

УДК 541.64:547.9

## ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТАНА

*Хардин А. П., Радченко С. С.*

Обобщены литературные данные по синтезу и свойствам полимеров с фрагментами полиэдрической структуры — адамантана и 1,1'-биадамантана. Рассмотрена взаимосвязь структуры полиэдрических мономеров с их реакционной способностью. Отличительной чертой адамантансодержащих полимеров наряду с высокой термической стойкостью является устойчивость к гидролизу и окислению, воздействию света и растворителей.

Библиография — 114 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	480
II. Карбоцепные полимеры адамантана	481
III. Полиэфиры, полисульфоны и поликарбонаты адамантана	484
IV. Адамантансодержащие полиамиды	490
V. Адамантансодержащие полиуретаны	494
VI. Эпоксидные смолы на основе производных адамантана	497
VII. Циклоцепные полимеры адамантана	497
VIII. Биологически активные адамантансодержащие полимеры	503

## I. ВВЕДЕНИЕ

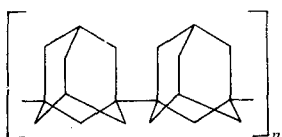
Соединения полиэдрической структуры привлекают внимание исследователей с точки зрения возможности получения полимеров с ценными практическими свойствами. Примером этого являются карборансодержащие полимеры, методы получения которых базируются на функциональных превращениях карборанов — полиэдрических систем с боруглеродным остовом [1].

Одной из «точек роста» [2] органической химии на современном этапе явились исследования в области полиэдрических углеводородов и прежде всего адамантана, впервые обнаруженного в нефти Ландой в 1933 г. [3]. Эти исследования получили развитие после того, как авторы работы [4] осуществили реакцию изомеризации тетрагидродициклопентадиена в адамантан в присутствии галогенида алюминия. Легкость такой перегруппировки объясняется высокой термодинамической стабильностью адамантана; обработка всех известных изомеров  $C_{10}H_{16}$  кислотами Льюиса неизбежно приводит к этому трициклическому углеводороду [5]. В 1964 г. обнаружено противовирусное действие солянокислой соли 1-аминоадамантана [6]. С этого времени началось непрерывное увеличение количества работ, касающихся адамантана и родственных ему полиэдрических углеводородов; эти работы обобщены в целом ряде обзоров [7—19]. Рассмотрены некоторые специальные разделы, касающиеся гетероадамантанов [20, 25] и фармакологического действия производных адамантана [21, 22]. Недавно вышла первая монография по адамантану [22].

По химии полимерных производных адамантана имеется довольно большое число работ, в основном патентов. Однако, если не считать краткого обзорного сообщения о полимерах адамантана [23], цитирующего четыре оригинальные работы, литература в этой области не обобщена. В начале 1977 г. опубликован обзор [24] по структуре и стереохимии адамантаноидных углеводородов, в котором наряду с высшими гомологами адамантана рассмотрены некоторые вопросы стереохимии полиадамантанов — низкомолекулярных линейных полимеров. Работы по кремнийсодержащим полимерным производным адамантана нашли отражение в обзоре [25].

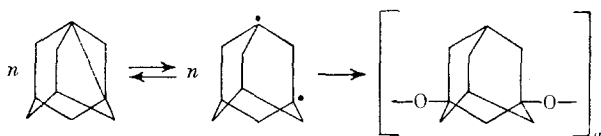
## II. КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ АДАМАНТАНА

Полиадамантан впервые получен [26] из 3,3'-дибром-1,1'-биадамантана по реакции Вюрца



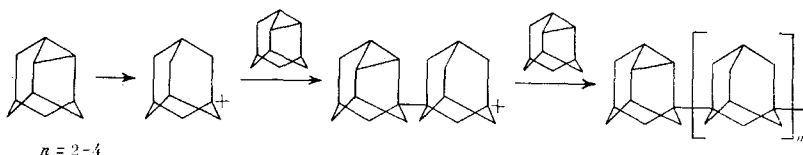
Полимер (температура плавления выше 420° С) представлял собой белый порошок, не растворимый в обычных органических растворителях и устойчивый к действию концентрированной соляной кислоты и 5 *N* раствора щелочи. По данным рентгенографии полиадамантан имел кристалличность более 80%.

Другим источником полиадамантана могут служить дегидроадамантаны. 1,3-Дегидроадамантан является чрезвычайно реакционноспособным соединением; при нагревании до 130—160° С, не расплавляясь, он переходит в твердый полимер [27]. В растворах в присутствии кислорода воздуха уже при комнатной температуре 1,3-дегидроадамантан образует полипероксид адамантана при размыкании внутреннего циклопропильного кольца [28]:



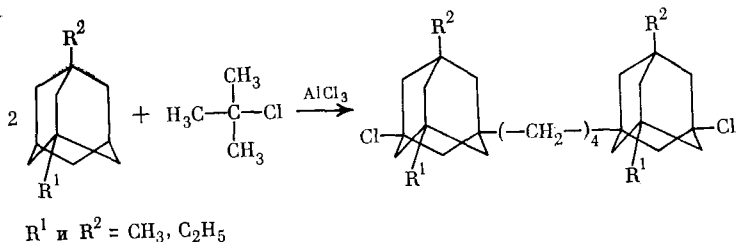
При нагревании полипероксид разлагается со взрывом в интервале температур 146—180° С.

Полиадамантан образуется также при полимеризации 2,4-дегидроадамантана под действием хлористого алюминия [29]. Реакция проходит через стадию образования катиона адамантилия с последующим гидридным переносом от 2,4-дегидроадамантана:

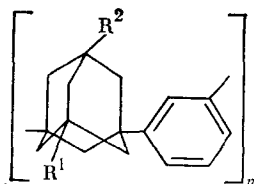


Интересные результаты получены при поликонденсации полибром-адамантанов под действием металлического натрия [30]. Образующийся продукт является пространственным полимером углерода и состоит из углеродных ядер адамантана. Полимер представляет собой белый порошок с содержанием углерода ~99% и плотностью 2 г/см<sup>3</sup>. Он нерастворим в органических растворителях.

Поликонденсацией адамантана и его гомологов с алкилгалогенидами в присутствии  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{AlBr}_3$  получены олигомеры, состоящие из двух и трех ядер адамантана и коротких метиленовых цепочек между ними [31]. Примером может служить реакция между алкиладамантаном и *трет*-бутилхлоридом:



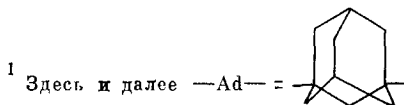
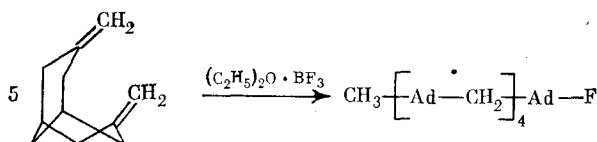
Процесс протекает при 20—30° в течение часа. Число ядер в цепи можно увеличить, используя больший избыток исходного гомолога адамантана. Другим примером смешанных полиадамантанов могут служить сополимеры адамантана и бензола [32]:



где  $R^1$  и  $R^2$ -алкил,  $n=9-10$ .

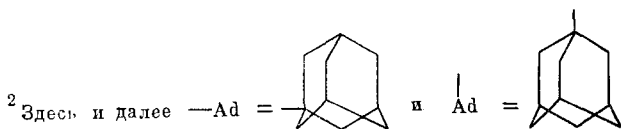
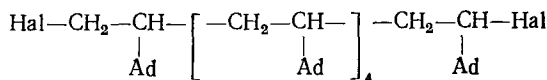
Реакция алкиладамантана с ди-*трет*-алкилбензолами проходит в присутствии кислот Льюиса при температурах от 0 до +25° С и эквимолярном соотношении реагентов. Полученный полимер с молекулярной массой 2300 представляет собой твердый продукт, расплавляющийся при 250° С и образующий защитные пленки и покрытия с высокой термоокислительной устойчивостью [32].

Полиадамантан с метиленовыми мостиками в цепи является продуктом катионной полимеризации 3,7-бис-метиленбицикло [3, 3, 1] нонана в органическом растворителе ( $n=4$ ) [33]<sup>1</sup>:



Полимер нерастворим в органических растворителях и плавится при температуре >340° С.

Известны некоторые полимеры виниловых производных адамантана. Виниладамантан под действием хлористого или бромистого алюминия в метилхлориде образует твердый продукт, не растворимый в органических растворителях [34]. На основании данных элементного анализа предлагается формула олигомера <sup>2</sup>

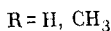
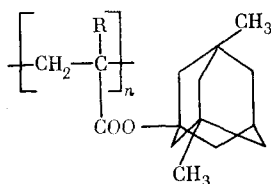


Гомополимер 1-аллиладамантана и его сополимер с винилциклогексаном получены полимеризацией на комплексном катализаторе — (изо-ВuO)<sub>3</sub>Al—TiCl<sub>4</sub> [35]. Однако каких-либо сведений о свойствах этих полимеров в работе не приводится.

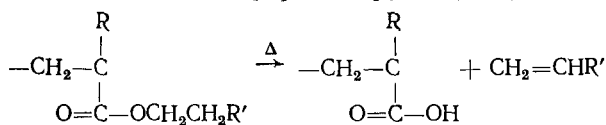
Адамантилакрилаты и -метакрилаты полимеризуются под действием свободнорадикальных и анионных катализаторов [36, 37], а также УФ-облучения [38]:

Изучение кинетики радикальной полимеризации показало, что как метакрилаты, так и сложные виниловые эфиры адамантана имеют высокую реакционную способность [39], т. е. адамантильная группа не инги-

бирует полимеризацию. Главными отличительными свойствами таких полимеров являются высокие температуры стеклования, значительная поверхностная твердость, хрупкость и небольшая механическая прочность, незначительная контракция при полимеризации. Такие свойства обусловлены присутствием в макромолекулах объемного адамантильного радикала, который увеличивает жесткость полимерных цепей.



Одной из причин термической деструкции полиакрилатов является расщепление боковых сложноэфирных групп с образованием олефина:



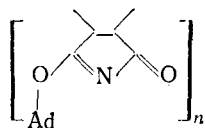
В случае полиадамантилакрилатов такая реакция не протекает, с чем, в частности, связана их высокая термическая стойкость.

Растворы полиадамантилакрилатов обладают высокой вязкостью. На этом основано использование их в качестве загустителей смазочных масел [38]. Например, 1%-ный раствор поли(диметиладамантилакрilата) с молекулярной массой 80000 имеет такую же вязкость, что и 2%-ный раствор полиметилметакрилата с молекулярной массой 117000.

Акриловые и метакриловые эфиры адамантанолов сополимеризуются с метилметакрилатом, стиролом, акрилонитрилом и хлористым винилом [37]. Свойства сополимеров зависят от их состава, однако во всех случаях сополимеризация с адамантилакрилатами приводит к повышению температур стеклования и твердости сополимеров.

В работе [42] исследовано влияние объемных заместителей на стереорегулярность полимеров простых и сложных виниловых эфиров. Изучение ИК-спектров полимерных пленок показало, что адамантильная группа способствует высокой синдиотактичности поливинилкарбоксилата и изотактичности простого винилового эфира. Ориентирующий эффект адамантильной группы подобен эффекту *трет*-бутильной группы, которая может рассматриваться как аналог адамантильной группы с открытой цепью. Как и в случае адамантилметакрилатов, поливиниловые эфиры адамантана имеют высокие температуры размягчения (210—225°С).

Гомо- и сополимеризация гетероциклического производного — 5-(1'-адамантилокси)-2Н-пирролона-2 с различными виниловыми мономерами подробно изучена в работе [43]. Спектральными исследованиями показано, что полимеризация проходит за счет раскрытия C=C-связи в гетероцикле:

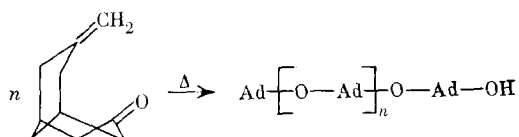


Наличие пирролонового гетероцикла в полимерной цепи побудило авторов [43] исследовать фотохимические свойства полимерных пленок. Оказалось, что при облучении УФ-светом в полимере происходят фотохимические превращения, сопровождающиеся образованием циклопропильных изоцианатных группировок. Соплимеры 5-(1'-адамантилокси)-2Н-

пирролона-2 характеризуются чередованием звеньев сомономеров, а высокие значения параметров  $Q=3,40$  и  $e=1,59$ , по мнению авторов, указывают на электрооакцепторные свойства заместителя — адамантильного радикала. Гомо- и сополимеры 5-(1'-адамантилокси)-2Н-пирролона-2 имеют высокие температуры стеклования (220—245°С). При термоллизе гомополимера происходит миграция адамантильной группы к атому азота с образованием поли-*N*-(1-адамантил)малеимида.

### III. ПОЛИЭФИРЫ, ПОЛИСУЛЬФОНЫ И ПОЛИКАРБОНАТЫ АДАМАНТАНА

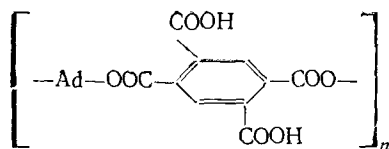
Полиэфир был, возможно, первым полимерным гетероцепным производным адамантана [44]. Изучая возможности синтеза адамантанового ядра из бициклических систем Штеттер и сотр. [44] обнаружили, что при нагревании 3-метиленбицикло-[3,3,1]-нонанона-7 в инертном растворе в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с количественным выходом образуется простой полиэфир адамантана:



Простые полиэфиры синтезированы взаимодействием фенолятов 1,3- и 2,2-бис(4'-оксифенил)адамантанов с 4,4'-дихлордифенилсульфоном и 4,4'-дифторбензофеноном [45], а также реакцией 3,3'-дибром-1,1'-биадамантана с дифеноксиганом [40, 41].

Большое число работ, в основном патентов [46—55], посвящено синтезу сложных полиэфиров на основе дикарбоновых кислот или диолов адамантана. Исходными соединениями для получения адамантансодержащих полиэфиров являются либо диэфиры дикарбоновых кислот адамантана (переэтерификация гликолями), либо высокореакционные хлорангидриды соответствующих дикарбоновых кислот. В качестве катализаторов переэтерификации могут быть использованы системы ацетат кальция — двуокись сурьмы [40], гидрид натрия — гексабутоксититанат [41], тетраизопропилтитанат и *n*-толуолсульфокислота [46—48]. Хлорангидрид 1,3-адамантандикарбоновой кислоты обладает высокой реакционной способностью. Константа скорости его реакции с диэтиленгликолем, например, в интервале температур 100—140°С, составляет от 0,0044 до 0,0203 л/моль·с [56].

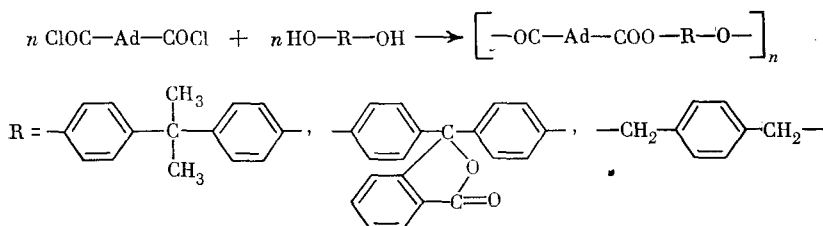
В своем большинстве полиэфиры имеют невысокую молекулярную массу, что связано со стерическим влиянием адамантанового ядра. Это наглядно демонстрируется на примере этерификации 1,3-адамантандиолов диангидридами тетракарбоновых кислот [51]. Если реакцию проводить в диметилформамиде при невысокой температуре (60°С) и в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, то получается линейный несшитый полиэфир со свободными карбоксильными группами:



Это объясняется тем, что при этерификации первой карбонильной группы в одной из ангидридных группировок 1,3-адамантандиолом объемный адамантильный радикал стерически препятствует реакции второй молекулы адамантандиола с карбонильной группой, смежной с этерифицированной. В то же время вторая ангидридная группировка стерически затруднена и вступает в реакцию с диолом. Подобный полиэфир растворим в 5%-ном водном растворе бикарбоната натрия и способен сшиваться гликолями, диизоцианатами, другими функциональными соединениями, а также при нагревании. Некоторые свойства линейных сложных полиэфиров приведены в табл. 1.

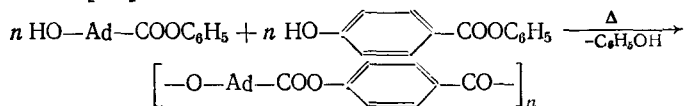
Взаимодействием 1,3-адамантандиола с малеиновым ангидридом можно получать ненасыщенные полиэферы, которые затем структурируются в присутствии перекисей. Состав и свойства их можно менять в широких пределах, добавляя другие диангидриды, например фталевый, или сомомеры — стирол, метилметакрилат [48].

К достаточно высокомолекулярным адамантансодержащим полиэферам приводит полиэтерификация хлорангидрида 1,3-адамантандикарбоновой кислоты бисфенолами в высококипящих растворителях [53] или в условиях акцепторно-каталитической поликонденсации в растворе [54]:



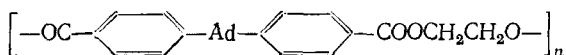
Смешанные полиарилаты синтезированы высокотемпературной поликонденсацией 2,2-бис(4'-оксифенил)адамантана, кардовых бисфенолов и хлорангидридов *изо*- и терефталевой кислот [58, 59]. Полиарилаты обладают кристаллической структурой, и степень их кристалличности зависит от содержания адамантановых групп.

Смешанные полиэферы получены также при совместной полиэтерификации фениловых эфиров оксикарбоновых ароматических и адамантановых кислот [50]:



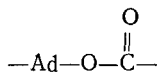
Реакцию проводят в довольно жестких условиях (330° С, 0,3 мм рт. ст.) в присутствии дибутилолова в качестве катализатора.

Описаны термостабильные адамантансодержащие полиэферы — продукты поликонденсации в массе 1,3-бис-(4'-карбометоксифенил)адамантана с этиленгликолем [52]:

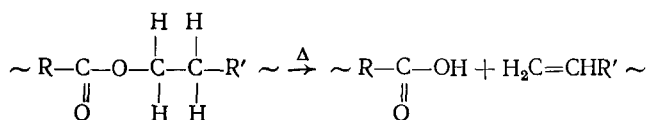


Реакцию проводят в условиях, подобных условиям получения полиэтилентерефталата. На первом этапе при 160° С и 0,3 мм рт. ст. получают дигликолевый эфир, который затем ступенчато нагревают в присутствии окиси сурьмы до 245° С при давлении 0,15 мм рт. ст.

Адамантансодержащие полиэферы имеют достаточно высокие температуры стеклования и размягчения (табл. 1) и, как отмечается в ряде работ [46, 47, 55], отличаются высокой устойчивостью к термической и окислительной деструкциям и хорошей гидролитической стойкостью. Это особенно заметно, когда используется адамантандиол. В этом случае ядро адамантана находится рядом с наиболее слабой эфирной связью

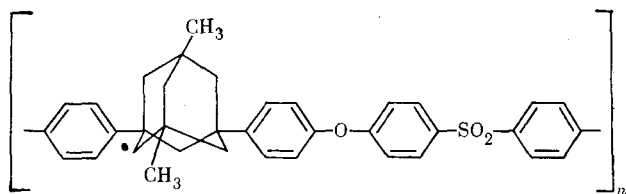


и блокирует ее от воздействия гидролизующих агентов [46]. Кроме того, одним из путей разложения полиэфиров является отщепление водорода из β-положения спиртового остатка с образованием двух осколков макромолекулы с концевыми карбоксильными и олефиновыми группами:

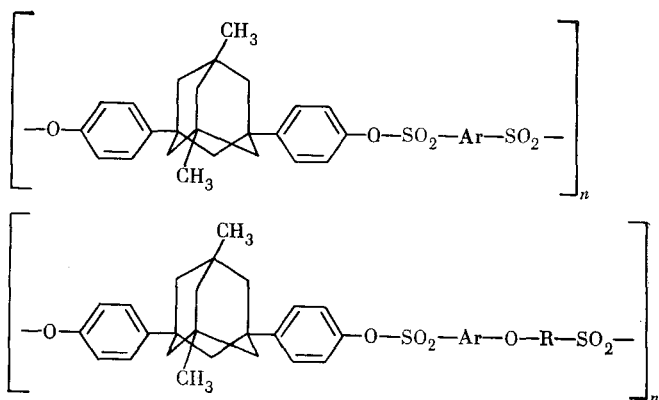


Образование же двойной связи в ядре адамантана в этих условиях невозможно, поэтому процесс разложения в полиэфирах адамантандиола затруднен [55]. Как линейные, так и шитые полиэфиры обладают высокой устойчивостью к действию ультрафиолетового и солнечного света [48]. Эти свойства обуславливают целесообразность применения адамантансодержащих полиэфиров в качестве защитных покрытий и упаковочных материалов.

