

В. П. Боровик, О. П. Шкурко

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ  
АЗИНОВ

(ОБЗОР)

Арилзамещенные шестичленные азаароматические гетероциклы обладают комплексом свойств, позволяющих использовать их в научных исследованиях и в современных областях техники. Рассмотрены возможности практического применения арилазинов в химическом анализе, в каталитических процессах, в качестве оптических и фотохромных материалов, в полимерной химии.

Производные пиридина, ди- и триазинов, содержащие в качестве заместителей арильные или гетарильные группы, обладают сочетанием свойств, которые определяют широкий спектр их практического применения в научных исследованиях, технике, медицине и сельском хозяйстве. Интересные свойства проявляются уже при введении в азиновый цикл фенильных заместителей, не содержащих в бензольном ядре функциональных групп. Так, 2,3-дифенилпиразин обладает особым запахом и вкусом, что позволяет использовать его в пищевой промышленности в качестве вкусовой добавки [1]. Такого рода «ароматические» свойства присущи и другим фенилпиразинам с различным взаимным расположением фенильных и алифатических заместителей в гетероцикле. Их применение позволяет варьировать оттенки запаха и вкуса пищевых продуктов [2]. Они используются также в виде многокомпонентных композиций с различным соотношением моно-, ди-, три- и тетразамещенных алкил- и фенилпроизводных пиразина в табачной промышленности для отдушки табака [3]. Некоторые арил(гетарил)азины являются продуктами естественного биогенеза. Например, изомерные фенилпиридины, производные 2-(2-оксазол-ил)пиридина, 6-метил-2-(2-тиенил)пиразин, 2-(2-фурил)пиразин и его метилзамещенные, 3-(N-метил-2-пирролил)пиридин (никотиридин), 2,3'-бипиридин и 3,2':4',3''-терпиридин (никотелин) обнаружены в различных растениях и продуктах их переработки [4—12]. Тот же бипиридин и 3,2':3',4'':2'',3'''-кватерпиридин (немертелин) выделены из морских червей [13, 14]. 4-Метокси-2,2'-бипиридина 6-альдоксим (керуломицин А) является природным антибиотиком [15], а фрагмент 2-(2-тиазолил)пиридина входит в структуру циклотиазомицина — полипептида микробиологического происхождения [16]. Имеются данные о наличии в сырой нефти соединений с 2,2'-бипиридиновой структурой [17] и в табачном дыме — изомерных бипиридинов и их метильных производных [18].

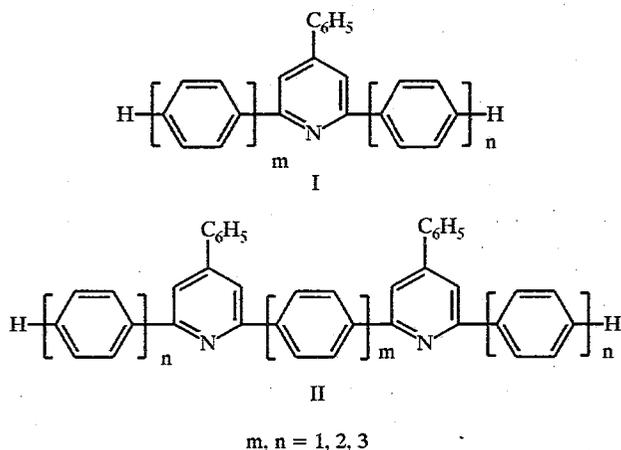
Введение в структуру арилазинов функциональных групп очень часто приводит к соединениям, обладающим биологической активностью, хелатирующими, мезоморфными, фотохромными и иными полезными свойствами. В данном обзоре не обсуждаются мезоморфные свойства таких соединений и использование их в качестве жидких кристаллов, что требует самостоятельного рассмотрения. В равной степени это относится и к биологической активности функциональных производных арилазинов.

Круг рассматриваемых в обзоре соединений ограничен производными азинов, у которых арильные или гетарильные группы непосредственно связаны с азиновым кольцом. Наряду с такими заместителями гетероциклы могут содержать различные функции, алифатические радикалы и более сложные группировки. Из рассмотрения, как правило, исключены частично

или полностью гидрированные азины, их оксо- и тиопроизводные, N-оксиды, кватернизованные и конденсированные гетероциклы.

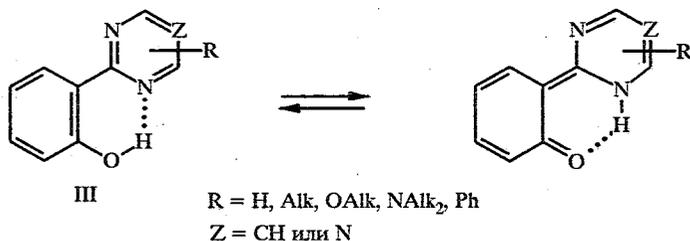
### 1. ФОТОХРОМНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРИЛАЗИНОВ

Важным свойством арилзамещенных азинов, находящим практическое использование, является способность поглощать УФ лучи и преобразовывать их энергию в мягкое люминесцентное излучение. Это дает возможность использовать такие соединения в электролюминесцентных устройствах [19]. В качестве светостабилизирующих добавок к полимерным композициям было предложено использовать 2,4,6-триарилпиридины (I и II) [20—22].



Эти соединения могут применяться также в качестве сцинтилляторов в счетчиках для регистрации и оценки уровня ионизирующих излучений [20—22]. Считают, что некоторые аминопроизводные арил(гетарил)пиразинов, содержащиеся в морских растениях, в кишечнополостных и ракообразных, выполняют роль эмиттеров при биолюминесценции [7].

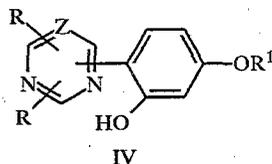
Эффективные свойства светостабилизаторов приобретают и арилзамещенные ряда пиридина (III, Z = CH) и s-триазина (III, Z = N) при введении в вицинальные положения к N-атомам гетероцикла одной и более o-гидроксифенильных групп. Поглощение высокой энергии УФ излучения молекулами светостабилизатора осуществляется благодаря их переходу в неустойчивую таутомерную форму, обладающую хиноидной структурой, которая легко трансформируется в исходную ароматическую форму с потерей энергии в виде излучения, не вызывающего деструкцию полимерной молекулы [23]. Наиболее эффективными светостабилизаторами из упомянутых арилазинов являются 4-алкилпроизводные (III) [24].



Помимо того, что алкильные группировки повышают совместимость фотостабилизирующей добавки с полимерным субстратом, тем самым уменьшая эффект выпотевания, наличие их в бензольном кольце

увеличивает поглощение УФ излучения во всем критическом для полимера диапазоне длин волн (290...400 нм) [25].

В роли защитных агентов от УФ излучения такие замещенные пириимидины (IV, Z = CH) вводятся в природные и синтетические полимерные продукты (ткани, бумагу, смолы, резины, пластики, пленки и пр.), в косметические и парфюмерные композиции [24, 26].

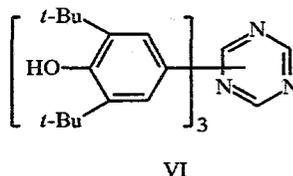
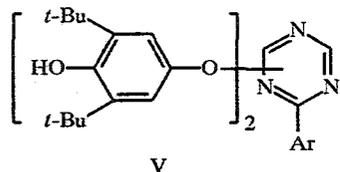


R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>-2,4, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)-2-(OR<sup>1</sup>)-4

R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>...C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>; Z = CH или N

Подобную защиту от излучения обеспечивают гидроксифенильные производные 3,3'-бипиридина, 5,5'-бипириимидина [27, 28] и *s*-триазина (IV, Z = N) [29]. Так, эластичная кино(или фото)пленка, содержащая в качестве светостабилизатора 2% *o*-гидроксифенил-*s*-триазина, оставалась без изменения после 1000 ч облучения, в то время как пленка без такой добавки покрывалась трещинами и становилась хрупкой [29]. Аналогичный эффект достигается добавкой дигидроксифенильного производного триазина (IV, Z = N, R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>-2,4, R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) к полиакрилату [30]. Показано также, что фотодеградация полиэтилена низкой плотности ингибируется в присутствии небольших количеств 2,4-диалкил- или 2,4-диарил-6-(*o*-гидроксифенил)-*s*-триазина [31]. Свойствами светостабилизаторов обладают также 3,3'-дигидрокси-2,2'-бипиридины, фототаутомеризация которых с участием двух хелатных водородных связей протекает с высоким квантовым выходом флуоресценции [32].

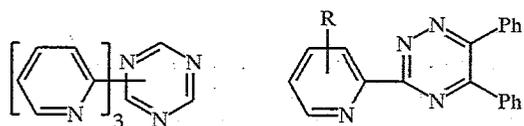
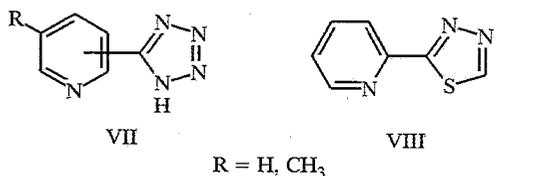
Полимеры разрушаются также вследствие термодеструкции, протекающей под влиянием тепла и кислорода воздуха с образованием активных радикалов, взаимодействие которых с полимерными цепями приводит в конечном итоге к их разрыву. Этот процесс может быть замедлен внесением в полимер добавок термостабилизаторов — антиоксидантов, являющихся ловушками образующихся радикалов. В роли эффективных ловушек свободных радикалов используют производные пространственно затрудненных фенолов. Среди них известны и арилзамещенные *s*-триазины (V) [33]. Триарилтриазин (VI), наряду с другими фенольными соединениями, рекомендуется использовать для стабилизации полиэтиленовых покрытий медных проводов и печатных схем [34].



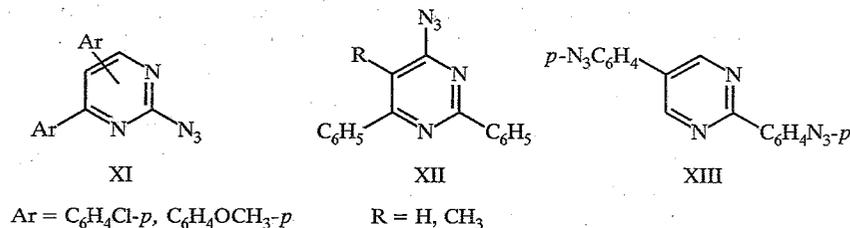
Амино- и аминифенильные производные *s*-триазина могут найти применение в качестве стабилизаторов масел [35] и полимерных материалов [36, 37], в качестве ингибиторов коррозии металлов [36, 38], усилителей адгезии полимерных покрытий [39, 40].

Стабилизирующим свойством обладают и некоторые гетарилпиридины, используемые в галоидсеребряной черно-белой и цветной фотографии в

составах проявителей и фотоземulsionных слоев наряду с другими гетероциклическими соединениями, такими, как производные имидазола, бензимидазола, бензтиазола, триазола и др. Входя в качестве ингредиентов в многокомпонентные композиции,  $\alpha$ - или  $\gamma$ -пиридилтетразолы (VII), пиридилтиадиазолы (VIII),  $\alpha$ -пиридилтриазины (IX и X) обеспечивают устойчивость фотоматериалов в процессах проявления и обработки при повышенной температуре, ингибируют появление вуали, повышают сохранность фотоматериалов при длительном хранении и устойчивость к действию света получаемых изображений [41—45].

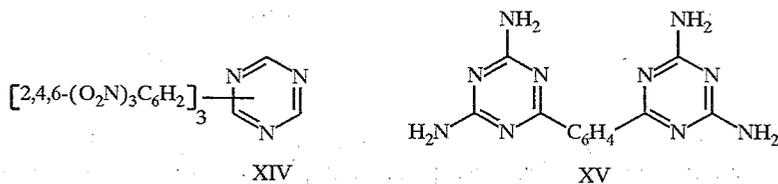


Введение в молекулу арилазина энергоемкой азидогруппы позволяет использовать неустойчивость таких соединений к действию света для создания фоточувствительных материалов. Было предложено использовать арилзамещенные 2- и 4-азидопиримидины (XI, XII) в составе бессеребряных фоторегистрирующих материалов с физическим проявлением [46, 47].



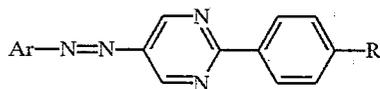
Эти же азидопиримидины нашли применение в новом способе формирования позитивных цветных изображений на пористых подложках [48]. При разработке процесса проявления скрытого изображения на фотоиммобилизованном носителе в качестве светочувствительного компонента применен 2,5-бис(*n*-азидофенил)пиримидин (XIII) [49].

Накопление нескольких нитрогрупп в молекуле арилазина приводит к росту энергоемкости соединения при сохранении достаточной термической стабильности. Так, обладающий высокой устойчивостью к нагреву без разложения 2,4,6-трипикрил-*s*-триазин (XIV) применяется в качестве модельного соединения при определении характеристик взрывчатых веществ и как энергоемкий компонент в составе ракетных топлив [50, 51].



Арилазины с аминной функцией в гетероцикле интересны прежде всего как биологически активные вещества — использование их в другом качестве ограничивается лишь отдельными примерами. Так, 1,2-бис(2,4-диамино-*s*-

триазинил)бензол (XV) оказался пригодным для приготовления контролирующей заряд композиции, которая используется в составе высококачественного электростатического тонера [52]. 2-Гидразино-6-арилпиримидин-4-карбоновые кислоты служат основой для приготовления высокоселективных и чувствительных индикаторных бумаг, предназначенных для определения Fe(II) и Fe(III) [53], а *o*-гидроксифенилзамещенные 2- и 4-гидразинопиримидины используют при приготовлении реактивных бумаг для экспрессного полуколичественного определения микроколичеств металлов (Cu, Co, Hg, Ni, Pd) [54, 55].

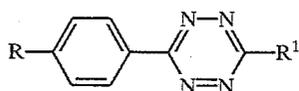


XVI

R = Br, CN, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, *p*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Ar = *p*-AlkOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-N  N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*

В современных дисплейных устройствах, работающих на эффекте «гость-хозяин», в составе жидкокристаллических материалов используются различные дихроичные красители, что позволяет достигать не только высокой яркости изображения, но и отображать информацию в цвете. К числу таких дихроичных красителей относятся азосоединения ряда пиримидина, например 5-арилазо-2-арилпиримидины (XVI) с положительным дихроизмом [56] и 6-замещенные 3-арил-*s*-тетразины (XVII) с отрицательным дихроизмом [57, 58], часть из которых может найти практическое применение.



XVII

R = Alk, OAlk, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Alk, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OAlk,

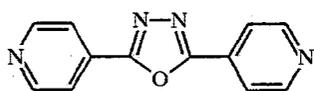
OC(O)Alk, OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Alk, OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OAlk

R<sup>1</sup> = Alk, NHAik, N(Alk)<sub>2</sub>

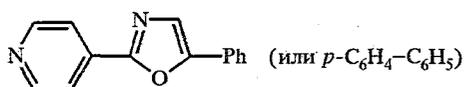
Некоторые жидкокристаллические соединения азинового ряда нашли применение в качестве специфических неподвижных фаз в газовой хроматографии, позволяя успешно разделять, например, трудноразделяемые изомеры углеводородов. Так, 5-R-2-(*n*-R'-фенил)пиримидины (где R и R': C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O; C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>CO или C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COO при n = 1...12) могут служить в качестве стационарных фаз в газохроматографических колонках [59, 60]. Известен пример использования 2-(*n*-нонилоксифенил)-5-гептилпиримидина в газовой капиллярной хроматографии для разделения изомерных алкилбензолов и алкенов [61]. Амфифильные карбоксипроизводные фенилазинов (пиридина, пиразина, пиримидина) с группой C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O дают хорошо упакованные пленки Ленгмюра—Блоджет с более высокими значениями коллапса сжатия, чем пленка из додецилоксидифенилкарбоновой кислоты [62].

Не менее важное применение находят некоторые арил- и гетарилзамещенные пиридины как материалы для нелинейной оптики.

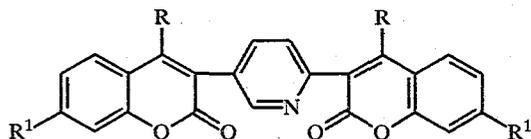
Соединения XVIII—XX находят применение в фотоэлектрических приборах, фотопроводящих контурах, пьезоэлектрических приборах, источниках света для лазерных принтеров и т. д. [63—66], а их четвертичные соли, называемые лазерными красителями, применяются в виде растворов для создания активной среды [66]. Характерной чертой рассматриваемых соединений является наличие в их структуре электронодо-



XVIII



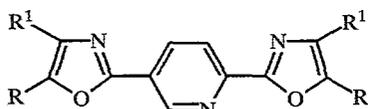
XIX



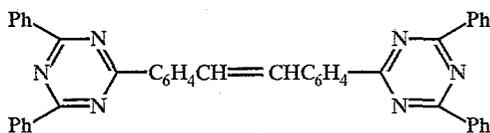
XX



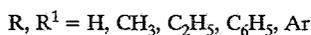
норных группировок, сопряженных с гетероатомом пиридинового цикла, что позволяет эффективно воспринимать подводимую извне энергию и с возможно меньшими потерями преобразовывать ее в лазерное излучение. Благодаря широким спектрам излучения этих красителей возможна плавная перестройка длины волны излучения лазера. Приведенные выше красители обладают сильной флуоресценцией. Это свойство присуще и структурно близким к ним 2,5-бис(2'-оксазолил)пиридинам (XXI), используемым в качестве флуоресцентных отбеливателей для полимеров [67], производным 3-циано-4,6-диарилпиридинов в качестве флуоресцентных красителей [68], а также 4,4'-бис(*s*-триазинил)стильбену (XXII) и 1-(2,4-диметокси-*s*-триазинил)пирену, относящимся к коммерческим флуоресцентным осветлителям для полиэфирных волокон [69, 70]. 2,4-Бис(1-антрахинонил)-6-фенил-*s*-триазин включен в группу важных красящих пигментов [70].



XXI

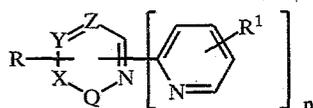


XXII



## 2. КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АРИЛАЗИНОВ

Важным свойством арилазинов является их способность к образованию комплексов, которые находят практическое применение. Так, 2-(4-метилфенил)пиридин в виде комплексов с кобальтом, медью, никелем используется в качестве красителей для полимеров, в частности полистирола [71]. Среди лигандов, с точки зрения их практического использования, наибольшее значение имеют азиновые системы (XXIII), содержащие в качестве заместителей у С-атомов, соседних с N-гетероатомами,  $\alpha$ -пиридилные группировки.



XXIII



Такие  $\alpha$ -пиридилзамещенные азины, и в первую очередь 2,2'-бипиридины, обладают способностью к образованию с ионами переходных металлов (Fe, Cu, Ni, Co, Mn и др.) прочных и интенсивно окрашенных хелатных комплексов, на чем основано их применение в аналитической химии, для разделения и очистки различных образцов, материалов и сред [72—76]. Для  $\alpha$ -пиридилазинов отмечается высокая избирательность при комплексообразовании, что связывают с жесткостью ароматического остова и повышенной ролью стерических факторов. По отношению к иону металла  $\alpha$ -пиридилазины выступают в роли лигандов, предоставляющих свободные электронные пары циклических атомов азота вакантным орбиталям катиона металла; при этом число координационных связей с металлом определяется количеством электронодонорных центров лиганда. Поэтому комплексообразующие свойства у них проявляются значительно сильнее, чем у таких замещенных азинов, как, например, 2-фурилазины [77]. В этом качестве некоторые производные  $\alpha$ -пиридилазинов предлагают использовать как агрохимические фунгициды; полагают, что их фунгицидная активность обусловлена образованием внутрixelатных медных комплексов и изменением биодоступности меди [78].

Хотя сведения о применении и свойствах  $\alpha$ -пиридилазинов как комплексообразователей многочисленны, наибольшее их количество, практическая значимость и широта использования относятся к 2,4,6-трис( $\alpha$ -пиридил)-*s*-триазиину (IX), что, по-видимому, связано как с его синтетической доступностью, так и с хорошими комплексообразующими свойствами этого соединения, проявляющимися прежде всего в скорости образования и устойчивости окраски комплексов [79]. Следует отметить использование этого реагента при определении сернистого ангидрида в отходящих газах различных производств, основанном на восстановлении Fe(III) до Fe(II) и образовании последним окрашенного в фиолетовый цвет хелатного комплекса [80]. Тот же принцип комплексообразования и последующего спектрофотометрирования используется в анализах на железо, хлор, аскорбиновую и мочевую кислоты таких биологических субстратов, как сыворотка и плазма крови, моча, протеинсодержащие жидкие среды, а также при определении содержания холестерина в крови, адреналина, норадrenalина и подобных соединений в лекарственных препаратах [81—86].

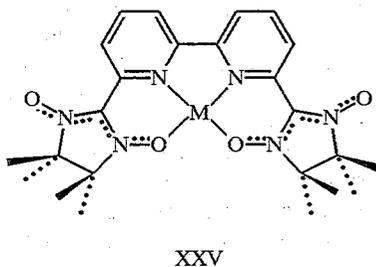
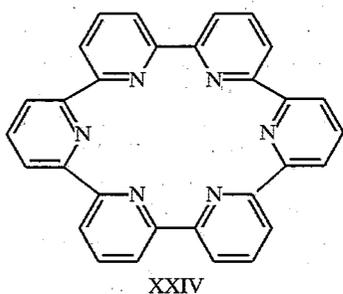
Определение содержания железа с помощью реагента IX осуществляется также при анализе разнообразных неорганических объектов: сплавов алюминия, сталей, образцов металлов, рудных «хвостов», песка [87—90]. Этот реагент используют и при определении меди, кобальта, кадмия, никеля в образцах сплавов, в воде, а также для сепарации металлов посредством селективной экстракции или адсорбции. Экстракционным способом разделяют химические элементы групп актиния и лантана, удаляют следовые количества радиоактивных примесей из сточных вод [91—94]. При адсорбционном разделении в качестве адсорбента берут активированный уголь, импрегнированный смесью соединения IX и йодистого калия. На таком сорбенте отделяют, например, следовые количества меди и кадмия в образцах с большим содержанием железа и алюминия [95]. Сорбент на основе три( $\alpha$ -пиридил)-*s*-триазина IX и тетрафенилбората натрия применяют для удаления небольших примесей железа из пищевых продуктов, вин, водки, пива, безалкогольных напитков и т. д. [96]. Близкий по структуре 2,4,6-трис{2[4-(*n*-сульфофенил)]пиридил}-*s*-триазин также дает возможность определять следовые количества железа в пищевых продуктах и микробиологических препаратах [97]. Кватернизованную форму триспиридилтриазина IX предлагается использовать как электрохромный материал для дисплейных устройств [98]. Аналог соединения IX — 2,4,6-трис( $\gamma$ -пиридил)-*s*-триазин — представляет определенный практический интерес, однако, судя по литературным данным, масштаб его применения не столь

велик по сравнению с  $\alpha$ -аналогом. Имеются сведения о возможном его использовании в качестве экстрагента для удаления фенола из сточных вод [99], в композициях эпоксидных смол, применяемых для герметизации емкостей, для изготовления уплотнений в электро- и радиотехнических устройствах [100], в составе защитных слоев электрофотографических материалов [101].

3-( $\alpha$ -Пиридил)-*as*-триазины X являются специфическими аналитическими реагентами на Cu(I) [102—104], Co(II) [105, 106], Ni(II) [107], Fe(II) [108—112], Pd(II) [113], Ru(II) [114]. Наилучшими реагентами на Fe(II) считаются дисульфокислоты на основе 5,6-дифенилпроизводного X (Ferrozine) [115] и его 5,6-дифурильного аналога (Ferepe S) [116]. Триарильное производное (X, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) рекомендуется использовать в безэлектродном методе покрытия медью при изготовлении печатных плат [117].  $\beta$ -Пиридилный аналог соединения X также оказался пригодным для спектрофотометрического определения Fe(II) в алюминиевых сплавах и порошках [118].

Для пиридилазинов известны и другие практические приложения. Комплексы 2,3-бис- и 2,5-бис( $\alpha$ -пиридил)пиразинов с Ru(II) предлагается использовать в качестве люминесцентных проб, мультиэлектронных катализаторов, компонентов для фоточувствительных процессов благодаря наличию у этих комплексов широких и сильных полос поглощения в видимой области спектра, относительно продолжительной люминесценции и высокому восстановительному потенциалу [119]. Особое место отводится комплексам 2,2'-бипиридина с Ru, Rh, которые являются эффективными гомогенными катализаторами фоторазложения воды под действием солнечного света с целью получения водорода [120], кислорода [120, 121] и фотовосстановления CO<sub>2</sub> до CO, метана, этана, этилена, более сложных органических соединений в зависимости от природы комплекса, наличия в системе коллоидных частиц Pt, Rh, Ru, Os и других компонентов [122].

Можно отметить использование 2,3-бис( $\alpha$ -пиридил)пиразина и 2,4,6-трис( $\alpha$ -пиридил)-*s*-триазина в качестве промоторов в составе катализаторов в производстве спиртов из синтез-газа [123]. В этом процессе получают смесь спиртов состава C<sub>1</sub>...C<sub>4</sub> с относительно высоким содержанием этанола. Комплексы 2,2'-бипиридина с Fe катализируют циклодимеризацию бутадиена с образованием циклоокта-1,5-диена и 4-винилциклогексена [124].

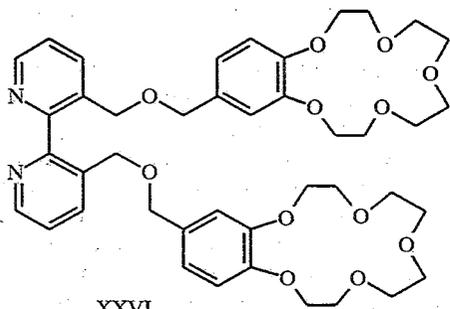


M = Cu(II), Ni(II)

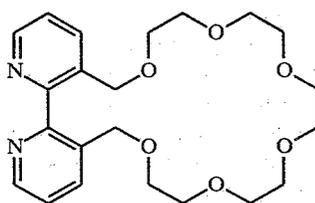
В последнее время внимание исследователей привлекла структура XXIV, которая образована шестью пиридиновыми кольцами и обладает сильными комплексообразующими свойствами [125].

Бирадикальное ди-N-оксильное производное 2,2'-дипиридина образует моноядерные хелатные комплексы (XXV) с Cu(II) и Ni(II), которые при сверхнизких температурах являются антиферромагнетиками [126]. Введение в положения 3 и 3' молекулы 2,2'-бипиридина двух фрагментов бензо[15]краун[5]эфира позволяет построить комплексон XXVI, в который между двумя конформационно подвижными полиэфирными макроциклами

легко внедряется в качестве «гостя» двузарядный катион диквата, что сопровождается окрашиванием в оранжевый цвет реакционной среды [127].



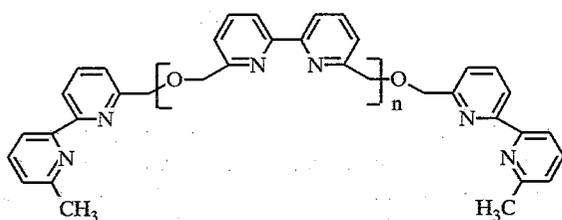
XXVI



XXVII

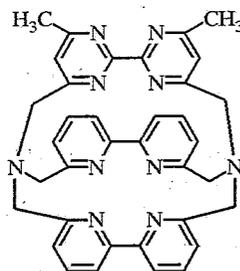
При стерически более жесткой конформации, которая реализуется в хелатном комплексе Ru(II) по бипиридиновым атомам азота соединения XXVI, внедрение молекулы диквата уже не происходит (аллостерический эффект) [128]. Подобный эффект можно наблюдать на примере полиэфира (XXVII), включающего только один макроцикл, размер и гибкость которого изменяются при образовании комплексов по бипиридиновым атомам азота с PdCl<sub>2</sub> и W(CO)<sub>6</sub> [125]. И наоборот, при образовании комплекса XXVII с Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> по макроциклу константа диссоциации палладиевого комплекса уменьшается в 7 раз.

Наличие в лиганде нескольких азиновых фрагментов позволяет построить супрамолекулярные структуры [129]. Установлено, что при взаимодействии открытых бипиридиновых полиэфира (XXVIII) с Ag(I) и Cu(I) образуются геликаты, состоящие из двух закрученных в спираль молекул, скрепленных несколькими металл-хелатными связями [130, 131].



XXVIII

n = 1, 2, 3



XXIX

В ряду макроциклических криптанов, построенных на основе бигетариллов, определенный интерес для молекулярной электроники может представить 2,2'-бипиридиноновый аналог (XXIX), который дает с Eu(III) криптат, обладающий люминесценцией с хорошими характеристиками поглощения и эмиссии [132].

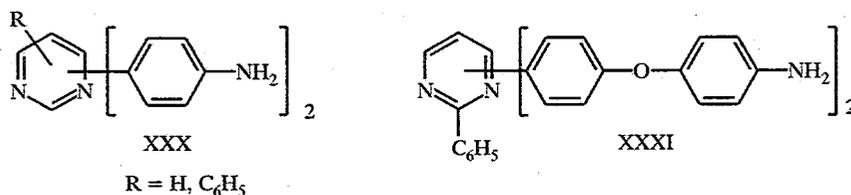
### 3. АРИЛАЗИНЫ В КАЧЕСТВЕ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Среди арилазинов своей практической значимостью выделяются ди- и триаминопроизводные, способные образовывать при взаимодействии с диангидами ароматических тетракарбонных кислот полимерные молекулы полиамидокислот, которые после химической или термической имидизации трансформируются в высокомолекулярные полиимиды. Такого рода ароматические полиимиды (или полиаримиды) относятся к числу самых перспективных классов органических полимеров для современной техники;

поскольку обладают наиболее высокой термической устойчивостью среди всех ныне существующих органических материалов и комплексом других ценных технических свойств [133—136]. Потребность в таких материалах постоянно растет.

Присущую полиаримидам бензольного ряда высокую термостабильность, хорошие деформационно-прочностные свойства, химическую инертность, радиационную стойкость и оптимальные диэлектрические характеристики связывают с особенностями их химического строения — наличием в основной цепи чередующихся ароматических и имидных циклов, сравнительно высокой степенью симметрии и сильным межмолекулярным взаимодействием полимерных цепей [137]. Одним из путей повышения термостойкости полимеров является введение в основную цепь полиимидов гетероциклических фрагментов и в их числе представителей азинового ряда — остатков пиридина, пиразина, пиримидина, хиноксалина, триазина.

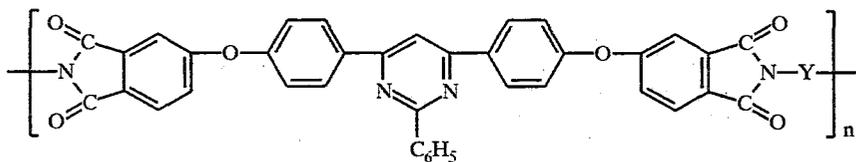
В отличие от чисто ароматических, полиаримиды, содержащие гетероциклические фрагменты, выдерживают более высокие температуры [135]. На основе 2,4-, 2,5- и 4,6-бис(*n*-аминофенил)пиримидинов (XXX), в том числе и с фенильными группами в пиримидиновом кольце, были получены полиимидные материалы (пленки и волокна) с термостабильностью, заметно превосходящей термостабильность широко применяемых в промышленности полиимидных материалов на основе ароматических диаминов [133, 138, 139]. Синтезированы также полиимиды на основе 2-фенил-4,6-бис(*n*-аминофеноксифенил)пиримидина (XXXI) [140].



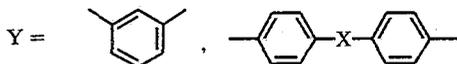
Полиимиды на основе 2,4- и 4,6-бис(*n*-аминофенил)пиримидинов имеют достаточно близкие деформационно-прочностные характеристики. В то же время полиимиды из 2,5-бис(*n*-аминофенил)пиримидина обладают наиболее высокими характеристиками по сравнению с другими пиримидинсодержащими полиимидами, что связано с линейным строением 2,5-изомера. Показательно также, что и термостойкость этих полиимидов оказывается наиболее высокой [138]. Так, разрывная прочность ( $\sigma$ ) полиимидных пленок, полученных на основе этих диаминов и пиромеллитового диангидрида (полипиромеллитимиды, ППИ), составляет соответственно 151, 226 и 243 МПа для 2,4-, 4,6- и 2,5-изомеров. Те же пленки из ППИ имеют модуль упругости ( $E$ ) 3,10 ГПа для первых двух изомеров и 8,44 ГПа для последнего [138, 140]. Из сопоставления опубликованных данных [138—140] следует, что прочностные показатели полиимидов ухудшаются при наличии фенильного заместителя в гетероцикле по сравнению с незамещенными аналогами.

Включение пиримидинового фрагмента в диангидридную составляющую приводит к полиимидам (XXXII), уступающим по прочностным характеристикам, но превосходящим по термостабильности полиимиды, у которых тот же фрагмент находится в диаминной составляющей [140, 141].

Сравнительное изучение термоокислительной устойчивости гетероциклических ППИ (XXXIII) выявило повышение термической стабильности полиимидных цепей при «насыщении» их ароматическими и гетероароматическими циклами [141]. Так, температура, при которой происходит потеря 5% массы ППИ, составляет 340 °С (в случае XXXIIIа), 450 °С (XXXIIIб), 460 °С (XXXIIIв) и повышается до 490 °С (XXXIIIг) и 540 °С (XXXIIIд,е),

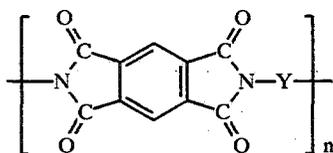


XXXII

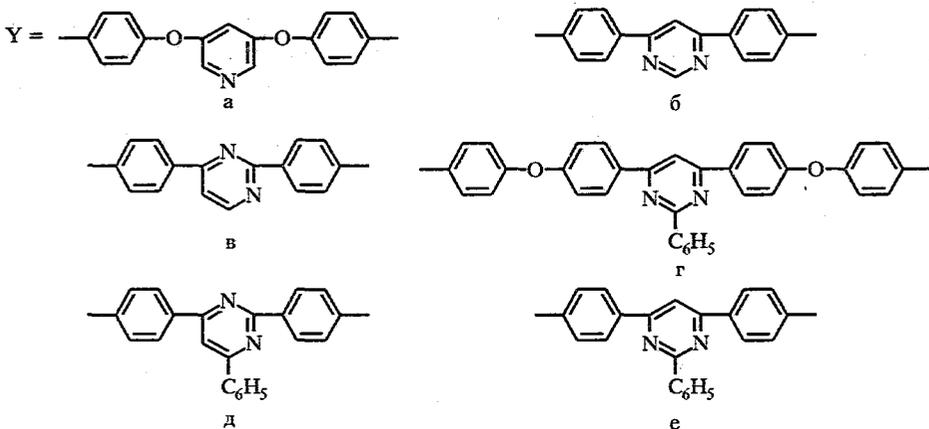


X = O, OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O, CH<sub>2</sub>, S, SO<sub>2</sub> и др.

причем для пиридиновых ППИ XXXIIIг—е потеря 50...70% массы наблюдается при температурах выше 600 °С, тогда как для других ППИ это происходит обычно при температурах 500...600 °С [141]. В ППИ XXXIIIг—е пиридиновые циклы как бы «упрятаны» внутри макромолекулы объемными фенильными заместителями, что ингибирует протекание окислительных процессов. Отсутствие же фенильных заместителей в полимерных цепях ППИ XXXIIIб и XXXIIIв заметно понижает их термоокислительную устойчивость. Похожий результат был получен для полиимидов на основе тех же диаминов и диангида дибензидрофосфоновой кислоты [141].

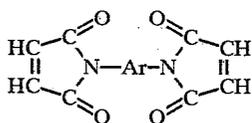


XXXIII

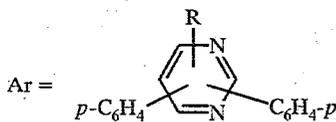


Наиболее полные сведения о применении гетероциклических диаминов в качестве мономеров при получении полимерных материалов приводятся для 2,5-бис(аминофенил)пиридина. На его основе получены высокопрочные и высокотермостойкие полиимидные пленки и волокна [142—144]. Выдающиеся прочностные свойства полиимидов объясняют особенностью их надмолекулярной структуры, а именно высокой плотностью упаковки цепей полимера, связанной со спецификой межмолекулярных контактов при сдвиговой укладке полиимидных цепей с пиридиновыми циклами [145, 146].

Бис(аминофенил)пиридины использованы также в синтезе непредельных производных ароматических диаминов — N,N'-бисмалеимидов

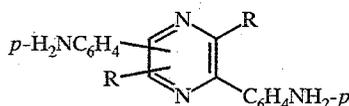


XXXIV



R = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

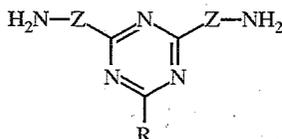
(XXXIV), на основе которых может быть реализован другой подход к созданию термостойких полимеров, заключающийся в присоединении диаминов по двойным связям бисмалеимида и последующей полимеризации с образованием сшитых трехмерных структур без выделения летучих продуктов, что дает возможность получать непористые объемные изделия [147]. Включение в основную полимерную цепь гетероароматических фрагментов обеспечивает оптимальную термостойкость и механическую прочность полимера.



XXXV

R = H, CH<sub>3</sub>

Арилзамещенные пиразины с аминофенильными группами в положениях 2,5 или 2,6 пиразинового цикла (XXXV), аналогично пиримидиновым аналогам XXX, пригодны для получения термостойких полиимидов [148] и в качестве отвердителей эпоксидных смол [149]. Бис(аминофенил)-*s*-триазины (XXXVI) широко используются для получения полиимидных пресс-порошков, пленок и слоистых пластиков, обладающих высокой термостойкостью и прочностью [150, 151]. Полиимидная пленка на основе 2-фенил-4,6-бис(*n*-аминофенил)-*s*-триазина сохраняет массу при нагревании до 530 °С, остается гибкой и не рвется после 1560 ч испытаний при 300 °С [150]. Имеются также сведения о получении и свойствах полиимидов, содержащих триазиновое кольцо в диангидридном фрагменте [151—153].



XXXVI

Z = *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, cyclo-Alk, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*

X = O, S, SO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, CO, CHAlk, CHAr

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, N(Alk)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, N(Ar)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

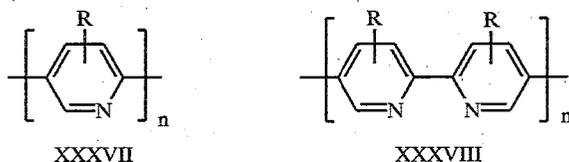
Изучены термические свойства полиэфира и полиамидов, полученных поликонденсацией 2-фенокси-4,6-бис(*n*-хлоркарбонилфенил)-*s*-триазина с этиленгликолем, *n*-фенилендиамином и гексаметилендиамином. Отмечено, что наличие кислородного мостика между триазиновым кольцом и карбоксифенильной группой приводит к понижению тепло- и термостойкости полимеров [153], аналогично тому, как это наблюдалось для полиимидов из 2,5-бис(*n*-аминофенокси)-4,6-дифенилпиримидина [154] и 2,5-бис(*n*-аминофенил)пиримидина [138]. Ароматические полиэфиры, полученные реакцией сополимеризации бис(гидроксифенил)пиримидинов с гидроксифенилсульфонами, обладают пониженной вязкостью, хорошей растворимостью в органических растворителях, высокой температурой размягчения и достаточной термостойкостью [155].

В ряду пиридина известны бис(аминофенил)пиридины [156], однако сведения об их использовании для получения полимеров отсутствуют. В синтезе полиимидов были применены лишь близкие по структуре мономеры: 2,6- и 3,5-бис(аминофенокси)пиридины [141, 157], 4,4'-диамино-2,2'-бипиридин [158], фениленбис(оксипиридиламины) [159], а также диангидриды 2,3,5,6-пиридинтетракарбоновой кислоты и 3,5-бис(3',4'-дикарбоксифенокси)пиридина [160].

Сопоставление термических свойств полиимидов, полученных на основе ароматических диаминов и бис(аминофенил)азинов, демонстрирует преимущества последних. Это превосходство по термостойкости над чисто ароматическими полиимидами позволяет использовать такие полимеры для получения из них волокон, пленок, адгезивов, композиций с конструкционными материалами, способных работать при повышенных температурах [161].

На основе 3,6-бис(*n*-фторфенил)пиридазина и бисфенола А получен другой класс полимеров с гетероароматическим фрагментом в основной цепи — полиарилловые эфиры ряда пиридазина [162]. Показана также возможность использования в качестве мономера 4-(2,4-дихлор-*s*-триазинил)стирола и вовлечения его в процесс сополимеризации со стиролом, приводящий к получению полимера с активными атомами хлора [163]. Диаминотриазины с фенильной [164] или имидазольными [165] группировками в триазиновом кольце могут быть вовлечены в полимеризацию с формальдегидом и фенолом для приготовления полимерных покрытий [164] и в реакцию с эпокси соединениями для отверждения резин [165].

*л*-Сопряженные полимеры, состоящие из 42...300 мономерных единиц пиридина (XXXVII) и бипиридина (XXXVIII) и имеющие строго стержнеобразное строение, обладают своеобразными свойствами [166].



Так, вытянутая пленка поливинилового спирта, покрытая этими полимерами, имеет свойства поляризатора света с высоким дихроичным отношением. Разбавленные растворы поли(пиридиндиила-2,5) и поли(2,2'-бипиридиндиила-5,5') обладают флуоресценцией, причем цвет изменяется от желтого до голубого при *n*-комплексобразовании. Кроме того, некоторые из таких комплексов с Ru(II), Ni(II), Ni(0), Fe(III) катализируют фотовыделение водорода из воды и восстановление CO<sub>2</sub> [166]. Сообщается о получении полигетероариленов, содержащих в основной цепи полимера фрагмент *as*-триазина [135].

Бисхлорметильные и бистрихлорметильные производные арил-*s*-триазинов находят применение в полимерной химии в качестве инициаторов полимеризации [167—169] и могут быть использованы в составе композиций для регистрации оптической информации при фотолиитографии [170—174], для записи голограмм [175], в составе электронопучковых резистов при производстве полупроводниковых устройств [176, 177], в фоточувствительных композициях для получения видимого [172, 178] или негативного изображения [179], при формировании микрокапсул для жидкокристаллических дисплейных устройств [180] и в составе свето- и теплочувствительных регистрирующих материалов [181].

Данный обзор подготовлен при финансовой поддержке Международного научного фонда и Правительства РФ, грант NQN300.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shibamoto T.* // *Koryo*. — 1975. — Vol. 111. — P. 69; *C. A.* — 1976. — Vol. 84. — 149375.
2. *Vitzthum O. G., Werkhoff P., Hubert P.* // *J. Food Sci.* — 1975. — Vol. 40. — P. 911; *C. A.* — 1975. — Vol. 83. — 130246.
3. *Pat. 6906582 S. African / M. Duenger* // *C. A.* — 1970. — Vol. 73. — 106474.
4. *Thomas A. F., Bassols F.* // *J. Agric. Food Chem.* — 1992. — Vol. 40. — P. 2236; *C. A.* — 1992. — Vol. 117. — 211047.
5. *Ishihara M., Tsuneya T., Shiga M., Kawashima S., Yamagishi K., Yoshida F., Sato H., Uneyama K.* // *J. Agric. Food Chem.* — 1992. — Vol. 40. — P. 1647; *C. A.* — 1992. — Vol. 117. — 137400.
6. *Domínguez X. A., Fuente G., Gonzalez A. G., Reina M., Timon I.* // *Heterocycles*. — 1988. — Vol. 27. — P. 35.
7. *Brophy J. J., Cavill G. W. K.* // *Heterocycles*. — 1980. — Vol. 14. — P. 477.
8. *Ohloff G., Flament I.* // *Heterocycles*. — 1978. — Vol. 11. — P. 663.
9. *Nishimura O., Masuda H., Mihara S.* // *Koryo*. — 1990. — Vol. 165. — P. 91; *C. A.* — 1990. — Vol. 113. — 210350.
10. *Coleman W. M.* // *J. Chromatogr. Sci.* — 1992. — Vol. 30. — P. 159.
11. *Matsushima S., Ohsumi T., Sugawara S.* // *Agric. Biol. Chem.* — 1983. — Vol. 47. — P. 507; *C. A.* — 1983. — Vol. 98. — 195196.
12. *Лум Э.* // Биогенез природных соединений / Пер. с англ. — М.: Мир, 1965. — Гл. 17. (*Leete E.* // *Biogenesis of Natural Compounds* / Ed. P. Bernfeld. — Oxford e. a.: Pergamon Press, 1963. — Ch. 17).
13. *Kem W. R., Scott R. N., Duncan J. H.* // *Experientia*. — 1976. — Vol. 32. — P. 684; *C. A.* — 1976. — Vol. 85. — 59926.
14. *Cruskie M. P., Zoltewicz J. A., Abboud K. A.* // *J. Org. Chem.* — 1995. — Vol. 60. — P. 7491.
15. *Alreja B. D., Kattige S. L., Lal B., de Souza N. J.* // *Heterocycles*. — 1986. — Vol. 24. — P. 1637.
16. *Aoki M., Ohtsuka T., Itezone Y., Yokose K., Furihata K., Seto H.* // *Tetrah. Lett.* — 1991. — Vol. 32. — P. 221.
17. *Токарева Л. Н., Гальперн Г. Д., Котова А. В., Леонов И. Д.* // *Нефтехимия*. — 1967. — Т. 7. — С. 790.
18. *Summers L. A.* // *Adv. Heterocycl. Chem.* — 1984. — Vol. 35. — P. 281.
19. *Pat. 5077142 US / Y. Sakon, T. Ohnuma, M. Hashimoto, S. Saito, T. Tsutsui, C. Adachi* // *C. A.* — 1992. — Vol. 117. — 16862.
20. *Pat. 255764 Czech. / S. Bohm, A. Stadlik, J. Kuthan, O. Richter* // *C. A.* — 1989. — Vol. 111. — 194603.
21. *Pat. 256977 Czech. / A. Kurfuerst, P. Lhotak, J. Kuthan, O. Richter* // *C. A.* — 1989. — Vol. 111. — 115053.
22. *Krufürst A., Lhotak P., Petru M., Kuthan J.* // *Coll. Czech. Chem. Commun.* — 1989. — Vol. 54. — P. 462.
23. *Pater R.* // *J. Heterocycl. Chem.* — 1970. — Vol. 7. — P. 1113.
24. *Pat. 1396684 Fr. / CIBA Ltd.* // *C. A.* — 1965. — Vol. 63. — 9964.
25. *Маския Л.* // Добавки для пластических масс. — М.: Химия, 1978. — С. 144.
26. *Pat. Appl. 280654 Eur. / G. Reinert, K. Burdeska* // *C. A.* — 1989. — Vol. 110. — 77445.
27. *Otterstedt J.-E. A., Pater R.* // *J. Heterocycl. Chem.* — 1972. — Vol. 9. — P. 225.
28. *Pat. 3787428 US / J.-E. A. Otterstedt, R. Pater* // *РЖХим.* — 1975. — 4Н261П.
29. *Pat. 3896125 US / B. Helmo, H. P. Jakob, H. Heller* // *C. A.* — 1976. — Vol. 84. — 5828.
30. *Pat. Appl. 453405 Eur. / M. Slongo, J. L. Birbaum, J. Rody, A. Valet* // *C. A.* — 1992. — Vol. 116. — 41487.
31. *Pat. Appl. 03190864 Jap. / M. Sudo, T. Muraki, E. Kawachi, Y. Kawachi* // *C. A.* — 1991. — Vol. 115. — 280067.
32. *Grabowska A., Kaczmarek L.* // *Pol. J. Chem.* — 1992. — Vol. 66. — P. 715; *C. A.* — 1992. — Vol. 117. — 211699.
33. *Offen. 2155453 BRD / H. Brunetti* // *C. A.* — 1972. — Vol. 77. — 62782.

34. Pat. Appl. 61179245 Jap. / *T. Ozeki, M. Yagi, T. Haruna, H. Takahashi* // C. A. — 1987. — Vol. 106. — 34036.
35. *Келарев В. И., Караханов Р. А., Мкртчян В. Р., Кокосова А. С.* // Хим. технол. топлив и масел. — 1990. — № 5. — С. 32; C. A. — 1990. — Vol. 113. — 100538.
36. *Tran T. S., Vu M. D., Thai H.* // Tap Chi Hoa Hoc. — 1986. — Vol. 24. — P. 22; C. A. — 1987. — Vol. 106. — 177380.
37. Pat. Appl. 02300259 Jap. / *M. Horio, T. Misumi* // C. A. — 1991. — Vol. 114. — 230115.
38. Pat. 4501689 US / *M. Yanagawa* // C. A. — 1985. — Vol. 102. — 222327.
39. Pat. Appl. 59159872 Jap. / *Yokohama Rubber Co.* // C. A. — 1985. — Vol. 102. — 133162.
40. Pat. Appl. 03256048 Jap. / *E. Takahashi, T. Morikawa, H. Haruta* // C. A. — 1992. — Vol. 116. — 162556.
41. Pat. Appl. 01229241 Jap. / *K. Ogi, T. Yoshizawa, H. Sakamoto* // C. A. — 1990. — Vol. 112. — 169016.
42. Pat. Appl. 63301035 Jap. / *T. Kamamura, S. Goto, Y. Suda* // C. A. — 1989. — Vol. 111. — 105859.
43. Pat. Appl. 62196648 Jap. / *A. Ezaki, H. Akamatsu, N. Kagawa* // C. A. — 1988. — Vol. 108. — 121982.
44. Pat. Appl. 62187837 Jap. / *H. Sakamoto, Y. Kaneko, H. Ninomiya* // C. A. — 1988. — Vol. 109. — 29973.
45. Pat. Appl. 62156654 Jap. / *H. Sakamoto, Y. Kaneko, H. Ninomiya* // C. A. — 1987. — Vol. 107. — 225938.
46. А. с. 1173375 СССР / *А. С. Трофимов, В. И. Ерошкин, В. П. Кривопапов, Т. А. Андреева, В. П. Мамаев* // Б. И. — 1985. — № 30. — С. 193.
47. *Андреева Т. А., Ерошкин В. И., Кривопапов В. П., Мамаев В. П., Трофимов А. С.* // Автометрия. — 1991. — № 4. — С. 3.
48. А. с. 1819004 СССР / *Т. А. Андреева, В. И. Ерошкин, В. П. Кривопапов, Е. Б. Николаенкова, В. П. Мамаев* // Б. И. — 1995. — № 10. — С. 252.
49. *Добриков М. И., Мищенко Е. Л., Шишкин Г. В.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. — 1989. — Вып. 3. — С. 133.
50. *Truchlik S., Kabatova V., Dimun M., Zeman S.* // Termochim. Acta. — 1985. — Vol. 92. — P. 205; C. A. — 1986. — Vol. 105. — 42130.
51. NASA Contact. Rep. 1975 // Sci. Tech. Aerosp. Rep. — 1976. — Vol. 14. — N 76-22397; C. A. — 1976. — Vol. 85. — 145386.
52. Pat. Appl. 59177566 Jap. / *Ricoh Co.* // C. A. — 1985. — Vol. 102. — 87608.
53. Offen. 3902453 BRD / *V. M. Ostrovskaya, O. T. Lushina, L. V. Lomakina, M. S. Aksenova, I. A. Krasavin, V. A. Inshakova, E. K. Mamaeva, V. P. Mamaev, V. P. Krivopalov, O. A. Zagulyaeva* // C. A. — 1991. — Vol. 114. — 258778.
54. А. с. 1178819 СССР / *В. М. Островская, Л. В. Ломакина, Н. А. Фомин, М. С. Аксенова, О. Н. Гаричева, А. В. Иващенко, В. П. Мамаев, В. П. Кривопапов, И. Г. Гак* // Б. И. — 1985. — № 34. — С. 94.
55. Offen. 3309000 BRD / *V. M. Ostrovskaya, L. V. Lomakina, N. A. Fomin, M. S. Aksenova, O. N. Garicheva, A. V. Ivashchenko, V. P. Mamaev, V. P. Krivopalov, I. G. Gakh* // C. A. — 1985. — Vol. 102. — 89346.
56. *Ivashchenko A. V.* // Dichroic dyes for liquid crystal displays. — London e. a.: CRC Press, 1994. — P. 190.
57. *Pelzl G., Zschke H., Demus D.* // Displays. — 1985. — Vol. 6, N 3. — P. 141; C. A. — 1986. — Vol. 104. — 12916.
58. Offen. 3408042 BRD / *D. Demus, H. Zschke, G. Pelzl, H. Enzenberg, A. Isenberg* // C. A. — 1985. — Vol. 102. — 158242.
59. Pat. 95892 DDR / *H. Zschke, H. Schubert, F. Kuschel, F. Dinger, D. Demus* // C. A. — 1974. — Vol. 80. — 32446.
60. *Kraus G., Kolbe A.* // J. Chromatogr. — 1978. — Vol. 147. — P. 17; C. A. — 1978. — Vol. 88. — 79522.
61. *Sojak L., Kraus G., Ostrovsky I., Kralovicova E., Krupcik J.* // J. Chromatogr. — 1981. — Vol. 206. — P. 475; C. A. — 1981. — Vol. 94. — 219065.
62. *Isomura K., Oozono Y., Takehara K., Taniguchi H., Era M., Tsutsui T., Saito S.* // Thin Solid Films. — 1989. — Vol. 178. — P. 351.
63. Pat. Appl. 01185527 Jap. / *Y. Shudo, K. Ujiie, M. Sasaki, M. Hashimoto* // C. A. — 1990. — Vol. 112. — 87907.
64. Pat. Appl. 3641024 BRD / *D. Dorsch, R. Eidenschink, B. Rieger, G. Marowsky* // C. A. — 1989. — Vol. 110. — 15768.
65. *Frazier C. C., Cockerham M. P., Chauchard E. A., Lee C. H.* // J. Opt. Soc. Am., B: Opt. Phys. — 1987. — Vol. 4. — P. 1899; C. A. — 1988. — Vol. 108. — 46448.
66. Pat. 4506368 US / *L. A. Lee* // C. A. — 1985. — Vol. 102. — 229283.

67. Pat. 7414849 Jap. / *M. Matsuo, T. Sakaguchi, Y. Muroyama, N. Akamatsu* // C. A. — 1975. — Vol. 82. — 45070.
68. Pat. Appl. 04279568 Jap. / *H. Muramatsu, K. Shibata, M. Matsui* // C. A. — 1993. — Vol. 118. — 61532.
69. *Waring D. R.* // Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Vol. 1. Part 1 / Eds. A. R. Katritzky, C. W. Rees. — Oxford e. a.: Pergamon Press, 1984. — P. 339.
70. *Zollinger H.* // Color Chemistry. — Weinheim: VCH, 1987. — P. 191, 207.
71. *Allan J. R., Carson B. R., Gerrard D. L., Birnie J.* // Eur. Polymer J. — 1990. — Vol. 26. — P. 241; C. A. — 1990. — Vol. 112. — 236361.
72. *Пилипенко А. Т., Фалендыш Е. П.* // Усп. химии. — 1972. — Т. 41. — С. 2094.
73. *Butte W. A., Case F. H.* // J. Org. Chem. — 1961. — Vol. 26. — P. 4690.
74. *Lafferty J. J., Case F. H.* // J. Org. Chem. — 1967. — Vol. 32. — P. 1591.
75. *Schult A. A., Wu J. F., Case F. H.* // Talanta. — 1976. — Vol. 23. — P. 543.
76. *Belcher R., Khuchawar M. Y., Stephen W. I.* // J. Chem. Soc. Pak. — 1989. — Vol. 11. — P. 185; C. A. — 1990. — Vol. 113. — 40625.
77. *Khuchawar M. Y., Memon Z. P.* // J. Chem. Soc. Pak. — 1983. — Vol. 5. — P. 55; C. A. — 1983. — Vol. 99. — 224246.
78. *Kelly-Basetti B. M., Cundy D. J., Pereira S. M., Sasse W. H. F., Savage G. P., Simpson G. W.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. — 1995. — Vol. 5. — P. 2989.
79. *Solem E., Seiffert U. B., Jalner U. B., Kaul M., Behnken L. J., Froehlich K., Zirker M.* // J. Clin. Chem. Clin. Biochem. — 1988. — Vol. 26. — P. 697; C. A. — 1989. — Vol. 110. — 53997.
80. *Stephens B. G., Suddeth H. A.* // Analyst. — 1970. — Vol. 95, N 1126. — P. 70.; C. A. — 1970. — Vol. 72. — 96408.
81. *Yoneda E., Takehisa M., Kochi K., Yashima H.* // Hiroshima-kenritsu Byoin Nempo. — 1978. — Vol. 10. — P. 97; C. A. — 1979. — Vol. 90. — 134683.
82. Pat. Appl. 8302670 PCT Int. / *T. W. Stephens* // C. A. — 1983. — Vol. 99. — 209285.
83. *Day B. R., Williams D. R., Marsh C. A.* // Clin. Biochem. — 1979. — Vol. 12. — P. 22; C. A. — 1979. — Vol. 90. — 147988.
84. Pat. Appl. 79134694 Jap. / *M. Unoki, M. Fujiwara, T. Aoyama, A. Kaku, S. Shin* // C. A. — 1980. — Vol. 92. — 72293.
85. Pat. Appl. 5932867 Jap. / *Wako Pure Chem. Ind., Ltd.* // C. A. — 1984. — Vol. 100. — 171198.
86. *Sankar D. G., Sastry C. S. P., Reddy M. N., Aruna M.* // Indian J. Pharm. Sci. — 1988. — Vol. 50. — P. 178; C. A. 1988. — Vol. 109. — 237154.
87. *Tsurubou S., Sakai T.* // Gifu Shika Daigaku Shingakubu Kenkyu Hokoku. — 1983. — Vol. 9. — P. 91; C. A. — 1984. — Vol. 100. — 131635.
88. *Mehra M. C., Satake M., Chang L. F., Singh H. B.* // Microchem. J. — 1985. — Vol. 31. — P. 392; C. A. — 1985. — Vol. 103. — 115224.
89. *Hazaxupo T., Camake M., Пурю Б. К.* // ЖАХ. — 1985. — Т. 40. — С. 1601.
90. *Sasaki Y.* // Anal. Chim. Acta. — 1978. — Vol. 98. — C. 335; C. A. — 1978. — Vol. 89. — 70395.
91. *Musikas C., Vitorge P., Fitoussi R., Bonnin M., Patevialard-Goudou D.* // Radioact. Waste Manage. — 1982. — Vol. 6. — P. 255; C. A. — 1983. — Vol. 98. — 61821.
92. Pat. Appl. 70226 Eur. / *M. Bonnin, C. Musikas, P. Vitorge* // C. A. — 1983. — Vol. 98. — 206331.
93. *Musikas C.* // Actinide / Lantanide Sep., Proc. Int. Symp. — 1984. — P. 19; C. A. — 1986. — Vol. 104. — 97383.
94. *Vitart X., Musikas C., Pasquiou J. Y., Hoel P.* // J. Less-Common Met. — 1986. — Vol. 122. — P. 275; C. A. — 1986. — Vol. 105. — 230344.
95. *Okutani T., Oishi Y., Uchida K., Arai N.* // Nippon Kagaku Kaishi. — 1986. — N 7. — P. 853; C. A. — 1986. — Vol. 105. — 145145.
96. *Puri B. K., Satake M., Kano G., Usami S.* // Anal. Chem. — 1987. — Vol. 59. — P. 1850; C. A. — 1987. — Vol. 107. — 50990.
97. *Hoyle W. C., Benga J.* // Talanta. — 1980. — Vol. 27(11B). — P. 963; C. A. — 1981. — Vol. 94. — 135331.
98. Pat. Appl. 79159383 Jap. // *H. Kato, S. Tomura, Y. Wada* // C. A. — 1980. — Vol. 93. — 35032.
99. Pat. Appl. 2095253 GB / *S. Yasuda, T. Kurohara, A. Taguro* // C. A. — 1983. — Vol. 98. — 7905.
100. Pat. Appl. 61133227 Jap. / *H. Kagawa* // C. A. — 1987. — Vol. 106. — 68436.
101. Pat. Appl. 57171343 Jap. / *Fuji-Xerox Co.* // C. A. — 1983. — Vol. 99. — 222378.
102. *Lin J. L., Satake M., Puri B. K.* // Analysis. — 1985. — Vol. 13. — P. 141; C. A. — 1985. — Vol. 102. — 230982.
103. *Nagahiro T., Uesugi K., Satake M., Puri B. K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1985. — Vol. 58. — P. 1115; C. A. — 1985. — Vol. 102. — 230998.
104. *Nagahiro T., Satake M., Puri B. K.* // Indian J. Chem. Sect. A. — 1986. — Vol. 25A. — P. 99; C. A. — 1986. — Vol. 105. — 17316.

105. Mehra M. C., Nagahiro T., Satake M. // *Microchem. J.* — 1986. — Vol. 33. — P. 198; C. A. — 1986. — Vol. 105. — 34724.
106. Lin J. L. // *J. Chin. Chem. Soc.* — 1984. — Vol. 31. — P. 395; C. A. — 1985. — Vol. 102. — 231038.
107. Sakai T., Ohno N., Ichinobe N., Sasaki H. // *Anal. Chim. Acta.* — 1989. — Vol. 221. — P. 109; C. A. — 1990. — Vol. 112. — 68943.
108. Nagahiro T., Satake M., Puri B. K., Lin J. L. // *Microchim. Acta.* — 1984. — Vol. 1. — P. 85; C. A. — 1984. — Vol. 100. — 95754.
109. Nagahiro T., Uesugi K., Mehra M. C., Satake M. // *Talanta.* — 1984. — Vol. 31. — P. 1112; C. A. — 1985. — Vol. 102. — 71944.
110. Tsurubou S., Sakai T. // *Analyst.* — 1984. — Vol. 109. — P. 1397; C. A. — 1985. — Vol. 102. — 105280.
111. Smith F. E., Herbert J., Gaudin J., Hennessy D., Reid G. R. // *Clin. Biochem.* — 1984. — Vol. 17. — P. 306; C. A. — 1985. — Vol. 102. — 2800.
112. Pat. Appl. 331065 Eur. / P. Fossati, H. Heidenreich, K. Wehling, H. Hugl // C. A. — 1990. — Vol. 112. — 232275.
113. Sakai T., Ohno N., Mori T., Sasaki H. // *Bunseki Kagaku.* — 1988. — Vol. 37. — P. 488; C. A. — 1988. — Vol. 109. — 176300.
114. Tsurubou S., Sakai T. // *Bunseki Kagaku.* — 1984. — Vol. 33. — P. 139; C. A. — 1984. — Vol. 100. — 202606.
115. Stookey L. L. // *Anal. Chem.* — 1970. — Vol. 42. — P. 779.
116. Artiss J. D., Strandbergh D. R., Zak B. // *Microchem. J.* — 1983. — Vol. 28. — P. 275; C. A. — 1983. — Vol. 98. — 194474.
117. Pat. Appl. 59211564 Jap. / Toshiba Corp. // C. A. — 1985. — Vol. 102. — 135950.
118. Nagahiro T., Uesugi K., Satake M. // *Anal. Sci.* — 1985. — Vol. 1. — P. 359; C. A. — 1986. — Vol. 104. — 141262.
119. Denti G., Campagna S., Sabatino L., Serroni S., Ciano M., Balzani V. // *Inorg. Chem.* — 1990. — Vol. 29. — P. 4750; C. A. — 1990. — Vol. 113. — 223397.
120. Замараев К. И., Пармон В. Н. // *Успехи химии.* — 1983. — Т. 52. — С. 1433; *Russ. Chem. Rev.* — 1983. — Vol. 52. — P. 817.
121. Rotzinger F. P., Munavalli S., Comte P., Hurst J. K., Gratzel M., Pern F.-J., Frank A. J. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1987. — Vol. 109. — P. 6619.
122. Willner I., Maidan R., Mandler D., Dürr H., Dörr C., Zengerle K. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1987. — Vol. 109. — P. 6080.
123. Pat. 4605677 US / J. F. Knifton // C. A. — 1986. — Vol. 105. — 174807.
124. Yamamoto A., Morifuji K., Ikeda S., Saito T., Uchida Y., Misano A. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1968. — Vol. 90. — P. 1878.
125. Gokel G. W. // *Crown Ethers and Cryptands.* — Cambridge: The Royal Soc. Chem., 1994. — P. 55, 167.
126. Luneau D., Laugier J., Rey P., Ulrich G., Ziessel R., Legoll P., Drillon M. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1994. — N 6. — P. 741.
127. Sliwa W., Chrastek L., Mielniczak M. // *Heterocycles.* — 1993. — Vol. 36. — P. 1645.
128. Beer P. D., Rotin P. D. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1988. — N 1. — P. 52.
129. Potts K. T., Raiford K. A. G., Keshavarz K. M. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1993. — Vol. 115. — P. 2793.
130. Lehn J.-M., Rigault A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1988. — Vol. 27. — P. 1095.
131. Lehn J.-M., de Vains J.-B. R. // *Helv. Chim. Acta.* — 1992. — Vol. 75. — P. 1221.
132. Garrett T. M., Koert U., Lehn J.-M., Rigault A., Meyer D., Fischer J. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1990. — N 7. — P. 557.
133. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. — Л.: Наука, 1983. — 307 с.
134. Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиоров И. Новое в области термостойких полиимидов. — Душанбе: Дониш, 1986. — 103 с.
135. Коршак В. В., Русанов А. Л. // *Успехи химии.* — 1983. — Т. 52. — С. 812.
136. Polyimides / Eds. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother. — Glasgow, London: Blackie, 1990. — 352 p.
137. Котон М. М. // *Высокомол. соед.* — 1971. — Т. 13А. — С. 1348.
138. Котон М. М., Мамаев В. П., Кудрявцев В. В., Некрасова Е. М., Боровик В. П., Мелешко Т. К., Артемьева В. Н., Дергачева Е. Н. // *ЖПХ.* — 1987. — Т. 60. — С. 1851.
139. Котон М. М., Мамаев В. П., Дубнова А. М., Некрасова Е. М. // *Высокомол. соед.* — 1978. — Т. 20Б. — С. 792.
140. Мамаев В. П., Боровик В. П., Котон М. М., Киселева Т. М., Некрасова Е. М., Дергачева Е. Н., Николаева С. Н., Федорова Г. Н. // *Высокомол. соед.* — 1983. — Т. 25Б. — С. 102.
141. Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н., Некрасова Е. М., Киселева Т. М. // *Высокомол. соед.* — 1983. — Т. 25А. — С. 949.

142. А. с. 858316 СССР / В. П. Мамаев, В. П. Боровик, М. М. Котон, Е. М. Некрасова // Б. И. — 1985. — № 44. — С. 271.
143. Пат. 2034862 РФ / М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. Н. Артемьева, Е. М. Некрасова, В. П. Склизкова, Т. А. Маричева, Н. Д. Кожурникова, Л. А. Лайус, И. В. Гофман, Е. Н. Дергачева, В. Е. Смирнова, Ю. Н. Сазанов, Г. Н. Федорова, О. П. Шкурко, В. П. Боровик // Б. И. — 1995. — № 13. — С. 184.
144. Пат. 2034861 РФ / Г. М. Михайлов, Л. Н. Коржавин, В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, Т. А. Маричева, М. А. Иванова, Н. В. Боброва, С. В. Бронников, Н. А. Григорьева, О. П. Шкурко, В. П. Боровик, С. М. Якопсон, О. С. Карчмарчик // Б. И. — 1995. — № 13. — С. 184.
145. Артемьева В. Н., Кудрявцев В. В., Некрасова Е. М., Склизкова В. П., Баклагина Ю. Г., Лукашева Н. В., Шкурко О. П., Боровик В. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 10. — С. 2288.
146. Артемьева В. Н., Кудрявцев В. В., Некрасова Е. М., Склизкова В. П., Шибаев Л. А., Степанов Н. Г., Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н., Шкурко О. П., Боровик В. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 10. — С. 2297.
147. Могнонов Д. М., Боровик В. П., Раднаева Л. Д., Ботоева С. О., Шкурко О. П., Изыишев А. А. // Сибирский хим. журнал. — 1991. — Вып. 4. — С. 99.
148. Yamazaki Y., Ishikawa T., Suzuki T., Irie Y. // Nippon Kagaku Kaishi. — 1976. — N 3. — P. 502; С. А. — 1976. — № 85. — 6434.
149. Pat. Appl. 0348666 Jap. / T. Teshirogi // С. А. — 1991. — Vol. 115. — 49064.
150. Pat. 3729448 US / R. Seltzer, D. A. Gordon // РЖХ. — 1974. — 4С 362.
151. Pat. 3814719 US / R. Seltzer, D. A. Gordon, P. D. Sherman // РЖХ. — 1975. — 10С 363.
152. Offen. 2321527 BRD / R. Seltzer, D. A. Gordon // С. А. — 1974. — Vol. 80. — 83918.
153. Аванесян Э. С., Запашинский В. Н., Погосян Г. М. // Арм. хим. журнал. — 1978. — Т. 31, № 8. — С. 627.
154. А. с. 267893 СССР / В. В. Коршак, В. П. Мамаев, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Е. П. Фокин // Б. И. — 1970. — № 13. — С. 71.
155. Offen. 4237768 BRD / R. Pfaendner, J. P. Wolf, K. Hoffmann // С. А. — 1994. — Vol. 120. — 77946.
156. Paal C., Demeler C. // Ber. — 1897. — Bd 30. — S. 1499.
157. Pat. Appl. 282658 Eur. / K. Yamaguchi, Y. Yoshikawa, K. Sugimoto, Y. Tanabe, A. Yamaguchi // С. А. — 1989. — Vol. 110. — 95968.
158. Kurita K., Williams R. L. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. — 1973. — Vol. 11. — P. 3125; С. А. — 1974. — Vol. 81. — 25974.
159. Kurita K., Williams R. L. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. — 1974. — Vol. 12. — P. 1809; С. А. — 1975. — Vol. 82. — 58168.
160. Котон М. М., Киселева Т. М., Жукова Т. И., Николаева С. Н., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н. // Высокомол. соед. — 1981. — Т. 23А. — С. 1736.
161. Адгезивы и адгезионные соединения / Ред. Л.-Х. Ли. — М.: Мир, 1988. — С. 81.
162. Singh R., Hay A. S. // Macromolecules. — 1992. — Vol. 25. — P. 1025; С. А. — 1992. — Vol. 116. — 60138.
163. Kondo S., Kadowaki M., Mase M., Kakuno T., Kunisada H., Yuki Y. // J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. — 1993. — Vol. 30А. — P. 315; С. А. — 1993. — Vol. 118. — 102651.
164. Pat. Appl. 03107986 Jap. / S. Sako // С. А. — 1992. — Vol. 116. — 117133.
165. Pat. Appl. 03284675 Jap. / N. Sawa, N. Kato, T. Masuda, S. Miura, T. Suzuki // С. А. — 1992. — Vol. 116. — 235660.
166. Yamamoto T., Maruyama T., Zhou Z.-h., Ito T., Fukuda T., Yoneda Y., Begum F., Ikeda T., Sasaki S., Takezoe H., Fukuda A., Kubota K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1994. — Vol. 116. — P. 4832.
167. Pat. Appl. 379200 Eur. / H. Nagasaka, K. Ohta // С. А. — 1991. — Vol. 114. — 33166.
168. Pat. Appl. 389236 Eur. / J. D. Coyle, A. M. Horton, R. S. Davidson, R. Bowser, P. M. Moran // С. А. — 1991. — Vol. 114. — 218124.
169. Pat. Appl. 02189548 Jap. / H. Nagasaka, K. Ohta // С. А. — 1991. — Vol. 114. — 52934.
170. Pat. Appl. 03107164 Jap. / M. Oie, M. Kawada, T. Yamada // С. А. — 1991. — Vol. 115. — 244064.
171. Pat. Appl. 03154058 Jap. / M. Hirose // С. А. — 1992. — Vol. 116. — 31460.
172. Pat. Appl. 0469657 Jap. / Y. Adachi, H. Nakai, T. Akiyama, M. Sasaki, J. Nakamura // С. А. — 1992. — Vol. 117. — 160973.
173. Offen. 3822909 BRD / N. Kita, M. Koike // С. А. — 1989. — Vol. 110. — 183029.
174. Offen. 3337024 BRD / G. Buhr // С. А. — 1985. — Vol. 103. — 96424.
175. Pat. Appl. 9214765 PCT Int. / E. D. Laganis, G. K. Lalka, W. K. Smothers // С. А. — 1993. — Vol. 118. — 171074.

176. Offen. 3939186 BRD / *M. Miyabe, H. Kohara, T. Nakayama* // C. A. — 1991. — Vol. 114. — 72343.
177. Pat. Appl. 02217855 Jap. / *Y. Takeda, M. Miyabe, T. Nakayama* // C. A. — 1991. — Vol. 114. — 111918.
178. Pat. Appl. 03225343 Jap. / *H. Nakai, S. Goto, K. Kishida, K. Naito* // C. A. — 1992. — Vol. 117. — 58950.
179. Pat. Appl. 0321495 Jap. / *T. Usami, T. Shimomura* // C. A. — 1991. — Vol. 115. — 73775.
180. Pat. Appl. 04182650 Jap. / *K. Imai, T. Asano* // C. A. — 1992. — Vol. 117. — 242891.
181. Pat. Appl. 04195044 Jap. / *K. Iwakura, H. Matsumoto* // C. A. — 1993. — Vol. 118. — 49448.

*Новосибирский институт органической химии,  
Новосибирск 630090*

*Поступило в редакцию 19.11.96*

---