

УДК 547.787.1; 547.787.2

2-ОКСАЗОЛИДОНЫ**Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М.**

Рассмотрены синтез и свойства 2-оксазолидонов и полимеров, содержащих 2-оксазолидоновые циклы. Основное внимание уделено работам, посвященным изучению реакций, исходными мономерами в которых являются легкодоступные крупнотоннажные продукты — α -окиси и изоцианаты. Обсуждены механизмы реакций образования оксазолидонов, используемые каталитические системы, возможные побочные процессы. Описаны свойства и области применения полимеров с 2-оксазолидоновыми циклами в цепи.

Библиография — 206 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1018
II. Получение 2-оксазолидонов	1018
III. Свойства 2-оксазолидонов	1032
IV. Синтез, свойства и применение полимеров, содержащих 2-оксазолидоновые циклы	1036

I. ВВЕДЕНИЕ

2-Оксазолидоны занимают заметное место среди гетероциклических соединений в современной органической химии. Они широко используются в медицине как лекарства и фармацевтические препараты, как полупродукты в лакокрасочной промышленности, как смазочные материалы и в ряде других отраслей народного хозяйства. В последние годы значительное развитие получил синтез содержащих 2-оксазолидоновые циклы полимеров, которые применяются для изготовления клеев, пен, покрытий, волокон, электроизоляционных и других материалов, обладающих, как правило, хорошими физико-механическими свойствами и повышенной тепло- и термостойкостью.

В литературе описаны многочисленные способы получения 2-оксазолидонов. Наиболее перспективным методом синтеза 2-оксазолидонов, имеющим промышленное значение, является взаимодействие эпоксидов с изоцианатами [1]. Опубликовано большое количество работ, посвященных изучению этой реакции и ее использованию для синтеза большого числа полиоксазолидонов разнообразного строения.

В отечественной и зарубежной литературе практически отсутствуют статьи обзорного характера, посвященные современному состоянию химии 2-оксазолидонов. В настоящем обзоре рассмотрены имеющиеся данные о способах получения 2-оксазолидонов, причем основное внимание уделено работам по изучению реакции α -окисей с изоцианатами различного строения; обсуждены физические и химические свойства 2-оксазолидонов. Значительная часть обзора посвящена подробному рассмотрению синтеза, механизмов реакций, свойств и применению поли-2-оксазолидонов — одной из важнейших областей практического использования гетероциклических соединений этого типа.

II. ПОЛУЧЕНИЕ 2-ОКСАЗОЛИДОНОВ

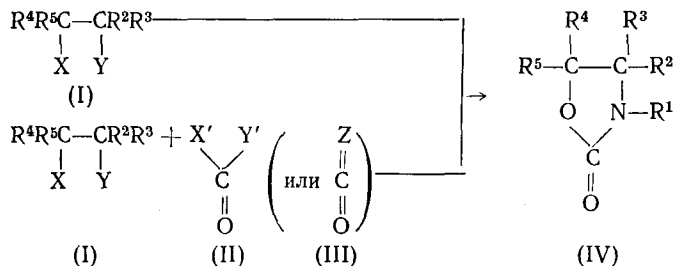
Многочисленные способы получения 2-оксазолидонов, известные в настоящее время, могут быть систематизированы следующим образом: 1) циклизация β -дифункциональных соединений в присутствии или в отсутствие циклизующего агента; 2) реакции превращения различных

(кроме α -окисей) гетероциклических соединений в 2-оксазолидоны; 3) реакции α -окисей с различными соединениями.

В такой последовательности эти реакции и рассмотрены ниже, причем более подробно — реакции α -окисей с изоцианатами как наиболее перспективные с точки зрения практического использования.

1. Циклизация β -дифункциональных соединений

Реакции получения 2-оксазолидонов из β -дифункциональных соединений, описанные в литературе, в общем виде могут быть представлены следующей схемой:



Здесь X, Y, X', Y' — функциональные группы, приведенные в таблице. В качестве заместителей R¹, R², R³, R⁴, R⁵ могут выступать атомы водорода, ароматические, алифатические и циклоалифатические лиганды, причем R¹ входит в состав одной из функциональных групп β -дифункционального соединения (I).

Для проведения реакции замыкания цикла к исходному β -дифункциональному соединению (I) добавляют циклизующий агент (II) (либо (III)), который взаимодействует с одной из функциональных групп соединения (I); затем происходит замыкание цикла при участии второй функциональной группы. Циклизация соединения (I) может быть проведена и без добавления циклизующего агента термически или в условиях основного или кислотного катализа. В таблице представлены различные варианты синтеза 2-оксазолидонов этим методом.

В литературе также имеются указания на синтез производных 2-оксазолидона циклизацией β -гидроксиалкилсульфокислот (I), X=OH, Y=SO₃H [40], 1,2-дигалогенидов (I), X=Y=Hal [41], β -аминохлорформатов (I), X=OCOC1, Y=NH₂ [42], β -гидроксиалкилсемикарбазидов (I), X=OH, Y=N(NH₂)CONH₂ [43], нитренов (I), X=OCON, Y=N [44].

2. Реакции превращения различных (кроме α -окисей) гетероциклических соединений в 2-оксазолидоны (IV)

В литературе описаны способы получения 2-оксазолидонов из ряда гетероциклических соединений (в основном трех- и пятичленных) при реакции их с изоцианатами, аминами, замещенными мочевины, двуокисью углерода и другими соединениями. В данном разделе мы рассмотрим эти реакции за исключением превращений в 2-оксазолидоны α -окисных циклов.

а) Получение 2-оксазолидонов из 2-диоксоланов

Описано получение 2-оксазолидонов взаимодействием 2-диоксоланов (циклических карбонатов) с изоцианатами. В качестве катализаторов этой реакции использовали третичные амины [45], хлориды лития, цинка, олова, карбонаты калия, натрия и гидроксид натрия [46]. В работе [45] высказано предположение, что в качестве промежуточного продукта реакции образуется молекулярный комплекс изоцианата и карбоната, который был выделен и имел четкую температуру плавления. При нагревании этот комплекс разлагался с выделением двуокиси углерода и образованием 2-оксазолидона. При проведении реакции

Получение 2-оксазолидонов (IV) из β -дифункциональных соединений (I) и циклизующих агентов (II) или (III)

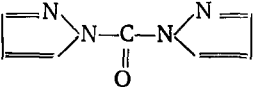
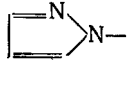
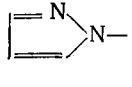
X	Y	Циклизующий агент	X'	Y'	Z'	Условия циклизации	Ссылки
β-галогенамины							
Cl, Br, I	NH ₂	Ag ₂ CO ₃	OAg	OAg	—	—	[2]
Cl, Br, I	NH ₂	Na ₂ CO ₃ (NaHCO ₃)	ONa	ONa(OH)	—	NaOH	[3]
β-галогенспирты							
OH	Cl	COCl ₂ + R ¹ NH ₂	—	—	—	Δ , KOH	[4]
OH	Cl	—	—	—	—	Na ₂ CN + n-CH ₃ C ₆ H ₄ OCl	[5]
OH	Cl	(H ₂ N) ₂ CO	NH ₂	NH ₂	—	—	[6]
OH	Cl	NCO ⁻	—	—	—	—	[6]
OH	Br	R ¹ NHCOOC ₂ H ₅	R ¹ NH	OC ₂ H ₅	—	основания	[7]
OH	Cl	—	—	—	—	изоциануровая к-та, NaOH, Δ	[8]
β-аминосспирты							
OH	NH ₂ , NHR ¹	COCl ₂	Cl	Cl	—	—	[9]
OH	NHR ¹	(C ₂ H ₅ O) ₂ CO	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	—	основания	[10]
OH	NHR ¹	этиленкарбонат	—	—	OC ₂ H ₄ O	—	[11]
OH	NHR ¹	ClCOOC ₂ H ₅	Cl	OC ₂ H ₅	—	основания	[12]
OH	NHR ¹	(H ₂ N) ₂ CO	NH ₂	NH ₂	—	—	[13]
OH	NHR ¹	RNCO	—	—	NR	—	[14]
OH	NHR ¹	Cl ₃ COOR	CCl ₃	OR	—	R=CH ₃ , C ₂ H ₅	[15]
OH	NHR ¹	ClCO ₂ CH ₃	Cl	OCH ₃	—	CS ₂	[16]
OH	NHR ¹	CO ₂	—	—	O	Δ , P	[17]
OH	NHR ¹				—	—	[18]
OH	NHR ¹	COS	—	—	S	—	[19]
OH	NHR ¹	CO + S	—	—	—	—	[20]
OH	NHR ¹	—	—	—	—	CCl ₄	[21]
OH	NHR ¹	—	—	—	—	BrCN + OH	[22]
OH	NHR ¹	CO + Se	—	—	—	(C ₂ H ₅) ₃ N	[23—25]
OH	NHR ¹	CH ₃ COCH ₂ COOC ₂ H ₅	CH ₃ COCH ₃	OC ₂ H ₅	—	основания	[26]

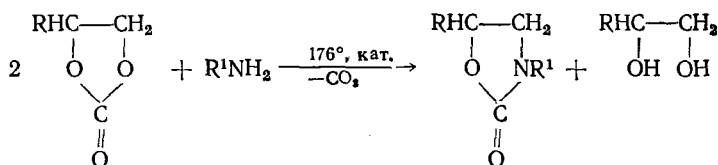
ТАБЛИЦА (окончание)

X	Y	Циклизующий агент	X'	Y'	Z'	Условия циклизации	Ссылки
1,2-гликоли							
OH OH	OH OH	(H ₂ N) ₃ CO C ₂ H ₅ OCONH ₂	NH ₂ OC ₂ H ₅	NH ₂ NH ₂	— —	— основания	[27] [28]
производные ацетилена							
OH OH ≡CH	≡CH ≡CH NHR ¹	R ¹ NCO CO ₂ +R ¹ NH ₂ CO ₂	— — —	— — —	NR ¹ O O	CH ₃ ONa соли меди —	[29] [30] [31]
β-гидроксизоцианаты							
OH	NCO	—	—	—	—	—	[3, 32, 33]
уретаны							
Cl, Br, I, NH ₂ OH	NR ¹ COOR NHCOOR	— —	— —	— —	— —	Δ или OH SO ₂ Cl, P ₂ O ₅	[34] [35]
α-кетолы							
OH OH	=O =O	R ¹ NCO (NH ₄) ₂ CO ₃	— ONH ₄	— ONH ₄	NR ¹ —	— KCN	[36] [37]
α-аминокетоны							
=O	NH ₂	CO ₂	—	—	O	—	[38]
β-аминоэтилдифенилфосфат							
OP(O)(PhO) ₂	NH ₂	CO ₂	—	—	O	—	[39]

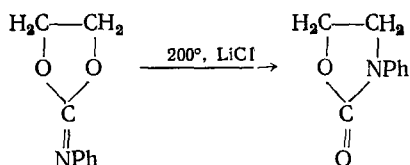
2-диоксоланов с изоцианатами при повышенных температурах образования комплекса не наблюдалось.

Замещенные 2-оксазолидоны получали реакцией циклических карбонатов с формамидом [47].

Авторы работы [48] синтезировали 2-оксазолидоны по реакции 2-диоксоланов с ароматическими аминами с использованием в качестве катализатора хлорида лития или щелочи (NaOH, KOH):

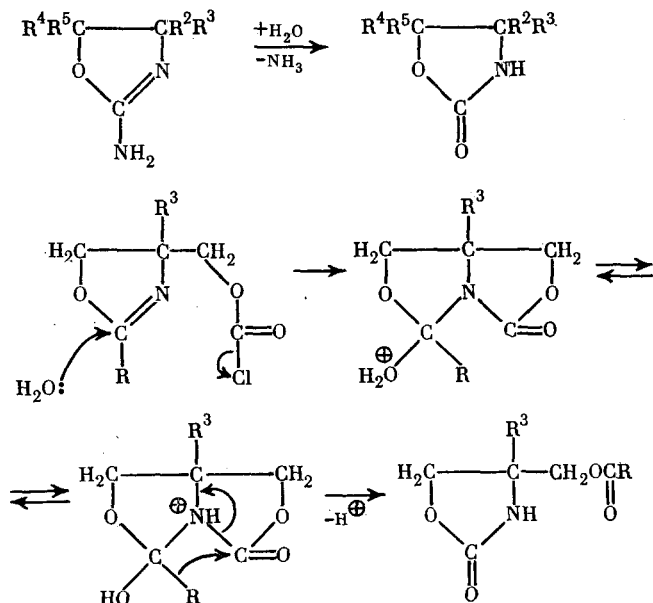


Описано получение оксазолидонов путем взаимодействия циклических карбонатов с диацетилзамещенными мочевиными [49], с карбонатом аммония и цианидом калия [50], а также путем перегруппировки 2-амино-1,3-диоксоланов под действием хлорида лития [51]:



б) Синтез 2-оксазолидонов из оксазолинов, оксазолинонов, иминооксазолидинов

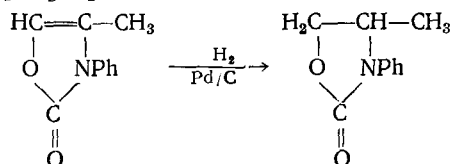
2-Оксазолидоны получены гидролизом 2-амино- и 2-алкил-2-оксазолинов по схеме [52, 53]



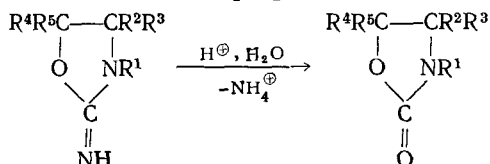
В патентах [54, 55] описаны синтезы 2-оксазолидонов перегруппировкой 2-алкокси-2-оксазолинов в инертных растворителях в присутствии каталитических количеств алкилгалогенидов.

К методам синтеза 2-оксазолидонов без расщепления исходного цикла относятся реакция восстановления оксазолинонов водородом при атмосферном давлении и комнатной температуре в присутствии палла-

диевого катализатора [56]:



и гидролиз 2-иминооксазолидинов [57]:



в) Получение 2-оксазолидонов расщеплением азотсодержащих гетероциклов

В работе [58] описано получение 4-метил-2-оксазолидона при взаимодействии пропиленimina с двуокисью углерода; при этом в качестве побочных продуктов образуются полипропиленимин и полиуретан.

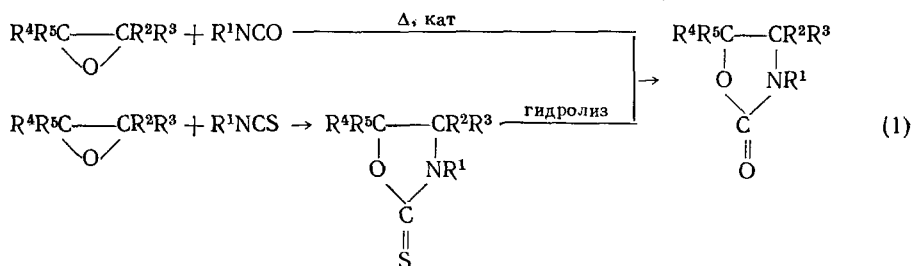
Авторы работы [59] получили 2-оксазолидон реакцией азиридинов общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHR}^2-\text{NR}^1$ с двуокисью углерода; реакция протекает в присутствии кислот Льюиса (ZnCl_2 , AlCl_3) при 60° в течение 50 ч.

