

НОВЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИНИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРАЛЯ КАК МОНОМЕРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

Р.М. Кумыков, А.К. Вологиров

Руслан Машевич Кумыков*, Арсен Канеевич Вологиров

Кафедра химии, Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, просп. Ленина, 1в, Нальчик, Кабардино-Балкарская республика, Российская Федерация, 360030
E-mail: kumykov.pga@mail.ru*, volars@mail.ru

Рассмотрены достижения в области синтеза ароматических динитропроизводных хлораля, эффективно используемые для получения растворимых термо- и огнестойких полиэфиров и полигетероариленов с использованием реакции ароматического нуклеофильного полинитрозамещения. Рассмотрена группа новых ароматических динитропроизводных хлораля, содержащих в качестве центральных групп между фенильными ядрами: дихлорэтиленовые, карбонильные, ацетиленовые и метиленовые группировки. Улучшение условий синтеза полиэфиров, полиэфиркетонов, полиэфирэфиркетонов, полифталимидов и полинафталимидов без существенного влияния на термические и прочностные характеристики достигается в сравнительно мягких условиях с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения. Поиск новых функциональных групп, используемых в реакциях поликонденсации, является актуальной задачей химии полимеров. Подобные группы должны определять достаточно высокую реакционную способность мономеров, не снижая их доступности и не повышая их токсичности. Определяющее значение имеет и строение исходных мономеров, которое определяло бы свойства и растворимость целевых полимеров. В этом аспекте динитросоединения, содержащие дифениловые, фталимидные и нафталимидные циклы, представляются уникальными. Известно, что улучшение плавкости и растворимости полимеров без существенного влияния на термические и прочностные характеристики достигается введением в них „кардовых” группировок, объемистых заместителей типа фенильных или феноксидных, гибких „мостиковых” фрагментов, а также введением в ароматические ядра исходных соединений объемных атомов хлора. В рамках данного обзора была предпринята попытка описания методов синтеза и рассмотрения свойств ароматических динитропроизводных, содержащих комбинации объемистых заместителей и гибких „мостиковых” группировок за счет использования в качестве исходных соединений простейших производных хлораля. Большинство известных полиимидов и полиэфиримидов получают взаимодействием ароматических диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами двухстадийным способом, где на первой стадии получают поли(о-карбоксо)имиды, а на второй, в результате термической или каталитической имидизации - полиимиды с низкой растворимостью в органических растворителях. Следует отметить, что вторая стадия - термическая или каталитическая имидизация, не всегда приводит к получению полностью зациклизованных полиимидов, что снижает возможность образования сравнительно высокомолекулярных полимеров. При использовании ароматических динитросоединений, содержащих фталимидные и нафталимидные циклы в каче-

стве сомономеров бис-фенолам, вопрос о степени циклизации отпадает. Важным фактором, определяющим получение высокомолекулярных полимеров с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения, является протекание процесса в одну стадию в сравнительно мягких условиях в среде ДМСО или ДМСО / толуол при температуре 70 °С в течение 2 ч в абсолютно сухой среде. В обзоре рассмотрены некоторые аспекты механизма активизации нитрогрупп в реакции нуклеофильного полинитрозамещения. Подробно рассмотрены процессы синтеза конденсационных динитропроизводных мономеров с использованием хлорала. Приводятся методы получения и некоторые свойства ароматических динитроариленов, динитрофталимидов и динитронафталимидов с дихлорэтиленовыми, кетонными, ацетиленовыми и метиленовыми «мостиковыми» группами между фенильными ядрами.

Ключевые слова: поликонденсация, полинитрозамещение, динитроарилены, полиимиды, полиэфир, полигетероарилены, полиэфирэфиркетоны

NEW AROMATIC DINITRODERIVATIVES OF CHLORAL AS MONOMER FOR SYNTHESIS OF POLYESTER AND POLYHETERO-ARYLENE

R.M. Kumykov, A.K. Vologirov

Ruslan M. Kumykov*, Arsen K. Vologirov

Department of Chemistry, Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov, Lenina ave., 1B, Nalchik, 360030, Russia

E-mail: kumykov.pga@mail.ru*, volars@mail.ru

The synthesis of aromatic dinitroderivatives of chloral effectively used in production of soluble, heat and fire resistant polyester and polyhetero arylenes using in the reaction of aromatic nucleophilic replacement was studied. The groups of new aromatic dinitroderivatives containing chloral as central groups between the phenyl nuclei: dichlorethylene, carbonyl, acetylene and methylene groups were considered. The synthesis conditions were improved for polyester polyesterketones, polyesteretherketones, polyftalimides and polynaphtalamids without substantially affecting the thermal and solid characteristics achieved under relatively mild conditions using nucleophilic polynitro substitution. The search of new functional groups used in the condensation reactions, is an urgent task of polymer chemistry. Such groups must be determined by enough high reactivity of the monomers, without reducing their availability and without increasing their toxicity. It has decisive importance in the structure of initial monomers, which would be determined by the properties of polymers and the solubility of the target. In this aspect, dinitro compounds containing diphenyl, phthalimide and naftalimidnye cycles are presented their unique structures. It is known that improvement in meltability and solubility of the polymers without significant effect on the thermal and strength properties achieved by the introduction of these "carded" groups bulky substituents or phenyl phenoxide, flexible "bridge" fragments and introduced into the aromatic nuclei of the starting compounds bulk chlorine atoms. As part of this review it was made an attempt to describe methods of synthesis and properties of aromatic dinitropro- derivatives containing combinations of bulky substituents and flexible "bridged" groups using as initial compounds the simplest derivatives of chloral. The mostly known polyimides and polyetherimides prepared by reacting dianhydrides of aromatic tetracarboxylic acids with aromatic diamines with two-staged process where the first stage, a poly (o-carboxy) imides, and the second, due to thermal or catalytic imidization of polyamides with low solubility in organic solvents. It should be noted that the second stage -thermal or catalytic imidization not always results in a totally cycling polyamides that reduces the possibility of a relatively high molecular weight of polymers. At using aromatic dinitro- compounds containing

a phthalimide and naftalimide cycles as comonomers bis-phenols, the problem of the extent of cyclization is absent. It was noted that an important determinant of obtaining high molecular weight of polymers is using nucleophilic polinitro-substitution in a process flow on the first stage under relatively mild conditions in a medium of DMSO or DMSO / toluene at 70 °C for 2 h in a completely dry environment. The review deals with some aspects of activation mechanism of nitro groups in nucleophilic polynitro-substitution. The processes of synthesis of condensation monomers of dinitro-derivatives using chloral were considered in detail. The methods of preparation and some properties of aromatic dinitroarilene, dinitroftalimide and dinitronaftalimide with dichlorethyl- enes, ketones, acetylene and methylene "bridged" groups between the phenyl nuclei are given.

Key words: polycondensation, polynitro-substitution, dinitroarilene, polyamides, polyesters, polyheteroarylenes, polyesteresterketones

Для цитирования:

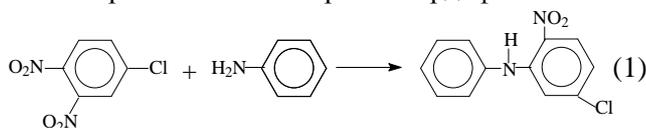
Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Новые ароматические динитропроизводные хлорала как мономеры для синтеза полиэфиров и полигетероариленов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 4–14

For citation:

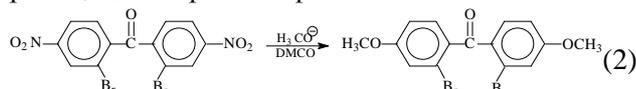
Kumykov R.M., Vologirov A.K. New aromatic dinitroderivatives of chloral as monomer for synthesys of polyester and polyhetero- arylene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 4–14

Вплоть до последнего времени нитросоединения, широко используемые в органической химии [1,2], не находили сколько-нибудь заметного применения в поликонденсационных процессах, однако разработки, осуществленные в последние 20 лет, существенным образом изменили положение дел в этой области. Особое место занимают ароматические динитропроизводные хлорала, отличающиеся доступностью и дешевой исходного сырья. Анализ основных достижений в синтезе динитросодержащих мономеров на основе хлорала и посвящен данный обзор.

Реакции нуклеофильного замещения ароматических нитрогрупп известны с 19 века [3]. Еще в 1876 г. Лаубенхаймер [4,5] описал замещение нитрогруппы в 3,4 – динитрохлорбензоле анилином с образованием 2-нитро-5-хлордифенил-амина:



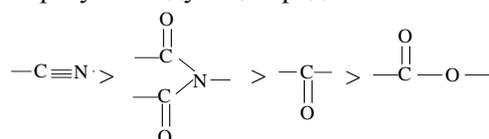
Надо отметить, что применению реакций нитрозамещения в дальнейшем уделялось очень мало внимания до тех пор, пока Гарвин [6] не продемонстрировал успешное взаимодействие 2,2-дибром-4,4-динитробензофенона с метокси-ионом:



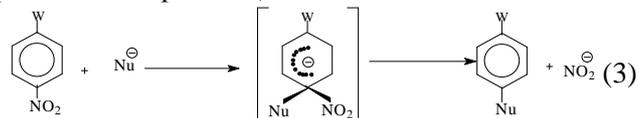
Реакция протекала почти количественно, указывая на большую реакционную способность нитрогрупп по сравнению с атомами брома.

Успешное проведение этой реакции связано с использованием диполярного апротонного растворителя. Использование диполярных апротонных растворителей в общем случае является необходимым условием получения продуктов с высокими выходами при мягких условиях.

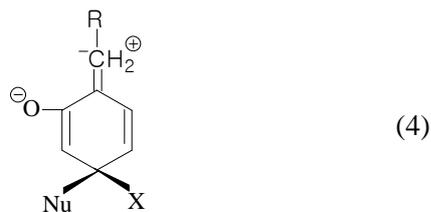
Последующие работы [7-16] показали, что производные нитробензола, содержащие другие электроноакцепторные группы, вступают в реакции нитрозамещения. Активность активирующих групп образует следующий ряд:



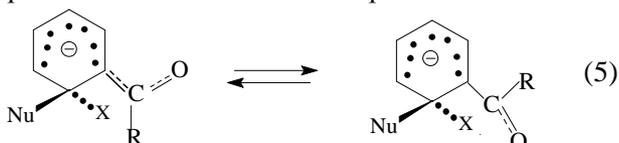
Нуклеофильное замещение нитрогруппы из активированной системы обычно протекает по двухступенчатому механизму «addition – elimination». Первая стадия в уравнении обычно, но не всегда, является лимитирующей (определяющей скорость всего процесса).



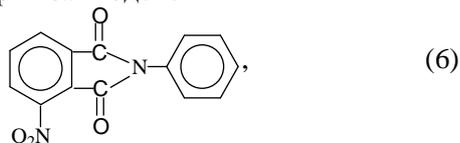
При наличии в ядре сильных электроноакцепторных заместителей реакции нуклеофильного замещения протекают в мягких условиях. Наличие электроноакцепторных групп типа -COR в пара-положениях к уходящим группам определяет легкое протекание реакций замещения, обусловленное стабилизацией комплекса Майзенхаймера вследствие акцептирования им негативного заряда ядра:



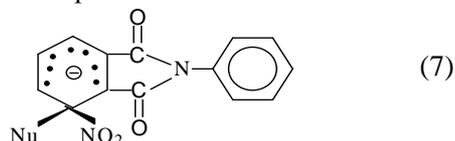
С другой стороны, электроноакцепторные группы, находящиеся в *o*-положениях, определяют снижение скоростей реакций замещения вследствие образования высокоэнергетических конформеров комплекса Майзенхаймера:



Стерические взаимодействия в комплексах Майзенхаймера выражены менее отчетливо в случае активированных систем, содержащих конденсированные циклы (нитрозамещенные N-арил-фталимиды), где *орто*-изомеры значительно более реакционноспособны по сравнению с *пара*-изомерами вследствие индуктивного эффекта, а также облегчения пери-взаимодействия



а в отсутствие стерического взаимодействия в комплексе Майзенхаймера:



Более того, образование конформеров комплекса Майзенхаймера не имеет места вследствие конденсации циклов.

Более высокие скорости реакций, обнаруженные в случае нитрогрупп по сравнению с хлорными группами, объясняются более высокой электрофильностью углеродных атомов, у которых протекает замещение, поскольку нитрогруппа более сильный акцептор электронов по сравнению с хлором.

Реакции замещения подчиняются кинетическим уравнениям второго порядка, будучи реакциями первого порядка, как по ароматическому субстрату, так и по нуклеофилу.

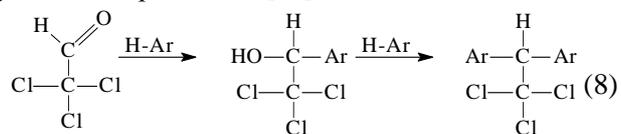
В общем случае для получения полимеров, бис-феноляты, используемые в качестве сомономеров в реакциях полинитрозамещения, должны быть свободны от влаги. В присутствии влаги производные, содержащие сложноэфирные и имидные

группы, легко дезактивируются в результате гидролиза и раскрытия цикла соответственно. Следует, однако, отметить, что производные, содержащие нитрильные и кетонные группы, менее чувствительны к присутствию незначительных количеств воды. В нормальных условиях протекания реакции нитриты щелочных металлов, являющиеся побочными продуктами реакций, не претерпевают нежелательных превращений. Тем не менее, при увеличении продолжительности реакций, особенно при повышенных температурах, нитритные ионы могут атаковать другие нуклеофильные центры исходных или побочных соединений [16,17].

Активация нитрогрупп карбонильными, дихлорэтиленовыми, ацетиленовыми, метиленовыми и другими «мостиками» предопределила принципиальную возможность использования ароматических динитропроизводных хлорала в процессах нуклеофильного ароматического полинитрозамещения для получения простых полиэфиров, полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов, отличающихся высокими термическими и механическими характеристиками [15,18].

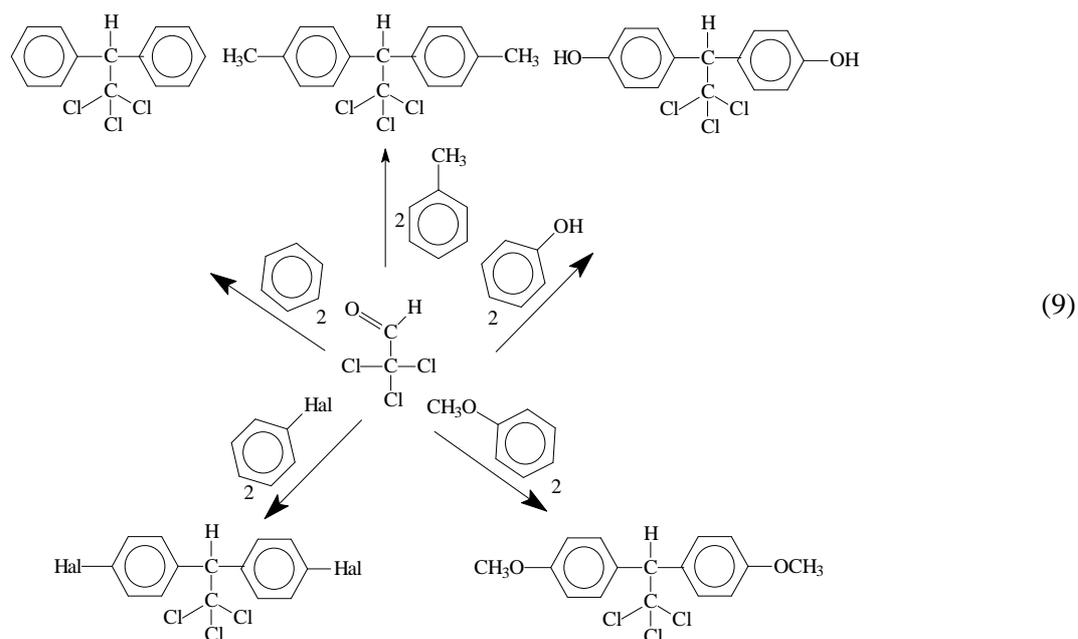
В основе большинства процессов синтеза конденсационных мономеров с использованием хлорала лежат хорошо известные реакции этого соединения с ароматическими и алкилароматическими углеводородами, содержащими различные функциональные группы [19], с последующими превращениями полученных таким образом диарилхлорэтанов по центральным 1,1,1-трихлорэтановым фрагментам и по ароматическим ядрам.

Реакции конденсации хлорала с ароматическими углеводородами и их производными, приводящие к образованию диарилтрихлорэтановых соединений, проводятся в присутствии кислотных катализаторов и протекают с образованием промежуточных карбинолов [20].



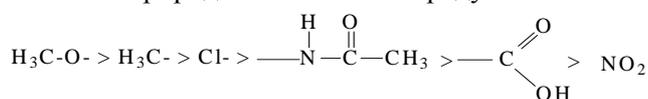
В качестве катализатора обычно используются концентрированная серная кислота или ее моногидрат, соляная кислота, плавиковая кислота, оксид фосфора (V), фосфорная кислота, кислоты Льюиса и ряд других кислотных агентов [19].

В ряду многочисленных реакций конденсации хлорала с ароматическими углеводородами и их производными наибольший интерес с точки зрения синтеза конденсационных мономеров представляют реакции хлорала с бензолом [21], толуолом [22], фенолом [23], анизолом [24]. Эти реакции протекают в соответствии с идеализированной схемой:



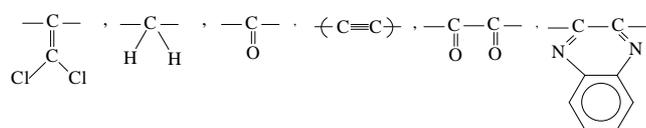
и приводят к получению целевых 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов с высокими выходами.

Замещенные бензолы вступают во взаимодействие с хлоралем с различной легкостью, обусловленной, в первую очередь, ориентирующим влиянием заместителей. Согласно [25], реакционная способность ароматических ядер в процессах взаимодействия с хлоралем уменьшается в зависимости от природы заместителя в ряду:

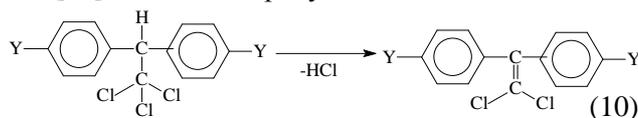


Последующие превращения полученных 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов в целевые системы осуществляются путями: превращения центральных 1,1,1-трихлорэтановых групп; реакцией замещения атомов водорода в ароматических ядрах диарилхлорэтанов, и их производных по центральным группам; превращения функциональных групп, введенных в ароматические ядра диарилхлорэтанов и их производных по центральным группам.

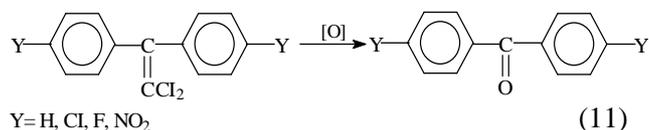
Центральные трихлорэтановые группы могут подвергаться различным воздействиям, приводящим к их превращениям в такие группы, как 1,1-дихлорэтиленовая, этиленовая, карбонильная, ацетиленовая, б-дикарбонильная, хиноксалиновая.



В ряду многочисленных реакций превращения 1,1,1-трихлорэтановых групп наиболее изученными являются реакции их дегидрохлорирования [66], особенно в ряду:



Основными дегидрохлорирующими агентами являются: спиртовая щелочь [19], жидкий аммиак [25], метиламин [25], хлорид лития в диметилформамиде [26], гидроксиды калия или натрия, либо карбонат натрия в диметилформамиде [27], третичные и гетероциклические амины [19]. Более того, некоторые диарилтрихлорэтаны, например, 1,1,1-трихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)-этан, могут подвергаться термическому дегидрохлорированию путем нагревания до 170-200 °С [19]. В ряду различных превращений 1,1-дихлорэтиленовых групп наиболее изученным и распространенным процессом является их окисление в кетонные группировки [19]:

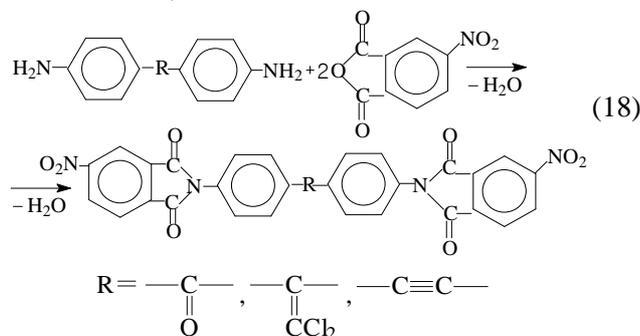


Наиболее широко распространенными окислителями 1,1-дихлорэтиленовых групп являются CrO_3/AcOH , HNO_3/AcOH , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{AcOH}$.

В ряду реакций замещения атомов водорода в ароматических ядрах диарилтрихлорэтанов и их производных по центральным группам наибольшее распространение получили процессы нитрования [28-32].

ДМСО-толуол аналогично приемам, применяемым в синтезе полисульфонов.

Бис-(3-нитрофталимид)арилены [38-42] были получены взаимодействием двукратных мольных количеств 3-нитрофталевого ангидрида с *бис*-(*n*-амино-фенил)ариленами – производными хлораля в среде N-МП (или *m*-ксилола) в соответствии со следующей схемой:



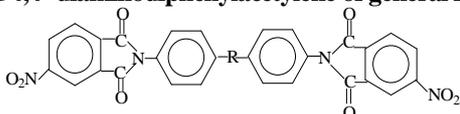
Высокие выходы *бис*-нитрофталимидов предопределили возможность распространения реакций, представленных схемой (18), на синтез полиэфирфталимидов с применением процессов полинитрозамещения [42,43].

Синтез *бис*(нитрофталимид)ариленов [6-10] осуществляется в мягких температурных условиях (25-70 °С), протекает достаточно быстро (~1ч) и приводит к получению целевых продуктов с высокими выходами (>95%) [39-43].

Условия синтеза и некоторые характеристики динитрофталимидов производных 4,4'-диакминобензофенона, 1,1-дихлор-2,2-*бис*-(*n*-аминофенил)этилена и 4,4'-диаминодифенилацетилена представлены в табл. 2.

Таблица 2

Условия синтеза и некоторые характеристики динитрофталимидов- производных 4,4'-диакминобензофенона, 1,1-дихлор-2,2-*бис*-(*n*-аминофенил)этилена и 4,4'-диаминодифенилацетилена общей формулы: *Table 2. The synthesis conditions and the characteristics of some derivatives of dinitroftalimidov- diakminobenzofenona 4,4, 1,1-dichloro-2,2-bis (p-aminophenyl) ethylene and 4,4'-diaminodiphenylacetylene of general formula:*



№ п/п	-R-	Условия синтеза			Выход, %	Тпл., °С
		Растворитель	Т, °С	Время, ч		
1	$\text{—C(=O)—CCl}_2\text{—}$	N-МП	70	1	98	211-212
2	—C(=O)—O—	N-МП	70	1	98	247-248
3	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	N-МП	70	1	95	233-234

Значительно большее внимание по сравнению динитрофталимидами было уделено динитрофталимидам, базирующимся на 4-нитро-нафталевом ангидриде и фенилендиамин, являющимися производными хлораля. Этот факт представляется легко объяснимым с учетом того обстоятельства, что для получения динитрофталимидов в реакциях с нафталевым ангидридом вводятся фенилендиамины – соединения, более доступные и менее дорогие по сравнению с ароматическими диаминными, используемыми в синтезе известных нафталимидов. В этом аспекте синтезированные и описанные в работах [43] динитрофталимиды являются уникальными как по доступности сырья, так и по цене.

Выбор динитрофталимидов сделан из следующих соображений:

а) нафталимидный цикл – один из самых устойчивых (как термически, так и гидролитически) гетероциклов [44].

б) полинафталимиды на основе диангирида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты были успешно использованы для получения волокон с уникальным комплексом свойств [44-47].

Синтез динитрофталимидаариленов на основе 4-нитрофталевого ангидрида и фенилендиаминов осуществлен по способу, разработанному ранее [48] для синтеза полинафталимидов на основе диангирида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Этот способ заключается во взаимодействии 4-нитрофталевого ангидрида с фенилендиаминными в условиях высокотемпературной каталитической циклоконденсации в среде органических растворителей в соответствии со схемой (19) [49-52].

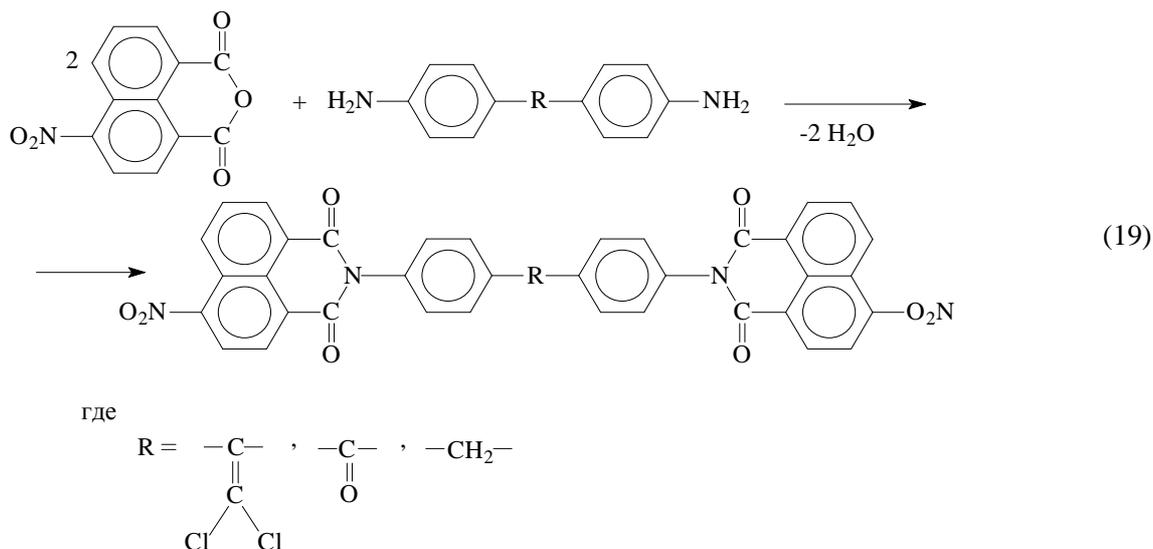
Условия синтеза и некоторые характеристики динитрофталимидаариленов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Условия синтеза и некоторые характеристики динитрофталимидаариленов общей формулы (см. табл. 2)

Table 3. The synthesis conditions and some characteristics of dinitroftalimidarylens of (see Table 2)

№ п/п	-R-	Условия синтеза			Выход, %	Тпл., °С
		Растворитель	Т, °С	Время, ч		
1	$\text{—C(=O)—CCl}_2\text{—}$	N-МП	70	1	90	241-242
2	—C(=O)—O—	N-МП	70	1	87	265-266
3	$\text{—CH}_2\text{—}$	N-МП	70	1	85	213-214



Анализ приведенных в обзоре данных свидетельствует о появлении в течение последних двух десятилетий большого ряда новых доступных динитроариленов, характеризующихся наличием в них структурных элементов, определяющих улучшенную растворимость, а, следовательно, и пере-

рабатываемость в целом полиэфиров и полигетероариленов на их основе. Динитроарилены, содержащие дихлорэтиленовые, кетонные, ацетиленовые и метиленовые группы, могут быть использованы для получения ароматических полиэфиров, полиэфиркетонов и полиэфиримидов, с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бюллер К.-У.** Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия. 1984. 1045 с.
2. **Luknitskii F.I.** Benzomorphans: Synthesis, Stereochemistry Reactions, and Spectroscopic Characterizations. *Chem. Rev.* 1975. V. 75. N 3. P. 259.
3. Справочник "Промышленные хлорорганические продукты". под ред. Л.А. Ошина. М.: Химия. 1978. 214 с.
4. **Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б.** Роль реакций образования гомо- гетерокоординационных связей при синтезе полимеров в диметилсульфоксиде с участием супернуклеофилов. *Изв. Кабард.-Балкар. науч. центра РАН.* 2011. Т. 41. №3. С. 234-241.
5. **Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Русанов А.Л.** Ароилен-бис-(нафталевые ангидриды), содержащие структурные элементы, определяющие растворимость полигетероариленов на их основе. *Современ. наукоемк. технологии.* 2004. № 1. С. 88.
6. **Вологиров А.К., Кумыков Р.М.** Синтез и свойства хлорсодержащих полиарилатов. *Изв. вузов КБГУ.* 2017. № 2 С. 28-32.
7. **Поллер З.** Химия на пути в третье тысячелетие. М.: Мир. 1982. 140 с.
8. **Lesiak T., Nowakowski J.** Gas-phase Infrared spectra of decomposition products from bisphenol C polycarbonate. *Polymer.* 1980. V. 25. № 3. P. 81.
9. **Коршак В.В., Русанов А.Л., Фидлер С.Х.** Фенилзамещенные полибензилидазолы на основе производных ДДТ. *Пласт. массы.* 1984. № 10. С. 32.
10. **Vogl O.** Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. N. Y.: Wiley and Sons. 1985. V. 1. P. 623.

REFERENCES

1. **Buller K.-U.** Heat and heat-resistant polymers. M.: Khimiya. 1984. 1045 p. (in Russian).
2. **Luknitskii F.I.** Benzomorphans: Synthesis, Stereochemistry Reactions, and Spectroscopic Characterizations. *Chem. Rev.* 1975. V. 75. N 3. P. 259.
3. Handbook "Industrial chlororganic products". Ed. L.A. Oshin. M.: Khimiya. 1978. 241 p. (in Russian).
4. **Gashayeva F.A., Musaev Yu.I., Musaeva E.B.** The Role of Formation Reactions of Homo-hetero-coordination bonds at the synthesis of polymers in dimethylsulphoxide with the participation of supernucleophiles. *Izv. Kabard.-Balkar. Scientific Center of the Russian Academy of Sciences.* 2011. V. 41. N 3. P. 234-241 (in Russian).
5. **Kumykov R.M., Ittiev A.B., Rusanov A.L.** Aroilene-bis-(naphthalic anhydrides) containing structural elements that determine the solubility of polyheteroarylene based on them. *Sovrem. Naukoemk. Tekhnologii.* 2004. N 1. P. 88 (in Russian).
6. **Vologirov A.K., Kumykov R.M.** Synthesis and properties of chlorine-containing polyarylates. *Izv. Vuzov KBSU.* 2017. N 2. P. 28-32 (in Russian).
7. **Poller Z.** Chemistry on the way to the third millennium. M.: Mir. 1982. 140 p. (in Russian).
8. **Lesiak T., Nowakowski J.** Gas-phase Infrared spectra of decomposition products from bisphenol C polycarbonate. *Polymer.* 1980. V. 25. N 3. P. 81.
9. **Korshak V.V., Rusanov A.L., Fidler S.Kh.** Phenyl-substituted polybenzylidazoles based on DDT derivatives. *Plast. Massy.* 1984. N 10. P. 32 (in Russian).
10. **Vogl O.** Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. N. Y.: Wiley and Sons. 1985. V. 1. P. 623.

11. **Гойхман М.Я., Гофман И.В., Подешво И.В., Александрова Е.Л., Поздняков А.О., Кудрявцев В.В.** Новые полимеры с бихинолиловыми звеньями основной цепи и их комплексы с Cu(I): синтез и фотофизические свойства. *Высокомолек. соединения. А.* 2003. Т. 45. № 7. С. 1045-1052.
12. **Vogl O., Miller H.C., Sharkey W.H.** Quenching of Ketone Photodecomposition Reactions and Polymer Stabilization. *Macromolecules.* 1986. V. 19. N 11. P. 2707.
13. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Русанов А.Л.** Простые ароматические полиэфиры и полиэфирэфиркетоны на основе динитропроизводных хлорала. *Соврем. наукоемк. технол., химич. науки. РАЕ.* 2005. № 3. С. 21-23.
14. **Новаков И.А., Орлинсон И.А., Брунилин Р.В., Потаenkova Е.А.** Синтез и исследование свойств новых полиимидов на основе диангирида 3,4,3,4 тетракарбоксидифенилоксида и бициклических диаминов. *Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та.* 2008. Т. 5. № 1(39). С. 158-160.
15. **Polotskaya G.A., Kuznetsov Yu.P., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Maricheva T.A., Kudryavtsev V.V.** Evaporation membranes based on imide-containing poly(amic acid) and poly(phenylene oxide). *J. Appl. Polymer Sci.* 2003. V. 89. N 9. P. 2361-2368.
16. **Хатада К.** О кинетике разрушения композиционных материалов (обзор). *Высокомолек. соед.* 1977. Т. 19А. № 9. С. 1987.
17. **Vogl O.** Polymerization of Higher Aldehydes and Polymer Optical Activity Based on Macromolecular Asymmetry. *Chemist.* 1985. V. 62. N 9. P. 16.
18. **Abe A., Tasaki K., Inomata K., Vogl O.** Conformational rigidity of polychloral: effect of bulky substituents on the polymerization mechanism. *Macromolecules.* 1986. V. 19. N 11. P. 2707.
19. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Русанов А.Л.** Термическое структурирование ненасыщенных полиэфигов на основе 2,2-бис-(4-окси-3-аллилфенил)пропана. *Современ. наукоемк. технологии, химические науки.* 2004. № 1. С. 89-91.
20. **Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые полинафтилимиды с улучшенной перерабатываемостью в изделия на основе производных хлорала и ДДТ. *Материаловедение.* 2008. № 2. С. 34-37.
21. **Кумыков Р.М., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Микитаев А.К.** Простые ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны на основе динитропроизводных хлорала. *Пласт. массы.* 2008. № 3. С. 22-24.
22. **Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые полиэфиримины на основе 3,3'-диамно-4,4'-дихлорариленов с улучшенной перерабатываемостью в изделия. *Материаловедение.* 2008. № 6. С. 20-23.
23. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** The novel polynaphthylimides of improved on the basis of derivatives from chloral and dichlordiphenyltrichlorethane. *J. Nova Science Publishers, Inc. In: Success in Chemistry and Biochemistry.* Ed.: G.E. Zaikov. 2009. P. 521-528.
24. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** The synthesis and study of the polyphthalimides with lateral arimide groupings based on chloral and dichlordiphenyltrichlorethane derivative. *J. Nova Science Publishers, Inc. In: Success in Chemistry and Biochemistry.* Ed.: G.E. Zaikov. 2009. P. 529-536.
25. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Итгиев А.Б., Русанов А.Л.** Простые ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны. Матер. II-й Всерос. научн.-практ. конф. «Новые
11. **Goikhman M.Ya., Gofman I.V., Podeshvo I.V., Aleksandrova E.L., Pozdnyakov A.O., Kudryavtsev V.V.** New polymers with bichinolyl units of the main chain and their complexes with Cu (I): synthesis and photophysical properties. *Vysokomol. Soed. A.* 2003. V. 45. N 7. P. 1045-1052 (in Russian).
12. **Vogl O., Miller H.C., Sharkey W.H.** Quenching of Ketone Photodecomposition Reactions and Polymer Stabilization. *Macromolecules.* 1986. V. 19. N 11. P. 2707.
13. **Kumykov R.M., Vologirov A.K., Rusanov A.L.** Simple aromatic polyesters and polyesteresterketones based on dinitro derivatives of chlorine. *Sovrem. Naukoemk. Tekhnologii., Khim. Nauki. RAE.* 2005. N 3. P. 21-23 (in Russian).
14. **Novakov I.A., Orlinson I.A., Brunilin R.V., Potaenkova E.A.** Synthesis and study of the properties of new polyimides based on 3,4,3,4 tetracarboxydiphenyloxide dianhydride and bicyclic diamines. *Izv. Volgograd State Technic. Univers.* 2008. V. 5. N 1(39). P. 158-160 (in Russian).
15. **Polotskaya G.A., Kuznetsov Yu.P., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Maricheva T.A., Kudryavtsev V.V.** Evaporation membranes based on imidecontaining polyamic acid and polyphenylene oxide. *J. Appl. Polymer Sci.* 2003. V. 89. N. 9 P. 2361-2368.
16. **Khatada K. et al.** On the kinetics of fracture of composite materials (review). *Vysokomol. Soed.* 1977. V. 19A. N 9. P. 1987.
17. **Vogl O.** Polymerization of Higher Aldehydes and Polymer Optical Activity Based on Macromolecular Asymmetry. *Chemist.* 1985. V. 62. N 9. P. 16.
18. **Abe A., Tasaki K., Inomata K., Vogl O.** Conformational rigidity of polychloral: effect of bulky substituents on the polymerization mechanism. *Macromolecules.* 1986. V. 19. N 11. P. 2707.
19. **Kumykov R.M., Vologirov A.K., Rusanov A.L.** Thermal structuring of unsaturated polyesters on the basis of 2,2-bis (4-hydroxy-3-allylphenyl) propane. *Sovrem. Naukoemk. Tekhnologii. Khim. Nauki.* 2004. N 1. P. 89-91 (in Russian).
20. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** New polynaphthylimides with improved processability to products based on chloral derivatives and DDT. *Materialovedenie.* 2008. N 2. P. 34-37 (in Russian).
21. **Kumykov R.M., Bulycheva E.G., Rusanov A.L., Mikitaev A.K.** Simple aromatic polyesters and polyester-ketones based on dinitroderivatives of chlorine. *Plast. Massy.* 2008. N 3. P. 22-24 (in Russian).
22. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** New polyesterimides based on 3,3'-diamino-4,4'-dichloroarylenes with improved processability to products. *Materialovedenie.* 2008. N 6. P. 20-23 (in Russian).
23. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** The novel polynaphthylimides of improved on the basis of derivatives from chloral and dichlordiphenyltrichlorethane. *J. Nova Science Publishers, Inc. In: Success in Chemistry and Biochemistry.* Ed.: G.E. Zaikov. 2009. P. 521-528.
24. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** The synthesis and study of the polyphthalimides with lateral arimide groupings based on chloral and dichlordiphenyltrichlorethane derivative. *J. Nova Science Publishers, Inc. In: Success in Chemistry and Biochemistry.* Ed.: G.E. Zaikov. 2009. P. 529-536.
25. **Kumykov R.M., Vologirov A.K., Ittiev A.B., Rusanov A.L.** Simple aromatic polyesters and polyesterketones. *Proceedings of II All-Russia. Scientific-Practical. Conf. "New polymers. composites. the mother. Nalchik: KBSU.* 2005. P. 225-228 (in Russian).

- полимер. композиц. матер.». Нальчик: КБГУ. 2005. С. 225-228.
26. **Cleveland W.K.S., Webb J.J., Orlando C.M.** Urban formaldehyde observed correlation with source emission and photochemistry. *Par. США.* 4.117. 018. 1978.
 27. **Maréchal E., Wilks E.S.** Generic source-based nomenclature for polymers(IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry.* 2001. 73 (9). P. 1511-1519.
 28. **Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые полиэфиримиды на основе производных хлорала с использованием реакции полинитрозамещения. Матер. II-ой Всерос. научн.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик: КБГУ. 2005. С. 84-87.
 29. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К.** Хлорсодержащие олигомеры в качестве антипиренов для ненасыщенных ароматических полиэфиров. *Изв. вузов КБГАУ.* 2016. № 4. С. 1-16.
 30. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Под ред. А.А. Берлина. СПб: Профессия. 2009. 390 с.
 31. **Кумыков Р. М., Вологиров А.К.** Ароматические динитросоединения как мономеры для синтеза полиэфиров и полиэфиркетонов. *Изв. вузов КБГАУ.* 2016. № 4. С. 1-16.
 32. **Дорофеев В.Т., Соколенко В.И.** Способ получения 1,1,1-трихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этана. А.С. 3753,989 (СССР). 1981. № 1. С. 17.
 33. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые полиэфирфталимиды с фталимидными о-заместителями с улучшенной перерабатываемостью в изделия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 3-7.
 34. **Relles H.M., Orlando C.V., Heath D.R.** Synthesis and Properties of Polyetherimide Polymers. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 1977. V. 15. P. 2441.
 35. **Williams F.J., Relles H.M., Manello J.S., Donahue P.E.** Nobel Polyetherimides prepared from Tolane Dianhydride or Dichloroethylene Diphenylene Dianhydride. *J. Organ. Chem.* 1977. V. 42. P. 3419.
 36. **Takekoshi T., Wirth J. G., Heath D.R.** Aromatic polyethers based on 3,5-dinitrodiphenylsulfone. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 1980. V. 18. P. 3069.
 37. **Русанов А.Л., Такекоши Т.** Реакции синтеза ароматических полимеров с использованием нитросодержащих мономеров. *Усп. химии.* 1991. Т. 60. Вып. 7. С. 1449.
 38. **Беломоина Н.М., Брума М., Дамасчану М.Д., Микитаев А.К., Кумыков Р.М., Русанов А.Л.** Новые галогенсодержащие полиимиды на основе диангирида 1,3- бис-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. *Высокомолек. соед.* 2010. Т. 52. № 4. С. 698-701.
 39. **Кумыков Р.М.** Растворимые, термо- и огнестойкие полигетероарилены на основе производных хлорала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 3-18.
 40. **Кумыков Р.М., Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые хлорсодержащие полиэфирфталимиды на основе производных хлорала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 54. Вып. 8. С. 43-46.
 41. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые хлорсодержащие, растворимые полинафтилмиды на основе производных хлорала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 54. Вып. 11. С. 37-40.
 26. **Cleveland W.K.S., Webb J.J., Orlando C.M.** Urban formaldehyde observed correlation with source emission and photochemistry. *Par. США.* 4.117. 018. 1978.
 27. **Maréchal E., Wilks E.S.** Generic source-based nomenclature for polymers(IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry.* 2001. 73 (9). P. 1511-1519.
 28. **Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** New polyesterimides based on chloral derivatives using the reaction of polynitro substitution. Proceedings of II-st All-Russia. Scientific-Practical. Conf. "New polymer composite materials". Nalchik: KBSU. 2005. P. 84-87 (in Russian).
 29. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К.** Chlorinated oligomers as flame retardants for unsaturated aromatic polyesters. *Izv. Vuzov KBSAU.* 2016. N 4. P.1-16 (in Russian).
 30. Polymer composite materials: structure, properties, technology. Ed. A.A. Berlin. SPb.: Professiya. 2009. 390 p.
 31. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К.** Aromatic dinitrocompounds as monomers for the synthesis of polyesters and polyesterketones. *Izvestiya Vuzov KBSAU.* 2016. N 4. P. 1-16 (in Russian).
 32. **Dorofeev V.T., Sokolenko V.I.** A.S. 3753,989 (USSR). Method for the preparation of 1,1,1-trichloro-2,2-di (p-carboxyphenyl) ethane. 1981. N 1. P. 17 (in Russian).
 33. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** New polyesterphthalimides with phthalimide o-substituents with improved processability to products. *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 4. P. 3-7 (in Russian).
 34. **Relles H.M., Orlando C.V., Heath D.R.** Synthesis and Properties of Polyetherimide Polymers. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 1977. V. 15. P. 2441.
 35. **Williams F.J., Relles H.M., Manello J.S., Donahue P.E.** Nobel Polyetherimides prepared from Tolane Dianhydride or Dichloroethylene Diphenylene Dianhydride. *J. Organ. Chem.* 1977. V. 42. P. 3419.
 36. **Takekoshi T., Wirth J. G., Heath D.R.** Aromatic polyethers based on 3,5- dinitrodiphenylsulfone. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 1980. V. 18. P. 3069.
 37. **Русанов А.Л., Такекоши Т.** Reactions of synthesis of aromatic polymers using nitro-containing monomers. *Usp. Khim.* 1991. V. 60. N 7. P. 1449 (in Russian).
 38. **Belomoina N.M., Bruma M., Damaceanu M.D., Mikiataev A.K., Kумыков R.M., Rusanov A.L.** New halogen containing polyimide based on 1,3-bis (3,4-dicarboxyphenyl) -1,1,3,3-tetramethyldisiloxane dianhydride. *Vysokomol. Soed.* 2010. V. 52. N 4. P. 698-701 (in Russian).
 39. **Кумыков Р.М.** Soluble, thermo- and fire-resistant polyheteroarylenes based on chloral derivatives. *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 6. P. 3-18 (in Russian).
 40. **Кумыков Р.М., Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** New chlorine-containing polyesterphthalimides based on chloral derivatives. *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 54. N 8. P. 43-46 (in Russian).
 41. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** New chlorinecontaining, soluble polynaphthylimides based on chloral derivatives. *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 54. N 11. P. 37-40 (in Russian).
 42. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** New soluble polynaphthylimides based on chloral derivatives. *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 55. N 4. P. 13-16 (in Russian).

42. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые растворимые полинафтилимиды на основе производных хлораля. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 55. Вып. 4. С. 13-16.
43. **Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. С. 242.
44. **Takekoshi T., Kochanowski J.E., Manello J.S., Webber M.** Synthesis and Properties of Polyetherimide Polymers. NASA Contract. Report CR-145007. 1976.
45. **Wirth J.G., Heath D.R.** Nucleophilic substitution. In: Aromatic and Heteroaromatic. Пат. 3.838.097. США 1976.
46. **Коршак В.В., Кронгауз С.Е., Берлин А.М., Фроммельт Х., Раубах Х., Хайн Д.** Способ получения полиимидофенилхиноксалинов. А.с. 552.333 (СССР). 1987.
47. **Котон М.М.** Синтез, структура и свойства ароматических полиимидов. *Высокомол. соед.* 1979. Т. А21. № 11. С. 456-2506.
48. **Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskij J.S.** Synthese und Eigenschaften von Oligoalkin-verbrückten (5-Cyclopentadienyl)(4-cyclobutadien)cobalt(I)-Fragmenten [Eta5Cyclopentadienyl](eta4cyclobutadien)cobalt(I)Fragmenten] und Selektivitätsstudien an cyclischen Thiadiinen. *Synthese und Eigenschaften von Polyimiden mit Textiltech.* 1977. Bd. 28. N 9. P. 439-443.
49. **Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х., Адырхаева Ф.И.** Синтез полинафтоиленбензимидазолов высокотемпературной полициклизацией в органических растворителях. *Высокомол. соед.* 1979. Т. 21. № 1. С. 68-73.
50. **Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х.** Осадительная полигетероциклизация. *Высокомол. соед.* 1984. Т. 26Б. С. 713.
51. **Коршак В.В., Павлова С.А., Грибкова П.Н., Микадзе Л.А., Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х.** Деструкция полинафтоиленбензимидазолов. *Высокомол. соед.* 1981. Т. А23. № 1. С. 96-101.
52. **Кумыков Р.М., Иттиев А.Б.** Получение новых полигетероариленов с улучшенной перерабатываемостью в иделия. *Иzv. вузов КБГУ*. 2017. № 2. С. 33-37
43. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** New soluble thermo- and fire resistant polyheteroarylenes. M.: Publishing House of Chemical Technology. D.I. Mendeleev. 2007. P. 242 (in Russian).
44. **Takekoshi T., Kochanowski J. E., Manello J.S., Webber M.** Synthesis and Properties of Polyetherimide Polymers. NASA Contract. Report CR-145007. 1976.
45. **Wirth J.G., Heath D.R.** Nucleophilic substitution. In: Aromatic and Heteroaromatic. Pat. 3.838.097. USA. 1976.
46. **Korshak V.V., Krongauz S.E., Berlin A.M., Frommelt Kh., Raubakh Kh., Heine D.** Method for the preparation of polyimidophenylquinoxalines A.s. 552.333 (USSR). 1987. (in Russian).
47. **Coton M.M.** Synthesis, structure and properties of aromatic polyimides. *Vysokomol. Soed.* 1979. V. A21. N 11. P. 456-2506 (in Russian).
48. **Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskiy J.S.** Synthese und Eigenschaften von Oligoalkin-verbrückten (5-Cyclopentadienyl) (4-cyclobutadien) cobalt (I) - Fragmenten [Eta5Cyclopentadienyl] (eta4cyclobutadien) cobalt (I) Fragmenten] und Selektivitätsstudien an cyclischen Thiadiinen. *Synthese und Eigenschaften von Polyimiden mit Textiltech.* 1977. Bd. 28. N 9. P. 439-443.
49. **Korshak V.V., Rusanov A.L., Berlin A.M., Fidler S.Kh., Adyrkhaeva F.I.** Synthesis of polynaphthoyl benzimidazoles by high-temperature polycyclization in organic solvents. *Vysokomol. Soed.* 1979. V. 21. N 1. P. 68-73 (in Russian).
50. **Korshak V.V., Rusanov A.L., Berlin A.M., Fidler S.Kh.** Precipitating polyheterocyclization. *Vysokomol. Soed.* 1984. V. 26Б. P. 713 (in Russian).
51. **Korshak V.V., Pavlova S.A., Gribkova P.N., Mikadze L.A., Rusanov A.L., Berlin A.M., Fidler S.Kh.** Destruction of polynaphthoyl benzimidazoles. *Vysokomol. Soed.* 1981. V. A23. N 1. P. 96-101 (in Russian).
52. **Kumykov R.M., Ittiev A.B.** Obtaining of new polyheteroarylenes with improved processability to products. *Izv. Vuzov KBSU*. 2017. N 2. P. 33-37 (in Russian).

Поступила в редакцию 25.09.2017
Принята к опубликованию 11.01.2018

Received 25.09.2017
Accepted 11.01.2018