

УДК 541.11

**ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
С ПРОИЗВОДНЫМИ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

*Карякин Н. В., Рабинович И. Б., Русанов А. Л.*

Обобщены литературные данные о кинетических и термодинамических характеристиках поликонденсации ароматических диолов, диаминов, тетрааминов и их производных с диангидридами тетракарбоновых кислот и дигалогенангидридами дикарбоновых кислот в амидных растворителях. Особое внимание уделено анализу зависимости физико-химических параметров поликонденсации от природы нуклеофильного и электрофильного реагентов.

Библиография — 157 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1009
II. Влияние растворителей на процессы низкотемпературной поликонденсации . . . . .	1009
III. Комплексы с переносом заряда в реакциях поликонденсации . . . . .	1014
IV. Кинетические характеристики реакций ароматических диолов, диаминов и их производных с диангидридами и дигалогенангидридами карбоновых кислот . . . . .	1016
V. Термодинамика реакций . . . . .	1020
VI. Заключение . . . . .	1029

**I. ВВЕДЕНИЕ**

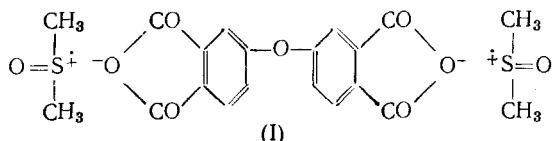
В настоящее время поликонденсация в растворе широко используется в промышленной практике; по использованию в промышленности различных поликонденсационных процессов, этот способ уступает лишь поликонденсации в расплаве (см. [1], с. 130). Методами низкотемпературной поликонденсации в растворе получают ароматические полиамиды, полиарилаты и другие термостойкие полимеры. Этот тип поликонденсации начали широко использовать и в связи с разработкой двухстадийного метода синтеза полигетероариленов. При таком синтезе на первой стадии путем поликонденсации ароматических диаминов и их производных с диангидридами или дигалогенангидридами карбоновых кислот получают промежуточные или так называемые преполимеры, которые на второй стадии процесса путем твердофазной циклодегидратации при повышенных температурах превращают в конечные гетероциклоценные полимеры.

В литературе описано большое число исследований процессов низкотемпературной поликонденсации в растворе; в данном обзоре предпринята попытка систематизировать и обобщить результаты этих исследований.

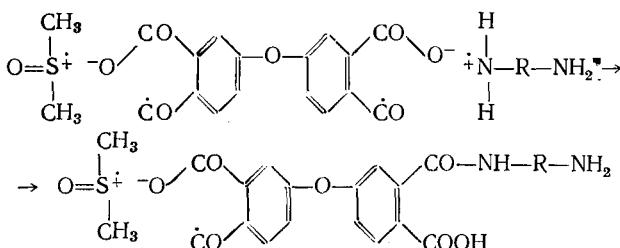
**II. ВЛИЯНИЕ РАСТОВРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

При рассмотрении механизма поликонденсации в растворе многие авторы высказывают предположение об образовании комплексов диангидридов поликарбоновых кислот и, особенно, дигалогенангидридов дикарбоновых кислот с полярными растворителями [2—8]. Авторами работы [8], например, при исследовании реакции бензидина, 4,4'-диамино-дифенилметана и 4,4'-диаминодифенилового эфира с диангидридом 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты в растворе диметилсуль-

фоксида (ДМСО) предположено образование аддукта ангидрида — растворитель строения:



Чем выше нуклеофильность растворителя, тем более стабилен подобный комплекс и тем выше его концентрация в растворе. По-видимому, этим можно объяснить различие молекулярных масс полiamидокислот, получаемых в различных растворителях при прочих равных условиях, что наблюдалось в работах [2, 7]. Указанный комплекс вступает в реакцию с диамином, образуя новый аддукт:



Переход одного из протонов обуславливает возникновение амидной связи и образование молекулы полiamидокислоты [5].

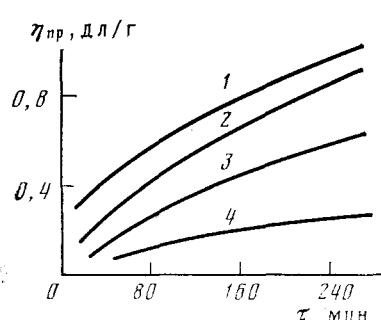
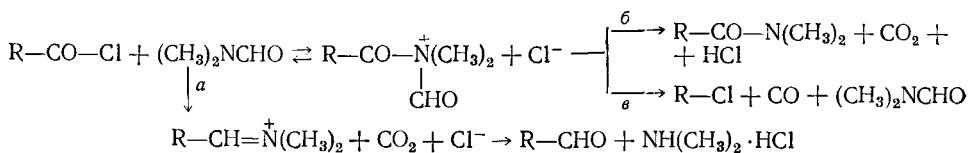


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полiamидокислоты в ДМФА, полученной при  $T = 303$  К по реакциям: 1 — ДАФЭ + АБ, 2 — ДАФЭ + АБ · ДМСО, 3 — ДАФЭ + АБ · ДМАА; 4 — ДАФЭ + АБ · ДМФА; (обозначения см. в тексте) [9]

Указывая на возможность выделения таких комплексов, авторы работ [9, 10] приводят результаты сравнительного изучения скорости взаимодействия их с диаминами в среде полярных растворителей. В качестве объектов исследования были выбраны комплексы диангидридов пиромеллитовой кислоты (ПМДА) и 3,6-эндоэтен-9-бицикло-2,4-октан-1,2,9,10 - тетракарбоновой кислоты (АБ) с ДМСО, N,N-диметилформамидом (ДМФА) и N,N-диметилацетамидом (ДМАА). В качестве аминного компонента были взяты *m*-фенилендиамин (*m*-ФДА), 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАФЭ) и 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДМ). Как и в случае АБ, так и ПМДА (рис. 1) наблюдается большая скорость процесса, чем скорость взаимодействия соответствующих комплексов. При этом полярность растворителя, входящего в состав комплекса, в значительной степени влияет на его реакционную способность. Аналогичные выводы сделаны в работах [10—12], где методом ИК-спектроскопии показано, что в растворе ДМСО возникают комплексы полiamид — растворитель, природа которых в сильной степени влияет на молекулярную массу образующегося полимера.

При исследовании реакций синтеза ароматических полiamидов с дихлорангидридами карбоновых кислот в растворителях амидного типа показано, что совершенно непригодным для этих целей является ДМФА. Невозможность получения высокомолекулярных соединений в указанном растворителе [13, 14] и резкое снижение вязкости реакционного раствора при предварительном растворении дигалогенангидридов в других амидных растворителях указывают на протекание побочных реакций, основной из которых является взаимодействие дигалогенангидридов с амидными растворителями [4, 15—17]. Достаточно подробно этот

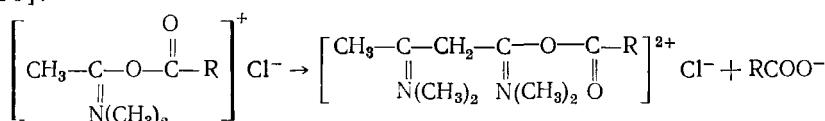
вопрос рассмотрен в работах [16–18] на примере взаимодействия ряда дигалогенангидридов с ДМФА. Так, авторами работы [18] установлено, что в растворе хлорангидрида карбоновой кислоты в ДМФА одновременно могут образовываться два типа солей вследствие атаки электрофильным центром хлорангидрида атомов кислорода или азота ДМФА:



Если в реакции с ДМФА участвует хлорангидрид, в котором благодаря структурным особенностям ослаблена связь R—C, то происходит декарбоксилирование (путь *a*) или декарбонилирование (путь *b*) соответствующих солей хлорангидрида с ДМФА, что приводит к образованию альдегида или хлоралкана. Если же в реакцию с ДМФА вводится хлорангидрид кислоты, не способной к декарбоксилированию, то в более жестких условиях происходит переамидирование, приводящее к образованию диметиламида соответствующей кислоты (путь *b*).

Авторами работы [19] на примере реакции взаимодействия анилина с галогенангидридами кислот различного строения в ДМФА и DMAA показано, что при комнатной температуре ацилирование анилина в ДМФА приводит к образованию не только соответствующих анилидов, но также значительных количеств (до 50%) N,N-диметил-N'-фенилформамидина. Это значит, что при проведении реакции в среде ДМФА взаимодействие протекает через образование промежуточных аддуктов (I) (схема 1)) галогенангидридов с ДМФА, причем реакция образования аддукта является обратимой. При добавлении в систему анилина равновесие смещается в сторону образования аддукта, константа скорости взаимодействия которого с анилином значительно выше константы скорости ацилирования анилина галогенангидридом.

Резкое понижение молекулярной массы полимеров при предварительном растворении галогенангидридов в ДМФА и других полярных растворителях в работе [20] объясняется протеканием иных по сравнению со схемой (I) побочных процессов. Например, такой реакцией может быть самоконденсация аддукта ДМАА с галогенангидридом по схеме [10]:



На примере реакции ацилирования анилина дихлорангидридом изофталевой кислоты в растворе ДМАА авторы работы [16] убедительно показали, что количество анилина, не вступившего в реакцию, увеличивается при увеличении времени выдержки дихлорангидрида в ДМАА, а также при увеличении концентрации соли в том же растворителе. Аналогичные результаты получены и при анализе условий синтеза политефталамида на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира.

По мнению авторов работы [21], в амидно-солевых растворителях наряду с другими реакциями [14, 15] может происходить образование олигоангидридов. В таком случае присутствие в растворе хлоридов металлов при синтезе ароматических полиамидов вызывает, наряду с повышением растворимости полимеров, увеличение химической активности растворителя по отношению к исходным мономерам. Это приводит к уменьшению молекулярной массы образующегося полимера [16]. В связи с этим для получения полимеров с высокой молекулярной массой необходимо изыскивать пути уменьшения доли реакций комплексообразования мономеров с растворителем. Так, в [1] показана возможность использования активных растворителей. В работе [22] предлагается использовать дифторангидриды вместо более реакционноспособных

ТАБЛИЦА 1

Энталпии растворения  $\Delta H_{solv}^0$  дихлорангидрида изофталевой кислоты в органических растворителях при 298 К [35]

Растворитель	$-\Delta H_{solv}^0$ , кДж/моль	Растворитель	$-\Delta H_{solv}^0$ , кДж/моль
Четыреххлористый углерод	27,6	Тетраметилмочевина	18,0
Нитробензол	22,6	N-Метилпирролидон	43,9
Метиленхлорид	21,3	Диметилацетамид	57,3
Толуол	20,9	Пирролидон	157,7
Тетрахлорэтан	18,4	Диметилформамид	204,6
Тетрагидрофуран	16,7		

дихлорангидридов. С целью ослабления комплексообразования не рекомендуется предварительное растворение дигалогенангидрида в амидном растворителе [4].

Анализ условий проведения процесса поликонденсации при синтезе ароматических полиамидов в амидных растворителях выполнен авторами работы [23], которые, в частности, показали, что увеличение скорости дозирования дихлорангидрида и, особенно, применение твердого дихлорангидрида приводят к образованию более высокомолекулярного полиамида. Аналогичные результаты получены авторами работ [24—26]. Они нашли, что полимер наибольшей молекулярной массы получается в том случае, когда к раствору диамина небольшими порциями прибавляется сухой диангидрид. Изменение порядка прибавления реагентов не позволяет получить растворы достаточно высокой вязкости. К подобным же выводам пришли и авторы работ [27—29] на примере изучения реакции поликонденсации фенолфталеина с дихлорангидридом терефталевой кислоты в различных растворителях, а также авторы работы [4], которые исследовали реакцию дигидразида и дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира в растворе гексаметилфосфортиамида.

Таким образом, как это уже было отмечено Соколовым (см. [1], с. 144), очень важным является введение количественной оценки степени активности растворителя по отношению к исходным мономерам. В литературе предлагается несколько способов такой оценки. Например, при изучении закономерностей низкотемпературной полиэтерификации в ряде растворителей [30—33], а также при изучении реакции бис-(4-окси-3-хлорфенил-2,2-пропана) с дихлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина [34] была установлена тенденция к уменьшению молекулярной массы полиарилатов с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Другим способом подобной оценки является изучение реакций с участием модельных соединений в различных растворителях. Подробно этот вопрос рассмотрен в монографии [1], где проанализированы результаты работ по изучению реакций конденсации анилина с дихлорангидридами изо- и терефталевой кислот.

По мнению Соколова [1], для количественной оценки относительной активности комплексообразования растворителей с исходными веществами очень удобен термохимический метод. В качестве примера в табл. 1 приведены полученные в работах [22, 35, 36] величины энталпии растворения ( $\Delta H_{solv}^0$ ) дихлорангидрида изофталевой кислоты в органических растворителях. Сильно различающиеся величины  $\Delta H_{solv}^0$  при 298 К свидетельствуют о сравнительно сильном взаимодействии дихлорангидрида изофталевой кислоты с амидными растворителями и, наоборот, слабом — со всеми другими. О последнем свидетельствуют и результаты изучения диаграмм вязкость (плотность) — состав [35] для системы дихлорангидрид изофталевой кислоты — тетрагидрофуран при

323 К. Обе эти зависимости линейны во всей области составов, что указывает на отсутствие специфического взаимодействия между компонентами. Значения характеристической вязкости растворов полиизофталамида, полученного в среде ДМАА и ДМФА, равны 1,5 и 0,07 дL/g соответственно ( $c=0,5$  масс. %,  $T=293$  К). Эти результаты согласуются с данными [14] по изучению реакции анилина с дихлорангидридом изофталевой кислоты в ДМФА и ДМАА. Показано [14], что при проведении реакции в ДМФА образуется до 70%monoанилида, в то время как в ДМАА содержание monoанилида не превышает 2—5% при тех же условиях.

Взаимодействие хлорангидридов с растворителями амидного типа зависит не только от природы последних, но и от химического строения исходного дихлорангидрида [35]. Полученные в работе [36] результаты свидетельствуют, во-первых, о большей активности дихлорангидридов ароматических карбоновых кислот по сравнению с дихлорангидридами алифатических кислот и, во-вторых, о том, что активность галогенангидридов ароматических кислот по отношению к амидным растворителям убывает в ряду: бромиды > хлориды > фториды. Эти результаты хорошо коррелируют с данными о синтезе полимеров: чем выше энталпия взаимодействия галогенангидрида с растворителем, тем меньше молекулярная масса образующегося полимера (см. [1], с. 148).

Как было показано в работе [37], ароматические диамины также способны взаимодействовать с растворителями с образованием побочных продуктов. Так, при нагревании раствора 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона в ДМАА выделяется 87,5% диметиламина от теоретического количества. Однако в растворахベンзидина, 3,3'-диоксибензидина и 2,2-бис-(4-окси-3-аминофенил)пропана в ДМАА после двухчасовой выдержки при 298 К обнаружен [37] диметиламин только в количестве 1,9; 2,15 и 5,4% соответственно. Но, если ДМАА способен ацилировать аминогруппу мономера, то такая реакция должна иметь место и на более поздних стадиях поликонденсации. Этот вывод был подтвержден [37] на примере синтеза поли-4,4'-диокси-3,3'-(изофталамидо)дифенилсульфона, при котором происходит не только обрыв цепи, но и деструкция полимера.

В качестве иллюстрации к сказанному можно привести и исследование стабильности значения приведенной вязкости растворов полiamидокислот на основе пиromеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира [3] или бис-(4-аминодифенилового эфира) гидрохинона [38]. При этом было обнаружено, что стабильность полiamидокислоты в растворе ДМФА и ДМСО примерно одинакова и существенно ниже, чем в случае N-метилпирролидона (МП). Сравнивая величины энергии активации деструкции полимеров в различных растворителях (50 кДж/моль в ДМФА, 63 кДж/моль в ДМСО и 83 кДж/моль в N-метилпирролидоне) с данными по гидролизу амидной связи (75—85 кДж/моль), можно сделать вывод [3, 38], что распад полiamидокислот в амидных растворителях преимущественно происходит в результате разрыва амидной связи.

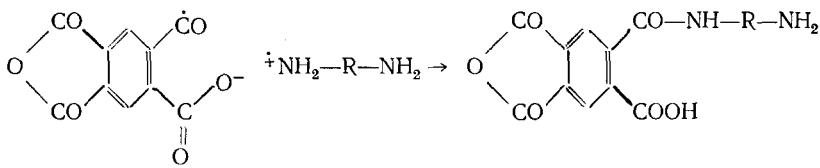
Из изложенного выше следует, что выбор растворителя для реакции поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот или дигалогенангидридов дикарбоновых кислот с ароматическими диаминами и диолами играет весьма важную роль в синтезе соответствующих высокомолекулярных соединений. Для тех же целей необходимо тщательно контролировать наличие влаги в реакционной системе. Проведенное в работе [39] детальное исследование кинетики гидролиза дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот показывает, что в интервале температур 283—323 К имеет место взаимодействие их с водой, которое приводит к потере функциональных хлорангидридных групп. Поэтому наличие определенного количества воды в растворителе может приводить к прекращению поликонденсации. Аналогичные эффекты гидролиза ангидридов тетракарбоновых кислот наблюдали и в процессах получения полiamидокислот в амидных растворителях [40].

Вместе с тем авторы работ [26, 41—45] при анализе различных процессов синтеза полиамидокислот нашли, что зависимость молекулярной массы образующегося полимера от концентрации воды в растворителе всегда имеет экстремальный характер. Другими словами, небольшое содержание воды в растворителе (от 0,5 до 1,5 масс.%) не только не приводит к гидролизу исходного диангидрида, но и способствует увеличению молекулярной массы полимера. С этим согласуется и тот факт, что в соответствии с изменением эквивалентной электропроводности водных растворов диангидридов ароматических кислот при их взаимодействии с диамином скорость поликонденсации во много раз превышает скорость гидролиза. Положительное влияние наличия воды на поликонденсацию авторы работы [47] объясняют увеличением степени набухания полимеров в присутствии воды, однако каких-либо строгих обоснований этих фактов пока нет.

### III. КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В РЕАКЦИЯХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Исследование донорно-акцепторного взаимодействия в системах: ангидриды карбоновых кислот — третичные и первичные амины посвящено большое число работ [48—54], в которых получены и интерпретированы электронные и ИК-спектры твердых реагентов при 77—90 К и их растворов в неполярных и высокополярных растворителях. Аналогичные данные получены авторами работ [55—58] для систем: галогенангидриды ароматических кислот — третичные и первичные амины.

Результаты этих исследований позволяют заключить, что в реакциях синтеза полиамидов, полиамидокислот и их производных между реагирующими веществами образуются комплексы с переносом заряда (КПЗ). Однако в реальных условиях проведения низкотемпературной поликонденсации (253—313 К) такие комплексы неустойчивы, поскольку вслед за их образованием следует быстрый переход протона от амина к ангидридной группе и образование амидной связи:



Для количественной оценки электроноакцепторных и электронодонорных свойств реагентов в реакциях ацилирования в работах [54, 60—63] рассчитаны сродство к электрону и потенциал ионизации для ряда галогенангидридов, ангидридов карбоновых кислот и ароматических диаминов. Результаты этих работ подробно обсуждены в обзоре [62], и поэтому мы приведем здесь только наиболее важные выводы из них.

Прежде всего, энергия переноса заряда для КПЗ производного кислоты с одним и тем же донором электронов линейно зависит от их сродства к электрону. Аналогичное соотношение наблюдается и для КПЗ с одним и тем же акцептором электронов, например с пиromеллитовым диангидридом, для которого энергия переноса заряда симбатно изменяется с изменением потенциала ионизации ароматического амина [62]. Донорно-акцепторное взаимодействие аминов с производными карбоновых кислот, приводящее к образованию КПЗ, определяется как донорными и акцепторными свойствами реагентов, так и полярностью реакционной среды. Например, в работах [64, 65] авторы наблюдали полосы катион-радикала *n*-фенилендиамина и анион-радикала хлоранила (полный перенос электрона) при исследовании спектров поглощения этой системы в метаноле.

По мнению авторов работы [62], образование КПЗ ангидридов с ароматическими диаминами обусловлено в основном взаимодействием ароматических колец ( $\pi$ -взаимодействием). При ацилировании же диаминов галогенангидридами кислот удалось зафиксировать образова-

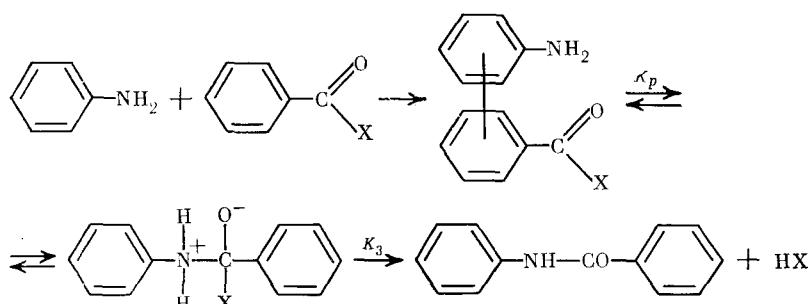
ТАБЛИЦА 2

Энергетические характеристики некоторых реакций образования КПЗ с участием диметиланилина [66]

Акцептор	$\lambda_{\text{ max}}$ , мкм	$E_{\text{п}}$ , кДж/моль	$-\Delta H^{\circ}$ (298), кДж/моль	$-\Delta G^{\circ}$ (298), кДж/моль
TXФА	460	260,7	15,1±7,5	5,94
ФА	375	318,8	8,4±6,3	3,51
БА	339	353,5	5,0±0,4	3,14
ИФХ	360	332,6	7,5±1,3	4,73
БХ	338	354,0	4,6±0,8	5,65
ФХ	330	362,3	8,4±1,3	2,76

Обозначения: ХФА — ангидрид тетрахлорфталевой кислоты, ФА — фталевый ангидрид, БА — ангидрид бензойной кислоты, ИФХ — дихлорангидрид изофталевой кислоты, БХ — бензоилхлорид, ФХ — хлорангидрид фталевой кислоты;  $E_{\text{п}}$  — энергия переноса электрона.

ние, наряду с  $\pi$ -комплексом, аддукта с цвиттер-ионной структурой ( $\sigma$ -комплекса), который особенно устойчив в случае третичных аминов. Авторы [62] предложили схему реакции ацилирования, включающую стадию образования КПЗ и последующий полный перенос электрона, в случае которой в системе появляется  $\sigma$ -комплекс; при этом донорно-акцепторные свойства реагентов определяют константу равновесия ( $K_p$ ) соответствующих реакций. При превращении  $\sigma$ -комплекса в конечные продукты стадией, определяющей константу скорости реакции ( $K_3$ ), является разрыв связи углерод — галоген [62]:



В этой связи весьма интересными представляются исследования, в которых определены энергетические характеристики реакций образования КПЗ. Так, в работах [66, 67] рассчитаны термодинамические функции КПЗ диметиланилина с ангидридами фталевой, тетрахлорфталевой и бензойной кислот, а также хлорангидридами бензойной, изофталевой и фталевой кислот в растворе ацетонитрила (табл. 2). В случаях реакций образования КПЗ с хлорангидридами константа равновесия больше, чем для образования комплексов соответствующих ангидридов. Так как энタルпии тех и других реакций почти одинаковы, то различие констант равновесия обусловлено различием энтропии указанных процессов [66].

Следует отметить, что рассчитанные значения энергии резонанса и оценка вклада ионной структуры комплекса в его основном состоянии (который, например, для ангидрида и хлорангидрида бензойной кислоты составляет 0,25 и 0,41 % соответственно), не подтверждают вывод авторов работы [62] о значительном вкладе ионной структуры. Вместе с тем, одно из основных выдвинутых ими положений — симбатность изменения кинетических, а также энергетических характеристик реакций образования КПЗ и изменения сродства акцептора к электрону — нашло подтверждение в работе [66], поскольку оказалось, что в ряду ангидридов с уменьшением сродства акцептора к электрону уменьшается и константа равновесия реакции образования КПЗ.

Обширная информация о КПЗ ароматических диаминов с хлоранилом, который по характеру взаимодействия с  $\pi$ -донорами близок к пиро-

меллитовому диангидриду [68], получена авторами работ [57, 69]. При этом показано, что константа равновесия комплексообразования уменьшается по мере уменьшения основности амина. Кроме того, обнаружена корреляция термодинамических характеристик изученных КПЗ с константами скоростей реакций тех же диаминов с пиromеллитовым диангидридом. Указанными авторами [71] проведено спектрально-кинетическое исследование реакции *m*-фенилендиамина с пиromеллитовым диангидридом и дихлорпиromеллитовым диангидридом. Изучены фото- и термоперенос электрона в модельных системах, содержащих первичные и замещенные ароматические диамины и акцепторы электронов. На основании полученных данных предложен механизм элементарной стадии реакции поликонденсации, представляющий собой последовательный перенос электрона и протона с аминогруппы на частично положительный центр диангидрида.

Таким образом, анализ данных литературы показывает, что взаимодействие с образованием КПЗ является необходимой стадией реакций поликонденсации с участием ароматических диаминов и производных карбоновых кислот.

#### IV. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИОЛОВ, ДИАМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С ДИАНГИДРИДАМИ И ДИГАЛОГЕНАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Уже первые исследования реакций поликонденсации ароматических диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот позволили по результатам измерения вязкости растворов образующихся полимеров составить ряды относительной активности соответствующих нуклеофильных [72, 73] и электрофильных [72] реагентов. Этот же метод был использован [74—77] для анализа реакционной способности бисфенолов и дихлорангидридов ароматических кислот в реакциях полиэтерификации. Показано, в частности [76], что уменьшение активности дихлорангидрида не только уменьшает молекулярную массу полиарилата, но и нивелирует зависимость ее от температуры.

Влияние химического строения диаминов и диангидридов на молекулярные массы образующихся полимеров рассмотрено также авторами работ [78, 79]. В работе [80] активность диангидридов тетракарбоновых кислот оценена по результатам измерений электропроводности их водных растворов. Авторы [81] предлагают для оценки активности мономеров использовать данные о сравнительной скорости их растворения в органических растворителях. Для той же цели в ряде работ были составлены константы сополиконденсации и использованы для определения относительной реакционной способности, в частности [82], диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот. Количественная оценка реакционной способности ароматических диаминов в работах [83—86] сделана по величине константы скорости поликонденсации их с 1,6-гексаметилендиизоцианатом в различных растворителях. Показано, что введение электроноакцепторных заместителей в молекулу диамина снижает его активность, а в ряде случаев [84] реакция практически не идет. Что же касается диангидридов, особенно диангидридов алициклических кислот, то на их реакционную способность существенно влияют факторы стерического характера [73, 87].

Ввиду сложности поликонденсационных процессов, в частности, вследствие изменения активности второго реакционного центра в бифункциональных мономерах после того, как первый уже вступил в реакцию, в ряде работ реакционная способность исходных веществ рассмотрена на примерах превращений модельных соединений. В работе [88] это сделано на примерах реакций ароматических аминов с *n*-нитробензоилхлоридом (или пикрилхлоридом), а в [1] (см. с. 90) — на примере реакции *n*-анизидина с ацилгалогенами.

В работе [89] изучена реакционная способность дихлорангидридов ароматических кислот в реакциях ацилирования *n*-нитроанилина в рас-

творе ДМАА при 298 К. Показано, что разделение хлорангидридных групп двумя бензольными кольцами приводит к заметному снижению константы скорости реакции по сравнению с процессом аминирования дихлорангидрида терефталевой кислоты. Однако введение сильных электроноакцепторных группировок между бензольными ядрами (например,  $\text{SO}_2$ ) приводит к увеличению константы скорости указанной реакции. Следует отметить, что реакционная способность биядерных дихлорангидридов значительно меньше зависит от природы мостиковой группы в молекуле, чем реакционная способность аналогичных по строению диаминов [60, 81, 83, 84].

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости реакций дихлорангидрида терефталевой кислоты с фенолами  
 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$  в присутствии триэтиламина (диоксан, 303 К) [91]

$\text{R}$	$k_1$ , л/моль·с	$k_2$ , л/моль·с	$k_1/k_2$	$pK_a^*$
$\text{CH}_3$	$11,5 \pm 1,0$	$4,7 \pm 0,3$	2,45	14,4
H	$10,0 \pm 1,0$	$6,8 \pm 0,9$	1,47	13,7
Cl	$17 \pm 1$	$15 \pm 1$	1,13	12,7
$\text{NO}_2$	$48 \pm 2$	$62 \pm 3$	0,77	10,1

\* Константа ионизации фенола.

В работе [90] (см. также [1], с. 24) определены константы скорости ( $k_1$  и  $k_2$ ) реакций последовательного присоединения производных анилина к дихлорангидридам изофталевой и терефталевой кислот в различных растворителях. Оказалось, что во всех случаях  $k_1 > k_2$ . При этом уменьшение реакционной способности второй  $\text{COCl}$ -группы в большей степени проявляется дихлорангидрид терефталевой кислоты. Для одного и того же дихлорангидрида величина  $k_1/k_2$  растет с увеличением основности амина и не зависит от природы растворителя. Вместе с тем в отдельных случаях возможно и обратное соотношение между  $k_1$  и  $k_2$  (табл. 3).

В [92] изучена реакция ацилирования о-фенилендиамина эквимолярным количествомmonoхлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты в растворе тетрагидрофурана при 263 К в присутствии третичных аминов, и по уравнению, приведенному в [93] (с. 194), рассчитаны величины  $\alpha = k_2/k_1$ , характеризующие относительную реакционную способность аминогрупп в молекуле о-фенилендиамина. Оказалось, что во всех случаях  $\alpha < 1$  и зависит от природы третичного амина (например,  $\alpha = 0,15$  и  $0,018$  для реакций с участием пиридинина и триоктиламина соответственно). Сильное различие в реакционной способности аминогрупп в присутствии триоктиламина сохраняется и в ароматических тетрааминах, что приводит к образованию линейных полiamиноамидов (ПАА). В присутствии пиридинина и хинолина различие в реакционной способности аминогрупп уменьшается ( $\alpha = 0,11$ — $0,15$ ), в результате чего образуются растворимые ПАА разветвленной структуры. В присутствии триэтиламина и диметиланилина ( $\alpha = 0,39$ — $0,47$ ) образуются нерастворимые сшитые полимеры [94].

Таким образом, получение полибензимидазолов наталкивается на трудности, связанные прежде всего с высокой вероятностью сшивания растущих макроцепей из-за близких значений активности всех четырех аминогрупп в молекуле тетраамина. Как показано в [95—97], этого явления можно избежать, если применять для реакции с дихлорангидридами ароматические бис-(N-фенил-о-фенилендиамины) или тетраамины, у которых две аминогруппы заменены на ацетамидные [98].

В работе [7] отмечена возможность применения косвенных методов оценки реакционной способности поликонденсационных мономеров, на-

пример по константам ионизации, частотам валентных колебаний реакционных связей и по другим свойствам. Это положение подтверждено на примере реакции конденсации хлористого бензоила с ароматическими аминами (см. [1], с. 27).

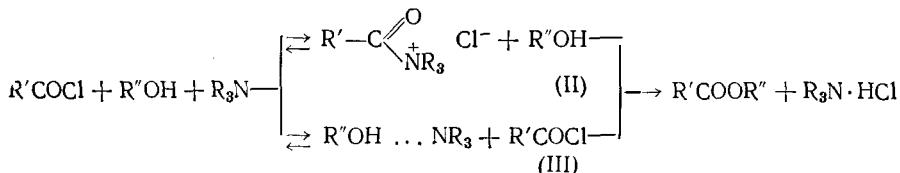
Весьма полезным для тех же целей оказался расчет молекулярных диаграмм методом МО ЛКАО в  $\pi$ -электронном приближении Хюккеля. Такие расчеты выполнены для ароматических диаминов [99], тетрааминов [100], бис-амидразонов дикарбоновых кислот [101], бис-фенолов [102], диангидридов [103] и дихлорангидридов [104] карбоновых кислот. Расчеты показали, что величины зарядов на атомах кислорода бис-фенолов или на атомах углерода дихлорангидридов линейно связаны с константами заместителей Гаммета. В случае аминов величины электронных плотностей на атомах азота симметрично изменяются с изменением основности аминов. Например, данные работы [100] были использованы для интерпретации образования линейных полиаминоамидокислот [105]; эти же данные [100] находятся в согласии с величинами констант ионизации тетрааминов, представленными в работе [106]. Рассчитанные значения энергий нижней валентной орбитали диангидридов и их производных и граничные плотности электронов на карбонильных атомах углерода [103] позволили раскрыть тонкий механизм реакций ацилирования — определить направление нуклеофильной атаки.

Соколов с сотр. (см. [1], с. 28; 107, 147) одними из первых предложили метод оценки реакционной способности диаминов и дигалогенангидридов по величинам энタルпий реакций взаимодействия их с органическими растворителями (ДМФА, ДМАА и т. д.) или водным раствором соляной кислоты. Получаемая этим методом количественная информация позволяет селективно выбирать реагенты для синтеза полимеров, так как чем больше энталпия взаимодействия дихлорангидрида с растворителем, тем меньше молекулярная масса полиамида, образующегося в соответствующей реакции.

Реакционная способность мономеров в сильной степени зависит от природы выбранного для поликонденсации растворителя. Это убедительно показано на примере реакции синтеза поли-*m*-фениленизофталаамида (см. [1], с. 88), а также при анализе кинетики реакции ацилирования *n*-нитроанилина терефталоилхлоридом [89] в следующих растворителях: в ацетонитриле ( $pK_a=10,13$ ;  $k=0,03$  л/моль·с); в N-метилпирролидоне ( $pK_a=0,92$ ;  $k=1,80$  л/моль·с) и в диметилацетамиде ( $pK_a=-0,19$ ;  $k=2,90$  л/моль·с) [89]. Видно, что основность растворителя является существенным фактором, влияющим на скорость реакций поликонденсации.

Необходимо, однако, отметить, что, отдавая предпочтение в реакциях поликонденсации мономерам с высокой активностью, следует строго учитывать роль побочных превращений. Поскольку более реакционноспособный мономер активнее в них участвует, то в ряде случаев это может приводить к уменьшению молекулярной массы образующегося полимера (см. [1], с. 89).

Наиболее изученной областью кинетики поликонденсации является высокотемпературная (423—483 К) полиэтерификация дихлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами в растворе. Для сравнительно большого числа реакций определены константы скорости и энергии активации процессов синтеза полиарилатов. Результаты этих исследований приведены и обсуждены в монографии Коршака и Виноградовой (см. [108], гл. III). Вопросы кинетики и механизма низкотемпературной поликонденсации тех же реагентов в присутствии третичных аминов (акцепторно-катализитическая поликонденсация) уже были детально рассмотрены в обзорных работах [109—111]. В данном обзоре мы лишь отметим тот факт, что механизм акцепторно-катализитической полиэтерификации может быть представлен в виде двух «катализитических потоков»: нуклеофильного (образование комплекса (II) и общего основного (образование комплекса III)):



При этом соотношение между представленными механизмами определяется главным образом основностью взятого третичного амина и кислотностью фенола. Увеличение кислотности фенола и основности третичного амина создают условия для протекания реакции по механизму общего основного катализа. Очень подробно вопросы о выборе катализатора, о его влиянии на побочные реакции в поликонденсационных процессах и свойства образующегося полимера рассмотрены в обзоре [112]. Анализ кинетических аспектов реакций низкотемпературной поликонденсации ароматических диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот был посвящен ряд исследований. В работах [113, 114] была изучена кинетика образования полиамидокислоты (ПАК) на основе пиromеллитового диангидрида (ПМДА) и *m*-фенилендиамина в растворе ДМФА. Кинетика поликонденсации ПМДА с би-ядерными ароматическими диаминами в том же растворителе обсуждена в работе [115]. Количественная информация о кинетике реакций 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена с рядом диангидридов тетракарбоновых кислот в растворе N-метилпирролидона получена в работе [116]. В работах [117–120] выполнено систематическое исследование кинетики образования ПАК на основе диангидридов трициклогексентетракарбоновых кислот в растворе ДМФА. Некоторые представления о механизме названных реакций приведены в работах [117, 118, 120, 121]. Анализ экспериментальных результатов этих работ позволяет сделать следующие выводы.

Во-первых, константы скорости реакций поликонденсации одного и того же диангидрида с различными ароматическими аминами возрастают с увеличением основности амина (рис. 2). В случае процессов взаимодействия одного и того же диамина с разными диангидридами карбоновых кислот возрастает с увеличением электрофильного атомов в молекуле ангидрида. Например, по данным константы скорости поликонденсации 9,9-бис-(4-оксипентан-2-ил)диоксана при 298 К в растворе N-метилпирролидона с бензойной кислотой равны: 0,079; 0,49 и 1,70 л/моль·с для диангидридов бензофенон- и дифенилсульфонтетракарбоновых кислот.

Во-вторых, реакционная способность диангидридов алифатических и алициклических кислот меньше таковой для диангидридов ароматических кислот при прочих равных условиях проведения поликонденсации. Например, скорость реакции 4,4'-диаминодифенилового эфира в растворе ДМФА с ПМДА в 1000 раз больше скорости поликонденсации того же диамина с диангидридом трицикло[4,2,2,0<sup>2,6</sup>]дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты АВ [70] и примерно в 100 и 50 раз соответственно больше скорости ацилирования 4,4'-диаминодифенилового эфира диангидридами мезобутантетракарбоновой-1,2,3,4-(МБТКК) и циклопентантетракарбоновой-1-цик, 2-цик, 3-цик (ЦПТКК) кислот в том же растворителе [121]. Энергии же активации двух последних реакций [121] в 6 и 4,5 раза превосходят энергию активации поликонденсации 4,4'-диаминодифенилового эфира с ПМДА [122].

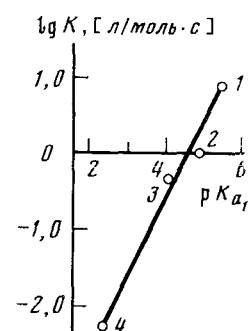


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости реакций ПМДА с аминами от логарифма константы ионизации амина по первой ступени: 1 — реакция с 4,4'-диаминодифениллоксидом, 2 — с *m*-фенилендиамином, 3 — с 4,4'-диаминодифенильсульфидом, 4 — с 4,4'-диаминодифенильсульфоном; растворитель ДМФА; 298 К [70].

кислот скорость реакции характера углеродных цепей работы [116], аминофенил) флуорена углеродными диангидридами дифенилоксид-, кислот соответственно,

Кинетические параметры взаимодействия 4,4'-диаминодифенилового эфира с АБ [118], МБТКК и ЦПТКК [121] (растворитель ДМФА; 298 К)

Диангидрид*	Константа скорости, л/моль·с		$E_a$ , кДж/моль	
	Участок I	Участок II	$E_I$	$E_{II}$
АБ	$4,15 \cdot 10^{12}$	$4,18 \cdot 10^{-3}$	$40,0 \pm 2,0$	$30,5 \pm 2,0$
МБТКК	$(0,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	$(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	—	—
ЦБТКК	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$	$(3,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	—	—

\* Обозначения см. в тексте.

В-третьих, процесс образования полиамидокислот из ароматических диаминов и диангидридов кислот состоит из быстрой (I) и медленной (II) стадий (табл. 4). Причем, если в [121] это связывается с образованием на первой стадииmonoацильных производных с пониженней основностью аминогруппы, то авторы работы [118] объясняют указанный факт различной реакционной способностью диангидридных групп в несимметричных алициклических диангидридах по отношению к реакциям с диаминами. Это, например, может быть обусловлено различными донорными свойствами циклобутанового и циклогексанового фрагментов, а также экранированием одной из ангидридных групп [123].

Тем не менее, можно согласиться с мнением автора работы [121] о том, что начало роста макроцепи при синтезе ПАК связано с образованием monoацильных производных диаминов, а рост цепи обусловлен преимущественным протеканием реакций их функциональных групп. Отметим также, что кинетика реакций синтеза полиамидокислот может быть успешно описана с учетом ее автокатализического и равновесного характера [120].

На примерах синтеза полиимидов выявлены кинетические особенности реакций одностадийной поликонденсации диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот. Молекулярная масса полимеров, полученных в растворе, больше, чем молекулярная масса тех же полиимидов, синтезированных двухстадийным методом. Факторы, влияющие на константы скорости реакций одностадийного синтеза полиимидов в основном те же, что и для процессов синтеза полиамидокислот: строение исходных веществ [128, 129], природа растворителя [130], условия проведения поликонденсации [113, 124].

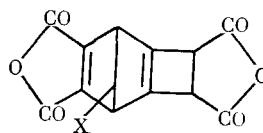
## V. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ

Основные соотношения между среднечисловой степенью поликонденсации  $\bar{P}_n$  и степенью завершенности реакции ( $p$ ); между  $\bar{P}_n$  и константой равновесия поликонденсации ( $K_p$ ); между  $\bar{P}_n$  и молекулярно-массовым распределением линейного поликонденсационного полимера были получены Флори [132]. Позднее эти положения были подробно проанализированы в ряде работ [1, 133—141], показавших, что изучение термодинамики поликонденсации важно, поскольку состояние равновесия этих процессов определяет величину средней степени поликонденсации, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение образующегося полимера.

В связи с разработкой двухстадийного метода синтеза полигетероариленов особое внимание в литературе уделяется процессам низкотемпературной поликонденсации в растворе. Большая количественная информация о термодинамике реакций фталевого ангидрида (ФА) с анилином, которая моделирует процесс образования полиамидокислот, приведена в работе [142].

ТАБЛИЦА 5

## Термодинамические параметры реакций ДАФЭ с диангидридами [146]



X	$-\Delta H_r^0$ , кДж/моль	$-\Delta G_r^0$ , кДж/моль	$-\Delta S_r^0$ , Дж/моль·К	$K_c$ , л/моль
F—	114,5	22,7	308	9700
Cl—	109,1	24,8	293	6600
H—	122,4	16,6	356	807
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH}—$	122,7	13,7	365	274
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C}—\text{C}—\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	136,3	12,2	417	139
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C} > \text{CH}—\text{CH}_2— \end{array}$	117,7	11,8	356	121

Полученные результаты позволяют заключить, что константа равновесия реакций ацилирования зависит от строения исходных веществ: если реакции фталевого ангидрида с *n*-нитроанилином и пиromеллитового диангидрида (ПМДА) с 4,4'-диаминооктафтордифениловым эфирем при 313 К практически не протекают, то равновесие в системах фталевый ангидрид — анилин и ПМДА — *n*-фенилендиамин в тех же условиях сильно сдвинуто в сторону образования *o*-карбоксиамидов. Введение электронодонорных заместителей ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>N) в *p*ара-положение молекулы анилина приводит к еще большему возрастанию константы равновесия, т. е. наблюдается симбатное изменение ее с изменением основности применяемого амина.

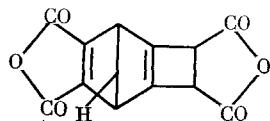
Сравнение констант равновесия одной и той же реакции в разных растворителях показывает, что с увеличением основности растворителя равновесие сдвигается вправо. Так, при переходе от ацетонитрила к тетрагидрофурану значение  $K_p$  увеличивается почти в десять раз, а в диметилсульфоксиде и диметилацетамиде эта величина превышает  $1 \cdot 10^5$ . Влияние основности среды отражается и на энタルпии процесса, которая составляет  $-48,0$  кДж/моль в ацетонитриле и  $-54,5$  кДж/моль в тетрагидрофуране. Это, по мнению авторов работы [142], связано с ассоциацией карбоксильных групп продукта с молекулами растворителя, что подтверждается ИК-спектроскопическими данными для ряда модельных соединений.

Аналогичные данные о влиянии растворителя на энталпию процесса взаимодействия фталевого ангидрида с 4-аминодифениловым эфирем, моделирующего реакции синтеза ПАК, были получены позднее в работе [143].

Жубанов с сотр. [119, 144—147] методом ИК-спектроскопии изучили реакции поликонденсации ароматических диаминов с диангидридами трициклодецентетракарбоновых кислот при 298 К в ДМФА; полученные результаты приведены в табл. 5, 6. По убыванию абсолютного значения энергии Гиббса реакции ( $\Delta G_r^0$ , табл. 5) предложен ряд активности диангидридов. Изученные ароматические диамины по абсолютному значению  $\Delta G_r^0$  (298) реакций поликонденсации с определенным диангидридом (табл. 6) располагаются в ряд, совпадающий с рядом, образованным их первыми константами ионизации.

ТАБЛИЦА 6

Термодинамические параметры реакций ароматических диаминов с диангидридом [146]



Диамин	$-\Delta H_r^0$ , кДж/моль	$-\Delta G_r^0$ , кДж/моль	$-\Delta S_r^0$ , Дж/моль·К	$K_c$ , л/моль
<i>n</i> -Фенилендиамин	128,2	18,9	367	2075
<i>m</i> -Фенилендиамин	99,0	16,4	277	746
4,4'-Диаминодифенилметан	114,4	16,5	329	790
4,4'-Диаминодифенилсульфид	79,8	14,1	221	302
4,4'-Диаминодифенилсульфон	—	2,7	—	3

ТАБЛИЦА 7

Энталпии реакций поликонденсации ДАДОТК сmonoядерными ароматическими диаминами (растворитель ДМФА; 298 К) [157]

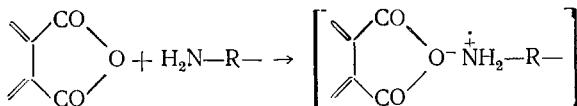
Диамин	$pK_{b_1}(\text{H}_2\text{O})$	$-\Delta H_r^0$ , кДж/моль
1,4-Диаминоксиол	7,35	$125,9 \pm 4,2$
<i>n</i> -Фенилендиамин	7,96	$119,7 \pm 0,4$
<i>m</i> -Фенилендиамин	9,12	$108,0 \pm 1,3$
<i>o</i> -Фенилендиамин	9,48	$103,3 \pm 2,1$

Далее мы рассмотрим результаты исследования термодинамики реакций поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами, тетрааминами и их производными в растворе [148—157].

### 1. Термодинамика реакций поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами

В табл. 7—9 приведены результаты определения энталпии протекающих в ДМФА реакций диангидридов 3,3',4,4'-difенилоксидтетракарбоновой (ДАДОТК) и пиromеллитовой (ПМДА) кислот с monoядерными и биядерными диаминами, а также с ароматическими диаминами, содержащими в своем составе бензимидазольные и триазольные группировки.

Синтез поли-(*o*-карбокси)амидов является бимолекулярной реакцией ацилирования аминов, механизм которой включает нуклеофильную атаку аминогруппы, приводящую к раскрытию ангидридного цикла с образованием амидной связи. Атака нуклеофильного реагента по частично положительному центру диангидрида заканчивается переносом электрона (полным или частичным, в зависимости от диэлектрической проницаемости среды) к акцептору (диангидриду):



Однако такая система неустойчива, поскольку вслед за ее образованием следуют быстрый переход протона от амина к ангидридной группе и образование амидной связи:

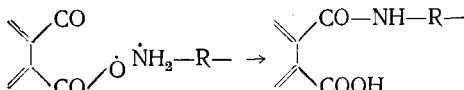


ТАБЛИЦА 8

Энталпии (кДж/моль) реакций ДАДОТК, ПМДА и фталевого ангидрида (ФА)  
с диаминами  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  (растворитель ДМФА; 298 К) [150]

X	$\text{p}K_{b_1}$	$\text{p}K_{b_2}$	$-\Delta H_r^0$		ФА		$\Delta H_1^0/\Delta H_2^0$
			ДАДОТК	ПМДА	$-\Delta H_1^0$	$-\Delta H_2^0$	
$\text{CH}_2$	9,42	11,65	$130,1 \pm 1,7$	$108,9 \pm 3,2$	68,6	62,3	1,10
O	9,42	11,70	$128,9 \pm 1,3$	$108,0 \pm 0,8$	69,9	62,8	1,11
O	9,45	11,90	$127,6 \pm 1,3$	$105,9 \pm 0,8$	68,2	60,7	1,12
—	9,52	12,12	$123,0 \pm 1,3$	$100,8 \pm 1,3$	67,4	57,7	1,17
S	9,53	—	$120,8 \pm 2,5$	$99,6 \pm 1,3$	—	—	—
S—S	9,58	—	$115,2 \pm 2,5$	$94,1 \pm 1,3$	—	—	—
CO	9,69	13,42	$105,4 \pm 1,7$	$85,0 \pm 0,8$	61,9	31,4	1,97
	—	—	$102,5 \pm 1,3$	$81,5 \pm 2,5$	—	—	—
	—	—	$101,5 \pm 1,3$	$80,5 \pm 2,5$	—	—	—
$\text{SO}_2$	9,75	13,57	$88,0 \pm 2,1$	$79,5 \pm 2,1$	60,3	28,5	2,12

Этот процесс сопровождается разрывом связей N—H и C—O в молекуле диамина и диангидрида соответственно и образованием новых связей: O—H, C=O и C—N в макромолекуле полимера. То, что при взаимодействии различных диаминов с одним и тем же диангидридом выделяется неодинаковое количество теплоты, обусловлено в первую очередь разной степенью нуклеофильности исходного нуклеофила. Нуклеофильность же изученных аминов, определяемая наличием неподеленной пары электронов на атоме азота аминогруппы, зависит от основности этих веществ.

Мы [150, 151] предприняли попытку связать величину энталпии реакций синтеза поли-(*o*-карбокси)амидов с основностью исходных диаминов. Действительно, чем выше основность амина, т. е. чем выше электронная плотность на атоме азота аминогруппы, тем легче осуществляется перенос электрона к частично положительному центру ангидрида. Это, в свою очередь, приводит к относительно большему дефициту электронной плотности на атоме азота аминогруппы, т. е. способствует возникновению избыточного положительного заряда. Последнее способствует поляризации связи N—H в амине и облегчает отрыв протона от аминогруппы.

Таким образом, увеличение основности амина приводит к уменьшению энергии диссоциации связи N—H в амине. Поскольку энталпия химической реакции определяется алгебраической суммой энергий разрывающихся и образующихся связей, то именно указанный факт должен вызывать уменьшение энталпии с ростом основности амина, если учесть, что энергии других указанных выше связей в меньшей степени изменяются с изменением химической природы амина в реакциях с одним и тем же диангидридом. Действительно, для реакций поликонденсации ароматических диаминов с ДАДОТК и ПМДА наблюдаются линейные соотношения между энталпийей и логарифмом первой константы ионизации тех же диаминов [151—153, 156].

$$\Delta H_r^0(298) = A + B \cdot \text{p}K_{b_1}$$

Для реакций взаимодействия ДАДОТК с моноядерными диаминами величины ( $-A$ ) и  $B$  составляют  $203,0 \pm 0,8$  и  $10,5 \pm 0,3$  соответственно; для реакций взаимодействия ДАДОТК с биядерными диаминами ве-

ТАБЛИЦА 9

Энталпии реакций поликонденсации ДАДОТК с ароматическими диаминами, содержащими в своем составе бензимидазольные и триазольные циклы (растворитель ДМФА; 298 К) [149, 150]

Диамин	$-\Delta H_f^0$ , кДж/моль
	147,3±4,2
	109,6±1,3
	92,1±2,9
	95,4±1,3
	83,7±2,1
	83,7±2,1

личины составляют  $969,0\pm1,0$  и  $89,1\pm0,8$ . Наконец, для реакций взаимодействия биядерных диаминов с ПМДА указанные величины составляют  $934,0\pm1,0$  и  $87,7\pm0,7$ .

Сделанные выше выводы находятся в соответствии с результатами, приведенными на рис. 3, где представлена зависимость энталпии поликонденсации четырех биядерных диаминов с ДАДОТК и ПМДА от частоты валентных колебаний аминогрупп [153]. На этом основании мы полагаем, что увеличение частоты валентных колебаний свидетельствует о возрастании энергии связи N—H в ряду: 4,4'-диаминодифеноксид < < 4,4'-диаминодифенил < 4,4'-диаминодифенилдисульфид < 4,4'-диаминодифенилсульфон. В этом же направлении изменяются и энталпии соответствующих реакций поликонденсации. Например, введение электроотрицательного заместителя между бензольными ядрами в молекуле амина (кислородный мостик) уменьшает величину энталпии реакций в растворе на  $8,0\pm1,5$  кДж/моль (см. табл. 8, 14). Введение между бензольными кольцами электроноакцепторных группировок CO или SO<sub>2</sub> ведет к увеличению энталпии реакции в растворе ДМФА на  $15\pm5$  и  $23\pm2$  кДж/моль (см. табл. 8, 14).

В случаях *пара*- и *мета*-производных аминов меньшая величина энталпии их поликонденсации с ДАДОТК относится соответственно к *пара*-фенилендиамину ( $-119,7$  и  $-108,0$  кДж/моль, табл. 7); *бис*(*о-*

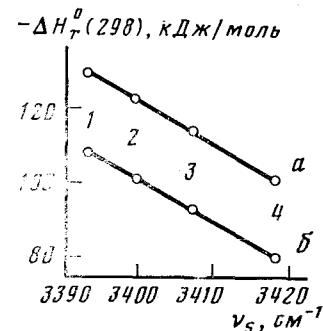
аминофенил)-*n*-бензоилен-2,2-бис-триазолу (83,7 и —95,4 кДж/моль, табл. 9); бис-амидразону терефталевой кислоты (—116,3 и 128,0 кДж/моль, табл. 9); при этом во всех случаях соответствующая разность энタルпий составляет 11,7 кДж/моль.

Установлена линейная зависимость между величинами энタルпий реакций поликонденсации ароматических диаминов с ПМДА в растворе ДМФА и логарифмом констант скоростей тех же процессов [153]:

$$\Delta H_r^0(298), \text{ кДж/моль} = (-102,0 - 8,45 \lg K) \pm 1,0$$

где  $K$  — константа скорости соответствующих реакций поликонденсации, выраженная в л/моль·с. Из этого следует, что изменение энタルпии указанной реакции с изменением природы амина коррелирует с изменением энергии активации реакции.

Рис. 3. Зависимость энタルпии поликонденсации ароматических диаминов с ДАДОТК (а) и ПМДА (б) от частоты валентных колебаний ( $\nu_{\text{v}}$ )  $\text{NH}_2$ -групп диаминов [153] формулы  $\text{H}_2\text{N}-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ ;  $\text{X} = -\text{O}-$  (1);  $-(2)$ ;  $-\text{S}-\text{S}$  (3);  $-\text{SO}_2-$  (4)



На основании кинетических исследований реакции 4,4'-диаминодифенилового эфира с диангидридами карбоновых кислот в работе [121] было высказано предположение, что процесс синтеза поли-(*o*-карбокси)амидов в растворах полярных растворителей идет через стадию образованияmonoацильных производных. В связи с этим было интересно сравнить величины энタルпий реакций последовательного присоединения двух молей фталевого ангидрида (ФА) к одному молю соответствующего диамина. Как следует из табл. 8, для реакций присоединения второго моля ФА к диамину  $\Delta H_r^0(298)$  по абсолютному значению во всех случаях меньше аналогичной величины для реакции взаимодействия первого моля ФА с исходным диамином:  $\Delta H_1^0 > \Delta H_2^0$ . Установлено также [154], что величины  $\Delta H_1^0$  и  $\Delta H_2^0$  изменяются симбатно с изменением константы ионизации аминов  $pK_b$ , а именно, для первой и второй ступеней присоединения ангидрида соответственно получены соотношения:

$$\Delta H_1^0, \text{ кДж/моль} = (-338,4 + 28,5 \cdot pK_b) \pm 1,0$$

$$\Delta H_2^0, \text{ кДж/моль} = (-286,2 + 18,9 \cdot pK_b) \pm 2,5$$

Поскольку практически синтез полиамидокислот осуществляется путем прибавления твердого диангидрида к раствору диамина, рассмотрим термодинамические характеристики процесса растворения ряда диангидридов в ДМФА. Эти результаты приведены в табл. 10; из них следует, что сродство диангидридов тетракарбоновых кислот к ДМФА уменьшается в ряду: ПМДА > ДАДСТК > ДАДОТК.

ТАБЛИЦА 10

Термодинамические параметры процессов растворения диангидридов в ДМФА при 298 К [150]

Диангидрид	$\Delta H_{\text{solv}}^0, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta G_{\text{solv}}^0, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S_{\text{solv}}^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$
ПМДА	—12,96	100,5	288,7
ДАДСТК	—5,02	96,0	299,2
ДАДОТК	12,55	92,0	351,5

ТАБЛИЦА 17

Термодинамические параметры и константы равновесия реакций ДАДОТК с ДАФЭ и ДАДС  
(растворитель ДМФА; 101, 325 кПа) [152]

T, K	$-\Delta H_r^0$ , кДж/моль		$-\Delta S_r^0$ , кДж/моль·К		$-\Delta G_r^0$ , кДж/моль		$K_c$	
	ДАФЭ	ДАДС	ДАФЭ	ДАДС	ДАФЭ	ДАДС	ДАФЭ	ДАДС
240	114,0	69,0	114,0	95,0	87,5	46,5	$1 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{10}$
260	122,0	80,0	145,0	139,0	84,5	44,5	$1 \cdot 10^{17}$	$8 \cdot 10^8$
280	129,5	88,0	175,0	169,0	80,5	41,5	$1 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^7$
300	129,0	88,0	191,5	190,5	72,0	31,0	$4 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^5$

Суммируя величины энталпий растворения ПМДА и ДАДОТК в ДМФА со значениями энталпий смешения растворов диангидрида и диамина (см. табл. 8), получаем энталпию реакции взаимодействия кристаллического диангидрида с раствором диамина. Для расчета энталпии таких реакций ПМДА или ДАДОТК с другими диаминами по энталпиям реакций тех же ангидридов с изученными нами аминами [151–153, 156] ниже приведены линейные зависимости, полученные исходя из калориметрических данных, для биядерных диаминов с ДАДОТК (к):

$$\Delta H_r^0(298), \text{ кДж/моль} = (-182,1 + 9,48 \cdot pK_b) \pm 2,0$$

Для биядерных ароматических диаминов с ДАДОТК (к):

$$\Delta H_r^0(298), \text{ кДж/моль} = (-953,4 + 88,74 \cdot pK_b) \pm 2,5$$

Для биядерных ароматических диаминов с ПМДА (к):

$$\Delta H_r^0(298), \text{ кДж/моль} = (-956,5 + 87,67 \cdot pK_b) \pm 1,0$$

В результате анализа приведенных в табл. 8 значений энталпий для реакций, которые проводились путем сливания растворов исходных веществ, установлено линейное соотношение между величинами энталпий поликонденсации ДАДОТК и ПМДА с одинаковым амином в ДМФА:

$$\Delta H_r^0(298, \text{ ДАДОТК}), \text{ кДж/моль} = [-20,2 + 1,0 \Delta H_r^0(298, \text{ ПМДА})] \pm 1,5$$

Полученная зависимость позволяет надежно оценивать энталпию реакции определенного амина с одним диангидридом по известной величине энталпии поликонденсации того же диамина с другим диангидридом. Аналогичная зависимость получена и для энталпий поликонденсации тех же аминов с ДАДОТК и ПМДА, осуществляемых путем прибавления твердых диангидридов к раствору диамина в ДМФА:

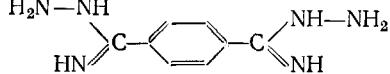
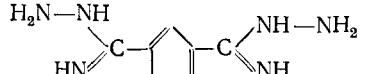
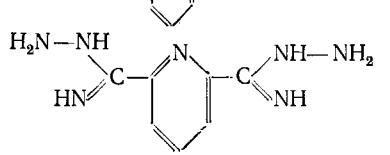
$$\Delta H_r^0(298, \text{ ДАДОТК}), \text{ кДж/моль} = [5,4 + 1,0 \cdot \Delta H_r^0(298, \text{ ПМДА})] \pm 1,5$$

На примере реакций ДАДОТК с 4,4'-диаминодифениловым эфиrom (ДАФЭ) и 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДАДС) в ДМФА калориметрически определена энтропия и свободная энергия Гиббса для двух процессов обсуждаемого типа [152]. Указанные реакции поликонденсации выбраны потому, что они характеризуются соответственно максимальной и минимальной энталпиею в изученном ряду диаминов, используемых для синтеза полиамидокислот. Полученные результаты приведены в табл. 11. Как следует из этих данных, энтропия изученных реакций отрицательна и по абсолютной величине увеличивается с ростом температуры. При этом для обоих процессов значения  $\Delta S_r^0$ , в отличие от  $\Delta H_r^0$ , практически одинаковы. Следовательно, определяющим фактором различия энергии Гиббса реакций ацилирования диаминов одним и тем же диангидридом является энталпия этих процессов.

Из анализа зависимости величин  $\Delta G_r^0$  от T следует, что реакция ДАФЭ и ДАДС с ДАДОТК в ДМФА термодинамически разрешены во

ТАБЛИЦА 12

Суммарная энталпия реакций поликонденсации ДАДОТК с *бис*-амидразонами кислот в ДМСО и энталпии ( $\Delta H_1^0$  и  $\Delta H_2^0$ ) последовательного присоединения двух молей ФА к одному моля *бис*-амидразона [150]

<i>бис</i> -Амидрон	$\Delta H_r^0$ (298), кДж/моль	$-\Delta H_1^0$ , кДж/моль	$-\Delta H_2^0$ , кДж/моль	$\Delta H_1^0/\Delta H_2^0$
	128,0±1,7	75,7	46,4	1,63
	116,3±2,1	72,0	49,4	1,46
	111,3±2,1	69,5	50,2	1,38

всей области температур и характеризуются высокими значениями констант равновесия. Можно полагать, что и в случаях других диаминов величины констант равновесия при 298 К находятся в интервале  $10^5$ — $10^{12}$ . Таким образом, равновесие реакций синтеза поли-(*o*-карбокси)амидов практически полностью сдвинуто в сторону образования полимеров. С увеличением температуры константа равновесия их уменьшается в соответствии с принципом смещения химического равновесия.

## 2. Термодинамика реакций диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими тетраамиинами и их производными

В табл. 12 приведены величины энталпий поликонденсации ДАДОТК с некоторыми *бис*-амидразонами дикарбоновых кислот в диметилсульфоксиде (ДМСО) при 298 К. Определены также энталпии реакций последовательного присоединения двух молей ФА к одному моля соответствующего *бис*-амидразона (табл. 12). Так же, как и в случае реакций ФА с ароматическими диаминами (табл. 8), во всех случаях  $\Delta H_r^0$  (298) для реакций присоединения второго моля ФА к *бис*-амидразону по абсолютному значению меньше аналогичной величины для реакций первого моля ФА с исходным *бис*-амидразоном. При этом различие энталпий присоединения на разных стадиях процесса для *бис*-амидразона терефталевой кислоты больше, чем для *бис*-амидразона изофталевой кислоты.

В табл. 13 приведены величины  $\Delta H_r^0$  (298) для реакций ДАДОТК с тетраамиинами. Введение в молекулу тетраамина электроноакцепторных

ТАБЛИЦА 13

Энталпии (кДж/моль) реакций поликонденсации ДАДОТК с ароматическими тетраамиинами



X	$pK^*$	$-\Delta H_r^0$ (298)	X	$pK$	$-\Delta H_r^0$ (298)
O	11,31	145,6±1,7	—	11,80	136,4±2,1
CH <sub>2</sub>	11,58	142,3±0,4	CO	12,87	124,7±0,4
O—Ph—O	11,75	141,0±0,4	SO <sub>2</sub>	13,66	113,4±0,4

\* Константы ионизации тетрааминов в ДМФА определены авторами работы [106].

заместителей, например, фенильных, приводит к увеличению значений  $\Delta H_r^0$  (298), что согласуется с приведенным выше предположением о связи между энталпийей реакции диангидридов с аминами и их основностью. В частности, для изученных нами тетрааминов такая связь установлена в виде следующего соотношения:

$$\Delta H_r^0(298), \text{ кДж/моль} = (-302,7 + 13,8 \cdot pK_b) \pm 2,5$$

Значения  $\Delta H_r^0$  (298) реакций тетрааминодифенила и его фенилзамещенного аналога с ДАДОТК, а также  $\Delta H_r^0$  (298) поликонденсации тетрааминодифенилсульфона и его фенилзамещенного производного с ДАДОТК различаются между собой на  $\sim 27$  кДж. При этом энталпии поликонденсации фенилзамещенных тетрааминов с ДАДОТК в растворе ДМФА симбатно изменяются с изменением константы ионизации соответствующего амина в том же растворителе [151]:

$$\Delta H_r^0(298), \text{ кДж/моль} = (-354,2 + 19,5 \cdot pK_b) \pm 3,5$$

Аналогичное соотношение получено и для реакций фенилзамещенных тетрааминов с одним молем ФА в ДМФА:

$$\Delta H_1^0(298), \text{ кДж/моль} = (-127,9 + 5,2 \cdot pK_b) \pm 1,0$$

где экспериментальные величины  $\Delta H_1^0$  (298) равны  $-76,1$ ;  $-62,8$  и  $-56,5$  кДж/моль для фенилзамещенных тетрааминонензола, тетрааминодифенила и тетрааминодифенилсульфона соответственно [151]:

Из сделанных выше выводов о термодинамике реакций поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами и их производными следует, что в процессах взаимодействия одного и того же нуклеофила с разными диангидридами изменение природы акцептора должно оказывать существенное влияние на величину энталпии реакций синтеза полимеров. При определении  $\Delta H_r^0$  (298) реакций 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТАДО) с различными диангидридами тетракарбоновых кислот в растворе ДМФА установлено, что в этих случаях с увеличением силы соответствующей кислоты абсолютное значение энталпии поликонденсации диангидридов с одним и тем же тетраамином увеличивается. То, что абсолютная величина  $\Delta H_r^0$  (298) в случае реакции ТАДО с ДАДОТК больше той же величины для реакции ТАДО с диангидридом 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (ДАБФ) ( $-145,6$  и  $-139,3$  кДж/моль [157]) связано с тем, что в результате присоединения первой ангидридной группы в случае ДАБФ энталпия присоединения второй ангидридной группы уменьшается сильнее, чем в случае ДАДОТК [157]:

	$-\Delta H_1^0, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta H_2^0, \text{ кДж/моль}$	$\Delta H_1^0/\Delta H_2^0$
ДАБФ	60,2	33,1	1,8
ДАДОТК	57,7	40,2	1,4

Для ряда диангидридов определены энтропия и энергия Гиббса для их реакции с ТАДО в растворе ДМФА (табл. 14). Как и в случае поликонденсации диангидридов с ароматическими диаминами (табл. 11), эн-

ТАБЛИЦА 14

Энтропия и энергия Гиббса для реакций поликонденсации ТАДО с диангидридами кислот (растворитель ДМФА) [151]

T, K	$-\Delta S_r^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$				$-\Delta G_r^0, \text{ кДж/моль}$			
	ДАДСТК	ДАДОТК	ДАБФ	ПМДА	ДАДСТК	ДАДОТК	ДАБФ	ПМДА
240	28,0	73,0	31,5	10,5	171,5	131,8	131,8	106,7
260	33,5	75,5	33,5	17,0	169,5	131,8	129,7	106,7
280	42,0	75,5	42,0	23,0	167,4	129,7	127,6	104,6
300	52,0	77,5	48,0	33,5	165,3	127,6	125,5	102,5

тропия реакций ТАДО с различными диангидридами отрицательна при всех значениях температуры. Абсолютная же величина  $\Delta S_r^0$  сравнительно небольшая, и энтропийное слагаемое  $\Delta S_r^0$  в выражении для энергий Гиббса составляет 10—15% от величины энタルпийного слагаемого [151].

Полученные результаты позволяют представить следующий ряд активности диангидридов в их реакциях с ароматическими аминами: ДАДСТК>ДАДОТК>ДАБФ>ПМДА.

Значения констант равновесия изученных реакций дают возможность заключить, что равновесие во всех случаях практически полностью сдвинуто в сторону образования соответствующего полимера.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение изложенного материала позволяет отметить следующее. Реакции ароматических диаминов, диолов и их производных с диангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот в амидных растворителях протекают в две стадии. На первой стадии взаимодействуют первые функциональные группы этих веществ, причем энергия активации составляет 30—40 кДж. На второй стадии реагируют вторые функциональные группы исходных мономеров, причем константа скорости их взаимодействия на два — три порядка меньше аналогичной величины для первой стадии, а энергия активации второй стадии равна 20—30 кДж.

Введение в растворитель электрофильных реагентов до введения нуклеофильного компонента приводит к существенному снижению молекулярной массы образующегося полимера, по сравнению с молекулярной массой, получающейся при обратном порядке или при одновременном внесении реагентов в растворитель.

Переходным состоянием реакций поликонденсации является комплекс с переносом заряда, образование которого удается фиксировать, например, по ИК-спектрам растворов при низких температурах (~180 К). Процессы образования таких комплексов экзотермичны, и их энталпия составляет несколько десятков кДж/моль; энтропия этих процессов отрицательна и составляет десятки Дж/моль·К. Это приводит к значениям энергии Гиббса от —2 до —10 кДж/моль.

Энталпия реакций поликонденсации с образованием ароматических полиэфиров, полiamидов или их орто-производных в растворе отрицательна и линейно связана с логарифмом константы ионизации нуклеофильного агента. Энтропия реакций поликонденсации в растворе отрицательна, причем она либо слабо зависит от природы реагентов, либо сравнительно мала в данной реакционной серии. Поэтому изменение функции Гиббса поликонденсационных процессов с изменением химической природы амина или диангидрида определяется, в основном, изменением при этом энталпии процесса, на величину которой существенно влияет изменение энергии разрыва химической связи N—H (либо связей C—O или C—Cl) в исходных веществах указанных реакций. В соответствии с уравнением изобары реакции, константа равновесия поликонденсационных процессов в растворе уменьшается с ростом температуры. Поэтому с термодинамической точки зрения их выгоднее осуществлять при возможно более низкой температуре — особенно, если для синтеза выбран слабоосновной нуклеофильный реагент. Нижний предел температуры проведения этих реакций практически определяется температурой замерзания растворов, которая, ввиду относительно невысокой концентрации реагентов, близка к температуре замерзания чистого растворителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979.
2. Bower G. M., Frost L. W. J. Polymer Sci., A, 1963, v. 1, p. 3135.
3. Frost L. W., Kesse I. J. Appl. Polymer Sci., 1961, v. 8, p. 1039.

4. Кронгауз Е. С., Супрун А. П., Руданов А. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1967, т. 9А, с. 1369.
5. Хоффбауэр Э. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966.
6. Dine-Hart R. A., Wright W. W. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, p. 609.
7. Колесников Г. С., Федотова О. Я., Хоффбауэр Э. И., Гусейн Хамид Мохамед Али Аль-Суфи. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, с. 1440.
8. Колесников Г. С., Федотова О. Я., Хоффбауэр Э. И. Там же, 1968, т. 10А, с. 1511.
9. Бойко Г. И., Жубанов Б. А. Там же, 1973, т. 15Б, с. 554.
10. Ефимова С. Г., Шаблыгин М. В., Ивлева М. М., Папков С. П. Там же, 1977, т. 19Б, с. 69.
11. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Беленький В. Г., Колесов В. И. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 387.
12. Котон М. М., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Силинская И. Г. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 532.
13. Yoda N., Ueda K. I., Kurihara M., Tohyama S., Nakanishi R. J. Polymer Sci., A, 1967, v. 1, p. 2359.
14. Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, с. 772.
15. Браз Г. И., Вознесенская Н. Н., Якубович А. Я. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 114.
16. Bredereck H., Gomper R., Klemm K. Chem. Ber., 1959, B. 92, S. 837.
17. Horning D., Muchowski J. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 1247.
18. Кнуниц И. Л., Чебурков Ю. А., Аронов Ю. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1038.
19. Харьков С. Н., Кабанов В. П., Гречушникова А. П. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 2045.
20. Савинов В. М., Ротенберг Ю. Б., Соколов Л. Б. Там же, 1974, т. 16А, с. 2076.
21. Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М., Соколов Л. Б., Миронов Д. П., Соколова Д. Ф. Там же, 1978, т. 20А, с. 2344.
22. Наумов В. С., Соколов Л. Б., Соколова Д. Ф., Новожилова Н. В., Там же, 1969, т. 11А, с. 2141.
23. Иванов В. М., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Там же, 1978, т. 20А, с. 1722.
24. Sroog C. E. J. Polymer Sci., C, 1967, p. 1191.
25. Закошников С. А., Игнатова И. Н., Николаева Н. В. Высокомолек. соед., 1969, т. 11А, с. 2487.
26. Чернова А. Г., Пиляева В. Ф., Нинаева Н. К., Некрасова А. Н. Пласт. массы, 1972, № 4, с. 26.
27. Виноградова С. В., Васнев В. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1967, т. 9Б, с. 522.
28. Виноградова С. В., Коршак В. В., Выгодский Я. С., Зайцев В. И. Там же, 1967, т. 9А, с. 653.
29. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А. Там же, 1968, т. 10А, с. 1329.
30. Виноградова С. В., Васнев В. А., Коршак В. В., Васильев А. В., Дубровина Л. В. Там же, 1971, т. 13А, с. 770.
31. Виноградова С. В., Васильев А. В., Васнев В. А., Дубровина Л. В., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1770.
32. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васильев А. В., Васнев В. А. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 56.
33. Коршак В. В., Турска Э., Васильев А. В., Синярска-Капустинска М., Виноградова С. В., Васнев В. А. Там же, 1972, т. 14А, с. 1267.
34. Виноградова С. В., Коршак В. В., Васильев А. В., Васнев В. А. Там же, 1973, т. 15А, с. 2015.
35. Соколова Д. Ф., Соколов Л. Б. Там же, 1968, т. 10Б, с. 407.
36. Соколова Д. Ф., Соколов Л. Б. Там же, 1972, т. 14А, с. 894.
37. Вознесенская Н. Н., Браз Г. И., Якубович А. Я. Там же, 1972, т. 14А, с. 1822.
38. Бальникович Н. Г., Адррова Н. А., Коржавин Л. Н., Котон М. М., Панов Ю. Н. Там же, 1973, т. 15А, с. 1826.
39. Энтелис С. Г., Тигер Р. П., Невельский Э. Я., Энельбаум И. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 429.
40. Сайкина З. Ф., Дорошенко Ю. Е., Авдеева Н. К., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 73.
41. Закошников С. А., Померанцева К. П., Емельянова Л. Н. Там же, 1967, т. 9Б, с. 757.
42. Колесников Г. С., Федотова О. Я., Хоффбауэр Э. И., Шелгаева В. Г. Там же, 1969, т. 9А, с. 612.
43. Колесников Г. С., Федотова О. Я., Хусейн Мохамед Али Аль-Суфи. Там же, 1968, т. 10Б, с. 742.
44. Колесников Г. С., Федотова О. Я., Хусейн Мохамед Али Аль-Суфи, Беляевский С. Ф. Там же, 1970, т. 12А, с. 323.
45. Закошников С. А., Зубарева Г. М., Золотарева Г. М. Там же, 1969, т. 9Б, с. 837.
46. Закошников С. А., Померанцева К. П., Николаева Н. В. Там же, 1969, т. 11В, с. 483.
47. Логунова В. И., Соколов Л. Б., Савинов В. М. Там же, 1976, т. 18А, с. 450.
48. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Котов Б. В., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 1293.
49. Кардаш И. Е., Глухоедов Н. П., Праведников А. Н., Медведев С. С. Там же, 1966, т. 169, с. 876.
50. Foster R. Organic Charge Transfer Complexes. London, 1969, p. 40.
51. Кардаш И. Е., Глухоедов Н. П., Праведников А. Н., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, с. 391.

52. Праведников А. Н., Кардаш И. Е., Телешов Э. Н., Котов Б. В. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 425.
53. Калниныш К. К., Беленький Б. Г., Новожилова И. В., Кудрявцев В. В., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1971, т. 200, с. 850.
54. Ардашников А. Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1974.
55. Rosenberg H. M., Eitutis E. C. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 3494.
56. Платошкин А. М., Чебурков Ю. А., Кнуянец И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 112.
57. Калниныш К. К., Соловьева Г. И., Беленький Б. Г., Кудрявцев В. В., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 876.
58. Глухоедов Н. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1972.
59. Праведников А. Н., Кардаш И. Е., Глухоедов Н. П., Ардашников А. Я. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, с. 349.
60. Пыхтина Е. В., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 380.
61. Пыхтина Е. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1974.
62. Кардаш И. Е., Праведников А. Н. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, № 1, с. 14.
63. Пебалк Д. В., Котов Б. В., Нейланд О. Я., Мазерс И. В., Тилика В. Ж., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 1379.
64. Jida I., Matsunaga I. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 2535.
65. Jida I. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 2772.
66. Гольштейн С. Б., Ставрова С. Д., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1969, т. 187, с. 93.
67. Чихачева И. П., Ставрова С. Д., Цейтлин Е. П., Медведев С. С. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 740.
68. Nakayama I., Ichikawa I., Matsuo T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, p. 1674.
69. Калниныш К. К., Светличный В. М., Антонов Н. Г., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 849.
70. Калниныш К. К., Федорова Е. Ф., Новожилова И. В., Беленький Б. Г., Котон М. М. Там же, 1970, т. 195, с. 364.
71. Калниныш К. К., Любимов Г. В. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 1446.
72. Закоцких С. А., Зубарева Г. М., Золотарева Г. М. Пласт. массы, 1966, № 4, с. 9.
73. Кудрявцев В. В., Котон М. М., Светличный В. М. Высокомолек. соед., 1969, т. 11Б, с. 280.
74. Виноградова С. В., Васнев В. А., Коршак В. В., Митайшили Т. И. Там же, 1970, т. 12А, с. 1108.
75. Виноградов С. В., Васильев А. В., Васнев В. А., Дубровина Л. В., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1770.
76. Коршак В. В., Турска Э., Васильев А. В., Синярска-Капустинска М., Виноградова С. В., Васнев В. А. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 1267.
77. Виноградова С. В., Коршак В. В., Комарова Л. И., Васнев В. А., Митайшили Т. И. Там же, 1972, т. 14А, с. 2591.
78. Наумов В. С., Соколов Л. Б., Горелик Л. М. Там же, 1971, т. 13А, с. 1522.
79. Адррова Н. А., Котон М. М., Мирзоев А., Бессонов М. И., Рудаков А. П. Там же, 1971, т. 13Б, с. 764.
80. Закоцких С. А., Померанцева К. П., Николаева Н. В. Там же, 1969, т. 11Б, с. 483.
81. Закоцких С. А., Игнатьева И. Н., Николаева Н. В., Померанцева К. П. Там же, 1969, т. 11А, с. 2487.
82. Жубанов Б. А., Рухина Л. Б., Мессерле П. Е. Там же, 1976, т. 18Б, с. 544.
83. Федотова О. Я., Лосев И. П., Скрипченко Н. И. Там же, 1963, т. 5, с. 227.
84. Федотова О. Я., Гроздов А. Г. Там же, 1963, т. 5, с. 822.
85. Федотова О. Я., Гроздов А. Г. Там же, 1964, т. 6, с. 2127.
86. Федотова О. Я., Гроздов А. Г. Там же, 1967, т. A9, с. 1352.
87. Рафиков С. Р., Алеев Р. С., Шуманский М. Е., Галеева Р. И., Одилонов В. Н., Данилов В. Т. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, с. 1104.
88. Литвиненко Л. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1962, с. 1737.
89. Плясовская С. В., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед., 1977, т. 19Б, с. 135.
90. Курцибин Л. В., Соколов Л. Б. Там же, 1972, т. 14А, с. 2028.
91. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А., Тарасов А. И. Там же, 1975, т. 17А, с. 1212.
92. Коршак В. В., Вагин В. В., Бекасова Н. И., Изыннеев А. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 638.
93. Эмануэль Н. М., Кнопре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969, с. 194.
94. Бекасова Н. И. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1975, с. 262.
95. Lorenz G., Gallus M., Giessler W., Bodesheim F., Wieden H., Nischk G. E. Macromol. Chem., 1969, v. 130, p. 65.
96. Тугуши Д. С., Коршак В. В., Русанов А. Л., Данилов В. Г., Черкасова Г. М., Цейтлин Г. М. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, с. 969.

97. Вознесенская Н. Н., Берендейев В. И., Котов Б. В., Воищев В. С., Праведников А. Н. Там же, 1974, т. 16Б, с. 114.
98. Коршак В. В., Родэ В. В., Цейтлин Г. М., Черкасова Г. М., Березкина Н. А. Там же, 1969, т. 11А, с. 35.
99. Коршак В. В., Русанов А. Л., Бочвар Д. А., Станкевич И. В. Докл. АН СССР, 1968, т. 181, с. 885.
100. Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Коршак В. В., Русанов А. Л. Там же, 1969, т. 184, с. 95.
101. Коршак В. В., Кособуцкий В. А., Русанов А. Л., Болдузев А. И., Дорофеева И. Б., Кереселidзе М. К., Табидзе Р. С., Беляков В. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2199.
102. Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Виноградова С. В., Коршак В. В., Васнев В. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 119.
103. Зубков В. А., Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Калнины К. К., Котон М. М. Там же, 1978, т. 240, с. 862.
104. Коршак В. В., Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Васнев В. А., Виноградова С. В., Русанов А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2844.
105. Коршак В. В., Русанов А. Л. Там же, 1970, с. 289.
106. Балтианская Л. Н., Мильев Ю. Ф., Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Кереселidзе М. К., Табидзе Р. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 862.
107. Соколова Д. Ф., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 1369.
108. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
109. Васнев В. А., Виноградова С. В. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 30.
110. Коршак В. В., Козырева Н. М. Там же, 1979, т. 48, с. 5.
111. Турска Э., Борынец С., Сулковски В. Там же, 1979, т. 48, с. 51.
112. Коршак В. В. Там же, 1982, т. 51, с. 2096.
113. Wrasidlo W., Hergenrother P., Levine H. Polymer Preprints, 1964, v. 5, p. 141.
114. Kreuz G. A., Endrey A. L., Gay E. P., Sroog C. E. J. Polymer Sci., A, 1966, v. 4, p. 2607.
115. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Адррова Н. К., Калнины К. К., Дубнова А. М., Светличный В. М. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 2081.
116. Выгодский Я. С., Спирин Т. Н., Нечаев П. П., Чудина Л. И., Заиков Г. Е., Коршак В. В., Виноградова С. В. Там же, 1977, т. 19А, с. 1516.
117. Жубанов Б. А., Мессерле П. Е., Соломин В. А. Там же, 1975, т. 17Б, с. 560.
118. Жубанов Б. А., Мессерле П. Е., Соломин В. А., Рафиков С. Р. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, с. 362.
119. Жубанов Б. А., Соломин В. А., Мессерле П. Е., Аветисян Н. Г., Моисеев В. Д. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2500.
120. Соломин В. А., Карадаш И. Е., Снаговский Ю. С., Мессерле П. Е., Жубанов Б. А., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 139.
121. Котон М. М. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 1348.
122. Моисеев В. Д., Аветисян Н. Г., Чернова А. Г., Атрушкевич А. А. Пласт. массы, 1971, № 3, с. 12.
123. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1967, с. 134.
124. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Юдин Б. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1405.
125. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Павлова С. А., Бойко Л. В. Там же, 1967, с. 2267.
126. Виноградова С. В., Коршак В. В., Выгодский Я. С. Высокомолек. соед., 1970, т. 12А, с. 1987.
127. Виноградова С. В., Чурочкина Н. А., Выгодский Я. С., Жданова Г. В., Коршак В. В. Там же, 1971, т. 13А, с. 1146.
128. Виноградова С. В., Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Шерман Ф. Б., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 821.
129. Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Папков В. С., Виноградова С. В., Данилевский В. Г., Климова В. А., Шерман Ф. Б., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, с. 1718.
130. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Журавков О. С., Шерман Ф. Б., Климова В. А. Там же, 1974, т. 16Б, с. 99.
131. Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е., Виноградова С. В. Там же, 1976, т. 18А, с. 1667.
132. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press., 1953, p. 123.
133. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968.
134. Морган П. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. М.: Химия, 1970.
135. Берлин А. А., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М: Химия, 1973.
136. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
137. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
138. Кучанов С. И., Брун С. Б. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 297.
139. Кучанов С. И., Королев С. В., Слинько М. Г. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 1157.
140. Королев С. В., Кучанов С. И., Слинько М. Г. Там же, 1982, т. 262, с. 1422.
141. Кучанов С. И., Королев С. В., Слинько М. Г. Там же, 1982, т. 267, с. 122.

142. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 1863.
143. Мусеев В. Д., Аветисян Н. Г., Перепелкова Т. И., Игранова Е. Г. Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. (Горьк. гос. ун-т). Горький, 1982, с. 61.
144. Соломин В. А., Мессерле П. Е., Жубанов Б. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 397.
145. Жубанов Б. А. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 723.
146. Соломин В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Алма-Ата: Ин-т химических наук АН КазССР, 1978.
147. Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Штильман Н. Ю., Соломин В. А. Высокомолек. соед., 1981, т. 23Б, с. 835.
148. Калякин Н. В., Мочалов А. Н., Сапожников В. Н. Труды по химии хим. технологии (Горьк. гос. ун-т), 1972, вып. 2(31), с. 134.
149. Калякин Н. В., Рабинович И. Б., Арон Б. М., Русанов А. Л., Юрченко В. Н. В кн.: XVIII Всесоюзн. конф. по высокомолекулярным соединениям. Казань, 1973, с. 64.
150. Рабинович И. Б., Калякин Н. В., Бажан Н. Г., Бусыгина Г. И., Арон Б. М., Коршак В. В., Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Ниязи Ф. Ф. Докл. АН СССР, 1974, с. 218, с. 1115.
151. Калякин Н. В. В кн.: II Всесоюзн. конф. по термодинамике органических соединений. Горький, 1976, с. 77.
152. Бажан Н. Г., Калякин Н. В. Там же, с. 80.
153. Калякин Н. В., Рабинович И. Б., Пальцева Н. Г. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 2025.
154. Ниязи Ф. Ф., Рабинович И. Б., Калякин Н. В. В кн.: Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978, т. 3, с. 46.
155. Rabinovich I. B., Karyakin N. V. In: Preprints Int. Symposium on Macromolecules. Helsinki, 1972, p. 4.
156. Rabinovich I. B., Karyakin N. V., Rusanov A. L. In: Preprints Int. Symposium on Macromolecules. Madrid, 1974, p. 285.
157. Karyakin N. V. In: I Seminaire sur les problemes du traitement du petrole et de la synthese petrochimique. Boumerdes (Alger), 1979, p. 44.

Горьковский государственный  
университет им. Н. И. Лобачевского

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР, Москва