3. Реакции α -окисей с различными соединениями

Как отмечено выше, одним из наиболее важных и перспективных методов синтеза 2-оксазолидонов является взаимодействие α -окисей с различными соединениями (особенно изоцианатами), поскольку исходными продуктами в этом случае служат многотоннажные промышленно доступные продукты.

а) Взаимодействие α -окисей с изоцианатами и изотиоцианатами

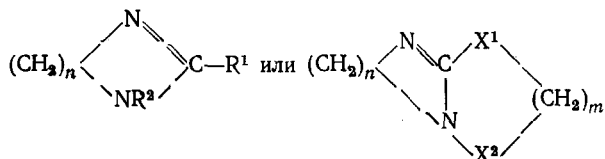
Опубликовано большое число работ [1, 60—77], посвященных получению 2-оксазолидонов взаимодействием эпоксидов с органическими изоцианатами и изотиоцианатами. Однако в литературе пока нет единого мнения ни о продуктах реакции, ни о ее механизме. В общем виде образование 2-оксазолидонов можно представить следующей схемой:



Реакция протекает при повышенных температурах в растворителях, таких как диметилформамид (ДМФА), ацетонитрил, диоксан [1], бензол [60] или без растворителей [61], в присутствии или в отсутствие катализаторов. В качестве катализаторов применяются вторичные [62] и третичные [63] амины, четвертичные аммонийные соли галогенов [61, 64], карбоксилат-анионы [65], хлориды цинка, железа [60], лития [66], комплекс бромид лития — трибутилфосфиноксид (или гексаметилфосфортриамид) [67], комплексы галогенидов Al, Zn, Fe с эфирами, аминами, амидами, сульфоксидами, фосфинами [68], органические со-

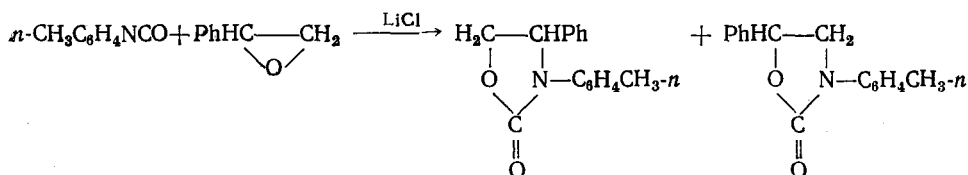
единения цинка R_2Zn , $Zn(OCOR)_2$ и алюминия AlR_3 , где R — алкил [69], алкоксиды и феноксиды металлов IIa и IIIa групп периодической системы [70]. В патенте [71] предложен способ получения оксазолидонов взаимодействием изоцианатов с эпоксидами в присутствии катализаторов — фосфониевых соединений типа $[R(R^1)(R^2)(R^3)P]^+X^-$, где R , R^1 , R^2 — алкил или замещенный алкил C_{1-25} , R^3 — алкил, замещенный алкил, арил или замещенный арил, X — анион неорганической или низкой алифатической карбоновой кислоты (например, $(n-C_4H_9)_4PBr$) и сокатализаторов — первичных и вторичных спиртов.

В качестве катализаторов оксазолидонообразования предложено [72] использовать циклоамидины общей формулы:

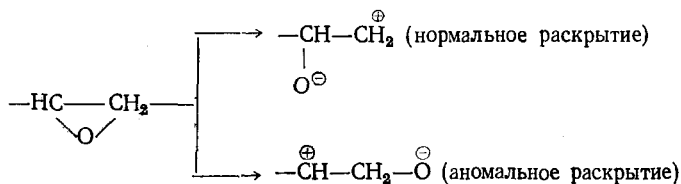


(где R^1 , R^2 — H, амил C_{1-8} , X^1 , X^2 — алкилен, $n=2-6$, $m=2-11$) и их соли.

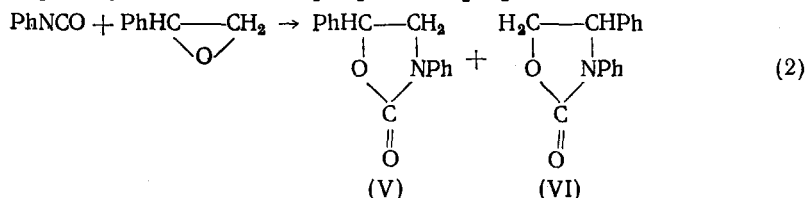
Авторы работы [66] изучали взаимодействие изоцианатов и эпоксидов в присутствии $LiCl$ в качестве катализатора. Найдено, что в результате реакции образуется смесь 3,5- и 3,4-замещенных 2-оксазолидонов в соотношении 4 : 1 (по весу):



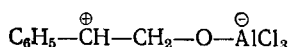
Образование в этой реакции двух изомеров объясняется тем, что возможны различные пути раскрытия эпоксидного кольца:



На образование смеси изомеров при взаимодействии фенилизотиоцианата и окиси стирола указывали авторы работы [73]:



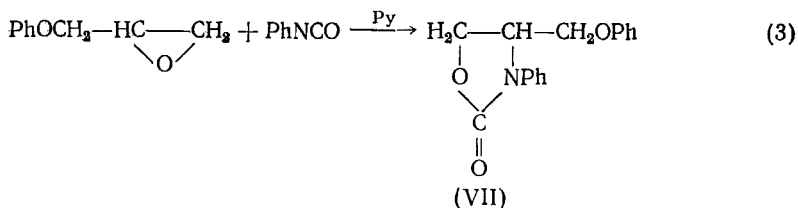
В работе [74] установлено, что при взаимодействии окиси стирола с фенилизотиоцианатом в присутствии $AlCl_3$ как катализатора образуется смесь 3,5-дифенил-(V) и 3,4-дифенил-2-оксазолидонов (VI) в отношении 2 : 1 (см. схему (2)). Реакция, видимо, идет преимущественно через образование промежуточного комплекса:



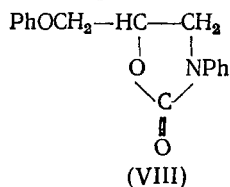
При использовании в качестве катализатора $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ отмечено образование только 3,5-изомера (V). Разделение изомеров авторы работы

[74] осуществляли фракционной кристаллизацией. В этой же работе [74] описано получение различных бис-оксазолидонов.

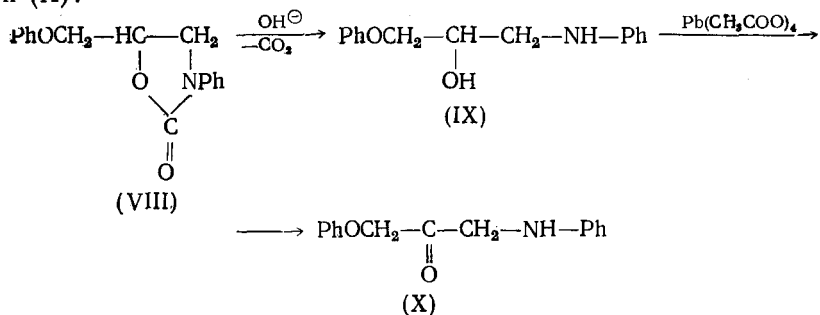
Изучено [63] взаимодействие фенилглицидилового эфира с фенил-изоцианатом в присутствии пиридина (Py):



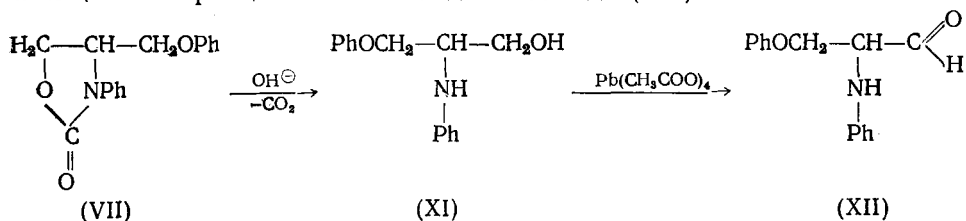
Авторы работы [63] пришли к выводу, что в результате этой реакции образуется 3-фенил-4-феноксиметил-2-оксазолидон (VII), тогда как в работах [60, 75] при проведении процесса в аналогичных условиях отмечалось образование 3-фенил-5-феноксиметил-2-оксазолидона:



Авторы работы [10] также описали получение по реакции (3) 3-фенил-5-феноксиметил-2-оксазолидона (VIII) с хорошим выходом. В качестве катализаторов использовали Py, а также алкогалаты и хлориды металлов, $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$. Для доказательства структуры полученного 2-оксазолидона авторы [10] проводили его гидролиз. Очевидно, что при гидролизе 3-фенил-5-феноксиметил-2-оксазолидона (VIII) должен образоваться вторичный спирт 1-фенокси-3-фениламино-2-пропанол (IX), который при окислении тетраацетатом свинца дает соответствующий кетон (X):



При гидролизе 3-фенил-4-феноксиметил-2-оксазолидона (VII) образуется первичный спирт 3-фенокси-2-фениламино-1-пропанол (XI), окисляющийся тетраацетатом свинца до альдегида (XII):

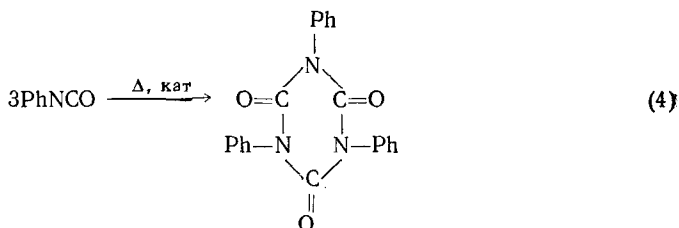


ИК-спектры продуктов гидролиза и последующего окисления подтвердили, что на всех опробованных катализаторах (см. выше) в результате реакции фенилглицидилового эфира и фенилизоцианата образуется 3-фенил-5-феноксиметил-2-оксазолидон (VIII).

Таким образом, из рассмотрения литературных данных можно заключить, что мнения различных авторов об изомерных продуктах взаи-

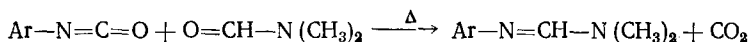
модействия α -окисей с изоцианатами весьма противоречивы. Как правило, направление раскрытия эпоксидного цикла, а следовательно, и образование того или иного изомерного 2-оксазолидона зависят от используемого катализатора и от природы заместителя у эпоксида.

В работе [61] изучали соотношение двух конкурирующих реакций: образования оксазолидона (см. схему (3)) и циклотримеризации фенолизоцианата:



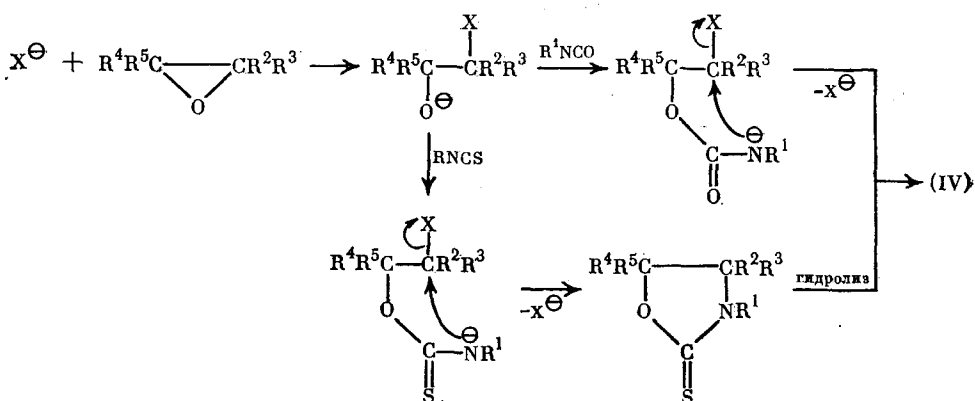
При этом реакцию проводили в присутствии катализатора $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ в ДМФА. Авторы работы [61] показали, что при температуре $140-160^\circ$ преимущественно идет реакция образования оксазолидона по уравнению (3), а при 56° образуется трифенилизоцианурат по схеме (4).

В ряде работ [61, 66] взаимодействие α -окисей с изоцианатами проводили в ДМФА. Однако при повышенной температуре, согласно данным работы [76], арилизоцианаты реагируют с ДМФА с образованием формамидинов:

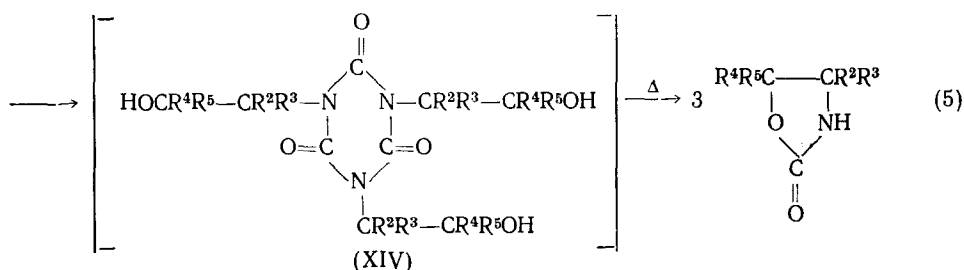


В то же время авторы работы [61] на возможность протекания этой побочной реакции не указывают. В работе [66] с целью устранения этого побочного процесса добавляли изоцианат к нагреваемому с обратным холодильником раствору эпоксидного соединения и катализатора $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ или LiCl в ДМФА. Однако, по нашему мнению, это не может предотвратить протекание реакции изоцианата с ДМФА.

Природа катализатора оказывает влияние на механизм реакции α -окисей с изоцианатами. Так, предполагают [1], что в присутствии галогенидов металлов происходит непосредственное присоединение эпоксида к изоцианату (либо изотиоцианату) с образованием активированного комплекса по схеме:



Установлено [77], что в присутствии алкоголятов щелочноземельных металлов взаимодействие между эпоксидом и алкоголятом, а также между эпоксидом и изоцианатом не наблюдается. Поэтому полагают, что образование оксазолидона протекает через стадию взаимодействия изоцианатов с алкоголят-анионом с последующей конденсацией уретан-

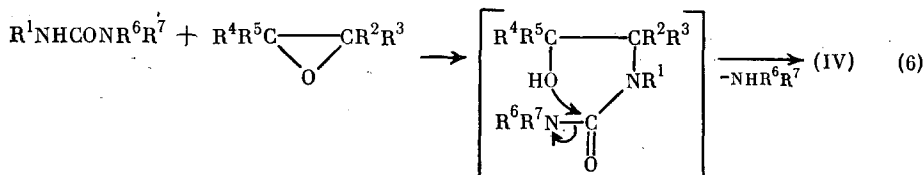


Реакцию проводили в ДМФА или диметилацетамиде при 100° и атмосферном давлении. Пиролиз образующегося *трис*-(оксиалкил)изоцианурата (XIV) в вакууме при 200° или при нагревании в ДМФА (150–155°) приводит к соответствующему 2-оксазолидону (схема (5)).

Коршак с сотр. [80] исследовали реакцию фенолглицидилового эфира и трифенилизоцианурата, взятых в мольном соотношении 3:1 (230°, 10 ч) и показали, что единственным продуктом реакции является 3-фенил-5-феноксиметил-2-оксазолидон (VIII).

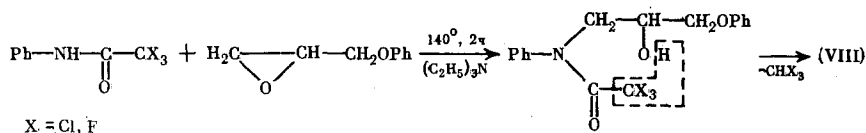
в) Реакции α-окисей с мочевинами, амидами и уретанами

Наряду с взаимодействием α-окисных циклов с изоцианатами, изотиоцианатами и изоциануратами α-окиси способны расщеплять мочевиные, амидные и уретановые связи с образованием 2-оксазолидонов. Так, в работах [75–81] сообщалось о взаимодействии эпоксидов с производными мочевины с образованием 2-оксазолидонов:

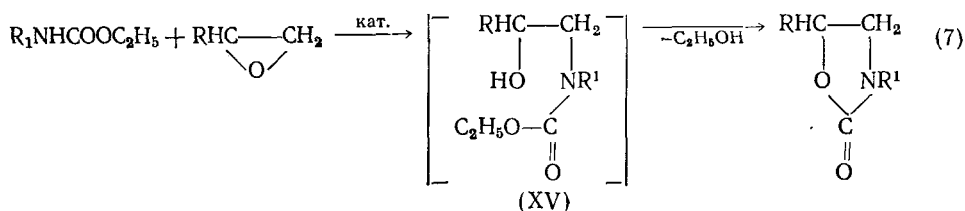


Авторы работы [75] нашли, что наиболее подходящими условиями для реакции ди- и тризамещенных мочевины с эпоксидными соединениями (см. схему (6)) являются температура 90°, отсутствие растворителя и катализатор $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Необходимо также двойной или тройной избыток эпоксида, так как образующиеся первичный или вторичный амины быстро реагируют с эпоксидными соединениями. Следует отметить, что N-арил-N,N'-дизамещенные мочевины образуют оксазолидоны, а N-алкил-N,N'-дизамещенные — не образуют.

Те же авторы [82, 83] исследовали взаимодействие эпоксидов с амидами кислот. В частности, изучали реакцию ацетанилида и его производных с фенолглицидиловым эфиром. Было показано, что 2-оксазолидоны образуются только из трифтор- и трихлорацетанилидов; это указывает на необходимость наличия сильных электроноакцепторных заместителей в молекуле ацетанилида для протекания циклизации:



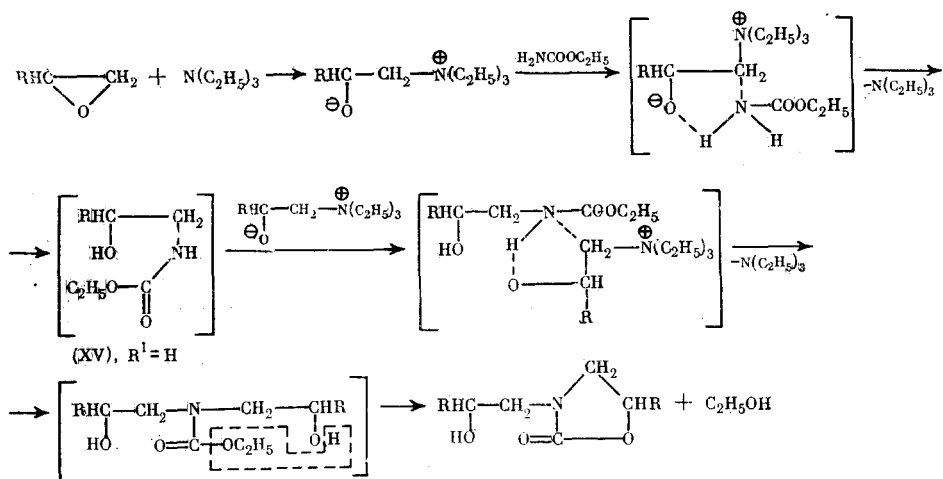
Уретаны вступают в реакцию с α-окисями с образованием 2-оксазолидонов в присутствии нуклеофильных катализаторов, таких как КОН [6], третичные амины, четвертичные аммонийные соли [75]:



Обнаружено [97], что без катализатора реакция уретана с α -окисью (7) не идет. При нагревании смеси исходных компонентов от 0 до 200° наблюдается только гомополимеризация эпоксидов. В присутствии $(C_2H_5)_3N$ при 25° реакция проходит количественно за 2 ч. При 140° реакция заканчивается за 2—3 мин (побочных реакций не наблюдали).

Авторы работы [75] показали, что в присутствии растворителей (этанол, бензол, толуол, $CHCl_3$, ДМФА) реакция протекает с большей скоростью, чем в массе. N-Арилуретаны и N,N'-дифункциональные арилуретаны образуют оксазолидоны при взаимодействии с α -окисью, а N-алкилуретаны (аналогично N-алкилмочевинам, см. выше) в реакцию образования оксазолидонов с α -окисью не вступают. Согласно предложенному в работе [75] механизму, катализатор участвует в раскрытии эпоксидного цикла и образует с эпоксидом промежуточный комплекс, который затем взаимодействует с уретаном; при этом образуется N-(β -гидроксиэтил) уретан (XV), циклизующийся с отщеплением спирта и образованием 2-оксазолидона (IV).

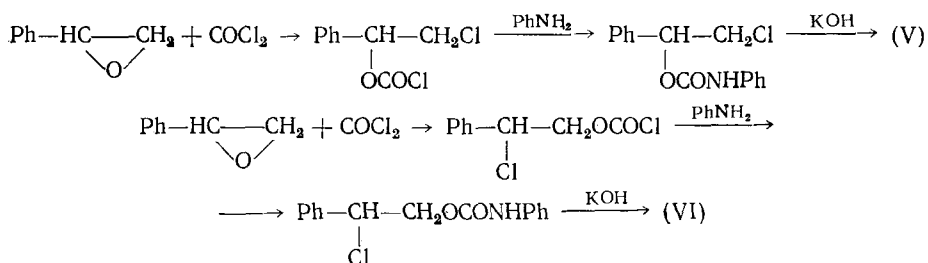
В работе [84] изучена кинетика реакции α -окиси с N-незамещенным этилуретаном (катализатор — $(C_2H_5)_3N$). Предложенный в работе [84] механизм близок к описанному в работе [75], однако авторы [84] считают, что образующийся N-(β -гидроксиэтил) уретан (XV), $R^1=H$, вступает в реакцию с еще одной молекулой аддукта α -окиси с триэтиламином, при этом образуется гидроксилсодержащий 2-оксазолидон:



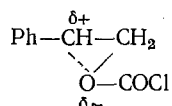
г) Внутримолекулярная циклизация глицидиловых эфиров N-замещенных карбаматов

Глицидиловые эфиры N-замещенных карбаматов при нагревании претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием производных 2-оксазолидона. Так, при взаимодействии фенилизоцианата с глицидолом образуется глицидиловый эфир N-фенилкарбамата (XVI), который при нагревании превращается в 4-гидроксиметил-3-фенил-2-оксазолидон (XVII) [85]:

(V), в другом — 3,4-дифенил-2-оксазолидон (VI).

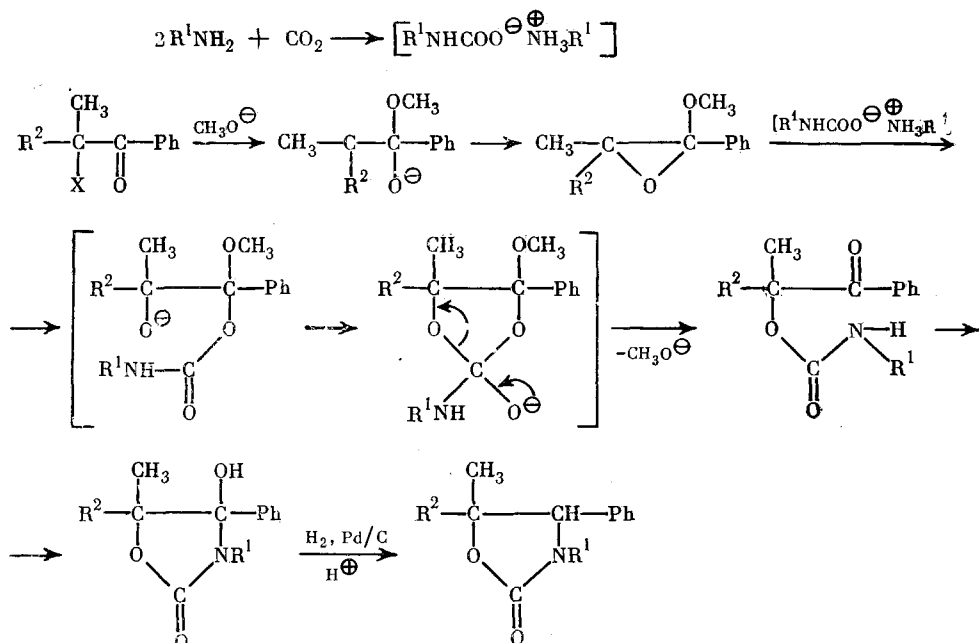


Авторы [73] пришли к выводу, что образование оксазолидона идет через промежуточный комплекс:



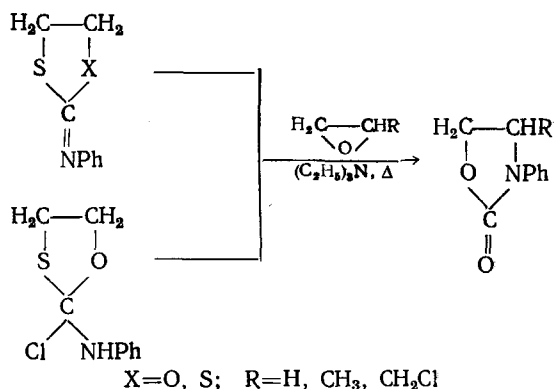
Спектры ПМР подтвердили, что 3,5-дифенил-2-оксазолидон (V) является основным продуктом реакции.

В работе [36] исследованы реакции 2-метоксноксиранов, а также α -гологенированных ацилофенонов с двуокисью углерода и алифатическими аминами в метаноле и предложен следующий механизм взаимодействия:



X = Br, Cl; R¹ = алкил; R² = CH₃, H

Осуществлен [93] ряд синтезов 2-оксазолидонов из эпоксидов и пятичленных гетероциклов, содержащих кислород и серу в различных комбинациях:



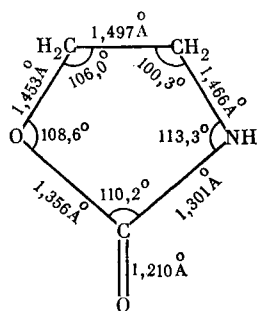
В работе [94] замещенные оксазолидоны синтезированы путем взаимодействия эпоксидов с соединениями типа $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CCl}_2$ в присутствии катализаторов ZnCl_2 или SnCl_2 .

III. СВОЙСТВА 2-ОКСАЗОЛИДОНОВ

1. Физические свойства 2-оксазолидонов

2-Оксазолидоны — стабильные гетероциклические соединения с температурами плавления, лежащими для большинства из них в интервале $100\text{--}200^\circ$ [95, 96], растворимы в воде и образуют нейтральные растворы.

В работе [97] изучались полиморфизм и механохимия 5-феноксиметил-2-оксазолидона. Обнаружено, что названный оксазолидон показывает диморфизм, существуя в двух самостоятельных формах или в виде их смеси.



Кристаллическая структура 2-оксазолидона

Описана [98] кристаллическая структура 2-оксазолидона. 2-Оксазолидон имеет моноклинную пространственную кристаллическую решетку с размерами элементарной ячейки $a=7,313$, $b=5,672$, $c=9,970$ Å и $\beta=110,78^\circ$ (измерено при 24°). Длины связей и углы в цикле представлены на рисунке.

В ряде работ исследованы ИК-спектры 2-оксазолидонов [99—102]. Карбонильное поглощение 2-оксазолидонов обнаруживается в области $1740\text{--}1810$ см^{-1} (чаще при $1740\text{--}1760$ см^{-1}). 2-Оксазолидоны с незамещенным атомом водорода у азота имеют поглощение N—H-группы в области $3200\text{--}3500$ см^{-1} [100].

Известно несколько подробных работ по ЯМР-спектроскопии 2-оксазолидонов [66, 103].

В работах [73, 104] проведены масс-спектрометрические исследования дизамещенных моно- и бис-2-оксазолидонов. Показано, что распад 5-алкил-, 4-алкил-, 5-арил- и 4-арил-3-фенил-2-оксазолидонов осуществляется: 1) с выделением CO_2 при β -распаде; 2) с выделением CO и соответствующего альдегида при α -распаде. Интенсивный пик $m/e=194$, имеющийся в масс-спектре 5-арил- (или -алкил)-3-фенил-2-оксазолидона

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2- \\
 | \quad | \\
 \text{O} \quad \text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 \diagdown \quad / \\
 \text{C} \\
 || \\
 \text{O}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{-CO}_2]{m^* 159}
 \begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 m/e \text{ } 195
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{-H}]{m^* 192.8}
 \begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 m/e \text{ } 194
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2- \\
 | \quad | \\
 \text{O} \quad \text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 \diagdown \quad / \\
 \text{C} \\
 || \\
 \text{O}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHO}, \text{-CO}, \text{-H}]{m^* 159}
 \begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+=\text{CH} \\
 m/e \text{ } 77
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{-HCN}} \text{C}_6\text{H}_5^+$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2- \\
 | \quad | \\
 \text{O} \quad \text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 \diagdown \quad / \\
 \text{C} \\
 || \\
 \text{O}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHO}, \text{-CO}, \text{-H}]{m^* 159} \text{C}_7\text{H}_7^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$$

$m/e \text{ } 91 \qquad m/e \text{ } 91$

Авторы работы [106] изучали магнитную восприимчивость 2-оксазолонина и установили, что он является диамагнетиком.

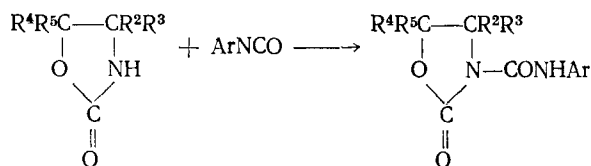
2. Химические свойства 2-оксазолидонов

Ниже рассматриваются только три первые группы реакций, которые непосредственно характеризуют химические свойства оксазолидинового цикла.

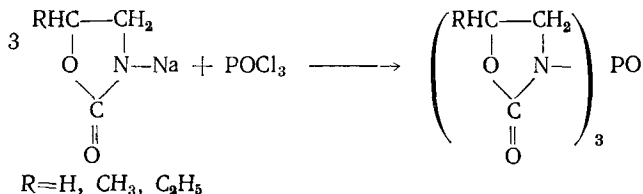
Водородный атом, связанный с атомом азота оксазолидонового цикла, может быть замещен на различные группы следующими способами: взаимодействием с карбонильными соединениями, с арилизоцианатами, с соединениями фосфора, алкилированием, ацилированием, карбамилированием, нитрованием, аминированием, реакцией с азотистой кислотой и др.

$$\begin{array}{c} \text{R}^4\text{R}^5\text{C}-\text{CR}^2\text{R}^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} + \text{R}^1\text{R}^6\text{C}=\text{O} + \text{R}^7\text{R}^8\text{NH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{R}^4\text{R}^5\text{C}-\text{CR}^2\text{R}^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{N}-\text{CR}^1\text{R}^6-\text{NR}^7\text{R}^8 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

1033

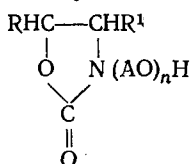


Натриевые производные 2-оксазолидонов реагируют с хлорокисью фосфора в ДМФА в токе азота [114]:



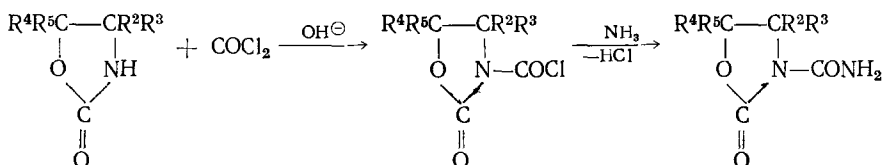
Алкилирование обычно проводят в присутствии K_2CO_3 , NaOH , CH_3ONa , NaNH и других оснований [115]. В качестве алкилирующих агентов предложены органические галогениды [115, 116], олефины [17], эфиры совместно с бензойной кислотой и ацетатом ртути [117].

В патенте [118] описано получение соединения общей формулы:



(R и $\text{R}^1 - \text{H}$, алкил, фенил, AO — алкиленоксидная группа $\text{C}_2 - \text{C}_5$, $n = 1 - 25$) действием n молей алкиленоксида на 1 моль 2-оксазолидона в присутствии 0,1—10% сильного основного катализатора (гидроокись щелочного металла, Na -соль 2-оксазолидона, четвертичное основание) при $90 - 180^\circ$ и 2—10 атмосферах в течение 2—4 ч.

Ацилирование азота осуществляли в щелочной и в кислой средах [119], карбамилирование проводили путем воздействия фосгена на 2-оксазолидон в щелочной среде с последующей реакцией с аммиаком [120]:

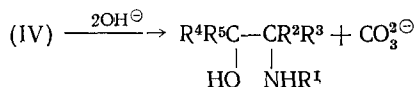


Замещение водорода у атома азота оксазолидонового цикла на NO -группу осуществляли взаимодействием 2-оксазолидона с HNO_2 или NOCl [121]. Нитрование 2-оксазолидона проводили под действием смеси азотной и серной кислот либо HNO_3 и уксусного ангидрида [122]. Нитрогруппа восстанавливается в амино-группу электролитически, гидрированием в присутствии оксида платины в кислой среде или реакцией с цинком и соляной кислотой [121].

б) Реакции раскрытия 2-оксазолидонового цикла

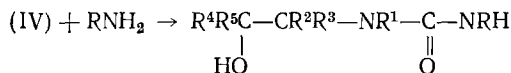
Щелочной гидролиз 2-оксазолидонов приводит к β -аминоспиртам. Гидролиз идет в водных [57, 116, 123] и спиртовых [124] средах, в диоксане [125]. Обычно щелочной гидролиз используется для доказательства структуры и стереохимии оксазолидонов [27, 37, 124, 125]. В работе [126] осуществлен каталитический процесс превращения 2-оксазолидона в соответствующий аминоспирт нагреванием исходного соединения при $105 - 200^\circ$ в присутствии таких оснований, как NaOH , KOH ; Na_2CO_3 ,

K_2CO_3 , $NaHCO_3$. Реакция протекает по следующей схеме:

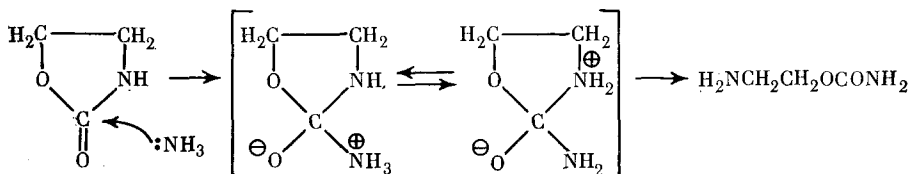


β -Аминоспирты образуются и при восстановлении 2-оксазолидонов с литийалюминийгидридом [27].

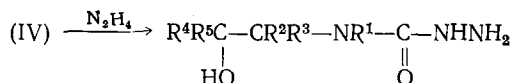
При взаимодействии 2-оксазолидонов с эквимольными количествами первичных алифатических аминов основными продуктами являются N,N' -дизамещенные мочевины [127]:



С водным аммиаком 2-оксазолидон дает β -аминоэтилкарбамат [128]:

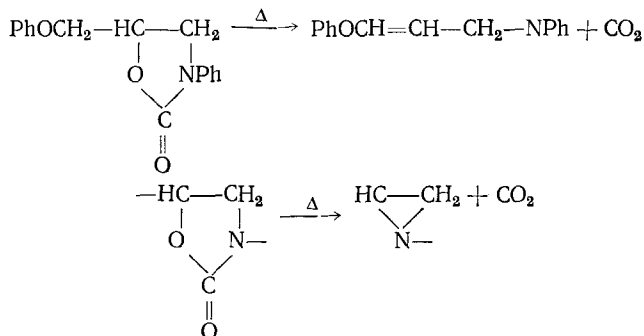


Реакция 2-оксазолидонов с гидразином приводит к семикарбазидам [129]:



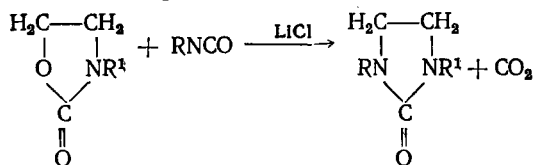
При кислотном гидролизе (концентрированная или разбавленная соляная кислота) образуются гидрохлориды β -аминоспиртов [130], а реакция 2-оксазолидона с безводным хлористым водородом приводит к гидрохлориду β -хлорамина [131].

В работах [132—134] изучены термическая стабильность, кинетика начальной стадии термического разложения, основные продукты разложения 2-оксазолидонов. Показано [133], что нагревание 2-оксазолидонов в отсутствие воздуха и воды сопровождалось автокаталитическим разложением с выделением CO_2 — основного газообразного продукта реакции. Отмечено, что 2-оксазолидоны с циклоалифатическими заместителями у атома азота кольца имеют большую термическую стабильность, чем 2-оксазолидоны с ароматическими заместителями. Сравнение [134] термической стабильности изоциануратов, оксазолидонов и карбаматов показало, что эти классы соединений располагаются по термической стабильности в следующий ряд: карбаматы < оксазолидоны < изоцианураты. При термическом разложении 3-фенил-5-феноксиметил-2-оксазолидона выделяются: $PhOH$, $PhNH_2$, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , $C_3H_6 + C_3H_8$, C_4 -фракция. Образование возможных промежуточных продуктов термолитиза представлено на следующей схеме:

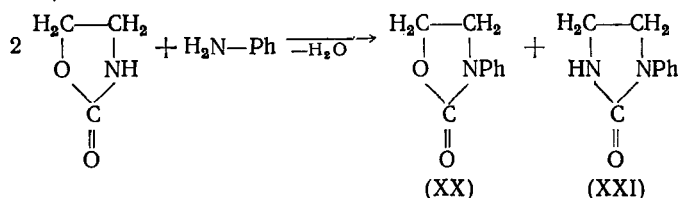


в) Другие реакции 2-оксазолидинового цикла

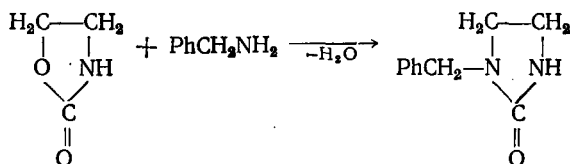
Взаимодействие N-замещенных 2-оксазолидонов с органическими изоцианатами в присутствии хлорида лития приводит к N,N'-дизамещенным 2-имидазолидонам [135]:



Отмечено [136], что в результате реакции 2-оксазолидона с анилином образуются вода, 3-фенил-2-оксазолидон (XX) и 1-фенил-2-имидазолидон (XXI):



В работе [137] описан синтез 1-бензил-2-имидазолидона из 2-оксазолидона и бензиламина:



IV. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ОКСАЗОЛИДОНОВЫЕ ЦИКЛЫ

Одна из важнейших областей практического применения 2-оксазолидонов — получение полимеров, содержащих 2-оксазолидоновые циклы; эти полимеры в последнее время нашли применение для изготовления тепло- и термостойких пен, покрытий, клеев, волокон, электроизоляционных материалов с хорошими физико-механическими свойствами.

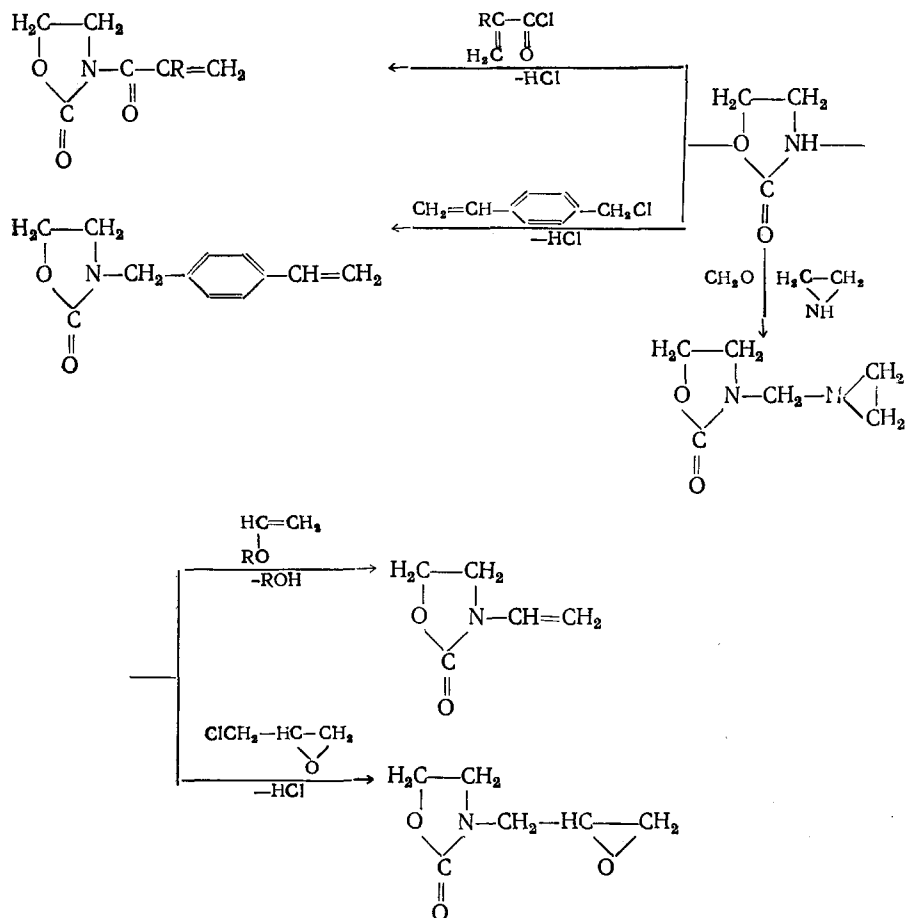
В отечественной и зарубежной литературе практически отсутствуют обзорные работы по полимерам с оксазолидоновыми циклами. Поэтому в данном разделе обзора рассмотрены имеющиеся сведения о синтезе, механизмах реакций, свойствах и применении этого важного в практическом отношении класса полимеров.

Описаны многочисленные способы синтеза полимеров, в структуру которых входят 2-оксазолидоновые циклы. При этом можно выделить два принципиально различных направления синтеза полиоксазолидонов: первое — синтез полимеров из мономеров, содержащих в своей структуре готовые 2-оксазолидоновые циклы, и второе — образование 2-оксазолидоновых циклов в ходе реакции синтеза полимеров. В первом случае образуются полимеры, в которых 2-оксазолидоновые циклы находятся в боковой цепи, а во втором случае — в основной цепи. В этой последовательности они и будут рассмотрены ниже.

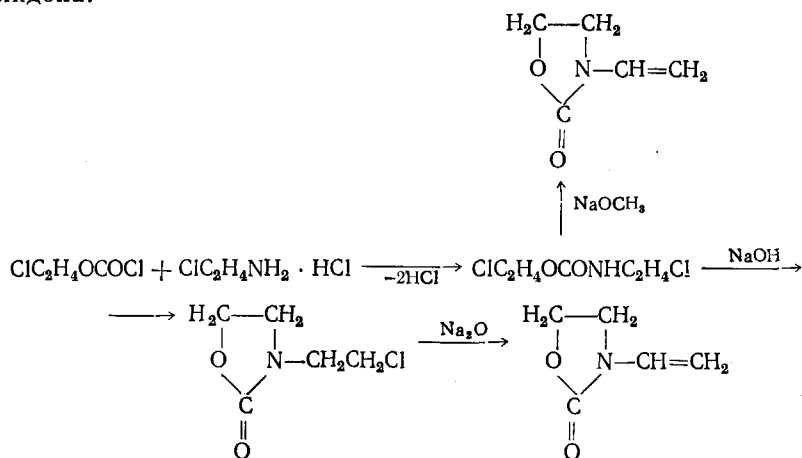
1. Полимеры, содержащие 2-оксазолидоновые циклы в боковой цепи

Полиоксазолидоны на основе мономеров, включающих готовые 2-оксазолидоновые циклы, могут быть получены несколькими способами и содержать эти циклы в боковой цепи и на концах макромолекул.

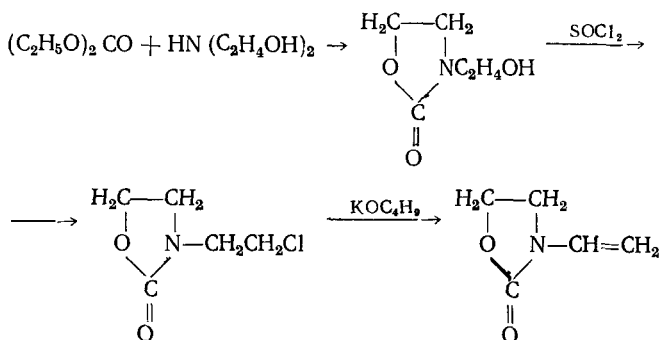
Исходные мономеры для синтеза полиоксазолидонов с боковыми или концевыми 2-оксазолидоновыми циклами получают замещением водорода у атома азота оксазолидонового кольца на группы, способные к полимеризации. Ряд синтезов таких мономеров представлен на следующей схеме:



В работе [138] предложен следующий способ синтеза N-винил-2-оксазолидона:

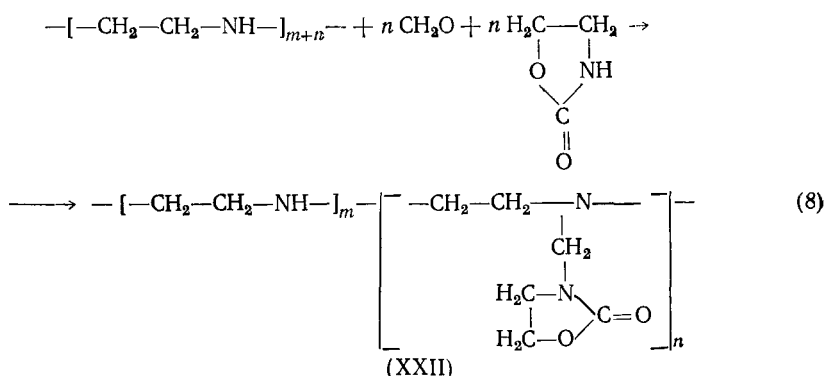


Автор работы [139] получил N-винил-2-оксазолидон по следующей схеме:

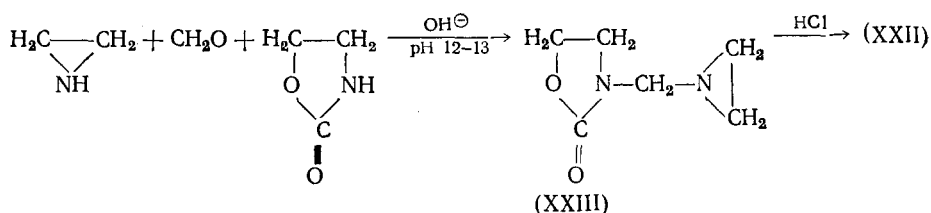


N-Винил-[33, 140—142], N-изопропенил-[143], N-аллил-[144], 5-метилен-[31] и другие 2-оксазолидоны, содержащие ненасыщенные связи, вступают в реакции радикальной гомо- и сополимеризации с различными виниловыми и другими мономерами, такими, как N-винил-2-пирролидон [145], В,В',В''-тривинил-N,N'N''-трифенилборазол [146], малеиновый ангидрид [147], изоцианаты [148], акрилонитрил, этилакрилат, стирол, метилметакрилат, винилацетат, винилиденхлорид, акриламид, винилхлорид, децилметакрилат [141, 142, 149, 150], моновиниловые эфиры гликолей общей формулы $HO(C_nH_{2n}O)_xCH=CH_2$, где $n=2-4$, $x=1-3$ [151], фталевый ангидрид [152]. В качестве катализатора полимеризации обычно применяется α,α -азодиизобутиронитрил. Полимеры и сополимеры на основе мономерных ненасыщенных 2-оксазолидонов растворяются в *m*-крезоле, уксусной, муравьиной и разбавленной соляной кислотах, но не растворимы в таких органических растворителях как этанол, ацетон, диоксан. Они имеют достаточно высокие (до 300° и более) температуры размягчения и хорошие физико-механические свойства, что позволяет использовать их в различных областях техники (см. стр. 1077).

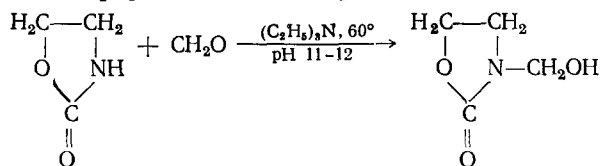
Синтезирован [112] ряд полиэтилениминов, содержащих 2-оксазолидоновые кольца в боковой цепи. Синтез осуществляли несколькими способами. Реакция 2-оксазолидона с формальдегидом и полиэтиленимином при комнатной температуре в таких растворителях как вода, диметилформамид, смесь диоксана с водой протекает по следующей схеме:



Полимер (XXII) синтезирован также [112] полимеризацией N-(1-азиринометил)-2-оксазолидона (XXIII), который в свою очередь был получен из этиленимина, формальдегида и 2-оксазолидона:



Кроме того, полимер вида (XXII) получен [112] при взаимодействии полиэтиленimina с N-гидроксиметил-2-оксазолидоном в водной среде при комнатной температуре. N-Гидроксиметил-2-оксазолидон получали из 2-оксазолидона и формальдегида по реакции:



Описанные полиэтиленимины способны адсорбировать полярные вещества из водных растворов. Эти полимеры в щелочной среде образуют комплексы с фенолом, а также с *n*-толуолсульфокислотой; ИК-спектры комплексов указывают на наличие водородной связи между СО-группой 2-оксазолидинового цикла полимера и Н-атомом фенола или *n*-толуолсульфокислоты [112].

2. Полимеры, содержащие 2-оксазолидоновые циклы в основной цепи

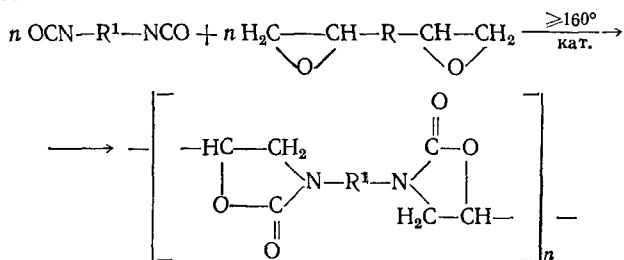
В литературе имеются сведения о синтезе и свойствах линейных, разветвленных и сшитых поли-2-оксазолидонов, а также полимеров, содержащих в своей структуре наряду с 2-оксазолидоновыми и другие циклы и функциональные группы. Ниже рассмотрены работы, посвященные синтезу и исследованию линейных поли-2-оксазолидонов с 2-оксазолидоновыми циклами в основной цепи, гидроксилсодержащих 2-оксазолидонов и сшитых оксазолидонизиоциануратных полимеров.

а) Линейные поли-2-оксазолидоны

Как отмечалось выше, одним из важнейших способов синтеза моно- и поли-2-оксазолидонов является реакция α -окисей с изоцианатами, так как эти исходные соединения представляют собой доступные промышленные продукты.

Авторы работы [153] исследовали взаимодействие эпоксидных смол с диизоцианатами методом ДТА. Образование поли-2-оксазолидонов наблюдали в отсутствие катализаторов при температурах 160—250°. Эти же авторы [154] методами ИК-спектроскопии и ДТА изучали реакционную способность различных эпоксидных смол и диизоцианатов. Реакционная способность эпоксидных смол увеличивается в ряду: диглицидиловый эфир бисфенола А < триглицидилизеоцианурат < диглицидиланилин. Реакционная способность диизоцианатов увеличивается в ряду: 3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат < 4,4'-дифенилметандиизоцианат < 2,4-(2,6-) толуилендиизоцианат.

В работе [77] синтезированы высокомолекулярные линейные поли-2-оксазолидоны путем медленного добавления диизоцианата к раствору диэпоксида и катализатора (*n*-бутоксилитий в бутаноле) в *o*-дихлорбензоле по схеме:



В одной из последних работ по синтезу линейных поли-2-оксазолидонов [155] осуществлен поиск эффективных катализаторов для получения эластомерных поли-2-оксазолидонов. В качестве исходного диизо-

цианата использован полиоксатетраметиленгликоль с концевыми изоцианатными группами, в качестве диэпоксида — диглицидиловый эфир бисфенола А. Полимеризацию проводили в массе. Нерастворимые катализаторы (LiF , MgCl_2) оказались малоэффективными; наиболее эффективными катализаторами были комплексы LiBr , LiCl , LiI , MgCl_2 с гексаметилфосфорамидом. С увеличением температуры с 80 до 150° выход полимера увеличивался на 20%, при 150° реакция проходила за 1 ч. Оптимальное соотношение исходных эпоксидных групп и NCO-групп составляет 45 : 55. Гексаметилфосфорамид является хелатирующим агентом, образующим координационные связи с хлоридами металлов, причем выявлено влияние координационного числа (m) на полимеризацию и показано, что предпочтительно значение $m=2-4$. Авторы изучали физико-механические свойства (модуль Юнга, предел прочности при растяжении, относительное удлинение, энергию раздира, релаксацию напряжения, ползучесть) эластомеров, содержащих оксазолидоновые и уретановые связи в основной цепи. На основании полученных результатов сделан вывод, что наряду с высокими теплоизоляционными свойствами полиэфируретана и полиоксазолидона, последний имеет более высокую температуру текучести ($T_{\text{тек}}$ полиоксазолидона составляет 235—245°, $T_{\text{тек}}$ полиэфируретана 200—220°) и значительно лучше сохраняет прочностные свойства после старения при 170°. Однако полиоксазолидон имеет более низкие прочностные свойства при высокой температуре, а энергия раздира, релаксация напряжения, ползучесть находятся практически на том же уровне, что и у полиэфируретана.

В патенте [156] также предложено в качестве катализаторов реакции образования оксазолидонов при взаимодействии полиизоцианатов с полиэпоксидами использовать комплексные хелатные соединения, а именно: соединения Mg , Li , Al , Ba , Ca , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Hg , Pb , Sn , Be , Mo , Zr с β -дикетонами, диметилглиоксимом, салициловым альдегидом, α -нитрозо- β -нафтолом, бензоилацетоном, антралиновой кислотой и др. В работах [157—159] в качестве катализатора при синтезе полиоксазолидонов использованы комплексы кислот Льюиса (галогенидов Al , Zn , Fe) с основаниями Льюиса, такими как тиоэфиры, амины, (N-алкил)лактамы, амиды и др.

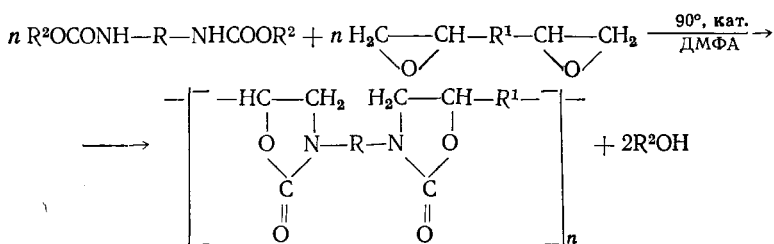
Очень распространены в качестве катализаторов реакции образования оксазолидонов четвертичные аммониевые соли типа $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ [160—162].

В работах [61, 64, 163] синтез линейных поли-2-оксазолидонов проводили в ДМФА в присутствии $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ при 140—160°. В этих работах не обсуждалась возможность протекания побочной реакции ДМФА с изоцианатами, описанной в работе [76], хотя она безусловно имеет место в данном случае.

Авторы работы [164] синтезировали поли-2-оксазолидоны 1,3-циклоприсоединением диглицидиловых эфиров и диизоцианатов в присутствии катализатора (хлорида лития) также в ДМФА. Реакцию проводили при кипении ДМФА в течение 12 ч. Авторы нашли, что при 150° наряду с образованием оксазолидонов имеет место побочная реакция изоцианатов с ДМФА [76].

Отмечено [164], что поли-2-оксазолидоны, полученные из ароматических диизоцианатов, имеют меньшую степень кристалличности, чем полимеры, полученные из алифатических диизоцианатов. Авторы [164] считают, что аморфная структура поли-2-оксазолидонов обусловлена нерегулярной структурой полимерной цепи, наличием в ней изомерных 2-оксазолидоновых циклов.

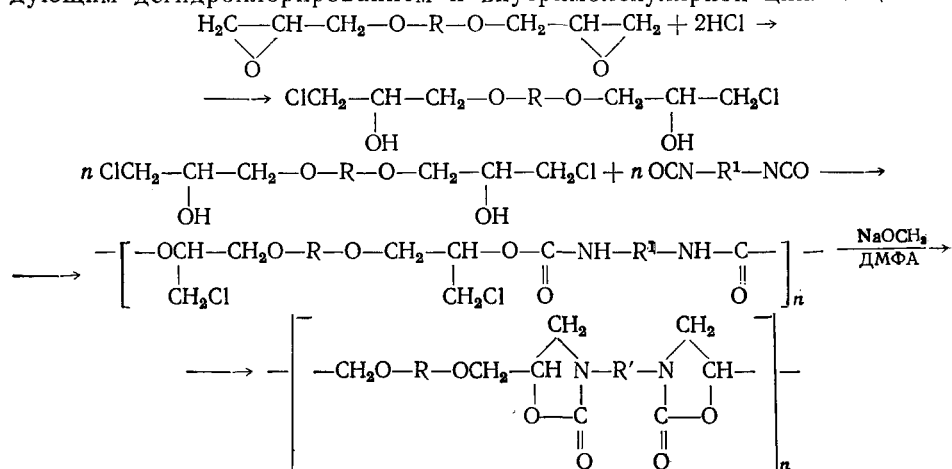
В качестве катализаторов для получения поли-2-оксазолидонов также предложены ϵ -капролактамы [165], органические соединения цинка, алюминия [69], циклоамидины [72], самые разнообразные фосфониевые соединения [71, 166—169], соли типа $\text{BF}_3\text{—C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ [170], триэтиламинотрифенилборат [171], соединения металлов, содержащих галоген, группы CO_3^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , CN^- , SCN^- с нейтральными лигандами и без них [172].



где R — арил.

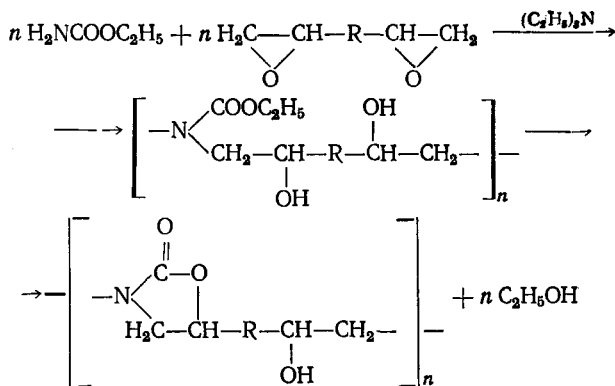
Показано [175], что растворимость и температуры плавления полимеров определяются в основном структурой исходного диуретана.

Синтез полиоксазолидонов осуществлен в работе [176] превращением бис-хлоргидринов путем взаимодействия их с изоцианатами, с последующим дегидрохлорированием и внутримолекулярной циклизацией:



Скорость замыкания цикла зависит от структуры N-замещенных полиуретанов. Полиуретаны, синтезированные из 4,4'-диизоцианатодифенилметана, реагируют в течение нескольких минут; полиуретаны, полученные из 2,4-толуилендиизоцианата, реагируют медленнее из-за стерических трудностей (*o*-метильная группа); еще медленнее идет циклизация полиуретанов на основе тетраметилендиизоцианата. Полученные полиоксазолидоны [176] растворимы в ДМФА, *m*-крезоле и не растворимы в ацетоне, метаноле, *n*-гексана, тетрагидрофуране, диоксана, толуоле, муравьиной кислоте. Исходные полиуретаны с CH₂Cl-группами [176] являются аморфными веществами, тогда как полученные на их основе из ароматических диизоцианатов полиоксазолидоны представляют собой частично кристаллические полимеры, а из алифатических диизоцианатов — высококристаллические.

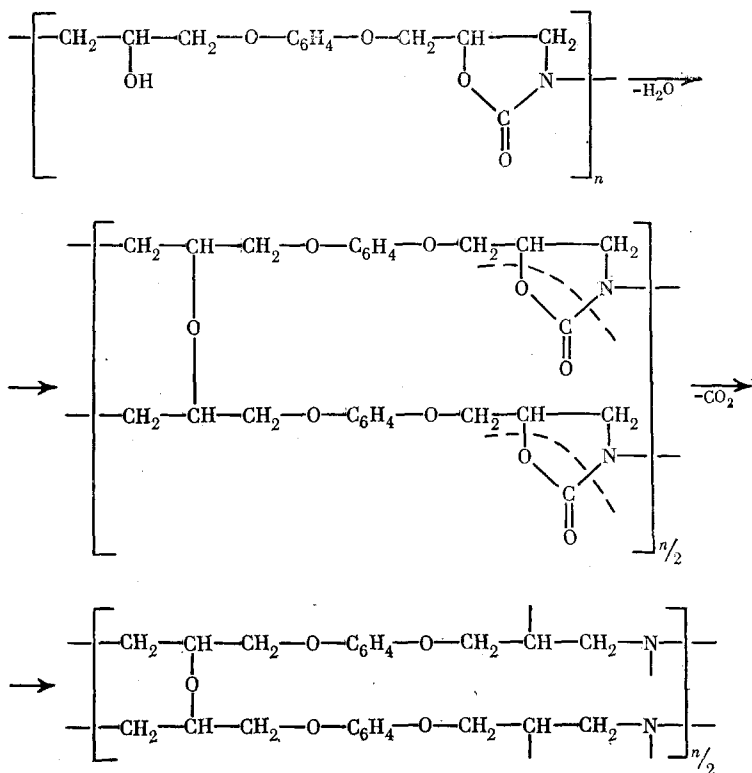
При взаимодействии этилуретана с различными диэпоксидными соединениями получен [177—181] новый класс полимеров — линейные гидроксилсодержащие полиоксазолидоны:



В качестве диэпоксидного компонента применялись диглицидиловые эфиры гидрохинона, резорцина, дифенилпропана, эпоксидные олигомеры.

Гидроксилсодержащие полиоксазолидоны растворимы на холоду в ДМФА, *m*-крезоле и серной кислоте. Эти полимеры обладают по сравнению с обычными полиуретанами и гидроксилсодержащими *N*-арилполиуретанами повышенной термостойкостью, разлагаются при 260—300°, т. е. при температурах выше их температур размягчения. Продукты, полученные из *транс*-форм диглицидиловых эфиров бисфенолов, более устойчивы по отношению к термическому разложению, чем продукты на основе соответствующих *цис*-форм.

Гидроксилсодержащие полиоксазолидоны легко реагируют с моно- и диизоцианатами. При окислении эти полимеры образуют карбонилсодержащие соединения, что свидетельствует о наличии в них вторичных гидроксильных групп. Реакционная способность вторичных гидроксильных групп значительно выше, чем вторичной гидроксильной группы изопропилового спирта, что объясняется [180] наличием в β -положении к первым атома азота оксазолидонового кольца, с которым они образуют внутримолекулярные водородные связи. Методом ДТА в сочетании с данными динамической и изотермической термогравиметрии установлен [181, 182] механизм пиролиза такого рода полимеров. Обнаружено, что термической деструкции оксазолидоновых циклов предшествует процесс межмолекулярной дегидратации, за которым следует декарбоксилирование циклов с образованием сшитых структур сложного строения:



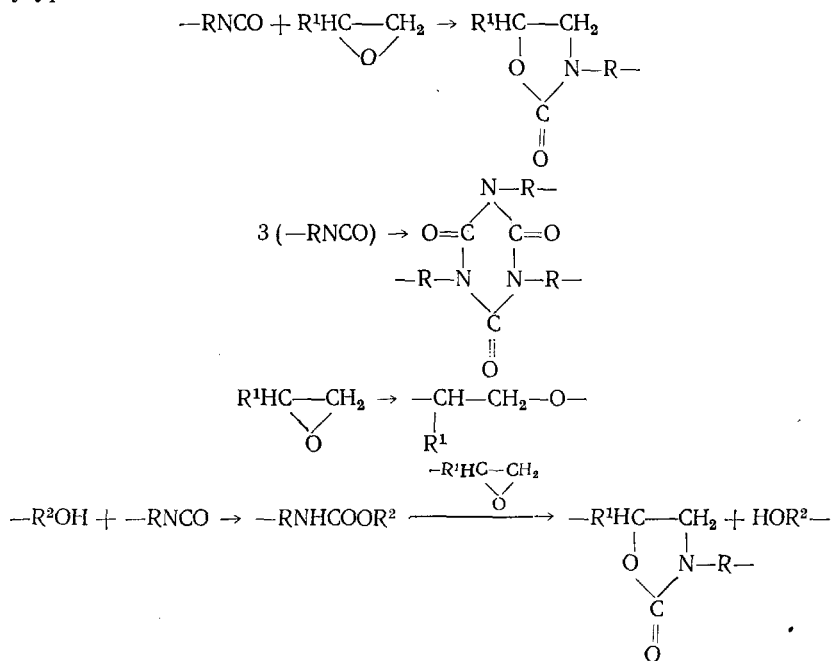
Повышенная реакционная способность гидроксильных групп, регулярность расположения их вдоль цепи полимера и наличие термостабильных оксазолидоновых циклов делают эти низкомолекулярные полимеры перспективными для использования в качестве отвердителей полиуретановых смол [179]. Эти потенциальные отвердители могут обеспечить заданное расстояние между узлами сшивки, что в свою очередь должно способствовать воспроизводимости свойств конечных материалов и повышению ряда механических свойств. Показана [180] эффек-

тивность применения линейных гидроксилсодержащих полиоксазолидонов для отверждения макродиизоцианатов. При этом образуются нерастворимые и не набухающие высокопрочные полиуретановые пленочные материалы с высокими механическими показателями и более термостабильные, чем полиуретаны, отвержденные полиолами и полиаминами.

б) Сшитые полимеры с 2-оксазолидоновыми циклами

В отечественной и зарубежной литературе описано несколько способов синтеза сшитых полимеров, содержащих 2-оксазолидоновые циклы. В основном это полимеры, в которые наряду с 2-оксазолидоновыми входят изоциануратные циклы.

Как уже отмечалось, при взаимодействии изоцианатов с α -оксиями наряду с образованием 2-оксазолидоновых циклов протекает конкурирующая реакция циклотримеризации NCO-групп. Авторы работы [183] изучали взаимодействие эпоксидных олигомеров с диизоцианатами. Показано, что при избытке диизоцианата при 160—165° идет как реакция образования оксазолидонов, так и циклотримеризация изоцианатных групп, гомополимеризация эпоксидных групп, взаимодействие изоцианата с соединением, содержащим гидроксильные группы, а также реакция между уретаном и эпоксидом:

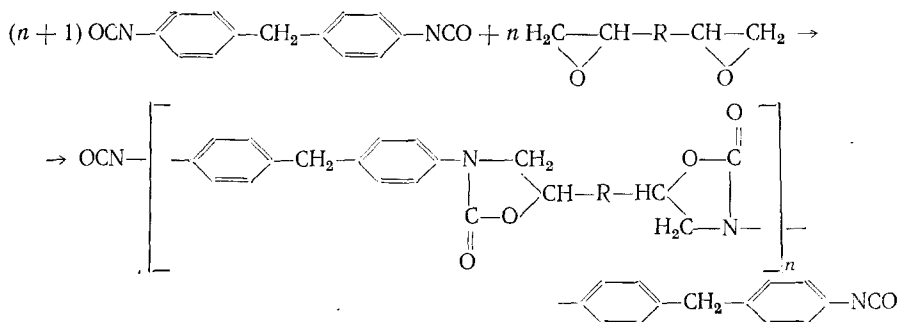


При получении пенопластов одностадийным способом при использовании избытка диизоцианата [60, 184] процесс полимеризации протекает в течение нескольких минут, и реакция гомополимеризации эпоксидных групп практически не происходит. При этом основными конкурирующими реакциями являются циклотримеризация и образование уретана.

При использовании в качестве катализатора третичных аминов эпоксидный олигомер значительно усиливает каталитический эффект в реакции полициклотримеризации изоцианата, тем самым способствуя ускорению данной реакции. Протекание конкурирующих реакций не позволяет в этом случае регулировать расстояние между поперечными сшивающими связями. Наличием большого числа изоциануратных циклов объясняется значительная хрупкость и напряженность пенопластов. Одностадийный процесс осуществляется [60, 184] в присутствии катализаторов реакций образования оксазолидонов и циклотримеризации, например, N,N',N''-три-[3-(диметиламино)пропил]гексагидро-симм-триазина и комплекса хлорид алюминия — гексаметилфосфорамид.

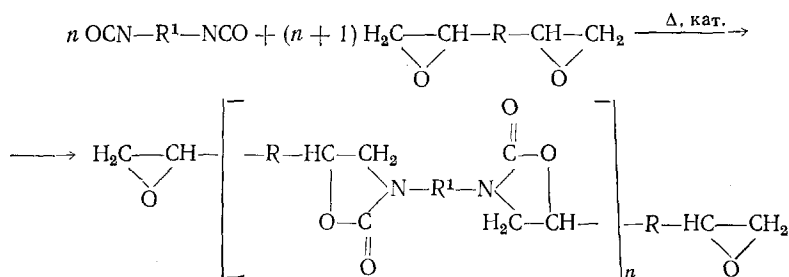
Применение форполимерного (двухстадийного) способа позволяет в значительной степени избежать этих трудностей, поскольку циклоприсоединение (образование оксазолидонового кольца) и полициклотримеризация (образование полиизоцианурата) протекают отдельно.

Так, в работах [60, 185—187] описан синтез оксазолидонового форполимера с концевыми изоцианатными группами; синтез проводили путем взаимодействия диэпоксида с избытком диизоцианата при 100—150° в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2) в течение 0,5—5 ч:



На второй стадии форполимер отверждался по реакции полициклотримеризации концевых изоцианатных групп в присутствии катализаторов: 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола [185, 186], 2,4,6-трис(диметиламиноэтил)фенола [60]. Однако, с нашей точки зрения, представляется сомнительным, что удастся четко разделить и последовательно провести отдельно обе реакции — образования оксазолидонов и полициклотримеризации.

Авторы работ [188, 189] получали форполимер с концевыми эпоксидными группами путем взаимодействия диизоцианата с избытком диэпоксида при 100—200° в присутствии катализаторов оксазолидонообразования:



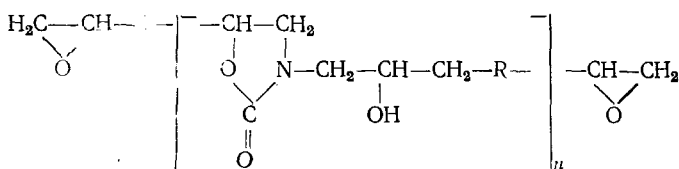
На второй стадии к оксазолидоновому форполимеру с концевыми эпоксидными группами добавляли избыток диизоцианата и в присутствии катализаторов реакций образования оксазолидонов и полициклотримеризации получали пространственные полимеры.

Для получения оксазолидонсодержащих пенополиизоциануратов обычно применяют полиизоцианат на основе дифенилметандиизоцианатов, смесь 2,4- и 2,6-толуиленидиизоцианатов, гексаметилендиизоцианат. Из эпоксидов нашли применение эпоксидные олигомеры на основе 2,2-дифенилолпропана (например, Ероп-828 с эпоксидным эквивалентом 189) и другие [60]. В качестве катализаторов образования оксазолидонов применяли этилаты кальция и магния, изопропилат алюминия, хлорное железо [60].

Установлено [60], что реакция между неочищенными диизоцианатами и эпоксидной смолой Ероп-828 при 130° проходит без добавления катализатора. В ходе реакции наблюдалось значительное увеличение вязкости реакционной среды и образовывались оксазолидоновые циклы. Однако при использовании очищенных диизоцианатов видимого увеличения вязкости не наблюдалось. Авторы [60] объяснили это наличием в

несчищенных диизоцианатах примесей хлорида железа (0,01 масс. %), катализирующих реакцию циклоприсоединения с образованием оксазолидоновых циклов.

Описан [190] способ получения оксазолидонсодержащих эпоксидных олигомеров из полиглицидиловых эфиров полиолов и изоциануровой кислоты в присутствии катализаторов (третичных аминов, четвертичных аммониевых солей, галогенидов, алкоксидов щелочных металлов, фосфониевых соединений) при 130—180°. Реакция идет с разрушением изоциануратных колец и образованием оксазолидоновых циклов. При этом получают олигомеры общей формулы:



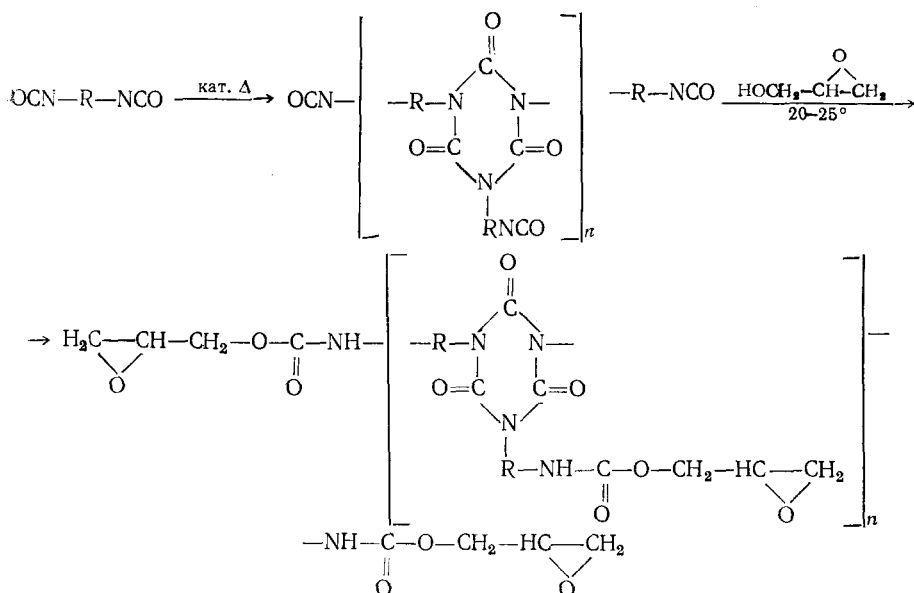
(R — двухвалентный остаток полиглицидилового эфира полиола, $n=1-10$). Такие олигомеры синтезировали в массе и в растворителях (ДМФА, нитробензол, *o*-дихлорбензол, диоксан). В качестве полиглицидиловых эфиров можно использовать соответствующие производные фенолов, бисфенолов, новолачных смол, полиоксикалкенгликолей, алифатических полиолов.

В патенте [191] термореактивные смолы получены взаимодействием полиизоцианата, имеющего в своей структуре изоциануратные циклы, с полиэпоксидным соединением, причем взаимодействие идет по свободным изоцианатным группам. Смолы отверждали при 200—300° без катализатора или при 100—185° в присутствии отвердителя аминного типа.

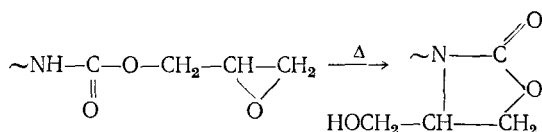
Оксазолидонизоциануратные пенопласты обладают малой хрупкостью и незначительной горючестью. При изучении влияния содержания эпоксидного олигомера в форполимере на физико-механические свойства оксазолидонсодержащих пенопластов показано [60, 185, 186], что увеличение концентрации эпоксида приводит к незначительному увеличению потерь массы при испытании по методу огневой трубы. Содержание эпоксидного олигомера влияет на плотность дыма, особенно при весовом отношении эпоксида к изоцианату более 0,1—0,2. Значительное уменьшение хрупкости пенопластов наблюдается при весовом отношении эпоксида к изоцианату $\sim 0,05$. Дальнейшее увеличение содержания эпоксида ведет к незначительному увеличению [60] хрупкости. Оптимальным можно считать соотношение эпоксид/изоцианат (по весу) 0,05—0,1.

Термическая стабильность пенопластов изучена методом ТГА. Показано [60], что начало потерь в весе наблюдается при 100° и к 400° потери в весе составляют $\sim 30\%$. На воздухе оксазолидонизоциануратные пенопласты проявляют большую стабильность, чем в атмосфере азота; в обоих случаях их термостойкость выше, чем у пенополиуретанов, очевидно, за счет большей стабильности изоциануратных и оксазолидоновых циклов. Отмечено также [186], что, в отличие от пенополиуретанов и немодифицированных полиизоциануратных пенопластов, механические свойства оксазолидонизоциануратов полностью изотропны во всех направлениях.

В работах [92, 192—195] предложен новый способ синтеза эпоксиизоциануратных олигомеров. Исходные диизоцианаты в присутствии катализаторов полициклотримеризации превращали в олигоизоцианураты, содержащие изоцианатные группы; затем при комнатной температуре проводили реакцию концевых изоцианатных групп с гидроксилсодержащими эпоксидами, например с глицидолом:



Авторы [192—195] показали, что при отверждении полученных эпоксиизоциануратных олигомеров в присутствии отвердителей (ангидриды кислот) идут конкурирующие реакции сшивки по эпоксидным группам и внутримолекулярной циклизации с образованием оксазолидоновых циклов:



Однако в указанных работах не упоминается возможность взаимодействия α -окисных циклов с изоциануратными кольцами с разрушением последних, описанного в работах [78—80, 190].

Отвержденные эпоксиизоцианураты, содержащие 2-оксазолидоновые циклы, показали хорошие физико-механические свойства, хемостойкость, хорошую адгезию в лаковых покрытиях [194]. Температура 10%-ной потери массы для отвержденных эпоксиизоциануратов достигала 290—300° [88]. Соотношение оксазолидоновых циклов и поперечных сшивок, а следовательно, и физико-механические и термические свойства, можно регулировать количеством отвердителя и изменением режима отверждения [88].

3. Применение поли-2-оксазолидонов

Полимеры, содержащие оксазолидоновые циклы, находят широкое применение в различных областях современной техники. Они имеют более высокие тепло- и термостойкость по сравнению с эпексидными материалами и полиуретанами, повышенную эластичность и улучшенные физико-механические свойства по сравнению с полиизоциануратами. Благодаря этому комплексу свойств поли-2-оксазолидоны с успехом используются в качестве покрытий, лаков [68, 69, 156, 168, 189, 190, 192, 194, 196—200], электроизоляционных материалов [156, 188, 189, 198, 201], связующих различных композиционных материалов [156, 168, 169, 190, 198, 202], в резиновых композициях [203], как клеи [85, 163, 168, 189, 190, 197, 199], пенопласты [60, 68, 157—160, 184—187, 196, 204—206], волокна, пленки [174], ингибиторы коррозии [33] и др. [140, 144, 145, 198].

За время пребывания рукописи в редакции был опубликован ряд работ по оксазолидонам.

В работе [207] описана реакция фотоокисления 2-оксазолидона, происходящая при облучении Hg-лампой высокого давления в присутствии O_2 и 0,1 М раствора Ph_2CO в трет-бутиловом спирте с образованием оксазолидин-2,4-диона. Работа [208] посвящена изучению внутримолекулярной циклизации диэпоксикарбаматов с образованием оксазолидоновых циклов. Авторы работы [209] показали, что реакционная способность диэпоксидов при взаимодействии с диизоцианатами убывает в следующем ряду: алифатические диэпоксиды > ароматические диэпоксиды > алициклические диэпоксиды, причем эпоксидный цикл алициклической группировки в отсутствие катализатора вообще не вступает в реакцию с NCO-группами. По мнению авторов, стерические факторы и более низкая подвижность эпоксидных олигомеров с циклическими группировками являются определяющими в их реакционной способности.

Работа [210] посвящена синтезу сополимеров ароматических диизоцианатов и эпоксидных смол, обладающих высокими ударной вязкостью, твердостью и теплостойкостью. Авторы работы [211] предлагают использовать замещенные мочевины в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров; при этом в отвержденном полимере образуются 2-оксазолидоновые циклы. Работы [212, 213] посвящены синтезу и исследованию вязкоэластичных свойств термореактивных оксазолидониоциануратных смол. В нескольких патентах [214—216] сообщается о синтезе оксазолидонсодержащих полимеров. В работе [217] показана возможность получения оксазолидониоциануратных смол, модифицированных каучуком. В патенте [218] описан синтез производных 2-оксазолидона путем циклоконденсации замещенных β -аминоспиртов с CO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. *Speranza G. P., Peppel W. J.* J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1922.
2. *Gabriel S. Ber.*, 1888, B. 21, S. 566.
3. *Arnold H., Bekel H.* Франц. пат. 1345001 (1963); C. A., 1964, v. 61, 7020.
4. *Nemirowsky J. J.* prakt. Chem., 1885, B. 31, № 2, S. 175.
5. *Fromm E., Honold E.* Ber., 1922, B. 55B, S. 902.
6. *Beasley Y. M., Petrow V., Stephenson O., Thomas A. J.* J. Pharm. Pharmacol., 1957, v. 9, p. 10.
7. *Smolik S., Novacek A., Kopecky J.* Пат. ЧССР 105032 (1962); C. A., 1964, v. 60, p. 8036.
8. *Sayigh A. A., Ulrich H. J.* Chem. Soc., 1961, v. 3148.
9. *Swintosky J. V.* Пат. США 3131197 (1964); C. A., 1964, v. 61, 3114.
10. *Braun D., Weinert J.* Lieb. Ann. Chem., 1976, № 2, S. 221.
11. *Viard M. J.* Франц. пат. 1099905 (1955); C. A., 1958, v. 52, 20198.
12. *Ettel V., Weichert J.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1948, v. 13, p. 316.
13. *Close W. J.* J. Org. Chem., 1950, v. 15, p. 1131.
14. *Ishimaru T.* Nippon Kagaku Zasshi, 1960, v. 81, p. 1428.
15. *Leshner G. Y., Surrey A. R. J.* Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 636.
16. *Сергеев П. Г., Иванов С. Н.* Ж. общ. химии, 1937, т. 7, с. 1495.
17. *Lynn J. W.* Пат. США 2975187 (1961); C. A., 1961, v. 55, 16568.
18. *Wright W. A. J.* Heterocycl. Chem., 1965, v. 2, p. 41.
19. *Baiocchi F., Franz R. A., Horwitz L. J.* Org. Chem., 1956, v. 21, p. 1546.
20. *Applegath F., Franz R. A.* Пат. США 2857392 (1958); C. A., 1959, v. 53, 5286.
21. *Pesez M., Bartos J.* Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 1122.
22. *Марсеев И. С.* Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 3417.
23. *Sonoda N., Yamamoto G., Nalgukawa K., Kondo K., Murai S.* Tetrahedron Letters, 1975, p. 1969.
24. *Koch P., Perroti E.* Ibid., 1974, v. 34, p. 2899.
25. *Koch P., Perroti E.* Пат. ФРГ 2437132 (1975); C. A., 1975, v. 82, 156282.
26. *Алимов Э., Туляганов С. Р.* Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 429.
27. *Lusford C. D., Mays R. P., Murphey R. S. J.* Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 1166.
28. *Grescenzi E., Uberti E. M., Donini F.* Farmaco. Ed. scient., 1965, v. 20, 159; C. A., 1965, v. 62, 14645.
29. *Sisido K., Hukuoka K., Tuda M., Nozaki H. J.* Org. Chem., 1962, v. 27, p. 2663.
30. *Dimroth P., Pasedach H., Schefczik E.* Пат. ФРГ 1151507 (1963); C. A., 1964, v. 60, 2934.
31. *Dimroth P., Pasedach H.* Пат. ФРГ 1164411 (1964); C. A., 1964, p. 60, 14510.
32. *Fieser L. F., Fieser M.* Advanced Organic Chemistry. New York: Reinhold Publ. Corp., 1961, p. 499.
33. *Simons S. S. J.* Org. Chem., 1973, v. 38, p. 414.
34. *Dyen M. E., Swern D.* Chem. Revs., 1967, v. 67, p. 197.
35. *Coll A. L. P.* Испан. пат. 288893 (1964); C. A., 1964, v. 61, 1831.

36. Toda T. Nippon Kagaku Kaishi, 1982, p. 282.
37. Hennion G. F., O'Shea F. X. J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 662.
38. Saito N., Hatake K., Ito S., Asano T., Toda T. Heterocycles, 1981, v. 15, p. 905.
39. Akazaki Y., Fukuyama M. Яп. пат. 77106866 (1977); C. A., 1978, v. 88, 50839.
40. Delaby R., Damiens R. Festschr. Arthur Stoll, 1957, S. 474; C. A., 1959, v. 53, 376.
41. Testard J. M. A. Франц. пат. 1104082 (1955); C. A., 1959, v. 53, 6253.
42. Hechelhammer W., Coenen M. Пат. ФРГ 839037 (1952); C. A., 1957, v. 51, 14823.
43. Gever G. Пат. США 2695300 (1954); C. A., 1955, v. 49, 15975.
44. Alewood P. F., Benn M., Reinfriend R. Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 4083.
45. Tzuzuki R., Ichikawa K., Kase M. J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 1009.
46. Harrington R. C., Jr. Пат. США 2865926 (1958); C. A., 1959, v. 53, 8164.
47. Schejczik E., Pasedach H. Пат. ФРГ 1134381 (1961); C. A., 1963, v. 58, 1464.
48. Gulbins E., Hamann K. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 55.
49. Gulbins E., Hamann K. Ibid., 1966, B. 99, S. 62.
50. Schejczik E., Pasedach H. Пат. ФРГ 1162372 (1964); C. A., 1964, v. 60, 12016.
51. Gulbins E., Hamann K. Angew. Chem., 1961, B. 73, S. 434.
52. Poos G. I., Carson J. P., Rosenau J. D., Roszkowski A. P., Kelley N. M., McGowin J. J. Med. Chem., 1963, v. 6, p. 266.
53. Rosnati V., Misiti D. Tetrahedron, 1960, v. 9, p. 175.
54. Ham G. E. Пат. США 3214435 (1965); C. A., 1966, v. 64, 3544.
55. Ham G. E. Пат. США 3231578 (1966); C. A., 1966, v. 64, 9731.
56. Sisido K., Hukuoka K., Tuda M., Nozaki H. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 2663.
57. Матвеев И. С. Химия гетероцикл. соед., 1969, с. 599.
58. Ikeda S., Soga K., Hosoda S., Tazuke Y., Uenishi K., Hyakkoku K., Toshida Y. Asaki Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyn Hokoku, 1977, v. 31, p. 87; C. A., 1978, v. 89, 75489.
59. Ikeda S., Soga K. Пат. ФРГ 2713063 (1977); C. A., 1978, v. 88, 50839.
60. Ashida K., Frisch K. C. J. Cell. Plast., 1972, v. 8, № 3, p. 160; № 4, p. 194.
61. Sandler S. R., Berg F., Kutazawa G. J. Appl. Polym. Sci., 1965, v. 9, p. 1994.
62. Weiner M. L. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 951.
63. Gulbins E., Hamann K. Angew. Chem., 1958, B. 7, S. 705.
64. Sandler S. R. J. Polym. Sci., 1967, A-1, v. 5, p. 1481.
65. Dixon S., Verbanc J. J. Пат. США 2977369 (1961); C. A., 1961, v. 55, 17652.
66. Herweh J. E., Fogia T. A., Swern D. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 4029.
67. Herweh J. E., Kaufman W. J. Tetrahedron Letters, 1971, p. 809.
68. Ashida K. Пат. ФРГ 2542489 (1976); C. A., 1976, v. 85, 47525.
69. Ashida K., Frisch K. C., Kordomenos P. Пат. США 4066628 (1978); C. A., 1978, v. 88, 106204.
70. Ashida K., Frisch K. C. Пат. США 3817938 (1974); C. A., 1975, v. 83, 79994.
71. Clarke J. A. Пат. США 3687897 (1972); РЖХим., 1973, 13С410.
72. Karasawa Y., Narahara T. Яп. пат. 75117771 (1975); C. A., 1976, v. 84, 121805.
73. Irwin W. J., Wheeler D. L. J. Chem. Soc., 1971, C, v. 19, p. 3166.
74. Braun D., Weinert J. Lieb. Ann. Chem., 1979, S. 200.
75. Iwakura Y., Izawa S. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 379.
76. Weiner M. L. Ibid., 1968, v. 33, p. 379.
77. Dileone R. R. J. Polym. Sci., 1970, A-1, v. 8, p. 609.
78. Cummins R. W. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 85.
79. Frasier T. C., Little E. D., Lloyd B. E. Ibid., 1960, v. 25, p. 1944.
80. Коршаков В. В., Комарова Л. И., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Булгакова И. А., Заборовская Е. Э., Николайчик В. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1645.
81. Oda R., Hata M. Nippon Kagaku Zasshi, 1961, v. 82, p. 1426.
82. Iwakura Y., Isawa S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, v. 39, p. 2490.
83. Iwakura Y., Isawa S. Яп. пат. 6819545 (1968); C. A., 1969, v. 70, 68348.
84. Пазенко Э. Н., Федорченко Е. И., Корнев К. А. Синтез и физикохимия полимеров. Респ. межвед. сб., 1970, вып. 7, с. 41.
85. Farrisey W. J., Nashu A. M. J. Heterocycl. Chem., 1970, v. 7, p. 331.
86. Iwakura Y., Taneda Y. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 1992.
87. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А., Чан Тхань Шон, Дудкин Е. В. Деп. ВИНТИ № 4246-76, РЖХим., 1977, 6Ж73.
88. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А., Павлюков С. А. Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология, 1978, с. 1220.
89. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Павлюков С. А. Деп. ВИНТИ № 2645-78.
90. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А. Деп. ВИНТИ № 403-79; РЖХим., 1979, 10Б891.
91. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А. Синтез и исследование полимеров. М.: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980, с. 102.
92. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Ратов А. Н., Оносова Л. А., Павлюков С. А. Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология, 1981, т. 24, с. 561.
93. Эллис В. С., Синеев А. П., Разуваев Г. А. Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 4018, 4090.
94. Oda R., Hamada T., Ito Y., Okano M. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1966, v. 44, p. 227.
95. Гетероциклические соединения. Ред. Эльдерфилд Р., т. 5, М.: Изд. иностр. лит., 1961, с. 320.

96. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. М.: Химия, 1978, с. 127.
97. Shimasaku S., Jino Y., Saito M. Nippon Kagaku Kaishi, 1979, p. 1734.
98. Turley J. W. Acta Crystallogr., 1972, B, v. 28, p. 140.
99. Devillanova F. A., Verani G., Gayathri D., Sathyanarayana D. W. Spectrochim. Acta, 1980, A, v. 36, p. 199.
100. Cristiani F., Devillanova F. A., Verani G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 324.
101. Лебедев Р. С. Изв. вузов СССР. Физика, 1972, т. 15, № 5, с. 148.
102. Galabow B., Simov D., Krustev L. J. Mol. Struct., 1976, v. 34, № 2, p. 235.
103. Moersch G. W., Greger P. L. J. Heterocycl. Chem., 1965, v. 2, p. 207.
104. Braun D., Weinert K. Lieb. Ann. Chem., 1979, S. 210.
105. Lee C. M., Kumler W. D. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4596.
106. Лебедев Р. С., Якимец Б. Н. Изв. вузов СССР. Физика, 1971, т. 14, № 12, с. 61.
107. Breinlich J. Deut. Apotheker-Ztg., 1964, B. 104, S. 534.
108. Stone L. R. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 1964, v. 47, p. 562.
109. Stone L. R. Ibid., 1964, v. 47, p. 565.
110. Nakamura N., Sabino I. Takeda Kenkyusho Nempo, 1961, v. 20, p. 16.
111. Herrett R. J., Buzard J. A. Anal. Chem., 1960, v. 32, p. 1676.
112. Endo T., Okawara M. Macromol. Chem., 1968, v. 112, p. 49.
113. Sovish R. C. Пат. США 3119833 (1964); С. А., 1964, v. 60, 10686.
114. Davies J. J., Walles W. E. Пат. США 3149121 (1964); С. А., 1964, v. 61, 13313.
115. Tousignant W. F. Пат. США 3152141 (1964); С. А., 1965, v. 62, 564.
116. Zikolova Sv., Zhelyazkov L. Farmatsiya (Sofia), 1964, v. 14, p. 16.
117. Walles W. E., Bakke W. W., Tousignant W. F. Пат. США 3157641 (1964); С. А., 1965, v. 62, 2778.
118. Hickner R. A., Bolme D. W. Пат. США 3242187 (1966); С. А., 1966, v. 64, 15890.
119. Little E. D. Пат. США 3064004 (1962); С. А., 1963, v. 58, 10208.
120. Close M. J. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 95.
121. Pomot J. L. Франц. пат. 1346269 (1963); С. А., 1964, v. 60, 12017.
122. Cason J., Prount F. S. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1218.
123. Gross P. H., Brendel K., Zimmerman H. K. Lieb. Ann. Chem., 1965, B. 681, S. 225.
124. Smith D. A. Nature, 1963, v. 197, p. 285.
125. Gross P. H., Brendel K., Zimmerman H. K. Lieb. Ann. Chem., 1964, B. 680, S. 159.
126. Snoble K. A. J. Пат. США 4281200 (1981); С. А., 1981, v. 95, 168535.
127. Najer M., Chabrier P., Guidicelli R., Menin J., Duchemin J. Bull. Soc. chim. France, 1959, p. 1841.
128. Tousignant W. F., Baker A. W. J. Org. Chem., 1957, v. 22, p. 166.
129. Zhelyazkov P., Zikolova Sv. Farmatsiya (Sofia), 1963, v. 73, p. 24.
130. Hamashima Y., Tori K., Takamizawa A. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 1965, v. 13, p. 1052.
131. Берлин А. Я., Ягузинский Л. С. Тр. симпозиума «Пути синтеза и изыскания противоопухолевых препаратов». М., 1960, с. 92.
132. Kordomenos P. J., Kresta J. E., Frisch K. C. Org. Coat. Plast. Chem., 1978, v. 38, p. 450.
133. Bald G., Kretzschmar K., Markert H., Wimmer M. Angew. makromol. Chem., 1975, B. 44, № 1, S. 151.
134. Kordomenos P. J., Kresta J. E. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 1434.
135. Пат. Дании 6410202 (1965); С. А., 1965, v. 63, 11572.
136. Gabriel S., Eschenbach G. Ber., 1897, B. 30, S. 2494.
137. Франц. пат. 1354115 (1964); С. А., 1964, v. 61, 5809.
138. Arend W., Trieschmann H.-G. Пат. ФРГ 340321 (1956); цит. по [139].
139. Drechsel E. K. J. Org. Chem., 1957, v. 22, p. 849.
140. Sullivan E. J. Пат. США 3146193 (1964); С. А., 1964, v. 61, 14364.
141. Culbertson B. M., Dietz S., Wilson R. D. J. Polym. Sci., 1971, A-1, v. 9, p. 2727.
142. Culbertson B. M., Dietz S. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 3399.
143. Bakke W. W., Walles W. E., Tousignant W. F. Пат. США 2993031 (1961); С. А., 1961, v. 55, 24107.
144. Tousignant W. F., Walles W. E. Пат. США 2941907 (1960); С. А., 1960, v. 54, 21668.
145. Пат. Великобритании 868188 (1961); С. А., 1961, v. 55, 22905.
146. Pellon J. J. Пат. США 2954366 (1960); С. А., 1961, v. 55, 4043.
147. Hibbard B. B., Weage D. D. Пат. США 304992 (1962); С. А., 1962, v. 57, 12739.
148. Furukawa J., Yamashita S., Okamoto H. Яп. пат. 7146 (1963); С. А., 1964, v. 60, 16009.
149. Bork J. F., Coleman L. E. J. Polym. Sci., 1960, v. 43, p. 413.
150. Hart R. Makromol. Chem., 1961, B. 47, № 2, S. 143.
151. Sterling G. B., Zimmerman R. L. Пат. США 3092605 (1963); С. А., 1963, v. 59, 5348.
152. Пат. Великобритании 834563 (1960); С. А., 1960, v. 54, 20321.
153. Громаков Н. С., Хозин В. Г., Воскресенский В. А. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 1976, т. 19, с. 440.
154. Gromakov N. S., Hozin V. G., Voskresenskii V. A. Proc. V Int. Conf. on Thermal Analysis. London, 1977, p. 279; С. А., 1978, v. 89, 110947.
155. Kitayama M., Iseda Y., Odaka F., Onzai S., Irako K. Rubber Chem. Technol., 1980, v. 53, № 1, p. 1.

156. Кимура С., Самэдзима Х. Яп. пат. 46105659 (1979); РЖХим., 1980, 20С334.
157. Асида Х. Яп. пат. 554465 (1980); РЖХим., 1981, 5С368.
158. Асида Х. Яп. пат. 554464 (1980); РЖХим., 1981, 5С369.
159. Асида Х. Яп. пат. 554466 (1980); РЖХим., 1981, 5С370.
160. Schramm C. H. Пат. США 3313747 (1967); С. А., 1967, v. 67, 12134.
161. Schramm C. H. Пат. США 3334116 (1967); С. А., 1967, v. 67, 91328.
162. Karasawa Y., Narahara T. Яп. пат. 75160189 (1975); С. А., 1976, v. 85, 63513.
163. Sandler S. R. J. Appl. Polym. Sci., 1959, v. 13, p. 2699.
164. Herweh J. E., Whitmore W. J. J. Polym. Sci., 1970, A-1, v. 8, p. 2759.
165. Ohkawa K., Hiraoka Y., Furuta K. Яп. пат. 7695497 (1976); С. А., 1977, v. 86, 6126.
166. D'Alelio G. Пат. США 3721650 (1973); РЖХим., 1974, 2С315.
167. D'Alelio G. Пат. США 3737406 (1973); РЖХим., 1974, 5С355.
168. D'Alelio G. Пат. США 3694406 (1972); РЖХим., 1973, 14С374.
169. Glasgow D. G., Follett A. E. Пат. США 3702839 (1972); РЖХим., 1973, 16С375.
170. Miyadera Y., Nanaumi K. Яп. пат. 7493491 (1974); С. А., 1975, v. 82, 125995.
171. Nashikawa A., Yokono H., Numata S., Mukai J. Пат. ФРГ 2543386 (1976); С. А., 1976, v. 85, 6786.
172. Кимура С., Симэдзима К. Яп. пат. 5518726 (1980); РЖХим., 1981, 8С317.
173. Clarke J. A. Пат. США 376624 (1973); РЖХим., 1974, 20С662.
174. Ishikawa T., Watanabe N. J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1980, p. 852.
175. Iwakura Y., Izawa S., Hayano F., Kurita K. Ibid., 1966, A-1, v. 4, p. 751.
176. Iwakura Y., Nabeya A., Hayano F., Kurita K. Ibid., 1967, A-1, v. 5, p. 1865.
177. Пазенко З. Н., Федорченко Е. И., Голубев А. В., Корнев К. А. Авт. свид. СССР 219180 (1967); Бюл. изобр., 1968, № 18, с. 93.
178. Федорченко Е. И., Пазенко З. Н., Корнев К. А. Синтез и физикохимия полимеров. Респ. межвед. сб., 1970, вып. 6, с. 66.
179. Пазенко З. Н., Федорченко Е. И., Яковенко А. Г., Корнев К. А. Авт. свид. СССР 328127 (1970); Бюл. изобр., 1972, № 6, с. 71.
180. Пазенко З. Н., Корнев К. А. Успехи химии полиуретанов. Ред. Липатов Ю. С. Киев: Наукова думка, 1972, с. 132.
181. Федорченко Е. И., Голубев А. В., Пазенко З. Н., Корнев К. А. Синтез и физикохимия полимеров. Респ. межвед. сб. 1973, вып. 11, с. 132.
182. Голубев А. В., Пазенко З. Н., Федорченко Е. И., Мухова А. Н. Тезисы докл. III респ. конф. по высокомолекулярным соединениям. Киев: Наукова думка, 1973, с. 50.
183. Бляхман Е. М., Литвинова М. А., Гвадыбадзе Л. Б. Высокомолек. соед., 1980, Б22, № 5, с. 346.
184. Ashida K., Ohtani M., Yokoyama T. Яп. пат. 7674095 (1976); С. А., 1976, v. 85, 125341.
185. Ashida K., Frisch K. C. Пат. США 3793236 (1974); РЖХим., 1974, 22С520.
186. Ashida K., Frisch K. C. Advances in Urethane Science and Technology, v. 2. Westport (Connecticut), 1973, p. 255.
187. Moss E. R., Skinner D. L. J. Cell. Plast., 1977, v. 13, p. 399.
188. Tanaka G., Toyoda S., Narahara T. Пат. США 3979365 (1976); РЖХим., 1977, 9С266.
189. Tanaka G., Toyoda S., Narahara T. Яп. пат. 48-97142 (1978); РЖХим., 1979, 7С346.
190. Clarke J. A. Пат. США 3676397 (1972); РЖХим., 1973, 7С382.
191. McErloy W. R. Пат. США 3494888 (1970); РЖХим., 1971, 6С598.
192. Ногтева С. И. Автореф. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980.
193. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А. Лакокрасочн. материалы и их применение, 1970, № 2, с. 10.
194. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А., Чан Тхань Шон, Дудкин Е. В. Там же, 1979, № 6, с. 6.
195. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А., Мурзаханова Л. А. Синтез и исследование полимеров. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980, с. 100.
196. Behrendt G., Joel D. Пат. ГДР 125746 (1977); С. А., 1978, v. 88, 38517.
197. Hekamada T., Kanoh Y., Narahara T. Пат. ЮАР 7406149 (1975); С. А., 1976, v. 84, 152432.
198. Schramm C. H. Пат. США 3415901 (1968); С. А., 1969, v. 70, 38450.
199. Uerdingen W., Findeisen K., Wagner K. Fatipex Cong., 1976, v. 13, p. 615.
200. Russell D., Lenton R. Пат. США 3960813 (1976); С. А., 1980, v. 92, 165379.
201. Narahara T., Sugahara K., Karasawa T., Yokono H., Mukai J., Muroi T. Яп. пат. 75126797 (1975); С. А., 1976, v. 84, 75166.
202. Haggis G. A. Пат. Великобритании 2011432 (1979); С. А., 1980, v. 92, 63222.
203. Koyama T., Narahara T. Яп. пат. 79117598 (1979); С. А., 1979, v. 91, 212230.
204. Ashida K., Frisch K. C. Advances Urethane Science and Technology, v. 2. Westport (Connecticut), 1973, p. 241.
205. Miyadera Y., Yokoyama T., Sugawara Y., Suruki H., Numata S., Yokono H. Яп. пат. 7830697 (1978); С. А., 1978, v. 89, 111208.
206. Kamiyama S., Nagai N., Miyamoto H. Яп. пат. 7735299 (1977); С. А., 1977, v. 87, 54023.
207. Gramain J.-C., Remuson R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1982, p. 2341.

208. Ицкович И. В., Раппопорт Л. Я., Коренная А. Б., Петров Г. Н. Каучук и резина, 1982, № 9, с. 7.
209. Кадурина Т. И., Прокопенко В. А., Омельченко С. И., Лаевская Л. И. Высокомолек. соед., 1982, т. 24 Б, с. 848.
210. Шукуров Г. И., Панкратов В. А., Прохорова Г. А., Кутепов Д. Ф. Пластмассы, 1983, № 1, с. 61.
211. Сорокин М. Ф., Гершанова Э. А., Трубникова Н. А., Горюнова Т. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1983, № 1, с. 9.
212. Kinjo N., Numata S., Koyata T., Katsuya Y. Polym. J. (Tokyo), 1982, v. 14, p. 505.
213. Kinjo N., Numata S., Koyata T. Proc. of 28th Macromolecular Symposium IUPAC, Amherst (USA), 1982, p. 610.
214. Яп. пат. 82223621 (1982); С. А., 1982, v. 96, 182180.
215. Яп. пат. 8203815 (1982); С. А., 1982, v. 96, 182229.
216. Сибата Н., Нумада С., Нарахара Т. Яп. заявка 5647419 (1981); РЖХим., 1982, 11С462.
217. Numata S., Kinjo N. Polym. J., 1982, v. 14, p. 671; РЖХим., 1983, 3С138.
218. Яп. пат. 8242678 (1982); С. А., 1982, v. 97, 216155.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва