

Реакции *o*-динитрилов поликарбоновых кислот с ароматическими диаминами

С.А.Силинг, С.В.Виноградова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085*

В обзоре обобщены экспериментальные данные о взаимодействии фталодинитрилов и бис(фталодинитрилов) с ароматическими диаминами. Рассмотрена зависимость механизма реакции фталодинитрилов с диаминами от строения диамина, фталодинитрила, природы реакционной среды, и сформулированы общие представления о механизме этой реакции. Определены основные закономерности поликонденсации бис(фталодинитрилов) с диаминами и показана возможность использования этой реакции для получения серии новых классов гетероциклических полимеров с бензопиррольными фрагментами в цепи.

Библиография — 70 ссылок.

Оглавление

I. Введение	810
II. Взаимодействие фталодинитрила с ароматическими диаминами	811
III. Макрогетероциклы с системой пяти- или шестичленных гетероциклов, конденсированных с изоиндольным циклом	815
IV. Поликонденсация тетранитрилов тетракарбоновых кислот и незамещенных диаминов в феноле	818
V. Свойства растворов полигексазоцикланов	820
VI. Поликонденсация тетранитрилов тетракарбоновых кислот и диаминов в фенолах с электроноакцепторными заместителями	821
VII. Поликонденсация тетранитрилов тетракарбоновых кислот и низкоосновных диаминов	821
VIII. Поликонденсация тетранитрилов тетракарбоновых кислот и бисантраниловых кислот в полифосфорной кислоте	822

I. Введение

Одним из ведущих направлений в полимерной химии является синтез и исследование полигетероариленов циклоцепного строения,^{1–7} обладающих комплексом ценных термических, физико-химических и электрических свойств. Настоящий обзор посвящен нетрадиционному подходу к синтезу гетероциклических полимеров, а именно, поликонденсации *o*-динитрилов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов.

Начало исследованиям в области химии взаимодействия *o*-динитрилов ароматических ди- и поликарбоновых кислот с диаминами положили работы Элвиджа и др.^{8,9} по изучению конденсации фталодинитрила с анилином и диаминами. К сожалению, эти очень интересные реакции вначале не привлекли внимания исследователей. И лишь в 1967 г. Пэкхем и сотр.^{10–13} вернулись к этим реакциям и попытались более подробно изучить их на примере взаимодействия фталодинитрила с 2,6-диаминопиридином и использовать ее для

синтеза полимеров с макрогетероциклами в цепи. Механизму конденсации фталодинитрила с диаминами в присутствии солей металлов посвящены работы Сигла¹⁴ и Балахура.¹⁵ Конденсация фталодинитрила с диаминами использовалась как препаративная для синтеза макрогетероциклических соединений.^{16,17}

Этими отрывочными сообщениями, по существу, исчерпываются работы по исследованию взаимодействия *o*-динитрилов с аминогруппой.

Работы^{18,19} посвящены поликонденсации тетранитрилов тетракарбоновых кислот и диаминов, в результате которой образуются полимеры с бензопиррольными фрагментами в цепи. Сплавление тетранитрилов тетракарбоновых кислот с диаминами при 300°C приводит к черным нерастворимым и неплавким полимерам, которым только на основании данных ИК-спектроскопии приписывают макроциклическую структуру.²⁰ В течение длительного времени систематические исследования влияния строения исходных веществ, природы реакционной среды и условий проведения реакции на структуру и свойства образующихся соединений полностью отсутствовали. Очевидно, что изучение этих вопросов необходимо для определения синтетических возможностей реакции, выяснения механизма химических превращений, протекающих при взаимодействии фталодинитрилов и тетранитрилов тетракарбоновых кислот с диаминами, установления общих закономерностей процесса.

Из немногочисленных литературных данных по модельной реакции фталодинитрила с ароматическими диаминами^{11,14,15} можно заключить, что поликонденсация тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов является весьма сложным процессом, который может привести к образованию макроцикли-

С.А.Силинг. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН. Телефон 135–9361.

С.В.Виноградова. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник той же лаборатории. Телефон 135–6178. Область научных интересов авторов: химия высокомолекулярных соединений, изучение процессов полимерообразования, синтез и исследование гетероцепных полимеров.

Дата поступления 21 июня 1994 г.

ческих полимеров, полимеров, не содержащих макроциклов, а также полимеров смешанной структуры. Поэтому для целенаправленного осуществления реакции прежде всего необходимо было детально изучить основные закономерности конденсации фталодинитрилов с ароматическими диаминами. Образующиеся при этом в ряде случаев макрогетероциклические соединения были названы гексазоцикланами, а полимеры, содержащие в цепи макрогетероциклы соответствующего строения — полигексазоцикланами.^{7,21}

II. Взаимодействие фталодинитрила с ароматическими диаминами

Исходя из литературных данных^{22,23} можно было предположить, что при проведении конденсации в спиртовой среде диамины реагируют не с фталодинитрилом, а с продуктом его взаимодействия со спиртом — 1-алкокси-3-иминоизоиндолом. Нами было предпринято исследование влияния природы гидроксилсодержащего растворителя, а следовательно, и строения 1-алкокси-3-иминоизоиндола на состав продуктов реакции конденсации фталодинитрила с *n*-фенилендиамин.^{7,21,24–26} В качестве реакционной среды были использованы бутиловый спирт, циклогексано́л, фенол и его производные с электронодонорными (крезолы, диметилфенол) и электроноакцепторными заместителями (хлор-, бром-, нитро- и метоксифенолы). Продукты реакции исследовали методами масс-спектрометрии и тонкослойной хроматографии (ТСХ) с применением эталонных веществ, синтезированных по специально разработанным методи-

кам. Полученные результаты позволили предложить схемы конденсации фталодинитрила с *n*-фенилендиамин в растворителях различной природы.

Так, оказалось, что хлор- и нитрофенолы являются не только реакционной средой, но и одним из реагентов и входят в состав продуктов реакции (схема 1).

Продукты конденсации фталодинитрила с *n*-фенилендиамин в алифатических и циклоалифатических спиртах содержат широкий спектр соединений, где макрогетероцикл **1** составляет лишь 50% (схема 2).

При взаимодействии фталодинитрила с *n*-фенилендиамин в феноле и его производных с электронодонорными заместителями выход макрогетероцикла увеличивается до 85%. Процесс протекает весьма селективно, и кроме макрогетероцикла **1**, среди продуктов реакции обнаружено лишь соединение **2**. При исследовании состава продуктов реакции фталодинитрила с *n*-фенилендиамин на различных ее стадиях было установлено, что при проведении реакции во всех растворителях, кроме фенолов с электроноакцепторными заместителями, среди промежуточных продуктов реакции присутствуют соединения с $m/z = 236$, 327 и 455.

На основе полученных данных предложена следующая развернутая схема взаимодействия фталодинитрила с *n*-фенилендиамин в феноле, где макрогетероцикл был получен с наибольшим выходом (схема 3).

Приведенные результаты позволяют сделать принципиально важный вывод, что одним из решающих факторов, который определяет состав продуктов конденсации фталодинитрилов с ароматическими диаминами в гидроксил-

Схема 1

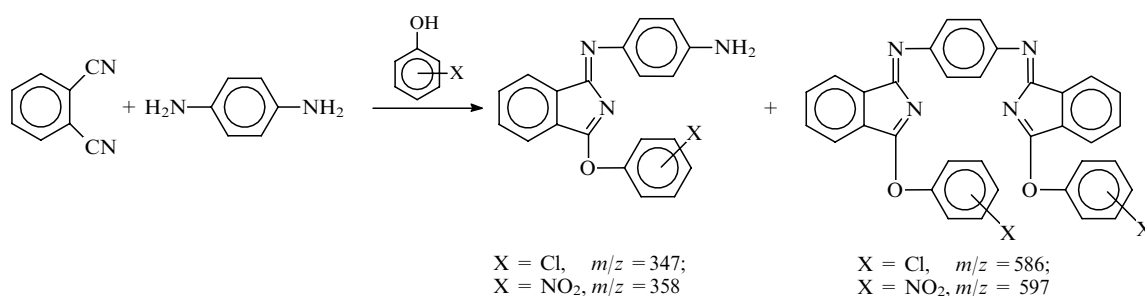


Схема 2

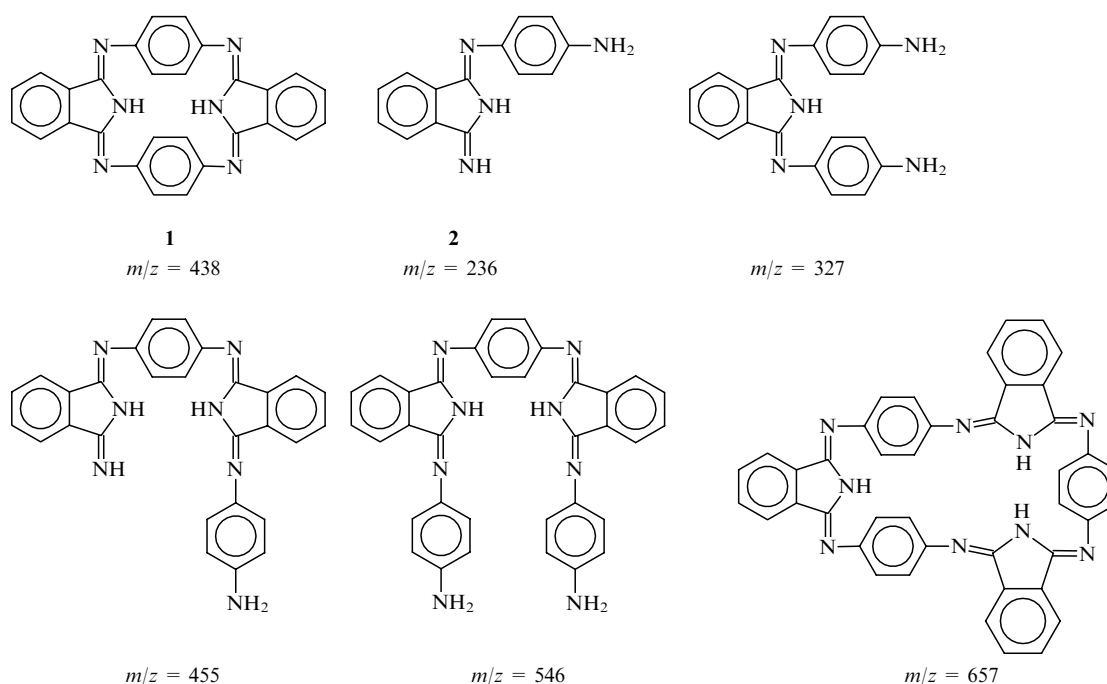
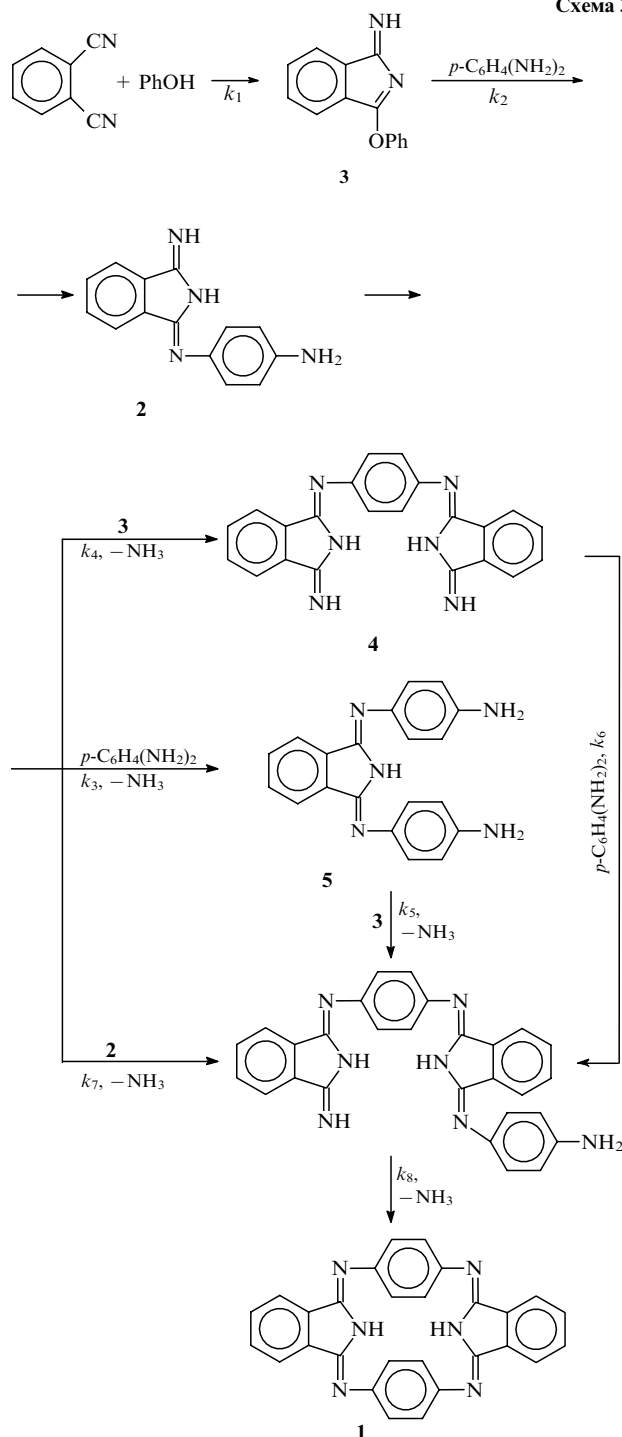


Схема 3



содержащих растворителях, является природа реакционной среды. Поскольку наиболее селективным в отношении образования гексазоцикланов процессом является конденсация фталодинитрила с диаминами в феноле, были подробно изучены кинетика и механизм именно этой реакции.

Термодинамика процесса была исследована на примере конденсации фталодинитрила с *m*-фенилендиамином.²⁷ В табл. 1 приведены данные по энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и константам равновесия этой реакции при различных температурах. Отрицательные значения энергии Гиббса свидетельствуют о том, что процесс синтеза гексазоциклана термодинамически разрешен во всей области изученных температур. Константа равновесия реакции составляет $9.3 \cdot 10^5 - 5.3 \cdot 10^3$, что позволяет отнести конденсацию фталодинитрила с диаминами в целом к необратимым процессам.

Таблица 1. Энтальпия, энтропия, энергия Гиббса и константа равновесия реакции конденсации динитрила *o*-фталевой кислоты (ДН) с *m*-фенилендиамином (*m*-ФДА), $p = 101.325$ кПа

$T, \text{ K}$	$-\Delta H_f^0(T),$ кДж · моль ⁻¹	$-\Delta S_f^0(T),$ Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	$-\Delta G_f^0(T),$ кДж · моль ⁻¹	$\lg K_p$
2 ДН (к) + 2 <i>m</i> -ФДА (к) → ГЦ (к) + 2 NH ₃ (г)				
250	5.88	-134.6	39.53	8.258
298.15	11.38	-115.8	45.83	8.027
2 ДН (к) + 2 <i>m</i> -ФДА (ж) → ГЦ (к) + 2 NH ₃ (г)				
350	50.74	1.92	50.07	7.472
400	62.40	32.35	49.46	6.456
2 ДН (ж) + 2 <i>m</i> -ФДА (ж) → ГЦ (к) + 2 NH ₃ (г)				
420	106.4	139.2	48.00	5.969
440	110.4	148.4	45.06	5.349
460	114.1	156.7	42.01	4.770
480	117.7	164.1	38.87	4.229
500	121.1	170.9	35.66	3.725

Примечание. Принятые обозначения: к — кристалл, ж — жидкость, г — газ, ГЦ — гексазоциклан.

В области 420–500 К энтропия реакции отрицательна. Высокое отрицательное значение энтальпии процесса обуславливает его термодинамическую разрешенность и необратимость.

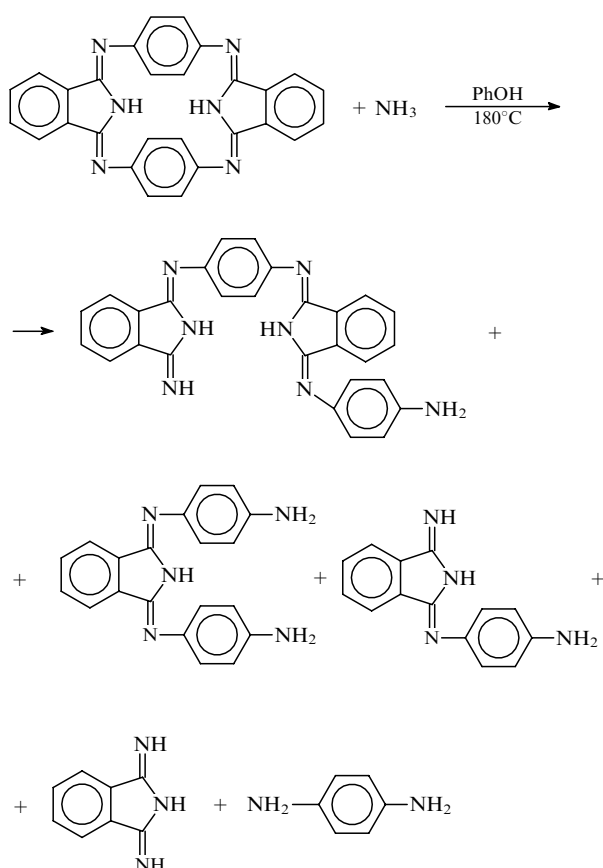
Поскольку реакция образования гексазоциклана — многостадийный процесс, его суммарная необратимость не исключает обратимости отдельных стадий. Исследование состава продуктов взаимодействия гексазоциклана с аммиаком — низкомолекулярным продуктом этой реакции — в условиях синтеза²⁸ позволило предложить схему 4 для аммонолиза гексазоциклана.

Сопоставление реакций синтеза и аммонолиза гексазоциклана дало основание считать, что те стадии его образования, которые протекают с выделением аммиака, являются обратимыми, т.е. необратимость процесса следует отнести на счет его начальных стадий.

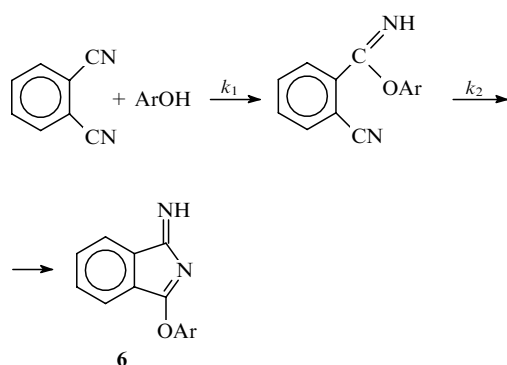
Кинетика и механизм процесса образования гексазоциклана были исследованы на примере взаимодействия фталодинитрила с *p*-фенилендиамином. За ходом процесса следили по уменьшению интенсивности полосы поглощения $\text{C}\equiv\text{N}$ -групп фталодинитрила в ИК-спектре реакционного раствора и по выделению аммиака. Для определения вклада отдельных стадий в образование макрогетероцикла и установления наиболее вероятного механизма процесса был использован метод математического моделирования с предварительной оценкой констант скоростей тех стадий, для которых это оказалось возможным.

Исходя из схемы 3, первой стадией реакции является взаимодействие фталодинитрила с фенолом. Согласно литературным данным^{29,30} в молекуле фталодинитрила имеет место избыточная электронная плотность на одном из атомов азота и дефицит электронной плотности на атомах углерода нитрильных групп, причем положительный заряд на атоме углерода одной из нитрильных групп значительно выше, чем на атоме углерода другой группы. Это дает основание полагать, что рассматриваемая реакция начинается с нуклеофильной атаки фенолом атома углерода с большим положительным зарядом.

Схема 4



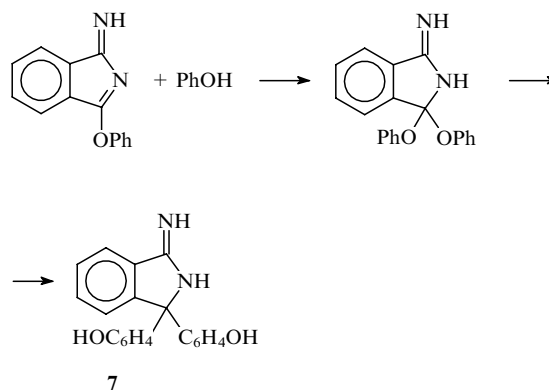
Следующей стадией реакции является, по-видимому, нуклеофильная атака азотом иминогруппы атома углерода второй нитрильной группы с последующей изомеризационной циклизацией.



Однако оказалось, что продуктом реакции является не 1-арилокси-3-иминоизоиндол (6), а 1-(4-оксифенил)-1-(2-оксифенил)-3-иминоизоиндол (7).³¹ Это дает основание считать, что образовавшийся 1-фенокси-3-иминоизоиндол представляет собой неустойчивое соединение, которое, присоединив молекулу фенола, претерпевает перегруппировку, что полностью соответствует предположению, сделанному Бартлеттом.³²

Судя по тому, что среди продуктов реакции фталодинитрила с диаминами в феноле соединение 7 отсутствует, скорость взаимодействия ароксильной группы с аминогруппой выше скорости ее реакции с фенолом.

С учетом предложенного механизма для дополнительной поляризации нитрильных групп было решено использовать в качестве катализатора LiCl (поляризующее действие иона Li составляет 1.7).³³



Исследования кинетики взаимодействия фталодинитрила с фенолом показали,³⁴ что реакция имеет период медленного протекания, который уменьшается при введении LiCl. Весьма важным является тот факт, что скорость реакции увеличивается во времени. Это дало основание полагать, что процесс имеет автокаталитический характер.

Действительно, оказалось, что при введении в реакционную смесь 1-(4-оксифенил)-1-(2-оксифенил)-3-иминоизоиндолина индукционный период резко уменьшается. По-видимому, это связано с наличием в соединении 7 вторичной циклической аминогруппы, взаимодействие которой с фенольным гидроксильным приводит к повышению электронной плотности на атоме кислорода, что в свою очередь увеличивает скорость взаимодействия фенола с электрофильным атомом углерода.

Исследования³⁴ показали, что и другие циклические амины проявляют в данной реакции каталитическую активность, которая увеличивается с увеличением основности амина. При введении в реакцию одновременно третичного амина и LiCl активируются оба реагента, вследствие чего индукционный период практически исчезает.

На основе кинетических данных с помощью математической модели получены следующие значения констант реакции:

$$k_1 = 0.004 + 1.6 c_{\text{LiCl}} + 7 c_7, \text{ ч}^{-1}$$

$$k_2 = 5$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что катализаторами первой стадии реакции являются как LiCl, так и соединение 7, причем более высокой является каталитическая активность соединения 7. Стадия циклизации — некаталитическая. Косвенным подтверждением предложенного механизма реакции фталодинитрила с фенолом является уменьшение продолжительности индукционного периода с увеличением нуклеофильности фенолов за счет введения в бензольное ядро электронодонорных заместителей.

Продуктом реакции замещенного фталодинитрила, содержащего электроноакцепторный заместитель, с фенолом является 1-фенокси-3-иминоизоиндол. Последнее соединение не присоединяет второй молекулы фенола и не претерпевает перегруппировки. Кинетические исследования показали,³⁴ что скорость реакции фенола с замещенными фталодинитрилами зависит от природы заместителя во фталодинитриле и увеличивается с увеличением его электроноакцепторных свойств. Уравнения для констант скоростей реакции 4-нитрофталодинитрила с фенолом имеют следующий вид:

$$k_1 = 0.075 + 25 c_{\text{LiCl}} + 11 c_7, \text{ ч}^{-1}$$

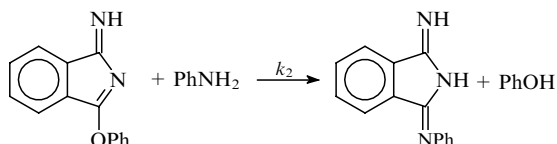
$$k_2 = 9$$

Из последнего выражения для k_1 видно, что при введении нитрогруппы в ядро фталодинитрила значительно увеличивается (по сравнению с незамещенным фталодинитрилом) вклад каталитической реакции. При этом резко возрастает и каталитическая активность LiCl. Очевидно увеличение поло-

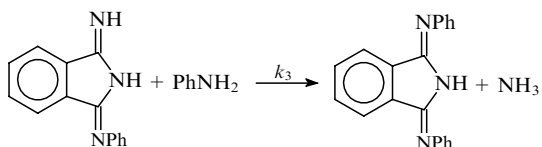
жительного заряда на атомах углерода нитрильных групп облегчает их нуклеофильную атаку фенолом на первой стадии реакции и азотом свободной $C\equiv N$ -группы на второй.

При введении в ядро фталодинитрила электронодонорной OH -группы наблюдается резкое уменьшение скорости реакции, что полностью согласуется с предложенным механизмом.

Следующий этап реакции образования макрогетероцикла — взаимодействие 1-фенокси-3-иминоизоиндола с диамином — ввиду сложности этого процесса был исследован на примере реакции фталодинитрила с анилином при 20–180°C.³⁵ Оказалось, что при температуре ниже 70°C 1-фенокси-3-иминоизоиндол взаимодействует с анилином по феноксильной группе.

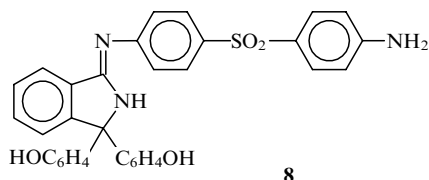


При температуре выше 70°C анилин выступает как нуклеофильный агент по отношению к атому углерода $C\equiv N$ -группы. В результате реакции анилина с 1,3-дииминоизоиндолом выделяется аммиак, который, по-видимому, образуется за счет присоединения протонов анилина к экзотрициклической NH -группе.³⁶

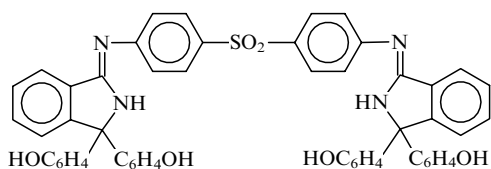


Расчет скоростей реакции с помощью математической модели процесса показал,³⁷ что скорость реакции фталодинитрила с фенолом резко понижается в присутствии анилина. Сопоставление уравнений для констант скоростей показало, что анилин значительно снижает каталитическую активность $LiCl$, по-видимому, за счет образования комплекса $LiCl-PhNH_2$. Лимитирующей стадией процесса является образование такого комплекса.

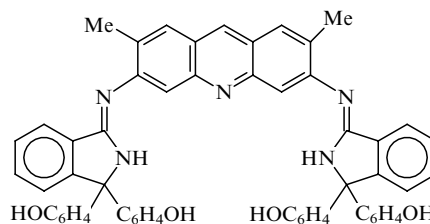
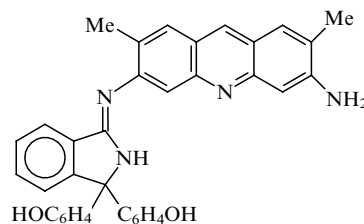
Поскольку конденсация аминогруппы с фенокси- и иминогруппами протекает по механизму нуклеофильного замещения, основность амина должна оказывать существенное влияние на скорость и направление данных реакций. Изучение состава продуктов взаимодействия фталодинитрила с 3,6-диамино-2,7-диметилакридином ($pK_a = 1.5$), 4,4'-диаминодифенилсульфоном ($pK_a = 2.7$), 9,9-бис(4-аминофенил)флуореном ($pK_a = 3.3$) и n -фенилендиамином ($pK_a = 6.2$) в феноле показало, что в первых двух случаях образуются не макрогетероциклы, а соответствующие соединения 8–11.



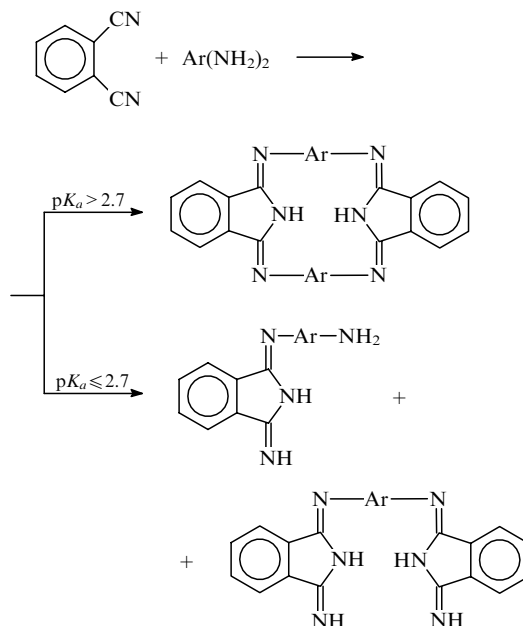
8



9

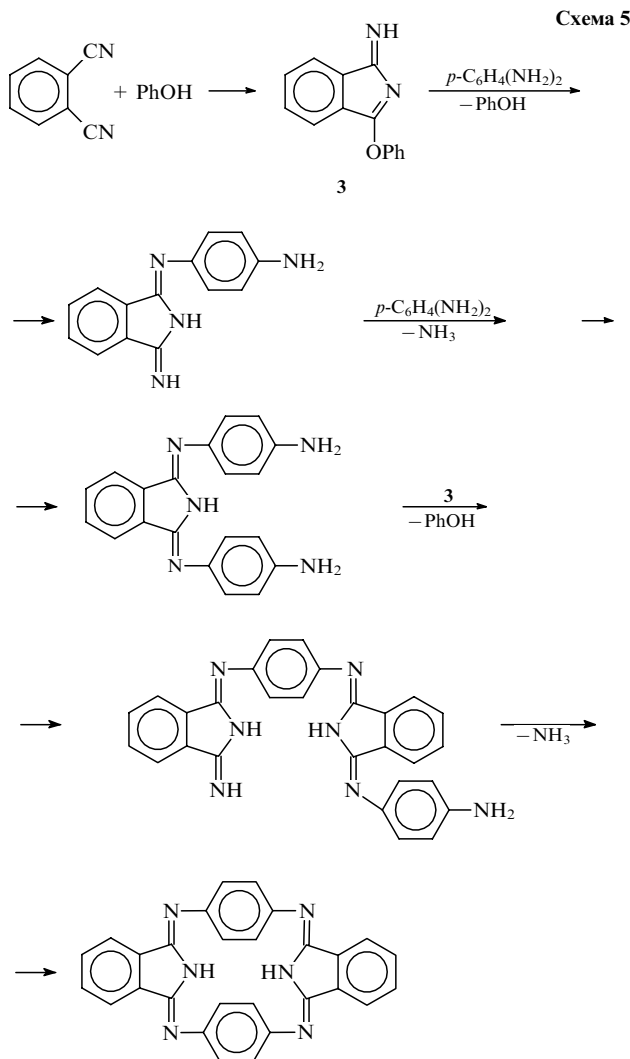
10, $m/z = 835$ 11, $m/z = 537$

По-видимому, ввиду низкой основности этих диаминов скорость взаимодействия аминогрупп с феноксигруппой соединения 3 (см. схему 3) ниже скорости образования соединения 2, которое и вступает в реакцию с диамином. Во всех остальных случаях образуются макрогетероциклы. Исходя из полученных данных, взаимодействие фталодинитрила с диаминами в зависимости от основности последних можно представить в виде следующей общей схемы:



Кинетика образования макрогетероцикла была исследована на примере конденсации фталодинитрила с n -фенилендиамином.⁴⁰ Математическое описание позволило рассчитать скорости всех реакций, составляющих процесс образования гексазоциклана, и определить его основные направления (схема 5).

Прямое экспериментальное подтверждение макроциклического строения гексазоциклана было получено с помощью рентгеноструктурного исследования гексазоциклана на основе фталодинитрила и 4,4'-диаминодифенилоксида.³¹ Согласно полученным результатам, геометрия основных групп атомов близка к обычной, т.е. образование макрогете-



роцикла практически не требует искажения валентных углов и длин связей. Конформация 5-членных азотсодержащих гетероциклов близка к плоской (эндоциклические торсионные углы не превосходят 4.4°). Однако в сочетании с некоторым скручиванием вокруг экзоциклических связей C—N этого оказывается достаточно для существенного отклонения конформации самого макроцикла от плоской.

Гексазоцикланы содержат воду во внутрициклическом пространстве, т.е. являются соединениями включения. В отличие от большинства известных соединений включения в случае гексазоцикланов клеткой для включения молекулы-гостя служит одиночная молекула, причем гексазоцикланы на основе одноядерных диаминных содержат во внутрициклическом пространстве одну молекулу воды, остальные гексазоцикланы — две молекулы вне зависимости от размера макрогетероцикла.⁴¹

III. Макрогетероциклы с системой пяти- или шестичленных гетероциклов, конденсированных с изоиндольным циклом

Макрогетероциклы с системой конденсированных гетероциклов могут образовываться, если в качестве одного из исходных использовать диамин, содержащий в орто-положении заместители, способные к взаимодействию со вторичными аминогруппами изоиндольного цикла. Такие реакции идут как с выделением летучих продуктов, так и путем изомеризационной циклизации. Для этого необходимо, чтобы орто-заместители обладали высокой реакционной способностью. Например, они могут содержать лабильный

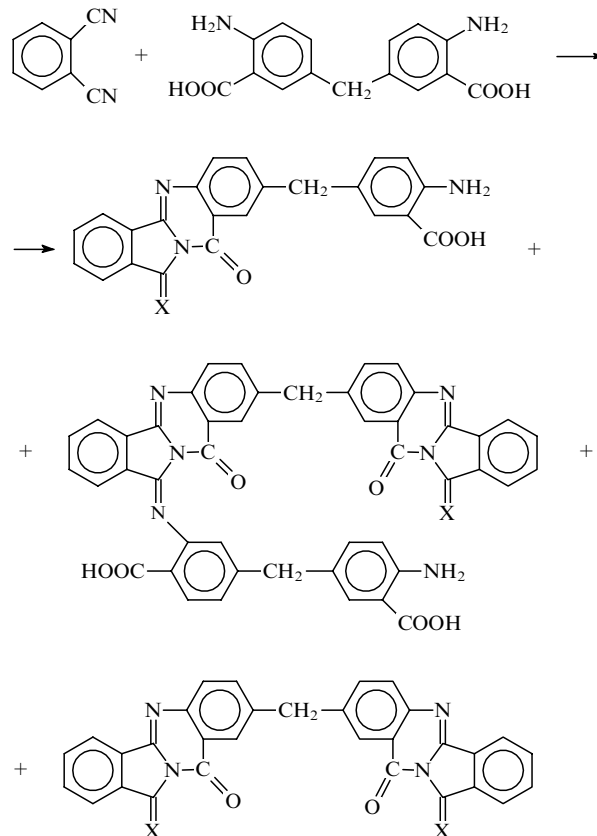
атом водорода, взаимодействие которого с NH-группой изоиндольного цикла сопровождается выделением воды или аммиака.

Механизм этого процесса был рассмотрен на примере конденсации фталодинитрила с орто-замещенными моноаминами — *o*-аминофенолом, антралиновой кислотой и бензгидразидом.⁴² При взаимодействии этих диаминных соединений с иминогруппой изоиндольного цикла происходит выделение воды. Для исследования термического процесса циклизации были использованы соединения, полученные конденсацией фталодинитрила с моноамином при комнатной температуре.

Оказалось, что при $200-250^\circ\text{C}$ происходит как образование соединений с конденсированными гетероциклами, так и гидролиз конечного и промежуточного продуктов (схема 6).

Поэтому на примере конденсации фталодинитрила с антралиновой кислотой была изучена возможность использования в качестве реакционной среды полифосфорной кислоты (ПФК), которая связывает выделяющуюся при циклизации воду. Исследования показали, что состав и строение продуктов этой реакции определяют температура и порядок прибавления реагентов. Селективность реакции фталодинитрила с антралиновой кислотой обеспечивается введением кислоты при $T > 180^\circ\text{C}$ в раствор фталодинитрила.

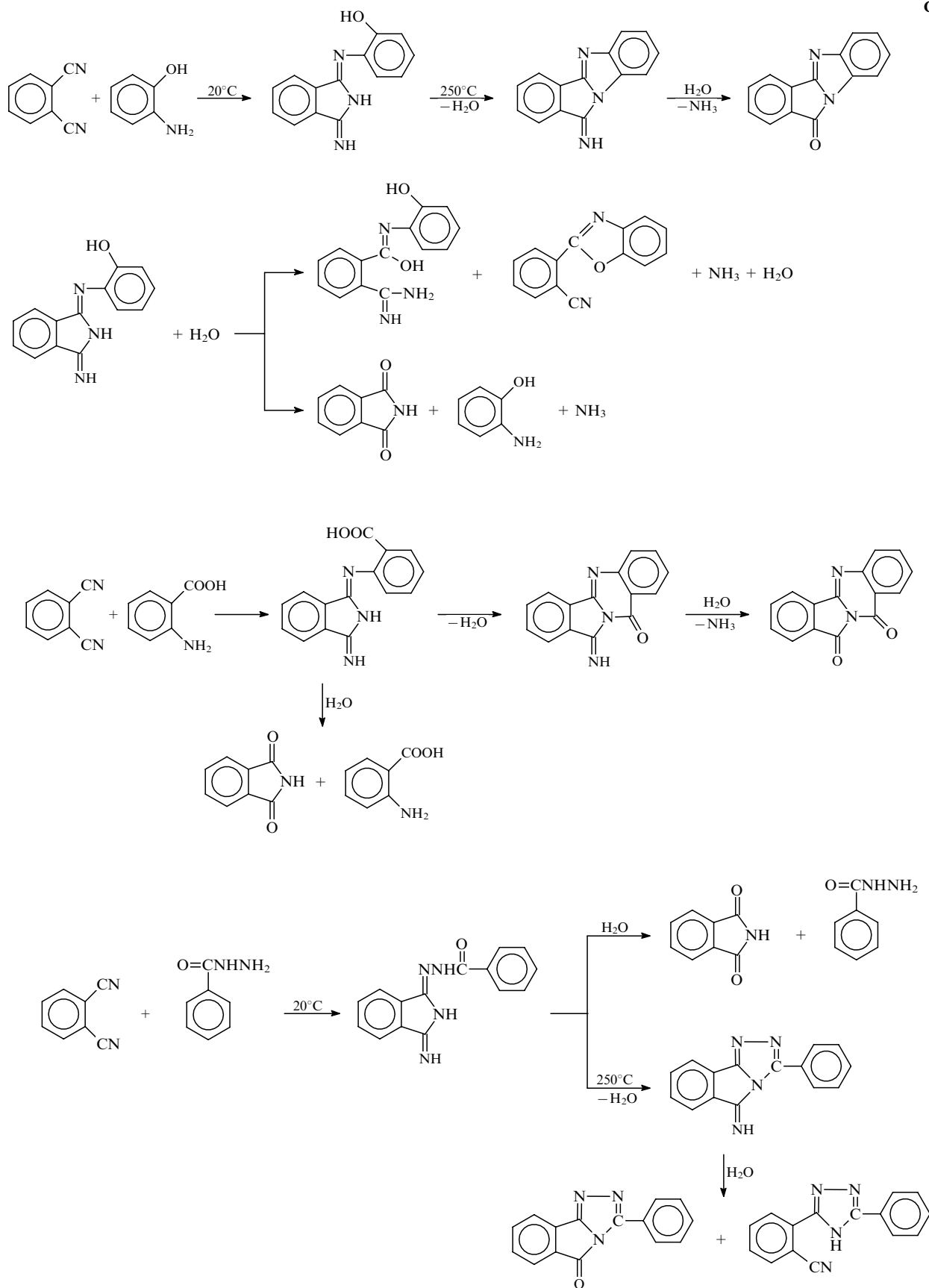
Однако оказалось, что взаимодействие фталодинитрила с метиленаднтралиновой кислотой в этих условиях протекает без образования макрогетероцикла.⁴³



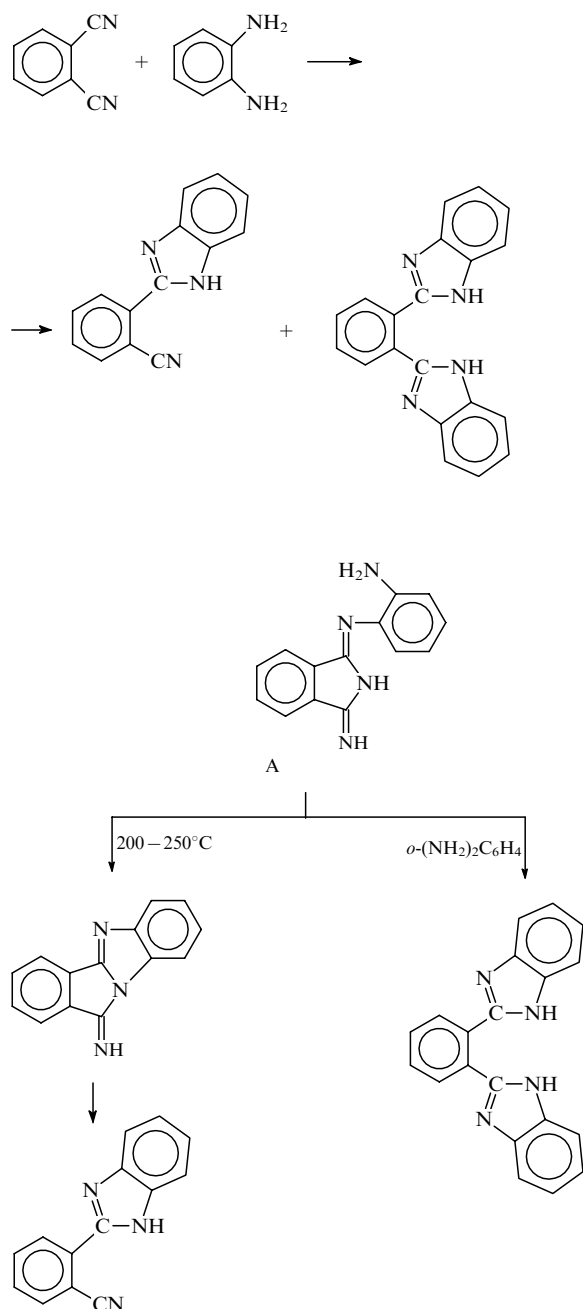
X = O, NH

Весьма важным является тот факт, что при конденсации в ПФК фталодинитрила и *n*-фенилендиамина образуется не макрогетероцикл, а лишь промежуточные продукты его синтеза. Эти же продукты, выделенные из ПФК и помещенные затем в фенол, взаимодействуют с последним, давая гексазоциклан. При конденсации фталодинитрила с 1,2,4-триаминобензолом образование системы конденсированных изоиндольного и бензимидазольного циклов должно сопровождаться выделением аммиака. Для установления

Схема 6

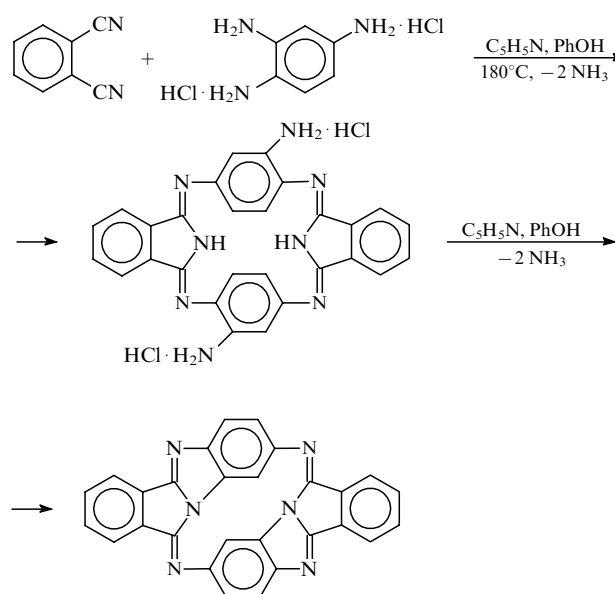


возможности протекания такой реакции был сопоставлен состав продуктов конденсации *o*-фенилендиамин с фталодинитрилом в феноле при 180°C (см. ⁴⁴) и продуктов циклизации 1-*N*-(2-аминофенил)-3-иминоизоиндолина при 200–250°C в присутствии и в отсутствие *o*-фенилендиамина.



Из сопоставления полученных данных следует, что факторами, препятствующими образованию соединений с системой конденсированных изоиндольного и бензимидазольного циклов, являются изомеризация соединения **A** с участием экзациклической NH-группы в процессе циклизации, а также взаимодействие промежуточного соединения — 1-*N*-(2-аминофенил)-3-иминоизоиндолина — с *o*-фенилендиамин. Это обусловило необходимость использования в качестве исходного реагента не самого *o*-фенилендиамина, а его производного, у которого одна из аминогрупп была бы защищена. Кроме того, необходимо, чтобы замещение экзациклической NH-группы предшествовало образованию бензимидазольного цикла.

Поэтому для синтеза гексазоциклана с конденсированными бензимидазольным и изоиндольным циклами в качестве аминной компоненты был использован 1,2,4-триаминобензол в виде 1,4-дихлоргидрата. В процессе синтеза хлоргидратные группы нейтрализовали в две стадии. Судя по литературным данным,⁴⁴ в первую очередь нейтрализуется аминогруппа в положении 4, что обуславливает возможность образования макрогетероцикла. После нейтрализации второй аминогруппы происходит ее количественное взаимодействие с NH-группой изоиндольного цикла и образование конденсированных гетероциклов.⁴⁵

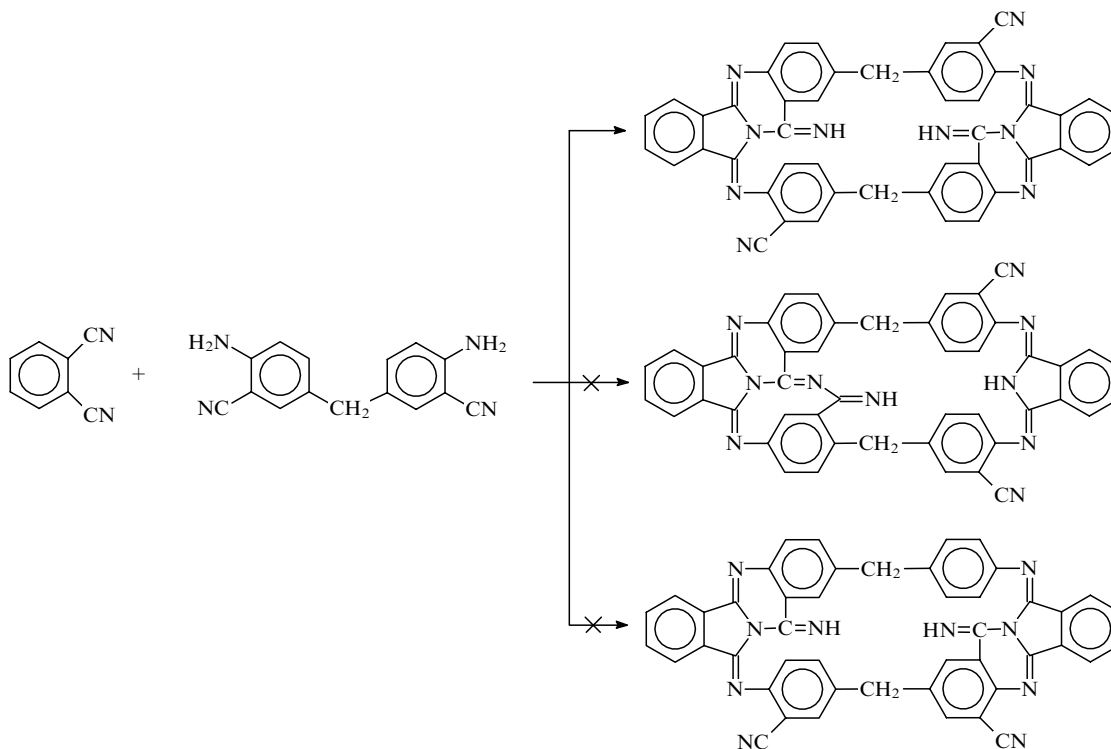


Для получения соединений с системой конденсированных гетероциклов без выделения летучих продуктов в качестве аминной компоненты при реакции с фталодинитрилом в феноле был использован динитрил метиленадиптановой кислоты, поскольку в этом случае образование хиначинового цикла протекает путем изомеризационной циклизации.⁴⁶ Количественная оценка методом ИК-спектроскопии показала, что гексазоциклан содержит две свободные $C\equiv N$ -группы, что дало основание предположить образование трех изомеров макрогетероцикла, отличающихся расположением $C\equiv N$ -групп. Исследования показали, что реакция протекает строго избирательно лишь по одному направлению с образованием макрогетероцикла строения, представленного на схеме 7.

Избирательность реакции связана, очевидно, с тем, что в результате взаимодействия одной из нитрильных групп с иминогруппой изоиндолинового цикла бензольное ядро, в которое входит эта нитрильная группа, поворачивается до совмещения со средней плоскостью макрогетероцикла. Плоскость второго бензольного ядра при этом должна быть наклонена относительно средней плоскости макрогетероцикла. Расстояние между нитрильной группой этого ядра и иминогруппой изоиндольного цикла становится большим, что исключает возможность внутримолекулярной циклизации.

Данные, полученные при изучении модельных реакций фталодинитрилов с диаминами послужили основой для направленной разработки методов синтеза полимеров как макроциклического строения, так и не содержащих макрогетероциклов на основе тетранитрилов тетракарбоновых кислот и диаминов.

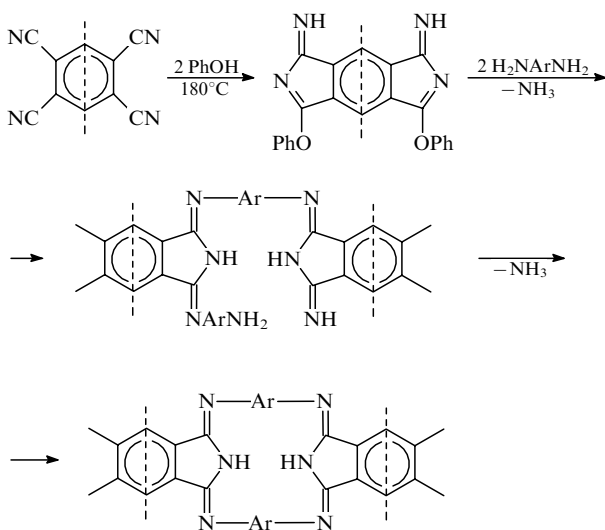
Схема 7



IV. Поликонденсация тетранитрилов тетракарбоновых кислот и незамещенных диаминов в феноле

Данные, полученные при изучении модельного взаимодействия фталодинитрилов с диаминами, дают основание считать, что полимеры с максимальным содержанием макрогетероциклов в цепи могут быть получены поликонденсацией тетранитрилов тетракарбоновых кислот и высокоосновных ($pK_a > 3.3$) ароматических диаминов в среде фенолов ($pK_a > 9.8$). Процесс поликонденсации может быть представлен постадийной схемой 8.

Схема 8



Рост полимерной цепи происходит за счет накопления в ней макрогетероциклов, образование которых сопровождается выделением аммиака. Поэтому количество выделившегося аммиака используется как характеристика степени

завершенности реакции и роста полимерной цепи. Строение полимеров подтверждено данными спектроскопии ПМР,²⁶ полученными при изучении полигексазоциклана (ПГЦ) на основе тетранитрила пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамин.

Кинетические исследования взаимодействия тетранитрилов тетракарбоновых кислот и диаминов показали, что процесс поликонденсации имеет автокаталитический характер. Проводя аналогию с модельной реакцией, можно предположить, что автокатализаторами поликонденсации являются промежуточные соединения, содержащие циклическую иминогруппу. Использование в качестве катализатора системы, состоящей из третичного циклического амина и LiCl, приводит к исчезновению индукционного периода и увеличению скорости реакции.

Набор мономеров, который был применен для синтеза ПГЦ, позволил последовательно проследить влияние их строения на свойства полимеров.

Из табл. 2 следует, что для всех ПГЦ характерны высокая степень завершенности реакции и высокий выход. Растворимость полимеров определяется их строением. Введение в мономер кардовой группировки и кислородного мостика между фенильными ядрами способствуют расширению круга растворителей, в которых растворяются ПГЦ.²¹

Все ПГЦ обладают высокой тепло- и термостойкостью. По данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе температура начала их интенсивного разложения превышает 400°C. Более полное представление о термических превращениях ПГЦ было получено при исследовании состава продуктов термической и термогидролитической деструкции макроцикла на основе фталодинитрила и *n*-фенилендиамин, а также ряда ПГЦ при 350–600°C (см.⁴⁷).

Наличие в продуктах термической деструкции макрогетероцикла оксидов углерода, аммиака, фталимида, *n*-фенилендиамин позволило предположить, что оксиды углерода образуются в результате гидролитического расщепления гексазоциклана (схема 9).

По-видимому, основным гидролизующим агентом является вода, включенная в макрогетероцикл. В пользу

Таблица 2. Свойства полигексазоцикланов общей формулы

	— Ar —	Степень завершен- ности реакции, %	Выход поли- мера, %	Растворители, ^a в которых растворяются полимеры	Температура начала раз- мягчения ^b , °C	Температура начала умень- шения массы ^c на воздухе, °C
		98	99	H ₂ SO ₄	Не размягчается	400
		98	99	H ₂ SO ₄	»	420
		95	95	ДМФА, ГМФА, ДМСО, N-МП	225	400
		98	99	H ₂ SO ₄	370	410
		97	98	ДМФА, ГМФА, ДМСО, N-МП	180	350
		91	95	ДМФА, ДМАА, N-МП, ДМСО, ацетон, диоксан	210	410
		95	95	Те же	180	380
		98	97	ДМФА, ГМФА, ДМСО, N-МП	380	410
		99	98	ДМФА, ДМСО, N-МП, диоксан	220 (<i>p</i> = 19.6 МПа)	430
		97	92	ДМФА, ДМСО, N-МП, ГМФА	180	410

^aДМФА — диметилформамид, ГМФА — гексаметилфосфотриамид, ДМСО — диметилсульфоксид, N-МП — N-метилпириролидон.^bСкорость подъема температуры — 10°C·мин⁻¹, *p* = 9.8 МПа.^cСкорость подъема температуры — 4.5°C·мин⁻¹

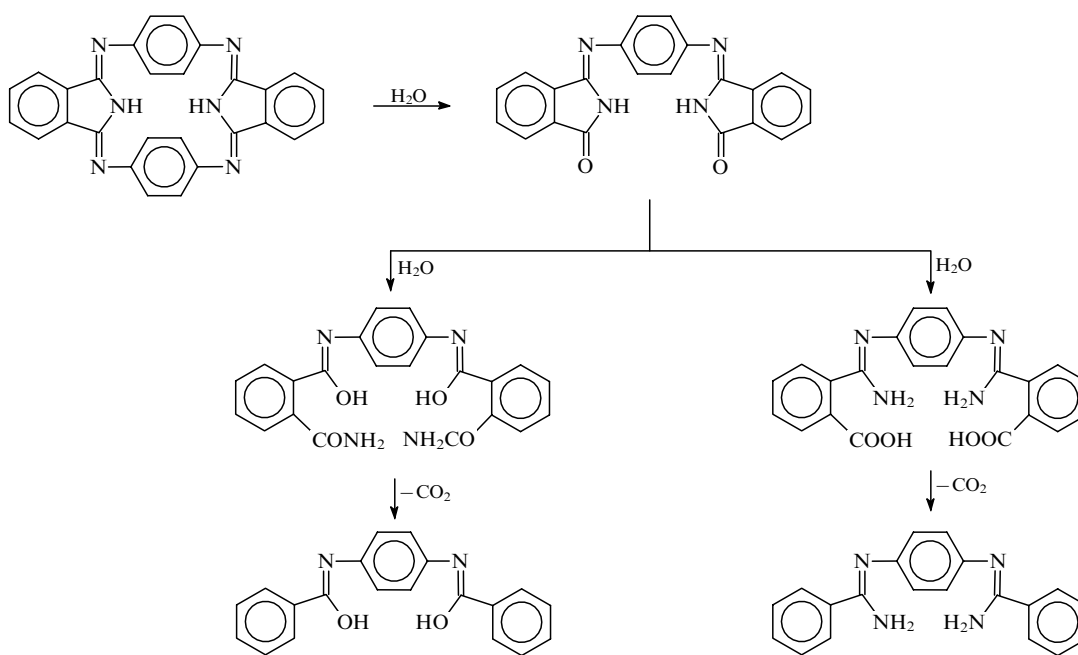
этого предположения свидетельствует тот факт, что продукты деструкции (при 400–450°C) гексазоциклана, внутрициклическое пространство которого занято другими группами,⁴¹ или гексазоциклана, из которого включенная вода удалена методом возгонки, содержат лишь следы CO₂.

Сумма данных, полученных при исследовании продуктов деструкции, дает основание полагать, что до 450°C

основную роль в термической деструкции гексазоцикланов и полимеров играют гидролитические процессы распада, а выше 450°C — гомолитические, о чем свидетельствует появление в продуктах разложения водорода, метана и оксида углерода.

Одним из реальных путей повышения термостойкости ПГЦ является синтез полимеров, внутрициклическая часть

Схема 9



пространства которых занята какими-либо группами, что исключает присутствие включенной воды. Наиболее перспективным в этом аспекте представляется получение полимеров, содержащих пяти- или шестичленные гетероциклы, конденсированные с изоиндолем.

Полигексазоцикланы с конденсированными изоиндолем и бензимидазольным циклами получали поликонденсацией тетранитрилов тетракарбоновых кислот и дихлоргидратов диаминов,⁴⁸ нейтрализуя их в процессе синтеза.

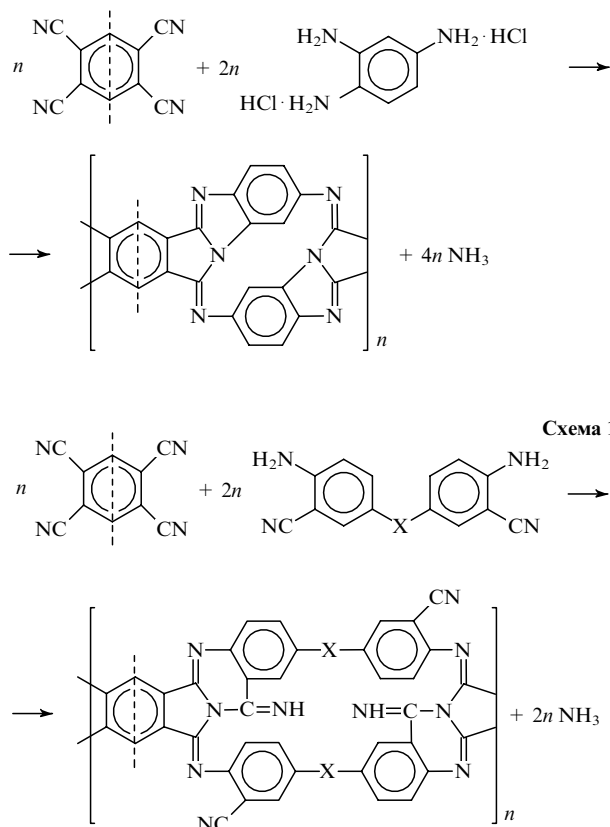


Схема 10

Полигексазоцикланы с конденсированными изоиндолем и хиначолиновым циклами синтезированы с использованием в качестве аминной компоненты бис(*o*-диаминов) (схема 10).⁴⁸

Термостойкость таких полимеров значительно выше, чем у обычных полигексазоцикланов.⁴⁹ Гидролитические процессы у полимеров с конденсированными гетероциклами выражены весьма слабо. Количество CO_2 , выделяющегося при их термодеструкции, при 450°C в 4–6 раз, а при $500–550^\circ\text{C}$ в 2–4 раза меньше, чем при деструкции ПГЦ на основе *n*-фенилендиамина. Гидролизующим агентом в этом случае является, по-видимому, адсорбционная вода, содержание которой в полимерах, определенное по методу Фишера, не превышает 1%.

V. Свойства растворов полигексазоцикланов

Наличие в цепи ПГЦ макрогетероциклов определило специфику свойств разбавленных и концентрированных растворов этих полимеров.⁵⁰ Так, при количественной степени завершения реакции приведенная вязкость (0.3–1.0)%-ных растворов полимеров в *N*-МП и ДМФА низкая и не зависит от концентрации. При центрифугировании происходит полное осаждение полимеров из растворов. Это дает основание полагать, что растворы ПГЦ в апротонных растворителях не являются истинными, а приближаются к коллоидным или являются коллоидными. Это предположение подтверждено данными, полученными при исследовании растворов ПГЦ в *N*-МП методом электронной микроскопии,⁵¹ согласно которым полимеры в растворе находятся в виде агрегатов размером до 1.5 мкм, что связано, очевидно, со слабым взаимодействием полимер–растворитель.

Исходя из наличия в макрогетероцикле третичных аминогрупп и данных о растворимости жесткоцепных азотсодержащих полимеров,^{52,53} можно было предположить, что взаимодействие полимеров с муравьиной кислотой, обладающей протонными свойствами, будет выше, чем с *N*-МП. Действительно, оказалось, что абсолютные значения приведенной вязкости растворов полимеров в HCOOH значительно выше, чем в *N*-МП. Согласно данным электронной микроскопии в муравьиной кислоте полимеры находятся в виде отдельных глобулярных частиц размером 10–20 нм.

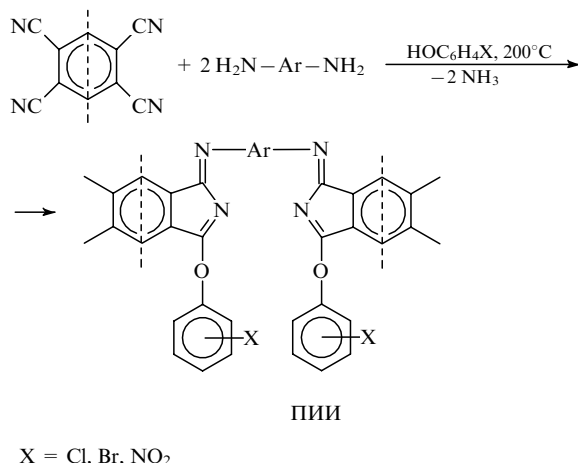
Полимеры с заряженными атомами азота были получены также путем кватернизации их алкилгалогенидами.⁵⁰ Зависимость вязкости растворов таких полимеров в *N*-МП от концентрации характерна для молекулярно-дисперсных растворов, а размер полимерных частиц в растворе не превышает 20 нм.

Вязкостные характеристики концентрированных растворов ПГЦ определяются их строением и природой растворителя. Так, до 25–30%-ной концентрации ПГЦ в *N*-МП взаимодействие между агрегатами отсутствует, вязкость растворов низка и практически не зависит от концентрации. Для растворов ПГЦ в этой области концентраций характерно ньютоновское течение. При концентрации выше 30% происходит резкое возрастание вязкости, очевидно, вследствие взаимодействия агрегатов между собой, что приводит к неньютоновскому характеру течения.

Начиная с 10%-ной концентрации раствора жесткоцепного полимера в муравьиной кислоте, получение которого представлено на схеме 10, происходит гелеобразование, что связано, по-видимому, со взаимной укладкой вытянутых макромолекул. Модуль упругости 10%-ного раствора геля равен $6.2 \cdot 10^{-4}$ Па. Большая величина упругости геля обусловлена наличием в полимере боковых нитрильных групп, дополнительно поляризованных за счет образования комплекса с карбоксильной группой, что приводит к повышению межмолекулярного взаимодействия. Значение модуля упругости остается постоянным до 70°C, что отличает этот гель от обычных термообратимых гелей, образованных за счет формирования физических связей.

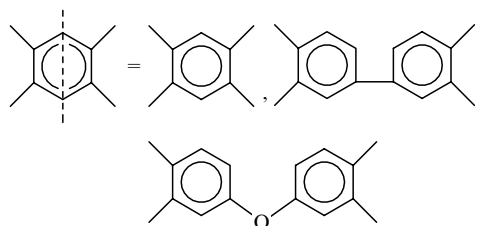
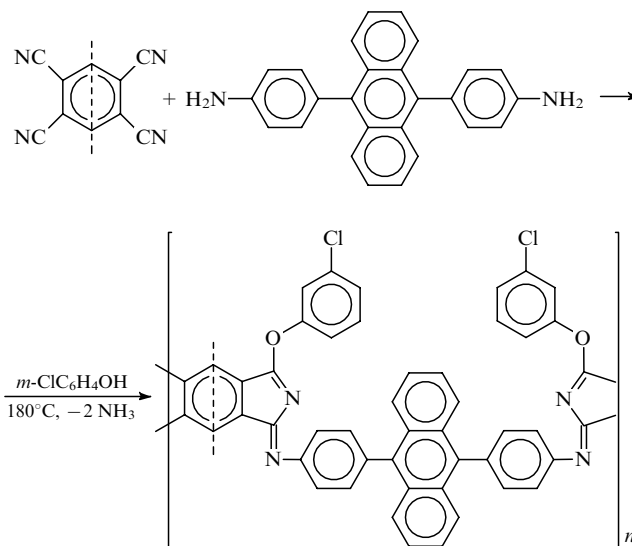
VI. Поликонденсация тетранитрилов тетракарбоновых кислот и диаминов в фенолах с электроноакцепторными заместителями

При поликонденсации тетранитрилов тетракарбоновых кислот и диаминов в фенолах с электроноакцепторными заместителями образуются полимеры с боковыми ароксильными группами в цепи, названные полиизоиндоксазенами (ПИИ).⁵⁴



Согласно результатам кинетических исследований, реакция имеет индукционный период. С ростом pK_a фенола уменьшается продолжительность индукционного периода и увеличивается скорость поликонденсации. Исходя из данных, полученных при исследовании модельных реакций, полагают, что рассматриваемый процесс является автокаталитическим, где роль автокатализатора играет продукт взаимодействия тетранитрила с фенолом. Реакция фенола с *o*-динитрилом — нуклеофильный процесс, поэтому кислотность фенола определяет скорость образования автокатализатора, являющегося одновременно и промежуточным продуктом реакции, и тем самым скорость реакции в целом.

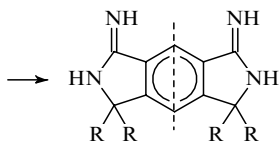
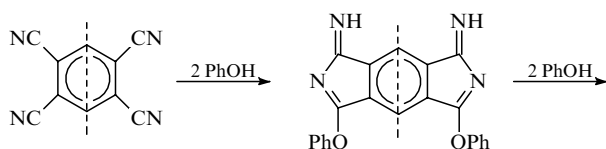
Полиизоиндоксазены обладают достаточно высокой тепло- и термостойкостью, несколько уступая по термостойкости ПГЦ. Температура 5%-ного уменьшения массы этих полимеров на воздухе по данным динамического ТГА не превышает 400°C. Как правило, эти полимеры хорошо растворимы в органических растворителях. Исключение составляет полимер на основе пиромеллитонитрила и 4,4'-диаминодифенилантрацена, который выпадает в осадок в процессе синтеза и не растворяется даже в серной кислоте.



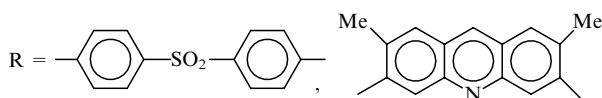
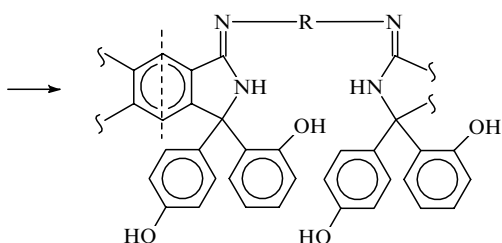
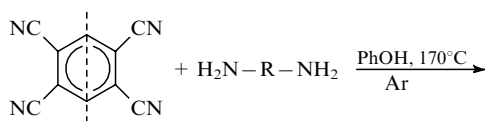
Расчеты конформационных параметров этого ПИИ показали,⁵⁵ что его макромолекула обладает такой жесткостью, что не может образовывать клубок и сохраняет форму прямого жесткого стержня при любом числе звеньев, что обусловлено наличием только одной виртуальной связи, вокруг которой возможно вращение. Полимер такого строения является наиболее жесткоцепным из известных в настоящее время полимеров, и к нему не применимо понятие сегмента Куна. Замена пиромеллитонитрила на тетранитрил дифенилоксидтетракарбоновой кислоты обуславливает появление в полимере дополнительных виртуальных связей, вокруг которых возможно вращение. Сегмент Куна при этом уменьшается до 40 Å, и полимер становится растворимым в органических растворителях.

VII. Поликонденсация тетранитрилов тетракарбоновых кислот и низкоосновных диаминов

Судя по результатам исследования модельных реакций, при поликонденсации тетранитрилов и низкоосновных ($pK_a < 2,7$) диаминов в феноле⁵⁶ первым этапом образования полимера является взаимодействие тетранитрила с четырьмя молекулами фенола с последующей перегруппировкой феноксидных групп. Образовавшееся на этом этапе соединение **12** вступает в реакцию с диамином.



$R = C_6H_4OH$



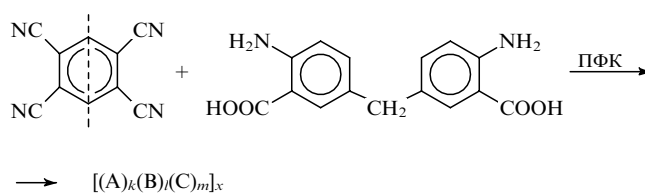
Полученные таким путем полимеры названы полиоксифенилизондазенами. По растворимости они превосходят ПГЦ и ПИИ, а по термостойкости сопоставимы с последними. Наличие в полимерах свободных гидроксильных групп открывает возможность широкой модификации их свойств за счет дальнейших полимераналогичных превращений.

VIII. Поликонденсация тетранитрилов тетракарбоновых кислот и бисантралиновых кислот в полифосфорной кислоте

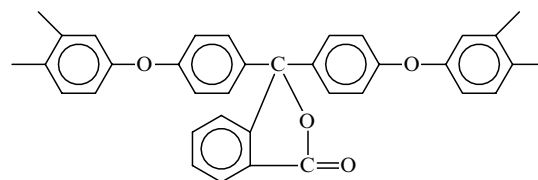
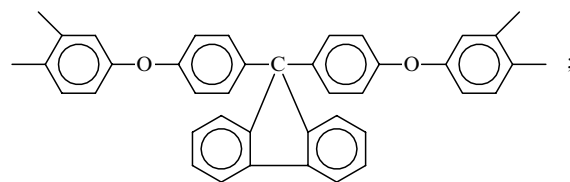
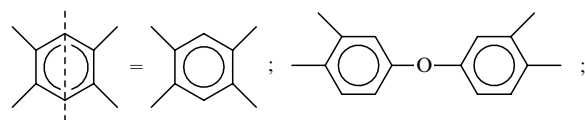
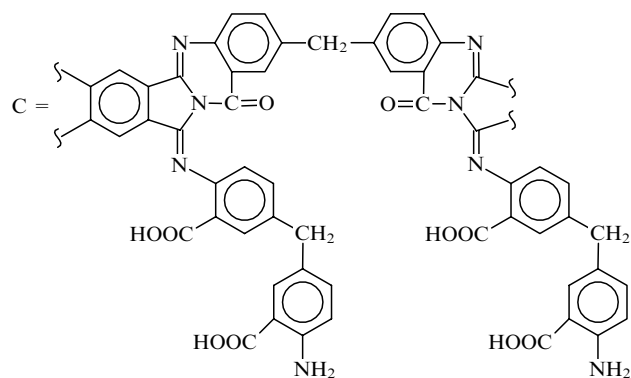
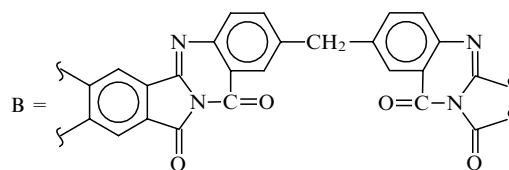
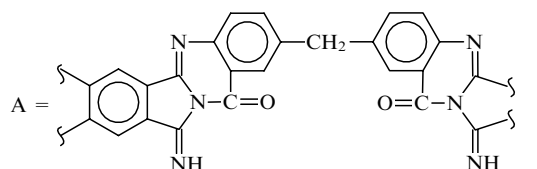
Полимеры немакроциклического строения, содержащие в цепи конденсированные изоиндолный и хиразолоновый циклы, получали поликонденсацией тетранитрилов тетракарбоновых кислот и бисантралиновых кислот в полифосфорной кислоте.⁴² Такие полимеры получили название полиизоиндолхиразолоны (ПИИХ).

Близкие к ПИИХ по строению полиизоиндолхиразолидионы получали поликонденсацией бис-(*o*-аминоамидов) с диангидридами тетракарбоновых кислот, а также взаимодействием диаминодикарбоновых кислот с диангидридами и дихлорангидридами полуэфиров тетракарбоновых кислот.⁵⁷⁻⁶¹ Показана также возможность синтеза таких полимеров поликонденсацией производных тетракарбоновых кислот с диаминодикарбоновыми кислотами.^{62, 63}

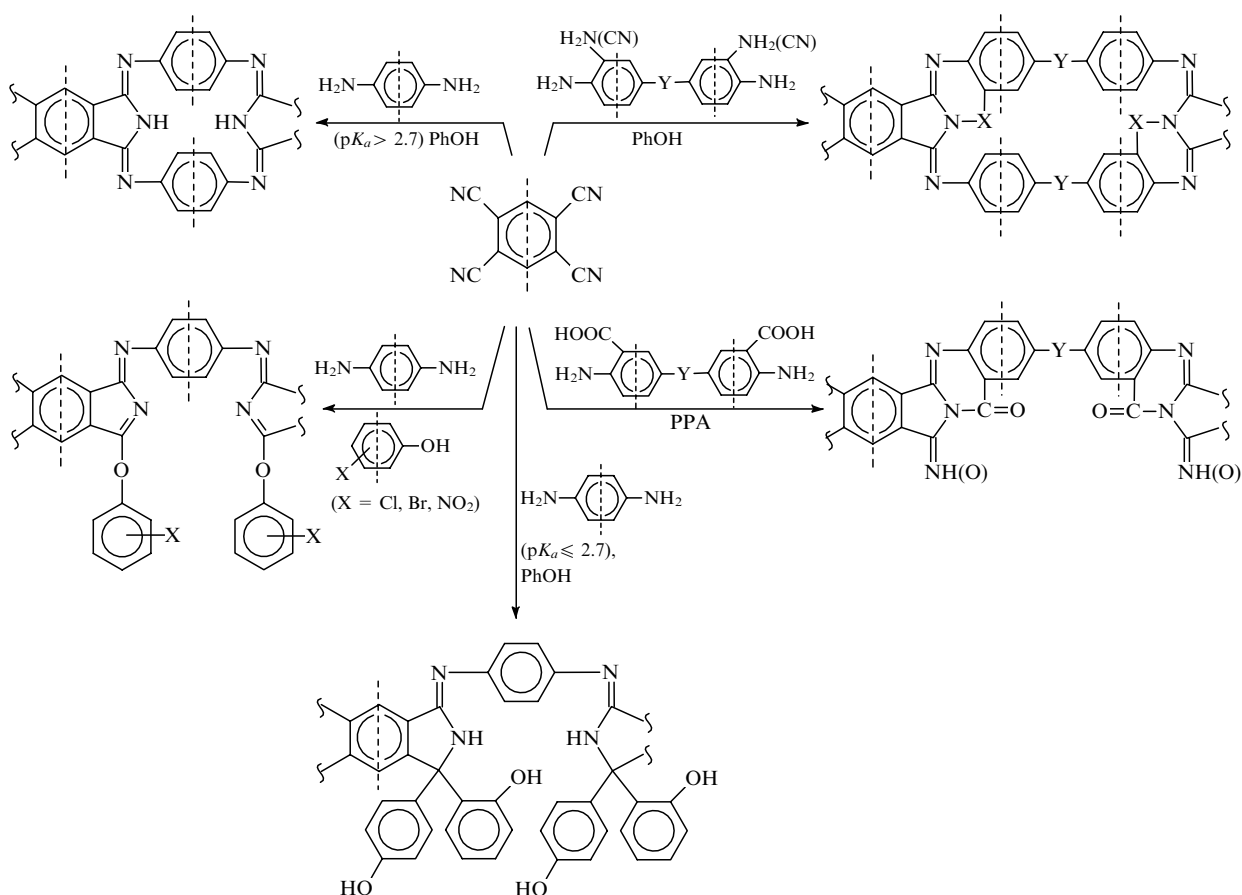
Значительное развитие это направление получило после осуществления поликонденсации 2,5-дицианотерефталойлхлорида с бис(карбокси)-, бис(карбометокси)аминами, а также с бис(*o*-аминонитрилами).^{64, 65} Использование этих соединений позволило получить полииминохиразолипиры по изомеризационному механизму без выделения летучих продуктов.⁶⁶



ПИИХ



Полиизоиндолхиразолоны хорошо растворимы в органических растворителях и неорганических кислотах. Они обладают высокой термостойкостью: по данным динамического ТГА на воздухе температура 5%-ного уменьшения их массы составляет 420–440°C. В продуктах деструкции полимеров в вакууме при 400°C монооксид углерода полностью отсутствует, а при 450°C его количество незначительно, что свидетельствует о практически полной циклизации полимера



в условиях синтеза. При 500°C газовыделение у полиизоиндолхинозолонов в 4–5 раз выше, чем у ПГЦ, что свидетельствует о значительном вкладе макроциклической структуры в термическую устойчивость полимеров.

* * *

Таким образом, изучение конденсации и поликонденсации фталодинитрилов и бис(фталодинитрилов) с диаминами показало широкие синтетические возможности этих реакций. Установление физико-химических закономерностей процессов позволило сформулировать общие представления о механизме данных реакций, что создало основу для синтеза серии новых классов полимеров. 6, 7, 21, 42, 43, 48, 67–70

Литература

1. A.L.Rusanov. In *Advances in Polymer Chemistry*. Mir, Moscow, 1986. P.159
2. А.Л.Русанов, Д.С.Тугуши, В.В.Коршак. *Успехи химии политеороариленов*. Изд-во Тбил.ун-та, Тбилиси, 1988
3. J.P.Critchley, C.J.Knight, W.W.Wright. *Heat Resistant Polymers*. Plenum, London, 1983
4. А.Л.Русанов, Г.С.Матвелашвили, Г.В.Казакова. *Пласт. массы*, (11), 3 (1992)
5. B.Sillon. In *Comprehensive Polymer Science*. V.5. Pergamon Press, Oxford; New York, 1989. P.499
6. S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev. *Chem. Rev.*, in press (1994)
7. S.A.Siling, S.V.Vinogradova. *Sov. Sci. Rev. B, Chem.*, **16**, 1, (1992)
8. P.F.Clark, J.A.Elvidge, P.P.Linsted. *J. Chem. Soc.*, 3593 (1953)
9. Пат. 2765380 США; *Chem. Abstr.*, **51**, 8143g (1957)
10. D.L.Packham, J.C.Haydon. *Polymer*, **11**, 385 (1970)
11. D.L.Packham, J.D.Davis, F.A.Rackley. *Polymer*, **11**, 533 (1970)
12. Пат. 1174352 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **71**, 92298v (1970)
13. D.L.Packham, F.A.Rackley. *Chem. Ind.*, 1254 (1967)
14. W.O.Siegl. *J. Org. Chem.*, **42**, 1872 (1977)
15. R.I.Balahura, W.L.Purcell. *J. Inorg. Chem.*, **18**, 937 (1979)
16. В.Е.Майзлий, М.К.Исляйкин, В.С.Бородкин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **22**, 1441 (1979)
17. М.К.Исляйкин, В.Е.Майзлий, В.С.Бородкин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **22**, 151 (1979)
18. R.L.Gaumans, K.A.Hold, W.A.Holmes-Walker. *Polymer*, **12**, 400 (1971)
19. D.L.Packham, F.A.Rackley. *Chem. Ind.*, 1566 (1967)
20. З.К.Тимохина, Р.П.Смирнов. *Тр. Иванов. хим.-технол. ин-та*, (20), 57 (1976)
21. S.V.Vinogradova, S.A.Siling, W.N.Solowjov. *Makromol. Chem.*, **177**, 1905 (1976)
22. J.A.Elvidge, R.P.Linsted. *J. Chem. Soc.*, 5000 (1952)
23. F.Baumann, B.Bienert, A.Rosch, H.Vollman, W.Wolf. *Angew. Chem.*, **68**, 133 (1956)
24. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Б.В.Розынов, С.А.Силинг. *Журн. орг. химии*, **8**, 1305 (1972)
25. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.А.Силинг, В.Н.Соловьев. *Докл. АН СССР*, **221**, 114 (1975)
26. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.А.Силинг, Л.А.Федоров. *Докл. АН СССР*, **195**, 1113 (1970)
27. Н.Б.Рабинович, Н.В.Карякин, Е.С.Джаримова, С.А.Силинг, И.И.Пономарев, С.В.Виноградова. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 779 (1984)
28. С.В.Виноградова, С.А.Силинг, В.Н.Соловьев. *Журн. орг. химии*, **10**, 2437 (1974)
29. O.E.Polansky, M.A.Grassbirger. *Monatsh. Chem.*, **94**, 677 (1963)
30. H.E.Popkie, J.B.Moffat. *Can. J. Chem.*, **43**, 624 (1965)
31. С.В.Линдеман, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, И.И.Пономарев, С.А.Силинг, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2015 (1984)
32. L.Bartlett, V.Renny, K.Chan. *J. Chem. Soc.*, 129 (1969)

33. А.А.Гринберг. *Введение в химию комплексных соединений*. Химия, Ленинград, 1971
34. С.А.Силинг, И.И.Пономарев, В.В.Кузнецов, Б.В.Локшин, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Взаимодействие фталодинитрилов с ароматическими аминами в фенолах. Кинетика и механизм реакций о-фталодинитрилов с фенолами*. Москва, 1983; Рукопись деп. в ВИНТИ № 2858 (1983)
35. С.А.Силинг, И.И.Пономарев, В.В.Кузнецов, Б.В.Локшин, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1762 (1984)
36. Б.А.Геллер. *Успехи химии*, **78**, 537 (1978)
37. С.А.Силинг, И.И.Пономарев, В.В.Кузнецов, Б.В.Локшин, С.В.Виноградова. В кн. *IX Междунар. симпозиум по поликонденсации. (Тез. докл.)*, Будапешт, 1983
38. С.А.Силинг, С.В.Виноградова. *Конденсация фталодинитрила с диаминами в фенолах*. Москва, 1987; Рукопись деп. в ВИНТИ № 7478 (1987)
39. С.А.Силинг, С.В.Виноградова, Н.А.Клюев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2145 (1983)
40. С.А.Силинг, И.И.Пономарев, В.В.Кузнецов, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 771 (1984)
41. С.А.Силинг, Н.Н.Годовиков, И.И.Пономарев, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1371 (1985)
42. С.А.Силинг, И.И.Пономарев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1871 (1978)
43. С.В.Виноградова, С.А.Силинг, И.И.Пономарев, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **21А**, 138 (1979)
44. В.В.Коршак, А.Л.Русанов. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 289 (1970)
45. С.А.Силинг, И.И.Пономарев, Н.Я.Васюкова, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2335 (1980)
46. И.И.Пономарев, Н.Я.Васюкова, С.А.Силинг, Б.В.Локшин, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1866 (1980)
47. Р.Н.Грибкова, Т.Н.Балыкова, С.А.Силинг, В.Н.Соловьев, С.А.Павлова, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **21А**, 1294 (1979)
48. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.А.Силинг, И.И.Пономарев. *Высокомол. соединения*, **23А**, 1120 (1981)
49. S.A.Siling, P.N.Gribkova, I.I.Ponomarev, T.N.Balykova, I.V.Vlasova, S.A.Pavlova, S.V.Vinogradova. *J. Polym. Sci.*, **21**, 2675 (1983)
50. С.А.Силинг, И.И.Пономарев, В.Г.Васильев, Л.З.Роговина, Г.Л.Слонимский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **29А**, 162 (1987)
51. С.А.Силинг, Е.Ф.Титова, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **30Б**, 357 (1988)
52. C.P.Wrong, G.C.Berry. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **7**, 413 (1976)
53. D.Y.Chen, G.M.Vekatesh, D.J.Burchell. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 509 (1982)
54. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.А.Силинг, В.Н.Соловьев. *Докл. АН СССР*, **222**, 114 (1975)
55. С.А.Силинг, И.А.Ронова, Г.М.Цейтлин, С.В.Виноградова, С.А.Павлова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **29А**, 1539 (1987)
56. С.А.Силинг, С.В.Виноградова, Б.Н.Феофанова, В.В.Коршак, Г.М.Цейтлин. *Докл. АН СССР*, **299**, 633 (1988)
57. Пат. 1504425 Франция; *Chem. Abstr.*, **70**, 4960 (1969)
58. G.Rabilloud, B.Sillion, G.De Gaudemaries. *Makromol. Chem.*, **108**, 18 (1967)
59. M.Kurihara. *J. Org. Chem.*, **34**, 2123 (1963)
60. M.Kurihara, N.Yoda. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Lett.*, **6**, 875 (1968)
61. M.Kurihara. *Makromolecules*, **3**, 722 (1970)
62. В.В.Коршак, Ю.Е.Дорошенко, Н.К.Харитонова. *Докл. АН СССР*, **200**, 114 (1971)
63. В.В.Коршак, Ю.Е.Дорошенко, Н.К.Харитонова, Н.М.Челызова, В.Н.Музыкантов. *Высокомол. соединения*, **17А**, 2205 (1975)
64. В.Н.Ярош, Н.Н.Вознесенская, Э.Н.Телешов, А.Н.Праведников. *Высокомол. соединения*, **18А**, 1360 (1976)
65. В.Н.Ярош, Н.Н.Вознесенская, Э.Н.Телешов, А.Н.Праведников. *Высокомол. соединения*, **17Б**, 471 (1975)
66. И.В.Васильева, Э.Н.Телешов, В.Н.Ярош, В.И.Берендаев, Н.Н.Вознесенская, Б.В.Котов, А.Н.Праведников. *Высокомол. соединения*, **16Б**, 779 (1974)
67. С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **27А**, 2243 (1985)
68. S.A.Siling. *Rev. Roum. Chim.*, **34**, 585 (1989)
69. S.V.Vinogradova. In *Advances in Polymer Chemistry*. Mir, Moscow, 1986. P.75
70. S.V.Vinogradova, V.V.Korshak, S.A.Siling, V.N.Solov'ev. *J. Polym. Sci.*, **22**, 1043 (1984)

REACTIONS OF O-DINITRILES OF POLYCARBOXYLIC ACIDS WITH AROMATIC DIAMINES

S.A.Siling, S.V.Vinogradova

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085

Experimental data on the interaction of phthalodinitriles and bis(phthalodinitriles) with aromatic diamines are summarised. The dependence of the reaction mechanism of phthalodinitriles with diamines on the chemical structure of diamines and phthalodinitriles, as well as reaction medium nature, is considered; general ideas on this mechanism are formulated. The principal regularities of polycondensation of bis(phthalodinitriles) with diamines are established and possibility is shown for this reaction to be used for preparation of a number of new classes of heterocyclic polymers containing benzopyrrolic fragments in the chain.

Bibliography — 70 references

Received 21th June 1994