Описан целый ряд полиэфиров на основе 1,3-бис-(4'-оксифенил)5,7-диметиладамантана. При взаимодействии его с дигалогендифенилсульфонами получены полисульфоны, например, формулы [60]:



Реакцию проводят в среде органического растворителя на воздухе при 160° С. Необходимым условием является предварительное получение ди-натриевой соли бисфенола при взаимодействии его с водным раствором NaOH. Используя вместо дигалогенсульфонов хлорангидриды или эфиры бис-арилсульфокислот, получают соответствующие полисульфонаты [61, 62]:



В качестве акцептора HCl используется триэтиламин. Реакция проходит достаточно быстро (1—2 часа) и дает высокомолекулярный продукт с приведенной вязкостью 1,1—1,2 дл/г. В отличие от обычных полисульфонатов адамантансодержащие полисульфоны и полисульфонаты жесткие, прочные, но не хрупкие. Они размягчаются при 180° С и отличаются высокой окислительной стабильностью.

Бисфенолы адамантана использованы при получении поликарбонатов и сополикарбонатов. В случае 1,3-бис-(4'-оксифенил)адамантана фосгенирование проводят в растворе метилхлорида в присутствии пиридина при 25—30° С [63]. В аналогичных условиях получают сополикарбонат из 1,3-бис-(4'-оксифенил)адамантана и 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана (бисфенол А), взятых в эквимольном соотношении [64]. В табл. 2 приведены некоторые свойства адамантансодержащих со- и поликарбонатов в сравнении с коммерческим поликарбонатом — лексаном.

Для получения поликарбонатов предложены и бисфенолы, содержащие ядро адамантана в виде кардовой группировки [65]. В зависимости от способа получения (низкотемпературная или межфазная поликонденсация) эти поликарбонаты имеют кристаллическую или аморфную структуру. Присутствие кардовых адамантильных группировок в составе поликарбонатов приводит к значительному повышению их теплостойкости и

ТАБЛИЦА 1

## Свойства адамантансодержащих полиэфиров

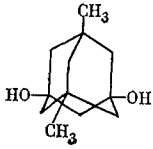
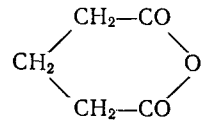
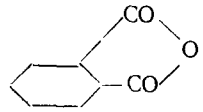
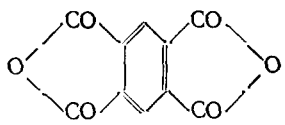
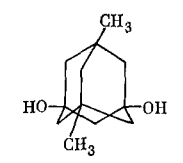
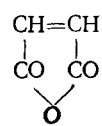
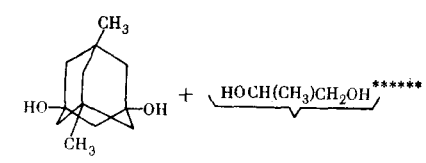
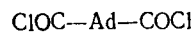
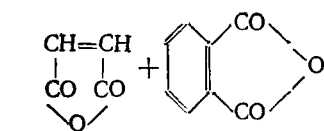
Дикарбоновые кислоты или их производные	Диол	$\eta_{\text{ин}} (\text{мм})^*$	$t_p^{**}, ^\circ\text{C}$	Характеристики полимера ****	Ссылки
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$		0,9(1616)	99***	твердый, хрупкий	[46, 47, 55]
	То же	0,25(4430)	51***	твердый, стеклообразный	[46, 47, 55]
$\text{ClOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$	»	0,08(925)	12***	вязкая жидкость	[46, 47, 55]
$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	»	0,09(1490)	165***	кристалличность 30%	[46, 47, 55]
$0,5\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3 + 0,5\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$	»	0,11	160***	—	[46, 47, 55]
	»	0,32	110***	твердый, стеклообразный	[55]
$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{Ad}-\text{COOCH}_3$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	—	—	вязкая жидкость	[40, 41]
$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{Ad}-\text{COOCH}_3$	$\text{HOCH}_2-\text{Ad}-\text{CH}_2\text{OH}$	0,23	—	устойчив при нагревании до $325^\circ$	[40, 41]
То же	$\text{HOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$	0,25	230	устойчив к УФ-свету	[40, 41]
»	$\text{HOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$	0,48	170	—	[40, 41]

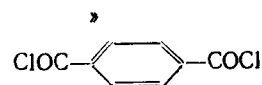


ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

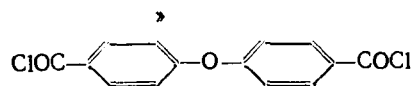
Дикарбоновые кислоты или их производные	Диол	$\eta_{\text{In}}$ (ММ)*	$t_p^{**}$ , °C	Характеристики полимера***	Ссылки
$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{Ad}-\text{COOCH}_3$	$\text{HOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$	0,37	250	—	[40, 41]
»	$\text{HOCH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2\text{OH}$	0,20	140	—	[40, 41]
$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$	$\text{HOCH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2\text{OH}$	0,30	210	—	[40, 41]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	То же	0,20	260	—	[40, 41]
$\text{ClOC}-\text{Ad}-\text{COCl}$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	1,0	194—200	Устойчив при нагревании до 350°С	[49]
$\text{HO}-\text{Ad}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$	(17500)	310	—	[50]
$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{Ad}-\text{COOCH}_3$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	—	138***	устойчив при нагревании до 350°С	[52]
		—	—	твердый, порошкообразный, растворим в 5%-ном водном NaOH	[52]
		—	—	$d=1,16$ ; $\sigma_H=32,6$	[48]



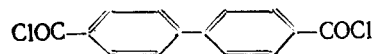
То же



То же

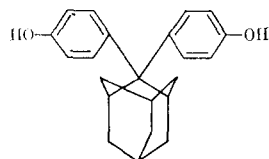
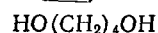
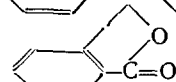
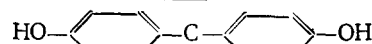
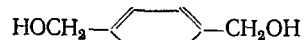
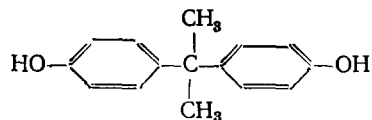


То же



То же

То же\*\*\*\*\*



то же+бисфенол А

то же+фенолфталеин

то же+бисфенол А

то же+фенолфталеин

то же+бисфенол А

то же+фенолфталеин

—

0,57\*\*\*\*\*

300

0,45\*\*\*\*

230

0,75\*\*\*\*

315

0,33\*\*\*\*\*

90

0,51

—

0,82

280

0,85

330

0,90

265

0,58

290

0,36

285

0,15

310

 $\tau_0=305^\circ\text{C}; d=1,17;$   
 $\sigma_H=67,7$ 

[48]

 $\tau_0=360^\circ\text{C}$ 

[53]

—

[53]

 $\tau_0=350^\circ\text{C}$ 

[53]

—

[57]

 $\tau_0=420^\circ\text{C}$ , кристаллический

[58]

 $\tau_0=330^\circ\text{C}$ , растворим в хлороформе, ДХЭ, ТХЭ, трикрезоле

[59]

 $\tau_0=330^\circ\text{C}$ , растворим в хлороформе

[59]

 $\tau_0=340^\circ\text{C}$ , то же

[59]

 $\tau_0=340^\circ\text{C}$ , то же

[59]

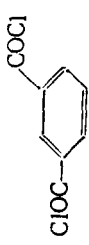
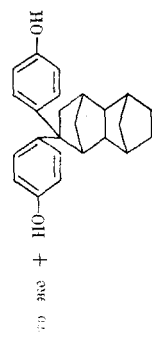
 $\tau_0=330^\circ\text{C}$ , растворим в смеси ТХЭ+трикрезол

[59]

 $\tau_0=360^\circ\text{C}$ , то же

[59]

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Дикарбоновые кислоты или их производные	Диол	$\eta_{\text{лн}}$ (ММ)+	$t_p^{**}$ , °C	Характеристики полимера ****	Ссылки
 То же	то же+бисфенол А	0,27	260	$t_0 = 320^\circ \text{C}$ , то же	[59]
То же	то же+фенолфталеин	0,14	300	$t_0 = 340^\circ \text{C}$ , то же	[59]
То же		0,30	290	$t_0 = 340^\circ \text{C}$ , растворим в ТХЭ	[59]

\* Логарифмическая вязкость  $\eta_{\text{лн}}$  измерена в смеси фенол (60%) — тетрахлорэтан (40%), молекулярная масса ММ — осмометрически в бензоле.

\*\* Температура размягчения.

\*\*\* Приведена температура стеклования (по данным ТГА).

\*\*\*\* Обозначения:  $t_0$  — температура начала потери веса;  $d$  — плотность, г/см<sup>3</sup>;  $\sigma_H$  — прочность при испытании на изгиб, МПа.

\*\*\*\*\* Даны значения приведенной вязкости  $\eta_{\text{пр}}$ .

\*\*\*\*\* Отверждается стиролом.

термической стабильности. Температура размягчения в зависимости от структуры бисфенола составляет  $240\text{—}310^\circ \text{C}$ , а температура начала разложения  $300\text{—}350^\circ \text{C}$ .

#### IV. АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДЫ

Полиамиды — одни из первых полимеров, на примере которых показана эффективность введения адамантановых ядер в полимерные цепи. Адамантансодержащие полиамиды, полученные подобно нейлону-6,6 в расплаве из соли 1,3-диаминоадамантана и себаценовой кислоты [66] или соли адамантандикарбоновой кислоты и 1,4-бис(аминометил)-циклогексана [67], имеют невысокую молекулярную массу.

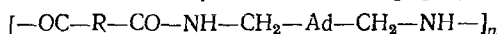
В работах [67—69] подробно изучены условия получения полиамидов на основе хлорангидрида адамантан-1,3-дикарбоновой кислоты путем эмульсионной и межфазной поликонденсации. В первом случае проведение процесса с небольшим избытком хлорангидрида при  $10\text{—}30^\circ$  и общей концентрации реагентов 0,33 моль/л обеспечивает получение высокомолекулярного полиамида ( $\eta_{\text{лн}} = 1,45$ ) с хорошим выходом. Реакцию проводят, приливая раствор хлорангидрида в ТГФ к водному раствору диамина. В качестве акцептора HCl используется углекислый натрий. В случае межфазной поликонденсации раствор хлорангидрида в ароматическом или хлорированном углеводороде добавляется при перемешивании к водному раствору диамина. Акцептором HCl может служить также пиридин  $\text{NEt}_3$ , NaOH.

ТАБЛИЦА 2

Свойства поликарбонатов и сополикарбонатов на основе  
1,3-бис-(4'-оксифенил)адамантана и бисфенола А [63, 64]

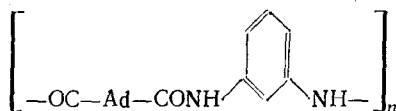
Свойства	Бисфенол А	1,3-бис-(4'-оксифенил)- адамантан	Бисфенол А:1,3-бис- (4'-оксифенил)адаман- тан-1:1
Т. ст., °С (ДТА)	150	225—250	211—212
Т. пл., °С	220—230	стабилен до 300	—
$t_0$ , °С	—	285	250
$\eta_{\text{пл}}$ (в метиленхлориде)	0,59	0,69	0,76
$n_D^{20}$	1,585	1,578—1,582	1,582—1,586
Твердость (по Шору)	80±2	83±2	80±1
$\sigma_p$ , МПа	85,5	58	91
$\varepsilon_{\text{отн}}$ , %	80	8	19
$E_p$ , МПа	1650	868	800
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,199	1,148	1,167

Методом твердофазной поликонденсации соли смешанного диамина — 1,3-бис(аминометил)адамантана с дикарбоновой кислотой получены высокомолекулярные полиамиды с  $\eta_{\text{пл}} \leq 5,0$  общей формулы [70]:



где R — остаток ароматической или алифатической дикарбоновой кислоты. Свойства полученных полиамидов приведены в табл. 3.

Из адамантансодержащих полиамидов наибольший интерес представляет поли(м-фениленадамантилен-1,3-дикарбоксамид) — продукт конденсации м-фенилендиамина с хлорангидридом адамантан-1,3-дикарбоновой кислоты:

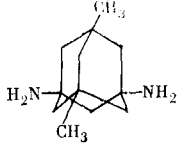
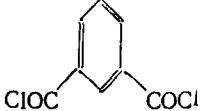
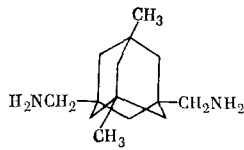
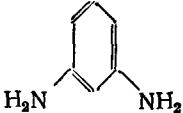
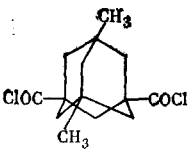
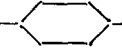
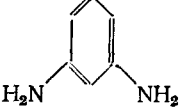


Соответствующими методами из него могут быть получены пленки и волокна. Свойства такой полиамидной пленки приведены в табл. 4 [49]. Полиамид размягчается при 294°С и теряет в весе не более 0,86% при выдерживании на воздухе в течение 2 ч при 325°С.

Методом мокрого формования из раствора этого полиамида в ДМФА может быть получено волокно [71]. Интересной особенностью поли(м-фениленадамантилен-1,3-дикарбоксамид) является то, что как сам полиамид, так и волокно из него являются аморфными и в отличие от многих полимеров кристаллизации волокна не происходит при выдерживании его в интервале температур между температурами стеклования и текучести. В связи с этим разработана специальная техника вытягивания сформованного волокна в контакте с горячей плитой, которая позволяет проследить морфологические изменения, происходящие в волокне при такой обработке в узком температурном интервале [72]. Вытягивание волокна проводили при 325°С, кратности 6:1 и скорости вытягивания 220000%·мин<sup>-1</sup>. Свойства вытянутого волокна представлены в табл. 5 [73].

Однако и в этом случае кристалличность волокна невысокая. Кристаллизация волокна достигается при его выдерживании в парах диметилформамида или диметилацетамида, причем кристаллизация в предварительно вытянутом волокне в этих условиях происходит в течение нескольких секунд [74]. Полиамидное волокно отличается высокой термической стабильностью. Оно сохраняет 50% первоначальной прочности при выдерживании в течение 100 ч при 250°С [71].

Для получения адамантансодержащих полиамидов предложен также метод, использующий способность дигалоген- или диоксипроизводных адамантана образовывать карбониевые ионы в таких сильно ионизирующих средах, как концентрированная серная или полифосфорная кислоты

Дикарбоновая кислота или ее хлорангидрид	Диамин	$\eta_{\text{ln}}^+$	Т. пл., °C	Характеристики полимера **	Ссылки
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH ClOC—Ad—COCl	H <sub>2</sub> N—Ad—NH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N—Ad—NH <sub>2</sub>	— 0,11	153 —	— —	[66] [66]
ClOC—Ad—COCl		0,12	320	—	[67]
		0,82	240	прозрачный, стеклообразный	[70]
ClOC—Ad—COCl То же	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> То же	1,14 1,79	316 197	— $d=1,16$ ; $\sigma_p=50$ ; $\epsilon_p=3$ ; $\sigma_n=327,5$ ; водопоглощение — 0,34	[69] [69]
ClOC—Ad—COCl		1,45	294	$d=1,256$ ; $\sigma_p=117$ ; $E_p=586$ ; $\epsilon_p=13$ ; водопоглощение — 1,52%	[49, 69]
	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	1,46***	210***	$\sigma_n=110$ ; $E_n=4280$	[49, 67]
То же	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> —  —CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0,21	—	хрупкий	[67]
»		0,75	320	$\sigma_p=65,5$ ; $\epsilon_p=16$	[49, 67]

\* Для полиамидов № 5—7 и в концентрированной серной кислоте, для остальных — в м-крезоле.

\*\* Обозначения:  $E_p$  — модуль при растяжении, МПа; остальные обозначения см. в сноске к табл. 1 и 4.\*\*\* Молекулярная масса  $3-4 \cdot 10^4$ .

\*\*\*\* Температура стеклования 145° C.

ТАБЛИЦА 4

Свойства пленки поли(*м*-фениленадамантилен-1,3-дикарбоксиамида) [49]

Свойство *	20° С	150° С	250° С
$\sigma_H$	153,8	—	—
$E_H$	4178	—	—
$\sigma_p$	117,2	75,8	34,5
$\epsilon_p$	13	11	6
$H_R$	112	—	—

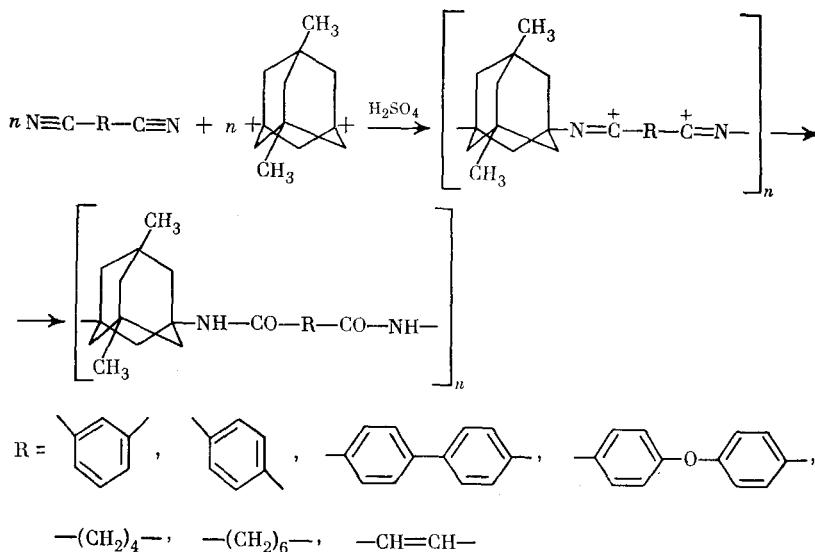
\* Обозначения:  $\sigma_H$ —прочность при испытании на изгиб, МПа;  $E_H$ —модуль при изгибе, МПа;  $\sigma_p$ —прочность при испытании на разрыв, МПа;  $\epsilon_p$ —относительное удлинение при разрыве, %;  $H_R$ —твердость по Роквеллу.

ТАБЛИЦА 5

Свойства волокна на основе поли(*м*-фениленадамантилен-1,3-дикарбоксиамида)

Свойство	Волокно	
	сформованное	вытянутое
$[\eta]$ (конц. серная кислота)	1,5	—
Линейная плотность, Денье	—	7,3
Прочность, г/Денье	0,62	4,0
Начальный модуль, г/Денье	—	51,4
$\epsilon_p$ , %	19,9	—
Эластичность, %	72,2	25,2

[75, 76]. Вторым реагентом является алифатический, ароматический или алициклический динитрил. Определяющее значение в этой реакции имеет концентрация серной кислоты; если она ниже 99%, то скорость полимеризации мала и преобладает окислительное разложение реагентов. При концентрации кислоты выше 118% процесс становится трудноуправляемым и сопровождается разложением образовавшегося полиамида. Механизм реакции может быть проиллюстрирован следующей схемой:



В серной кислоте реакцию проводят в интервале температур от  $-10^\circ\text{C}$  до  $20^\circ\text{C}$ , в полифосфорной кислоте от  $70$  до  $110^\circ\text{C}$ . Этим методом получены полиамиды с почти количественным выходом,  $\eta_{\text{ин}}$  от  $0,5$  до  $1,2$  и температурой стеклования  $>300^\circ\text{C}$ .

## V. АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИУРЕТАНЫ

Адамантансодержащие полиуретаны могут быть получены при взаимодействии 1,3-адамантилендиизоцианата [77] или 1,3-диизоцианато-5,7-диметиладамантана [78] с полиолами, в качестве которых применяют полиалкилен- и полиоксиалкиленгликоли, полиэфиргликоли, касторовое масло, полиэфир сорбитола. По реакционной способности диизоцианат адамантана значительно уступает ароматическим диизоцианатам (табл. 6). В связи с этим при получении адамантансодержащих олигоэфируретанов необходимо применение катализаторов —  $\text{NEt}_3$  или дибутилдилаурината олова [80].

ТАБЛИЦА 6

**Константы взаимодействия \* диизоцианатов с  
полидиэтиленгликольадипинатом [79]**

Диизоцианат	$10^3 k$ , л/моль·с
2,4-Толуилендиизоцианат	31,30
1,6-Гексаметилендиизоцианат	5,26
1,3-бис (Изоцианатометил) адамантан	3,27
1,3-Адамантилендиизоцианат	0,59

\* Здесь  $k$  — константа скорости реакции.

Отверждение жидких уретановых каучуков 1,1,1-триметилпропаном протекает довольно медленно, и образование трехмерной полиуретановой сетки при  $80^\circ\text{C}$  заканчивается через 10—12 ч [81]. Свойства полиуретановых вулканизатов приведены в табл. 7. Удлинение цепей олигомерных полиэфируретанов на основе тетраметиленгликоля при взаимодействии их с диаминами [66] или с гидразингидратом [82] приводит к получению светостойких адамантансодержащих полиуретанмочевин, дающих волокно типа «спандекс». Пленки, полученные из раствора этого полимера в ДМФА отличаются прозрачностью, низкой оптической плотностью и высокой устойчивостью к УФ-свету (табл. 8).

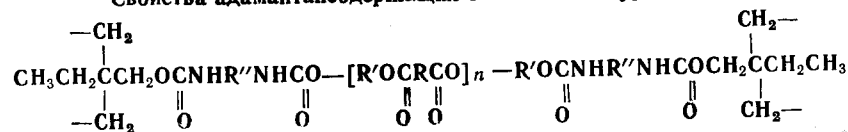
Замена 1,3-адамантилендиизоцианата на 1,3-бис(изоцианатометил)-адамантан позволяет получить светостойкие полиуретаны с более высокой эластичностью [84].

Увеличение светостойкости наблюдается и для сшитых полиуретанов. Так, полиуретановые пленки, полученные из полидиэтиленгликольадипината, 1,3-адамантилендиизоцианата и 1,1,1-триметилпропана, гораздо меньше желтеют и теряют 33% первоначальной прочности при облучении УФ-светом, по сравнению с пленками на основе 2,4-толуилендиизоцианата (потеря прочности 72%) [85]. Для адамантансодержащих полиуретанов скорость газовыделения в этих условиях в два раза ниже, а скорость поглощения кислорода в 1,5 раза меньше, чем для полиуретанов на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата и 2,4-толуилендиизоцианата.

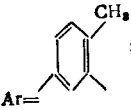
Другим преимуществом адамантансодержащих полиуретанов является их повышенная гидролитическая стойкость. Этот эффект особенно заметен, если адамантиленовая группа находится у сложноэфирной группы, т. е. для полиуретанов, полученных из адамантансодержащих олигоэфиргликолей [85]. Пленки, полученные из такого полиуретана, в 5%-ных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  не изменяются в течение трех месяцев и набухают всего на 3%, в то время как подобные полиуретаны из алифатических олигоэфиргликолей разлагаются через 20—25 дней.

Описаны продукты взаимодействия 1,3-адамантилендиизоцианата с 1,3-диаминоциклогексаном или 1,4-диаминобутаном, а также с 1,4-бутандиолом [66]. В первом случае получают полимочевины, растворимые в ДМФА и плавящиеся при  $275^\circ\text{C}$ , во втором — термопластичный пленкообразующий полиуретан.

## Свойства адамантансодержащих сетчатых полиуретанов \* [81]



R	R'	R''	M <sub>c</sub> (расчет)	[Ad] 10 <sup>3</sup> моль/г	σ <sub>p</sub>	ε <sub>0</sub> , %	ε <sub>00</sub> , %	Твердость по ТМ2, от. ед.	t <sub>p</sub> , °C	t <sub>н. p.</sub>
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	1280	0	9,3	450	1,5	0,56	—25÷—31	—
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	То же	—Ar—	1230	0	33,3	240	2,0	0,76	—15÷—22	270
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	»	—Ad—	1420	1,41	37,1	225	1,5	0,80	20÷80	265
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	»	—CH <sub>2</sub> AdCH <sub>2</sub> —	1480	1,35	23,5	380	2,5	0,60	2÷5	230
—Ad—	»	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	1050	1,72	32,9	320	2,0	0,67	0÷8	240
—Ad—	»	—Ar—	1060	1,75	42,1	120	2,0	0,90	70÷74	270
—Ad—	»	—Ad—	1170	3,25	41,2	140	2,2	0,91	60÷66	270
—Ad—	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	1080	1,48	34,1	350	1,5	0,60	—10÷—16	—
—Ad—	То же	—Ar—	1000	1,47	37,2	180	2,0	0,88	30÷36	—
—Ad—	»	—Ad—	1200	3,00	39,7	220	1,5	0,88	25÷30	250
Полиоксипропиленгликоль	»	—Ad—	1550	1,29	17,2	478	2,5	1,00	—22÷30	220
—Ad—	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	—CH <sub>2</sub> AdCH <sub>2</sub> —	1230	3,12	24,5	285	3,0	0,73	38÷45	—

\* Обозначения:  ; ε<sub>0</sub>—остаточная деформация при разрыве; M<sub>c</sub>—средняя молекулярная масса сетчатого полимера; t<sub>н. p.</sub> —температура начала разложения; остальные обозначения

параметров см. в сносках к табл. 1 и 4.



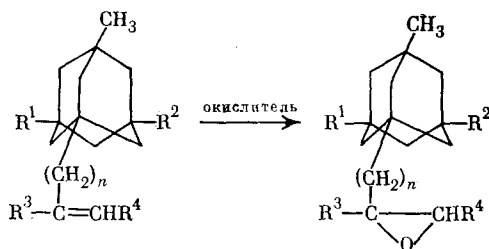
Изменение свойств линейных полиуретанов при облучении их УФ-светом  
(в аппарате светопододы АИПСТ-2-4-2) [83] \*

Диизоцианат	До облучения			После облучения		
	$\sigma_p$	$\epsilon_p$	$D$	$\sigma_p$	$\epsilon$	$D$
1,3-Адамантилендиизоцианат	3,3	187	0,1	2,2	122	0,14
4,4'-Дифенилметандиизоцианат	3,7	123	0,41	2,3	50	1,16
1,3-бис(Изоцианатометил)адамантан	3,1	346	0,1	2,2	245	0,14

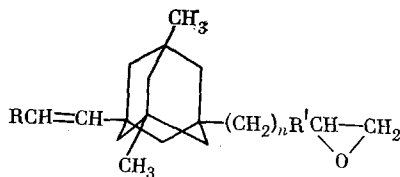
\* Обозначения:  $D$  — оптическая плотность, отн. ед., остальные обозначения см. в сноске к табл. 4.

## VI. ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Адамантансодержащие эпоксиды получены окислением соответствующих алкениладамантанов [86, 87]:



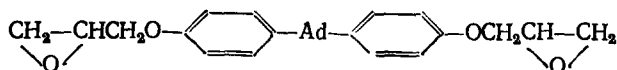
Окисляющими агентами служат органические и неорганические перекиси, гидроперекиси и перекись водорода. Окисление проводят в жидкой фазе в интервале температур от 5 до 50°С в присутствии  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Эпоксиды адамантана получают с выходом до 86% и очищаются перегонкой. Таким образом могут быть получены также винил- и аллилэпоксиадамантаны общей формулы:



Полимеризацией этих соединений в присутствии триизобутилалюминия и *трис*-ацетилацетоната алюминия получены полиэпоксиды, представляющие собой вязкие жидкости или твердые вещества и перспективные для использования в качестве присадок к смазочным маслам, адгезионных компонентов. Полиэпоксиды с винильными или аллильными группами могут вулканизоваться, давая резиноподобные материалы [86].

Реакцией 1,3-адамантандиола с ангидридом циклогексенкарбоновой кислоты получают диэфир, который эпосидированием с помощью надуксусной кислоты превращается в *бис*-3,4-эпоксициклогексанкарбоновый эфир 1,3-адамантандиола [88]. Продукт имеет температуру плавления 31—32°С и содержит 19,8% эпоксидных групп.

Исходным соединением для получения эпоксидных смол служит *бис*-фенол 5,7-диметиладамантана [89], который реагирует с эпихлоргидрином в присутствии  $\text{NaOH}$  при 85—100°С. После выделения и отмывки от солей, выполненных обычными приемами, эпоксидная смола формулы

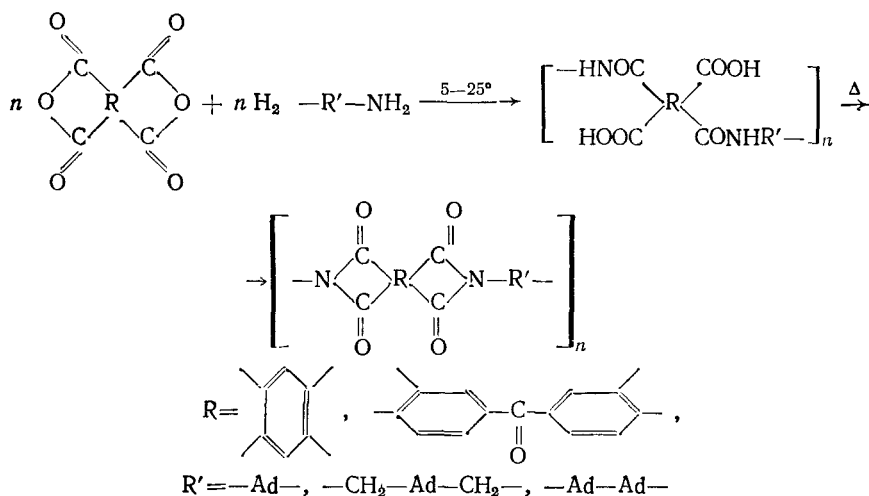


представляет твердый стеклообразный продукт янтарного цвета, плавящийся при 47° С.

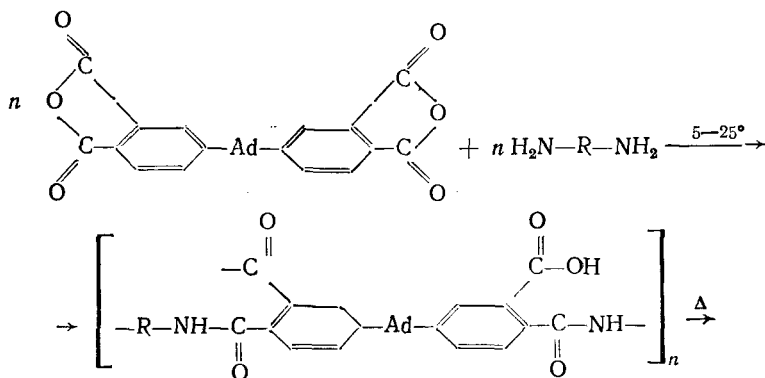
В работах [90, 91] исследовалось отверждение эпоксидных смол бисфенолов адамантана, 1,1'-биадамантана и изопропилидена при их нагревании. О степени отверждения судили по исчезновению полосы поглощения 415 см<sup>-1</sup> (эпоксидная группа) в ИК-спектрах и определению твердости образцов. Полное отверждение достигалось: для диглицидилового эфира изопропилиденбисфенола — за 13 ч при 165° С, для диглицидилового эфира бисфенола адамантана — за 20 ч при 200° С и диглицидилового эфира бисфенола 1,1'-биадамантана — за 88 ч при 250° С. Отвержденные эпоксидные смолы адамантана и 1,1'-биадамантана превосходят по тепло- и термостойкости полиэпоксид с изопропилиденовыми группами. Температуры размягчения составляют для них 250 и 220° С по сравнению с 180° С у полиэпоксида на основе изопропилиденбисфенола, а температуры начала потери веса — соответственно 390 против 340° С. Кроме того, они разлагаются при 400° С с большим коксовым остатком, чем соответствующие полиэпоксиды, не содержащие адамантановых циклов.

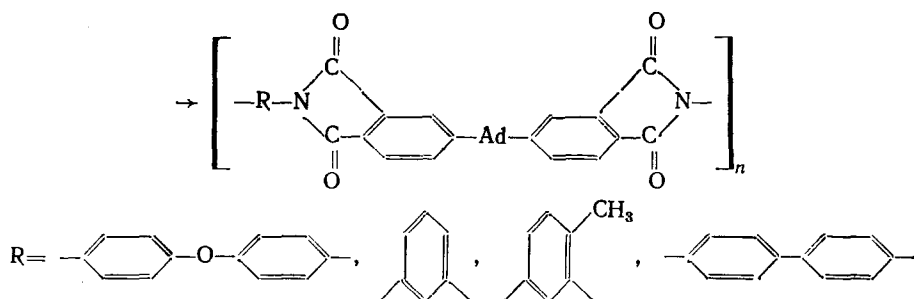
## ВИ. ЦИКЛОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ АДАМАНТАНА

Из циклоцепных полимеров с фрагментами адамантана в основной цепи наиболее изучены полиимиды. Их синтез был осуществлен по двухстадийной схеме. На первой стадии получают полиамидокислоту взаимодействием диамина адамантана с диангидридом ароматической тетракарбоновой кислоты [92, 93]:

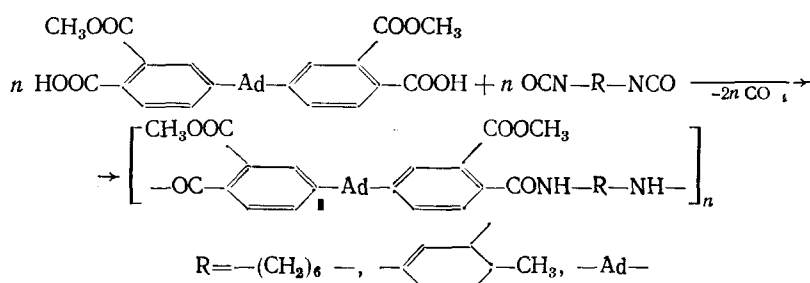


Полиамидокислота является промежуточным продуктом реакции между ароматическим диамином и 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил) адамантаном [94, 95]:





На второй стадии проводится циклодегидратация полиамидокислоты путем нагревания ее в вакууме при температуре до 300° С. Реакция между адамантансодержащим диангидридом и диамином адамантана приводит к низкомолекулярным полиамидокислотам, не растворимым в органических растворителях [92, 96]. Подобный результат наблюдался также при получении полиамидоэфиров взаимодействием диметилового эфира 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана с диизоцианатами [97]



Основность диаминов адамантана довольно высока ( $pK_a$ , 16,22—17,75) и для 1,3-бис(аминоэтил)адамантана она находится на уровне жирных аминов [98]. Образование низкомолекулярных полиамидокислот объясняется скорее их плохой растворимостью и пониженной реакционной способностью адамантансодержащего диангидрида [99].

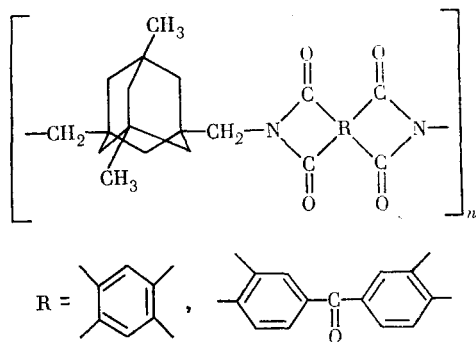
Высокомолекулярные растворимые адамантансодержащие полиаминокислоты с приведенной вязкостью до 4,8 дл/г получают при проведении указанных реакций в системе апротонный растворитель — неорганическая соль [100]. В присутствии LiCl, например, константы скорости реакций образования адамантансодержащих полиаминокислот увеличиваются в 5—5,5 раз [99].

Отличительной особенностью адамантансодержащих полиимидов является их высокая устойчивость к гидролизу, воздействию органических растворителей и некоторых химических агентов. Пленка из полиимида на основе 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и 4,4'-диаминодифенилового эфира теряет не более 14% первоначальной прочности после 5-дневной экспозиции в 10%-ном растворе NaOH и не растворяется в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в то же время полиимидная пленка на основе пиромеллитового диангидрида в аналогичных условиях разрушается [95].

Подобный эффект достигается также при использовании 1,3-бис(аминоэтил)адамантана [101]. Введение 20% этого диаминна вместо 4,4'-диаминодифенилового эфира при получении полиимида на основе пиромеллитового диангидрида увеличивает более чем в два раза гидролитическую стойкость полиимидной пленки.

Целый ряд растворимых адамантансодержащих полиимидов с высокой устойчивостью к гидролизу и повышенной термоокислительной стабильностью получен на основе кардовых диаминов и кардовых диангидридов [102—104]. Синтез их проводили в одну стадию при нагревании реагентов в нитробензоле до 210° С. Полиимиды размягчаются при нагревании и могут перерабатываться прессованием или поливом из раствора.

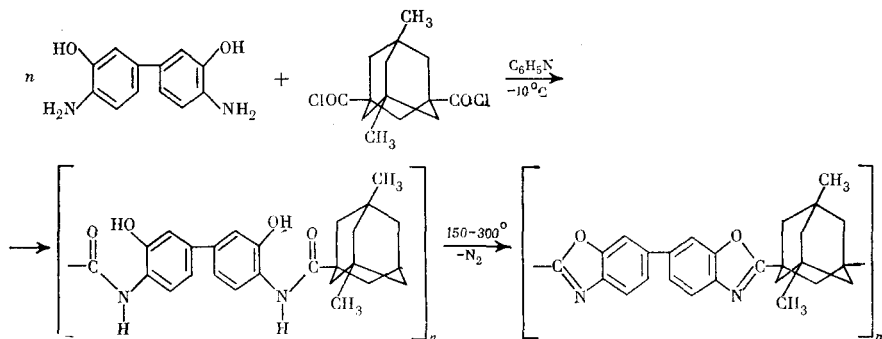
Интересной особенностью обладают полиимиды, полученные из диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и 1,3-бис(аминометил)-5,7-диметиладамантана [105, 106]:



Не уступая ароматическим полиимидам по термической стабильности, они бесцветны — в отличие от последних не имеют характерной желтой окраски. В сравнении же с подобными полиимидами на основе 1,3-диаминоадамантана они имеют более высокую молекулярную массу. Свойства синтезированных полиимидов представлены в табл. 9.

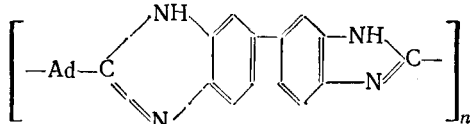
Термостойкие полиэфиримиды получают при взаимодействии ароматических диаминов с 1,3-адамантилен-бис-тримеллитовым диангидридом [107]. Имидизацию полученной на первой стадии полиамидокислоты (вязкость 5,5 Ст) проводят при 300°С в течение 16 ч. Полученная полиэфиримидная пленка не разлагается при нагревании до 390°С и имеет температуру стеклования 235°С.

Необычными свойствами обладают адамантансодержащие полибензоксазолы, полученные низкотемпературной поликонденсацией из хлорангидрида 5,7-диметил-1,3-адамантандикарбоновой кислоты и 3,3'-диоксидбензидина [109]:



Полученный на первой стадии форполимер с  $\eta_{\text{ln}}=1,13$  при прессовании в заданном температурном режиме дает бесцветную пленку, растворимую в воде. Термической циклизацией последней при ступенчатом подъеме температуры от 150 до 350°С получен бесцветный, растворимый в воде полибензоксазол. Пленка из него имеет  $\sigma_p=1,2$  МПа,  $E_p=210$  МПа и теряет ~10% в весе при нагревании до 500°С.

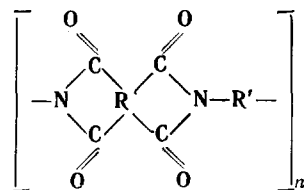
Описан синтез полибензимидазола из дифенилового эфира адамантандикарбоновой кислоты и 3,3'-диаминбензидина [110]:



Полимер имеет невысокую молекулярную массу ( $\eta_{\text{ln}}=0,19$ ), растворим в ДМФА и ДМСО, однако уступает ароматическим полибензимидазолам по термической стойкости: он начинает разлагаться в атмосфере азота при 540°С.

Свойства адамантансодержащих полиимидов

ТАБЛИЦА 9




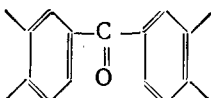
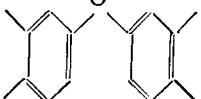
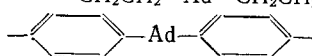
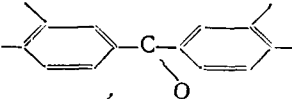
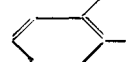
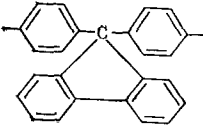
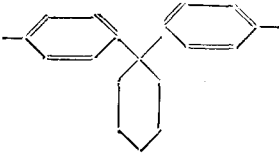

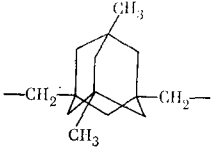
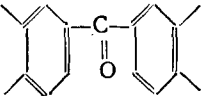
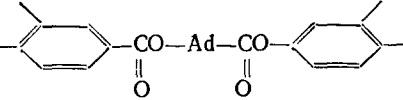
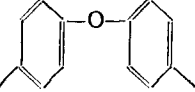
R	R'	* η <sub>пр</sub> (ПАК)	t <sub>р</sub> , °C	t <sub>н. р.</sub> , °C	Характеристики полимера **	Ссылки
	—Ad—	—	310	400	—	[93, 103]
То же	—CH <sub>2</sub> —Ad—CH <sub>2</sub> —	—	210	390	—	[93, 103]
»	—Ad—Ad—	—	—	330	—	[93]
	—Ad—	—	240	380	—	[93, 103]
То же	—CH <sub>2</sub> —Ad—CH <sub>2</sub> —	—	200	340	σ <sub>р</sub> =131,3	[93, 103]
»	—Ad—Ad—	—	—	330	—	[93]
	—Ad—	0,10	230	360	кристаллич.	[104, 108]
То же	—CH <sub>2</sub> —Ad—CH <sub>2</sub> —	0,87	215	450	аморфн.	[104, 108]
»	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —Ad—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	0,44	165	410	То же	[104, 108]
»		0,78	305	440	»	[104, 108]
	—Ad—	0,26	290	430	»	[104, 108]
						



ТАБЛИЦА 9 (окончание)

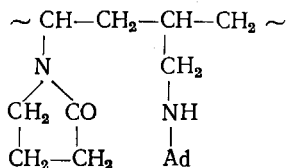
R	R'	$\eta_{\text{пр}}^*$ (ПАК)	$t_p$ , °C	$t_{\text{н. р.}}$ , °C	Характеристики полимера **	Ссылки
То же		1,26	—	425	—	[102]
»		0,68	—	410	—	[102]
		—	—	370	—	[105, 106]
	То же	—	—	370	—	[105, 106]
		—	235	390	—	[107]

\* В N-метилпирролидоне-2, при 25° С; ПАК — полиамидокислота.

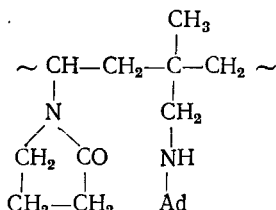
\*\* Обозначения и размерности параметров см. в сносках к табл. 1,4.

# VIII. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

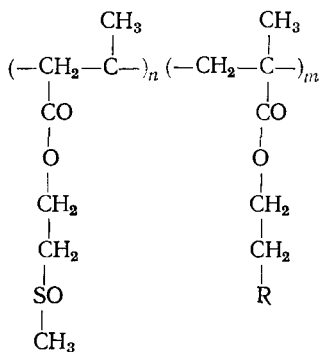
Прогресс в химии адамантана в большой степени связан с биологической активностью некоторых его функциональных производных [6, 21]. Однако в области полимерных производных адамантана, используемых в медицине, известно всего несколько работ. Как потенциальные противовирусные агенты предложены сополимеры N-винилпирролидона и N-аллиламиноадамантана [111]:



а также восстановленные продукты взаимодействия 1-аминоадамантана с сополимером N-винилпирролидона и кротонового альдегида [111]:



В другой работе [112] описаны водорастворимые сополимеры 2-(метилсульфинил)этилметакрилата с 2-N-(1'-адамантил)мочевиноэтилметакрилатом (I) и четвертичной аммониевой солью N-(1-адамантил)хлорацетамида с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (II):

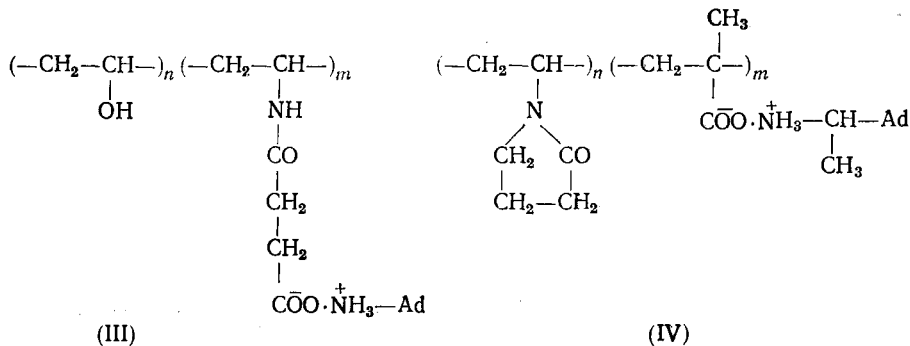


(I), R=—NH—CO—NH—Ad;

(II), R=—N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>CONH—Ad

Оказалось, что антивирусной активностью обладает только сополимер (II), содержащий аммонийные группировки.

Более подробно изучены полимерные комплексы солевого типа, полученные обработкой 1-аминоадамантаном (III) и 1-(2'-аминоэтил)адамантаном (IV) сополимеров поливинилового спирта, N-винилпирролидона с N-виниламидоуксусной и кротоновой кислотами [113, 114]:



(III)

(IV)



Исследование полимерных продуктов показало, что они менее токсичны, чем хлоргидраты аминопроизводных адамантана, а срок профилактического действия их в пять раз больше. На их основе разработаны два лечебных препарата пролонгированного противовирусного действия.

\* \* \*

Анализ опубликованных работ позволяет с определенностью сделать вывод, что введение полиэдрической молекулы адамантана в состав полимеров существенно улучшает некоторые их свойства. В своем большинстве адамантансодержащие полимеры являются термостойкими и размягчаются при высоких температурах. Важной чертой, присущей таким полимерам, является высокая устойчивость к окислению и гидролизу, воздействию света и растворителей. По этим свойствам адамантансодержащие полимеры превосходят известные промышленные полимеры и могут найти применение в различных отраслях техники.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Сарисшвили И. Г., Бекасова Н. И. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки и техники, 1975, т. 8, с. 5.
2. Несмеянов А. Н. Вестн. АН СССР, 1971, № 8, с. 25.
3. Landa S. Chem. Listy, 1933, v. 27, p. 443.
4. Schleyer P. R., Donaldson M. M., Nikolas R. D., Cupas C. Org. Synth., 1962, v. 42, p. 8.
5. McKervoy M. A. Chem. Soc. Rev., 1974, v. 3, p. 479.
6. Daves W. I., Grunert R. R., Hoff R. E., McGahan I. W., Neumeyer E. M., Paulshock M., Watts J. C., Wood T. R., Hermann E. C., Hoffman C. E. Science, 1964, v. 144, p. 862.
7. Landa S., Kriebel S., Knoblock E. Chem. Listy, 1954, v. 48, p. 61.
8. Stetter H. Angew. Chem., 1954, B. 66, S. 217.
9. Stetter H. Ibid., 1964, B. 74, S. 361.
10. Landa S. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1962, v. 31, p. 123.
11. Fort R. C., Schleyer P. R. Chem. Rev., 1964, v. 64, p. 277.
12. Ланда С. Нефтехимия, 1967, т. 7, с. 476.
13. Bernaert E. Ind. Chim. Belge, 1970, v. 35, p. 715.
14. Севостьянова В. В., Краюшкин М. М., Юрченко А. Г. Успехи химии, 1970, т. 34, с. 1721.
15. Weidenhoffer Z., Hala S. Sbornik Vysoké Skoly chemicko-technologické v Praze, 1971, v. 22, p. 7.
16. Bingham R. C., Schleyer P. R. Topics in Current Chemistry. Berlin: Springer Verlag, 1971, v. 18, p. 1.
17. Landa S. Period. Polytechn., Chem. Eng. Prague, 1972, v. 16, p. 169.
18. Osawa E., Schleyer P. R., Bingham R. C., Engler E. M. Кагаку — но рёнки, 1973, т. 27, № 1, с. 87; № 2, с. 184; № 3, с. 216; № 4, с. 365; № 5, с. 456; № 6, с. 547; Пер. с японск. № II 62153—62158, М.: ВЦП, 1976.
19. Majerski Z., Skare D., Janiatovic. Kem. u ind., 1978, v. 27, p. 489.
20. Аверина Н. В., Зефиоров Н. С. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1077.
21. Ковалев И. Е. Хим.-фарм. ж., 1978, т. 11, с. 19.
22. Fort R. S. Adamantane. The Chemistry of Diamond Molecules. New York. Dekker, 1976.
23. Сакурада П., Кобунси Како. Polym. Appl., 1972, v. 21, p. 382; Пер. с японск. № Ц-11530, М.: ВЦП, 1974.
24. Hala S. Chem. Listy, 1977, v. 71, p. 18.
25. Миронов В. Ф., Гар Т. К., Федотов Н. С., Эверт Г. Е. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 485.
26. Reinhardt H. F. J. Polym. Sci., 1964, v. B2, p. 567.
27. Pincock R. E., Topurka E. J., Scott W. B. Пат. США 3649702 (1972); РЖХим, 1972, 23 H91.
28. Pincock R. E., Schmidt J., Scott W. B., Topurka E. J. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 3958.
29. Storesund H. I. Tetrahedron Letters, 1971, p. 3911.
30. Касаточкин В. И., Кудрявцев Ю. П., Элизен В. М., Егорова О. И., Сладков А. М., Коршак В. В. ДАН СССР, 1976, т. 231, с. 1358.
31. Schneider A. Пат. Франции 1570330 (1969); С. А., 1969, v. 72, 89899.
32. Schneider A. Пат. США 3563919 (1971), РЖХим., 1971, 20С284.
33. Юрченко А. Г., Зосим Л. А., Мурзинова З. Н., Красуцкий П. А. Авт. свид. СССР 521951 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 27, с. 24.
34. Зосим Л. А., Довгань Н. А., Юрченко А. Г. Авт. свид. СССР, 478840 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 28, с. 58.
35. Capaldi E. C., Borchert A. E. Пат. США 3457318 (1969); С. А., 1969, v. 71, 81931.
36. Duling I. N., Schneider A., Moore R. E. Пат. Франции 1565698 (1969); С. А. 1969, v. 71, 125245.

37. *Duling I. N., Schneider A., Moore R. E.* Пат. США 3639362 (1972); РЖХим., 1972, 20С302.
38. *Duling I. N.* Пат. США 3533947 (1970); РЖХим., 1971, 17П241.
39. *Новиков С. С., Хардин А. П., Радченко С. С., Злотин С. Г., Орлинсон Б. С.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2765.
40. *Reinhardt H. F.* Пат. США 3342880 (1968); РЖХим., 1969, 14С220.
41. *Reinhardt H. F.* Пат. США 3378587 (1968); РЖХим., 1969, 23Н149.
42. *Nozakura S., Okamoto T., Toyora K., Murahashi S. J.* Polym. Sci., 1973, v. 11, p. 1043.
43. *Wilson J. C.* Ibid., 1976, v. 14, p. 2937.
44. *Stetter H., Gartner J., Tacke P.* Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 171.
45. *Салазкин С. Н., Виноградова С. В., Коршак В. В., Толстиков Г. А., Федосеевко Н. М., Кульков А. А., Лерман Б. М., Галин Ф. З.* В кн.: Химия полиэдранов. Тез. докл. научн. конф. Волгоград, 1976, с. 64.
46. *Duling I. N., Schneider A., Driscoll G. L.* Пат. США 3467627 (1969); РЖХим., 1970, 20С382.
47. *Duling I. N., Schneider A., Driscoll G. L.* Пат. Франции 1540749 (1968); С. А., 1969, v. 71, 31295.
48. *Driscoll G. L.* Пат. Франции 1568379 (1969); С. А., 1970, v. 72, 4035.
49. *Flavell W.* Chem. and Ind., 1969, p. 397.
50. *Hoki T., Toyomoto K., Matsumoto Y., Suzuoki K., Waki K.* Пат. Японии 75—21090 (1975); С. А., 1975, v. 83, 79978.
51. *Driscoll G. L.* Пат. США 3497472 (1971); РЖХим., 1971, 7С463.
52. *Feinstein A. I., Fields E. K.* Пат. США 4142036 (1979); РЖХим., 1979, 19С333.
53. *Хардин А. П., Радченко С. С., Новиков С. С.* Авт. свид. СССР 341812 (1972); Бюл. изобр., 1972, № 19, с. 104.
54. *Хардин А. П., Радченко С. С., Новиков С. С.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 2098.
55. *Duling I. N., Schneider A., Driscoll G. L.* Пат. США 3639351 (1972); РЖХим., 1972, 22С228.
56. *Гуреев Н. Г., Радченко С. С., Хардин А. П.* В кн.: Функциональные органические соединения и полимеры. Тр. Волгоградского политехн. ин-та. Волгоград, 1973, с. 32.
57. *Новиков С. С., Радченко С. С., Хардин А. П.* В кн.: Химия и химическая технология. Тр. Волгоградского политехнич. ин-та. Волгоград, 1971, с. 32.
58. *Гелахвили Н. С.* В кн.: Исследования в области синтеза и модификации высокомолекулярных соединений, Тбилиси, 1979, с. 14.
59. *Беридзе Л. А., Майсурадзе Н. А., Абмерова С. В., Дохтурашвили Н. С., Папавва Г. Ш., Цискаришвили П. Д., Гелахвили Н. С., Виноградова С. В.* В кн.: Синтез и свойства некоторых новых полимерных материалов. Тбилиси: Мецниереба, 1974, с. 19.
60. *Thompson R. M., Duling I. N.* Пат. США 3738960 (1973); С. А., 1973, v. 79, 79506.
61. *Thompson R. M., Duling I. N.* Пат. США 3738965 (1973); С. А., 1973, v. 79, 67074.
62. *Thompson R. M., Duling I. N.* Пат. США 3753950 (1973); РЖХим., 1974, 14С383.
63. *Hoagland M. E., Duling I. N.* Пат. США 3516968 (1970); РЖХим., 1971, 8С292.
64. *Hoagland M. E., Duling I. N.* Пат. США 3516969 (1970); РЖХим., 1971, 8С293.
65. *Папавва Г. Ш., Гелахвили Н. С., Беридзе Л. А., Цискаришвили П. Д.* Сообщ. АН ГССР, 1977, т. 88, с. 597.
66. *Elmore L. M.* Пат. США 3301827 (1965); С. А., 1967, 66, 76848.
67. *Driscoll G. L.* Пат. США 3464957 (1969); С. А., 1969, 71, 92078.
68. *Thompson R. M.* Пат. США 3832332 (1974); РЖХим., 1975, 13Т595.
69. *Flavell W., Nodar-Blanco A.* Пат. Великобритании 1192281 (1970); РЖХим., 1971, 4С342.
70. *Thompson R. M.* Пат. США 3991038 (1976); РЖХим., 1977, 12С328.
71. *Dyson E., Harper F., Montgomery D. E., Sewell J. H., Tregonning K.* Пат. Великобритании 1133084 (1973).
72. *Tregonning K., Dyson E. J.* Appl. Polym. Sci., 1972, v. 16, p. 1911.
73. *Dyson E., Montgomery D. E., Tregonning K.* Polymer, 1972, v. 13, p. 85.
74. *Montgomery D. E., Tregonning K., Blakey P. R.* Ibid., 1972, v. 13, p. 43.
75. *Duling I. N., Driscoll G. L., Moore R. E.* Пат. США 3692750 (1972); РЖХим., 1973, 13С347.
76. *Duling I. N., Driscoll G. L., Moore R. E.* Пат. Франции 1536229 (1968); С. А., 1969, v. 71, 13558.
77. *Хардин А. П., Гуреев Н. Г.* В кн.: Функциональные органические соединения и полимеры. Тр. Волгоградского политехнич. ин-та, Волгоград, 1972, с. 49.
78. *Moore R. E.* Пат. США 3646095 (1972); РЖХим., 1973, 1Н96.
79. *Гуреев Н. Г., Радченко С. С.* В кн.: Функциональные органические соединения и полимеры. Тр. Волгоградского политехнич. ин-та. Волгоград, 1977, с. 87.
80. *Гуреев Н. Г., Радченко С. С.* Там же, 1977, с. 94.
81. *Новиков С. С., Гуреев Н. Г., Радченко С. С.* В кн.: Химия и технология элементоорганических полупродуктов и полимеров. Межвузовск. сб. Волгоград, 1979, с. 58.
82. *Новожилова О. С., Наумов В. С., Хлыстадова Т. К., Невский Л. В., Хардин А. П., Гуреев Н. Г.* Авт. свид. СССР 507594 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 11, с. 77.
83. *Хардин А. П., Гуреев Н. Г., Радченко С. С., Першин В. В.* Авт. свид. СССР 647313 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 6, с. 85.
84. *Хардин А. П., Гуреев Н. Г., Радченко С. С., Першин В. В.* Авт. свид. СССР 589241 (1978); Бюл. изобр., 1978, № 3, с. 71.
85. *Новиков С. С., Хардин А. П., Гуреев Н. Г., Радченко С. С.* Высокомолек. соед., 1976, т. А18, с. 619.

86. Borchert A. E., Capaldi E. C. Пат. США 3536732 (1970); РЖХим., 1971, 14С294.
87. Borchert A. E., Capaldi E. C. Пат. США, 3676375 (1972); РЖХим., 1973, 8С375.
88. Батог А. Е., Савенко Т. В., Петько И. П., Строганов В. Ф., Моисеев И. К. Авт. свид. СССР 593432 (1980), Бюл. изобр., 1980, № 9, с. 320.
89. Thompson R. M., Duling J. N. Пат. США 3795658 (1974); РЖХим., 1975, 6С462.
90. Pezdirtz G. F., Guidotti V. J. Polym. Sci., Appl. Polym. Sympos, 1973, № 22, p. 101.
91. Burreson B. J., Levine H. H. J. Polym. Sci., Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 215.
92. Радченко С. С., Хардин А. П., Новаков И. А., Кондрашова Т. С. В кн.: Функциональные органические соединения и полимеры. Тр. Волгоградского политехнич. ин-та, Волгоград, 1972, с. 43.
93. Новиков С. С., Хардин А. П., Новаков И. А., Радченко С. С. Высокомолек. соед., 1974, т. Б16, с. 155.
94. Новиков С. С., Хардин А. П., Радченко С. С., Новаков И. А., Зуб Н. М., Но Л. В. Авт. свид. СССР 514856 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 19, с. 62.
95. Новиков С. С., Хардин А. П., Новаков И. А., Радченко С. С. Высокомолек. соед., 1976, т. Б18, с. 462.
96. Новиков С. С., Хардин А. П., Радченко С. С., Новаков И. А., Першин В. В. Там же, 1976, т. Б18, с. 35.
97. Новиков С. С., Новаков И. А., Радченко С. С. В кн.: Функциональные органические соединения и полимеры. Тр. Волгоградского политехнич. ин-та, Волгоград, 1977, с. 98.
98. Королев Б. А., Хардин А. П., Радченко С. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1632.
99. Новиков С. С., Хардин А. П., Выгодский Я. С., Радченко С. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Бакумова В. Н. Высокомолек. соед., 1979, т. Б21, с. 315.
100. Новиков С. С., Хардин А. П., Новаков И. А., Радченко С. С. Там же, 1976, т. А18, с. 1146.
101. Новиков С. С., Хардин А. П., Радченко С. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Блинов В. Ф., Горелов В. П., Замах В. П. Авт. свид. СССР 682507 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 32, с. 85.
102. Новиков С. С., Хардин А. П., Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Радченко С. С., Орлинсон Б. С., Новаков И. А. Авт. свид. СССР 615099 (1978); Бюлл. изобр., 1978, № 26, с. 81.
103. Новиков С. С., Хардин А. П., Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Радченко С. С., Орлинсон Б. С., Новаков И. А. Авт. свид. СССР 615100 (1978); Бюл. изобр., 1978, № 26, с. 81.
104. Выгодский Я. С., Радченко С. С., Овчинникова И. П., Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Бакумова В. Н. В кн.: Химия и технология элементоорганических полупродуктов и полимеров. Межвузовск. сб. Волгоград, 1979, с. 88.
105. Thompson R. M. Пат. США 3814735 (1974), РЖХим., 1975, 16С362.
106. Thompson R. M. Пат. США 3847872 (1974), РЖХим., 1975, 16, с. 296.
107. Feinstein A., Fields E. K. Пат. США 3976665 (1976); РЖХим., 1977, 11Н146.
108. Коршак В. В., Новиков С. С., Виноградова С. В., Хардин А. П., Выгодский Я. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Радченко С. С. Высокомолек. соед., 1979, т. Б21, с. 248.
109. Bellman G. G., Groult A. M., Arendt J. H. Пат. ФРГ 2330542 (1974); С. А., 1974, v. 81, 26212.
110. Moon S., Schwartz A. L., Hecht J. K. J. Polym. Sci., 1970, v. A-1, p. 3655.
111. Holt P., Thadani C. Makromolek. Chem., 1973, v. 169, p. 55.
112. Ringsdorf H., Ritter H., Rolly H. Ibid., 1976, v. 77, p. 741.
113. Николаев А. Ф., Бондаренко В. М., Шальнова Л. И. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 1601.
114. Клубикова Л. Е., Шальнова Л. И., Рупышев В. Г., Бондаренко В. М., Николаев А. Ф. В кн.: Водорастворимые полимеры и их применение. Л.: ЛДНТП, 1976, с. 25.

Волгоградский политехнический институт