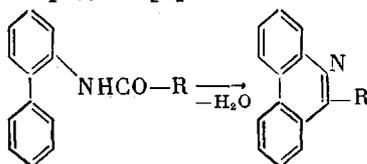


УДК 541.64:678.675

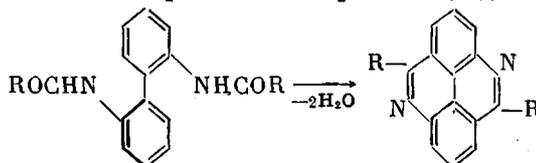
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ФЕНАНТРИДИНОВЫЕ И ДИАЗАПИРЕНОВЫЕ
ЦИКЛЫ

Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашивили

В предварительных сообщениях [1, 2] нами была показана возможность использования реакции циклодегидратации ациламино- и диациламинодифенилов с образованием фенантридинового и диазапиренового гетероциклов применительно к полиамидам, синтезированным на основе 2,4- и 2,2'-диаминодифенилов. В частности, известно, что 2-ациламинодифенилы при циклодегидратации образуют производные гетероциклического соединения — фенантридина [3]:

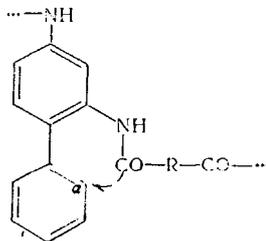


Циклодегидратация 2,2'-диациламинодифенилов приводит к образованию производных азотистого гетероаналога пирена — 4,9-диазапирена [4]

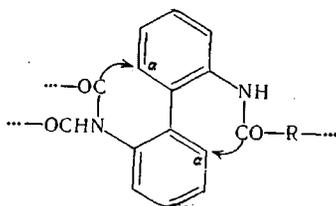


Синтезированные нами полиамиды на основе диаминодифенилов в дальнейшем были подвергнуты реакции полициклизации с образованием фенантридинового и диазапиренового циклов в основной цепи полимера.

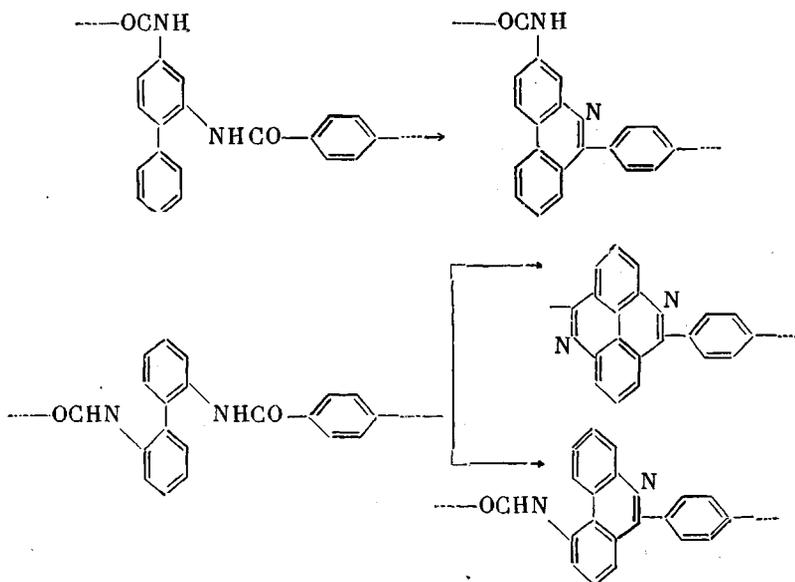
Из приведенных выше схем реакции видно, что необходимым условием образования гетероциклов является наличие по крайней мере одной амидной группы в *орто*-положении к фенильному заместителю. В соответствии с этим для синтеза полимеров нами были выбраны 2,4- и 2,2'-диаминодифенилы. Образовавшиеся на первой стадии поли-2,4-дифенилиамиды рассматривались как системы с потенциальной функциональностью, обусловленной наличием у α -углеродного атома незамещенного фенильного кольца дифенила относительно подвижного атома водорода и обеспечивающей в определенных условиях образование фенантридинового гетероцикла



Поли-2,2'-дифенилами́ды рассматривались как системы, в которых потенциальная функциональность также обусловлена повышением активности у α -углеродных атомов в фенильных кольцах дифенила. Однако благодаря своей структуре функциональность элементарных звеньев поли-2,2'-дифенилами́дов удвоена, что дает возможность синтеза 4,9-дизапиренового цикла:



В данной работе нами подробно исследована возможность циклодегидратации высокомолекулярных поли-2,4- и поли-2,2'-дифенилами́дов с образованием фенантридинового и 4,9-дизапиренового циклов в полимерной цепи. Изучены основные свойства продуктов циклодегидратации, обусловленные изменением химической структуры макромолекул исходных полидифенилами́дов. В качестве объектов исследования нами на основе предварительных опытов были выбраны полимеры, синтезированные из 2,4- и 2,2'-диаминодифенилов и хлорангирида терефталевой кислоты:



Для решения некоторых вопросов оказалось целесообразным исследование полимеров, синтезированных из 2,4- и 2,2'-диаминодифенилов и хлорангирида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты, которые, в отличие от полимеров, полученных циклодегидратацией поли-2,4-дифениллитерефталами́да, растворимы в *N*-метилпирролидоне (МП) и H_2SO_4 .

В качестве циклодегидратирующего агента была использована хлор-окись фосфора, которая является наиболее приемлемым в данном случае конденсирующим агентом, позволяющим осуществить циклодегидратацию в относительно мягких условиях [5] без значительной деструкции полиамидной цепи. Циклодегидратацию проводили в среде нитробензола при 100—130° в течение 1—5 час.

Образование фенантридиновых и 4,9-дизапиреновых циклов в полимерах было подтверждено сравнением ИК-спектров модельных соединений со спектрами полиамидов и полученных из них полимеров с гетероциклами в цепи.

В ИК-спектре поли-2,4-дифениллитерефталамида

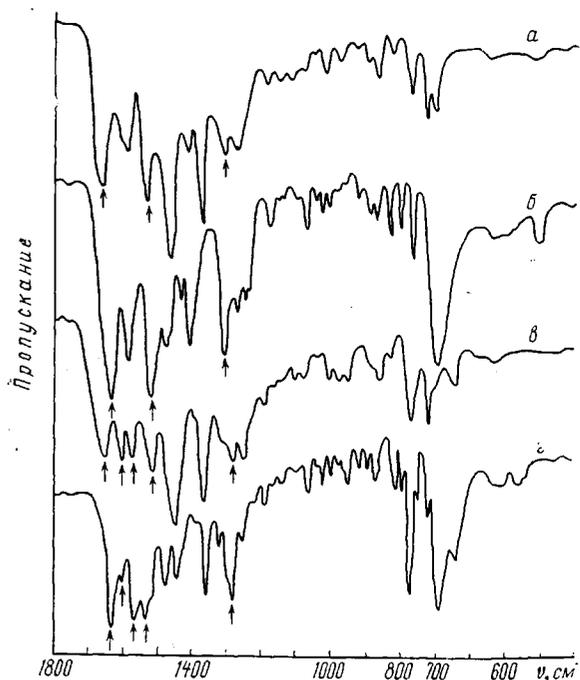


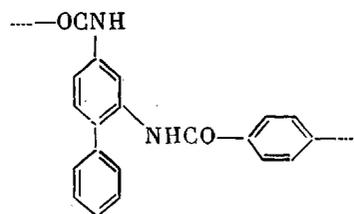
Рис. 1. ИК-спектры модельных соединений и полимеров на основе 2,4-диаминодифенила:

a — поли-2,4-дифениллитерефталамид; *б* — 2,4-добензамидодифенил; *в* — полифенантридинлитерефталамид; *г* — 3-бензамидо-6-фенилфенантридин

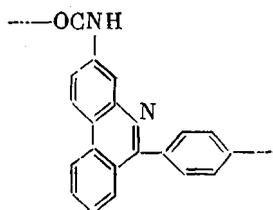
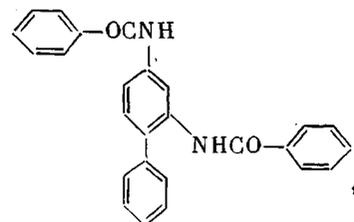
имеющего амидные полосы в тех же областях (1650, 1525, 1310 см^{-1} ; рис. 1, *б*, см. также [7]).

В ИК-спектре вещества, полученного из поли-2,4-дифениллитерефталамида в условиях циклодегидратации ациламинодифенилов, наряду с амидными полосами, интенсивность которых понижена в два раза по сравнению с амидными полосами в ИК-спектре исходного поли-2,4-дифениллитерефталамида, появляются полосы в области 1610 и 1580 см^{-1} (рис. 1, *в*). Эти полосы в модельном 3-бензамидо-6-фенилфенантридине (рис. 1, *г*) были идентифицированы как полосы, характерные для фенантридинового цикла [7]. Поэтому появление указанных полос в ИК-спектре полиамида после его циклодегидратации можно рассматривать как подтверждение наличия в полимерной цепи фенантридиновых циклов.

Таким образом, на основе рассмотренных ИК-спектров и данных элементарного анализа можно заключить, что в результате внутримолекулярной циклодегидратации поли-2,4-дифениллитерефталамид превращается в полимер, макромолекулы которого состоят из элементарных звеньев фенантридиновой структуры



имеются характерные для ароматических полиамидов полосы [6] — 1660, 1525 и 1305 см^{-1} (рис. 1, *a*), сопоставимые со спектрами вторичных амидов, а именно с ИК-спектром модельного соединения — 2,4-добензамидодифенила.



Характер изменения ИК-спектров при переходе от поли-2,2'-дифениллитерефталамида к продуктам его циклизации подтверждает образование в полимерной цепи гетероциклических структур.

В ИК-спектре поли-2,2'-дифениллитерефталамида и модельного 2,2'-добензамидодифенила имеются идентичные полосы в области 1650—1668, 1515—1525 и 1300—1305 см^{-1} , характерные для вторичных амидов

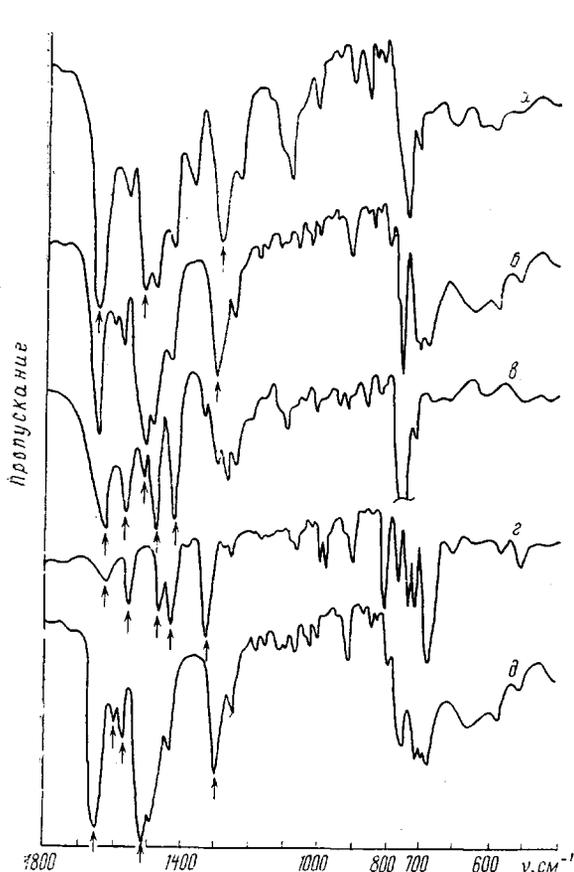


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры модельных соединений и полимеров на основе 2,2'-диаминодифенила:

a — поли-2,2'-дифениллитерефталамид; *б* — 2,2'-добензамидодифенил; *в* — поли-4,9-диазапиренилен-*n*-фенилен; *г* — 5,10-дифенил-4,9-диазапирен; *д* — 6-фенил-10-бензамидофенантридин

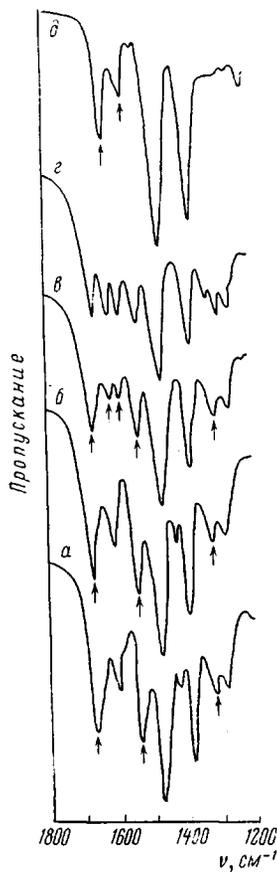


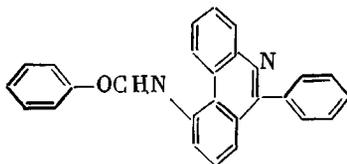
Рис. 3

Рис. 3. Изменение ИК-спектра поли-2,4-дифениллитерефталамида при различной продолжительности и температуре циклодегидратации хлорокисью фосфора:

исходный поли-2,4-дифениллитерефталамид (*a*); обработанный при 90° в течение 3 час. (*б*); при 120° 3 час. (*в*); при 120° 5 час. (*г*); при 140° 3 час. (*д*)

(рис. 2, *a*, *б*). В ИК-спектре циклодегидратированного поли-2,2'-дифениллитерефталамида полностью исчезает полоса 1668 см^{-1} (амид I) и появляются полосы 1635 и 1570 см^{-1} (рис. 2, *в*). Обе эти полосы характерны для фенантридинового цикла. Однако кроме указанных полос в спектре появляются еще три полосы в области 1480, 1435 и 1340 см^{-1} . Указанные полосы были идентифицированы в модельном соединении 5,10-дифенил-4,9-диазапирене (рис. 2, *г*) и в совокупности с полосами фенантридинового цикла (1635, 1570 см^{-1}) составляют систему полос, характерных для 4,9-диазапиренового цикла [7]. Следует отметить, что в спектре поли-2,2'-дифениллитерефталамида после его циклодегидратации не происходит пол-

ного исчезновения амидных полос, как это имеет место в модельных соединениях. Присутствие в спектрах полимера сильно ослабленных полос 1525 см^{-1} (амид II) и 1305 см^{-1} (амид III) (рис. 2, е), по-видимому, объясняется неполной циклизацией полиамида, когда в полимерной цепи остаются неизменные амидные группировки. В пользу такого предположения свидетельствует и соответствие ИК-спектра полимера спектру модельного 6-фенил-10-бензамидофенантридина



В спектре последнего наряду с амидными полосами имеются полосы, характерные для фенантридинового цикла (1610 и 1757 см^{-1} ; рис. 2, д).

С помощью ИК-спектроскопии удалось определить оптимальные условия циклодегидратации полиамидов в присутствии хлорокиси фосфора. Сопоставлением ИК-спектров полиамидов и соответствующих полигетероциклов с модельными соединениями были найдены оптимальная продолжительность циклизации и область температур, при которых интенсивность полос, характерных для гетероциклов, максимальна, а доля побочных реак-

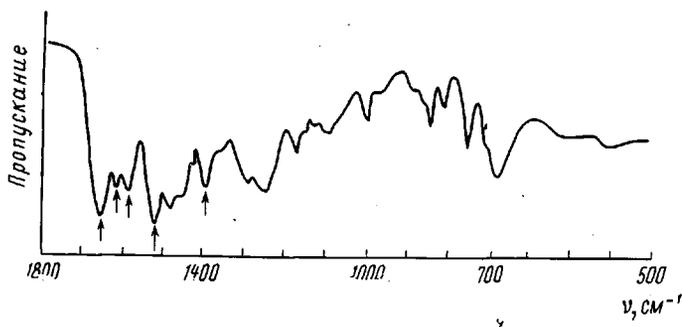


Рис. 4. ИК-спектр поли-2,4-дифенилтерефталамида после термообработки в вакууме

ций, в частности деструктивных процессов, минимальна. Степень деструкции оценивали по понижению вязкости продуктов циклизации по сравнению с вязкостью исходного полиамида. На рис. 3 показано изменение ИК-спектров поли-2,4-дифенилтерефталамида в зависимости от температуры и продолжительности циклодегидратации. Наличие в ИК-спектре (рис. 3, д) полос, характерных для фенантридинового цикла (1610 , 1575 см^{-1}), и полное отсутствие амидных полос при одновременном резком понижении вязкости продукта циклизации мы рассматриваем как доказательство глубокой деструкции макромолекул поли-2,4-дифенилтерефталамида, сопровождающей образование фенантридинового цикла.

В связи с тем, что метод термической циклизации имеет ряд преимуществ перед химической, мы сочли целесообразным выяснить возможность термической циклодегидратации поли-2,4- и поли-2,2-дифенилами́дов. Термическую обработку полиамидов проводили в высоком вакууме при $250\text{—}300^\circ$ в течение $2\text{—}16$ час.

Исследование свойств полиамидов после термообработки показывает, что в указанных условиях термической циклодегидратации поли-2,4-дифенилами́дов в макромолекулах последних образуются фенантридиновые циклы. Однако при этом, видимо, достигаются невысокие степени превращения. После термической обработки поли-2,4-дифенилтерефталамида в ИК-спектре полимера появляются полосы, сопоставимые с полосами модельного 3-бензамидо-6-фенилфенантридина (рис. 4). Незначительная ин-

тенсивность этих полос указывает на небольшую концентрацию фенантридиновых циклов в полимерной цепи; с этим предположением согласуются и данные элементарного анализа полиамида после термообработки.

Термическая обработка поли-2,2'-дифениллитерефталамида до температуры его размягчения (240—250°) не приводит к циклодегидратации с образованием гетероциклов. При термической обработке указанного поли-

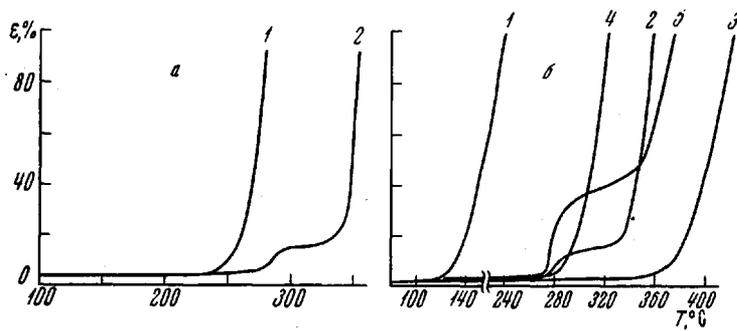


Рис. 5. Зависимость относительной деформации от температуры:

a — поли-2,4-дифениллитерефталамида (1) и полифенантринилизофталамида (2); *b* — полифенантриниламидов на основе 2,4-диаминодифенила и хлорангидридов: 1 — себациновой, 2 — изофталевой, 3 — 2,6-пиридиндикарбоновой, 4 — дифеновой, 5 — 4,4'-дифенилосиддикарбоновой

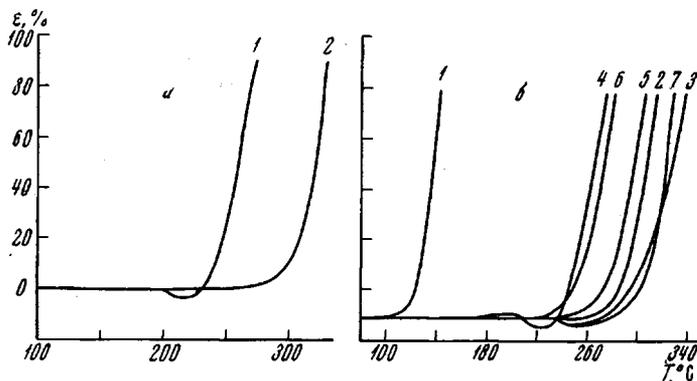


Рис. 6. Зависимость относительной деформации от температуры:

a — поли-2,2'-дифениллитерефталамида (1) и поли-4,9-диазапиренилен-*n*-фенилена (2); *b* — поли-4,9-диазапирениленариленов, обозначения те же, что и на рис. 5б, 6 — 4,4'-бензофенондикарбоновой, 7 — терефталевой кислот

амида в вакууме при температурах выше температуры его размягчения (в расплаве, 290—330°) в ИК-спектре полимера наблюдается появление слабых фенантридиновых полос, свидетельствующих о незначительной степени циклодегидратации с образованием фенантридиновых структур.

Появление в макромолекулах полидифениламидами фенантридиновых и 4,9-диазапиреновых циклов в значительной степени изменяет свойства полимеров. При переходе от поли-2,4-дифениламидами к полифенантриниламидам температура размягчения повышается в среднем на 100° (рис. 5). Такое резкое повышение теплостойкости полифенантриниламидов вызвано образованием более жестких фенантридиновых циклов и усилением межмолекулярного взаимодействия в результате образования в полимерной цепи сравнительно компактного фенантридинового цикла, обеспечивающего более плотную упаковку макромолекулярных цепей.

Повышение термостойкости, по-видимому, связано также с образованием сопряженных систем в гетероароматических фрагментах полимерной цепи.

Как видно из рис. 6, температура размягчения в случае перехода от поли-2,2'-дифениламинов к соответствующим полигетероциклам повышается в среднем на 60—80°.

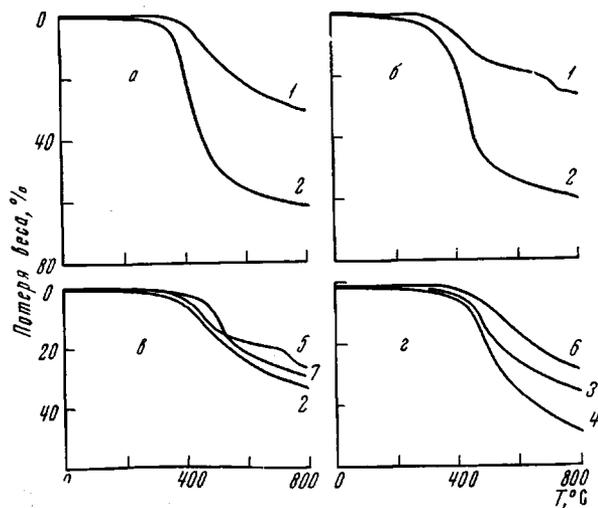


Рис. 7

Рис. 7. ТГА полимеров в аргоне:

a — поли-2,4-дифенилтерeftаламида и полифенантридинилтерeftаламида (2); *б* — поли-2,4-дифениламида (1) и полифенантридиниламида (2) на основе дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты; *в*, *г* — полифенантридиниламидов на основе 2,4-диаминодифенила и хлорангидридов дикарбоновых кислот (обозначения те же, что на рис. 6, б)

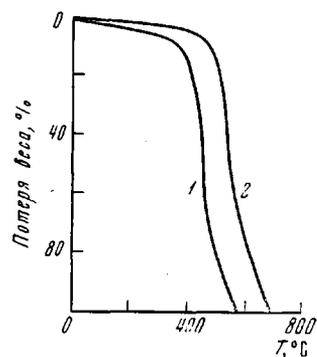


Рис. 8

Рис. 8. ТГА поли-2,4-дифенилтерeftаламида (1) и полифенантридинилтерeftаламида (2) на воздухе

Термогравиметрический анализ полимеров и сопоставление полученных данных показывают, что образование фенантридиновых и 4,9-дизапириновых циклов значительно повышает термостойкость полимеров. Как видно из рис. 7, *a* поли-2,4-дифенилтерeftаламид в атмосфере аргона устойчив до 400° и его интенсивное разложение наблюдается в области 420—440°, в то время как полифенантридинилтерeftаламид разлагается при 500°; при этом потеря веса при 600° составляет соответственно 55 и 20%. Это свидетельствует о высокой термостойкости полифенантридиниламидов. Подобная же закономерность наблюдается в случае проведения ТГА указанных полимеров на воздухе (рис. 8). О повышении термостойкости полифенантридиниламидов свидетельствуют также кривые потери веса полиамида и соответствующего полифенантридиниламида, содержащих в основной цепи дифенилоксидные звенья (рис. 7, *б*, см. также рис. 7, *в* и *г*).

Значительное повышение термостабильности полимеров имеет место при переходе от поли-2,2'-дифениламинов к поли-4,9-дизапириенилариленам. На рис. 9, *a* даны термогравиметрические кривые поли-2,2'-дифенилтерeftаламида и поли-4,9-дизапириениленфенилена; потеря веса у названных полимеров в атмосфере аргона при 600° составляет соответственно 58 и 30% (см. также рис. 9, *б*).

Как поли-2,4-дифениламины, так и поли-2,2'-дифениламины, особенно последние, проявляют высокую устойчивость к термоокислительной деструкции.

Образование в макромолекулах полимеров стабильных фенантридиновых и 4,9-дизапириновых циклов вызывает еще более значительное повышение стойкости к термоокислительной деструкции полифенантриди-

ниламидами и поли-4,9-диазапирениленариленов, как это показано на рис. 10.

Повышение термоокислительной устойчивости полимеров гетероциклической структуры, так же как и их высокая термическая стабильность, обусловлены наличием в них очень стойких гетероциклических структур, образующихся в результате полного или частичного (в случае полифенан-

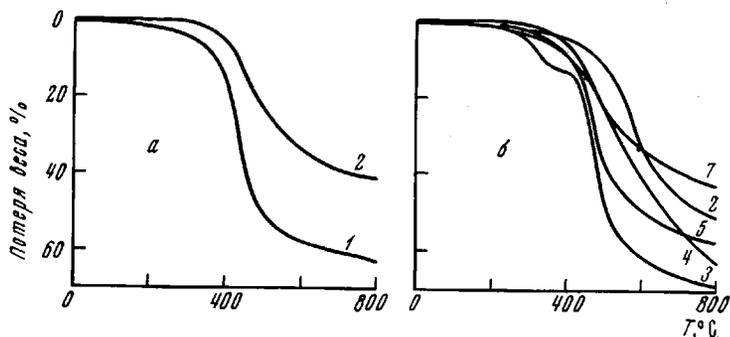


Рис. 9. ТГА полимеров в аргоне:

а — поли-2,2'-дифенилтерефталамида (1) и поли-4,9-диазапиренилен-*n*-фенилена (2); б — поли-4,9-диазапирениленов (обозначения те же, что на рис. 6, б)

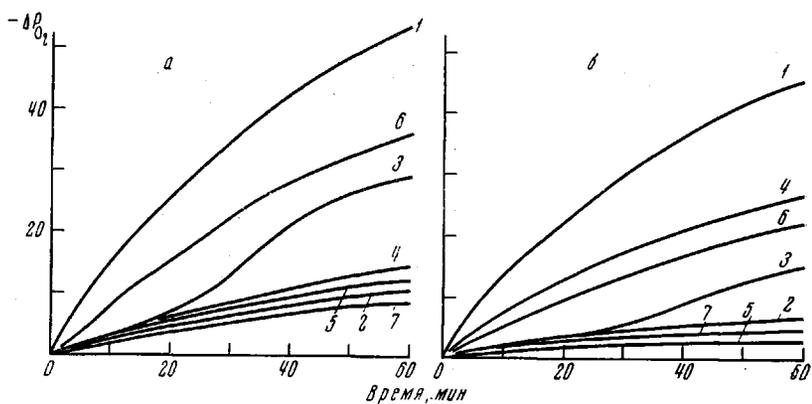


Рис. 10. Термоокислительная деструкция при 300° и $P_{O_2} = 500$ мм рт. ст.:

а — полифенантридиниламидами; б — поли-4,9-диазапирениленариленов (обозначения те же, что на рис. 6, б)

тридиниламидами) исключения из полимерной цепи амидных групп, содержащих наиболее уязвимые для данной системы простые азот-углеродные связи. Особенно высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции обладают поли-4,9-диазапирениленарилены. Это обусловлено наличием в полимерной цепи чрезвычайно устойчивых к окислению 4,9-диазапиреновых циклов и почти полным отсутствием в макромолекулах подвижных водородных атомов. Полученные результаты согласуются с литературными данными [4, 8] и с полученными нами результатами при изучении термоокислительной деструкции 5,10-дифенил- и 5,10-диэтил-4,9-диазапиренов, свидетельствующими о высокой устойчивости диазапиренового цикла к термоокислительной деструкции.

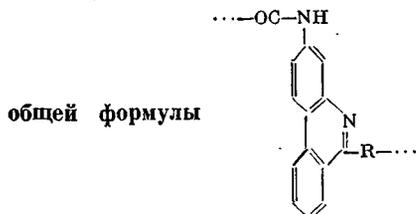
На процесс термической деструкции поли-4,9-диазапирениленариленов кислород, по-видимому, не оказывает такого сильного влияния, как это имеет место в полидифениламидах, содержащих подвижный атом водо-

рода амидной группы. Такое предположение находится в соответствии с выводами, сделанными в результате исследования термической и термоокислительной деструкции некоторых полигетероариленов [9].

Как видно из кинетических кривых поглощения кислорода образцами полимеров (рис. 10) замена *n*-фениленового радикала в элементарных звеньях на *m*-фениленовый радикал почти не отражается на количестве поглощенного кислорода. Некоторое увеличение поглощения кислорода

Таблица 1

Синтез и свойства полифенантридиниламидов с элементарным звеном



R	Условия синтеза				Растворимость *						
	температура реакции, °C	время реакции, часы	η_{inh} (в H ₂ SO ₄)	T, размягч., °C	ДМАА	ДМФА	ДМСО	ГМФА	МП	хлороформ	H ₂ SO ₄
-(CH ₂) ₆ -	110—115	2	—	145	нр	нр	нб	нр	нб	нр	нб
	115—120	3	0,42	340	нб **	нр	нр	нр	нб **	нр	нб **
	120—130	5	—	—	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нб
	110—115	4	—	380	нр	нр	нр	нр	нр	нб	нб
	125—135	6	0,43	290	р	р	р	р	р	р	р
	120—125	4	0,92	360	р	р	нб	нб	р	нр	р
	120—125	3	0,35	—	р	р	нб	нб	р	нр	р

* ДМАА — диметилацетамид, ДМФА — диметилформамид, ДМСО — диметилсульфоксид, ГМФА — гексаметилфосфамид, р — растворим, нр — нерастворим, нб — набухает.

** Растворяется при нагревании.

отмечается у полимеров, содержащих 4,4'-дифенилоксидные радикалы или остатки дифеновой кислоты. Значительное поглощение кислорода полимерами на основе 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, вероятно, связано с наличием в пиридиновом кольце атома азота, способного дополнительно связывать кислород.

Значительное поглощение кислорода полимерами на основе себадиновой кислоты можно объяснить окислением метиленовых групп полимерной цепи.

Превращение полидифенилиламидов в полигетероциклические соединения приводит к изменению растворимости полимера. Все полидифенилиламиды хорошо растворимы в амидных растворителях, в диметилсульфоксиде, H₂SO₄ (табл. 1 и 2).

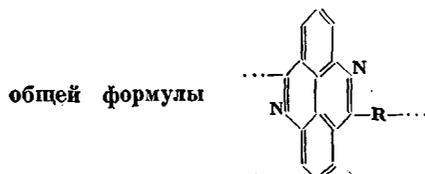
Поли-4,9-дизазапирениленарилены, за исключением некоторых случаев, сохраняют растворимость в указанных растворителях; большинство полифенантридиниламидов нерастворимо ни в органических растворителях, ни в H₂SO₄ (табл. 1 и 2). Растворимыми являются лишь полифенантридинил-

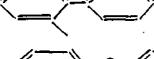
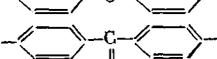
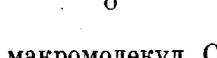
амиды на основе дифеновой, 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой и 4,4'-бензофенондикарбоновой кислот.

Различную растворимость полифенантридиниламидов и поли-4,9-диазапирениленариленов в соответствии с современными представлениями о растворах полимеров можно объяснить существенным различием формы и гибкости макромолекул, а также характером межмолекулярного взаимодействия в этих полимерах. Эти факторы, определяющие степень растворимости полимеров, зависят от структуры и состава элементарных звеньев

Таблица 2

Синтез и свойства поли-4,9-диазапирениленариленов с элементарным звеном



R	Условия синтеза		η_{sp} (в H ₂ SO ₄)	T, размягч., °C	Растворимость						
	температура реакции, °C	время реакции, часы			ДМАА	ДМФА	ДМСО	ГМФА	МП	хлороформ	H ₂ SO ₄
-(CH ₂) ₆ -	120	5	0,58	130	р	р	р	нр	р	нр	р
	130—135	6	0,41	280	р	р	р	р	р	нр	р
	130—135	8	0,78	280	р	р	р	р	р	нр	р
	125—130	6	0,43	300	р	р	р	р	р	нр	р
	135—140	10	0,35	250	р	р	р	р	р	р	р
	130—135	6	0,84	270	р	р	р	р	р	нр	р
	130	6	0,25	260	р	р	р	р	р	нр	р

макромолекул. Строение и состав элементарных звеньев полифенантридиниламидов и поли-4,9-диазапирениленариленов различны, и в них созданы разные условия для реализации указанных выше факторов. В частности, растворимость поли-4,9-диазапирениленариленов, вероятно, связана с отсутствием межмолекулярных водородных связей, с неспособностью к плотной упаковке макромолекулярных цепей, а в связи с этим — с подавлением сил межцепного взаимодействия. В полифенантридиниламидах сравнительно большие силы межмолекулярного взаимодействия и относительно пониженная гибкость макромолекул приводят к ухудшению или полной потере растворимости. Как видно на примере полифенантридиниламидов на основе 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой и 4,4'-бензофенондикарбоновой кислот, введение в полимерную цепь фрагментов, увеличивающих гибкость макромолекул, улучшает растворимость полифенантридиниламидов.

Экспериментальная часть

Модельные соединения. В качестве модельных соединений были синтезированы 2,4- и 2,2'-добензамидодифенилы, 3-бензамидо-6-фенилфенантридин, 6-фенил-10-бензамидофенантридин и 5,10-дифенил-4,9-диазапирен. Методика синтеза и подробное исследование ИК-спектров модельных соединений даны в предыдущей работе [7].

Поли-2,4- и поли-2,2'-дифенилами́ды были синтезированы по методике, приведенной в опубликованной ранее работе [10].

Циклодегидратация полиамидов в присутствии хлорокиси фосфора. К 5 г поли-2,4-дифенилтерeftаламида в 30 мл нитробензола прибавляли 2,5 г свежеперегнанной хлорокиси фосфора, смесь постепенно в течение 1 часа нагревали до 125° и выдерживали при этой температуре 5 час. К концу реакции, когда выделение HCl почти прекращалось, охлажденную реакционную массу разбавляли этанолом, полимер отфильтровывали, тщательно промывали горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора, еще раз промывали этанолом и сушили в вакууме при 100° до постоянного веса.

Термическая циклодегидратация полиамидов в вакууме. Тщательно высушенный и предварительно выдержанный в вакууме ($10^{-2} - 10^{-3}$ мм) образец поли-2,4-дифенилтерeftаламида постепенно нагревали до 250° при остаточном давлении $10^{-2} - 10^{-3}$ мм, выдерживали при этой температуре 1 час, затем температуру ступенчато повышали до 300 и 320°, выдерживая полимер при этих температурах по 2 часа.

Термомеханические свойства, термостойкость и термоокислительная устойчивость полифенантридинидами́дов и поли-4,9-диазапирениленариленов были исследованы методами и в условиях, аналогичных для поли-2,4- и поли-2,2'-дифенилами́дов [11].

ИК-спектры модельных соединений и полимеров были получены на ИК-спектрометре UR-10 в области 400—4000 см⁻¹. Вещества исследовали в твердом состоянии в виде таблеток с KBr. (5 мг вещества, 1 г KBr).

Выводы

1. Показана возможность синтеза полимеров нового типа, содержащих в основной цепи фенантридиновые и 4,9-диазапиреновые циклы циклодегидратацией полиамидов на основе 2,4- и 2,2'-диаминодифенилов.

2. Установлено, что синтезированные полифенантридинидами́ды и поли-4,9-диазапирениленарилены характеризуются высокой устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции.

3. Выяснены возможности осуществления термической циклодегидратации полидифенилами́дов в вакууме. Установлено, что в выбранных условиях термической циклодегидратации полиамидов достигается частичное образование фенантридиновых циклов.

4. Показано влияние химической структуры синтезированных полимеров на их физико-химические свойства. Установлено, что основные свойства полифенантридинидами́дов и поли-4,9-диазапирениленариленов (растворимость, термостойкость, термомеханические свойства и др.) определяются главным образом структурой исходных диаминодифенилов.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашвили, Высокомолек. соед., 8, 1135, 1966.
2. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашвили, Высокомолек. соед., Б9, 819, 1967.
3. Л. Уоллис, Гетероциклические соединения, т. 4, Изд-во иностр. лит., 1955, стр. 435.
4. R. Robinson, J. Chem. Soc., 1960, 2553.
5. G. Morgan, L. P. Walls, J. Chem. Soc., 1931, 2447.
6. H. F. Mark, S. M. Atlas, N. Ogata, J. Polymer Sci., 61, 49, 1962; В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. В. Иванов, С. С. Гитис, Е. П. Краснов, Г. А. Кузнецов, А. Г. Ушаков, Пласт. массы, 1967, № 6, 25.
7. Г. С. Матвелашвили, С. Ф. Белевский, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, Химия гетероциклич. соед., 1969, 845.
8. A. Pictet, E. Patry, Ber., 26, 1962, 1893; L. P. Walls, J. Chem. Soc., 1935, 1405; W. Mosby, J. Organ. Chem., 22, 671, 1967.
9. В. В. Родэ, А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Докл. АН СССР, 171, 355, 1966.

10. Г. С. Матвелашвили, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, В. М. Гудашева, Высокомолек. соед., Б10, 461, 1968.
11. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашвили, Е. В. Гущалюк, Высокомолек. соед., А12, 528, 1970.

**SYNTHESIS AND STUDIES OF THE POLYMERS WITH
PHENANTRIDINE AND DIAZAPYRENE CYCLES**

H. S. Kolesnikov, *O. Ya. Fedotova, G. S. Matvelashvili*

Summary

New polymers containing phenantridine and 4,9-diazapyrene cycles in the chains have been prepared by cyclodehydration of polyamides based on 2,4- and 2,2'-diaminodiphenyles. The polymers are very stable to thermal and thermooxidative degradation. Possibility of vacuum cyclodehydration has been examined. Under the experimental conditions thermal reaction results in partial rising of phenantridine cycles. The main properties of polyphenantridinylamides and poly-4,9-diazapyrenylenarylenes (solubility, thermostability, thermomechanical behavior etc) first of all depend on the structure of the initial diaminodiphenyl.
