i> 	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$ $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$		106
<i>Бис-диазоалканы</i> $\text{N}_2\text{CH}-\text{R}-\text{CHN}_2$ $\text{R}=(\text{CH}_2)_4; (\text{CH}_2)_2; \text{C}_6\text{H}_4.$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$		107
<i>Бис-нитрилоксиды</i>	$\text{HC}\equiv\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$		

108



109

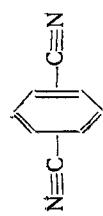
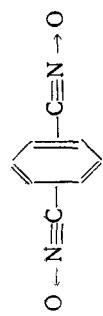
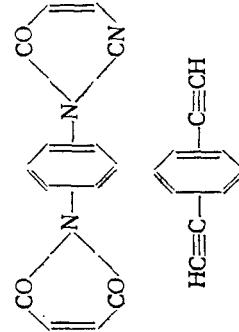


110

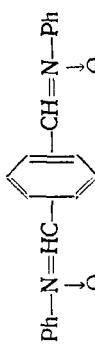
111



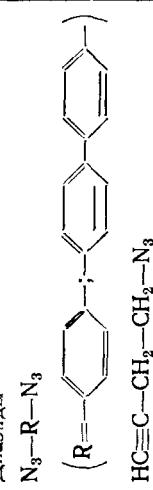
или

 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  $\text{O} \leftarrow \text{N} \equiv \text{C} \leftarrow \text{C} \equiv \text{N} \rightarrow \text{O}$

Бис-фенилнитррон



Диазиды



(смешанный диполь-диполарофил)

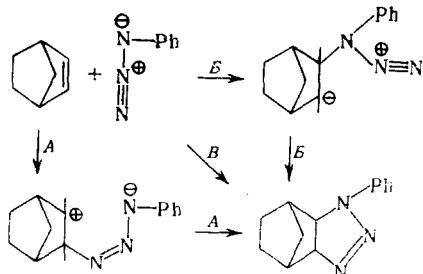
Кинетические исследования показали, что процесс полимеризации включает ряд индивидуальных реакций и является ступенчатым, а не цепным. Поэтому для реакции Дильса — Альдера должно быть типичным уравнение 2-го порядка $-dc/dt = kC^2$, где C — концентрация концевых групп диена и диенофилла. Типичным для реакции Дильса — Альдера является понижение скорости при разбавлении растворов и при уменьшении молекулярной подвижности реагентов.

Степень полимеризации в реакции Дильса — Альдера зависит от продолжительности, так как вначале в реакционной смеси накапливаются олигомеры, которые постепенно переходят в продукты более высокого молекулярного веса. Однако следует иметь в виду, что реакция Дильса — Альдера обратима, и при высоких температурах возможно разложение полимерных продуктов на дисны и диенофилы. При этом полагают, что разрыв легче происходит в середине молекулярной цепи, чем по ее концам, что приводит к сужению молекулярно-весового распределения¹¹.

Несмотря на то, что во многих случаях для реакции Дильса — Альдера предложен бирадикальный механизм¹¹³, подавляющее большинство экспериментальных данных согласуется только с синхронным механизмом¹¹⁴, протекающим по типу $[\pi 4 + \pi 2]$ -циклоприсоединения с сохранением орбитальной симметрии^{115, 116}.

Механизм реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения на полимерах еще не исследован. Но поскольку имеется достаточно сведений о реакциях 1,3-диполярного присоединения низкомолекулярных веществ, можно сделать некоторые сопоставления и выводы¹¹². 1,3-Диполярное полиприсоединение имеет много общего с полимеризацией по реакции Дильса — Альдера: оно является примером ионного $[4+2]$ -циклоприсоединения, ибо, хотя молекулы 1,3-диполярных соединений, участвующих в реакциях циклоприсоединения, формально являются нейтральными, обычно они функционируют как трехорбитальные 4 π -электронные частицы¹¹⁷.

Проведенный анализ 1,3-диполярного присоединения^{115—118} и реакции Дильса — Альдера на основании правила сохранения орбитальной симметрии¹¹⁹ показал общность этих двух процессов, что позволяет отнести первый к псевдо-реакциям Дильса — Альдера и предполагать у них близкие кинетику и механизм. Из теоретически возможных трех механизмов присоединения 1,3-диполя к двойным и тройным связям, как это видно на примере взаимодействия фенилазида с бициклогептеном, наиболее вероятным оказался механизм (B) с циклическим электронным переносом и одновременным образованием двух новых связей¹¹⁷:

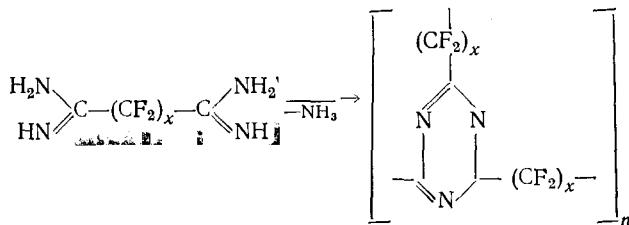


(A — положительный конец диполя инициирует атаку; B — отрицательный конец диполя инициирует атаку; B — присоединение одновременное). По схеме (B) синхронное смещение электронов приводит к образованию двух новых σ -связей и позволяет всем трем атомам азота достигнуть октетной устойчивости без несения формального заряда.

IV. ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ

Полициклотримеризация может быть осуществлена и как поликонденсационный, и как полимеризационный процессы, в результате которых образуются карбо- или гетероциклические полимеры.

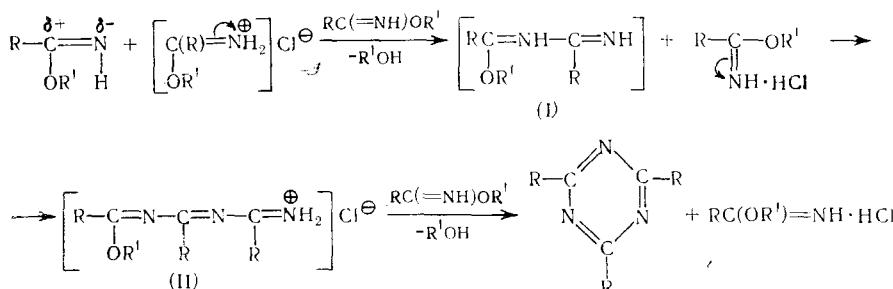
Реакцию полициклотримеризации для синтеза полимеров впервые использовал Браун^{120–122}, описавший поликонденсацию диамидинов, протекающую с выделением аммиака и приводящую к сшитым политриазинам:



Добавлениеmonoамидинов в значительной степени подавляет процесс структурирования, но все же не исключает его совсем из-за значительного различия в реакционной способности моно- и бифункциональных мономеров.

В ходе дальнейших исследований были изучены закономерности этой реакции и реакции полициклотримеризации фторированных и нефторированных иминоэфиров в присутствии и в отсутствие катализаторов; зависимость термической деструкции и других свойств полученных полимеров от природы радикала, связывающего триазиновые циклы; большое внимание уделено вопросам переработки и применения триазиновых каучуков^{123–134}.

По мнению авторов¹³¹ конденсация иминоэфирных групп в триазиновые кольца проходит через ряд последовательных этапов, приводящих к образованию линейного «димера» (I) и «тримера» (II). Возникающий хлоргидрат линейного «тримера» (II) циклизуется в более стабильную S-триазиновую систему по схеме¹³⁵:



Можно полагать, что электрофильность углеродного атома в иминоэфирах недостаточна, чтобы обеспечить эффективное течение присоединения второй молекулы иминоэфира по двойной C=N-связи; поэтому циклизация свободных оснований иминоэфиров протекает лишь в присутствии хлоргидрата иминоэфира, у которого электрофильность карбонильного углерода повышена вследствие появления ониевого азота и связанного с этим смещения π-электронной плотности двойной связи.

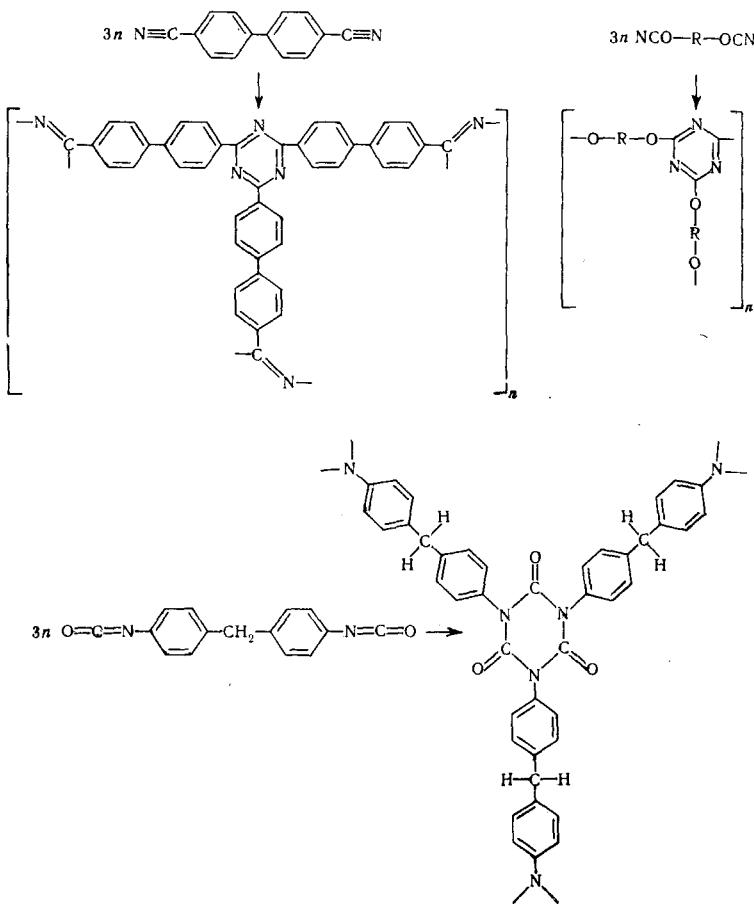


Замещение атомов водорода на фтор в алкильном радикале *bis*-иминоэфиров настолько повышает электрофильность карбонильного углерода,

что образование триазинового цикла протекает и в отсутствие катализаторов¹³⁴. При этом для получения линейных полигильтриазинов необходимо, чтобы одно положение триазинового кольца было замещено нереакционноспособной боковой группой, а остальные два участвовали в образовании полимерной цепи.

Примерами полимеризационной полициклотримеризации является образование полимеров с триазиновыми циклами из ароматических динитрилов, арилциануратов или диизоцианатов¹⁴.

Схема 3



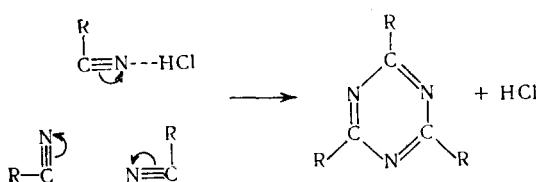
Причина склонности соединений, содержащих кратные C=N-связи к образованию стабильных циклических тримеров заключается в том, что при переходе от мономеров к тримерам происходит потеря энталпии π-связи; кроме того, циклический тример стабилизуется благодаря сочетанию наиболее выгодных валентных углов (120°) и планарности образующегося цикла, допускающих наличие в нем стабильной ароматической системы^{136–139}. Включение устойчивых ароматических систем между триазиновыми циклами обусловливает высокие термические характеристики полимеров¹³⁸.

Реакция циклотримеризации нитрилов может быть ускорена многочисленными катализаторами, например, галогенидами координационно-ненасыщенных металлов. Наличие в C≡N-группе нитрилов неподелен-

ной электронной пары, а также π -связей способствует образованию сильно электрофильных молекулярных комплексов с кислотами Льюиса. Предполагается, что присоединение к нитрилу больше одного эквивалента электрофильных соединений вызвано образованием так называемых π -комплексов¹⁴⁰.

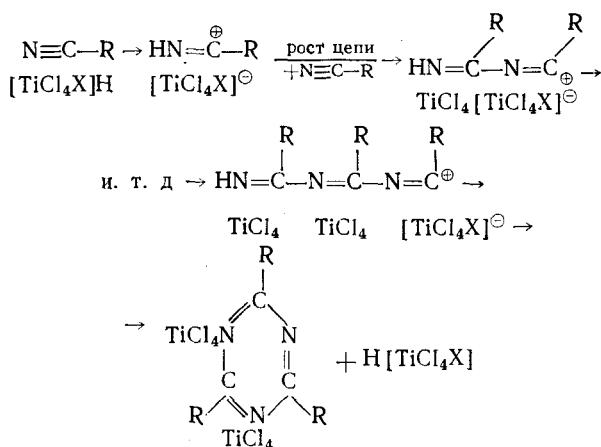
Чаще других соединений, вызывающих циклотримеризацию нитрилов, применяются галогенводороды¹⁴¹, но катализатором могут служить и такие реагенты как серная и хлорсульфоновая кислоты, кислоты Льюиса и др.^{142–145}. Легкость образования кольца S-триазина в присутствии HCl, по-видимому, обусловлена возможностью циклического электронного переноса, протекающего по схеме 4^{146, 147}:

Схема 4



Согласно схеме 4 в реакции образования триазинов участвует как свободный нитрил, так и его комплекс с галоидоводородом.

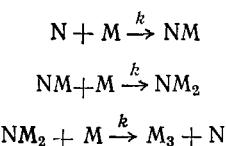
Интересные результаты получены Каргиним и сотр.^{148–153} при изучении механизма и кинетики полимеризации бензонитрила с такими соединениями как $TiCl_4$, $ZnCl_2$ и BF_3 ¹⁴⁹. Авторы показали, что трифенилтриазин является промежуточным продуктом при образовании линейного полимера с полиеновой структурой, а центром зарождения цепи служит комплекс $[TiCl_4X]H$, образующийся при взаимодействии комплексообразователя с протонсодержащими добавками¹⁵²:



Петровым, Раппопортом и Коганом¹⁵⁴ изучена кинетика циклотримеризации диизоцианатов методом ИК-спектроскопии с использованием в качестве объекта исследования полимера, полученного взаимодействием 1 моля низкомолекулярного полибутадиена (мол. вес 4000), содержащего концевые OH-группы, с 2 молями 2,4-толуилендиизоцианата в присутствии каталитической системы, включающей фенилглицидиловый эфир и диметилбензиламин в различных соотношениях. При этом показано, что процесс циклотримеризации изоцианатных групп соответствует квазимономолекулярной реакции до глубины превращения 70—

90%; скорость циклотримеризации прямо пропорциональна произведению начальных концентраций третичного амина и окиси олефина. Авторами высказано предположение, что реакция циклотримеризации является особым случаем анионной полимеризации¹⁵⁴.

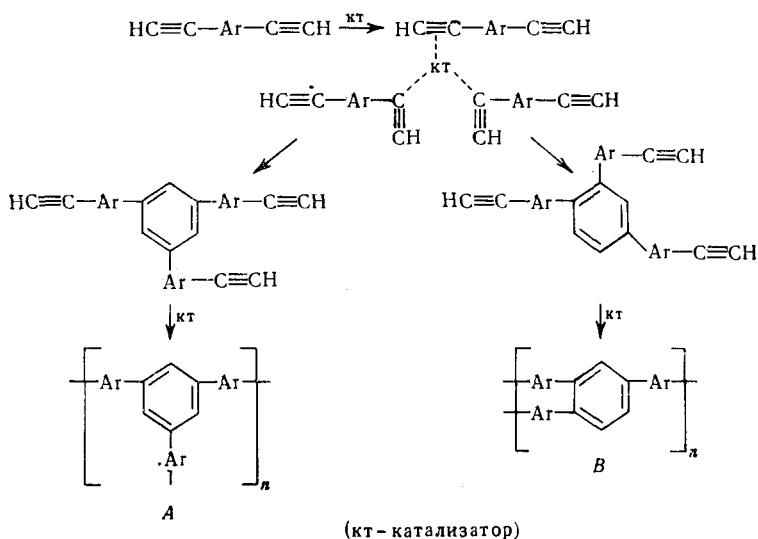
Полученные результаты объяснены ступенчатой схемой Бейхмана¹⁵⁵, согласно которой присоединение к катализитическому комплексу (N) первой, второй и третьей молекулы изоцианата (M) протекает однотипно:



Хотя замыкание изоцианатного цикла, сопровождающееся отщеплением катализатора наиболее вероятно на стадии тримера, в принципе возможно образование линейного полимера или остановка реакции на стадии димера.

Коршаком, Сергеевым и сотр.^{156, 157} осуществлена полициклотримеризация диэтинильных соединений в блоке и в растворе в присутствии комплексных катализаторов, в качестве которых были использованы различные комплексы кобальта, никеля и других переходных металлов, способные катализировать циклизацию ацетиленов в бензол и его производные. Общую схему реакции полициклотримеризации диэтиильных соединений можно рассматривать как последовательную тримеризацию ацетиленовых групп, приводящую к росту цепи, разветвлению и сшивке (см. схему 5).

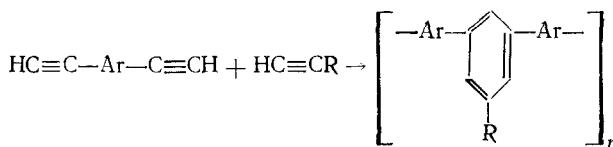
Схема 5



Исследование ИК- и ЯМР-спектров показало, что в результате поликонденсации происходит падение интенсивности полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям $\equiv\text{C}-\text{H}$ -связей (3300 cm^{-1}) и усиление частот водорода, связанного с бензольным кольцом.

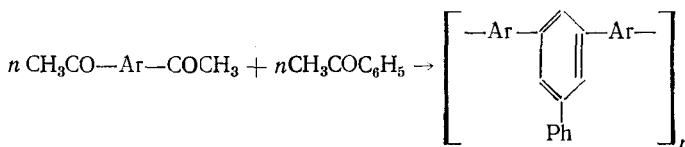
Образование 1,3,5- или 1,2,4-замещенных бензолов зависит от природы металла катализатора и лиганда^{156, 157}. Применение смеси диэти-

нильных соединений с моноэтиильными позволяет регулировать разветвленность образующегося полимера:



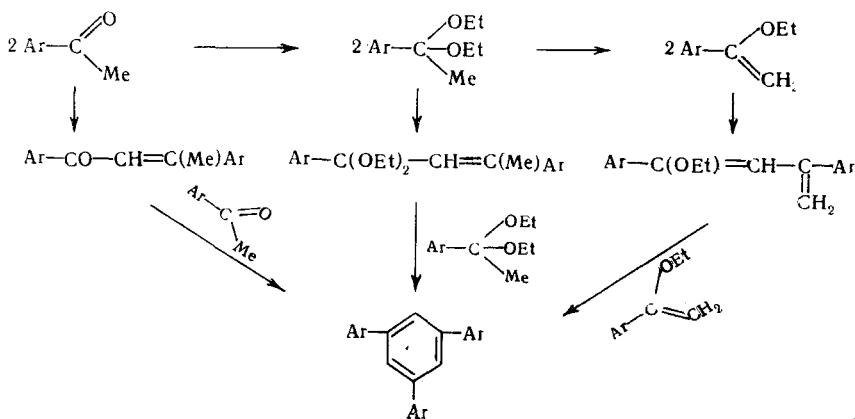
При термообработке олигомерные продукты полициклотримеризации переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Коршак, Тепляков и сотр.^{158, 159} предложили новый метод синтеза полифениленов с использованием поликонденсации диацетилароматических соединений по схеме:



При этом, однако, как и в случае тримеризации ацетиленовых соединений, оказалось, что применение одних диацетильных мономеров быстро приводит к образованию трехмерных продуктов. Поэтому, обычно используют эквимолекулярные смеси ди- и моноацетильных соединений, хотя и в этом случае в процессе реакции наблюдается гелеобразование.

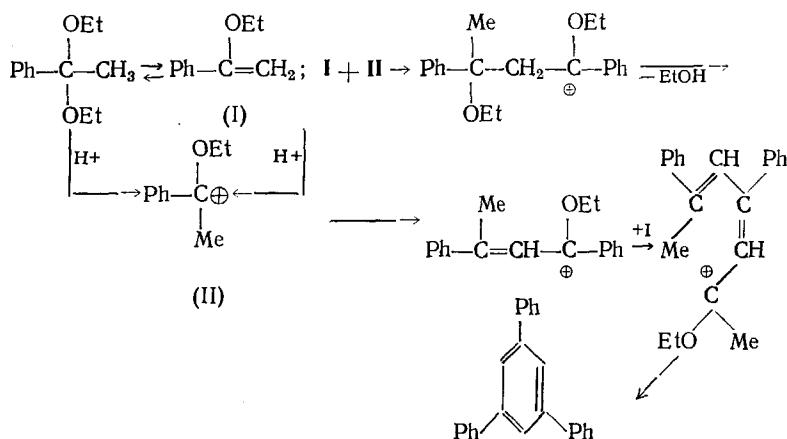
Авторы показали, что процесс образования бензольного кольца является довольно сложным, включающим в качестве промежуточной стадии кротоновую конденсацию ацетильных групп, приводящую сначала к образованию димера, затем тримера, внутримолекулярная циклизация которого дает 1,3,5-замещенные бензольные кольца. Отмечено катализическое влияние на процесс этилового эфира ортомуравьиной кислоты, который, по-видимому, способствует превращению в кислой среде ацетильных соединений в более реакционноспособные кетали. В этом случае механизм возможных элементарных актов при образовании полифениленов может быть представлен в следующем виде¹⁵⁸:



Проведено детальное изучение циклоконденсации кетала ацетофенона, моделирующее синтез полимеров. Масс-спектрометрическим анализом установлено, что наряду с трифенилбензолом в ходе реакции образуется некоторое количество α -этоксистирола, дипнона и 1,3,5,7-тетрафенилциклооктатетраена¹⁵⁹. Кинетические исследования позволили установить, что циклоконденсация кетала ацетофенона описывается

уравнением 2-го порядка с константой скорости при 20°, равной 1,2— $1,4 \times 10^{-1}$ л·моль⁻¹·мин⁻¹.

На основании полученных данных авторами предложен следующий механизм конденсации кетала ацетофенона:



Использование бис-кеталей диацетилариленов совместно с кеталем ацетофенона позволяет осуществить поликонденсацию и получить растворимые линейные полифенилены, представляющие собой олигомеры с мол. весом до 3000. Отверждение олигофениленов проводят термообработкой в инертной атмосфере при 300° с применением в качестве катализатора *p*-толуолсульфокислоты; отверженные полифенилены — неплавкие, нерастворимые продукты; их интенсивное разложение на воздухе происходит при ~400°. В ИК-спектрах термообработанных полифениленов полностью отсутствует поглощение, отвечающее колебаниям концевых кетальных групп.

V. ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ

Полигетероциклизация является типичным поликонденсационным процессом, который может быть осуществлен: 1) в две стадии (первая стадия — образование линейных полимеров, содержащих в макромолекулах фрагменты, способные циклизоваться; вторая стадия — собственно циклизация — приводит к циклоцепенному полимеру с повторяющимися гетероциклами в цепи); 2) в одну стадию — в среде полифосфорной кислоты (ПФК). Наиболее интенсивными продуктами полигетероциклизации, с точки зрения тепло- и термостойкости, являются полигетероарилены — полимеры, содержащие в макроцепях только ароматические карбо- и гетероциклы.

Некоторые полигетероарилены могут образовываться также при непосредственном сплавлении исходных соединений; однако этот метод не приобрел препаративного значения, так как он требует высоких температур, при которых возможно протекание вторичных процессов в полимерах (деструкция, сшивание), изменяющих их свойства.

Большинство полигетероариленов могут быть получены с помощью обоих методов; каждый из них имеет свои преимущества и недостатки, связанные, в значительной степени, со свойствами конечных продуктов. Так как большинство полигетероариленов не плавится и не растворяется в обычных органических растворителях, преимуществом двухстадийного способа является получение на первой стадии растворимых препо-

лимеров, которые могут перерабатываться в изделия обычными методами и затем подвергаться циклизации с помощью термообработки.

Преимуществом синтеза в ПФК является, прежде всего, одностадийность этого процесса, его относительная простота, дешевизна и доступность исходных соединений. Кроме того, ПФК, уникально сочетая в себе свойства хорошего растворителя полимеров, донора протонов (что благоприятствует протеканию конденсации) и циклодегидратирующего агента, позволяет часто получать полимеры более высокого молекулярного веса и большей степени циклизации. При двухстадийном процессе циклизация обычно протекает в твердой фазе, и по мере углубления реакции макромолекулярные цепи становятся все более жесткими, что в значительной степени затрудняет протекание полной циклизации; ПФК, выполняя здесь функции пластификатора, способствует достижению большей глубины циклизации.

С помощью указанных способов получены разнообразные классы полигетероариленов, среди которых наиболее важными являются: 1) *полиазолы* — полимеры, содержащие в макромолекулах повторяющиеся пятичлененные гетероциклы: оксациазольные, триазольные, пиразольные, тиадиазольные и др.; 2) *полибензазолы* и *полибензазины* — полимеры, содержащие конденсированные гетероциклы: бензимидазольный, бензоксазольный, бентиазольный, бензимидный, индолиновый, хинолиновый, хиноксалиновый, бензоказиноновый и др.; 3) *лестничные полимеры* — различного строения.

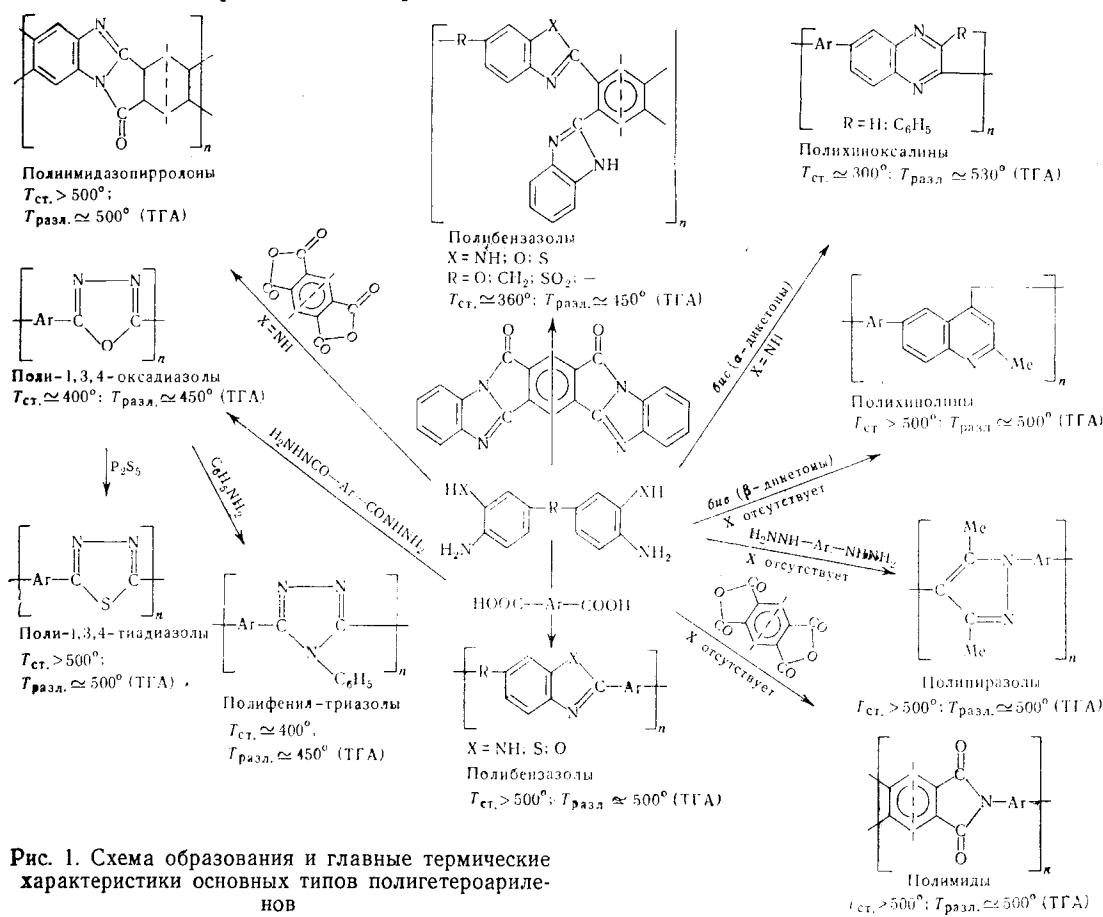


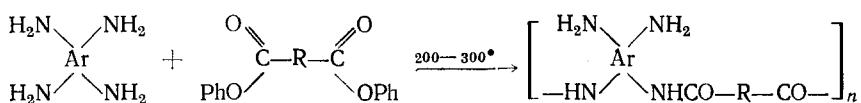
Рис. 1. Схема образования и главные термические характеристики основных типов полигетероариленов

На рис. 1 представлена общая схема образования основных указанных выше полигетероариленов и их некоторые термические характеристики.

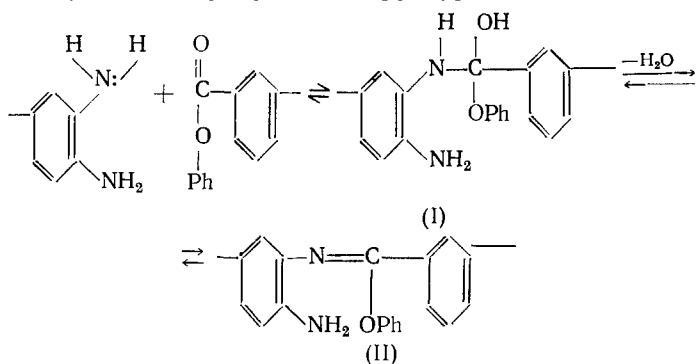
1. Двухстадийный метод синтеза полигетероариленов

Первая стадия этого процесса изучалась на многих объектах, в результате чего большинство исследователей пришли к заключению, что на этом этапе реакция является равновесным процессом и подчиняется закономерностям, характерным для равновесной поликонденсации^{160–165}. Поскольку вторая стадия — собственно циклизация, а также свойства конечных полигетероариленов в значительной степени предопределяются структурой преполимеров, в этом разделе будут рассмотрены и механизмы реакций, протекающих на первой стадии.

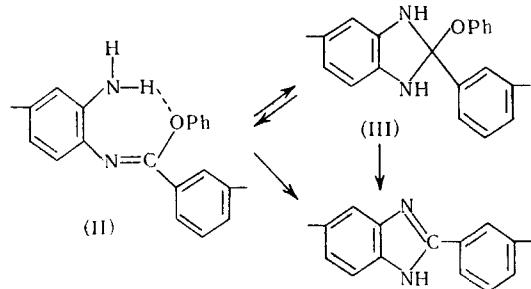
По данным работ^{166, 167} образование полибензимидазолов при взаимодействии 3,3'-диаминобензидина с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот протекает через образование промежуточного продукта — полиаминоамида:



Вразидло и Левин¹⁶⁸, однако считают, что такое взаимодействие начинается с нуклеофильной атаки амина на карбонильный углеродный атом дифенилового эфира, приводящей к образованию промежуточного продукта альдольного типа (I), который после дегидратации дает новый промежуточный продукт со структурой основания Шиффа (II):

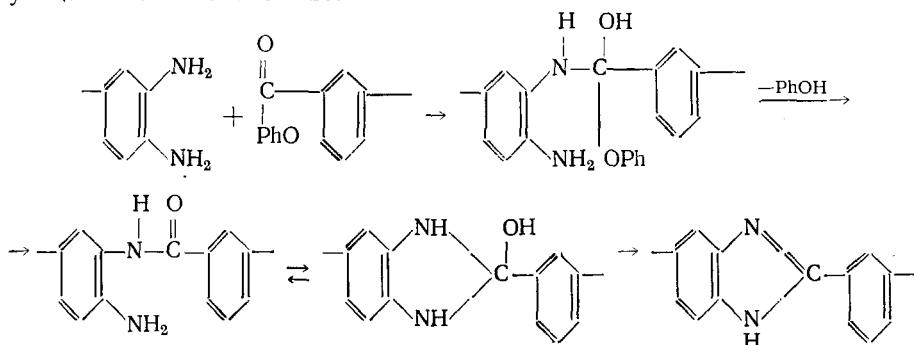


Син-форма промежуточного продукта (II) может образовывать внутримолекулярные водородные связи, которые способствуют выделению фенола внутримолекулярно и препятствуют образованию сшитых и разветвленных структур. Авторы допускают возможность равновесия для промежуточного продукта (II) с бензимидазолиновой структурой (III):

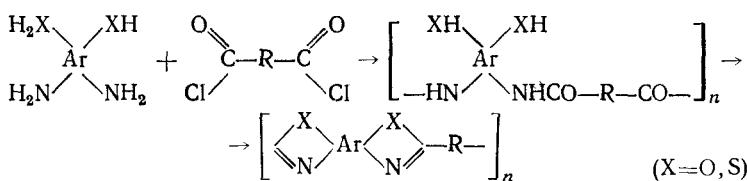


Последующее отщепление фенола от структур (II) и (III) приводит к конечному бензимидазолу. Для подтверждения предложенного механизма приводятся электронные спектры поглощения преполимера и тот факт, что вода выделяется раньше фенола.

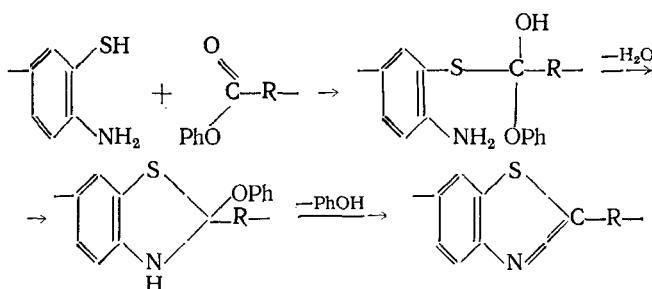
Однако, Грэй и сотр.¹⁶⁹, изучавшие эту реакцию, в отличие от предыдущих авторов, в проточной системе, на основании спектральных данных и данных элементного анализа показали, что вода и фенол начинают выделяться одновременно, причем на первой стадии выделяется половина теоретического количества воды и весь фенол, а на второй стадии — только вода. Это привело авторов к выводу, что промежуточным продуктом реакции является оксимидалиновая структура, образующаяся согласно схеме:



Синтез полибензоксазолов^{170–172} и полибензтиазолов¹⁷³, по мнению ряда авторов, протекает через образование на первой стадии промежуточного продукта: полиоксиамида и полимеркартоамида, соответственно:

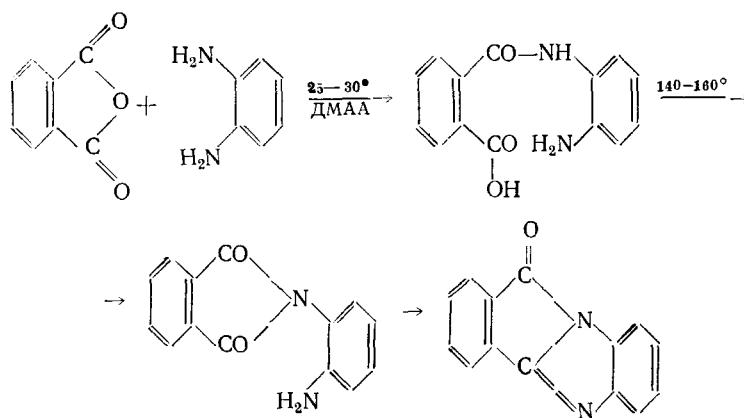


Высказано предположение о том, что взаимодействие 3,3'-димеркарбобензидина с дифениловыми эфирами в растворе диэтиланилина проходит по другому механизму¹⁷⁴:



Синтез лестничных полимеров (например, типа пиrrонов) двухстадийным методом проходит через образование на первой стадии полiamиноамидокислоты, что убедительно показали методом ЯМР Колсон и сотр.¹⁷⁵ на примере взаимодействия фталевого ангидрида с *o*-фени-

лендиамином:



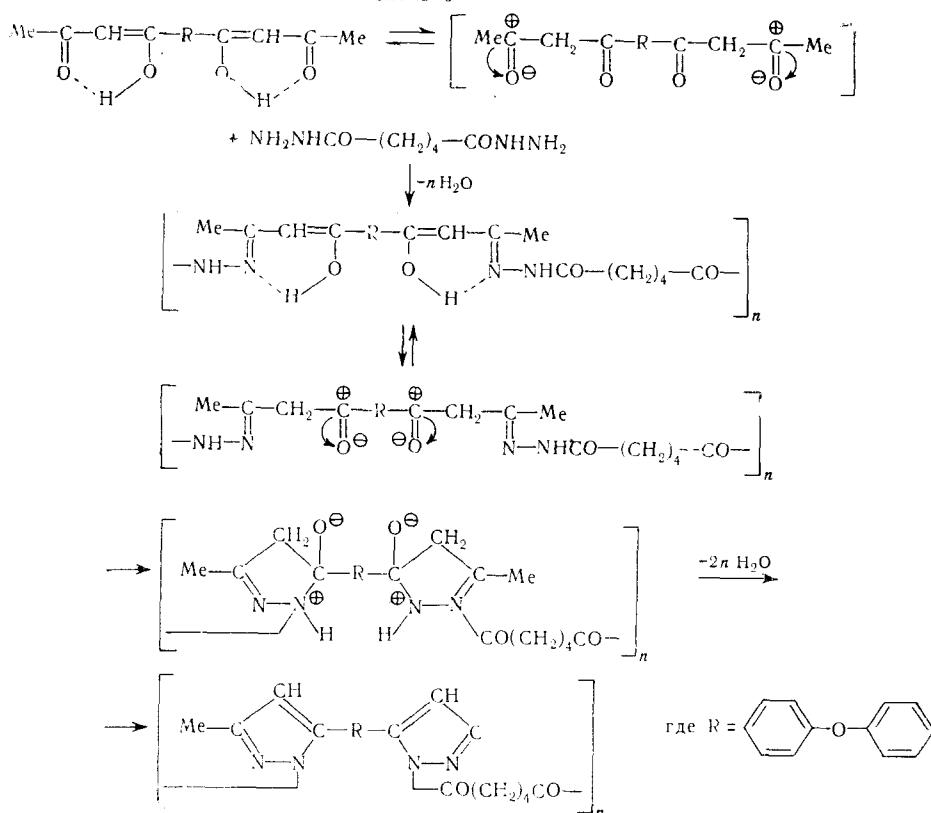
Изучение реакции *бис*-(β -дикетонов) с дигидразидами дикарбоновых кислот, проведенной Коршаком и сотр.¹⁷⁶ с целью получения полипиразолов, показало, что в качестве промежуточного продукта, на первой стадии, образуются полиацилгидразоны. Кинетические данные, полученные авторами для этой стадии, противоречили сложившимся представлениям о взаимодействии аминов с карбонильными соединениями как бимолекулярной реакции, лимитирующей стадией которой является образование промежуточного аддукта^{177, 178}. Взаимодействие 4,4'-бис-(ацетоацетил) дифенилоксида и дигидразида адипиновой кислоты, в выбранных условиях проходило необратимо и подчинялось закономерностям реакций 1-го порядка. Энергия активации процесса составляла 17 ккал/моль и на первый взгляд значительно превосходила обычную энергию активации кето-енольного превращения. В связи с этим методом ПМР была определена энергия, характеризующая прочность водородной связи в исследованном 4,4'-бис-(ацетоацетил) дифенилоксиде, действительно оказавшаяся равной величине 23±4 ккал/моль. Столь необычно сильная стабилизация внутримолекулярной водородной связи, вероятно, обусловлена сопряжением енольного цикла с фенольными ядрами, как в случае бензоиалацетона и дibenзоилметана¹⁷⁹.

На основании полученных результатов авторами предложен механизм образования полипиразолов, согласно которому *бис*-(β -дикетоны) и промежуточные гидразоны реагируют в кетонной форме (см. схему 6).

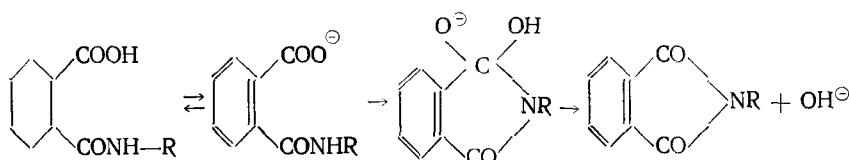
Вторая стадия в синтезе полигетероариленов — дегидроциклизация — заключается во внутримолекулярном выделении воды из промежуточного продукта с образованием циклоцепного полимера и может быть осуществлена как в растворе, так и в твердой фазе. Эти процессы интенсивно исследуются, так как они оказывают непосредственное влияние на свойства полимеров^{180–194}.

Изучение кинетики имидизации полiamидокислоты в растворе диметилацетамида при 80° по количеству выделяющейся воды хроматографическим методом и по изменению интенсивности поглощения в области 1780 см⁻¹ показало, что процесс протекает как реакция 1-го порядка, с константой скорости $k=3,87 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Реакция идет весьма интенсивно, и за 11 минут степень имидизации составляет 98,5%¹⁸⁰. Скорость реакции зависит от природы диамина и диангидрида: полiamидокислоты из более основных диаминов и ароматических диангидридов циклизуются легче.

Схема 6



Обнаружено, что циклизация полiamидокислоты в виде аммонийной соли протекает значительно быстрее (в 5–10 раз) по сравнению с циклизацией полiamидокислоты аналогичного строения. В связи с этим выдвинуто предположение, что механизм реакции циклизации включает в себя стадию ионизации карбоксильной группы¹⁸⁴.



Напротив, циклизация метилового эфира полiamидокислоты протекает значительно медленнее, чем циклизация самой кислоты¹⁸⁷, что является косвенным подтверждением высказанного соображения.

Характерной особенностью кинетических кривых циклизации полiamидокислот является наличие двух участков, из которых первый соответствует быстрой циклизации, а второй — очень медленному протеканию процесса. При этом энергия активации обеих стадий практически остается постоянной, тогда как энтропия активации второй стадии существенно возрастает¹⁸⁴. Если образующаяся в процессе циклизации вода не удаляется из раствора, то при температуре реакции возможно гидролитическое расщепление макромолекул и понижение молекуляр-

ного веса полимера¹⁸⁰. Поэтому при циклизации в твердой фазе, протекающей при более высоких температурах (250—300°), необходимо быстро удалять воду из зоны реакции; в связи с этим циклодегидратация твердых преполимеров проводится в тонких слоях в вакууме^{183—187}.

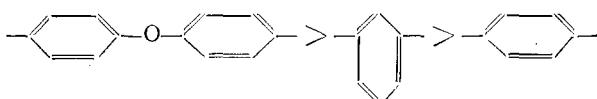
Результаты исследований показали, что механизм циклизации в твердой фазе более сложен, чем в растворе. Независимо от циклизуемого преполимера (полиамиドокислота, полиоксиамид, полигидразид и др.) в кинетике этих превращений имеет место общая закономерность: несмотря на то, что все подобные реакции мономолекулярны и их рассматривают как реакции 1-го порядка, константа скорости, вычисленная из кинетического уравнения 1-го порядка, монотонно убывает с увеличением степени превращения. Так, при возрастании степени циклизации полиамидокислоты от 0,2 до 0,8 абсолютная величина константы скорости реакции уменьшается в 10—12 раз. Уменьшение константы имидизации (и вообще циклизации) с увеличением глубины процесса можно объяснить тем, что энергетический и временной параметры константы k в уравнении Аррениуса не сохраняются в твердофазном процессе постоянными¹⁸³. Одной из причин, вызывающих это явление, можно считать снижение реакционной способности макромолекул вследствие увеличения жесткости полимерных цепей и уменьшения их подвижности с ростом степени циклизации.

Сделана попытка количественной оценки изменения подвижности (увеличения жесткости) полимерных цепей в процессе циклизации на примере полигидразида, полученного из дигидразида 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты и дихлорангидрида 4,4'-дифенилфталидикарбоновой кислоты¹⁸⁸. Показано, что когда температура стеклования возникающего промежуточного продукта реакции превышает температуру эксперимента, реакция в твердом теле резко тормозится и практически заканчивается; при этом степень циклизации не достигает максимально возможного значения. В этом случае наблюдается «самоингибование» реакции, которое обусловлено непрерывным изменением подвижности полимерных цепей в процессе твердофазной полициклизации, вызванным увеличением их жесткости за счет повышения содержания циклических фрагментов.

Авторы полагают, что специфическое поведение данных полимеров обусловлено неидентичностью (по термодинамическим параметрам) полимерных цепей, принимающих участие в ходе реакции; это определяет изменение реакционной способности гидразидных групп в циклизации^{188—190}.

Циклодегидратация полиоксиамидов протекает при 250—300°. При этом, несмотря на то, что потеря в весе при циклизации соответствует вычисленной, в полимере могут сохраняться амидные звенья, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектрах слабой полосы поглощения при 1660 cm^{-1} . Эта полоса исчезает только после прогрева полимера при 420—430°, что сопровождается выделением небольшого количества воды и CO_2 и потерей растворимости полимера в серной кислоте¹⁹². Исследование кинетики циклизации полиоксиамидов показало, что химическая структура исходного полиоксиамида оказывает влияние на скорость процесса, аналогичное отмеченному у других полимеров: с уменьшением в процессе циклизации подвижности макромолекулярных цепей (т. е. числа связей, способных к вращению) константа скорости циклизации уменьшается, а предэкспоненциальный множитель возрастает. Установлен ряд убывания скорости циклизации в зависимости от при-

роды радикалов, связывающих бензоксазольные циклы¹⁹³:

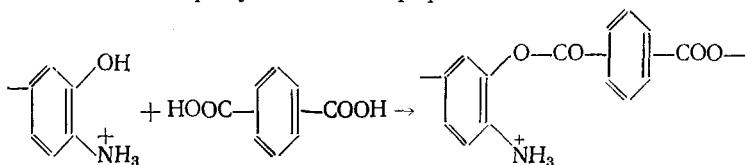


Авторы полагают, что механизм реакции циклодегидратации полиоксамидов не включает предварительной амид-имидоильной перегруппировки, на что указывает образование 2-фенилбензоксазола из N-метил-o-оксибензамида, в котором такая тautомерия невозможна. В ИК-спектрах o-оксамидов отмечено наличие сильной внутримолекулярной водородной связи, по-видимому, играющей значительную роль при циклодегидратации¹⁹⁴.

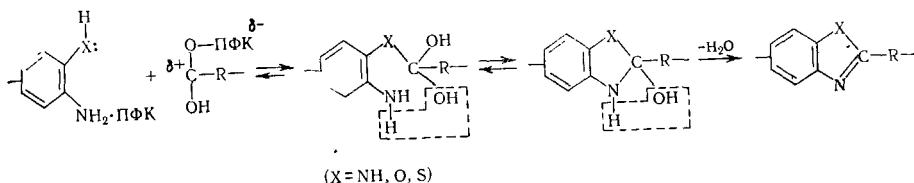
2. Одностадийный метод синтеза полигетероариленов в ПФК

Выяснению механизма полигетероциклизации в ПФК предшествовало детальное изучение кислотных свойств самой ПФК как системы P₂O₅—H₂O^{195–198}, а также механизма замыкания ряда низкомолекулярных соединений^{198, 199}, на основании чего сложилось представление, что ПФК действует одновременно как протонная кислота, кислота Льюиса и как фосфорилирующий агент²⁰⁰. Это обусловливает изменение реакционной способности различных соединений при проведении реакций в ПФК.

Так, показано, что, являясь сильной кислотой Льюиса, ПФК увеличивает положительный заряд на углеродном атоме карбонильной группы и, тем самым, приводит к увеличению его электрофильной реакционной способности. Интересно отметить также, что при реакциях в ПФК основность гидроксильной группы выше, чем аминной; поэтому при взаимодействии бис-(o-аминофенолов) с дикарбоновыми кислотами в ПФК сначала селективно образуется полиэфир¹⁷⁰:



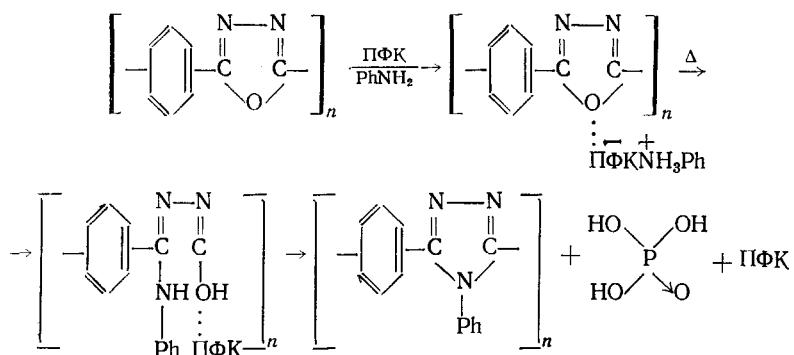
Учитывая эти факты, Ивакура и сотр.¹⁷⁰ впервые осуществили синтез полигетероариленов в ПФК и предложили следующий общий механизм образования полибензазолов:



Высказывались соображения, что в качестве промежуточного соединения при синтезе в ПФК полибензимидазолов образуются оксимидалины, а в случае полибензоксазолов и полибензтиазолов — соответствующие оксипроизводные. При этом отмечено, что высокий молекулярный вес в последних двух случаях достигается значительно быстрее, чем у полибензимидазолов. По мнению авторов, это связано с более высокой основностью окси- и меркаптогрупп в ПФК, по сравнению с аминогруппой, что и определяет большую скорость образования полимера^{201, 202}.

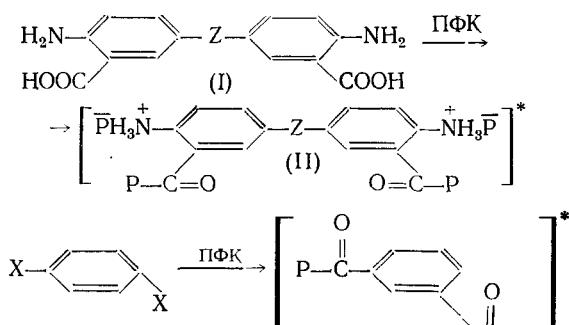
По-видимому механизм образования поли-1,3,4-оксадиазолов из дикарбоновых кислот и производных гидразина в ПФК аналогичен приведенному выше²⁰³, однако это требует экспериментальных доказательств.

Важное значение для выяснения механизма реакций в ПФК имело привлечение данных, полученных Мейбумом и сотр.²⁰⁴ при изучении скорости переноса протона в кислой среде замещенным ионом аммония. Показано, что образование свободного основания является лимитирующей стадией в этом процессе. Позднее Хольстен и Лиликвист²⁰⁵⁻²⁰⁷ с помощью спектров ЯМР определили температурную область, в которой происходит диссоциация соли аналинов — ПФК на свободную кислоту и анилин. В соответствии с этим механизм образования полифенилтриазолов по реакции полигидразида или полиоксадиазола с анилином можно представить следующей схемой:



Курихара и сотр.²⁰⁸⁻²¹⁰ с помощью спектральных и химических методов детально исследовали механизм образования в ПФК полибензоксазинонов на примерах поликонденсации бис-антраниловых кислот и их сополиконденсации с производными дикарбоновых кислот. Авторами убедительно показано, что синтез полибензоксазинонов в ПФК протекает через образование фосфорилированных промежуточных продуктов следующим образом:

Первая стадия — фосфорилирование обоих исходных соединений с образованием смешанных ангидридов, а также взаимодействие аминогрупп с ПФК (при 40—80°):

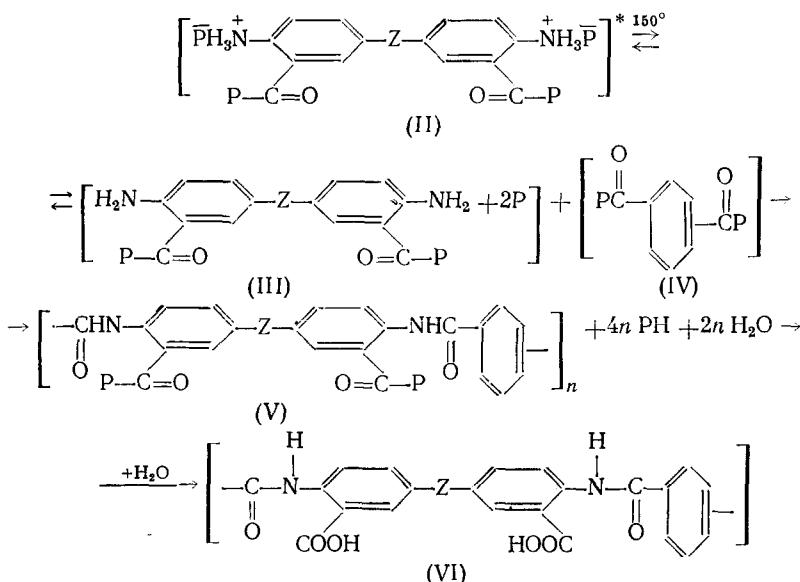


где: Z = CH₂, O,—; X = COOH; COCl; CN; —C(=NH)OR; COOR; CONH₂; CHO;

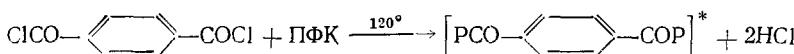
R = CH₃; C₂H₅; C₆H₅; P = H [OP(=O)(OH)]_nO

[*] — активированный комплекс

Вторая стадия — образование полиамидокислоты (V). При температуре 150° происходит диссоциация соли (II) и устанавливается равновесие между солью и свободным амином фосфорилированного продукта. Реакция инициируется путем нуклеофильной атаки свободных аминогрупп на карбонильную группу смешанного ангидрида и приводит к образованию полиамидокислоты (V):

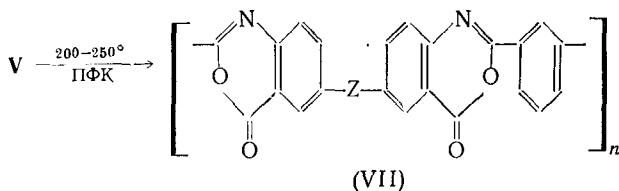


Наличие смешанного ангидрида (IV) в реакционной смеси доказано проведением взаимодействия между терефталоилхлоридом и ПФК:



в результате которого выделилось стехиометрическое количество хлористого водорода. Карбонильная группа такого смешанного фосфорилированного ангидрида более чувствительна к нуклеофильной атаке амино- или фосфорамидной группы. Присутствие свободных NH₂-групп, появляющихся в результате диссоциации соли амина (II) в среде ПФК, доказано с помощью метода ЯМР. Полиамидокислота (V) была выделена из реакционной смеси и охарактеризована данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Третья стадия — циклодегидратация — в ПФК протекает при дальнейшем нагревании и приводит к полибензоксазинонам:



VI. ГРАНИЦЫ ПРИМЕНЕМОСТИ МЕТОДА ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ

Рассмотрение изложенного выше материала позволяет сделать следующие выводы:

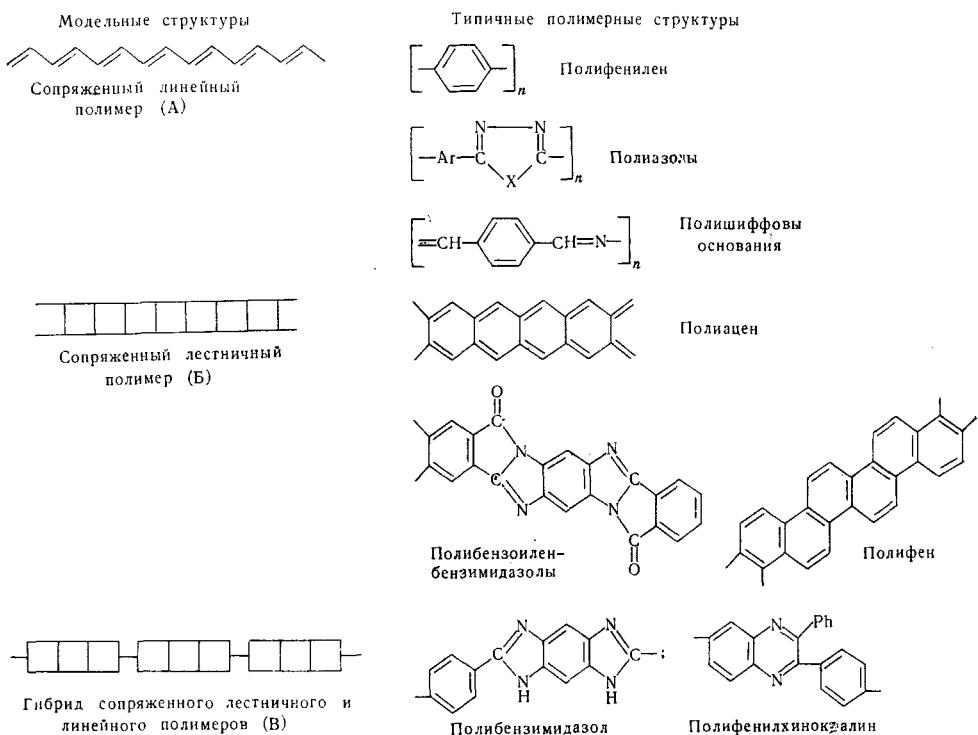
1. Несмотря на кажущееся разнообразие описанных выше методов, все они основаны на хорошо известных полимеризационных и поликонденсационных процессах.

2. Для синтеза тепло- и термостойких органических полимеров наиболее пригодны методы, приводящие к полимерам, имеющим непрерывное сопряжение или псевдосопряжение ароматического (карбо-гетероциклического) структурного скелета, т. е. полигетероциклизация, полициклотримеризация, 1,3-диполярное присоединение.

3. Наибольшее развитие в настоящее время получил двухстадийный метод синтеза полигетероариленов, позволяющий на первой стадии получать растворимые, способные перерабатываться полимеры.

Все известные типы полигетероариленов можно изобразить в виде моделей²¹¹ (см. схему 7).

Схема 7



Наличие в макромолекулах полимера только ароматических карбо- и гетероциклов, обуславливающее жесткость основной цепи и сильное межцепное взаимодействие, должно обеспечить высокие температуры размягчения (теплостойкость), устойчивость к действию высоких температур (термостойкость) и химических реагентов; все эти качества, при достаточном молекулярном весе, обуславливают хорошие эксплуатационные свойства этого класса полимеров.

Известно, что температура размягчения полимеров, ограничивающая область их работоспособности (верхний предел), связана с термостойкостью следующей зависимостью²¹²:

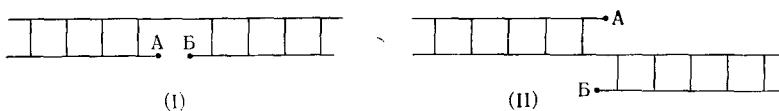
$$T = \frac{\Delta Q}{\Delta S}$$

где T — температура плавления (или точка фазового перехода); ΔQ — количество тепла, поглощенное при разложении полимера (или переходе); ΔS — изменение энтропии при разложении полимера (или переходе).

В этой формуле учтены следующие факторы: межмолекулярное взаимодействие, определяющее величину Q , и жесткость полимерной цепи, обуславливающая изменение энтропии системы.

Рассмотрение с этих позиций термостойкости полигетероариленов различной структуры позволяло предполагать, что ароматические полимеры лестничной структуры будут обладать большей устойчивостью к действию высокой температуры и медленнее претерпевать деструкцию, поскольку для этого требуется разрыв не одной, а двух простых связей²¹². Вместе с тем, оказалось, что, несмотря на различия в структурах, все известные полигетероарилены, по данным динамического ТГА, имеют близкие показатели термостойкости, причем значительно уступающие предполагаемым. Большинство полимеров начинает разлагаться в интервале температур 450–500°, что сопряжено с потерей механических и других ценных свойств (рис. 1).

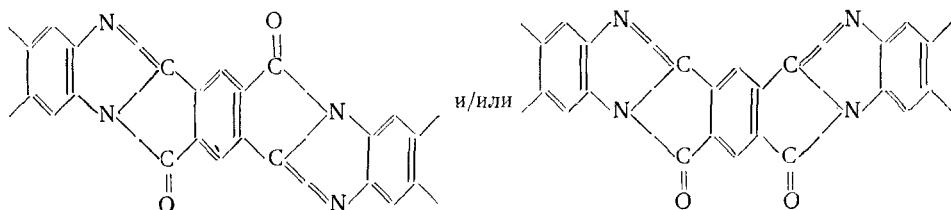
Это кажущееся несоответствие ожидаемой термостойкости и реальной, очевидно, может быть объяснено присутствием в макромолекулах простых связей, т. е. дефектами структуры полимера, обусловленными неполной циклизацией. Анализ данных о свойствах полигетероариленов и изучение процессов их образования — реакции полигетероциклизации, указывает на чрезвычайную трудность достижения полной циклизации в макромолекулах полимера. Особенно это относится к двухстадийному синтезу полигетероариленов, при котором процесс циклизации протекает в твердой фазе, а также к синтезу лестничных полимеров.



Для того, чтобы реакционноспособные группы А и Б прореагировали с образованием полностью сшитой (лестничной) структуры, необходима их координация по схеме (I). В случае реализации схемы (II) для образования связи необходим поворот на 180°, что в случае полимеров с высокой температурой размягчения чрезвычайно затруднительно из-за малой подвижности сегментов основной цепи. Это затруднение возрастает по мере увеличения степени циклизации.

Изучение кинетики полициклизации в твердой фазе показало различия в начальной и конечной скорости процесса циклизации, что находится в соответствии с энтропией начальной и конечной стадий; энергия активации процесса не претерпевает при этом значительных изменений¹⁸⁸.

Недостаточно высокая (ниже ожидаемой) термостойкость полигетероариленов, помимо дефектов структуры, содержащей незациклизованные участки, может быть связана с наличием в полимере разветвлений, нарушающих плотность упаковки и уменьшающих межцепное взаимодействие, а также с конфигурационным и конформационным беспорядком, возникающим в полимерных цепях из-за возможности геометрической изомерии и также приводящим к потере кристалличности и уменьшению межцепного взаимодействия. Это можно проиллюстрировать на примере полибензоиленбензимидазола, полученного из пиromеллитового диангидрида и 3,3'-диаминобензидина, представляющего собой смесь *цис* и *транс*-изомеров (относительно бензольного ядра пиromеллитовой кислоты)¹⁷⁵:



Среди известных полигетероариленов особое внимание привлекают фенилированные полихиноксалины; замыкание хиноксалинового цикла, по-видимому, настолько термодинамически и кинетически выгодно, что образование этих полимеров протекает чрезвычайно легко при комнатной температуре и приводит к высокомолекулярному продукту, полностью циклизованному и при этом обладающему плавкостью и растворимостью, т. е. способностью к переработке в изделия²¹³⁻²¹⁵.

Сравнительное изучение термоокислительной деструкции полифенилхиноксалинов и одних из наиболее термостойких полимеров — полибензтиазолов (в изотермических условиях, поскольку процессы окисления развиваются во времени) показало явное преимущество фенилированных полихиноксалинов и над полибензтиазолами, и над незамещенными полихиноксалинами²¹⁵ (рис. 2). Последнее подтверждает высказанное ранее

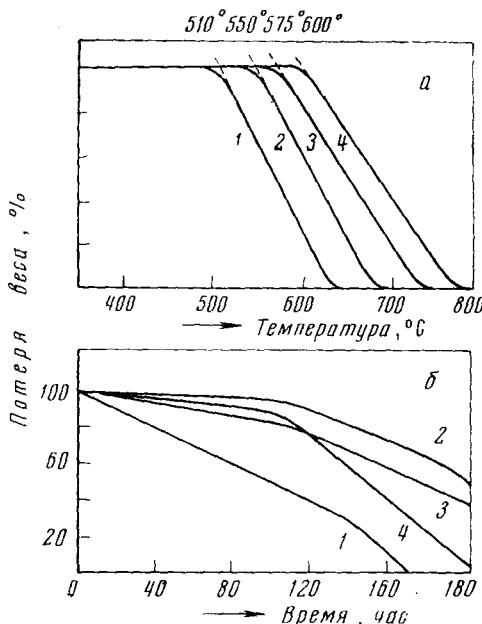
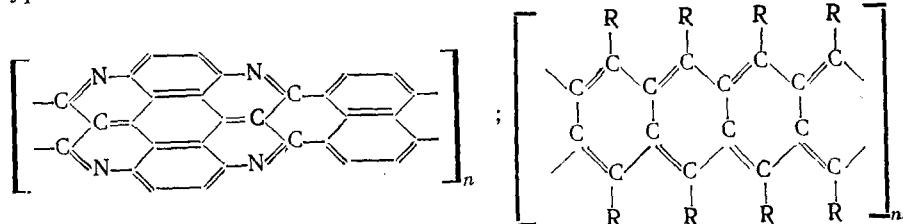


Рис. 2. а — Потери веса по данным динамического термогравиметрического анализа на воздухе при скорости подъема температуры 6,67°/мин.; величина частиц 140—240 меш, 1 — диэтилфенилхиноксалин, 2 — полифенилхиноксалин, 3 — полибензтиазол типа АА—ВВ, 4 — полибензтиазол типа А—В

б — Потери веса по данным изотермического термогравиметрического анализа указанных полимеров на воздухе при 371°

предположение о том, что С—Н-связи при нагревании очень легко активируются и являются наиболее уязвимыми к окислению, особенно в гетероциклах²¹⁶.

Такая высокая термостойкость полифенилхиноксалинов, по-видимому, связана с бездефектностью полимерных цепей, которая, вероятно, может считаться предельной для истинно линейных органических полимеров. Дальнейшее повышение термических характеристик полимеров частично достигается путем создания более конденсированных полимерных структур типа:



В этом случае обрыв связи в одной точке не может вызвать сколько-нибудь значительных изменений на смежных участках; при этом также велика вероятность гибели образовавшихся радикалов, что увеличивает термоокислительную стойкость полисопряженного полимера^{217–220}.

Однако и подобные конденсированные системы не дают резкого повышения термических характеристик полимеров; это, по-видимому, связано с тем, что по мере усложнения строения полимера все труднее достигается высокая степень циклизации и бездефектность его структуры.

Вместе с тем, требования современной техники к изделиям на основе термостойких полимеров (например, волокнам, тканям, покрытиям, пластикам и т. п.) непрерывно повышаются. В связи с этим все большее распространение приобретает дальнейшая термообработка уже готовых изделий. С помощью таких структурирующих процессов, как карбонизация и графитизация удается значительно повысить тепло- и термостойкость изделий. Поэтому, для образования качественных полициклических структур очень важно, чтобы подвергаемые термообработке циклополимеры обладали бездефектным строением, позволяющим избежать нежелательных деструктивных процессов²²¹.

Графитизация, являющаяся более глубокой термообработкой по сравнению с карбонизацией, приводит к материалам, которые в известной мере должны приближаться к углеродным структурам, также представляющим собой полимеры с очень большим молекулярным весом, ди- и трехмерной пространственной сеткой и бесконечно большим отношением C/H^{218–220}.

Таким образом, в зависимости от назначения конечного изделия должен быть использован соответствующий метод синтеза полимера и способ его последующей термообработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, W. Heuer, Ber., **67**, 1164 (1934); **68**, 1618 (1935); Trans. Faraday Soc., **32**, 323 (1936).
2. R. C. Schulz, Koll.—Ztschr., **216/217**, 309 (1967).
3. G. B. Butler, В. kn. Encyclopedia of Polymer Science and Technology (H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. Bikales, Eds), Wiley (Interscience), N. Y., 1969, т. 4, стр. 569.
4. C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **48**, 101 (1960).
5. N. G. Gaylord, Pure Appl. Chem., **23**, 305 (1970).
6. V. V. Korshak, M. M. Теряев, J. Macromol. Sci., **C5**, 409 (1971).
7. G. L. McCormick, G. B. Butler, Там же, **C8**, 201 (1972).
8. G. B. Butler, A. F. Campus, J. Polymer Sci., **A-1**, **8**, 523, 545 (1970).
9. G. B. Butler, Pure Appl. Chem., **23**, 255 (1970).
10. С. Г. Мацоян, Усп. химии, **35**, 70 (1966).
11. J. K. Stille, Fortsch. Hochpolym. Forsch., **3**, 48 (1961).
12. А. М. Берлин, Усп. химии, **39**, 158 (1970).
13. Е. С. Кронгауз, А. Л. Рустанов, Т. Л. Ренард, Там же, **39**, 1591 (1970).
14. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Там же, **41**, 117 (1972).
15. Сб. Прогресс полимерной химии, под ред. В. В. Коршака, «Наука», М., 1969.
16. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
17. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970.
18. А. Г. Фразер, Высокотермостойкие полимеры, «Химия», М., 1971.
19. Итоги науки, Химия и технология высокомол. соед., ВИНИТИ АН СССР, М., 1971.
20. Итоги науки, Химия и технология высокомол. соед., ВИНИТИ АН СССР, М., 1970.
21. G. B. Butler, F. L. Ingleby, J. Am. Chem. Soc., **73**, 895 (1951).
22. G. B. Butler, R. J. Angelo, Там же, **79**, 3128 (1958).
23. G. B. Butler, A. Grawshaw, W. L. Miller, Там же, **80**, 3615 (1958).
24. G. B. Butler, J. Polymer Sci., **48**, 279 (1960).
25. G. B. Butler, J. M. Barton, E. C. Chapin, J. Polymer Sci., **A**, **3**, 501 (1965).
26. G. B. Butler, Ам. пат. 3320216, Pat. Re. 26407 (1967).

27. E. J. C. Chang, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4650 (1961).
28. J. K. Stille, D. W. Thompson, *J. Polymer Sci.*, **62**, S56 (1962).
29. A. K. Fraser, W. P. O'Neil, *Polym. Preprints*, **4**(1), 21 (1963).
30. C. S. Marvel, R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5771 (1957).
31. C. S. Marvel, W. E. Garrison, Там же, **81**, 4737 (1959).
32. R. C. Schulz, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **58**, 204 (1962).
33. C. S. Marvel, E. J. Gall, *J. Org. Chem.*, **25**, 1784 (1960).
34. W. De Winter, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A**, **2**, 5123 (1964).
35. L. Trossarelli, M. Quaita, A. Priola, Там же, **C**, **16** (8), 4713 (1969).
36. C. S. Marvel, W. E. Garrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4737 (1959).
37. M. D. Barnett, A. Grawshaw, G. B. Butler, Там же, **81**, 5946 (1959).
38. M. D. Barnett, G. B. Butler, *J. Org. Chem.*, **25**, 309 (1960).
39. R. C. Schulz, M. Marx, H. Hartman, *Makromol. Chem.*, **44/46**, 281 (1961).
40. R. H. Martin, Ам. пат. 3043814; С. А., **57**, 11341h (1962).
41. C. Aso, T. Kunitake, R. Kita, *Makromol. Chem.*, **97**, 31 (1966).
42. G. C. Corfield, A. Grawshaw, G. B. Butler, M. L. Miles, *Chem. Comms.*, **1966**, 238.
43. G. B. Butler, M. L. Miles, W. S. Brey, *J. Polymer Sci.*, **A**, **3**, 723, 1069 (1965).
44. D. S. Trifan, J. J. Hoglen, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2021 (1961).
45. C. Aso, M. Miura, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 171 (1966).
46. W. W. Moyer, D. A. Grew, Там же, **B1**, 29 (1963).
47. C. G. Overberger, S. Ishida, H. Ringsdorf, Там же, **62**, S1 (1962).
48. C. Aso, J. Aito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1421 (1962); **37**, 456 (1964).
49. J. N. Koral, E. M. Smolin, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2831 (1963).
50. C. Aso, S. Tagami, *Macromolecules*, **2**(4), 414 (1969).
51. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, *Высокомол. соед.*, **2**, 1586 (1960); **1**, 455 (1959).
52. I. B. Johns, *Polym. Preprints*, **5**, 239 (1964).
53. J. K. Stille, B. M. Culbertson, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 405 (1964).
54. C. Aso, *Pure appl. Chem.*, **23**, 287 (1970).
55. N. G. Gaylord, M. Svestka, *J. Macromol. Sci.*, **A3**, 897 (1969).
56. И. А. Туторский, Э. Г. Бойкачева, Б. А. Догадкин, *ДАН*, **186**, 839 (1969).
57. Н. А. Кубасова, М. М. Кусаков, М. В. Шишкова, *Высокомол. соед.*, **11**, 193 (1969).
58. J. Wallach, J. Manassen, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 7, 1983 (1969).
59. J. Kössler, M. Stolka, K. March, *J. Polymer Sci.*, **C1**, 977 (1963).
60. C. G. Overberger, S. Ozaki, H. Mukamai, Там же, **B2**, 627 (1964).
61. М. Г. Чausser, И. Д. Кашихман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, *Изв. Акад. СССР, сер. хим.*, **1969**, 2421.
62. N. G. Gaylord, J. Kössler, M. Stolka, *J. Macromol. Sci.*, **A2**, 421 (1968); *J. Polym. Sci.*, **A1**, 6, 125 (1968).
63. N. G. Gaylord, J. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnal, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 341 (1963); *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3969 (1964).
64. S. Tocker, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 640 (1963).
65. L. H. Peebles, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 5, 2637 (1967).
66. W. De Winter, C. S. Marvel, Abdul-Karim, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3261 (1963).
67. C. S. Marvel, R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 984 (1959).
68. G. N. Milford, *J. Polymer Sci.*, **41**, 295 (1959).
69. N. D. Field, *J. Org. Chem.*, **25**, 1006 (1960).
70. T. Otsu, I. E. Mulvaney, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **46**, 546 (1960).
71. A. Grawshaw, G. B. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5464 (1958); *J. Polymer Sci.*, **57**, 763 (1962).
72. W. E. Gibbs, *J. Polymer Sci.*, **58**, 1211 (1962); **A2**, 4815, 4835 (1964).
73. S. G. Matsoyan, Там же, **45**, 563 (1960); **52**, 189 (1961).
74. J. Minoura, M. Mitow, Там же, **A3**, 2149 (1965).
75. G. B. Butler, J. Angelo, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3615 (1958).
76. G. B. Butler, R. L. Bunch, F. L. Ingley, Там же, **74**, 2543 (1952).
77. W. E. Gibbs, R. L. Van Deusen, *J. Polymer Sci.*, **54**, 1 (1961).
78. H. Ringsdorf, C. G. Overberger, *Makromol. Chem.*, **44/46**, 418 (1961); *J. Polymer Sci.*, **61**, 11 (1962).
79. K. D. Berlin, G. B. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2712 (1960); *J. Org. Chem.*, **25**, 2006 (1960).
80. C. S. Marvel, R. G. Woolford, *J. Org. Chem.*, **25**, 1641 (1960).
81. G. B. Butler, R. W. Stackman, Там же, **25**, 1643 (1960).
82. G. S. Kolesnikov, S. L. Davidova, T. I. Ermolaeva, *J. Polymer Sci.*, **43**, 593 (1960).
83. E. R. Blout, B. E. Ostberg, Там же, **1**, 230 (1946); **3**, 264 (1948).

84. W. Kawai, Там же, **A1**, 4, 1191 (1966).
85. L. Trossarelli, A. Priola, M. Quaita, Chim. Ind. (Milano), **46**, 1173 (1964); **C32**, 1024 (1966).
86. E. N. Rostovskii, A. N. Barinova, J. Polymer Sci., **44**, 286 (1960); **52**, 325 (1961).
87. И. А. Арбузова, С. А. Плоткина, О. В. Соколова, Высокомол. соед., **4**, 843 (1962).
88. G. van Paesschen, R. Janssen, R. Hart, Makromol. Chem., **37**, 46 (1960).
89. M. Stolka, J. Vodenhal, J. Kössler, J. Polymer Sci., **A2**, 3987 (1964).
90. E. Goethals, Там же, **B4**, 691 (1966).
91. M. Donati, M. Farina, Makromol. Chem., **60**, 233 (1963).
92. D. M. Wiles, S. Bronstein, J. Polymer Sci., **B3**, 951 (1965).
93. W. L. Miller, W. S. Brey, G. B. Butler, Там же, **59**, 329 (1961).
94. G. B. Butler, Pure appl. Chem., **4**, 299 (1962).
95. J. C. H. Hwa, H. E. Ries, J. Polymer Sci., **60**, 12 (1962); **B2**, 389 (1964).
96. M. Reinmöller, T. C. Fox, Polymer Preprints, **7**, 1005 (1966).
97. H. S. Makowski, K. S. Shin, **1** (1), 101 (1960); **4** (1), 43 (1963).
98. T. G. Fox и др., J. Polymer Sci., **31**, 173 (1958).
99. G. B. Butler, Polym. Preprints, **8** (1), 35 (1967).
100. S. Winstein, Quart. Rev., **1969**, 141.
101. C. S. Marvel, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1740 (1958).
102. B. I. Jachia, G. B. Butler, J. Macromol. Sci., **A3**, 803 (1969).
103. O. Mikulasova, A. Hrivik, Chem. Zvest., **11**, 641 (1957); **12**, 32 (1958).
104. J. K. Stille, M. A. Bedford, J. Polymer Sci., **A1**, 6, 2331 (1968).
105. J. K. Stille, M. A. Bedford, Там же, **B6**, 329 (1968).
106. J. K. Stille, F. W. Harris, Там же, **A1**, 6, 2317 (1968); **B6**, 11 (1968).
107. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, ДАН, **152**, 1108 (1963).
108. Y. Iwakura, M. Akijama, S. Shiraishi, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 335 (1965).
109. Y. Iwakura, M. Akijama, S. Shiraishi, Там же, **38**, 513 (1965).
110. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, Высокомол. соед., **9A**, 563 (1967).
111. E. Johnson, J. A. Lovinger, C. O. Parker, M. G. Baldwin, J. Polymer Sci., **B4**, 977 (1966).
112. Р. Хьюзген, Усп. химии, **35**, 150 (1966).
113. S. W. Benson, J. Chem. Phys., **46**, 4920 (1967).
114. R. B. Woodward, T. J. Katz, Tetrahedron, **5**, 70 (1959).
115. R. Huisgen, R. Grashley, J. Sayer, S. Patai, The Chemistry of Alkens, N.Y., 1964, стр. 739.
116. А. Вассерман, Реакция Дильтса — Альдера, «Мир», М., 1968.
117. R. Huisgen, Angew. Chem., **75**, 604 (1963); Helv. Chim. Acta **50**, 2421 (1967).
118. A. Eckell, R. Huisgen и др., Ber., **100**, 2192 (1967).
119. Р. Вудворт, Р. Хоффман, Сохранение орбитальной симметрии, «Мир», М., 1971.
120. H. C. Brown, Rubber World, **139**, 407 (1958).
121. H. C. Brown, J. Polymer Sci., **44**, 9 (1960).
122. H. C. Brown, Ам. пат. 3086946 (1960); C. A., **59**, 9813 (1963).
123. G. Genin, Plast. inform., **18**, 6 (1967).
124. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомол. соед., **9A**, 1081 (1967).
125. T. L. Graham, Rubber Plast. Age, **101**, 43 (1969).
126. Г. Б. Федотова, И. М. Долгопольский, Высокомол. соед., **12B**, 14 (1970).
127. М. П. Красусская, И. Л. Куняинц, Авт. свид. СССР 145748 (1961); Бюлл. изобр. **1964**, № 6.
128. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Б. П. Базов, П. В. Елисеева, В. А. Шарпatty, С. С. Медведев, ДАН, **151**, 1347 (1963).
129. А. Я. Якубович, Е. Л. Зайцева, Г. И. Браз, Б. П. Базов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 229 (1962).
130. Б. Л. Зайцева, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Там же, **7**, 232 (1962).
131. А. Я. Якубович, Г. И. Браз, Е. Л. Зайцева, Б. П. Базов, ЖОХ, **32**, 3409 (1962).
132. Е. Л. Зайцева, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **8**, 353 (1963).
133. Е. Л. Зайцева, Р. М. Гитина, А. Я. Якубович, ЖОХ, **34**, 2816 (1964).
134. А. Я. Якубович, Е. Л. Зайцева, Р. М. Гитина, Там же, **36**, 862 (1966).
135. F. Schaefer, G. Peters, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1470 (1959).
136. P. Y. Wheatley, Acta Crystallogr., **8**, 224 (1955).
137. A. Damiani, E. Giglio, A. Ripamonti, Там же, **19**, 161 (1965).
138. D. Belitskus G. A. Jeffrey, Spectrochim. acta, **21**, 1563 (1965).

139. D. Shechan, A. R. Benz, J. C. Petropoulos, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 47 (1962).
140. F. E. Muggay, W. G. Scheider, *Canad. J. Chem.*, **33**, 795 (1955).
141. Е. Н. Зильберман, Усп. хим., **29**, 709 (1960); **31**, 1309 (1962).
142. V. Migrdichian, *The chemistry of organic cyanogen compounds*, Reinhold Publ. Corp., N.-Y., 1947, стр. 349.
143. A. Rinne, F. Klein, *Ber.*, **11**, 4 (1878).
144. A. W. Hofman, Там же, **1**, 198 (1868).
145. A. H. Cook, D. G. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1941**, 278.
146. Е. Н. Зильберман, Реакции нитрилов, «Химия», М., 1972.
147. Ch. Grundmann, G. Weisse, S. Seide, *Ann.*, **577**, 77, (1952).
148. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, *ДАН*, **139**, 605 (1961).
149. В. П. Зубов, И. П. Терехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, в сб. Гетероциклические высокомол. соед., «Наука», М., 1964, стр. 147.
150. В. П. Зубов, Е. Т. Захаренко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Там же, стр. 186.
151. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 1009 (1964).
152. В. П. Зубов, И. Я. Реченская, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **8**, 795 (1966).
153. О. П. Комарова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **9A**, 336 (1967).
154. Г. Н. Петров, Л. Я. Рацпопорт, Ф. С. Коган, Там же, **11Б**, 828 (1969).
155. B. D. Veitchman, *Industr. Engng. Chem. Res. Developm.*, **5**, 35 (1966).
156. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, *ДАН*, **201**, 112 (1971).
157. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Высокомол. соед., **13Б**, 873 (1971).
158. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, *ДАН*, **208**, 1360 (1973).
159. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **17**, 702 (1972).
160. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, Изд-во «Наука», М., 1968.
161. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайдус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», М., 1968.
162. А. Я. Ардашников, Б. И. Кардаш, В. В. Котов, А. Н. Праведников, *ДАН*, **165**, 1069 (1965).
163. Wrasidlo, R. Hergenrother, H. Levine, *Polymer Preprints*, **5** (1), 141 (1964).
164. С. А. Закошников, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Пласт. массы, **1966**, № 4, 9.
165. R. Y. Reupold, J. D. Seddok, *J. Polymer Sci.*, **C23**, 45 (1968).
166. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыннеев, *ДАН*, **149**, 104 (1963).
167. H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961).
168. W. Wrasidlo, H. Levine, Там же, **A2**, 5, 395 (1967).
169. D. N. Grey, G. P. Shulman, R. T. Conley, *J. Macromol. Sci.*, **A1**, 395 (1967).
170. J. Imai, J. Taoka, K. Uno, J. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **83**, 167 (1965).
171. А. Я. Якубович, А. Ф. Олейник, Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, В. С. Якубович, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Высокомол. соед., **9A**, 1782 (1967).
172. В. С. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Там же, **9A**, 1973 (1967).
173. A. H. Fraser, E. T. Wallenberger, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1147 (1964).
174. P. M. Hergenrother, W. Wrasidlo, H. H. Levine, Там же, **A3**, 1665 (1965).
175. J. G. Colson, R. H. Michel, P. M. Raufleit, Там же, **A4**, 59 (1966).
176. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. М. Берлин, Высокомол. соед., **11А**, 48 (1969).
177. B. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 475 (1959).
178. R. B. Martin, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1369 (1964).
179. Э. И. Федин, П. О. Окулевич, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, *ДАН*, **186**, 617 (1969).
180. S. Nishizaki, A. Fukami, *J. Chem. Soc. Japan*, **67**, 474 (1964).
181. I. Fruman, L. Frost, G. Bower, E. Taylor, *SPE Trans.*, **5** (2), 75 (1965).
182. C. E. Sroog, S. V. Abramov, C. E. Berg, W. M. Edwards, A. L. Endrey, K. Oliver, *Polymer Preprints*, **5** (1), 132 (1964).

183. Л. А. Лайдус, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, Е. В. Каистова, Н. А. Ардова, Тез. XIII Научной конф. ИВС АН СССР, «Наука», Л., 1967, стр. 25.
184. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. R. Gray, C. E. Stoog, *J. Polymer Sci.*, **A4**, 2607 (1966).
185. Л. А. Лайдус, М. И. Бессонов, Е. В. Каистова, Н. А. Ардова, Ф. С. Флоринский, Высокомол. соед., **9A**, 2185 (1967).
186. Е. Ф. Федорова, Е. И. Покровский, В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, Там же, **105**, 119 (1968).
187. С. Кисидзаки, Т. Мороваки, *J. Chem. Soc. Japan*, **71**, 1559 (1968).
188. И. П. Брагина, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, Москва, 1972.
189. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, *ДАН*, **197**, 597 (1971).
190. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомол. соед., **13A**, 1557 (1971).
191. Е. Ф. Федорова, Н. А. Ардова, В. В. Кудрявцев, Е. И. Покровский, М. М. Котон, Там же, **10B**, 273 (1968).
192. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, А. Я. Ардашников, А. Ф. Олейник, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Там же, **8**, 272 (1966).
193. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Там же, **9A**, 1914 (1967).
194. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Там же, **10B**, 710 (1967); **11A**, 1996 (1969).
195. R. G. Downing, D. E. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1718 (1961).
196. А. И. Гельбштейн, Р. П. Айрапетова, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, Ж. неорг. химии, **9**, 1502 (1964).
197. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, *ЖФХ*, **30**, 2267 (1966).
198. R. C. Downing, D. E. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4956 (1962).
199. S. Dev., C. Rai, *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 266 (1957).
200. I. Amiel, D. Ginsburg, *Tetrahedron*, **1**, 19 (1957).
201. Y. Iwakura, K. Uno, S. Naga, S. Kurosawa, *J. Polymer. Sci.*, **A1**, **6**, 3357 (1968).
202. Y. Yawakura, K. Uno, S. Naga, Там же, **A3**, 45 (1965).
203. I. Iwakura, *High Polymers, Japan*, **17**, 130 (1968).
204. E. Grinwald, A. Loewenstein, S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, **27**, 630 (1957).
205. R. Holsten, M. R. Liliquist, *Polymer Preprints*, **4** (1), 6 (1963).
206. R. Holsten, M. R. Liliquist, *J. Polymer. Sci.*, **A3**, 3905 (1965).
207. R. Holsten, M. R. Liliquist, Там же, **A1**, **5**, 77 (1967).
208. M. Kurihara, N. Ioda, *Makromol. Chem.*, **107**, 112 (1967).
209. M. Kurihara, H. Saito, K. Nukada, N. Ioda, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **7**, 2897 (1969).
210. N. Ioda, M. Kurihara, *Macromol. Revs.*, **5**, 109 (1971).
211. C. F. D'Alilio, *J. Macromol. Sci.*, **A3**, 411 (1969).
212. K. Uno, Пурастику, **19**, N 9, 41 (1968).
213. P. M. Hergenrother, *J. Macromol. Sci.*, **C6**, 1 (1971).
214. J. K. Stille, cm^3 , v. 11, стр. 389 (1969).
215. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1037 (1970).
216. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **5**, 1453 (1967).
217. А. А. Берлин, Г. В. Белова, в Сб. Успехи химии и физ. химии полимеров, «Химия», М., 1970.
218. S. A. Hurley, P. K. Dutt, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **10**, 1243 (1972).
219. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чaucer, Р. Р. Шифрина, Высокомол. соед., **9A**, 2219 (1967).
220. М. Г. Чaucer, М. И. Черкашин, М. Я. Кушнеров, Г. И. Пропун, А. А. Берлин, Там же, **10A**, 916 (1968).
221. Г. Марк, Усп. химии, **42**, № 8 (1973).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва