

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 5, с. 747–776

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:542.954

АРОМАТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХИНОКСАЛ-2,3-ДИИЛЬНЫЕ ГРУППЫ¹

© 2011 г. **А. Л. Русанов**, Н. М. Беломоина

Учреждение Российской академии наук
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Проанализированы основные достижения в области синтеза ароматических конденсационных мономеров и полимеров, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы. Рассмотрены два основных способа введения таких группировок в макромолекулы – синтез полимеров с α -дикетонными группами (полибензолов) и их последующие полимераналогичные превращения под действием *o*-фенилендиамина и его производных, а также синтез указанных полимеров различных классов на основе мономеров, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы. Особое внимание уделено свойствам полученных полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

“Кардовые” полимеры – системы, содержащие структурные звенья, в которых по меньшей мере один атом входит как в основную макромолекулярную цепь, так и в боковую группу, – широко исследовавшиеся в 60–80-х годах XX века [1–3], не потеряли своей актуальности и в настоящее время, о чем свидетельствует ряд публикаций, посвященных этой области химии полимеров [4–24]. Отличительной особенностью “кардовых” полимеров является сочетание растворимости с высокой температурой стеклования [1–24]. В ряду различных “кардовых” группировок наиболее привлекательными представляются фрагменты, термостойкость которых сопоставима (или превосходит) с термостойкостью фрагментов, составляющих основные цепи макромолекул.

Большинство известных “кардовых” группировок содержат один общий атом, входящий как в основные цепи макромолекул, так и в заместители. К числу немногих исключений из этого положения относится хиноксал-2,3-диильные группы, структура которых предполагает наличие двух атомов углерода в основном звене макромолекул и в боковых группировках.

Хиноксалиновые циклы зарекомендовали себя как прекрасные “строительные блоки” для конструирования полимеров с высокими эксплуатационными характеристиками, поскольку они отличаются высокой термо- и хемостойкостью [25–31]. Недостатками наиболее распространенных полимеров этого типа (полифенилхиноксалинов), получаемых взаимодействием *bis*-(*o*-фенилендиаминов) с *bis*-(α -дикетонами) [25–31], является малая доступность и высокая стоимость исходных соединений. Альтернативный метод синтеза хиноксалинсодержащих полимеров, основанный на реакции нуклеофильного ароматического замещения с использованием фенилхиноксалинсодержащих мономеров типа АБ [32–38], имеет существенные структурные ограничения и не всегда приводит к получению высокомолекулярных продуктов. В связи с этим синтез сравнительно доступных полимеров с “кардовыми” хиноксал-2,3-диильными группами представляется интересной альтернативой перечисленным выше методам синтеза хиноксалинсодержащих полимеров.

Поскольку хиноксал-2,3-диильный цикл образуется в результате взаимодействия дизамещенных α -дикетонов с замещенными и незамещенными *o*-фенилендиаминами, полимеры с хиноксал-2,3-диильными циклами могут быть получены как путем полимераналогичных превращений полибензолов, так и поликонденсацией с использованием мономеров, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00323).

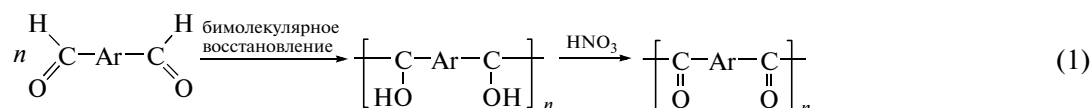
E-mail: bel@ineos.ac.ru (Беломоина Наталия Михайловна).

ПОЛИБЕНЗИЛЫ И ИХ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИ(ХИНОКСАЛ-2,3-ДИИЛЫ)

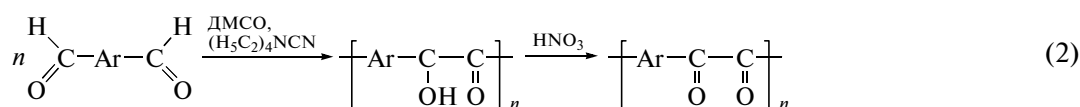
Полибензилы (т.е. полимеры, содержащие в основных цепях макромолекул 1,2-дифенил- α -дикетонные группы) относятся к сравнительно мало изученным полимерам, которые могут

быть синтезированы с применением следующих методов.

1. Восстановление ароматических диальдегидов до поли[арилен-бис-(оксиметиленов)] с последующим окислением полимеров до полибензиллов [39] в соответствии со схемой

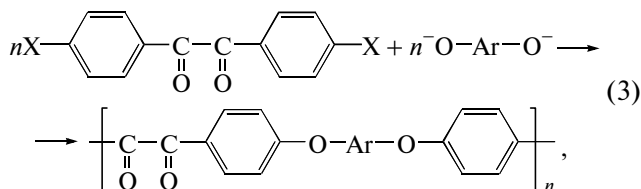


2. Полимеризация ароматических диальдегидов в полибензоины с последующим окислением этих полимеров до полибензиллов:

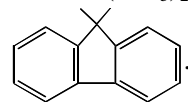


В качестве исходных соединений в работах [39] и [40] использовали изофталевый и терефталевый диальдегиды. В первом случае были синтезированы низкомолекулярные полибензилы, тогда как во втором – волокнистые материалы, что косвенно свидетельствует об образовании высокомолекулярных систем.

Более однозначные результаты получены при синтезе полибензиллов с использованием реакции ароматического нуклеофильного замещения [41–48]:



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R} - \text{C}_6\text{H}_4$;



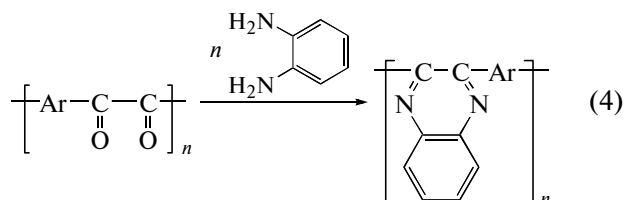
Электрофильными сомономерами в этих реакциях служили 4,4'-дихлорбензил [42, 43] и 4,4'-дифторбензил [44–48].

α -Дикарбонильная группа является более эффективным активатором электрофильных мономеров по сравнению с карбонильной группой; тем не менее ни из 4,4'-дифторбензила [45–48], ни, тем более, из менее реакционноспособного 4,4'-дихлорбензила [42, 43] получить сверхвысокомолекулярные продукты не удалось. Вероятно,

это связано с некопланарным расположением α -дикетонных групп, уменьшающим эффективность их влияния на галоиды [42, 43]. Некоторые характеристики синтезированных полиэфиробензиллов, растворимых в хлороформе и ТГФ, приведены в табл. 1.

Наряду с простейшими дигалоидами для синтеза полиэфиробензиллов были использованы и более сложные соединения [49–53], содержащие в молекулах по меньшей мере две α -дикарбонильные группы, либо α -дикарбонильные группы в сочетании с другими электроноакцепторными “мостиковыми” группами.

Обработкой α -дикетонных групп в полибензилах [39, 40] и полиэфиробензилах [43] *o*-фенилендиамином синтезированы поли(арилениноксал-2,3-диил)ы и поли(эфирохиноксал-2,3-диил)ы [39, 40]:



Здесь $-\text{Ar}- = \text{C}_6\text{H}_4$, C_6H_4 , $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{Ar}' - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4$.

Замена части *o*-фенилендиамина на 3,3'-диаминобензидин [39] или 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид [43] приводила к образованию “сшитых” полимеров.

Таблица 1. Свойства полиэфиробензолов общей формулы [46]

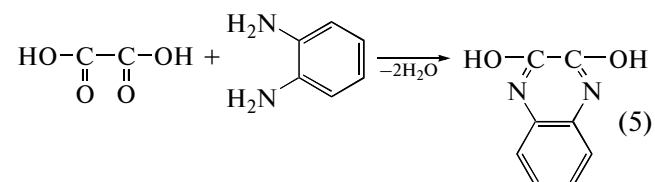
-R	Условия синтеза			$\eta_{\text{лог}}$, дл/г	T_c , °C	$T_{5\%}$, °C (ТГА, азот)
	растворитель	T , °C	время, ч			
	ДМАА	155	15.0	0.33	157	515
	МП	160–170	6.0	0.43	—	—
	Сульфолан	155	5.0	0.58	—	—
	ДМАА	155	5.0	0.34	162	548
	МП	160–170	6.0	<0.2	—	—
	Сульфолан	155	5.0	0.57	—	—
	Сульфолан	155	4.5	0.54	177	498
	ДМАА	140	5.0	0.31	242	521
	МП	160–170	6.0	<0.2	—	—
	Сульфолан	155	4.5	0.65	—	—

Превращение α -дикетонных групп в хиноксал-2,3-диильные сопровождается значительным увеличением тепло- и термостойкости полимеров [43]. Однако проблемы, связанные с получением высокомолекулярных продуктов и количественным превращением α -дикетонных групп в хиноксал-2,3-диильные в реакциях полимераналогичных превращений, предопределили все возрастающий интерес исследователей к синтезу ароматических гетероцепных и гетероциклических конденсационных полимеров с использованием мономеров с хиноксал-2,3-диильными группами.

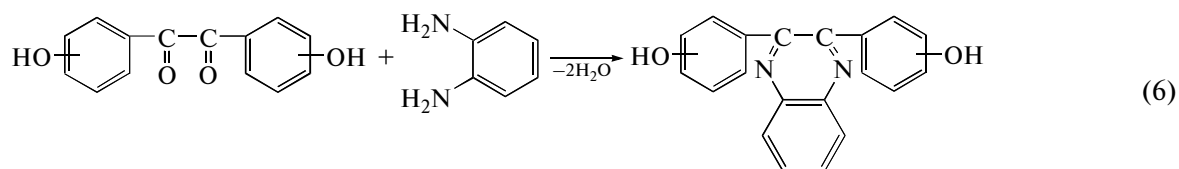
КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МОНОМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХИНОКСАЛ-2,3-ДИИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Одними из простейших мономеров, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы, являются

соответствующие бисфенолы [54–58]. В частности, 2,3-диоксихиноксалин был получен взаимодействием шавелевой кислоты с *o*-фенилендиамином в водной среде [54]:

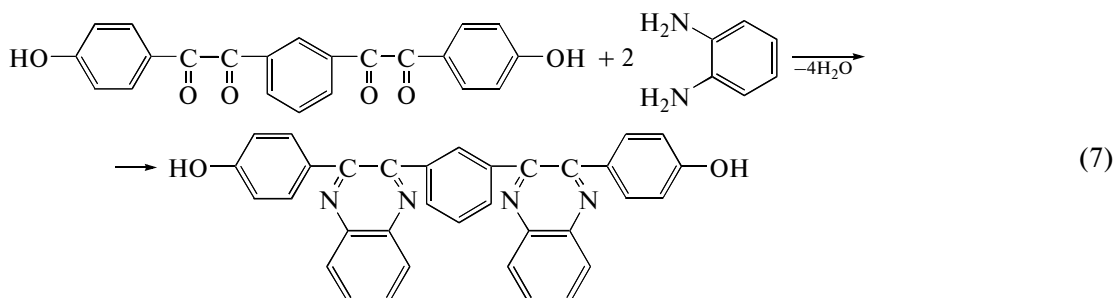


Бисфенолы более сложного строения – 2,3-*бис*-(4-оксифенил)хиноксалин [55–57] и 2,3-*бис*-(3-оксифенил)хиноксалин [57] – были синтезированы взаимодействием 4,4'-диоксибензила и 3,3'-диоксибензила с *o*-фенилендиамином следующим образом:

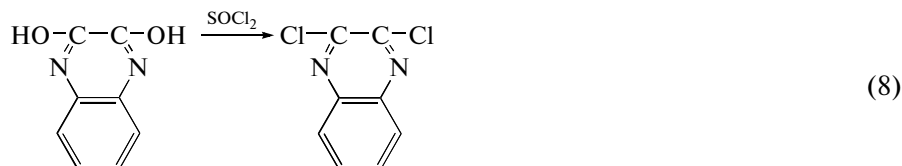


Наконец, бисфенол, содержащий две хиноксал-2,3-диильные группы, – 1,3-*бис*-[2-хиноксалил-3-(4-оксифенил)]бензол – был получен взаимо-

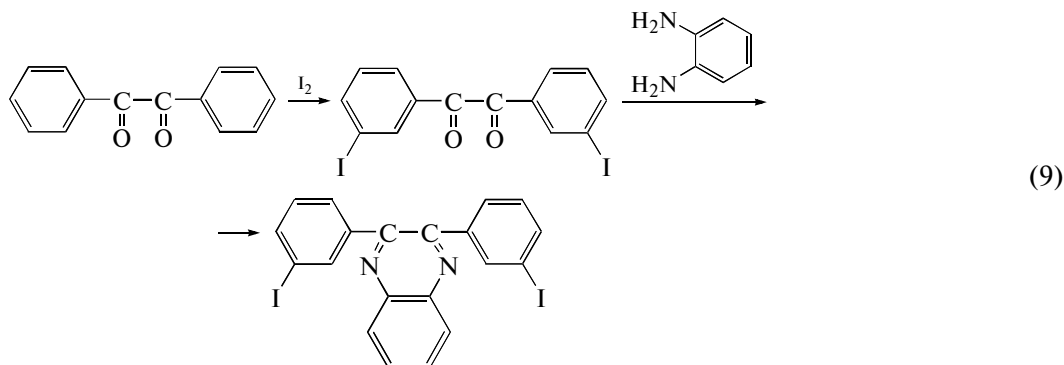
действием 1,3-*бис*-(4-оксифенилглиоксалил)бензола с двукратным мольным количеством *o*-фенилендиамина в соответствии со схемой



В ряду дигалоидароматических соединений с хиноксал-2,3-диильными группами простейшим является 2,3-дихлорхиноксалин – продукт обработки 2,3-диоксихиноксалина тионилхлоридом [54]

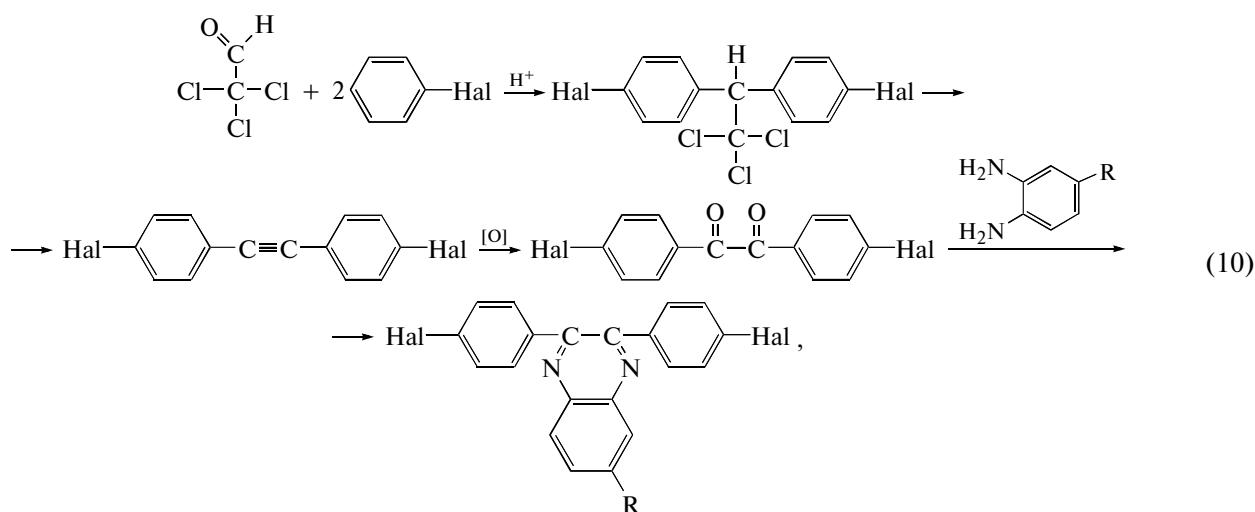


Йодированием бензила с последующей обработкой 3,3'-дийодбензила *o*-фенилендиамином был получен 2,3-ди(3-йодфенил)хиноксалин [59]



Ряд дигалоидароматических соединений, содержащих хиноксал-2,3-диильные циклы, синтезирован в результате ряда последовательных пре-

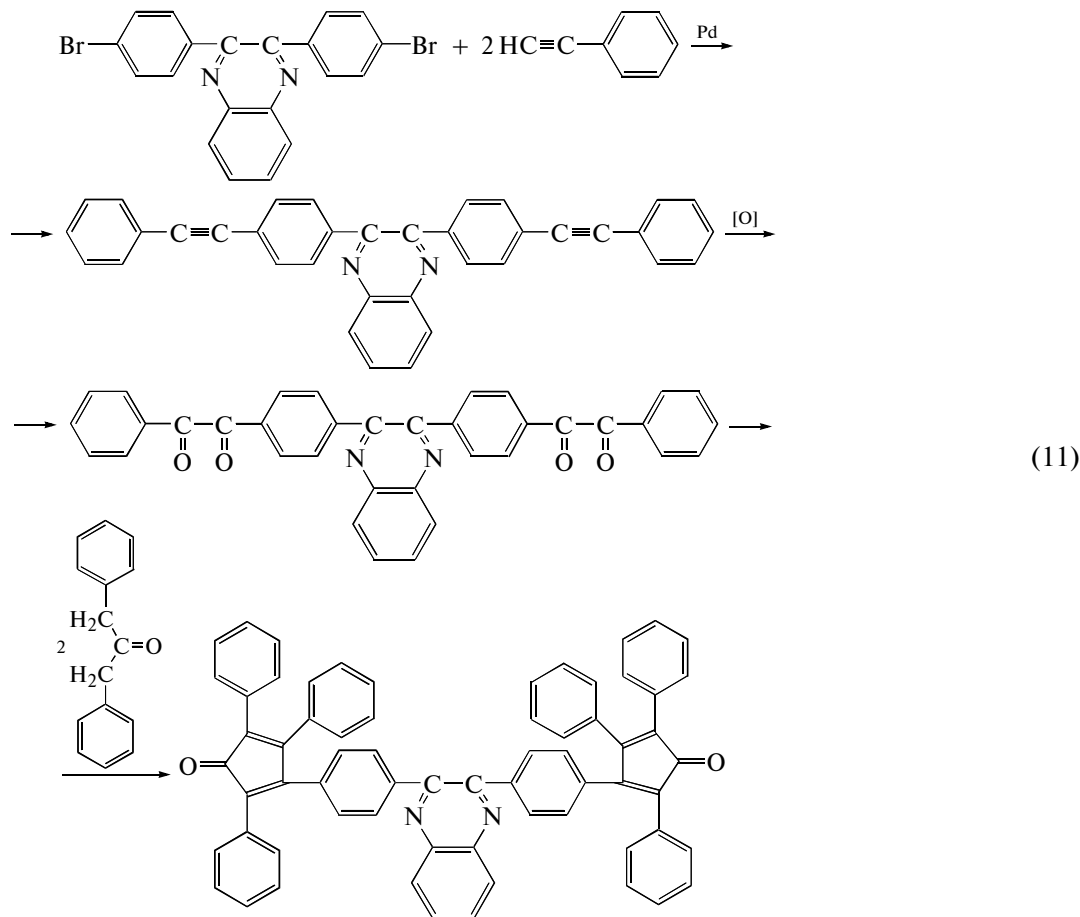
вращений продуктов взаимодействия хлорала с галоидароматическими соединениями [58, 60–63]:



где $-\text{Hal} = -\text{Cl}, -\text{Br}; -\text{R} = -\text{H}, -\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$.

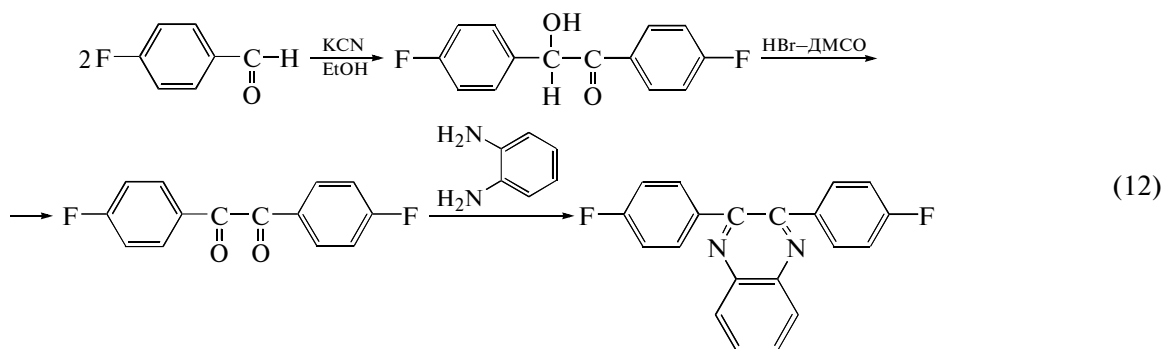
2,3-Бис-(4-бромфенил)хиноксалин был введен в реакцию Pd-катализируемого кросс-сочетания [64–66] с двукратным мольным количеством фенилацетилена [67]; дальнейшее окисление связей $-C\equiv C-$ полученного таким образом 2,3-бис-

[(*n*-фенилен)фенилацетилен]хиноксалина приводило к образованию 2,3-бис-[(*n*-фенилен)фенилглиоксалил]хиноксалина [68], который далее превращали в фенилированный бис(циклопентадиенон) [69, 70]:



2,3-Бис-(4-фторфенил)хиноксалин был получен в результате трехстадийного процесса [45], включающего синтез 4,4'-дифторбензила из 4-фторбензальде-

гида [71] с последующим окислением продукта реакции $HBr-DMCO$ [72] и взаимодействием 4,4'-дифторбензила с *o*-фенилендиамином [73]:

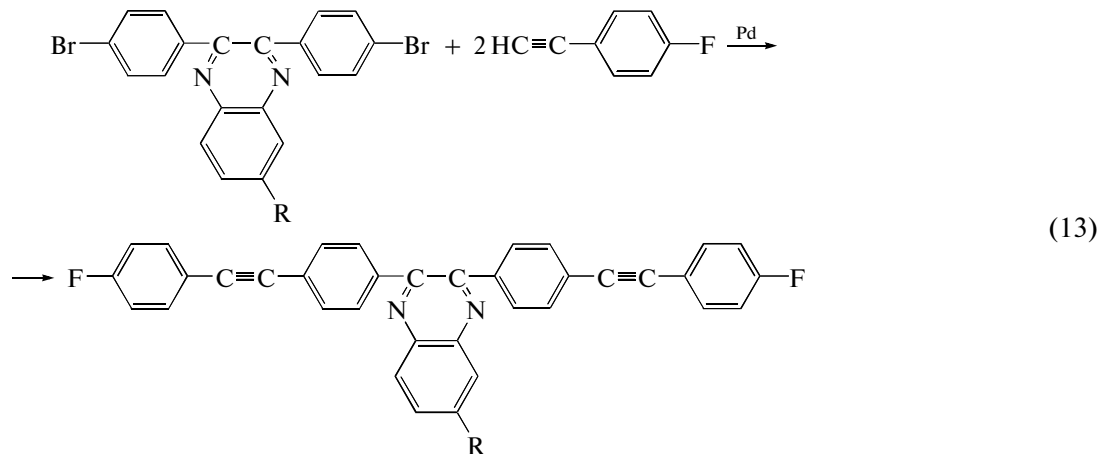


Более сложные дифторароматические соединения, содержащие центральные хинок-

сал-2,3-диильные группы, были получены взаимодействием 2,3-бис-(4-бромфенил)хи-

ноксалин с двукратным мольным количеством *n*-фторфенилацетилена [74] с использо-

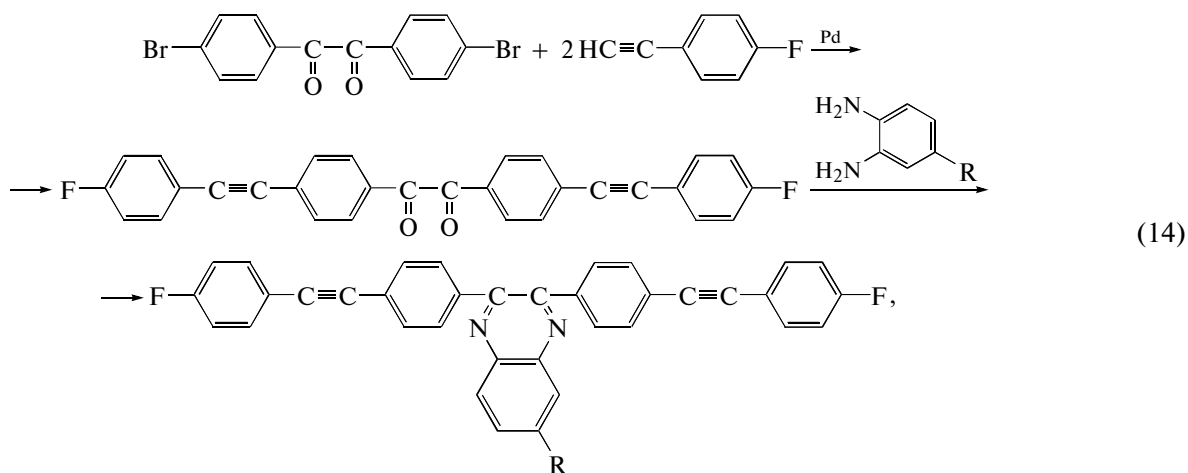
ванием реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания [64–66]:



Здесь $-\text{R} = -\text{H}, -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$.

Низкая активность дибромидов, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы, обусловлена слабо выраженными электроакцепторными свойствами указанных гетероциклов [75], поэтому предпочтительнее использовать для синтеза целевых соединений альтернативный

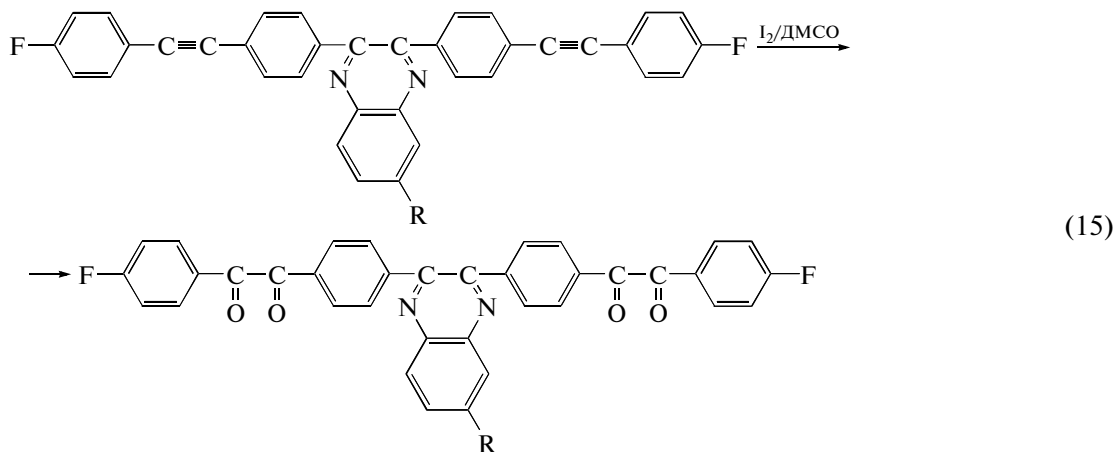
путь, основанный на взаимодействии 4,4'-дибромбензила с двукратным мольным количеством *n*-фторфенилацетилена [76] и дальнейшей обработке центральных α -дикетонных групп *o*-фенилендиамином или 3,4-диаминобензойной кислотой:



где $-\text{R} = -\text{H}$ или $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$.

Последующее окисление полученных бис-(*n*-фторэтильных) соединений при-

водило к образованию бис-(*n*-фторбензилов) [77]

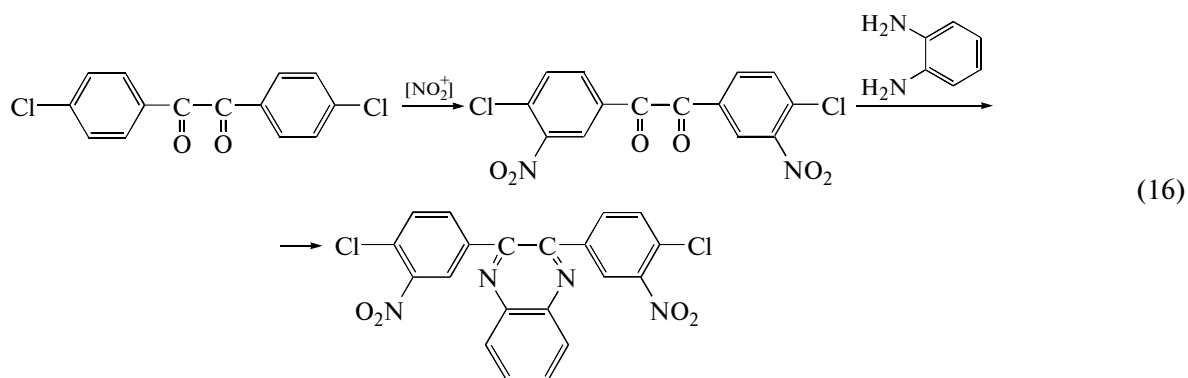


(-R = -H или $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$).

Оценка реакционной способности дифторароматических соединений, синтезированных согласно схемам (12)–(15), с применением квантово-химических расчетов и спектроскопии ЯМР ^{19}F показало, что наибольшую электрофильную реакционную способность имеют дифторсоединения, в *para*-положениях к которым содержатся α -дикетонильные группы [78].

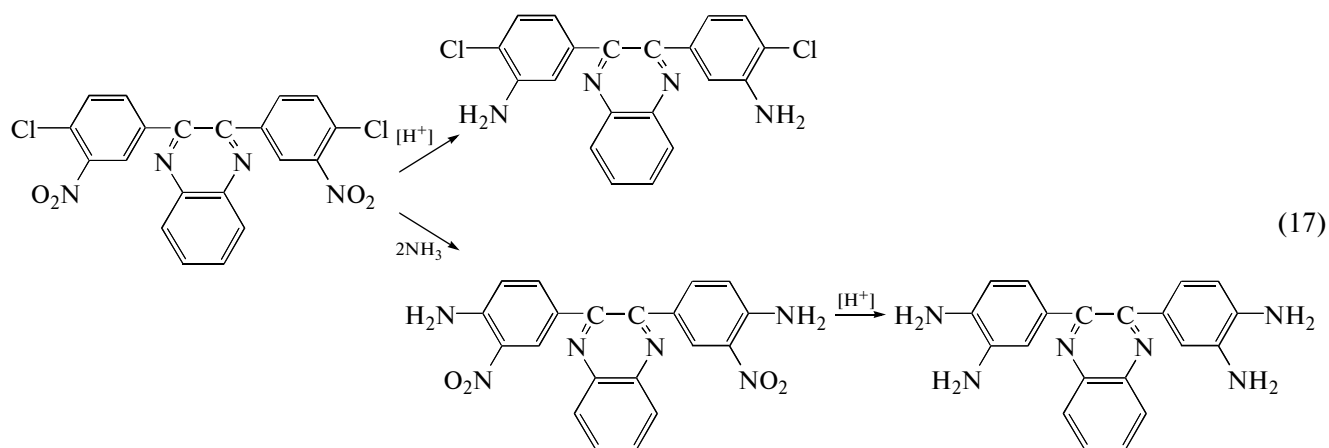
Соединения данного ряда можно рассматривать и как активированные дифторароматические соединения, и как *бис*-(α -дикетоны), содержащие терминальные атомы фтора.

Невысокая электрофильная реакционная способность дигалоидароматических соединений, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы, обусловленная низкими положительными зарядами на атомах углерода, связанных с галоидами [46], определила интерес к синтезу активированных дигалоидароматических соединений этого ряда, что достигалось введением в положение 6 таких электроноакцепторных групп, как трифторметильная, бензоильная и фенилсульфовая [79], либо введением нитрогрупп в *ortho*-положения к атомам галоида [60]:



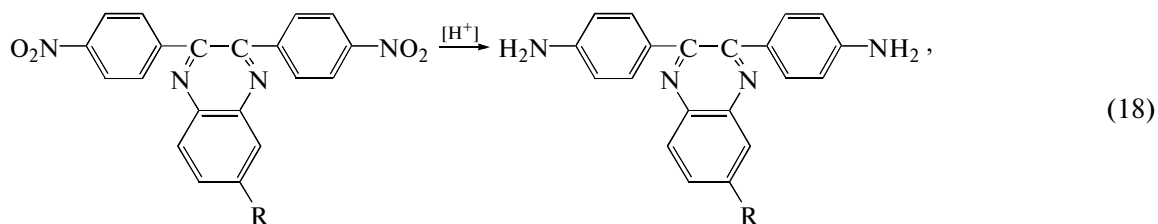
Восстановлением нитрогрупп в 2,3-*бис*-(3-нитро-4-хлорфенил)хиноксалине был синтезирован 2,3-*бис*-(3-амино-4-хлорфенил)хиноксалин, а аминиро-

ванием – 2,3-*бис*-(3-нитро-4-аминофенил)хиноксалин [80], восстанавливаемый далее до 2,3-*бис*-(3,4-диаминофенил)хиноксалина [60]:



Ароматические диамины, содержащие хиноксал-2,3-диильные и 6-метилхиноксал-2,3-дииль-

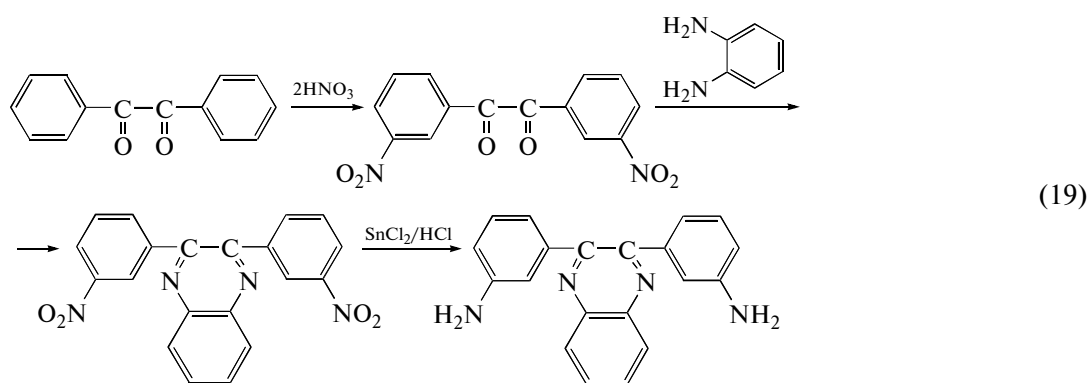
ные группы [81], получены восстановлением соответствующих динитросоединений [82]:



где $-R = -H, -CH_3$.

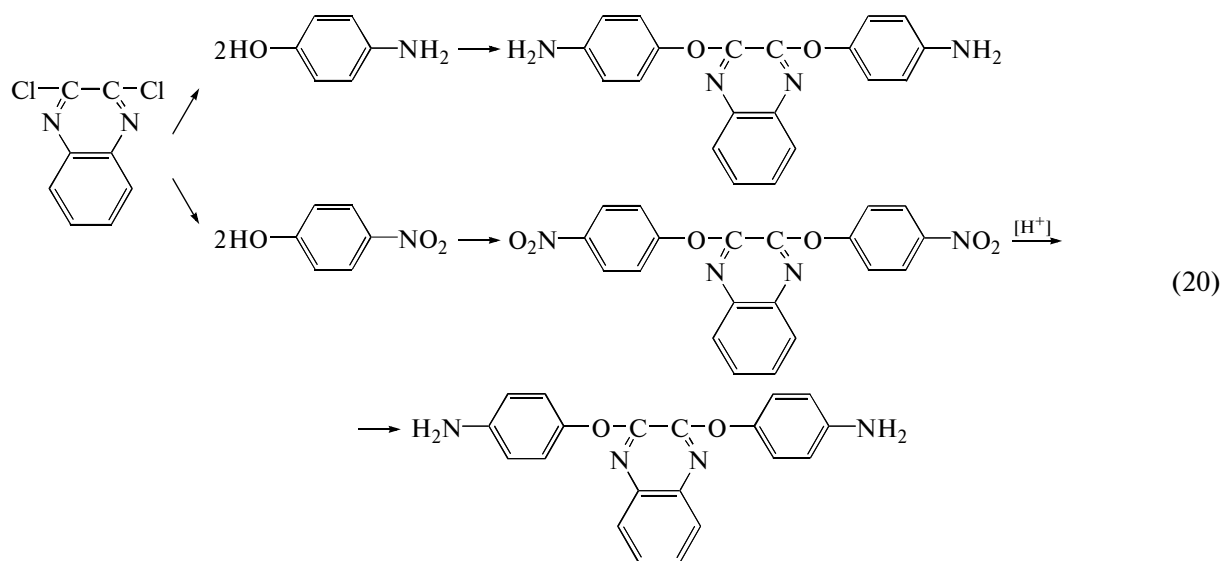
Изомерные диамины, и в частности, 2,3-ди(3-аминофенил)хиноксалин, синтезированы нитрованием бензила, последующей обработкой 3,3'-динит-

робензила *o*-фенилендиамином и восстановлением образовавшегося 2,3-ди(3-нитрофенил)хиноксалина хлоридом олова с соляной кислотой [83]:



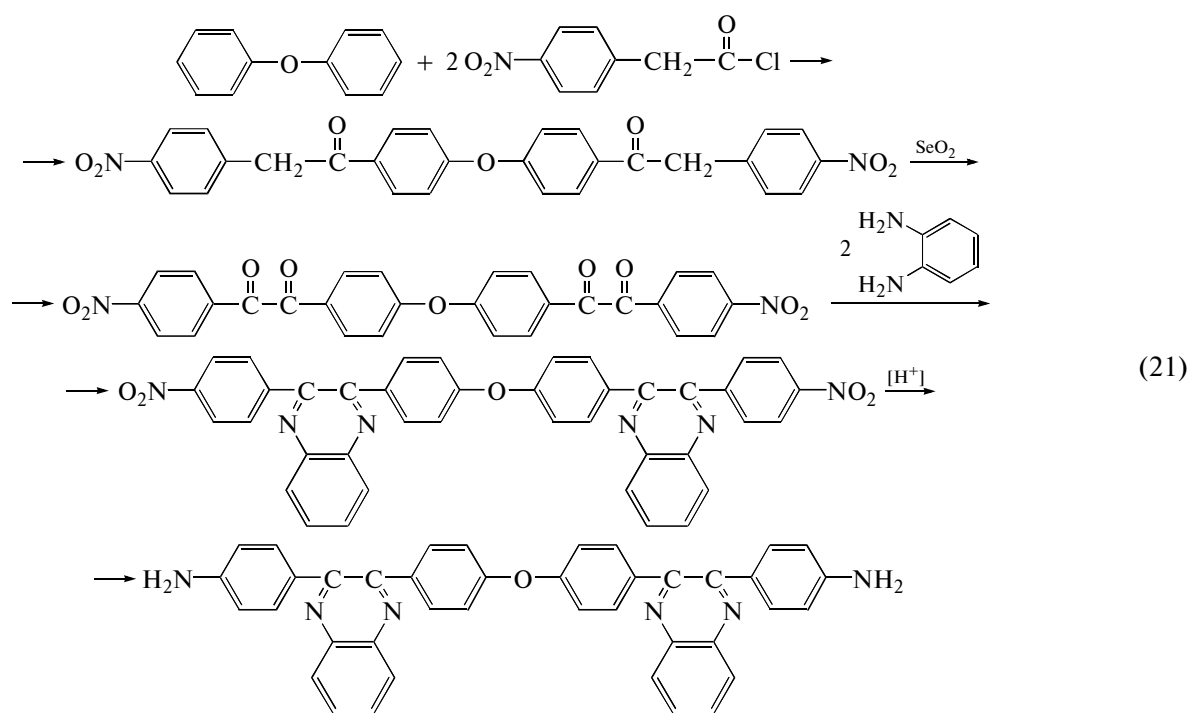
Ароматические диамины, содержащие хиноксал-2,3-диильные группы, были получены и другими методами. В частности, 2,3-дихлорхиноксалин обрабатывали или двукратным мольным ко-

личеством *n*-нитрофенола с последующим восстановлением динитропродукта, или непосредственно двукратным мольным количеством *n*-аминофенола [54]:



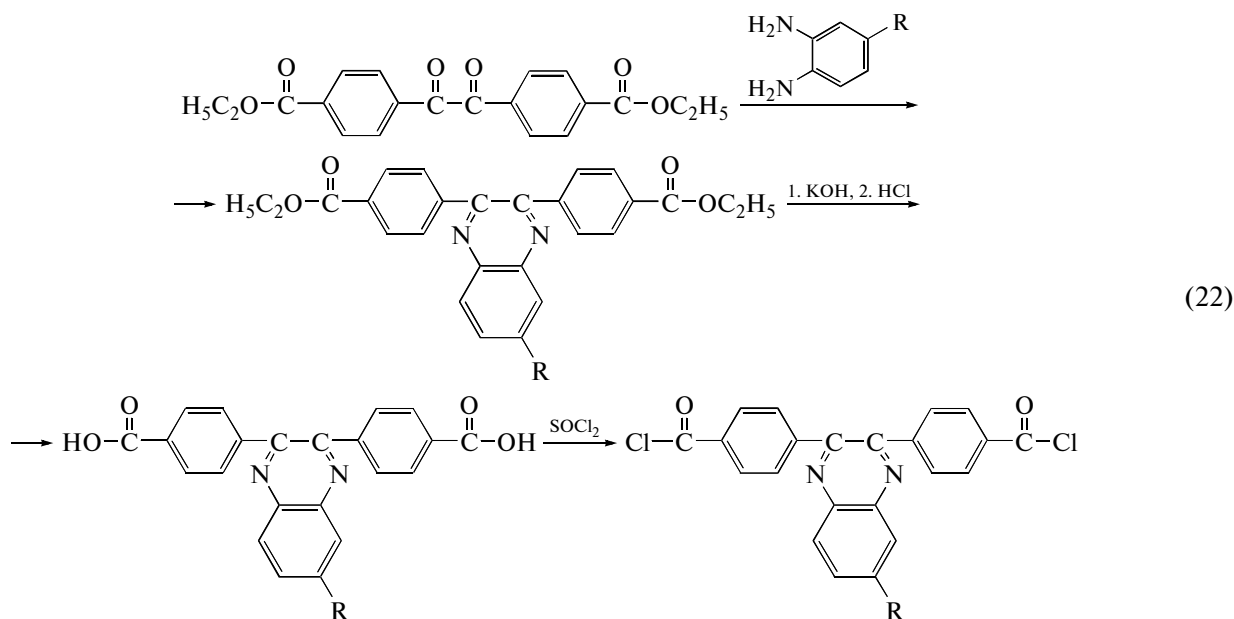
Ароматический диамин, содержащий в молекуле два хиноксал-2,3-диильных фрагмента, 4,4'-бис-[хи-

ноксал-2-(*n*-аминофенил)-3-ил]дифенилоксид, был синтезирован в соответствии со схемой [84–86]



Дихлорангидриды 2,3-бис-(*n*-карбоксифенил)хиноксалина и 2,3-бис-(*n*-карбоксифенил)-

6-метилхиноксалина были получены [87, 88] следующим образом:



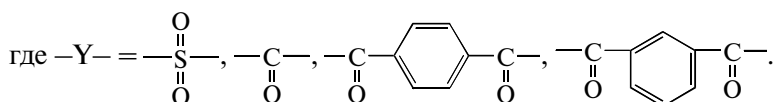
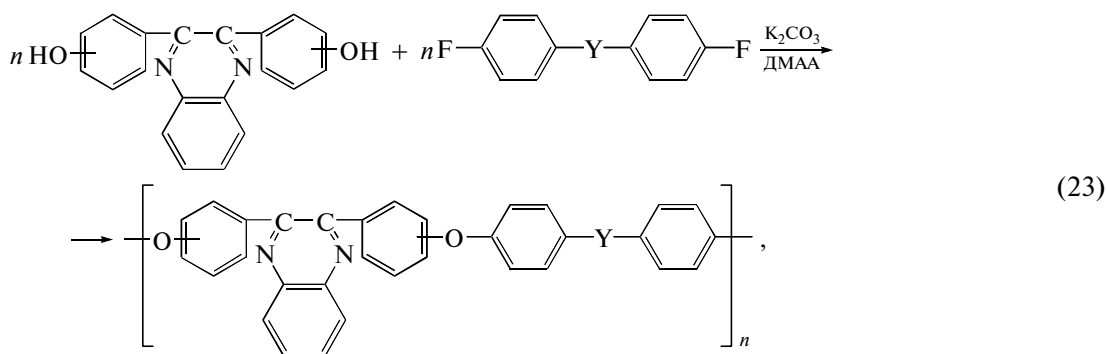
(-R = -H, -CH₃).

КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХИНОКСАЛ-2,3-ДИИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

В ряду полимеров на основе 2,3-бис-(*n*-окси-фенил)хиноксалинов и 2,3-бис-(*n*-галюидфенил)хиноксалинов наибольший интерес представляют простые ароматические полиэфиры

(ПАПЭ), получаемые реакцией ароматического нуклеофильного замещения [41, 58, 89].

Взаимодействием изомерных 2,3-бис-(окси-фенил)хиноксалинов с дифторароматическими соединениями в апротонных растворителях с применением K₂CO₃ в качестве акцептора были синтезированы высокомолекулярные ПАПЭ [57]:



Некоторые характеристики полученных полимеров приведены в табл. 2.

Синтез всех ПАПЭ, проведенный согласно схеме (23), был осуществлен в ДМАА; в процессе образования полимеры выделялись из растворов, что препятствовало достижению высоких ММ,

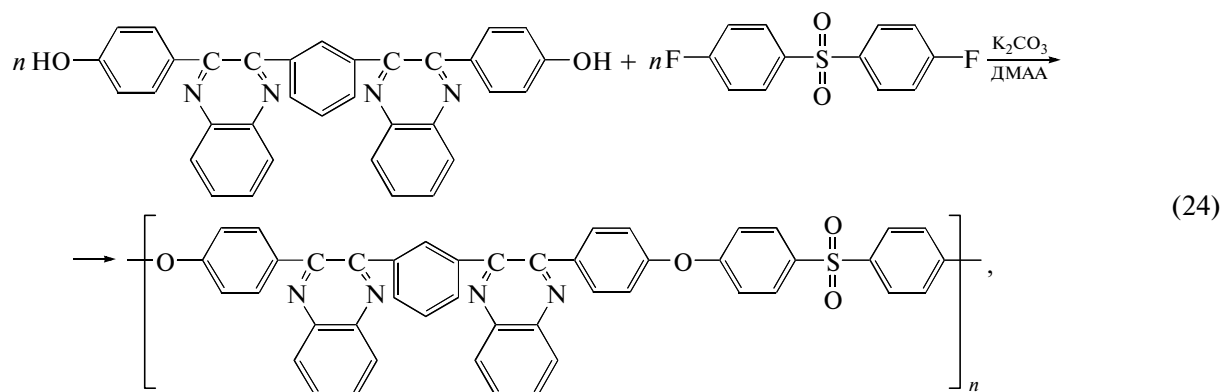
после чего они не растворялись в N-метилпирролидоне (МП), 1,2-дихлорбензоле, сульфолане, дифенилсульфоне и 3-метиланизоле, но растворялись в *m*-крезоле. Из их растворов в *m*-крезоле были отлиты пленки с невысокими прочностными характеристиками. Температура стеклования

Таблица 2. Некоторые характеристики простых ароматических полиэфиров общей формулы [57]

Изомер	-Y-	η _{лог} , дл/г	T _c /T _{пл} , °C
4,4'-		0.54	240/—
4,4'-		0.58	209/—
4,4'-		0.83	208/365
4,4'-		0.50	179/—
3,3'-		0.52	179/377

синтезированных полимеров находилась в пределах 179–240°C, а температура 5%-ной потери массы составляла ~480°C на воздухе и ~500°C в азоте.

Взаимодействием 1,3-бис-[2-хиноксалил-3-(4-оксифенил)]бензола с 4,4'-дифтордифенилсульфоном, осуществленным по схеме



был получен полимер с невысокой вязкостью раствора (η_{лог} = 0.25 дл/г), температурой стеклования 235°C и температурой плавления 388°C [58].

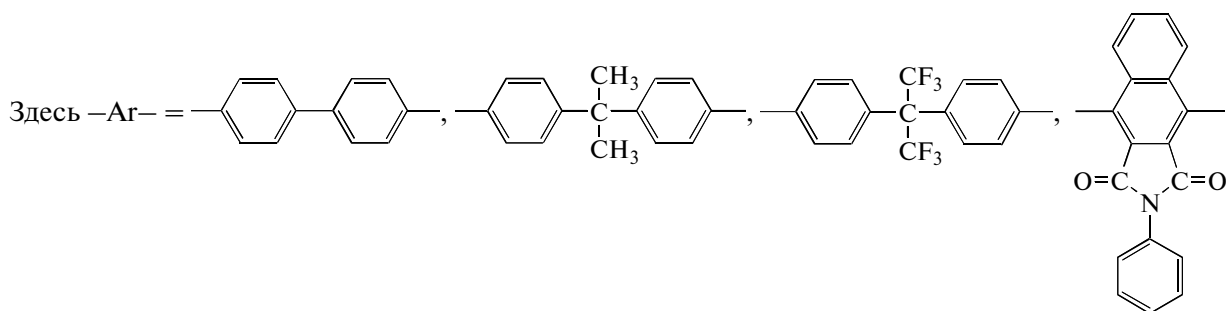
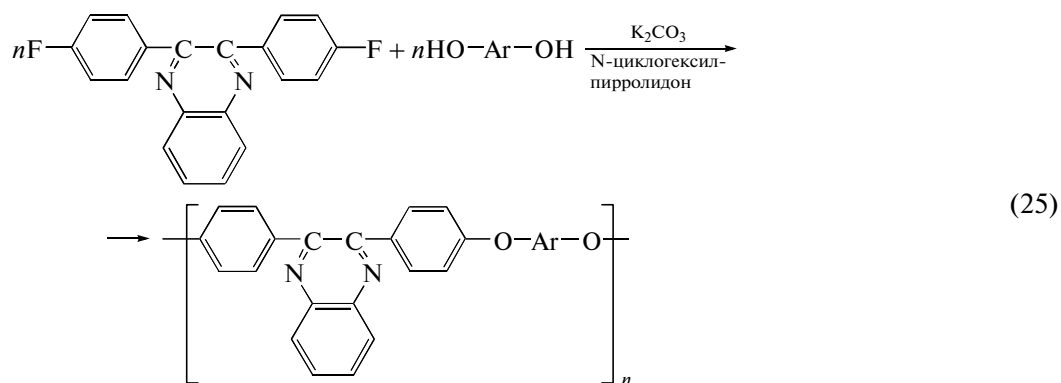
Поскольку в ряду дигалоидароматических мономеров, используемых в реакциях ароматического нуклеофильного замещения, наибольшей электрофильной реакционной способностью обладают дифторароматические соединения [41, 90, 91], основное внимание в ряду 2,3-бис-(*n*-галоид-

Таблица 3. Некоторые характеристики простых ароматических полиэфиров общей формулы [64]

-Ar-	$\eta_{\text{лог}}$, (МП, 60°C), дл/г	T_c , °C	$T_{10\%}$, °C (ТГА)		Растворимость
			азот	воздух	
	0.49	209	558	569	ТХЭ, МП
	0.13	—	511	523	СНCl ₃
	0.23	174	507	491	СНCl ₃
	0.60	280	549	544	ТХЭ, МП

фенил)хиноксалинов было уделено 2,3-бис-(4-фторфенил)хиноксалину, который использовали

для поликонденсации с различными бисфенолами [57, 80, 92, 93]:

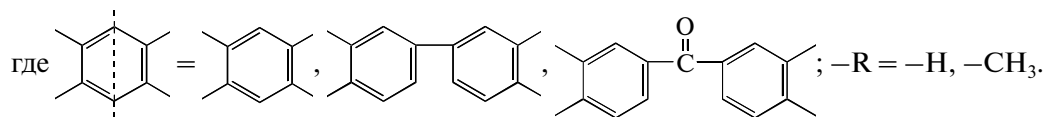
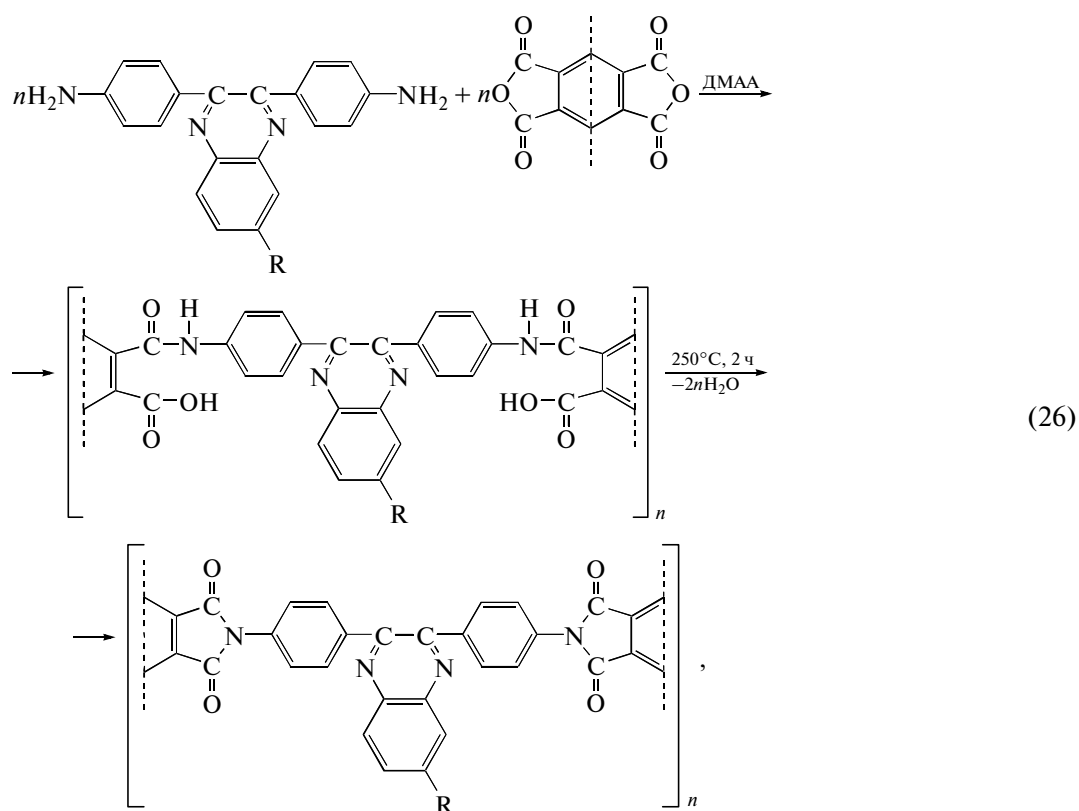


Полимеры с наиболее высокими значениями вязкости растворов были получены при проведении поликонденсации в N-циклогексилпирролидоне при 195°C. Температура стеклования полученных полимеров составляла 209–280°C, а температура 10%-ной потери массы на воздухе 544–569°C. Вследствие аморфности их структуры и наличия хиноксал-2,3-диильных групп даже полимер из 4,4'-диоксидифенила растворялся в МП и тетрахлорэтано (ТХЭ).

Некоторые характеристики синтезированных полимеров приведены в табл. 3.

Попытки активации 2,3-бис-(4-фторфенил)хиноксалина путем введения в положение 6 электроноакцепторных заместителей (трифторметильного, бензоильного, фенилсульфонового) не привели к повышению вязкостных характеристик полимеров [80].

Ароматические диамины, содержащие хиноксал-2,3-диильные группы, использовали для синтеза ПИ и ПА. В частности, 2,3-бис-(4-аминофенил)хиноксалин и 2,3-бис-(4-аминофенил)-6-метилхиноксалин применяли для синтеза ПИ [94], осуществленного двустадийным методом [95–97]:

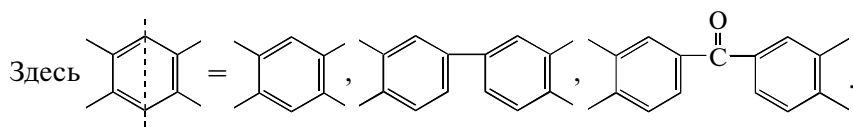
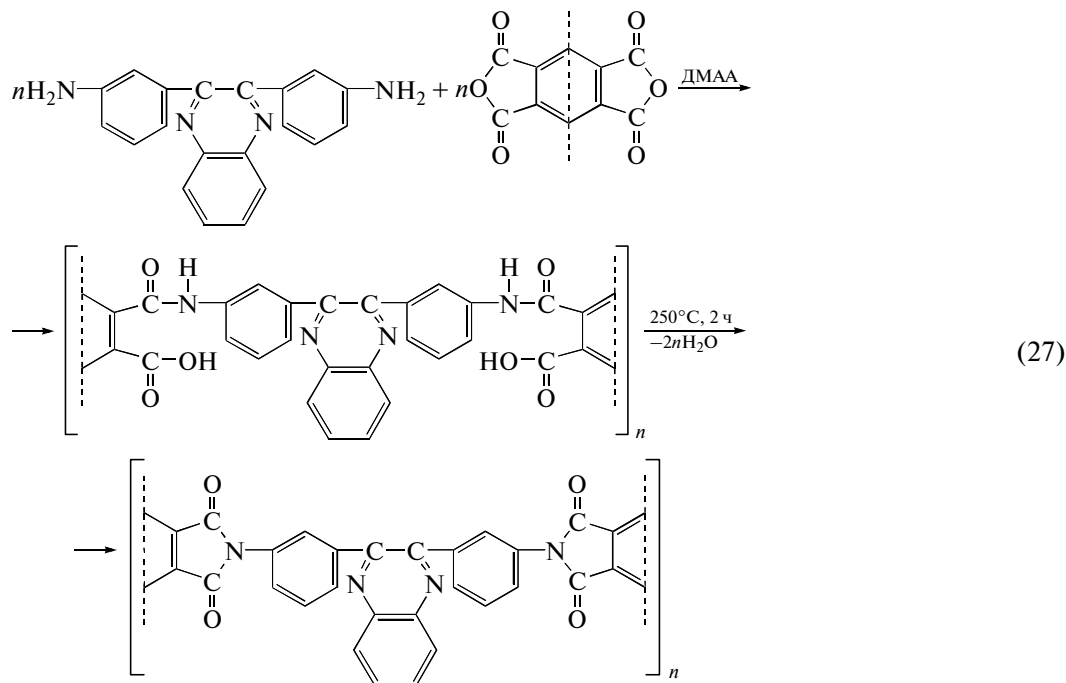


Все синтезированные ПИ растворялись в концентрированной H₂SO₄, а их растворимость в HCOOH, МП, ДМФА, ДМАА, ДМСО, пиридине и *m*-крезоле зависела от природы заместителя -R и остатка тетракарбоновой кислоты. Температура стеклования ПИ лежит

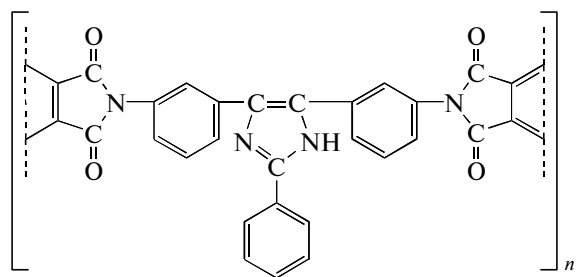
в интервале 319–380°C, а температура потери 5% массы наблюдается при 513–556°C. В целом введение хиноксал-2,3-диильных групп в ПИ повышает растворимость этих полимеров без снижения их термических характеристик [94].

Полиимиды с еще лучшей растворимостью были получены при двустадийной поликонденсации ди-

ангидридов с 2,3-бис-(3-аминофенил)хиноксалином двустадийным методом [82, 95–97]:



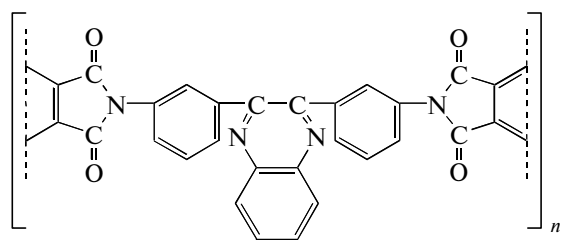
Все ПИ, синтезированные в соответствии со схемой (27), растворялись в концентрированной H_2SO_4 и *m*-крезоле, а растворимость в $HCOOH$, пиридине, МП, ДМАА, ГМФА зависела от природы остатка тетракарбоновой кислоты и не всегда определялась жесткостью их макромолекул. Вязкость растворов ПИ и их термические характеристики представлены в табл. 4. Температура стеклования рассматриваемых ПИ (263–298°C) несколько ниже температуры стеклования ПИ на основе 2-фенил-4,5-ди(3-аминофенил)имидазола [98]



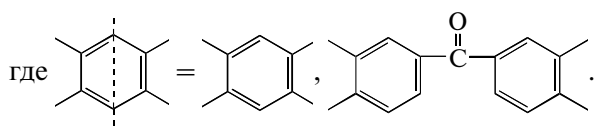
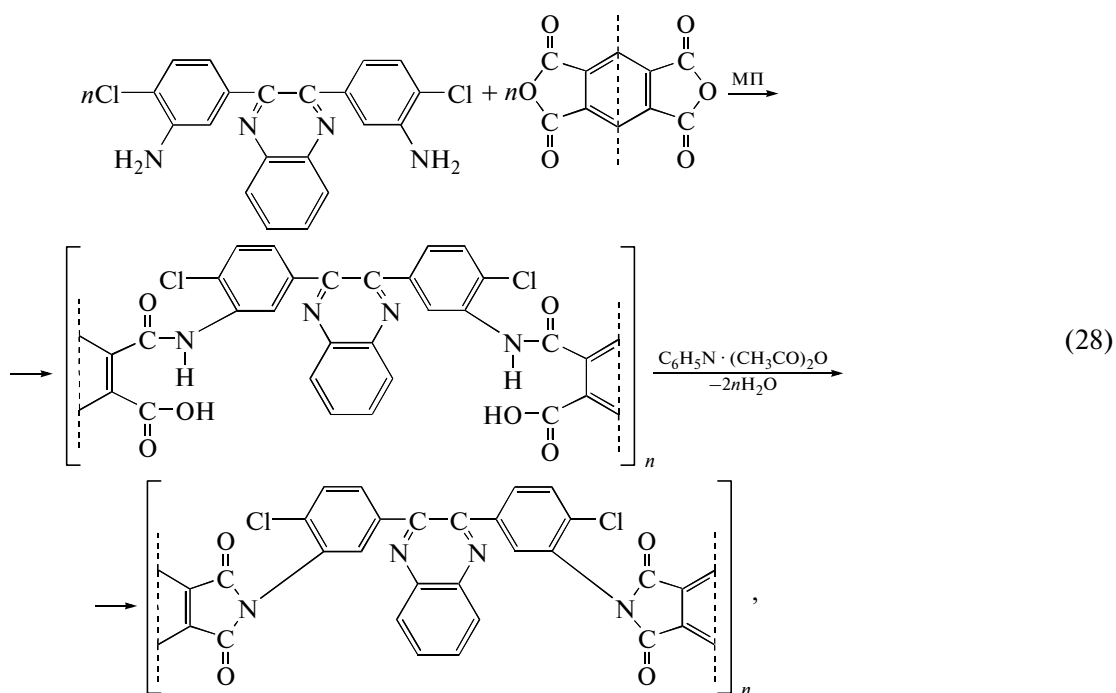
что обусловлено большей симметричностью и меньшей полярностью хиноксалинового цикла по сравнению с 2-фенилимидазольным [101].

При использовании для синтеза ПИ 2,3-бис-(3-амино-4-хлорфенил)хиноксалина были получены полимеры, сочетающие несимметричное строение макромолекул с наличием *орто*-заместителей (атомов хлора) и хиноксал-2,3-диильных групп [80]:

Таблица 4. Вязкость растворов и термические характеристики полиимидов общей формулы [83]

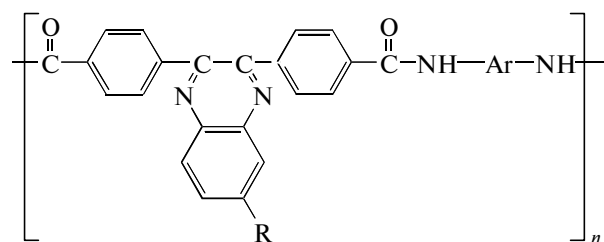


	$\eta_{\text{лог}}^*$, дл/г	T_c , °С (ДСК)	$T_{5\%}$, °С (динамический ТГА, N ₂)	Остаток массы при 600°С, %
	0.28	298	550	77
	1.13	286	579	86
	0.89	263	566	84



Синтезированные ПИ растворяются как в диглолярных апротонных (МП, ДМАА, ДМФА, ДМСО) и фенольных (*m*-крезоле, ТХЭ:фенол) растворителях, так и в ТХЭ и СНСl₃. Высокая

Таблица 5. Некоторые характеристики полиамидов общей формулы [87, 88]

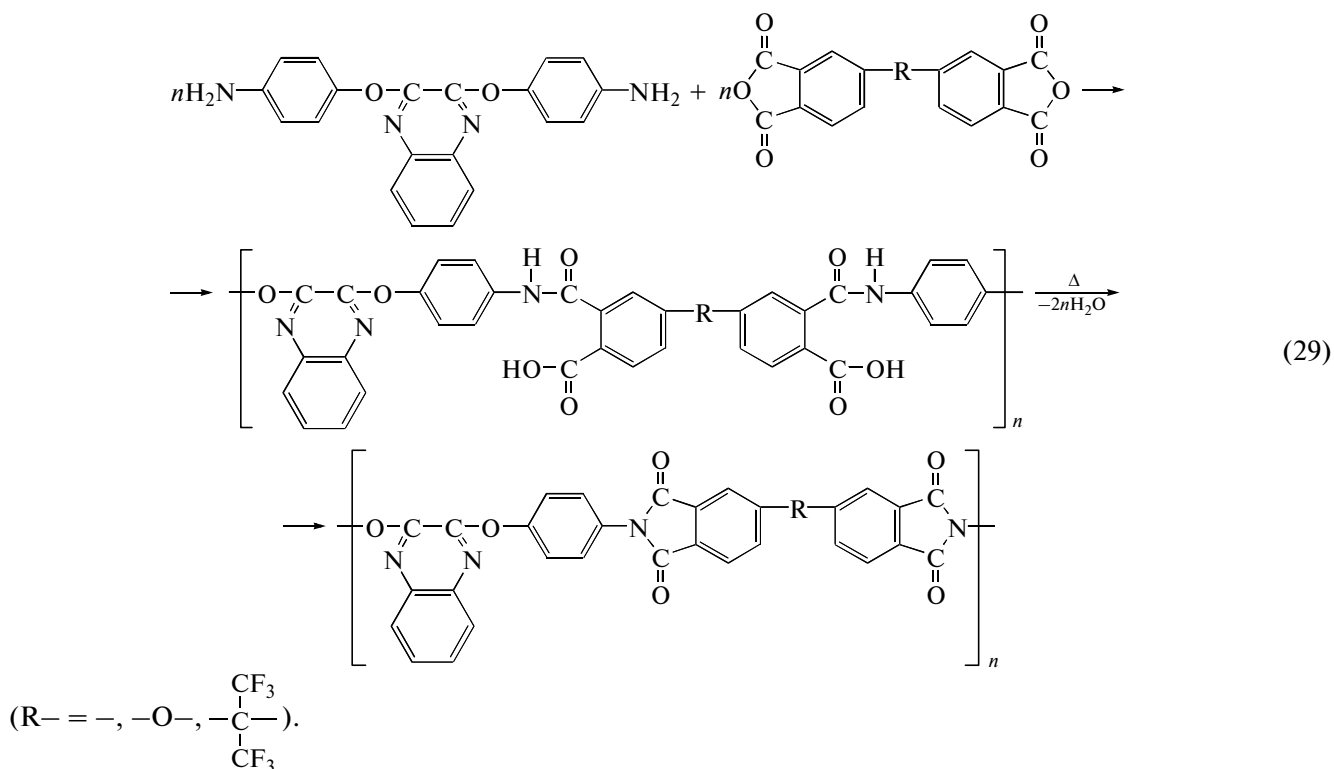


-R	-Ar-	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$ (динамический ТГА)	Свойства пленок	
				$\sigma, \text{МПа}$	$\varepsilon, \%$
-H		329	442	72.2	7.3
-CH ₃		337	474	39.0	5.8
-H		298	463	44.7	3.8
-CH ₃		308	468	—	—
-H		303	479	83.7	8.1
-CH ₃		300	469	80.3	9.0
-H		322	486	67.1	9.1
-CH ₃		348	489	120.1	9.2

растворимость ПИ связана с асимметричностью их макромолекул и наличием объемистых заместителей (атомов хлора, хиноксал-2,3-диильных групп), что, согласно работам [99–101], способствует улучшению растворимости. Температура размягчения синтезированных полимеров 270–300°C, а температура потери 10% исходной массы

(ДТГА, воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин) – 450–460°C [80].

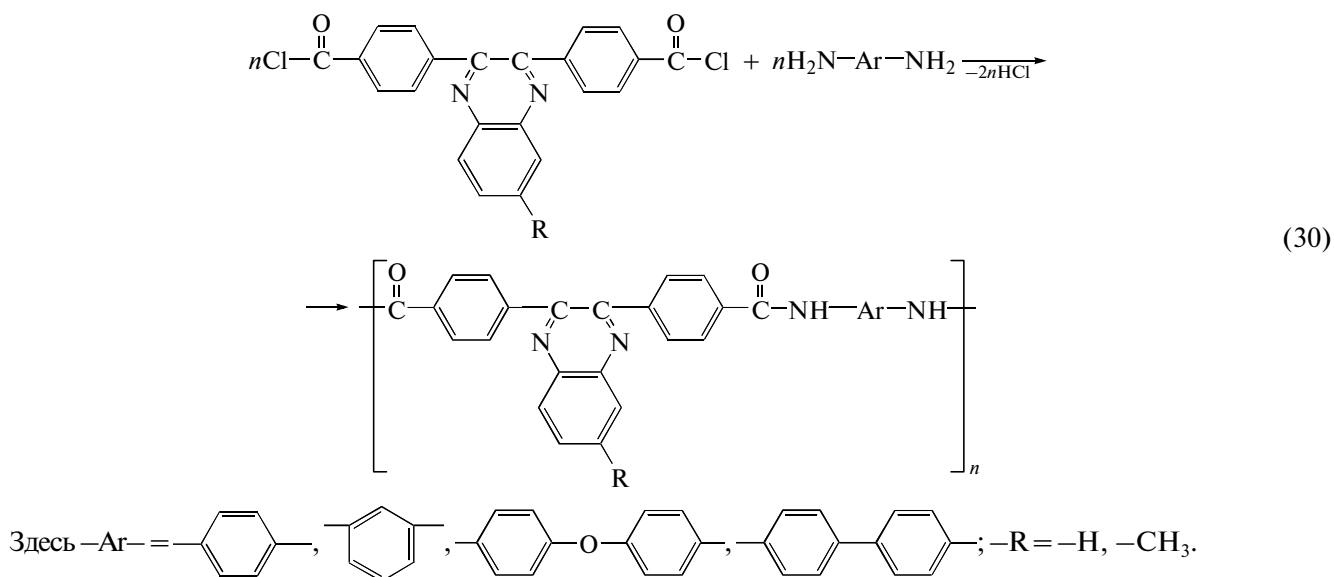
Взаимодействием 2,3-бис-(4-аминофенок-си)хиноксалина с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот были получены ПИ, содержащие хиноксал-2,3-диильные фрагменты [54]:



Синтез ПИ осуществляли двустадийным методом [95–97], включающим низкотемпературное взаимодействие диамина с диангидами ароматических тетракарбонных кислот и последующую термическую имидзацию образовавшихся поли(*o*-карбоксамидов). Температура стеклования полученных ПИ находилась в интервале 259–282°C, а температура начала деструкции – в обла-

сти 550°C. Логарифмическая вязкость растворов этих полимеров составляла 0.51–1.01 дл/г, однако из них были получены лишь хрупкие пленки.

ПА с хиноксал-2,3-диильными группами были получены взаимодействием соответствующих ди-хлорангидридов дикарбонных кислот с ароматическими диаминами [87, 88]:



Синтез ПА осуществляли в условиях низкотемпературной поликонденсации, используя в качестве растворителя МП, содержащий LiCl, а

также окись пропилена в качестве акцептора хлористого водорода. Полученные ПА растворялись в *m*-крезоле, МП, ДМАА и концентрированной

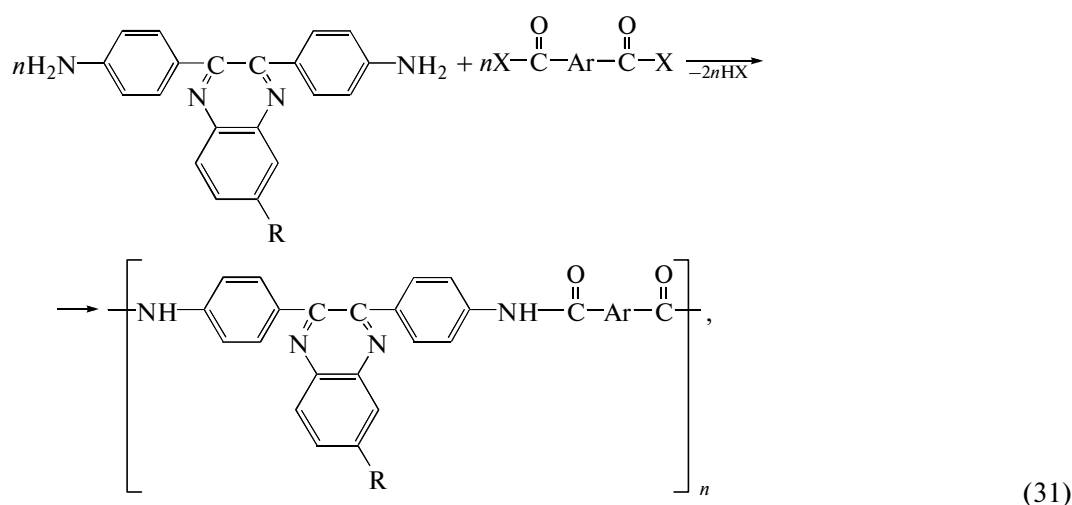
H_2SO_4 ; растворимость полиамидов с метильными заместителями выше растворимости аналогичных полимеров без указанных групп.

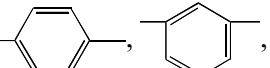
Некоторые характеристики синтезированных полимеров приведены в табл. 5.

Анализ данных табл. 5 свидетельствует о том, что температура стеклования ПА, определенная методом ДСК, почти во всех случаях превышает 300°C ; при этом полимеры, содержащие метильные заместители, в основном характеризуются более высокой температурой стеклования, нежели аналогичные полимеры, свободные от метильных групп, что согласуется с результатами работ [102, 103]. Из растворов большинства синтезиро-

ванных ПА были отлиты прозрачные пленки, отдельные механические характеристики которых также представлены в табл. 5.

Поскольку известно, что порядок расположения ароматических циклов и амидных связей влияет на свойства ПА [104], полимеры с брутто-формулами, идентичными описанным в работах [87, 88] (схема (30)), были получены взаимодействием 2,3-бис-(4-аминофенил)хиноксалина и 2,3-бис-(4-аминофенил)-6-метилхиноксалина с ароматическими дикарбоновыми кислотами (терефталевой, изофталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой) или их дихлорангидридами [81, 83]:



где $-\text{Ar}-$ = ; $-\text{X}-$ = $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$; $-\text{R}$ = $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$.

Синтез ПА с применением дикарбоновых кислот был проведен так называемой “прямой” поликонденсацией [105], а с использованием дихлорангидридов дикарбоновых кислот – в условиях низкотемпературной поликонденсации [106] в среде МП и гексаметилфосфортриамида (ГМФА). Сравнительные данные по синтезу ПА с применением упомянутых выше методов приведены в табл. 6. Синтезированные ПА растворялись в ДМФА, ДМАА, МП, ДМСО, *m*-крезоле, ГМФА, муравьиной и концентрированной серной кислотах; по растворимости они превосходят ПА на основе 2,3-бис-(4-карбоксофенил)хиноксалина [87, 88] (схема (30)). Температура стеклования всех ПА, полученных по схеме (31), превышала 300°C и была значительно выше температур

стеклования ПА на основе 2,3-бис-(4-карбоксофенил)хиноксалина [87, 88] (схема (30)). По термостойкости, определенной как остаток массы при 600°C (до 80%), рассматриваемые ПА также существенно превосходят полимеры, синтезированные согласно схеме (30) [87, 88]. Из растворов этих полимеров в МП были отлиты прочные и эластичные пленки.

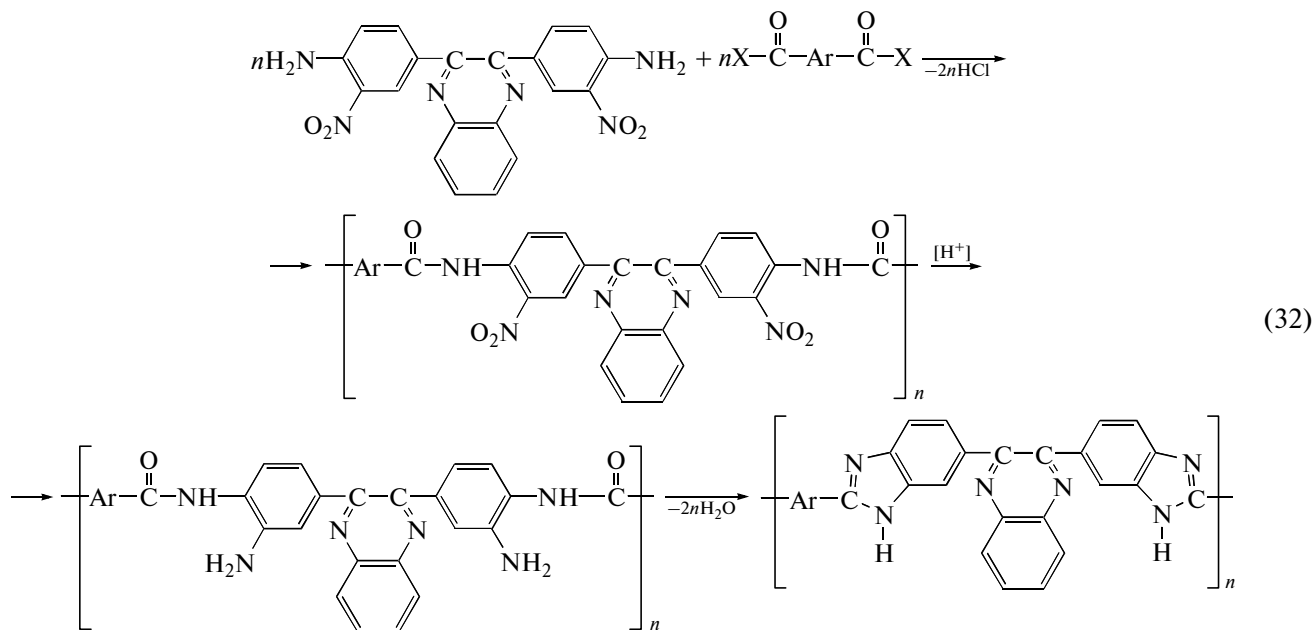
Полибензимидазолы (ПБИ), содержащие хиноксал-2,3-диильные группировки [79, 107], получены с применением метода восстановительной полигетероциклизации [108–110]. В качестве исходных соединений использовали 2,3-бис-(3-нитро-4-аминофенил)хиноксалин [79] и дихлорангидриды изо- и терефталевой кислот [80]:

Таблица 6. Некоторые характеристики полиамидов общей формулы [81, 83]

$$\left[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \text{N} \end{matrix} - \text{C} \begin{matrix} \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{Ar} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$$

—R	—Ar—	Метод синтеза полиамида	$\eta_{\text{лог}}(\text{H}_2\text{SO}_4, 25^\circ\text{C}), \text{дл/г}$	$T_c, ^\circ\text{C}$ (ДСК)	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$ (ТГА, $\Delta T = 10$ град/мин)
—H		1	0.50	357	464
		2	0.49	—	—
		1	0.77	314	472
		2	0.56	377	497
—CH ₃		1	0.47	355	487
		1	0.84	326	485
		2	0.61	355	487
		2	0.61	355	487

Примечание. 1 – “прямая” поликонденсация, 2 – низкотемпературная поликонденсация.



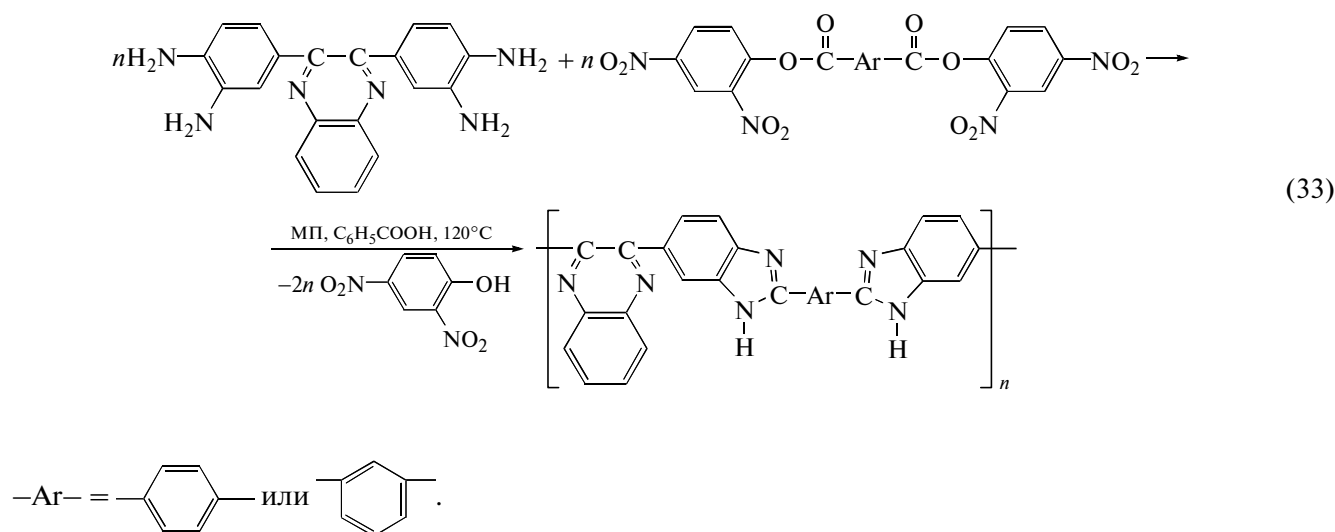
Здесь Ar = (ПБИ-1) и (ПБИ-2).

Первую стадию процесса – синтез поли(*o*-нитро)амидов осуществляли в среде МП при температуре $-10...+25^{\circ}\text{C}$ в течение 6–7 ч. Вторую стадию (собственно восстановительную полигетероциклизацию) проводили путем обработки поли(*o*-нитро)амидов в растворе МП активированным железом и сухим HCl при 170°C в течение 6 ч. Реакции синтеза ПБИ от начала до конца протекали гомогенно. Полученные ПБИ растворимы в амидных (ДМФА, ДМАА, МП) и фенольных (*m*-крезол, ТХЭ:фенол) растворителях, но не растворимы в хлороформе и ТХЭ. Приведенная вязкость 0.5%-ных растворов полимеров в *m*-крезоле при 25°C составляла 0.10–0.25 дл/г; невысокие значения вязкости обусловлены низкой ос-

новностью 2,3-бис-(3-нитро-4-аминофенил)хиноксалина и экранированием его аминогрупп *ortho*-нитрозаместителями [80].

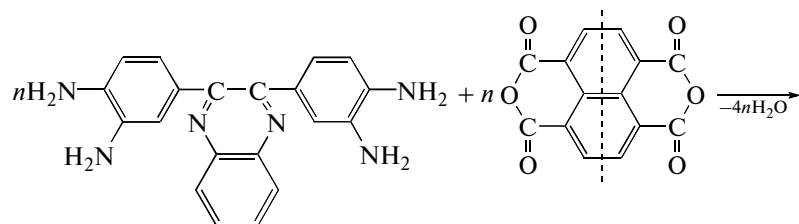
Вероятно, низкие вязкостные характеристики ПБИ в сочетании с мягкими условиями полициклоконденсационных процессов [107–112] и влиянием хиноксал-2,3-диильных групп определяют хорошую растворимость этих полимеров в перечисленных растворителях.

ПБИ со значительно более высокими вязкостными и молекулярно-массовыми характеристиками были получены взаимодействием 2,3-бис-(3,4-диаминофенил)хиноксалина с активированными динитрофениловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот [113]:

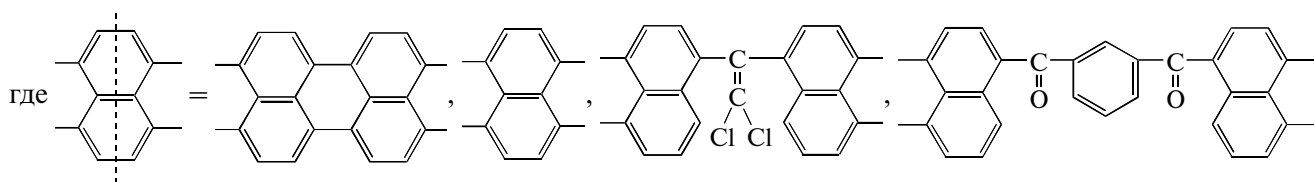
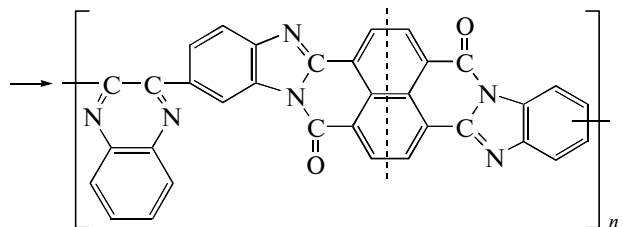


Реакции проводили в среде МП с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора; осуществление процессов при 120°C в течение 10–12 ч приводило к образованию полимеров с приведенной вязкостью растворов в *m*-крезоле, равной 1.5–1.8 дл/г. Полученные полимеры теряли, согласно данным динамического ТГА (воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин), 10% массы при $425\text{--}450^{\circ}\text{C}$.

Взаимодействием 2,3-бис-(3,4-диаминофенил)хиноксалина с диангидами перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислот, а также различными бис(нафталевыми ангидами) были синтезированы полиароилбензимидазолы (ПАБИ) частично “лестничного” строения [114]:



(34)



ПАБИ получали аналогично работе [115] в *m*-крезоле при 180–200°C в течение 5 ч с использованием в качестве катализатора бензойной кислоты. Концентрация каждого из мономеров составляла 0.15 моль/л, что обусловлено пониженной основностью 2,3-бис-(3,4-диаминофенил)хиноксалина вследствие электроноакцепторной природы хиноксал-2,3-диильных групп [46].

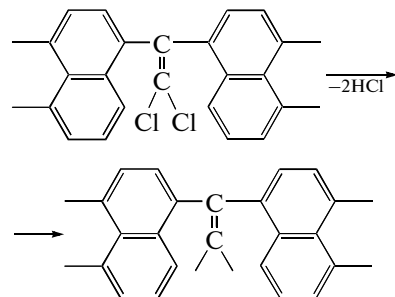
Все реакции синтеза ПАБИ протекали гомогенно и приводили к образованию с количественным выходом полимеров, согласно ИК-спектрам, свободных от незациклизованных фрагментов.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных ПАБИ показал, что все они аморфны. Это обусловлено их “изомерной разнородностью”, т.е. содержанием в них большого набора различных изомеров [116], а также несимметричных хиноксал-2,3-диильных заместителей.

Аморфная структура ПАБИ в сочетании с химическим строением определяют их растворимость в органических растворителях. В частности, все ПАБИ растворяются в фенольных растворителях – *m*-крезоле, смеси ТХЭ–фенол и *n*-хлорфеноле. Следует, однако, отметить, что ПАБИ на основе диангидридов перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислот хорошо растворимы в перечисленных растворителях при нагревании, тогда как ПАБИ на основе бис(нафталевых ангидридов) – при комнатной температуре. Кроме того, ПАБИ на основе диангидрида 1,1-дихлор-2,2-[ди(4,5-дикарбокси)нафт-1-ил]а хорошо растворим в МП. Это подтверждает данные о положительном

влиянии 1,2-дихлорэтиленовой группы на растворимость полимеров [117]. Приведенная вязкость синтезированных ПАБИ в *m*-крезоле при 25°C составляла 0.45–1.20 дл/г. Из растворов в *m*-крезоле ПАБИ с максимальными вязкостными характеристиками были отлиты пленки, прочностные характеристики которых приведены в табл. 7.

Температура размягчения этих ПАБИ по данным термомеханического метода находится в пределах 415–460°C. При нагревании на воздухе со скоростью 4.5 град/мин полимеры теряли 10% массы в интервале 480–530°C. Сравнительно низкая температура потери 10% массы в случае ПАБИ, содержащего 1,2-дихлорэтиленовые группы, может быть связана с процессом интрамолекулярного дегидрохлорирования 1,1-дихлорэтилен-2,2-бинафтильных систем, протекающего следующим образом [118]:



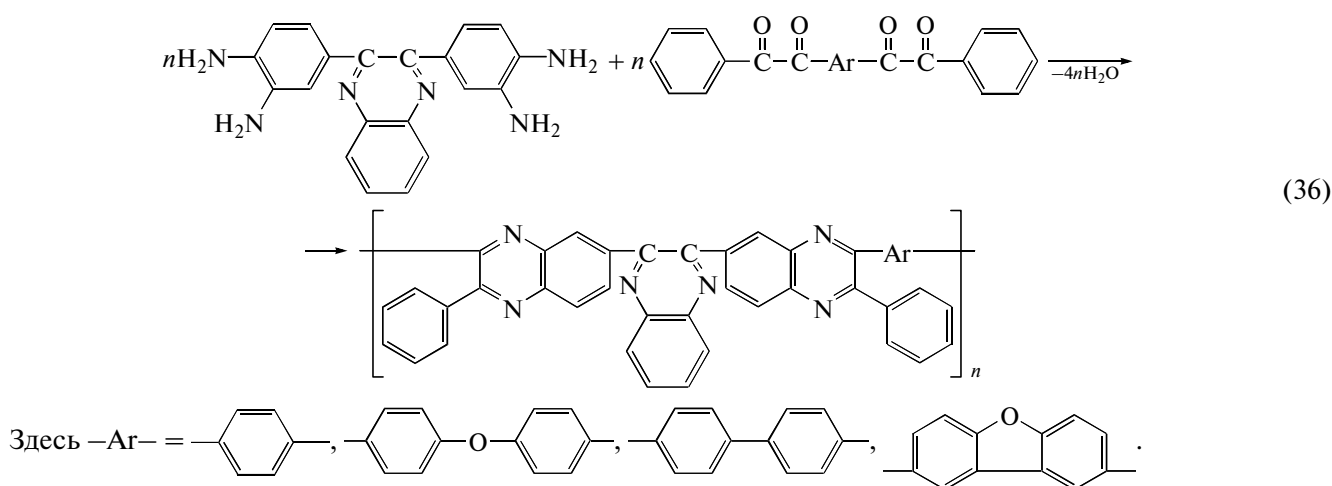
(35)

Анализируя полученные данные, можно заключить, что введение хиноксал-2,3-диильных групп в макромолекулы ПАБИ сопровождается улучшением растворимости последних при сохранении высоких температур размягчения.

Таблица 7. Некоторые характеристики ПАБИ общей формулы [114]

	$\eta_{\text{лог}}$ (<i>m</i> -крезол, 25°C), дл/г	$T_{\text{размягч}}$, °C	$T_{10\%}$, °C (динамический ТГА, воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин)	Свойства пленок при 25°C	
				σ , МПа	ε , %
	0.45	460	480	—	—
	0.68	430	550	—	—
	1.20	400	530	98	12

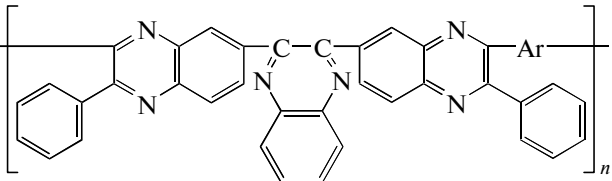
Взаимодействием 2,3-бис-(3,4-диаминофенил)хиноксалина с различными бис-(α -дикетонами) были получены полифенилхиноксалины (ПФХ) [60]:



Попытки синтеза ПФХ в среде хлороформа, содержащего протонодонорные добавки, привели к образованию полимеров с низкими вязкостными характеристиками. Более высо-

комолекулярные ПФХ получены в результате реакции полициклоконденсации в *m*-крезоле сначала при 25°C в течение 12 ч с последующим подъемом температуры до 120°C и вы-

Таблица 8. Некоторые характеристики ПФХ общей формулы [60]



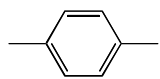
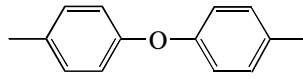
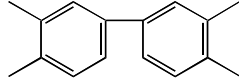
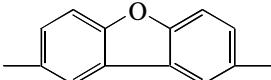
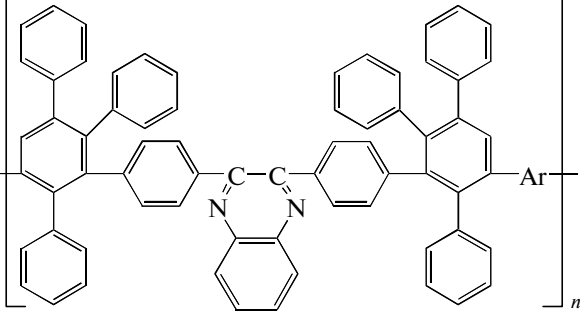
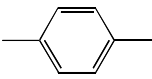
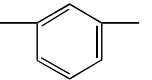
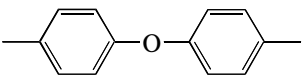
–Ar–	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	$T_{\text{размягч}}$, °C	$T_{10\%}$, °C
	0.85*	355	540
	0.53	315	520
	0.48	350	520
	0.40	360	525

Таблица 9. Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленов общей формулы [70]



–Ar–	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	$M_n \times 10^{-2}$ (ГПХ)	$T_{\text{размягч}}$, °C	$T_{10\%}$, °C (воздух/аргон)
	0.19	73	315	625/639
	0.18	64	308	628/650
	0.29	80	301	630/641

держиванием реакционной массы в этих условиях еще 5 ч.

Реакции синтеза ПФХ протекали гомогенно и приводили к образованию с количественным выходом полимеров, ИК-спектрально свободных от незациклизованных фрагментов. Так, в ИК-спек-

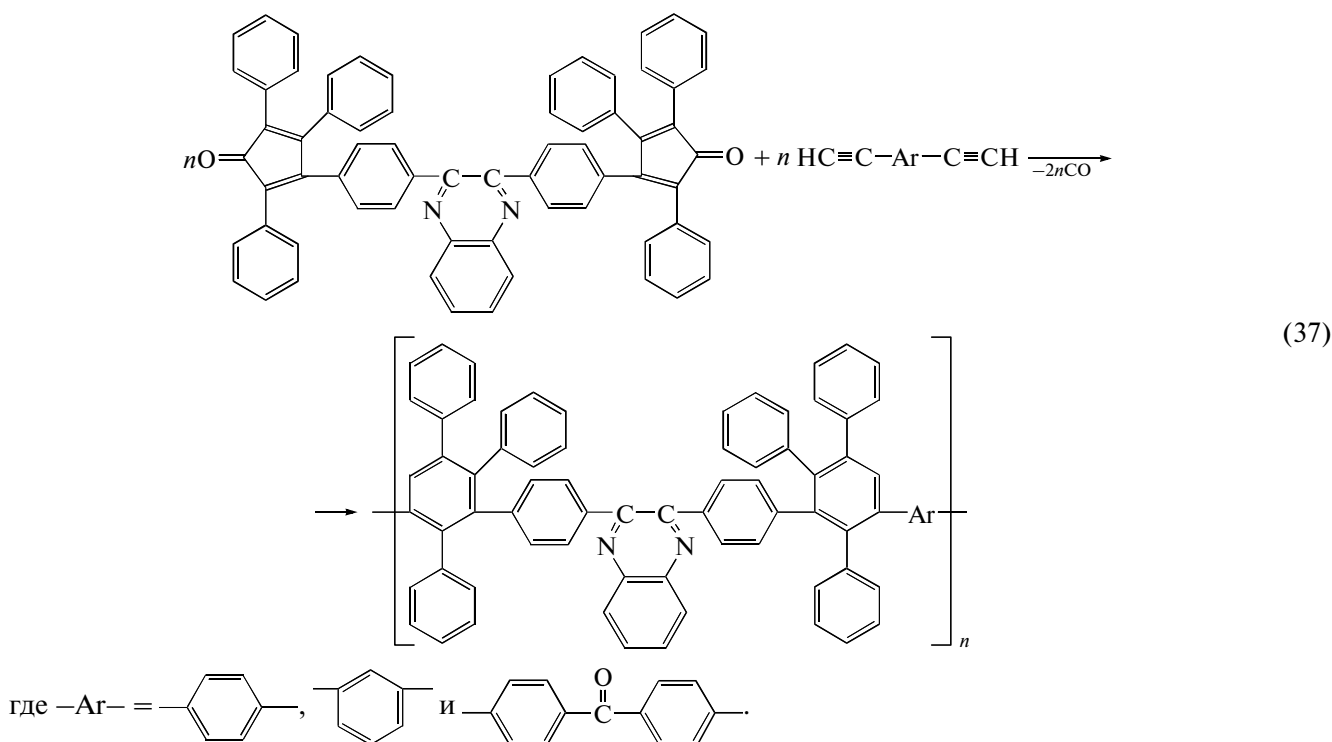
трах полимеров в области 1680 и 3200–3400 см⁻¹ отсутствуют максимумы поглощения, характерные для валентных колебаний карбонильных и аминогрупп соответственно.

ПФХ сочетают высокие термические характеристики (табл. 8) с растворимостью в хлороформе

и *m*-крезоле. Согласно полученным данным, полимеры теряют 10% массы в температурном интервале 520–540°C, а температура размягчения находится в пределах 315–360°C [60].

Высокофенилированные полифенилены (ВФПФ) [119, 120], содержащие хиноксал-2,3-

диильные фрагменты, синтезированы по реакции Дильса–Альдера взаимодействием хиноксал-2,3-ди[*n*-фенилен-*bis*-(2,4,5-трифенилциклопентадиенона)] с 1,4-диэтинилбензолом, 1,3-диэтинилбензолом и 4,4'-диэтинилбензофеноном [70]:



Синтез этих полимеров был осуществлен в кипящем 1,2,4-трихлорбензоле в течение 40 ч в токе аргона (при использовании 1,3- и 1,4-диэтинилбензолов) и при 130–140°C в течение 7 ч (в случае 4,4'-диэтинилбензофенона) [70]. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, отдельные характеристики которых представлены в табл. 9.

ВФПФ обладают невысокими вязкостными характеристиками, что может быть связано с низкой реакционной способностью хиноксал-2,3-диилсодержащего циклопентадиенона, однако имеют высокие термические показатели. Температура размягчения находится в пределах 301–315°C, полимеры теряют 10% массы в интервале 625–630°C на воздухе и в диапазоне 639–650°C в аргоне.

Рассматриваемые ВФПФ растворимы в широком наборе органических растворителей – толуоле, хлороформе, ТГФ, ДМСО, ДМАА и МП. Несмотря на их растворимость, полимеры не образуют пленок из растворов, что, вероятно, является следствием их невысокой ММ.

В последнее время появился интерес к введению хиноксал-2,3-диильных групп в сверхраз-

ветвленные полимеры, которые привлекли значительное внимание исследователей.

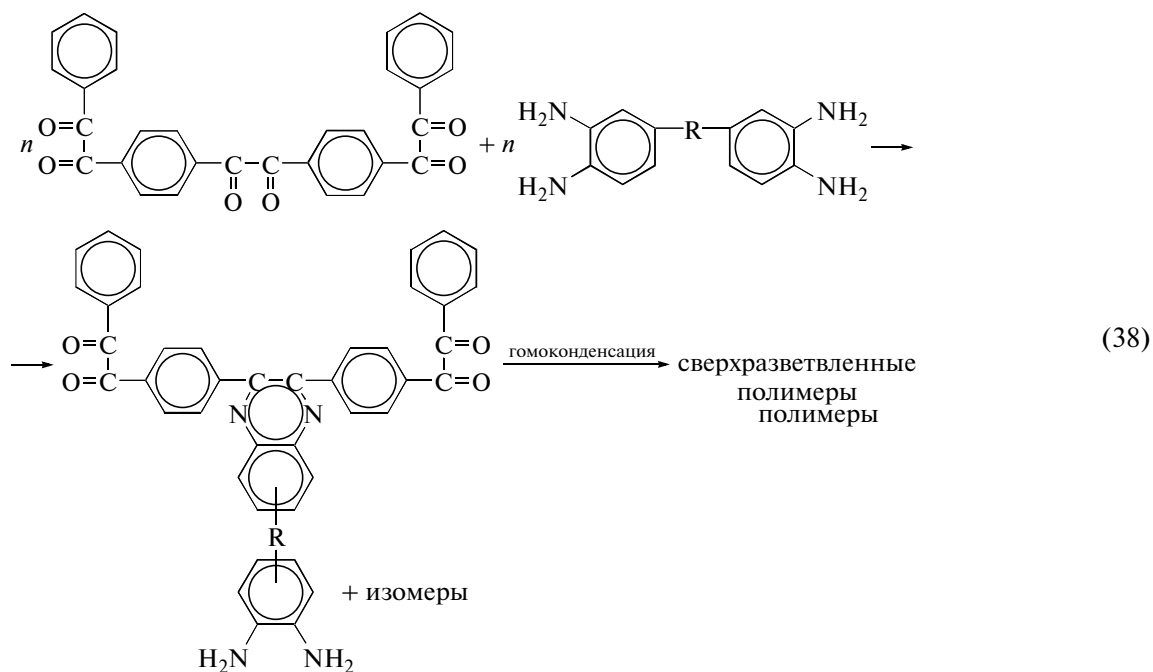
Нетрадиционное строение этих полимеров определяет не только наличие у них большого количества функциональных групп на периферии молекул, но и улучшенную по сравнению с линейными аналогами растворимость в органических растворителях, а также низкую вязкость растворов и расплавов данных систем [121–124]. На сегодняшний день особый интерес представляют сверхразветвленные аналоги линейных ароматических конденсационных полимеров, к которым относятся сверхразветвленные полифенилены, ароматические простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полиимиды, полибензоксазолы и т.д.

Сверхразветвленные полимеры с хиноксалиновыми циклами [125] могли бы представлять значительный интерес не только в силу высокой хемо- и термостойкости хиноксалиновых циклов [31], но и вследствие электронотранспортных свойств, что определяет возможность использования указанных полимеров в электролюминесцентных устройствах [126–128]. Кроме того, высокий свободный объем сверхразветвленных по-

лифенилхиноксалинов может определять высокую газопроницаемость мембран на их основе [129, 130].

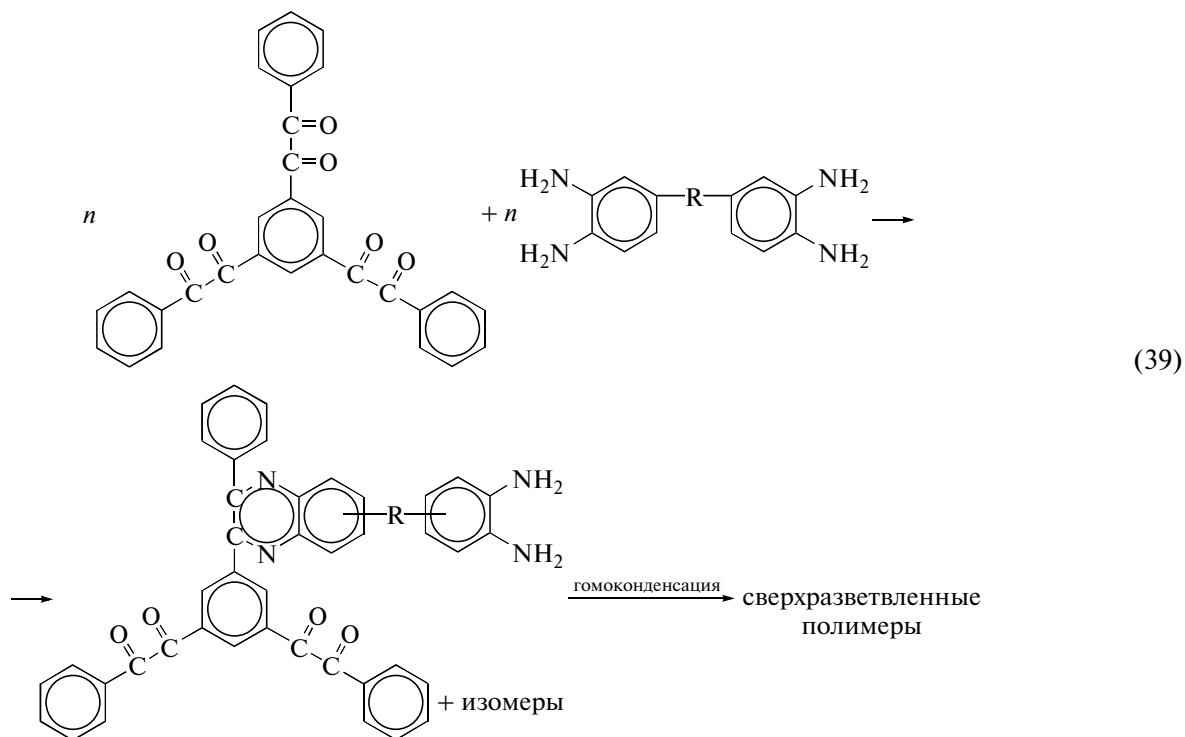
Синтез сверхразветвленных хиноксалинсодержащих полимеров с концевыми α -дикетон-

ными группами был осуществлен с применением реакций типа $A_2 + B_3$ [129–136], а именно взаимодействием эквимольных количеств *трис*-(α -дикетон) и *бис*-(*o*-фенилендиамин) [137]:



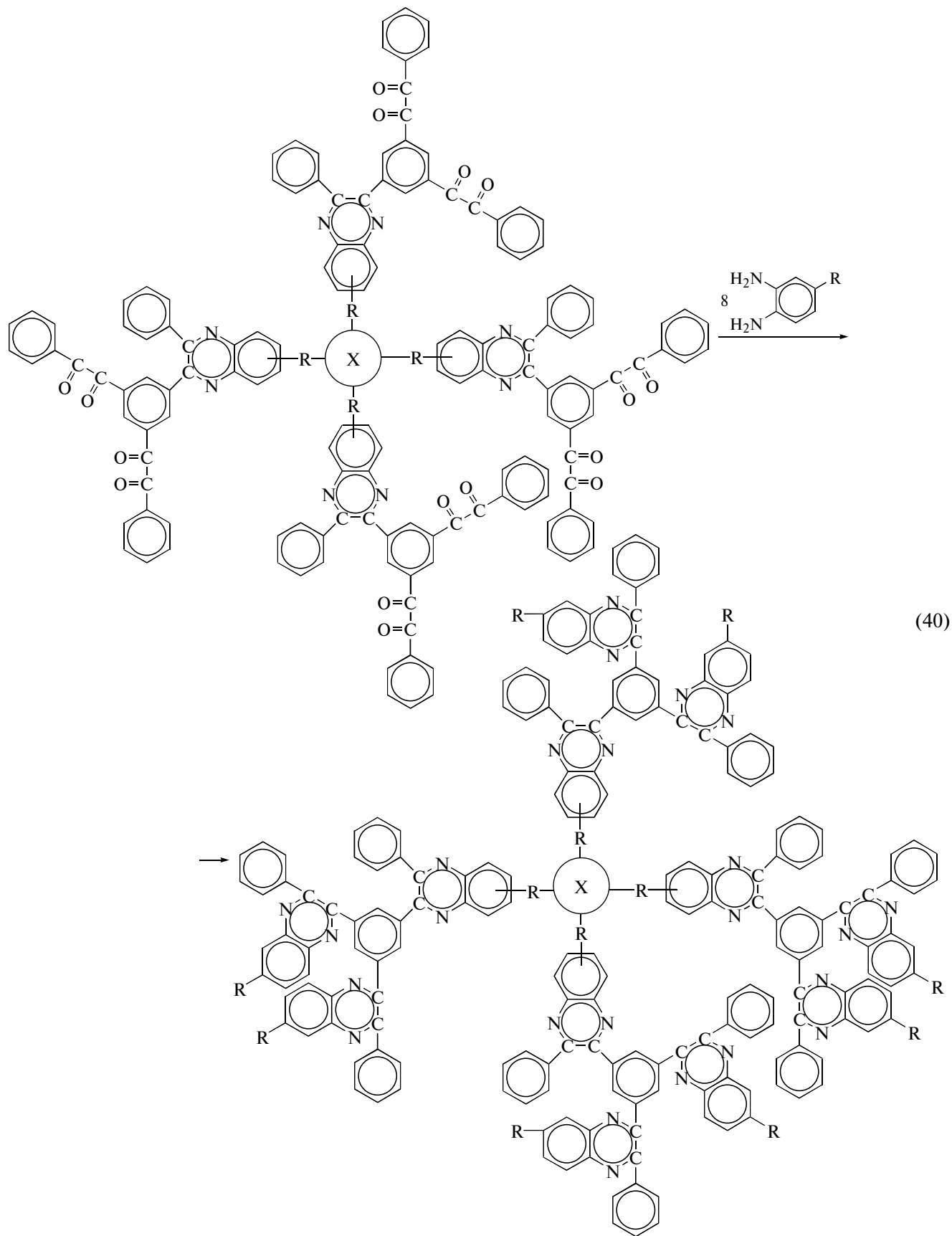
(R = -, -O-, -CH₂-)

и



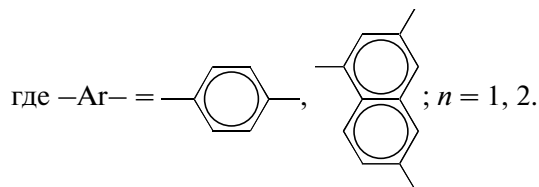
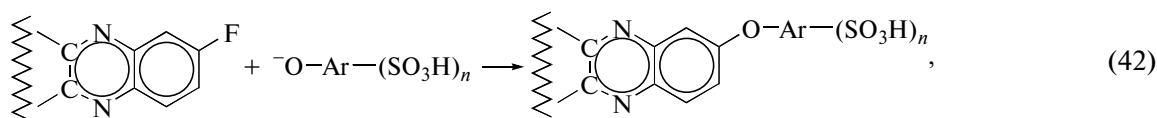
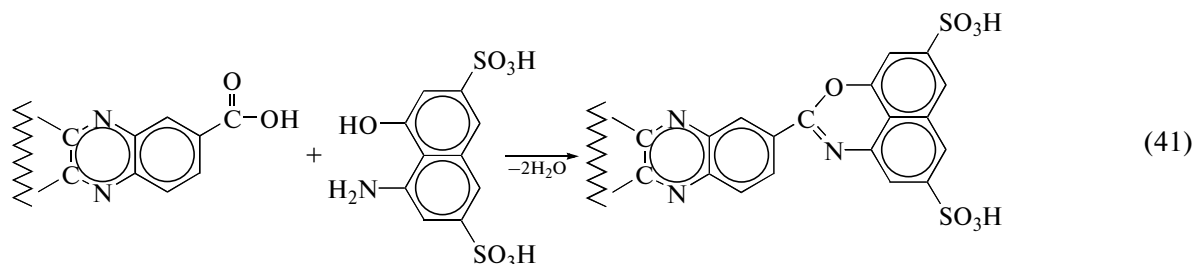
(R = -, -O-, -CH₂-).

Реакции полимераналогичных превращений по концевым α -дикетонным группам были проведены в соответствии со схемами



($-R- = -F, -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}, \text{X}$) – остаток макромолекулы сверхразветвленного хиноксалинсодержащего полимера).

Подобного типа полимеры с периферийными ароксисульфокислотными и нафтоксисульфокислотными группами, представляющие интерес в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов, синтезированы по схеме [138–147]:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в обзоре материал наглядно демонстрирует, что в последнее время достигнут существенный прогресс в синтезе ароматических конденсационных мономеров и полимеров, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы. Разработанные подходы позволяют создавать хиноксалинсодержащие полимеры, не прибегая к использованию дорогостоящих и мало доступных мономеров – бис-(*o*-фенилендиаминов) и бис-(α -дикетонов). Показано, что во всех рассмотренных случаях хиноксал-2,3-диильные группы ведут себя подобно “кардовым” фрагментам, способствующим улучшению растворимости целевых полимеров без понижения их термо- и терлостойкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
2. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S. // J. Macromol. Sci. C. 1974. V. 11. № 1. P. 45.
3. Выгодский Я.С., Виноградова С.В. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки. М.: ВИНТИ, 1975. Т. 7. С. 14.
4. Biolley N., Gregoire M., Pascal T., Sillion B. // Polymer. 1991. V. 32. № 17. P. 3256.
5. Yang C.P., Lin J.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 8. P. 2153.
6. Yang C.P., Lin J.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 3. P. 423.
7. Yang C.P., Lin J.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 3. P. 369.
8. Yang C.P., Lin J.H. // Polymer. 1995. V. 36. № 13. P. 2607.
9. Eastmond G.C., Paprotny Ye. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 589.
10. Yi M.H., Huang W., Jin M.Y., Choi K.-Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5606.
11. Yi M.H., Huang W., Jung J.T., Kwon S.K., Choi K.-Y. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1998. V. A35. № 5. P. 843.
12. Yi M.H., Huang W., Lee B.J., Choi K.-Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 17. P. 3449.
13. Ayala D., Lozano A.E., de la Campa J.G., de Abajo J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1998. V. 39. № 2. P. 359.
14. Yang C.P., Chen I.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 11. P. 1681.
15. Liaw D.J., Liaw B.Y., Chang C.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 15. P. 2815.

16. *Liaw D.J., Liaw B.Y.* // *Polymer*. 1999. V. 40. № 11. P. 3183.
17. *Liaw D.J., Liaw B.Y.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1999. V. 200. № 6. P. 1326.
18. *Liaw D.J., Liaw B.Y., Chang C.Y.* // *Acta Polymerica*. 1999. B. 50. № 4. S. 135.
19. *Liaw D.J., Liaw B.Y., Chang C.Y.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. № 14. P. 1867.
20. *Liaw D.J., Hsu C.-Y., Liaw B.Y.* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 19. P. 7993.
21. *Liaw D.J., Hsu C.-Y., Hsu P.N., Lin S.L.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 12. P. 2066.
22. *Liaw D.J., Chen I.W., Chen W.H., Lin S.L.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 15. P. 2556.
23. *Reddy D.S., Shu C.F., Wu F.I.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 2. P. 262.
24. *Hsiao S.H., Ching C.L., Lee M.L.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 4. P. 1008.
25. *Hergenrother P.M.* // *J. Macromol. Sci. C.* 1971. V. 6. P. 1.
26. *Hergenrother P.M.* // *Polym. Eng. Sci.* 1976. V. 16. № 5. P. 303.
27. *Кронгауз Е.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
28. *Hergenrother P.M.* // *Angew. Macromol. Chem.* 1986. V. 145. P. 323.
29. *Hergenrother P.M.* // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* / Ed. by H.F. Mark, N. Bikales, C. Overberger, G. Mendes. New York: Wiley, 1988. V. 13. P. 55.
30. *Bruma M.* // *Handbook of Thermoplastics* / Ed. by O. Olabisi. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 771.
31. *Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Брума М.* // *Высокомолек. соед. С.* 2007. Т. 49. № 7. С. 1426.
32. *Harris F.W., Korleski J.E.* // *J. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Eng. Prepr.* 1989. V. 61. P. 810.
33. *Klein D.J., Baek J.B., Harris F.W.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1999. V. 40. № 2. P. 882.
34. *Baek J.B., Harris F.W.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1999. V. 40. № 2. P. 886.
35. *Baek J.B., Harris F.W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 15. P. 2374.
36. *Klein D.J., Modarelli D.A., Harris F.W.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 8. P. 2427.
37. *Klein D.J., Korleski J.E., Harris F.W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 12. P. 2037.
38. *Baek J.B., Harris F.W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. № 1. P. 78.
39. Pat. 3509097 USA. 1970 // *Chem. Abstrs.* 1970. 73. 15708t.
40. *Stickney K.W., Glass T., Riffle J.S.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1994. V. 35. № 1. P. 531.
41. *Русанов А.Л., Саркисян Г.Б., Кеитов М.Л.* // *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. № 1. С. 27.
42. *Лесяк Т., Новаковски Е.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1980. Т. 22. № 7. С. 498.
43. *Вахтангишвили Л.В., Лекае Т.В., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Зиновьев С.Н.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1991. Т. 33. № 10. С. 790.
44. *Carter K.R., Josson H., Twieg R., Miller R.D., Hedrick J.L.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1992. V. 33. № 1. P. 388.
45. *Strukelj M., Hammer J., Elce E., Hay A.S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1994. V. 32. № 1. P. 193.
46. *Strukelj M., Hedrick J.F., Hedrick J.L., Twieg R.J.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 22. P. 6277.
47. *Brondukova N.E., Vygodskii Ya.S.* // *Int. J. Polym. Mater.* 1994. V. 28. № 3-4. P. 217.
48. *Brondukova N.E., Vygodskii Ya.S.* // *Macromol. Rep.* 1995. V. 32. № 5-6. P. 941.
49. *Keshtov M.L., Rusanov A.L., Mikitaev A.K., Belomoina N.M., Keshtova S.V., Pivina T.M.* // *Abstrs Int. Symp. "Polycondensation"*. Paris, France, 1996. P. 373.
50. *Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Кеитова С.В., Беломоина Н.М., Шеголихин А.Н., Микитаев А.К., Аскадский А.А.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1997. Т. 39. № 9. С. 1539.
51. *Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Кеитова С.В., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Шеголихин А.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 3. С. 397.
52. *Кеитов М.Л., Русанов А.Л., Кеитова С.В., Петровский П.В., Саркисян Г.Б.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 12. С. 2059.
53. *Кеитов М.Л., Русанов А.Л., Кеитова С.В., Шеголихин А.Н., Петровский П.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 12. С. 2071.
54. *Harris F.W., Erdem H.D.* // *Program Int. Congress "Polycondensation-2008"*. Tokyo, Japan, 2008. P. 48.
55. *Connell J.W., Hergenrother P.M.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1988. V. 29. № 1. P. 172.
56. Пат. 5010197 США. 1991 // *РЖХим.* 1992. 14С 395П.
57. *Connell J.W., Hergenrother P.M.* // *Polymer*. 1992. V. 33. № 17. P. 3739.
58. *Русанов А.Л., Беломоина Н.М.* // *Высокомолек. соед. С.* 2009. Т. 51. № 7. С. 1346.
59. *Кеитов М.Л.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2002.
60. *Вахтангишвили Л.В., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Раубах Х., Фальк Б.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1990. Т. 32. № 7. С. 540.
61. *Кузьмина Н.А., Вахтангишвили Л.В., Русанов А.Л., Фидлер С.Х., Чуковская Е.Ц.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. № 6. С. 1443.
62. *Rusanov A.L.* // *Prog. Polym. Sci.* 1994. V. 19. P. 589.
63. *Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.* Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007.
64. *Heck R.F.* *Palladium Reagents in Organic Synthesis*. New York; London: Acad. Press, 1987.
65. *Tsuji J.* *Palladium Reagents and Catalysis Innovations in Organic Synthesis*. New York: Wiley-Interscience, 1985.
66. *Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П.* // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. 50. № 4. С. 81.
67. *Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Бедретов М.М., Хотина И.А., Микитаев А.К.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1996. № 5. С. 1229.

68. Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Беломоина Н.М., Будылина О.Н., Микитаев А.К., Merseer F. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1797.
69. Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Кеитова С.В., Петровский П.В., Щеголихин А.Н., Кириллов А.А., Киреев В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 325.
70. Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Кеитова С.В., Благодатских И.В., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 902.
71. Fieser L.F. // Experiments in Organic Chemistry / Ed. by D. S. Heath. Boston: VSP, 1957.
72. Floyd M.B., Du M.T., Fabio R.F., Jacob L.A., Jonson B.D. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 25. P. 5022.
73. Beak P., Brown R.A., Yamamoto J., Chiang C.C., Paul I.C. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 21. P. 3389.
74. Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Кеитова С.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 810.
75. Бегретов М.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХЭОС РАН, 1998.
76. Кеитов М.Л., Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 10. С. 1889.
77. Кеитов М.Л., Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Бегретов М.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2359.
78. Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Кеитова С.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 623.
79. Strukelj M., Hedrick J.F., Hedrick J.L., Twieg R. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 22. P. 6277.
80. Русанов А.Л., Вахтангишвили Л.В., Беломоина Н.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 1518.
81. Akutsu F., Matsuo K., Naruchi N., Miura M. // Polym. Commun. 1989. V. 30. № 6. P. 182.
82. van Es T., Backeberg O.G. // J. Chem. Soc. 1963. P. 1371.
83. Akutsu F., Inoki M., Araki K., Kasashima Y., Naruchi N., Miura M. // Polym. J. 1997. V. 29. № 6. P. 529.
84. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П., Беломоина Н.М. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. № 4. С. 884.
85. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П., Беломоина Н.М. А. с. 749856 СССР // Б.И. 1980. № 27. С. 105.
86. Belotoina N.M., Rusanov A.L. // Polyimides: Trends in Materials and Application / Ed. by C. Feder, M. Khojasteh, S. Molis. New York: Hopewell Jct., 1996. P. 37.
87. Akutsu F., Hirata H., Hayashi H., Miura M., Nagakubo K. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 3. P. 215.
88. Akutsu F., Hayashi H., Miura M., Nagakubo K. // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 6. P. 407.
89. Maiti S., Mandal B. // Prog. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
90. Newton A.B., Rose J.B. // Polymer. 1972. V. 13. № 10. P. 465.
91. Williams F.G., Donahue P.E. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 21. P. 3414.
92. Labadie J.W., Hedrick J.L., Bayer S.K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 4. P. 519.
93. Connell J.W., Smith J.G.Jr., Hedrick J.L. // Proc. of the ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng. 1993. V. 69. P. 289.
94. Akutsu F., Kuze S., Matsuo K., Naruchi K., Miura M. // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1990. V. 11. № 12. P. 673.
95. Sroog C.E. // J. Polym. Sci., Macromol. Revs. 1976. V. 11. P. 161.
96. Sroog C.E. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. № 1. P. 561.
97. Rusanov A.L. // Polyimides: Trends in Materials and Application / Ed. by C. Feder, M. Khojasteh, S. Molis. New York: Hopewell Jct., 1996. P. 117.
98. Akutsu F., Inoki M., Sawana M., Kasashima Y., Naruchi N., Miura M. // Polymer. 1998. V. 39. № 24. P. 6093.
99. Коршак В.В., Русанов А.Л., Маргалитадзе Ю.Н., Табидзе Р.С. // Пласт. массы. 1987. № 5. С. 25.
100. Falcigno P., Jasne S., King M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 7. P. 1433.
101. Abadie M.J.M., Rusanov A.L. Practical Guide to Polyimides. Shawbury: Rapra, 2007.
102. Rusanov A.L., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Tartakovskiy V.A., Shevelev S.A., Dutov M.D., Shakhnes A.Kh., Serushkina O.V., Vorob'ev S.S., Abadie M.J.M., Voytekunas V.Yu. // Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by K.L. Mittal. Utrecht-Boston: VSP, 2005. V. 3. P. 25.
103. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 11. С. 2039.
104. Dine-Hart R.A., Moore B.J., Wright W.W. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1964. V. 2. № 4. P. 369.
105. Higashi F., Ogata S., Aoki Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1982. V. 20. № 8. P. 2081.
106. Kwolek S.L., Morgan P.W., Schaef gan J.R., Gulrich L.W. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1390.
107. Вахтангишвили Л.В., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Тугуши Д.С., Русанов А.Л. // Сообщ. АН ГрССР. 1989. Т. 136. № 1. С. 69.
108. Коршак В.В., Русанов А.Л., Гвердцители И.М., Берлин А.М., Кипиани Л.Г., Тугуши Д.С., Лекае Т.В. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 6. С. 1370.
109. Коршак В.В., Русанов А.Л., Гвердцители И.М., Кипиани Л.Г., Тугуши Д.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 122.
110. Коршак В.В., Русанов А.Л., Тугуши Д.С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 12. С. 2250.
111. Korshak V.V., Rusanov A.L., Tugushi D.S. // Polymer. 1984. V. 25. № 11. P. 1539.
112. Rusanov A.L., Komarova L.G., Tugushi D.S. // Recent Progress in Polycondensation / Ed. by T. Matsamoto. Trivandrum: Res. Signpost, 2002. P. 49.
113. Тугуши Д.С., Отинавили Г.Г., Гвердцители И.М., Русанов А.Л., Кацарова Р.Д. // Хим. журн. Грузии. 2005. Т. 5. № 5. С. 239.

114. Русанов А.Л., Булычева Е.Г., Беломоина Н.М., Вахтангишвили Л.В., Шаликиани М.О., Лихачев Д.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 2. С. 382.
115. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х., Ливишиц Б.Р., Дымишиц Т.Х., Силютина Л.Н., Блинов В.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 657.
116. Berry G.C., Fox T.J. // J. Macromol. Sci. A. 1963. V. 3. P. 1125.
117. Brzozowski Z.K., Dubczynski J., Petrus J. // J. Macromol. Sci., Chem. 1979. V. 13. № 7. P. 875.
118. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Булычева Е.Г., Шаликиани М.О., Смирнов Г.С., Москвичев Ю.А., Тимошенко Г.Н., Титов В.И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 1. С. 131.
119. Rusanov A.L., Likhachev D.Yu., Kozlova O.V., Harris F.W. // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 9. P. 749.
120. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Костоглодов П.В., Беломоина Н.М. // Высокомолек. соед. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1344.
121. Malmstrom E., Hult A. // J. Macromol. Sci., Macromol. C. 1997. V. 37. № 3. P. 555.
122. Kim Y.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 11. P. 1685.
123. Kim Y.H., Webster O. // J. Macromol. Sci., Polym. Revs. 2002. V. C42. № 1. P. 55.
124. Jikei M., Kakimoto M. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1233.
125. Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 7. С. 1185.
126. Jandke M., Stroehriegl P., Berleb S., Werner E., Brutting W. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6434.
127. O'Brien D., Weaver M.S., Lidzey D.G., Bradley D.D.C. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 7. P. 881.
128. Fukuda T., Kambara T., Yamamoto T., Ishikawa K., Takesoe H., Fukuda A. // Synth. Met. 1997. V. 85. № 1-3. P. 1195.
129. Fang J., Kita H., Okamoto K. // J. Membr. Sci. 2001. V. 182. № 1-2. P. 245.
130. Suzuki T., Yamada Y., Tsujita Y. // Polymer. 2004. V. 45. № 21. P. 7167.
131. Fang J., Kita H., Okamoto K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. P. 4639.
132. Hao J., Jikei M., Kakimoto M. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 14. P. 5372.
133. Jikei M., Chan S.H., Kakimoto M., Kawauchi S., Imase T., Watanabe J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 2061.
134. Lin Q., Long T.E. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 9809.
135. Stumbe J.F., Bruchmann B. // Macromol. Chem. Rapid Commun. 2004. V. 25. P. 921.
136. Kudo H., Marujama K., Shindo S., Nishicubo T., Nishimura I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 11. P. 3640.
137. Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Belomoina N.M. // Proc. Int. Symp. celebrating the 50 Anniversary of the journal Polymer. Mainz, Germany, 2009. P2-98.
138. Savadogo O. // J. New Mater. Electrochem. Syst. 1998. V. 1. P. 47.
139. Kerres A. // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 3.
140. Kreuer K.D. // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 29.
141. Jannasch P. // Curr. Opin. Coll. Interface Sci. 2003. № 8. P. 96.
142. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. // Chem. Revs. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
143. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 862.
144. Rusanov A.L., Likhachev D.Yu., Kostoglodov P.V., Mullen K., Klapper M. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 197. P. 83.
145. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 6. С. 95.
146. Добровольский Ю.А., Jannasch P., Lafitte B., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515.
147. Maier G., Meier-Haack J. // Adv. Polym. Sci. 2008. V. 216. P. 1.