

УДК 541(127+64):547.553.4

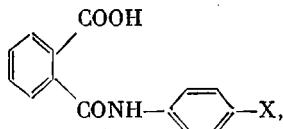
**ЦИКЛИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ
В ПОЛИИМИДЫ. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДИАМИННОЙ
КОМПОНЕНТЫ НА КИНЕТИКУ ЦИКЛИЗАЦИИ**

Лавров С. В., Кардаш И. Е., Праведников А. Н.

Изучена кинетика термической циклизации полипиromеллитамидокислот с различным строением аминной компоненты, а также кинетика циклизации модельных амидокислот на основе фталевого ангидрида и *n*-замещенных анилинов. Показано, что реакционная способность модельных амидокислот зависит от природы заместителя, находящегося в *пара*-положении к амидной связи — реакция циклизации ускоряется повышением электронной плотности на атоме азота амидной группы. В случае полипиromеллитамидокислот склонность амидокислотного звена к циклизации определяется не только его реакционной способностью, но и гибкостью полимерных молекул. По-видимому, роль гибкости полимерных цепей при внутримолекулярных реакциях циклизации является характерной для полигетероариленов различного строения.

В ряде работ [1—3] найдено, что скорость циклизации полииамидокислот (ПАК) зависит от строения диаминов и диангидридов кислот, используемых для их синтеза. Это может быть обусловлено изменением электрофильных и нуклеофильных свойств групп COOH и CONH и, следовательно, реакционной способности амидокислотного звена и влиянием гибкости полимерных цепей на протекание внутримолекулярной реакции, сопровождающейся изменением межатомных расстояний. С целью выяснения роли этих факторов было проведено систематическое изучение кинетики циклизации ПАК, полученных на основе пиромеллитового диангидрида и различных диаминов, а также ряда модельных соединений — *пара*-замещенных N-фенилфталамидной кислоты.

Модельные амидокислоты общей формулы



где X=H (I); CH₃ (II); OCH₃ (III); OH (IV); N(CH₃)₂ (V); Br (VI); NO₂ (VII), получали реакцией эквимольных количеств фталевого ангидрида и соответствующего амина в хлороформе (за исключением амидокислоты IV). Выпадающие в осадок продукты перекристаллизовывали из этанола. Температуры плавления амидокислот: I — 170, II — 160, III — 157, V — 112° с циклизацией, VI — 184, VII — 186°. Соединение IV получали реакцией эквимольных количеств фталевого ангидрида и *n*-аминофенола в ДМФ непосредственно перед циклизацией. О полноте протекания реакции в последнем случае судили по исчезновению в ИК-спектрах полосы 1850 cm⁻¹, соответствующей поглощению карбонильной группы.

N-фенилфталамиды получали нагреванием соответствующих амидокислот при 170° в течение 3 час. (в отсутствие растворителя). Продукты перекристаллизовывали из этанола. N-(*n*-оксифенил)фталимид получали нагреванием раствора IV в ДМФ при 145° 6 час., затем раствор выливали в воду, осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола.

тальзовывали из этанола. Температуры плавления N-фенилфталимидов, соответствующих амидокислотам I – 209, II – 205, III – 160, IV – 185, V – 259, VI – 207, VII – 249°.

Циклизацию амидокислот I–VII проводили в растворе ДМФ при 145° при исходной концентрации 0,15 моль/л. Через определенные интервалы времени отбирали пробы и определяли степень циклизации методом ИК-спектроскопии [4].

В работе использованы ПАК на основе следующих диаминов: *n*-фенилендиамина (ПАК-I), *m*-фенилендиамина (ПАК-II), 4,4'-диаминодифениламина (ПАК-III), 4,4'-диаминодифенилоксида (ПАК-IV), 4,4'-диаминодифенилметана (ПАК-V), 4,4'-диаминодифенилсульфида (ПАК-VI), 4,4'-диаминодифенилсульфона (ПАК-VII), бис-(4-аминофенилового эфира)гидрохинона (ПАК-VIII). Логарифмическая вязкость растворов ПАК в ДМФ составляла 0,34–1,47 дж/г (0,5 г полимера на 100 мл растворителя). Методики получения ПАК, отливки из них пленок на германиевых пластинках и изучение кинетики циклизации описаны в [5]. Циклизацию пленок ПАК проводили при 160°.

Исходные соединения и растворители очищали обычными методами. Температуры кипения и плавления реагентов и растворителей соответствовали литературным данным.

В процессе циклизации некоторых из исследованных амидокислот, в частности IV и V, происходит осаждение образующегося имида. Кроме того, как было показано ранее [4], кинетика циклизации I осложняется

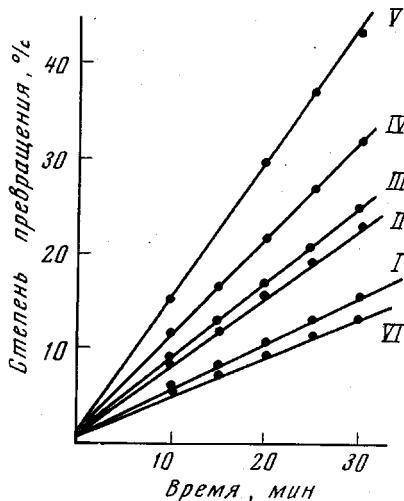


Рис. 1

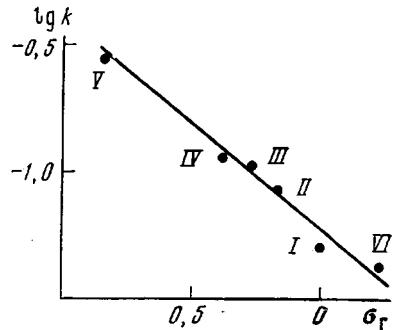


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени превращения модельных амидокислот в N-фенилфталимиды от времени (ДМФ, 145°). Здесь и на рис. 2 цифры соответствуют номерам амидокислот в тексте

Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости циклизации модельных амидокислот в N-фенилфталимиды от константы заместителя Гамметта σ_F

побочными реакциями уже при средних степенях конверсии. Поэтому изучение кинетики циклизации модельных амидокислот нами было ограничено сравнительно небольшими степенями циклизации. Из рис. 1 видно, что по скорости циклизации модельные амидокислоты располагаются в следующем порядке: VI < I < II < III < IV < V. В табл. 1 приведены рассчитанные по уравнению второго порядка [4] константы скоростей циклизации амидокислот k . Очевидно, константа скорости реакции зависит от основности исходного амина, определяющим фактором которой является электроноакцепторная или электронодонорная природа заместителя X. При этом наблюдается линейная зависимость логарифма константы скорости от константы заместителя Гамметта σ_F (рис. 2). Значение константы ρ , найденное из этой зависимости, равно -0,84. Отрицательная величина ρ отражает тот факт, что склонность к циклизации амидокисло-

ты определяется нуклеофильными свойствами амидной группы. Нельзя исключать и возможность влияния заместителя X на карбоксильную группу. В этом случае можно ожидать возрастания ее кислотных свойств и, следовательно, реакционной способности с увеличением электроакцепторного характера заместителя X, т. е. влияние природы заместителя X

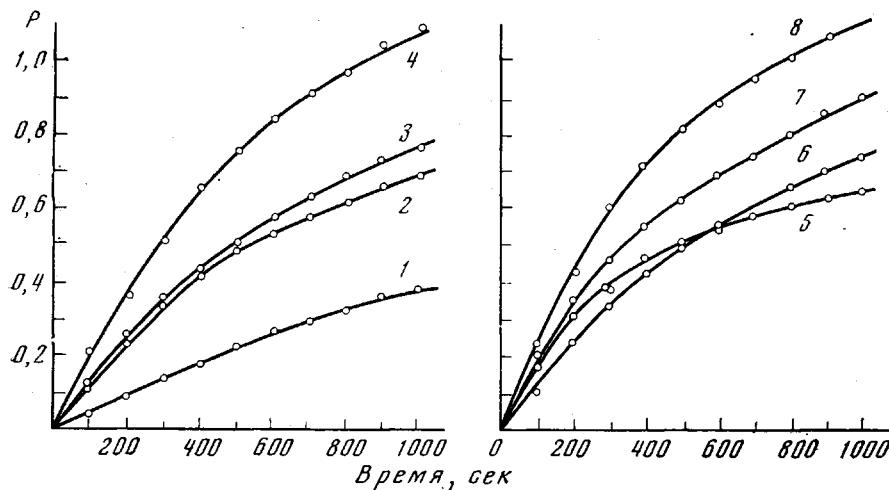


Рис. 3. Зависимость степени превращения полипиромеллитамидокислот в полипиромеллитимиды от времени:

1 — ПАК-VII, 2 — ПАК-VI, 3 — ПАК-V, 4 — ПАК-II, 5 — ПАК-VIII, 6 — ПАК-IV, 7 — ПАК-III, 8 — ПАК-I (пленки отлиты из ДМФ, 160°). P — степень превращения, ммоль/зат. г полимера

должно быть обратным. Однако наблюдаемая зависимость (табл. 1, рис. 1) указывает на преобладающее влияние заместителя X на амидную группу.

Введение сильного электроакцепторного заместителя NO₂ практически полностью подавляет реакцию циклизации. При прогревании растворов VII в ДМФ наблюдается лишь образование фталевого ангидрида. Это обусловлено тем, что константа равновесия реакции фталевого ангидрида с *n*-нитроанилином в ДМФ уже при комнатной температуре равна нулю [8], и, следовательно, основным процессом при нагревании VII в ДМФ является его диссоциация.

Из табл. 1 также вытекает наличие прямолинейной зависимости логарифма константы скорости от рK амина, использованного для получения амидокислоты. Это свидетельствует о том, что имеется прямая корреляция между основностью амидной группы амидокислоты и рK исходного амина. Это особенно важно для рассмотрения кинетики циклизации полииамидокислот, поскольку дает возможность выявить влияние основности амидных звеньев на реакционную способность амидокислотного звена.

Таблица 1
Константы скорости циклизации модельных амидокислот в растворе ДМФ при 145°

Амидокислота	pK _a амина [6]	σ _F [7]	k, л/моль·мин	Амидокислота	pK _a амина [6]	σ _F [7]	k, л/моль·мин
I	4,6	0	0,0487	V	6,6	-0,83	0,2875
II	5,1	-0,17	0,0825	VI	3,9	0,23	0,0429
III	5,3	-0,27	0,1040	VII	1,0	0,79	-
IV	5,6	-0,37	0,1167				

На рис. 3 приведены кинетические кривые циклизации различных ПАК. Степень циклизации на этих кривых выражена количеством зациклизованных звеньев в 1 г полимера. Поскольку количество звеньев в 1 г полимера различно, кинетические кривые не могут быть непосредственно использованы для сравнения скоростей циклизации ПАК разного строения.

В табл. 2 приведены величины констант скоростей циклизации ПАК, рассчитанные по начальным участкам кинетических кривых с использованием уравнения второго порядка. Очевидно, и в случае ПАК также наблюдается тенденция к возрастанию константы скорости с увеличением основности исходного диамина при сохранении строения ангидридной компоненты, что обусловлено возрастанием нуклеофильных свойств амидной связи. Однако прямолинейная зависимость логарифма константы скорости от pK_{a_1} исходного диамина удовлетворительно соблюдается только для определенного ряда ПАК, характеризующегося наличием мостикового звена в остатке диамина: $-NH-$, $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-SO_2-$ (рис. 4). Константа скорости циклизации ПАК I и II значительно меньше ожидаемой из этой зависимости. Эти полимеры отличаются от ранее рассмотренных меньшим числом связей в элементарном звене полимера, способных к внутреннему вращению, что, по-видимому, уменьшает гибкость цепей и затрудняет протекание внутримолекулярной реакции циклизации. Влияние гибкости полимерных цепей ПАК на кинетику циклизации подтверж-

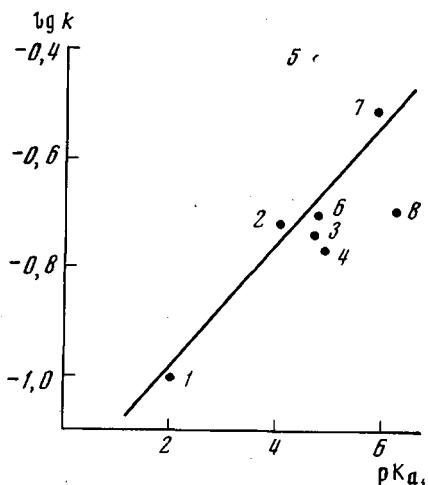


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости циклизации полипиромеллитамидокислот в полипиромеллитамидах от pK_{a_1} исходного диамина. Номера точек соответствуют обозначениям ПАК на рис. 3

Таблица 2

Константы скорости циклизации полипиромеллитамидокислот с различным строением диаминного остатка *

Полиамидо-кислота	Остаток диамина	pK_{a_1} диамина [9]	k , г/моль·сек
ПАК-I	<chem>c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)-c4ccc(cc4)-c5ccc(cc5)-c6ccc(cc6)-c7ccc(cc7)-c8ccc(cc8)-c9ccc(cc9)-c10ccc(cc10)-c11ccc(cc11)-c12ccc(cc12)-c13ccc(cc13)-c14ccc(cc14)-c15ccc(cc15)-c16ccc(cc16)-c17ccc(cc17)-c18ccc(cc18)-c19ccc(cc19)-c20ccc(cc20)-c21ccc(cc21)-c22ccc(cc22)-c23ccc(cc23)-c24ccc(cc24)-c25ccc(cc25)-c26ccc(cc26)-c27ccc(cc27)-c28ccc(cc28)-c29ccc(cc29)-c30ccc(cc30)-c31ccc(cc31)-c32ccc(cc32)-c33ccc(cc33)-c34ccc(cc34)-c35ccc(cc35)-c36ccc(cc36)-c37ccc(cc37)-c38ccc(cc38)-c39ccc(cc39)-c40ccc(cc40)-c41ccc(cc41)-c42ccc(cc42)-c43ccc(cc43)-c44ccc(cc44)-c45ccc(cc45)-c46ccc(cc46)-c47ccc(cc47)-c48ccc(cc48)-c49ccc(cc49)-c50ccc(cc50)-c51ccc(cc51)-c52ccc(cc52)-c53ccc(cc53)-c54ccc(cc54)-c55ccc(cc55)-c56ccc(cc56)-c57ccc(cc57)-c58ccc(cc58)-c59ccc(cc59)-c60ccc(cc60)-c61ccc(cc61)-c62ccc(cc62)-c63ccc(cc63)-c64ccc(cc64)-c65ccc(cc65)-c66ccc(cc66)-c67ccc(cc67)-c68ccc(cc68)-c69ccc(cc69)-c70ccc(cc70)-c71ccc(cc71)-c72ccc(cc72)-c73ccc(cc73)-c74ccc(cc74)-c75ccc(cc75)-c76ccc(cc76)-c77ccc(cc77)-c78ccc(cc78)-c79ccc(cc79)-c80ccc(cc80)-c81ccc(cc81)-c82ccc(cc82)-c83ccc(cc83)-c84ccc(cc84)-c85ccc(cc85)-c86ccc(cc86)-c87ccc(cc87)-c88ccc(cc88)-c89ccc(cc89)-c90ccc(cc90)-c91ccc(cc91)-c92ccc(cc92)-c93ccc(cc93)-c94ccc(cc94)-c95ccc(cc95)-c96ccc(cc96)-c97ccc(cc97)-c98ccc(cc98)-c99ccc(cc99)-c100ccc(cc100)-c101ccc(cc101)-c102ccc(cc102)-c103ccc(cc103)-c104ccc(cc104)-c105ccc(cc105)-c106ccc(cc106)-c107ccc(cc107)-c108ccc(cc108)-c109ccc(cc109)-c110ccc(cc110)-c111ccc(cc111)-c112ccc(cc112)-c113ccc(cc113)-c114ccc(cc114)-c115ccc(cc115)-c116ccc(cc116)-c117ccc(cc117)-c118ccc(cc118)-c119ccc(cc119)-c120ccc(cc120)-c121ccc(cc121)-c122ccc(cc122)-c123ccc(cc123)-c124ccc(cc124)-c125ccc(cc125)-c126ccc(cc126)-c127ccc(cc127)-c128ccc(cc128)-c129ccc(cc129)-c130ccc(cc130)-c131ccc(cc131)-c132ccc(cc132)-c133ccc(cc133)-c134ccc(cc134)-c135ccc(cc135)-c136ccc(cc136)-c137ccc(cc137)-c138ccc(cc138)-c139ccc(cc139)-c140ccc(cc140)-c141ccc(cc141)-c142ccc(cc142)-c143ccc(cc143)-c144ccc(cc144)-c145ccc(cc145)-c146ccc(cc146)-c147ccc(cc147)-c148ccc(cc148)-c149ccc(cc149)-c150ccc(cc150)-c151ccc(cc151)-c152ccc(cc152)-c153ccc(cc153)-c154ccc(cc154)-c155ccc(cc155)-c156ccc(cc156)-c157ccc(cc157)-c158ccc(cc158)-c159ccc(cc159)-c160ccc(cc160)-c161ccc(cc161)-c162ccc(cc162)-c163ccc(cc163)-c164ccc(cc164)-c165ccc(cc165)-c166ccc(cc166)-c167ccc(cc167)-c168ccc(cc168)-c169ccc(cc169)-c170ccc(cc170)-c171ccc(cc171)-c172ccc(cc172)-c173ccc(cc173)-c174ccc(cc174)-c175ccc(cc175)-c176ccc(cc176)-c177ccc(cc177)-c178ccc(cc178)-c179ccc(cc179)-c180ccc(cc180)-c181ccc(cc181)-c182ccc(cc182)-c183ccc(cc183)-c184ccc(cc184)-c185ccc(cc185)-c186ccc(cc186)-c187ccc(cc187)-c188ccc(cc188)-c189ccc(cc189)-c190ccc(cc190)-c191ccc(cc191)-c192ccc(cc192)-c193ccc(cc193)-c194ccc(cc194)-c195ccc(cc195)-c196ccc(cc196)-c197ccc(cc197)-c198ccc(cc198)-c199ccc(cc199)-c200ccc(cc200)-c201ccc(cc201)-c202ccc(cc202)-c203ccc(cc203)-c204ccc(cc204)-c205ccc(cc205)-c206ccc(cc206)-c207ccc(cc207)-c208ccc(cc208)-c209ccc(cc209)-c210ccc(cc210)-c211ccc(cc211)-c212ccc(cc212)-c213ccc(cc213)-c214ccc(cc214)-c215ccc(cc215)-c216ccc(cc216)-c217ccc(cc217)-c218ccc(cc218)-c219ccc(cc219)-c220ccc(cc220)-c221ccc(cc221)-c222ccc(cc222)-c223ccc(cc223)-c224ccc(cc224)-c225ccc(cc225)-c226ccc(cc226)-c227ccc(cc227)-c228ccc(cc228)-c229ccc(cc229)-c230ccc(cc230)-c231ccc(cc231)-c232ccc(cc232)-c233ccc(cc233)-c234ccc(cc234)-c235ccc(cc235)-c236ccc(cc236)-c237ccc(cc237)-c238ccc(cc238)-c239ccc(cc239)-c240ccc(cc240)-c241ccc(cc241)-c242ccc(cc242)-c243ccc(cc243)-c244ccc(cc244)-c245ccc(cc245)-c246ccc(cc246)-c247ccc(cc247)-c248ccc(cc248)-c249ccc(cc249)-c250ccc(cc250)-c251ccc(cc251)-c252ccc(cc252)-c253ccc(cc253)-c254ccc(cc254)-c255ccc(cc255)-c256ccc(cc256)-c257ccc(cc257)-c258ccc(cc258)-c259ccc(cc259)-c260ccc(cc260)-c261ccc(cc261)-c262ccc(cc262)-c263ccc(cc263)-c264ccc(cc264)-c265ccc(cc265)-c266ccc(cc266)-c267ccc(cc267)-c268ccc(cc268)-c269ccc(cc269)-c270ccc(cc270)-c271ccc(cc271)-c272ccc(cc272)-c273ccc(cc273)-c274ccc(cc274)-c275ccc(cc275)-c276ccc(cc276)-c277ccc(cc277)-c278ccc(cc278)-c279ccc(cc279)-c280ccc(cc280)-c281ccc(cc281)-c282ccc(cc282)-c283ccc(cc283)-c284ccc(cc284)-c285ccc(cc285)-c286ccc(cc286)-c287ccc(cc287)-c288ccc(cc288)-c289ccc(cc289)-c290ccc(cc290)-c291ccc(cc291)-c292ccc(cc292)-c293ccc(cc293)-c294ccc(cc294)-c295ccc(cc295)-c296ccc(cc296)-c297ccc(cc297)-c298ccc(cc298)-c299ccc(cc299)-c300ccc(cc300)-c301ccc(cc301)-c302ccc(cc302)-c303ccc(cc303)-c304ccc(cc304)-c305ccc(cc305)-c306ccc(cc306)-c307ccc(cc307)-c308ccc(cc308)-c309ccc(cc309)-c310ccc(cc310)-c311ccc(cc311)-c312ccc(cc312)-c313ccc(cc313)-c314ccc(cc314)-c315ccc(cc315)-c316ccc(cc316)-c317ccc(cc317)-c318ccc(cc318)-c319ccc(cc319)-c320ccc(cc320)-c321ccc(cc321)-c322ccc(cc322)-c323ccc(cc323)-c324ccc(cc324)-c325ccc(cc325)-c326ccc(cc326)-c327ccc(cc327)-c328ccc(cc328)-c329ccc(cc329)-c330ccc(cc330)-c331ccc(cc331)-c332ccc(cc332)-c333ccc(cc333)-c334ccc(cc334)-c335ccc(cc335)-c336ccc(cc336)-c337ccc(cc337)-c338ccc(cc338)-c339ccc(cc339)-c340ccc(cc340)-c341ccc(cc341)-c342ccc(cc342)-c343ccc(cc343)-c344ccc(cc344)-c345ccc(cc345)-c346ccc(cc346)-c347ccc(cc347)-c348ccc(cc348)-c349ccc(cc349)-c350ccc(cc350)-c351ccc(cc351)-c352ccc(cc352)-c353ccc(cc353)-c354ccc(cc354)-c355ccc(cc355)-c356ccc(cc356)-c357ccc(cc357)-c358ccc(cc358)-c359ccc(cc359)-c360ccc(cc360)-c361ccc(cc361)-c362ccc(cc362)-c363ccc(cc363)-c364ccc(cc364)-c365ccc(cc365)-c366ccc(cc366)-c367ccc(cc367)-c368ccc(cc368)-c369ccc(cc369)-c370ccc(cc370)-c371ccc(cc371)-c372ccc(cc372)-c373ccc(cc373)-c374ccc(cc374)-c375ccc(cc375)-c376ccc(cc376)-c377ccc(cc377)-c378ccc(cc378)-c379ccc(cc379)-c380ccc(cc380)-c381ccc(cc381)-c382ccc(cc382)-c383ccc(cc383)-c384ccc(cc384)-c385ccc(cc385)-c386ccc(cc386)-c387ccc(cc387)-c388ccc(cc388)-c389ccc(cc389)-c390ccc(cc390)-c391ccc(cc391)-c392ccc(cc392)-c393ccc(cc393)-c394ccc(cc394)-c395ccc(cc395)-c396ccc(cc396)-c397ccc(cc397)-c398ccc(cc398)-c399ccc(cc399)-c400ccc(cc400)-c401ccc(cc401)-c402ccc(cc402)-c403ccc(cc403)-c404ccc(cc404)-c405ccc(cc405)-c406ccc(cc406)-c407ccc(cc407)-c408ccc(cc408)-c409ccc(cc409)-c410ccc(cc410)-c411ccc(cc411)-c412ccc(cc412)-c413ccc(cc413)-c414ccc(cc414)-c415ccc(cc415)-c416ccc(cc416)-c417ccc(cc417)-c418ccc(cc418)-c419ccc(cc419)-c420ccc(cc420)-c421ccc(cc421)-c422ccc(cc422)-c423ccc(cc423)-c424ccc(cc424)-c425ccc(cc425)-c426ccc(cc426)-c427ccc(cc427)-c428ccc(cc428)-c429ccc(cc429)-c430ccc(cc430)-c431ccc(cc431)-c432ccc(cc432)-c433ccc(cc433)-c434ccc(cc434)-c435ccc(cc435)-c436ccc(cc436)-c437ccc(cc437)-c438ccc(cc438)-c439ccc(cc439)-c440ccc(cc440)-c441ccc(cc441)-c442ccc(cc442)-c443ccc(cc443)-c444ccc(cc444)-c445ccc(cc445)-c446ccc(cc446)-c447ccc(cc447)-c448ccc(cc448)-c449ccc(cc449)-c450ccc(cc450)-c451ccc(cc451)-c452ccc(cc452)-c453ccc(cc453)-c454ccc(cc454)-c455ccc(cc455)-c456ccc(cc456)-c457ccc(cc457)-c458ccc(cc458)-c459ccc(cc459)-c460ccc(cc460)-c461ccc(cc461)-c462ccc(cc462)-c463ccc(cc463)-c464ccc(cc464)-c465ccc(cc465)-c466ccc(cc466)-c467ccc(cc467)-c468ccc(cc468)-c469ccc(cc469)-c470ccc(cc470)-c471ccc(cc471)-c472ccc(cc472)-c473ccc(cc473)-c474ccc(cc474)-c475ccc(cc475)-c476ccc(cc476)-c477ccc(cc477)-c478ccc(cc478)-c479ccc(cc479)-c480ccc(cc480)-c481ccc(cc481)-c482ccc(cc482)-c483ccc(cc483)-c484ccc(cc484)-c485ccc(cc485)-c486ccc(cc486)-c487ccc(cc487)-c488ccc(cc488)-c489ccc(cc489)-c490ccc(cc490)-c491ccc(cc491)-c492ccc(cc492)-c493ccc(cc493)-c494ccc(cc494)-c495ccc(cc495)-c496ccc(cc496)-c497ccc(cc497)-c498ccc(cc498)-c499ccc(cc499)-c500ccc(cc500)-c501ccc(cc501)-c502ccc(cc502)-c503ccc(cc503)-c504ccc(cc504)-c505ccc(cc505)-c506ccc(cc506)-c507ccc(cc507)-c508ccc(cc508)-c509ccc(cc509)-c510ccc(cc510)-c511ccc(cc511)-c512ccc(cc512)-c513ccc(cc513)-c514ccc(cc514)-c515ccc(cc515)-c516ccc(cc516)-c517ccc(cc517)-c518ccc(cc518)-c519ccc(cc519)-c520ccc(cc520)-c521ccc(cc521)-c522ccc(cc522)-c523ccc(cc523)-c524ccc(cc524)-c525ccc(cc525)-c526ccc(cc526)-c527ccc(cc527)-c528ccc(cc528)-c529ccc(cc529)-c530ccc(cc530)-c531ccc(cc531)-c532ccc(cc532)-c533ccc(cc533)-c534ccc(cc534)-c535ccc(cc535)-c536ccc(cc536)-c537ccc(cc537)-c538ccc(cc538)-c539ccc(cc539)-c540ccc(cc540)-c541ccc(cc541)-c542ccc(cc542)-c543ccc(cc543)-c544ccc(cc544)-c545ccc(cc545)-c546ccc(cc546)-c547ccc(cc547)-c548ccc(cc548)-c549ccc(cc549)-c550ccc(cc550)-c551ccc(cc551)-c552ccc(cc552)-c553ccc(cc553)-c554ccc(cc554)-c555ccc(cc555)-c556ccc(cc556)-c557ccc(cc557)-c558ccc(cc558)-c559ccc(cc559)-c560ccc(cc560)-c561ccc(cc561)-c562ccc(cc562)-c563ccc(cc563)-c564ccc(cc564)-c565ccc(cc565)-c566ccc(cc566)-c567ccc(cc567)-c568ccc(cc568)-c569ccc(cc569)-c570ccc(cc570)-c571ccc(cc571)-c572ccc(cc572)-c573ccc(cc573)-c574ccc(cc574)-c575ccc(cc575)-c576ccc(cc576)-c577ccc(cc577)-c578ccc(cc578)-c579ccc(cc579)-c580ccc(cc580)-c581ccc(cc581)-c582ccc(cc582)-c583ccc(cc583)-c584ccc(cc584)-c585ccc(cc585)-c586ccc(cc586)-c587ccc(cc587)-c588ccc(cc588)-c589ccc(cc589)-c590ccc(cc590)-c591ccc(cc591)-c592ccc(cc592)-c593ccc(cc593)-c594ccc(cc594)-c595ccc(cc595)-c596ccc(cc596)-c597ccc(cc597)-c598ccc(cc598)-c599ccc(cc599)-c600ccc(cc600)-c601ccc(cc601)-c602ccc(cc602)-c603ccc(cc603)-c604ccc(cc604)-c605ccc(cc605)-c606ccc(cc606)-c607ccc(cc607)-c608ccc(cc608)-c609ccc(cc609)-c610ccc(cc610)-c611ccc(cc611)-c612ccc(cc612)-c613ccc(cc613)-c614ccc(cc614)-c615ccc(cc615)-c616ccc(cc616)-c617ccc(cc617)-c618ccc(cc618)-c619ccc(cc619)-c620ccc(cc620)-c621ccc(cc621)-c622ccc(cc622)-c623ccc(cc623)-c624ccc(cc624)-c625ccc(cc625)-c626ccc(cc626)-c627ccc(cc627)-c628ccc(cc628)-c629ccc(cc629)-c630ccc(cc630)-c631ccc(cc631)-c632ccc(cc632)-c633ccc(cc633)-c634ccc(cc634)-c635ccc(cc635)-c636ccc(cc636)-c637ccc(cc637)-c638ccc(cc638)-c639ccc(cc639)-c640ccc(cc640)-c641ccc(cc641)-c642ccc(cc642)-c643ccc(cc643)-c644ccc(cc644)-c645ccc(cc645)-c646ccc(cc646)-c647ccc(cc647)-c648ccc(cc648)-c649ccc(cc649)-c650ccc(cc650)-c651ccc(cc651)-c652ccc(cc652)-c653ccc(cc653)-c654ccc(cc654)-c655ccc(cc655)-c656ccc(cc656)-c657ccc(cc657)-c658ccc(cc658)-c659ccc(cc659)-c660ccc(cc660)-c661ccc(cc661)-c662ccc(cc662)-c663ccc(cc663)-c664ccc(cc664)-c665ccc(cc665)-c666ccc(cc666)-c667ccc(cc667)-c668ccc(cc668)-c669ccc(cc669)-c670ccc(cc670)-c671ccc(cc671)-c672ccc(cc672)-c673ccc(cc673)-c674ccc(cc674)-c675ccc(cc675)-c676ccc(cc676)-c677ccc(cc677)-c678ccc(cc678)-c679ccc(cc679)-c680ccc(cc680)-c681ccc(cc681)-c682ccc(cc682)-c683ccc(cc683)-c684ccc(cc684)-c685ccc(cc685)-c686ccc(cc686)-c687ccc(cc687)-c688ccc(cc688)-c689ccc(cc689)-c690ccc(cc690)-c691ccc(cc691)-c692ccc(cc692)-c693ccc(cc693)-c694ccc(cc694)-c695ccc(cc695)-c696ccc(cc696)-c697ccc(cc697)-c698ccc(cc698)-c699ccc(cc699)-c700ccc(cc700)-c701ccc(cc701)-c702ccc(cc702)-c703ccc(cc703)-c704ccc(cc704)-c705ccc(cc705)-c706ccc(cc706)-c707ccc(cc707)-c708ccc(cc708)-c709ccc(cc709)-c710ccc(cc710)-c711ccc(cc711)-c712ccc(cc712)-c713ccc(cc713)-c714ccc(cc714)-c715ccc(cc715)-c716ccc(cc716)-c717ccc(cc717)-c718ccc(cc718)-c719ccc(cc719)-c720ccc(cc720)-c721ccc(cc721)-c722ccc(cc722)-c723ccc(cc723)-c724ccc(cc724)-c725ccc(cc725)-c726ccc(cc726)-c727ccc(cc727)-c728ccc(cc728)-c729ccc(cc729)-c730ccc(cc730)-c731ccc(cc731)-c732ccc(cc732)-c733ccc(cc733)-c734ccc(cc734)-c735ccc(cc735)-c736ccc(cc736)-c737ccc(cc737)-c738ccc(cc738)-c739ccc(cc739)-c740ccc(cc740)-c741ccc(cc741)-c742ccc(cc742)-c743ccc(cc743)-c744ccc(cc744)-c745ccc(cc745)-c746ccc(cc746)-c747ccc(cc747)-c748ccc(cc748)-c749ccc(cc749)-c750ccc(cc750)-c751ccc(cc751)-c752ccc(cc752)-c753ccc(cc753)-c754ccc(cc754)-c755ccc(cc755)-c756ccc(cc756)-c757ccc(cc757)-c758ccc(cc758)-c759ccc(cc759)-c760ccc(cc760)-c761ccc(cc761)-c762ccc(cc762)-c763ccc(cc763)-c764ccc(cc764)-c765ccc(cc765)-c766ccc(cc766)-c767ccc(cc767)-c768ccc(cc768)-c769ccc(cc769)-c770ccc(cc770)-c771ccc(cc771)-c772ccc(cc772)-c773ccc(cc773)-c774ccc(cc774)-c775ccc(cc775)-c776ccc(cc776)-c777ccc(cc777)-c778ccc(cc778)-c779ccc(cc779)-c780ccc(cc780)-c781ccc(cc781)-c782ccc(cc782)-c783ccc(cc783)-c784ccc(cc784)-c785ccc(cc785)-c786ccc(cc786)-c787ccc(cc787)-c788ccc(cc788)-c789ccc(cc789)-c790ccc(cc790)-c791ccc(cc791)-c792ccc(cc792)-c793ccc(cc793)-c794ccc(cc794)-c795ccc(cc795)-c796ccc(cc796)-c797ccc(cc797)-c798ccc(cc798)-c799ccc(cc799)-c800ccc(cc800)-c801ccc(cc801)-c802ccc(cc802)-c803ccc(cc803)-c804ccc(cc804)-c805ccc(cc805)-c806ccc(cc806)-c807ccc(cc807)-c808ccc(cc808)-c809ccc(cc809)-c810ccc(cc810)-c811ccc(cc811)-c812ccc(cc812)-c813ccc(cc813)-c814ccc(cc814)-c815ccc(cc815)-c816ccc(cc816)-c817ccc(cc817)-c818ccc(cc818)-c819ccc(cc819)-c820ccc(cc820)-c821ccc(cc821)-c822ccc(cc822)-c823ccc(cc823)-c824ccc(cc824)-c825ccc(cc825)-c826ccc(cc826)-c827ccc(cc827)-c828ccc(cc828)-c829ccc(cc829)-c830ccc(cc830)-c831ccc(cc831)-c832ccc(cc832)-c833ccc(cc833)-c834ccc(cc834)-c835ccc(cc835)-c836ccc(cc836)-c837ccc(cc837)-c838ccc(cc838)-c839ccc(cc839)-c840ccc(cc840)-c841ccc(cc841)-c842ccc(cc842)-c843ccc(cc843)-c844ccc(cc844)-c845ccc(cc845)-c846ccc(cc846)-c847ccc(cc847)-c848ccc(cc848)-c849ccc(cc849)-c850ccc(cc850)-c851ccc(cc851)-c852ccc(cc852)-c853ccc(cc853)-c854ccc(cc854)-c855ccc(cc855)-c856ccc(cc856)-c857ccc(cc857)-c858ccc(cc858)-c859ccc(cc859)-c860ccc(cc860)-c861ccc(cc861)-c862ccc(cc862)-c863ccc(cc863)-c864ccc(cc864)-c865ccc(cc865)-c866ccc(cc866)-c867ccc(cc867)-c868ccc(cc868)-c869ccc(cc869)-c870ccc(cc870)-c871ccc(cc871)-c872ccc(cc872)-c873ccc(cc873)-c874ccc(cc874)-c875ccc(cc875)-c876ccc(cc876)-c877ccc(cc877)-c878ccc(cc878)-c879ccc(cc879)-c880ccc(cc880)-c881ccc(cc881)-c882ccc(cc882)-c883ccc(cc883)-c884ccc(cc884)-c885ccc(cc885)-c886ccc(cc886)-c887ccc(cc887)-c888ccc(cc888)-c889ccc(cc889)-c890ccc(cc890)-c891ccc(cc891)-c892ccc(cc892)-c893ccc(cc893)-c894ccc(cc894)-c895ccc(cc895)-c896ccc(cc896)-c897ccc(cc897)-c898ccc(cc898)-c899ccc(cc899)-c900ccc(cc900)-c901ccc(cc901)-c902ccc(cc902)-c903ccc(cc903)-c904ccc(cc904)-c905ccc(cc905)-c906ccc(cc906)-c907ccc(cc907)-c908ccc(cc908)-c909ccc(cc909)-c910ccc(cc910)-c911ccc(cc911)-c912ccc(cc912)-c913ccc(cc913)-c914ccc(cc914)-c915ccc(cc915)-c916ccc(cc916)-c917ccc(cc917)-c918ccc(cc918)-c919ccc(cc919)-c920ccc(cc920)-c921ccc(cc921)-c922ccc(cc922)-c923ccc(cc923)-c924ccc(cc924)-c925ccc(cc925)-c926ccc(cc926)-c927ccc(cc927)-c928ccc(cc928)-c929ccc(cc929)-c930ccc(cc930)-c931ccc(cc931)-c932ccc(cc932)-c933ccc(cc933)-c934ccc(cc934)-c935ccc(cc935)-c936ccc(cc936)-c937ccc(cc937)-c938ccc(cc938)-c939ccc(cc939)-c940ccc(cc940)-c941ccc(cc941)-c942ccc(cc942)-c943ccc(cc943)-c944ccc(cc944)-c945ccc(cc945)-c946ccc(cc946)-c947ccc(cc947)-c948ccc(cc948)-c949ccc(cc949)-c950ccc(cc950)-c951ccc(cc951)-c952ccc(cc952)-c953ccc(cc953)-c954ccc(cc954)-c955ccc(cc955)-c956ccc(cc956)-c957ccc(cc957)-c958ccc(cc958)-c959ccc(cc959)-c960ccc(cc960)-c961ccc(cc961)-c962ccc(cc962)-c963ccc(cc963)-c964ccc(cc964)-c965ccc(cc965)-c966ccc(cc966)-c967ccc(cc967)-c968ccc(cc968)-c969ccc(cc969)-c970ccc(cc970)-c971ccc(cc971)-c972ccc(cc972)-c973ccc(cc973)-c974ccc(cc974)-c975ccc(cc975)-c976ccc(cc976)-c977ccc(cc977)-c978ccc(cc978)-c979ccc(cc979)-c980ccc(cc980)-c981ccc(cc981)-c982ccc(cc982)-c983ccc(cc983)-c984ccc(cc984)-c985ccc(cc985)-c986ccc(cc986)-c987ccc(cc987)-c988ccc(cc988)-c989ccc(cc989)-c990ccc(cc990)-c991ccc(cc991)-c992ccc(cc992)-c993ccc(cc993)-c994ccc(cc994)-c995ccc(cc995)-c996ccc(cc996)-c997ccc(cc997)-c998ccc(cc998)-c999ccc(cc999)-c1000ccc(cc1000)-c1001ccc(cc1001)-c1002ccc(cc1002)-c1003ccc(cc1003)-c1004ccc(cc1004)-c1005ccc(cc1005)-c1006ccc(cc1006)-c1007ccc(cc1007)-c1008ccc(cc1008)-c1009ccc(cc1009)-c1010ccc(cc1010)-c1011ccc(cc1011)-c1012ccc(cc1012)-c1013ccc(cc1013)-c1014ccc(cc1014)-c1015ccc(cc1015)-c1016ccc(cc1016)-c1017ccc(cc1017)-c1018ccc(cc1018)-c1019ccc(cc1019)-c1020ccc(cc1020)-c1021ccc(cc1021)-c1022ccc(cc1022)-c1023ccc(cc1023)-c1024ccc(cc1024)-c1025ccc(cc1025)-c1026ccc(cc1026)-c1027ccc(cc1027)-c1028ccc(cc1028)-c1029ccc(cc1029)-c1030ccc(cc1030)-c1031ccc(cc1031)-c1032ccc(cc1032)-c1033ccc(cc1033)-c1034ccc(cc1034)-c1035ccc(cc1035)-c1036ccc(cc1036)-c1037ccc(cc1037)-c1038ccc(cc1038)-c1039ccc(cc1039)-c1040ccc(cc1040)-c1041ccc(cc1041)-c1042ccc(cc1042)-c1043ccc(cc1043)-c1044ccc(cc1044)-c1045ccc(cc1045)-c1046ccc(cc1046)-c1047ccc(cc1047)-c1048ccc(cc1048)-c1049ccc(cc1049)-c1050ccc(cc1050)-c1051ccc(cc1051)-c1052ccc(cc1052)-c1053ccc(cc1053)-c1054ccc(cc1054)-c1055ccc(cc1055)-c1056ccc(cc1056)-c1057ccc(cc1057)-c1058ccc(cc1058)-c1059ccc(cc1059)-c1060ccc(cc1060)-c1061ccc(cc1061)-c1062ccc(cc1062)-c1063ccc(cc1063)-c1064ccc(cc1064)-c1065ccc(cc1065)-c1066ccc(cc1066)-c1067ccc(cc1067)-c1068ccc(cc1068)-c1069ccc(cc1069)-c1070ccc(cc1070)-c1071ccc(cc1071)-c1072ccc(cc1072)-c1073ccc(cc1073)-c1074ccc(cc1074)-c1075ccc(cc1075)-c1076ccc(cc1076)-c1077ccc(cc1077)-c1078ccc(cc1078)-c1079ccc(cc1079)-c1080ccc(cc1080)-c1081ccc(cc1081)-c1082ccc(cc1082)-c1083ccc(cc10</chem>		

дается относительно большой константой скорости для ПАК-VIII, полученной на основе диамина с двумя эфирными мостиковыми звеньями (рис. 4).

Роль гибкости полимерных цепей на протекание внутримолекулярных реакций циклизации была ранее установлена для процесса превращения поли-*o*-оксиамидов в полибензоксазолы [11] и, очевидно, является характерной для процессов образования полигетероариленов различного строения.

Таким образом, склонность полиамидокислот к циклизации определяется как основностью амидной связи, зависящей от используемого диамина, так и гибкостью полимерной цепи, т. е. числа связей в элементарном звене полимера, способных к внутреннему вращению. Полученные результаты относятся к рядам амидокислот и полиамидокислот, полученных на основе фталевого ангидрида и пиромеллитового диангидрида соответственно. Можно полагать, что варьирование исходного ангидрида или диангидрида также будет оказывать влияние на кинетику циклизации путем изменения электрофильных и нуклеофильных свойств групп COOH и CONH.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбаэр, В. Г. Шелгаева, Высокомолек. соед., **B9**, 201, 1967.
2. Е. Ф. Федорова, Н. А. Адррова, В. В. Кудрявцев, Е. И. Покровский, М. М. Котон, Высокомолек. соед., **B10**, 273, 1968.
3. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Хусейн Хамид Мухаммед Али аль Суфи, С. Ф. Белевский, Высокомолек. соед., **A12**, 323, 1970.
4. С. В. Лавров, А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **A19**, 1052, 1977.
5. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Ф. С. Якушин, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **A17**, 598, 1975.
6. D. D. Perrin, Dissociation constants of organic bases in aqueous solution, London, 1965.
7. К. Д. Риче, У. Ф. Сэдженер, Сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967.
8. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **A13**, 1863, 1971.
9. Б. А. Королев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Реакц. способн. орган. соед., 8, 681, 1971.
10. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964.
11. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **A9**, 1914, 1967.