

УДК 678.02 : 66.095.3

КОНДЕНСИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Кацарава Р. Д.

Рассмотрены достижения и отмечены тенденции развития нового метода синтеза гетероцепных полимеров, получившего название «прямой поликонденсации», основанного на взаимодействии мономеров в мягких условиях в присутствии разнообразных конденсирующих агентов. Последние образуют реакционноспособные производные с одним из мономеров, которые далее реагируют *in situ* с мономером противоположной природы. Показано также, что конденсирующие агенты успешно могут быть использованы при синтезе активированных диэфиров и диамидов дикарбоновых кислот — перспективных электрофильных мономеров для получения разнообразных гетероцепных полимеров в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе. Обсуждены возможности синтеза полимеров путем «биохимической активации» мономеров, т. е. с использованием ферментов в качестве «конденсирующих агентов».

Библиография — 220 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1549
II. Соединения фосфора в качестве конденсирующих агентов	1550
III. Конденсирующие агенты, не содержащие фосфора	1564
IV. Ферменты в качестве конденсирующих агентов	1569

I. ВВЕДЕНИЕ

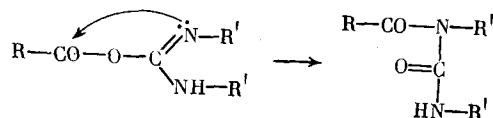
Поликонденсация дикарбоновых кислот с диаминами, диолами и другими *бис*- и полифункциональными нуклеофилами, как известно, протекает лишь при высоких температурах (до 250—300°С) с невысокой скоростью, сопровождаясь многочисленными побочными реакциями, приводящими к разрушению функциональных групп и нарушению разнозвенности [1]. В ряде случаев, например, при использовании в поликонденсации ароматических диаминов, даже при таких высоких температурах высокомолекулярные полимеры не образуются [2].

Один из наиболее эффективных и распространенных методов преодоления указанных трудностей заключается в использовании соответствующих галогенангидридов (преимущественно дихлорангидридов), отличающихся высокой реакционной способностью и позволяющих проводить синтез высокомолекулярных гетероцепных полимеров при низких температурах (—30÷+50°С) [3—5]. Каждый отдельный дихлорангидрид, однако, необходимо синтезировать и доводить до требуемой кондиции, что связано с дополнительными затратами. Следует принять во внимание также высокую гидролитическую неустойчивость дихлорангидридов, что помимо гибели функциональных групп приводит к выделению хлористого водорода, вызывающего коррозию аппаратуры. Поэтому процесс получения дихлорангидридов требует довольно сложного аппаратурного оформления из коррозионностойких материалов.

В свете изложенного весьма привлекательна идея использования разнообразных реагентов, так называемых конденсирующих агентов (КА), приводящих к активации одного из мономеров (точнее, функциональных групп либо электрофильной, либо нуклеофильной природы) с последующей их поликонденсацией *in situ* в мягких условиях, в среде органических растворителей.

В синтетической органической химии КА известны достаточно давно. В качестве высокоэффективных КА были использованы разнообразные переносчики галогена (SOCl_2 , PCl_3 , POCl_3 и др.) [6], гексахлорциклотрифосфазен [7], цианурхлорид [8], пикрилхлорид [9, 10] и пикрилфторид [11], SiCl_4 [12—14] и TiCl_4 [15]), карбонаты [16, 17], сульфиты [18], карбодиимины [19], разнообразные производные фосфора [20—29], в том числе иммобилизованные на полимерных носителях [30, 31], и полифосфаты [32], а также другие КА [33—35]. Использование указанных КА позволяет успешно решать ряд сложных синтетических задач, в особенности при использовании водорастворимых КА (см., например, [33, 34]), позволяющих формировать амидную или близкие по природе связи в водной среде. Особенно плодотворным оказалось использование указанных агентов в пептидной химии [12, 14, 18, 20—23, 25, 26, 33, 34, 36—40] и химии олигонуклеотидов [41] для построения пептидной и фосфодиэфирной связей в мягких условиях, без предварительной активации реагирующих веществ. Применительно к поликонденсационным системам этот подход практически не использовался вплоть до начала 70-х годов. Возможную причину следует искать в природе распространенных в то время в пептидной и нуклеотидной химии конденсирующих агентов (дициклогексилкарбодиимид, карбонилдиимидацол и др.), склонных к побочным реакциям гибели функциональных групп. Это обстоятельство, возможно не столь существенное при синтезе индивидуальных низкомолекулярных веществ (в худшем случае будет приводить к некоторому снижению выхода), имеет первостепенное значение при синтезе высокомолекулярных соединений, где одноканальность реакции (т. е. отсутствие побочных процессов обрыва цепей) является решающим фактором для достижения высоких молекулярных масс.

Конденсирующие агенты, используемые для построения амидной или сложноэфирной связи, образуют активированные интермедиаты с электрофилом (карбоновая кислота, CO_2 или CS_2 , см. ниже) или нуклеофилем, который далее реагирует с субстратом противоположной природы. Основное требование к подобным промежуточным активированным соединениям — это достаточно высокая стабильность (время жизни) и низкая склонность к перегруппировкам или иным побочным реакциям гибели функциональной группы. Например, главным недостатком карбодиимидов как КА, является высокая склонность промежуточного активированного аддукта перегруппировываться в неактивную ацилмочевину [19]:



Введение в полимерную химию различных соединений фосфора (как трехвалентного, так и пятивалентного) в качестве КА позволило успешно решить проблему синтеза высокомолекулярных полимеров в условиях «прямой поликонденсации». Впоследствии были предложены и другие КА, не содержащие фосфора. Обсуждаются перспективы использования в качестве КА различных ферментов, относящихся к классу гидролаз.

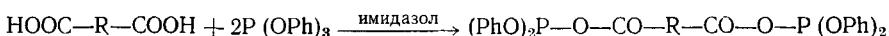
II. СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА В КАЧЕСТВЕ КОНДЕНСИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

Соединения фосфора, в частности, эфиры пирофосфорной кислоты еще в 50—60-х годах были использованы в поликонденсации (АВ-типа) в качестве КА для получения регулярно чередующихся полипептидов. Так, например, с применением тетраэтилпирофосфата синтезированы

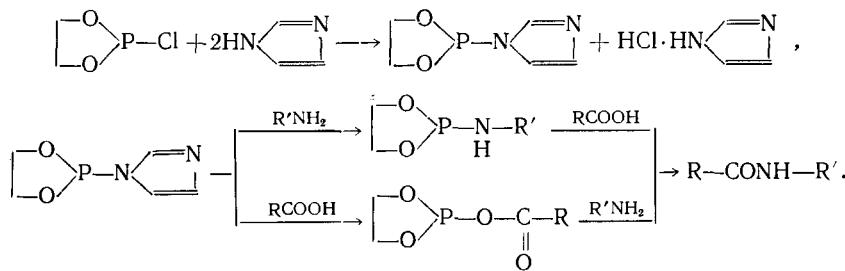
политрипептиды [20—22] с молекулярной массой до 25 000 [22]. Однако до 70-х годов систематические исследования в области «прямой поликонденсации», к тому же, с использованием других, «обычных» мономеров (в том числе и АА—ВВ-типа) не проводились.

В начале 70-х годов две группы исследователей — Огата с соавт. и Ямазаки и Хигаши с соавт. почти одновременно опубликовали ряд сообщений об успешном применении соединений фосфора в качестве КА для прямой поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами и диолами с образованием соответствующих полiamидов и полиэфиров, положив тем самым начало систематическим исследованиям в новой, перспективной области синтеза полимеров.

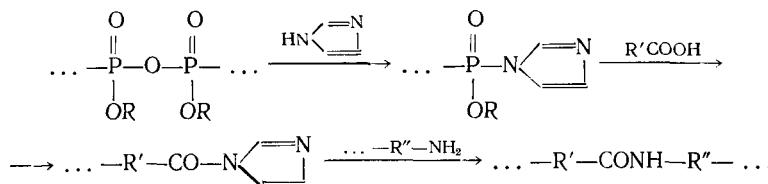
В своих первых публикациях Огата с соавт. [42, 43] в качестве КА использовали трифенилфосфит ($\text{P}(\text{OPh})_3$) в присутствии имидазола, несколько модифицировав метод, предложенный Митиным с соавт. для синтеза пептидов [23]. Авторы полагают, что поликонденсация протекает с образованием промежуточного смешанного ангидрида, который далее реагирует с диамином с образованием полiamида [43].



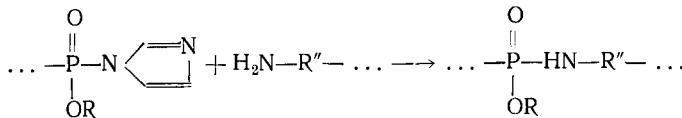
Подробно механизм и кинетика поликонденсации изучены в работе [44]. Помимо $\text{P}(\text{OPh})_3$ в указанной работе были использованы его хлор-, метил- и метоксизамещенные аналоги, а также 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоран (этиленхлорфосфит). Последний, взаимодействуя с имидазолом, образует 2-(1-имидазолил)-1,3,2-диоксафосфоран, который, в свою очередь, способен активировать как электрофил, так и нуклеофил:



В дальнейших исследованиях [45] для синтеза полiamидов использовали и другие соединения фосфора — эфиры полифосфорных кислот (полифосфаты) в сочетании с имидазолом. Механизм активации, предложенный авторами, включает образование ацилимида, обладающего исключительно высоким ацилирующим потенциалом:

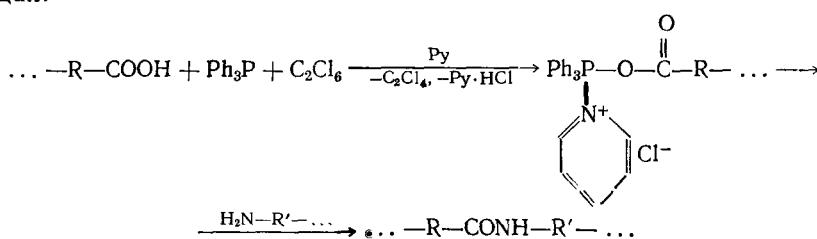


Однако наряду с указанной реакцией, со значительной скоростью протекает образование малоактивного фосфамида, что, по-видимому, и является основной причиной остановки роста цепи:



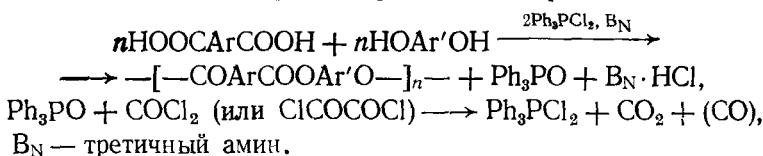
Нельзя, однако, полностью исключать обрыв цепи за счет алкилирования аминов, поскольку известно, что эфиры фосфорной кислоты являются достаточно энергичными переносчиками алкильной группы [46].

Весьма удачной оказалась конденсирующая система трифенилфосфин + органический полигалогенид [24, 25], модифицированная пиридином [47—52]. Предполагаемая схема активации в данном случае следующая:



Указанная конденсирующая система была использована для синтеза как полiamидов [46, 48, 52], так и полиэфиров [47, 50].

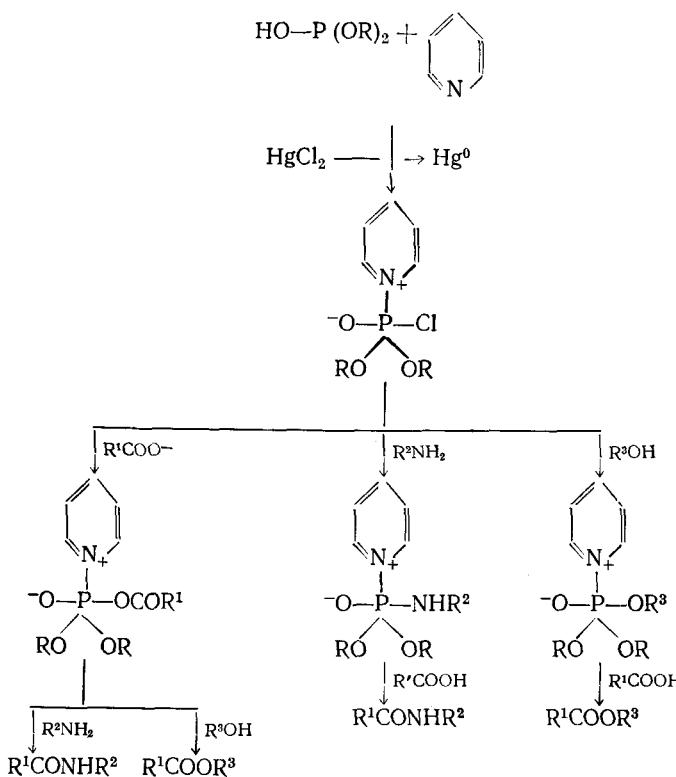
Для получения полиэфиров успешно применяли также трифенилфосфиндихлорид (+ третичный амин) [53], который, по всей видимости, и является промежуточным продуктом при взаимодействии трифенилфосфина с C_2Cl_6 при проведении реакции по приведенной выше схеме. Особенностью данной системы является возможность регенерации КА, что немаловажно с точки зрения практической реализации метода:



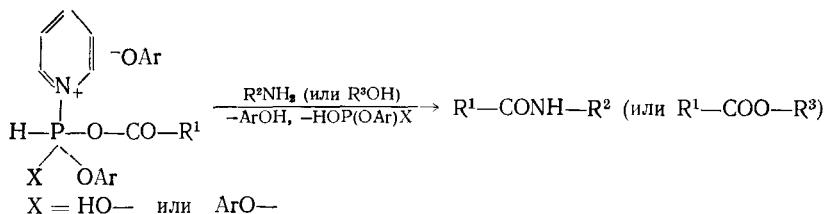
С использованием соединений фосфора были получены высокомолекулярные полиэфиры на основе *бис*-фенола А и изофталевой кислоты ($\eta_{pp} = 2,24$ дL/g) и *м*-оксибензойной кислоты ($\eta_{pp} = 2,33$ дL/g), причем лучшие результаты были достигнуты в присутствии полимерных матриц — поли-2-винил- и поли-4-винилпиридинов или полиэтиленоксида [51].

Что касается синтеза полiamидов, то в присутствии системы $P(OPh)_3$ —имидазол [42—44] из алифатических мономеров (солей типа АГ) получены лишь низкомолекулярные полiamиды с $\eta_{in} < 0,4$ дL/g. Это, по-видимому, связано с образованием значительных количеств сравнительно малоактивных фениловых эфиров карбоновых кислот при использовании в подобных системах в качестве третичного амина имидазола [44]. Система полифосфаты—имидазол, в силу вышерассмотренных причин, также приводит лишь к синтезу низкомолекулярных полiamидов ($\eta_{pp} < 0,3$ дL/g) [45]. Повысить η_{pp} алифатических полiamидов до 0,76 дL/g удалось при использовании системы PPh_3 —органический галогенид—Ру [52]. Указанная система оказалась наиболее удачной при синтезе ароматических полiamидов [47, 49, 50], в особенности при получении поли-*n*-бензамида, η_{pp} которого удалось повысить до 5,16 дL/g [49]. (Использованные галогениды см. ниже в табл. 3).

С 1972 г. вторая группа исследователей — Ямазаки и Хигаши с соавт. также приступила к систематическим исследованиям разнообразных фосфорсодержащих конденсирующих систем и их использованию как в прямой поликонденсации, так и в пептидном синтезе [54—107]. В первых публикациях авторы установили, что N-фосфониевая соль пиридиния в присутствии окислителя ($HgCl_2$) весьма реакционноспособна по отношению к нуклеофилам и активирует карбоксильную (взаимодействует в виде карбоксилат-аниона), аминную и гидроксильную группы, приводя к образованию соответствующих амидов и сложных эфиров при дальнейшем аминолизе, алкоголизе или ацидолизе [54, 56—58]:



Впоследствии было установлено, что фосфиты, в частности ди- и триарилфосфиты, в присутствии пиридина, без окислителя, реагируют с карбоновыми кислотами с образованием соответствующих активированных производных, способных к дальнейшему взаимодействию с нуклеофилами в мягких условиях [55]:



Помимо фосфитов в аналогичных реакциях могут быть использованы и другие соединения фосфора — фосфиниты ($\text{R}_2\text{P—OAr}$), фосфониты (R—P(OAr)_2), фосфонаты (R—P(O)(OAr)_2) и др., приведенные в табл. 1, причем эффективны лишь ариловые эфиры [65]. Отметим, что промоторная роль пиридина и имидазола (а также близких к ним по природе оснований, табл. 2) во всех случаях существенна. Промоторные функции выполняют также *N*-метилпирролидон (*N*-МП) (являющийся к тому же наиболее подходящим растворителем в указанных процессах) и тетраметилмочевина. Эффективными промоторами в описанных выше реакциях арилфосфитов являются также различные органические галогениды (табл. 3), а также соли металлов, особенно LiCl и CaCl_2 (табл. 4), четвертичные аммонийные соли и гидрохлориды третичных аминов (табл. 5).

К основным достоинствам рассмотренных систем относится то, что реакцию проводят в одну стадию, добавляя КА непосредственно к смеси электрофила и нуклеофила. Необходимо отметить, что помимо карбоновых кислот арилфосфиты в присутствии пиридина или имидазола образуют активированные производные с CO_2 (или CS_2), приводя к

Таблица 1
Соединения фосфора, используемые в качестве КА

№ п/п	Соединение фосфора	Эффект *	Ссылки
Соединения Р (III)			
1	$P(OH)_3$	—	[66]
2	$HO-P(-OC_2H_5)_2$	—	[66]
3	$HO-P(-OC_4H_9)_2$	—	[66]
4	$HO-P(-OCH_3)(-O^+NH_4)$	—	[66]
5	$HO-P(-OC_2H_5)_2+I_2$	++	[139]
6	$HO-P(-O-\text{C}_6\text{H}_4)_2$	++	[55, 59—61, 63, 64, 66—68, 71—73, 78, 84, 92, 119, 121]
7	$P(-OC_2H_5)_3$	—	[43, 66, 67]
8	$P(-OC_4H_9)_3$	—	[66]
9	$(C_2H_5O)_2P-O-C\overset{\text{CH}_3}{=}\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	++	[94]
10	$P(-O-\text{C}_6\text{H}_4)_3$	++	[42—44, 62, 63, 66, 67, 71—80, 82, 83, 87, 92, 95, 96, 99, 100, 109—119, 121—123, 127, 133, 134, 140—148, 153, 155—158]
11	$P(-O-\text{C}_6\text{H}_4)_3$	++	[44, 62, 66, 67, 77, 119, 121, 122]
12	$P(-O-\text{C}_6\text{H}_4)_3$	++	[44, 62, 66, 67, 72, 119, 121, 122]
13	$P(-O-\text{C}_6\text{H}_4-CH_3)_3$	++	[44, 62, 66, 67, 72, 119, 121, 122]
14	$P(-O-\text{C}_6\text{H}_4-Cl)_3$	++	[44, 62, 66, 67, 119, 121, 122]
15	$P(-O-\text{C}_6\text{H}_4-O-CH_3)_3$	++	[44]
16		++	[43]
17	$P(OH)_3+HgCl_2$	++	[57]
18	$(HO)_2POC_2H_5+HgCl_2$	++	[57]
19	$HOP(-OCH_3)_2+HgCl_2$	+	[56]
20	$HOP(-OC_2H_5)_2+HgCl_2$	++	[56]
21	$HOP(-O-iso-C_3H_7)_2+HgCl_2$	++	[56]
22	$HOP(-OC_4H_9)_2+HgCl_2$	++	[56]
23	$HOP(-O-\text{C}_6\text{H}_4)_2+HgCl_2$	++	[56, 59, 92]
24	$P(-OCH_3)_3+HgCl_2$	—	[56]
25	$P(-OC_2H_5)_3+HgCl_2$	+	[56]
26	$P(-O-iso-C_3H_7)_3+HgCl_2$	++	[56]
27	$P(-OC_4H_9)_3+HgCl_2$	+	[56, 66]
28	$P(-O-\text{C}_6\text{H}_4)_3+HgCl_2$	++	[56, 92]
29	$C_2H_5-P(-O-\text{C}_6\text{H}_4)_2$	++	[67, 72, 92, 122]
30	$C_4H_9-P(-O-\text{C}_6\text{H}_4)_2$	++	[122]
31		++	[122]
32		—	[43]

Таблица 1 (продолжение)

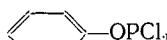
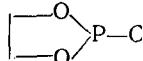
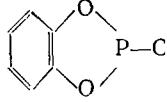
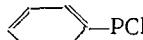
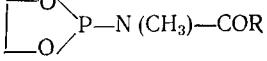
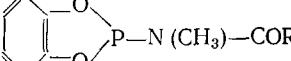
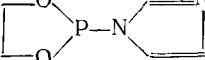
№ п/п	Соединение фосфора	Эффект *	Ссылки
Соединения Р (III)			
33	P (—CH ₂ CH ₂ CN) ₃	++	[52]
34	P (—C ₆ H ₅) ₃	++	[47—51, 86, 130, 151, 152]
35	P (—C ₆ H ₅ —CH ₃) ₃	+	[52]
36	P (—C ₆ H ₅ —OCH ₃) ₃	+	[52]
37	PCl ₃	++	[70, 127]
38	C ₂ H ₅ —PCl ₂	++	[70]
39		++	[69, 70, 128, 129]
40	(C ₂ H ₅ O—) ₂ PCl	+	[70]
41		++	[44, 131, 132]
42	(—C ₆ H ₅ —O—) ₂ PCl	+	[70]
43		+	[70, 83]
44	R _x PCl _{3-x} , R=Alk или Ar, x=1÷3	++	[70, 83, 119, 130]
45		++	[70, 83, 119, 130]
46	(—C ₆ H ₅ —) ₂ PCl	++	[83, 119]
47	HO—P[N (—C ₆ H ₅) ₂] ₂	++	[122]
48	(C ₂ H ₅ O—) ₂ P—N (R')—COR, R'=H—, CH ₃ —	++	[102, 104]
49	(C ₂ H ₅ O—) ₂ P—N=C(CH ₃)—O—P (—OC ₂ H ₅) ₂	++	[104]
50	(Полиакриламид)—C—NH—P(=O)(OCH ₃) ₂	++	[104]
51		++	[102]
52		++	[102]
	R=H, CH ₃ , OC ₂ H ₅ , CF ₃ , (C ₂ H ₅ O) ₂ P		
53		++	[44]
54	(—C ₆ H ₅ —O—) ₃ ⁺ PC ₂ H ₅ ·I ⁻	++	[74]
55	(—C ₆ H ₅ —O—) ₃ ⁺ PC ₄ H ₉ ·Br ⁻	++	[74]
Соединения Р (V)			
56	P ₂ O ₅	++	[135]
57	H ₃ PO	—	[43]

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	Соединение фосфора	Эффект *	Ссылки
Соединения P (V)			
58	$O=P(-O-\text{C}_6\text{H}_4)_3$	—	[43]
59	$(C_2H_5O)_2P(=O)-O-P(=O)(-OC_2H_5)_2$	++	[20–22, 45, 81]
60	$(C_2H_5O)_2P(=O)-(O-P(=O)-)_n-$ \downarrow $-P(=O)(-OC_2H_5)_2$ $n=1, 2$	++	[45, 81]
61	$\boxed{[P(=O)-O-]_4}$ \downarrow OC_2H_5	++	[45]
62	$-(-P(=O)-O-)_n-$ \downarrow OC_2H_5	++	[81]
63	PCl_5	—	[70]
64	$O=PCl_3$	—	[70]
65	$(\text{C}_6\text{H}_4-O)_2P(=O)-Cl$	++	[97, 98, 101, 103, 105–107, 120, 124, 125]
66	$(RO)_2P(=O)-X$ $X=Hal, R=Alk$ или Ar	++	[120]
67	$\text{C}_6\text{H}_4-P(=O)Cl_2$	—	[70]
68	$(-N=PCl_3-)_3$	++	[75, 85, 89, 92, 119, 123]
69	$(\text{C}_6\text{H}_4)_3PCl_2$	+	[53]
70	$P_2O_5+CH_3SO_3H$		[160, 161]
71		++	[137]
72	$(\text{C}_6\text{H}_4-O)_2P(=O)-O-C(=O)-N-O-C_6\text{H}_4$	++	[138]
73	$(\text{C}_6\text{H}_4-O)_2P(=O)-N_3$	++	[154]
74	$(CH_3)_2N^+=CH-O-P(=O)(-O-\text{C}_6\text{H}_4)_2Cl^-$	++	[206]
75	$Me_3Si-\left(-O-P(=O)(OSiMe_3)_n\right)-OSiMe_3$	++	[159]

Примечание. (++) — продукт образуется с выходом >50%; (+) — продукт образуется с выходом ≤50%; (—) — продукт образуется с выходом <10–15% или не образуется вообще.

* В табл. указана склонность КА к образованию продукта с тем или иным выходом, поскольку в ряде случаев они были опробованы лишь на модельных реакциях; соединения, образующие продукт с выходом более 50%, как правило, эффективны в поликонденсации.

Таблица 2

Основания, опробованные в прямой поликонденсации методом фосфорилирования *

Основание	Эффект	Ссылки
<chem>(C2H5)3N</chem>	—	[43—45, 49, 51, 63, 66, 70, 119, 120, 137]
<chem>Oc1ccccc1N</chem>	—	[44]
<chem>(CH3)2N-c1ccc(cc1)C</chem>	—	[49]
<chem>c1ccncc1</chem>	+	[43, 44, 49—51, 59—77, 83, 84, 87, 90—92, 95—101, 103, 105—107, 109—120, 122—134, 139, 141—150, 153, 156—158]
<chem>c1ccncc2ccccc12</chem>	+	[49, 51, 52, 63, 66, 67, 70, 76, 99, 119, 122]
<chem>c1ccncc2ccccc12</chem>	+	[49, 51, 52, 63, 66, 67, 70, 76, 99, 119, 122]
<chem>c1ccncc2ccccc12</chem>	+	[44, 49, 51, 52, 63, 66, 67, 70, 76, 99, 119, 122]
<chem>c1ccncc2cc(Cl)ccc21</chem>	+	[49, 99]
<chem>c1ccncc2cc(C)c(cc2)C</chem>	+	[67, 70, 122]
<chem>c1ccncc2cc(C)c(cc2)C</chem>	+	[44, 49, 63, 66, 67, 70, 76, 122]
<chem>c1ccncc2cc(C)c(cc2)C</chem>	+	[99]
<chem>c1ccncc2ccccc12</chem>	+	[49, 51, 155]
<chem>c1ccncc2ccccc12</chem>	+	[120]
<chem>c1ccncc1</chem>	+	[42—45, 55, 63, 66, 67, 81, 86, 94, 99, 119, 139]

Таблица 2 (окончание)

Основание	Эффект	Ссылки
	+	[44, 45, 120]
	+	[44]
	+	[120]
	+	[44, 45]
	+	[45]
	+	[44, 45]
$(CH_3)_2N-CO-N(CH_3)_2$	+	[49]
N-метилпирролидон	+	[49]
Гексаметилфосфортиамид	—	[49]
KOH	—	[43]

* В качестве КА использованы соединения трехвалентного фосфора — ди- и триарилфосфиты и трифенилфосфин.

Таблица 3

Органические галогениды, опробованные в качестве промоторных добавок в прямой поликонденсации методом фосфорилирования

Галогенид	Эффект	Ссылки
CH_3I	+	[74] *
C_4H_9Br	+	[74] *
CCl_4	+	[47, 51, 52, 86]
CBr_4	+	[47, 51, 52]
Cl_4	+	[52]
$CHBr_3$	+	[52]
Cl_3C-CCl_3	+	[47—52]
$Cl_3C-CO-CCl_3$	+	[47, 51, 52]
$Cl_3C-CO-O-\text{цикло-}C_6H_11-O-CO-CCl_3$	+	[47, 51]
$Cl_3C-CO-O-\text{изо-}C_3H_7$	+	[47]
$Cl_2CH-CO-O-\text{изо-}C_3H_7$	—	[47]
$ClCH_2-CO-O-\text{изо-}C_3H_7$	—	[47]
Br_3C-SO_2-Ph	+	[47]

* В работе [74] в качестве КА использован $(PhO)_3P$, в остальных случаях Ph_3P .

Таблица 4

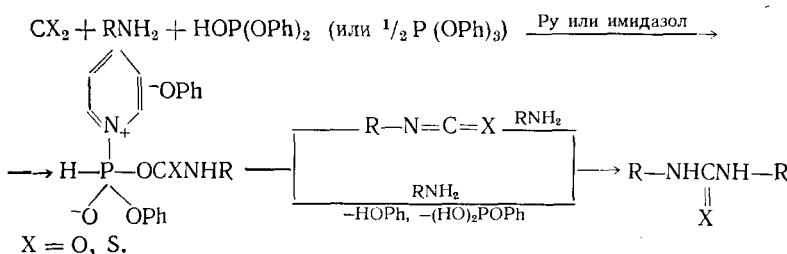
Соли и комплексные соединения металлов, опробованные в качестве промоторных добавок в прямой поликонденсации методом фосфорилирования *

Добавка	Эффект	Ссылки
LiCl	++	[67, 68, 72, 76—80, 82, 87, 92, 95—98, 103—106, 109, 113, 122, 127, 133—135, 140—150, 153, 156—158]
LiBr	+	[79, 105, 119, 120, 122]
LiF	-	[79]
LiNO ₃	-	[79]
KBr	+	[79]
KI	+	[151]
KSCN	-	[67, 68, 72, 79, 92]
CaCl ₂	++	[67, 68, 72, 79, 87, 92, 95, 96, 116—122, 135]
CaCl ₂ ·H ₂ O	+	[67, 68, 72, 92]
CaBr ₂	+	[121, 122]
MgCl ₂	+	[44, 67, 68, 72, 79, 92, 119, 120, 135]
NiCl ₂	-	[79]
ZnCl ₂	+	[67, 68, 72, 79, 92]
CuCl ₂	+	[44]
Cu(OCOCH ₃) ₂	+	[44]
LiAcAc	-	[67, 68, 72]
Cu(AcAc) ₂	+	[44]
Ni(AcAc) ₂	+	[44]
Mg(AcAc) ₂	+	[44]
Co(AcAc) ₂	+	[44]
Zr(AcAc) ₄	+	[44]
Fe(AcAc) ₂	-	[44]

Примечание. (++) — сильный эффект, (+) — слабый эффект, (—) — эффекта нет; AcAc — ацетилацетонат; при введении малых количеств (до 4 мол.%) ацетилацетоната проявляют катализитический эффект; большие количества (до 100%) ингибируют реакцию.

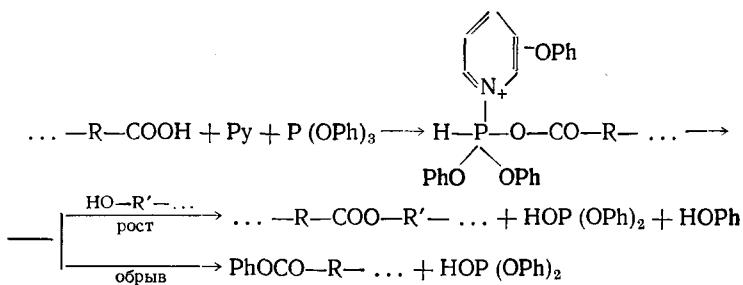
* В качестве КА использованы главным образом соединения трехвалентного фосфора — ди- и триарилфосфиты.

«прямому» синтезу соответствующих мочевин [64]:

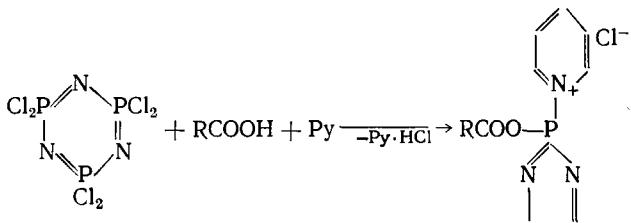


Для получения мочевин из CO_2 в качестве КА были использованы также различные галогенсодержащие соединения фосфора — PhOPCl_2 [69, 70], EtOPCl_2 , PhPCl_2 , $(\text{PhO})_2\text{PCl}$, $(\text{EtO})_2\text{PCl}$ и др. [70]. При синтезе полимочевин, например, на основе 4,4'-диаминодифенилметана ($t=40^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}_2}=20$ атм), наиболее эффективными оказались системы $\text{P}(\text{OPh})_3$ + имидазол в диметилформамиде ($\eta_{\text{in}}=0,37$ дл/г) и $\text{HOP}(\text{OPh})_2$ в пиридине ($\eta_{\text{in}}=2,24$ дл/г). Система PhOPCl_2 в пиридине позволяет синтезировать полимочевины при атмосферном давлении CO_2 ($\eta_{\text{in}}=0,4-0,5$ дл/г) [69].

Арилсфосфиты, являющиеся превосходными КА в указанных выше процессах (при получении полиамидов или их аналогов), оказались малоэффективными при синтезе полиэфиров, что связывают с обрывом цепи за счет конкурентной реакции внутримолекулярной этерификации [83]:



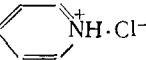
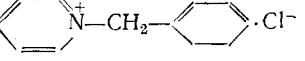
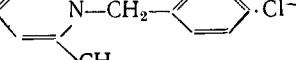
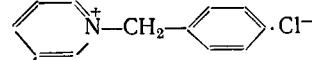
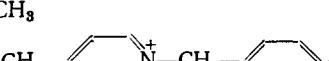
Лучшими КА при синтезе полиэфиров являются соединения пятивалентного фосфора, содержащие связь фосфор — хлор. Так, синтез полиэфиров ($\eta_{1n} = 0,2-0,8$ дL/g) был успешно осуществлен в присутствии гексахлорциклогексофосфазена [75, 85, 89]. Считается, что реакция проекает через N-фосфониевую соль пиридиния:



Более высокомолекулярные полиэфиры были получены при использовании системы $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}-\text{LiCl}$ в пиридине [98, 101, 103], при-

Таблица 5

Соли третичных аминов, используемые в качестве промоторных добавок в прямой поликонденсации методом фосфорилирования в присутствии $(\text{PhO})_3\text{P}$

Соль	Эффект	Ссылки
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+\cdot\text{Cl}^-$	++	[88, 99]
	++	[88, 99]
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\cdot\text{Cl}^-$	+	[88]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{Cl}^-$	++	[88]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}^-$	+	[88]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}^-$	+	[88]
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\cdot\text{Cl}^-$	+	[88]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Cl}^-$	++	[88]
	++	[88]
	++	[88]
	++	[88]
	++	[88]

Примечание. (++) — сильный эффект, (+) — слабый эффект.

чем лучшие результаты достигнуты в присутствии N,N-дизамещенных амидов (образующих с КА аддукты Вильсмайера) [101, 103], в особенности диметилформамида. Эта же система успешно была использована для синтеза разнообразных полиамидоэфиров (η_{1n} до 1,93 дЛ/г) [103]. Помимо отмеченных, она имеет то достоинство, что КА — дифенилхлорфосфат может быть регенерирован обработкой образующегося дифенилфосфата хлористым тионилом.

Для синтеза дипептидов Ямазаки с соавт. [104] в качестве КА использовали полимерное производное N-ацилфосфорамидита (соединение № 50, табл. 1). Интересно было бы применение аналогичных соединений в поликонденсации, поскольку это значительно облегчило бы отделение побочных продуктов поликонденсации от реакционной смеси, а также регенерацию КА.

Используя указанные выше, а также ряд других КА, Ямазаки и Хигаши с соавт. осуществили синтезы различных высокомолекулярных, пленко- и волокнообразующих гетероцепочных полимеров: АА-ВВ и АВ полиамидов [59, 67, 68, 72, 76—79, 82, 84, 87, 88, 90—92, 94, 97, 99, 100, 102, 103, 106], полигидразидов [78, 84], полиаминокислот (α и β) и регулярно чередующихся полипептидов [55, 60, 62, 63, 71, 80, 92], АА-ВВ и АВ полиэфиров [75, 81, 83, 86, 89, 92, 97, 98, 100, 101, 103, 105—107], полимочевин и политиомочевин [61, 66, 68, 69, 73, 92, 93]. (Многие КА оказались эффективными и при синтезе пептидов [54, 55, 63, 65, 104].) Было изучено влияние различных факторов — строения мономеров, температуры, природы КА, промоторов и растворителей на выход и молекулярно-массовые характеристики целевых полимеров. Эти аспекты процесса подробно освещены в работах [92, 108]. Здесь отметим лишь, что высокомолекулярные полиамиды предложенными методами прямой поликонденсации получаются на основе ароматических диаминов. Алифатические диамины приводят к синтезу низкомолекулярных полимеров, малоперспективных в практическом отношении, что связывают с побочным взаимодействием указанных диаминов с использованными соединениями фосфора.

Последующие сообщения других исследователей посвящены как решению конкретных задач с применением конденсирующих систем, перечисленных выше, так и поиску ряда новых фосфорсодержащих КА, пригодных в поликонденсации для синтеза гетероцепочных полимеров различных классов.

Престон с сотр. [109—118] синтезировали полиамиды и полигидразиды с использованием системы $P(OPh)_3$ —Ру—LiCl, распространив реакцию Ямазаки — Хигаши на различные ароматические диамины, дикарбоновые кислоты и их гидразиды. Интересно отметить, что с помощью прямой поликонденсации им удалось синтезировать поли-*n*-фенилентерефталамид с η_{1n} 6,2 дЛ/г.

Авторы [119—126] синтезировали ароматические полиэфиры [119, 120, 124—126] и полиамиды [121—123], используя в качестве КА различные диарилфосфиты, триарилфосфиты, хлорфосфины, гексахлорциклотрифосфазен, хлордифенилфосфат и др.

В [127] описан упрощенный метод синтеза полиамидов, где $P(OPh)_3$ получали из фенола и PCl_3 в растворе пиридина. Реакционный раствор без выделения $P(OPh)_3$ использовали далее в качестве КА при поликонденсации ароматических диаминов с ароматическими дикарбоновыми кислотами. Были получены полиамиды с $\eta_{1n} \approx 1,0$ дЛ/г.

Соединения фосфора использовали для синтеза гетероцепочных полимеров методом прямой поликонденсации [130—132], в том числе полимочевин и политиомочевин [131, 132]. При синтезе последних в качестве КА применяли этиленхлорфосфит.

В присутствии системы $P(OPh)_3$ —Ру—LiCl/CaCl₂ получены мультиблочные сополимеры, содержащие арамидные и полиоксиэтиленовые фрагменты [133].

В работе [134] метод прямой поликонденсации в среде N-МП (система $P(OPh)_3$ —Ру—LiCl) применяли для синтеза полиамидов на осно-

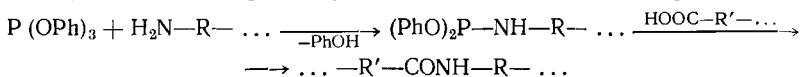
ве N,N'-терефталоил-бис-β-аланина (диамидодикарбоновая кислота, дихлорангидрид которой недоступен) и гексаметилендиамина. Однако, несмотря на использование разнообразных полимерных матриц (полиэтиленоксид, поли-N-винилпирролидон, поли-4-винилпиридин) получен лишь низкомолекулярный полимер ($[\eta] = 0,14$ дL/g), что закономерно для алифатического диамина.

Для синтеза полиамидов на основе ароматических диаминов и дикарбоновых кислот (как ароматических, так и алифатических) в качестве КА использовали P_2O_5 [135]. Реакцию проводили в N-МП в две стадии — сначала получали смешанный ангидрид дикарбоновой кислоты и P_2O_5 ($80^\circ C$, 1 ч), затем в раствор вводили диамин и поликонденсацию проводили при $20^\circ C$. Получены полиамиды с η_{sp} 0,18—0,85 дL/g. Необходимо, однако, отметить, что фосфорный ангидрид дегидратирует алифатические амиды с образованием кетенимидов [136], что может вызвать осложнения при использовании алифатических дикарбоновых кислот. Для синтеза полиамидов применяли также N,N-фениленфосфоно-бис-[2(3Н)-бензотиазолон] [137] и (1,2-бензизоксазол-3-ил)дифенилфосфат [138] (№ 71 и 72, табл. 1).

В [139] описан синтез различных поли- α -аминокислот со степенью поликонденсации ≈ 50 с использованием в качестве КА системы $HOP(OC_2H_5)_2/I_2$ в присутствии пиридина или имидазола.

Синтез полиамидов, полиамидоимидов и полиамидогидразидов с использованием системы $P(OPh)_3 — Py — LiCl$ описан также в работах [140—143]. Отметим, что в работе [142] осуществлен синтез полиамидов на основе циклоалифатических дикарбоновых кислот, отличающихся хорошей термостабильностью.

Авторы [144—146] тщательно исследовали механизм поликонденсации с участием фосфитов и пришли к выводу, что образование N-фосфониевой соли пиридина или смешанного ангидрида карбоновой кислоты и фосфита, как это предполагают в рассмотренных выше работах, не имеет места. Предложен диаметрально противоположный механизм реакции с образованием промежуточного дифеноксиаминофосфина:



Иными словами, согласно [144—146], происходит активация нуклеофила, а не электрофила, как это вытекает из механизма, предложенного Ямазаки и Хигаши. Экспериментальные данные [144—146] довольно убедительны, однако, не совсем ясна исключительная роль пиридина как промотора. Если пиридин выполняет лишь только функции переносчика протона, как предполагают авторы, то эту роль, к тому же более успешно, могут играть и другие основания, например гексаметилфосфортиамид, который, однако, в указанных процессах неэффективен (см. табл. 2).

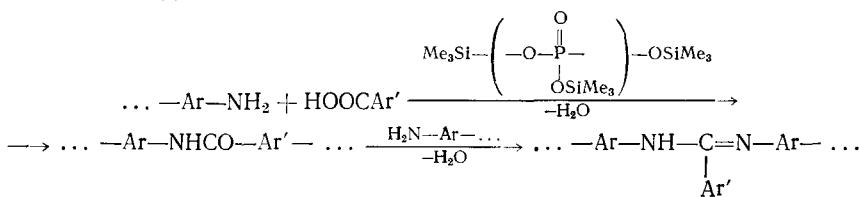
Привлекает внимание предложенный в [145] процесс экструзии полиамидов при $280—300^\circ C$ в присутствии небольших (0,5—1,0%) количеств $P(OPh)_3$, сопровождающийся резким увеличением ММ полимера.

Коршак с соавт. впервые использовали реакцию фосфорилирования для получения высокомолекулярных полиамидофенилхиноксалинов [147] и кремнийсодержащих ароматических полиамидов [148]. Осуществлен синтез полиамидов с хиноксалиновыми звеньями прямой поликонденсацией (с использованием $P(OPh)_3$) [149, 150].

Опубликован и ряд других работ, в которых успешно осуществлен синтез разнообразных гетероцепных полимеров, используя в качестве КА соединения фосфора: PPh_3 для получения полиэфиров [151], PPh_3 [152] и $P(OPh)_3$ [153] — полиамидоимидов, $((PhO)_2P(\bar{O})—N_3$ [154] и $P(OPh)_3$ [155—158] для синтеза регулярно чередующихся полидипептидов и поли- α -аминокислот.

В [159] описана интересная реакция синтеза полиамидинов взаимодействием ароматических диаминов с бензойными кислотами, используя в качестве КА поли(триметилсилил)фосфат. На первой стадии обра-

зуется амид, который далее реагирует со свободной аминогруппой с образованием амидиновой связи:



В последние годы в качестве КА и реакционной среды используется смесь $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ [160, 161]. Указанная система особо эффективна при синтезе полибензазолов.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что реакция прямой поликонденсации с использованием соединений фосфора получила интенсивное развитие за последние 10—15 лет. Предложенные в качестве КА соединения фосфора приведены в табл. 1. Анализ имеющихся данных показывает, что среди соединений трехвалентного фосфора, с учетом доступности и достижимых результатов, наиболее распространенными и перспективными являются дифенил- и трифенилфосфит, а среди соединений пятивалентного фосфора — дифенилхлорфосфат, который помимо высокой эффективности в поликонденсационных процессах, обладает тем достоинством, что может быть регенерирован после реакции (см. выше).

При использовании в качестве КА соединений фосфора, как уже отмечалось, существенна роль веществ, выполняющих промоторные функции (табл. 2—5). Особо следует подчеркнуть исключительно высокий эффект разнообразных полимеров (табл. 6), способных образовывать водородные связи с мономерами. В работах [51, 76, 77, 80] впервые

Таблица 6

Полимеры, опробованные в качестве матриц в прямой поликонденсации методом фосфорилирования

Полимер-матрица	Синтезируемые полимеры	Фосфорсодержащий агент	Эффект *	Ссылки
Полиэтиленоксид	Полиамиды	$\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{HOP}(\text{OPh})_2$	+	[77, 82, 92, 121, 123, 134]
	Полиэфиры	PPh_3 , $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$	+	[51, 107]
	Поли- α -аминокислоты	$\text{P}(\text{OPh})_3$	+	[156, 157]
Блоксополимер полиэтиленоксида и полипропиленоксида	Полиамиды	$\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{HOP}(\text{OPh})_2$	+	[121]
Поли-N-винилпирролидон	Полиамиды	$\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{HOP}(\text{OPh})_2$	+	[82, 92, 121, 134]
	Полиэфиры	$(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$	+	[107]
	Полиаминокислоты (α и β)	$\text{P}(\text{OPh})_3$	+	[80]
Поли-2-винилпирдин	Полиэфиры	PPh_3	+	[51]
Поли-4-винилпирдин	Полиамиды	$\text{P}(\text{OPh})_3$	+	[76, 82, 92, 123, 134]
	Полиэфиры	PPh_3 , $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$	+	[51, 107]
	Поли- α -аминокислоты	$\text{HOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{I}_2$	+	[139]
Поли-N-n-толилмалеинимид	Поли- α -аминокислоты	$\text{P}(\text{OPh})_3$	+	[158]
Полистирол	Полиэфиры	PPh_3	—	[51]

* Увеличивает скорость реакции или молекулярную массу синтезируемого полимера.

показано, что введение в реакционный раствор полимеров указанного типа приводит к существенному увеличению как скорости поликонденсации, так и молекулярной массы целевых полимеров. Матричный эффект добавляемых полимеров заключается в увеличении локальной концентрации реагентов, а, возможно, и в их взаимоудобной ориентации в пространстве. В пользу этих соображений может свидетельствовать, например, факт образования высокомолекулярных полиаминокислот непосредственно из свободных α -аминокислот (Val, Leu, Phe, Met) в условиях прямой поликонденсации ($\text{P}(\text{OPh})_3 + \text{LiCl}$), используя в качестве матрицы поли- N -винилпирролидон (ПВП) с M_M 10^4 , $4 \cdot 10^4$ и $3,6 \cdot 10^5$ [80]. Установлено, что M_M конечной полиаминокислоты увеличивается с ростом M_M ПВП и составляет приблизительно 0,1 часть последней. По всей видимости, матрица оказывает влияние не только на M_M синтезируемой полиаминокислоты, но и на курс реакции, направляя ее в сторону образования линейного полимера. В аналогичных условиях осуществлен синтез и поли- β -аланина из свободной аминокислоты [80].

Необходимо отметить, что в отличие от матричной полимеризации, закономерности которой тщательно исследованы [162], матричная поликонденсация является областью новой и малоизученной. Причину этого, по-видимому, следует искать в неприемлемости традиционных низкотемпературных поликонденсационных методов для матричного синтеза, главным образом из-за слишком высокой активности используемых мономеров (дихлорангидридов, бис-хлорформиатов, дизоцианатов и др.), способных необратимо взаимодействовать с полимерами, используемыми в качестве матриц. Развитие в последние годы более «мягких» поликонденсационных методов открывает интересные перспективы исследования матричной поликонденсации, в которой, с нашей точки зрения, заложены немалые резервы полимерной химии.

III. КОНДЕНСИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОРА

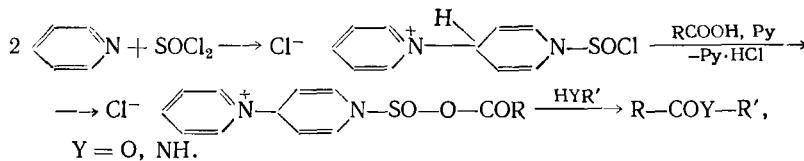
Одним из первых КА, успешно использованным еще в конце 50-х годов [163, 164] для получения полиоксикислот в условиях высокотемпературной поликонденсации, был хлористый тионил. Первые сообщения о применении SOCl_2 в качестве КА в условиях низкотемпературной поликонденсации для синтеза полiamидов опубликовали Уеда с соавт. [165] в 1978 г. Впоследствии появился ряд работ, посвященных этому вопросу [159, 166—172]. В большинстве случаев, независимо от условий реакции и природы использованных растворителей и акцепторов (третичных аминов), а также способа введения реагентов, были получены полiamиды с $\eta_{\text{пп}} \leq 0,6 \text{ дL/g}$.

В 1980 г. опубликована работа [166], посвященная синтезу полиэфиров (наряду с полiamидами) в условиях низкотемпературной поликонденсации с применением SOCl_2 в качестве КА. Впоследствии синтез полиэфиров указанным методом осуществляли также Маити с соавт. [170], которые вместо свободных дикарбоновых кислот использовали их соли, а также Элиас с соавт. [173—175]. В большинстве случаев получены лишь низкомолекулярные полиэфиры. Наилучшие результаты приведены в [173], где на основе 3-(*n*-оксифенил)пропионовой кислоты синтезирован полиэфир с $[\eta] = 0,96 \text{ дL/g}$.

В цитированных работах поликонденсацию в присутствии SOCl_2 проводили преимущественно в два этапа: дикарбоновую кислоту сначала обрабатывали стехиометрическим количеством SOCl_2 , а затем к полученному раствору добавляли нуклеофил и акцептор хлористого водорода. При таком порядке введения реагентов реакция протекает через промежуточные дихлорангидриды и, по-видимому, в значительной степени сопровождается побочными процессами, характерными для последних [2—4], что и является причиной низких значений молекулярных масс конечных полимеров.

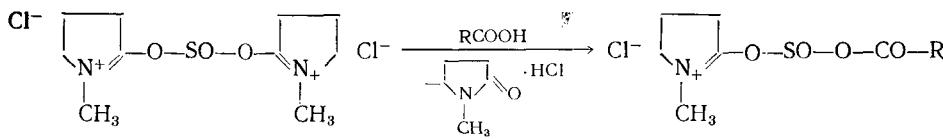
В [176] установлено, что значительно более высокомолекулярные полиэфиры (с $\eta_{\text{пп}}$ до $5,56 \text{ дL/g}$) получаются при добавлении к смеси ди-

карбоновой кислоты и *бис*-фенола (или ароматической оксикислоты) заранее приготовленного при низкой температуре комплекса $\text{SOCl}_2 \cdot \text{Py}$. Авторы полагают, что указанный комплекс под воздействием карбоновой кислоты переходит в соответствующий смешанный ангидрид, который далее взаимодействует с нуклеофилом:



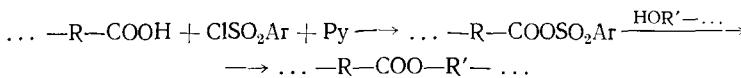
Иначе говоря, при таком порядке введения реагентов реакция протекает уже по иному, не по дихлорангидриду пути, и лишена недостатков последнего.

Найдено, что эффективным КА является комплекс SOCl_2 с N-МП [177]. В данном случае реакция протекает по схеме, включающей образование аддукта Вильсмайера:

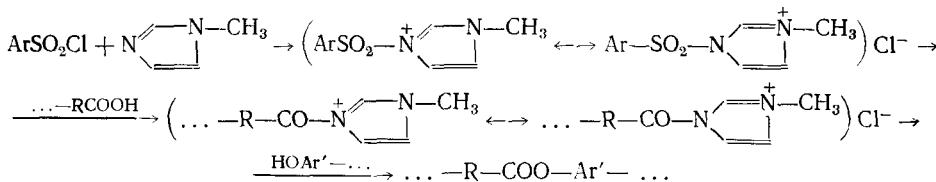


и т. д.

Превосходными КА оказались различные арилсульфохлориды (табл. 7), использованные в 1982—1983 гг. [178—180] для прямой поликонденсации ароматических дикарбоновых кислот с *бис*-фенолами. Установлено, что в присутствии только пиридина, наряду со сложным эфиром наблюдается образование побочных арилтозилатов, приводящее к ограничению роста цепи. Подавить этот нежелательный процесс удалось добавлением в реакционную систему диметилформамида [180], а также других амидов — диэтилформамида, диметилацетамида, N-МП [181] — образующих аддукты Вильсмайера ($\text{R}_2\text{N}^+ \text{---} \text{CR}' \text{---} \text{O} \text{---} \text{SO}_2\text{Ar} \cdot \text{Cl}^-$) с арилсульфохлоридами в присутствии пиридина. Так, например, при поликонденсации оксибензойных кислот, используя систему $\text{TsCl} \text{---} \text{диметилформамид} \text{---} \text{Py}$, получены полиэфиры с $\eta_{\text{D}}^{\text{D}}$ до 2,52 дЛ/г [180]. Достигнутые успехи можно связать с тем, что поликонденсация в присутствии арилсульфохлоридов протекает с образованием менее склонных к побочным реакциям электрофилов — смешанных ангидридов [178]:



В [182] показано, что в указанных реакциях поликонденсации эффективным основанием является N-метилимидазол. Авторы полагают, что в его присутствии реакция протекает по схеме:



В дальнейших исследованиях [183] установлено, что подавить образование арилтозилатов в присутствии пиридина можно также постепенным введением фенола в раствор кислоты и TsCl в пиридиле. Соответственно скорость дозировки существенно влияет на молекулярную массу синтезируемого полиэфира. Так, например, при увеличении продолжительности (с 20 до 60 мин) дозировки *бис*-фенола-А к раствору изофта-

Таблица 7

Конденсирующие агенты (нефосфорсодержащие), используемые в прямой поликонденсации

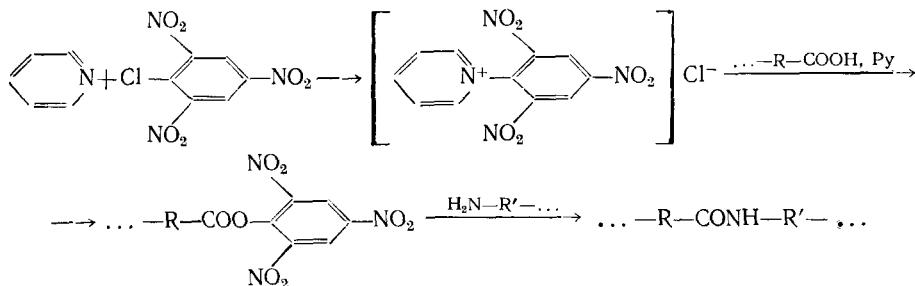
№ п/п	Конденсирующий агент	Ссылки
1	SOCl_2	[152, 165—177]
2	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	[178, 179]
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$	[178, 179, 188]
4	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	[178—191]
5	$2,4,6\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-SO}_2\text{Cl}$	[178, 179, 186, 188]
6	$n\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$	[178, 179, 186, 188]
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-SO}_2\text{Cl}$	[186]
8	Пикрилхлорид	[192—194]
9	SiCl_4	[196—198]
10	TiCl_4	[199]
11		[200]
12		[201]
13	бис-(<i>n</i> -Нитрофенил)карбонат	[202, 203]
14	бис-(2,4-Динитрофенил)карбонат	[202, 203]
15		
16		[204, 205]
17	Дициклогексилкарбодиимид	[206]
18	1-Метил-2-хлорпиридинийодид	[209]
19	Химотрипсин	[217, 218]
20	Липаза	[220]

левой кислоты и TsCl в пиридине при 120°C , молекулярная масса полимера возрастает с 14 000 до 54 000.

Предложен и иной вариант проведения поликонденсации в присутствии TsCl , также приводящий к синтезу высокомолекулярных полиэфиров. Согласно этому способу, раствор TsCl и пиридина постепенно добавляют к раствору дикарбоновой кислоты и *бис*-фенола в смеси пиридина и диметилформамида, предварительно нагретому за 5 мин до 120°C [184].

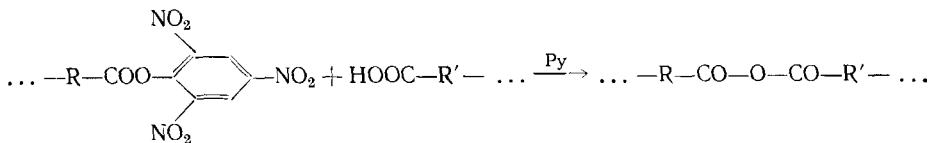
Арилсульфохлориды успешно использовали для синтеза полiamидов, полиэфиров и полiamидоэфиров [185—187] и для получения полиэфиримидов [188—191].

Для синтеза полiamидов [192, 193] и полиэфиров [192] в качестве КА использовали пикрилхлорид. Полученные полимеры имели сравнительно низкие вязкостные характеристики ($\eta_{\text{пп}} = 0,04—0,55 \text{ дL/g}$), хотя в ряде случаев вязкость полiamидов удавалось повысить до $0,87 \text{ дL/g}$ [193]. На основе данных, полученных при изучении модельной реакции, авторы предполагают, что реакция протекает с образованием промежуточного активированного эфира:

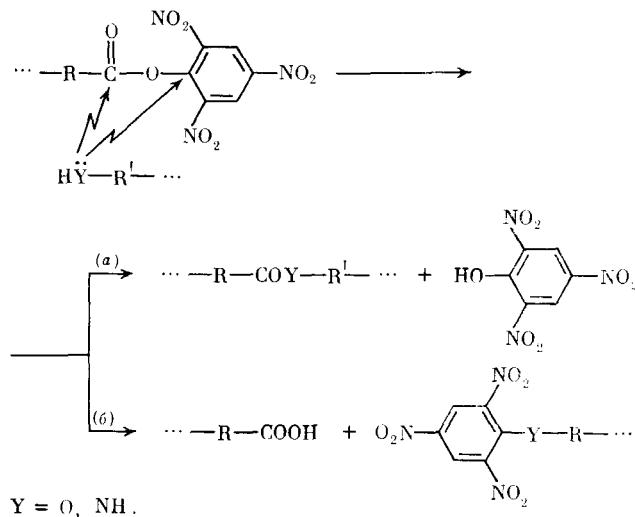


В пользу такого механизма свидетельствует тот факт, что при замене пиридина на триэтиламин реакция не идет.

В данном процессе наблюдалось также образование ангидрида карбоновой кислоты [194], по всей видимости, в результате взаимодействия промежуточного эфира с карбоксильной группой:



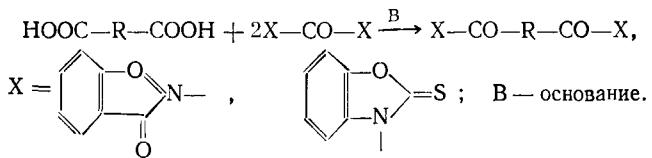
Эта реакция, однако, вряд ли служит причиной ограничения роста цепи, поскольку вместо одной реакционноспособной группировки (активированной сложноэфирной) образуется другая, не менее активная ангидридная. Большую опасность, с этой точки зрения, представляет конкурентная основной (реакция (a)) реакция ароматического нуклеофильного замещения (б), приводящая к образованию малоактивного тринитрофенильного производного:



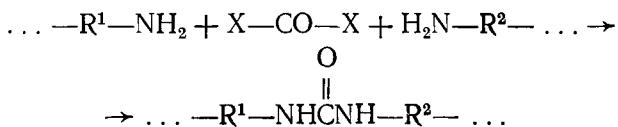
Такая реакция была обнаружена, например, при синтезе полiamидов: поликонденсацией активированных нитрофениловых эфиров дикарбоновых кислот с диаминами, причем вероятность ее резко возрастает с увеличением числа нитрогрупп в фенольной части сложного эфира [195]. Обрыв цепи за счет образования тринитрофенильного производного возможен также в результате взаимодействия нуклеофилов непосредственно с пикрилхлоридом или его пиридиниевой солью.

Неплохим КА при прямом синтезе ароматических полiamидов [196—198] оказался SiCl_4 . В его присутствии был получен поли-*n*-бензамид с η_{in} до 1,97 дл/г. В качестве КА для синтеза полибензамидов был использован также TiCl_4 (η_{in} до 0,14 дл/г) [199]. Сопутствующими продуктами этих реакций являются SiO_2 и TiO_2 , что открывает интересные перспективы «прямого» синтеза наполненных материалов.

Для синтеза полиамидов в качестве КА использовали различные активированные производные угольной кислоты и бензазолов (№ 10 и 11, табл. 7) [200, 201]. В результате получены полиамиды с η_{sp} до 0,5 дL/g. Синтез полиамидов осуществляли в две стадии: сначала дикарбоновую кислоту обрабатывали указанными агентами в среде органического растворителя с целью ее активации:



Затем к раствору добавляли диамин и проводили поликонденсацию. Заметим, что если превращение на первой стадии не количественное, то оставшийся КА будет взаимодействовать с диамином с образованием мочевины, что приведет как к разнозначности, так и к нарушению эквимольности функциональных групп:



Этим, по-видимому, и объясняются невысокие значения вязкостных характеристик полученных полиамидов. В пользу такого соображения может свидетельствовать синтез высокомолекулярных полимочевин взаимодействием ближайших аналогов соединений № 11 и 12 (табл. 7) — *бис*-*n*-нитрофенилкарбоната и *бис*-2,4-динитрофенилкарбоната (№ 13 и 14) с диаминами [202, 203]. Кстати говоря, эти процессы также можно отнести к категории «прямой поликонденсации», поскольку реакция протекает с образованием промежуточного активированного соединения — изоцианата, реагирующего *in situ* со свободным амином.

Для получения полиамидов одностадийным способом применяли 3-(2-бензоксазолилтио)-бензизотиазол-1,1-диоксид и 3-(2-бензтиазолилтио)-бензизотиазол-1,1-диоксид [204, 205] (№ 15 и 16, табл. 7). Указанные соединения, однако, не имеют особых преимуществ перед приведенными выше, значительно более доступными КА и, кроме того, приводят к синтезу низкомолекулярных полимеров (η_{sp} синтезированных полизофталамидов $\leq 0,3$ дL/g).

Успешно использованы КА для получения разнообразных функциональных полимеров. Так, например, в [206] описан синтез активированных полиэфиров обработкой ароматических хлор- и нитрозамещенных оксикислот дициклогексилкарбодиимидом в среде диметилформамида. Полученные полиэфиры использовали для разнообразных целей в пептидном синтезе (206–208). Поликонденсацией азо-*бис*-цианопентановой кислоты с дислами и диаминами, используя в качестве КА 1-метил-2-хлорпиридинийиодид, синтезированы полиэфиры и полиамиды, пригодные в качестве полиазорадикальных инициаторов для полимеризации винильных мономеров, в частности, для получения блок-сополимеров [209].

Область применения КА в поликонденсации не ограничивается процессами непосредственного синтеза полимеров. Разнообразные КА — дициклогексилкарбодиимид [210, 211], SOCl_2 [212], ангидрид трифтормукусной кислоты [211, 212], триарилфосфиты [211], диарилкарбонаты [211] успешно были использованы для получения активированных диэфиров дикарбоновых кислот. Конденсирующие агенты № 15 и 16 (табл. 7) также использованы для синтеза *N,N'*-*бис*-(2-бензтиазолил)-1,3-бензол-

дикарбониата и 3,3'-изофталоил-бис-(2,3-дигидро-2-тиоксобензоксазола) — активированного тиоэфира и активированного амида изофталевой кислоты соответственно [205]. Активированные диэфиры и диамиды являются перспективными поликонденсационными мономерами для получения гетероцепных полимеров различных классов — полиамидов, полигидразидов, полиэфиров, полибензазолов и др. Для синтеза указанных мономеров пригодны многие КА, приведенные в табл. 1 и 7. Выбор конкретного КА будет определяться поставленной задачей, а также практической целесообразностью. Отметим, что этот путь в ряде случаев не заменим и позволяет синтезировать активированные диэфиры и соответственно полимеры на основе тех дикарбоновых кислот, к которым методы «прямой» и традиционной низкотемпературной поликонденсации неприменимы. Так, например, через активированные диэфиры впервые были синтезированы высокомолекулярные пленко- и волокнообразующие полисукциниамиды [213], интересные в практическом отношении в качестве самоуничтожающихся полимеров. Методами прямой поликонденсации на основе янтарной кислоты были получены лишь низкомолекулярные полиамиды [59]. Использование активированных диэфиров более перспективно также при синтезе полиамидов на основе высокогорных алифатических диаминов [212, 213].

IV. ФЕРМЕНТЫ В КАЧЕСТВЕ КОНДЕНСИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

Известно, что в соответствующих условиях химическое равновесие в реакциях, катализируемых ферментами, можно сместить в сторону желаемого продукта [214]. Это касается и ферментов класса гидролаз, которые в определенных условиях, преимущественно в неводной органической среде, можно «заставить» формировать гетеросвязи (амиду, сложноэфирную) вместо их расщепления (гидролиза). Этот подход приобретает все большее значение в органической химии, например, для получения сложных эфиров [215], пептидов [216] и т. д. Наряду с высокой стереоселективностью, достоинство ферментов заключается в том, что они используются в катализитических количествах (в отличие от химических КА, вводимых в стехиометрических количествах) и не расходуются, т. е. являются практически «вечными» КА, если, разумеется, создать условия, препятствующие их инактивации [214].

В последние годы в литературе появились работы, посвященные использованию ферментов и для решения чисто «полимерных» задач. Так, например, в работе [217] описано использование химотрипсина для получения высокомолекулярных мультиблочных сополимеров с олигоэтиленоксидными и олигопептидными сегментами, а в [218] применение ферментов для синтеза полиаминокислот. Авторы [219] осуществили поликонденсацию оксикислот, катализируемую липазой. Опубликован небольшой обзор, в котором рассмотрены возможности и перспективы синтеза полимеров с помощью ферментов [220].

* * *

Резюмируя изложенный в обзоре материал, можно заключить, что использование КА открывает новую, весьма интересную и перспективную главу в области поликонденсации. Применение КА позволяет успешно решать сложные задачи, зачастую труднореализуемые с помощью традиционных методов синтеза. К основным недостаткам предложенных КА следует отнести, в основном, большой их расход и образование в столь же значительных количествах труднорегенерируемых, достаточно токсичных низкомолекулярных продуктов поликонденсации, что создает ряд проблем, в том числе экологического характера.

С учетом сказанного, перспективными представляются такие системы, которые после завершения процесса можно было бы легко отделять от реакционной смеси и регенерировать после соответствующей обработки, или же, что еще перспективнее, вновь использовать без дополнительной обработки. Возможно, что решения этих проблем можно добиться путем создания «микрореакторов» в виде ковалентно закрепленных на полимерных подложках (растворимых или нерастворимых) КА (аналогичных использованным в работах [30, 31, 104]), например, полимерных арилсульфохлоридов, арилфосфитов и хлорфосфатов и т. д. Было бы также интересно ковалентно присоединить такие агенты к полимерам, выполняющим роль матриц в поликонденсации. К числу перспективных «микрореакторов» можно отнести также иммобилизованные на полимерных носителях или в обращенных мицеллах (возможно, ковалентно сшитых для стабильности) ферменты, а также искусственные ферментоподобные системы. Применение указанных конструкций могло бы открыть путь к более универсальной разновидности прямой поликонденсации, позволяющей осуществлять синтезы в более мягких условиях и независимо от природы мономеров, и способствовало бы практической реализации этого нового, перспективного метода синтеза полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. 444 с.
2. Holmer D. A., Pickett O. A., Saunders J. H. //J. Polymer Sci. A-1. 1972. P. 1547.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 696 с.
4. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970. 448 с.
5. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 265 с.
6. Вейганд-Хильгетаг//Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 350.
7. Caglioti L., Poloni M., Rosini G. //J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 2979.
8. Venkataraman K., Wagle D. R. //Tetrahedron Lett. 1979. P. 3037.
9. Takimoto S., Inanaga J., Katsuki T. et al. //The National Meeting of the Chemical Society of Japan, Prepr. 1975. V. 33. P. 908.
10. Takimoto S., Inanaga J., Katsuki T. et al. //Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. P. 1470.
11. Inomata K., Kinoshita H., Fukuda H. et al. //Ibid. 1978. V. 51. P. 1866.
12. Birköfer L., Ritter A. //Liebigs Ann. Chem. 1958. B. 612. S. 22.
13. Chan T. H., Wong L. T. L. //J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 2766.
14. Chan T. H., Wong L. T. L. //Ibid. 1971. V. 36. P. 850.
15. Wilson J. D., Weingarten H. //Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 118.
16. Staab H. A., Rohr W. //New Methods of Preparative Organic Chemistry. Weinheim: Verlag, 1967. V. 5. P. 64.
17. Ogura H., Kobayashi T., Shimizu K. et al. //Tetrahedron Lett. 1979. P. 4745.
18. Yamazaki N., Higashi F., Niwano M. //Tetrahedron. 1974. V. 30. P. 1319.
19. Браун Д. М. //Успехи органической химии. М.: Мир, 1966. Т. 3. С. 79.
20. Waley S. G. //J. Chem. Soc. 1955. P. 517.
21. Kataoka H., Sakakihara S., Tani H. //Bull. Chem. Soc. Jpn. 1958. V. 31. P. 802.
22. Андреева Н. С., Дебабов В. А., Миллионов М. М. и др. //Биофизика. 1961. Т. 6. С. 244.
23. Mitin Yu. V., Glinskaya O. V. //Tetrahedron Lett. 1969. P. 5267.
24. Barstow L. E., Hruby V. J. //J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 1305.
25. Appel R., Willms L. //Chem. Ber. 1979. V. 112. P. 1057.
26. Shioiri T., Ninomiya K., Yamada S. //J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 6203.
27. Ogura H., Nagai S., Takeda K. //Tetrahedron Lett. 1980. P. 1467.
28. Ueda M., Oikawa H. //J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 760.
29. Ueda M., Mochizuki A., Hiratsuka J. et al. //Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. V. 58. P. 3291.
30. Harrison C. R., Hodge P., Hunt B. J. et al. //J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 3721.
31. Amos R. A., Embley R. W., Havens N. //Ibid. 1983. V. 48. P. 3598.
32. Adams J. H., Lewis J. R., Paul J. G. //Synthesis. 1979. P. 429.
33. Woodward R. B., Olofson R. A., Mayer H. //J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 1007.
34. Kemp D. S., Chien S. W. //Ibid. 1967. V. 89. P. 2743.
35. Ogliaruso M. A., Wolfe J. F. //The Chemistry of Acid Derivatives/Ed. S. Patai. N. Y.: John Wiley and Sons, 1979. P. 474.
36. Belleau B., Malek G. //J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 1651.

37. Klausner Y. S., Bodabsky M.//*Synthesis*. 1972. P. 453.
38. Шредер Э., Любке К. *Пептиды*. М.: Мир, 1967. Т. 1. 496 с.
39. Stammer C. H.//*Amino Acids, Peptides and Related Compounds*/Eds. D. H. Hey et al. L.: Butterworth and Co., 1973. P. 135.
40. Якубке Х. Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1985. 455 с.
41. Kössel H., Seliger H.//*Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 1975. S. 298.
42. Ogata N., Tanaka H.//*Polymer J.* 1971. V. 2. P. 672.
43. Ogata N., Tanaka H.//*Ibid.* 1972. V. 3. P. 365.
44. Ogata N., Tanaka H.//*Ibid.* 1974. V. 6. P. 461.
45. Ogata N., Sanui K., Harada M.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. P. 2401.
46. Thomas D. G., Billman J. H., Davis C. E.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1946. V. 68. P. 895.
47. Wu G.-C., Tanaka H., Sanui K. et al.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1981. V. 19. P. 343.
48. Ogata N., Sanui K., Tanaka H. et al.//*Polymer J.* 1981. V. 13. P. 989.
49. Wu G.-C., Tanaka H., Sanui K. et al.//*Ibid.* 1982. V. 14. P. 571.
50. Wu G.-C., Tanaka H., Sanui K. et al.//*Ibid.* 1982. V. 14. P. 797.
51. Yasuda S., Wu G.-C., Tanaka H. et al.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. P. 2609.
52. Ogata N., Sanui K., Tan S.//*Polymer J.* 1984. V. 16. P. 569.
53. Kitayama S., Sanui K., Ogata N.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1984. V. 22. P. 2705.
54. Yamazaki N., Higashi F.//*Tetrahedron Letters*. 1972. P. 415.
55. Yamazaki N., Higashi F.//*Ibid.* 1972. P. 5047.
56. Yamazaki N., Higashi F.//*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1973. V. 46. P. 1235.
57. Yamazaki N., Higashi F.//*Ibid.* 1973. V. 46. P. 1239.
58. Yamazaki N., Higashi F.//*Synthesis*. 1974. P. 436.
59. Yamazaki N., Higashi F.//*J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1974. V. 12. P. 185.
60. Yamazaki N., Higashi F., Kawabata J.//*Makromol. Chem.* 1974. B. 175. S. 1825.
61. Yamazaki N., Higashi F., Iguchi T.//*J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1974. V. 12. P. 517.
62. Yamazaki N., Higashi F., Kawabata J.//*Ibid.* 1974. V. 12. P. 2149.
63. Yamazaki N., Higashi F.//*Tetrahedron*. 1974. V. 30. P. 1323.
64. Yamazaki N., Higashi F., Iguchi T.//*Tetrahedron Lett.* 1974. P. 1191.
65. Yamazaki N., Niwano M., Kawabata J. et al.//*Tetrahedron*. 1975. V. 31. P. 665.
66. Yamazaki N., Iguchi T., Higashi F.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1975. V. 13. P. 785.
67. Yamazaki N., Matsumoto M., Higashi F.//*Ibid.* 1975. V. 13. P. 1373.
68. Yamazaki N., Higashi F.//*Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1976. V. 17. P. 157.
69. Yamazaki N., Tomioka T., Higashi F.//*J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1976. V. 14. P. 55.
70. Yamazaki N., Tomioka T., Higashi F.//*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1976. V. 49. P. 3104.
71. Yamazaki N., Kawabata J., Higashi F.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1977. V. 15. P. 1511.
72. Yamazaki N., Higashi F. Пат. 4118374 США//РЖХим. 1979, 11C333П.
73. Yamazaki N., Nakahama S., Higashi F.//*Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1978. V. 19. P. 81.
74. Yamazaki N., Yamaguchi M., Kakinoki H. et al.//*Synthesis*. 1979. P. 355.
75. Higashi F., Koichi K., Sekizuka M. et al.//*J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1980. V. 18. P. 385.
76. Higashi F., Goto M., Nakano Y. et al.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1980. V. 18. P. 851.
77. Higashi F., Nakano Y., Goto M. et al.//*Ibid.* 1980. V. 18. P. 1099.
78. Higashi F., Kokubo N.//*Ibid.* 1980. V. 18. P. 1639.
79. Higashi F., Goto M., Kakinoki H.//*Ibid.* 1980. V. 18. P. 1711.
80. Higashi F., Sano K., Kakinoki H.//*Ibid.* 1980. V. 18. P. 1841.
81. Higashi F., Kubota K., Sekizuka M.//*Makromol. Chem. Rapid Communns.* 1980. B. 1. S. 457.
82. Higashi F., Taguchi Y.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1980. V. 18. P. 2875.
83. Higashi F., Kokubo N., Goto M.//*Ibid.* 1980. V. 18. P. 2879.
84. Higashi F., Ishikawa M.//*Ibid.* 1980. V. 18. P. 2905.
85. Higashi F., Ito Y., Kubota K.//*Makromol. Chem. Rapid Communns.* 1981. B. 2. S. 29.
86. Higashi F., Murakami T.//*Ibid.* 1981. B. 2. S. 273.
87. Higashi F., Aoki Y., Taguchi Y.//*Ibid.* 1981. B. 2. S. 329.
88. Higashi F., Sano K., Murakami T.//*Sen-i gakkaishi, J. Soc. Fiber Sci. and Technol. Jpn.* 1981. V. 37. P. 87.
89. Higashi F., Kubota K., Sekizuka M. et al.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1981. V. 19. P. 2681.
90. Higashi F., Taguchi Y., Kokubo N. et al.//*Ibid.* 1981. V. 19. P. 2745.
91. Higashi F., Taguchi Y.//*Ibid.* 1981. V. 19. P. 3345.
92. Yamazaki N., Higashi F.//*Polymerization Processes. Adv. Polym. Sci.* Berlin: Springer, 1981. V. 38. P. 1.
93. Yamazaki N., Higashi F.//*Org. Bio-Org. Chem. Carbon Dioxide.* 1982. P. 153. C. A. 1982. V. 97, 145291h.
94. Yamaguchi K., Bokichi G., Kawanobe W. et al.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1982. V. 20. P. 1185.

95. Higashi F., Ogata S., Aoki Y.//Ibid. 1982. V. 20. P. 2081.
96. Higashi F., Akiyama N., Ogata S.//Ibid. 1983. V. 21. P. 913.
97. Higashi F., Hoshio A., Kiyoshige J.//Makromol. Chem. Rapid Commun. B. 4. S. 371.
98. Higashi F., Hoshio A., Kiyoshige J.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 3241.
99. Higashi F., Mochizuki A.//Ibid. 1983. V. 21. P. 3337.
100. Higashi F.//Kobunshi. 1983. V. 32. P. 438.
101. Higashi F., Yamada Y., Hoshio A.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 2181.
102. Kawanobe W., Yamaguchi K., Bokicki G. et al.//Ibid. 1984. V. 22. P. 2371.
103. Higashi F., Hoshio A., Ohtani H.//Ibid. 1984. V. 22. P. 3983.
104. Kawanobe W., Yamaguchi K., Nakahama S. et al.//Makromol. Chem. 1985. B. 186. S. 1803.
105. Higashi F., Hoshio A. et al.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 69.
106. Higashi F., Ozawa M., Hoshio A. et al.//Ibid. 1985. V. 23. P. 1699.
107. Higashi F., Yamada Y.//Ibid. 1985. V. 23. P. 2709.
108. Васин В. А., Русанов А. Л., Кештев М. Л. и др.//Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1987. Т. 23. С. 3.
109. Preston J., Hofferbert Jr. W. L.//J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1978. № 65. P. 18.
110. Preston J., Hofferbert Jr. W. L.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 2. P. 87.
111. Preston J., Hofferbert Jr. W. L.//J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. P. 1109.
112. Asrar J., Preston J., Krigbaum W. R.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1981. V. 22. № 1. P. 60.
113. Asrar J., Preston J., Krigbaum W. R.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 79.
114. Asrar J., Preston J., Ciffrri A. et al.//Ibid. 1982. V. 20. P. 373.
115. Preston J., Krigbaum W. R., Kotek R.//Ibid. 1982. V. 20. P. 3211.
116. Krigbaum W. R., Kotek R., Preston J.//Ibid. 1984. V. 22. P. 873.
117. Krigbaum W. R., Kotek R., Mihara Y. et al.//Ibid. 1984. V. 22. P. 4044.
118. Krigbaum W. R., Kotek R., Mihara Y. et al.//Ibid. 1985. V. 23. P. 1907.
119. Каики Х., Адзума Ф. Пат. 56-45921 Япония//РЖХим. 1982. 6C459П.
120. Адзума Ф. Пат. 57-136668 Япония//РЖХим. 1985. 1C388П.
121. Каиноки Х., Адзума Ф. Пат. 53-141134 Япония//РЖХим. 1981. 23C354П.
122. Ямадзаки С., Адзума Ф. Пат. 56-27306 Япония//РЖХим. 1983. 21C439П.
123. Adzuma F.//Kobunshikako. Polym. Appl. 1984. V. 33. P. 171.
124. Адзума Ф. Пат. 58-167768 Япония//РЖХим. 1986. 7C510П.
125. Адзума Ф. Пат. 59-85505 Япония//РЖХим. 1986. 22C492П.
126. Адзума Ф. Пат. 59-186057 Япония//РЖХим. 1987. 9C568П.
127. Chiriac C., Stille J. K.//Macromolecules. 1977. V. 10. P. 710.
128. Chiriac C.//Rev. Romaine Chim. 1981. V. 26. P. 1001.
129. Chiriac C.//Polym. Bull. 1984. V. 11. P. 371.
130. Chiriac C., Craescu D., Chiriac F. et al.//Mater. plast. 1985. V. 22. P. 147.
131. Chiriac C.//Polym. Bull. 1986. V. 15. P. 65.
132. Chiriac C.//Ibid. 1986. V. 16. P. 143.
133. Imai Y., Kajima M., Ogata S. et al.//Polym. J. 1985. V. 17. P. 1173.
134. Curatolo B. S., Cottet G. R. Пат. 4556697 США//РЖХим. 1986. 12C582П.
135. Ueda M., Kawaharasaki N.//Makromol. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 4. S. 801.
136. Stevens C. L., Singhal G. H.//J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 34.
137. Ueda M., Mochizuki A.//Macromolecules. 1985. V. 18. P. 2353.
138. Ueda M., Oikawa H.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 1607.
139. Le Guilly L., Breck A., Spach G.//Makromol. Chem. 1978. B. 179. S. 2829.
140. Nanjan M. J., Jayaprakash D.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 1227.
141. Simonecsu G., Bulacovschi V.//Тез. докл. VIII Международ. симп. Полимеры-83. Варна, 13—15 октября 1983 г. С. 74.
142. Bulacovschi V., Simonescu C. I.//J. Macromol. Sci. A. 1985. V. 22. P. 561.
143. Minami M., Tanifuchi M. Пат. 1383480 Великобритания//С. А. 1975. V. 83. 115715t.
144. Aharoni S. M.//Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1311.
145. Aharoni S. M., Hammond W., Szobota J. S. et al.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 2567.
146. Aharoni S. M., Hammond W., Szobota J. S. et al.//Ibid. 1984. V. 22. P. 2579.
147. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М.//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26Б. С. 793.
148. Коршак В. В., Русанов А. Л., Хананашвили Л. М. и др.//Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Рига, 22—24 апреля 1986. С. 97.
149. Akutsu F., Hayashi H., Miura M. et al.//Makromol. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. S. 475.
150. Насакубо К., Акуцу Ф., Миура М. Пат. 60-91769 Япония//РЖХим. 1987. 20C489П.
151. Моримото Т., Нисиути К. Пат. 58-220353 Япония//РЖХим. 1986. 12C569П.
152. Ray S. S., Kundu A. K., Ghosh M. et al.//Eur. Polym. J. 1985. V. 21. P. 131.
153. Носова Г. И., Котон М. М., Лайус Л. А. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. С. 1871.

154. Nakajima B., Nishi N.//*Polym. J.* 1981. V. 13. P. 183.
155. Tessier M., Marechal E.//*Eur. Polym. J.* 1986. V. 22. P. 877.
156. Михайлова Л. Н., Клопотова И. А., Тихомирова И. Н. и др.//*Вест. ЛГУ. Сер. 4. Физика. Химия.* 1986. № 1. С. 114.
157. Михайлова Л. Н., Клопотова И. А., Тихомирова И. Н.//*Там же.* 1987. № 1. С. 55.
158. Клопотова И. А., Михайлова Л. Н., Плетнева И. В.//*Там же.* 1987. № 2. С. 121.
159. Ogata S., Kakimoto M., Imai Y.//*Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1985. B. 6. S. 835.
160. Ueda M., Sato M., Mochizuki A.//*Macromolecules.* 1985. V. 18. P. 2723.
161. Ueda M., Yokote S., Sato M.//*Polym. J.* 1986. V. 18. P. 117.
162. Кабанов В. А., Паписов И. М. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
163. Kametani T., Fukumoto K., Nomura Y.//*Chem. Pharm. Bull.* 1959. V. 7. P. 641.
164. Kametani T., Fukumoto K.//*Yakugaki Zasshi.* 1960. V. 80. P. 1188. С. А. 1960. V. 55. 3589б.
165. Ueda M., Aoyama S., Konno M. et al.//*Makromol. Chem.* 1978. B. 179. S. 2089.
166. Imai Y., Aoyama S., Nguyen T.-Q. et al.//*Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1980. B. 1. S. 655.
167. Das S., Maiti S.//*Ibid.* 1980. B. 1. S. 403.
168. Ray A., Das A., Maiti S.//*Ibid.* 1981. B. 2. S. 333.
169. Maiti S., Ray A.//*Ibid.* 1981. B. 2. S. 649.
170. Ray A., Bhattacharya V. K., Maiti S.//*Ibid.* 1982. B. 3. S. 205.
171. Ray A., Rao Y. V., Bhattacharya V. K. et al.//*Polym. J.* 1983. V. 15. P. 169.
172. Ueda M., Kawaharasaki N., Takeda M.//*Kobunshi ronbunshu.* 1984. V. 41. P. 261.
173. Elias H.-G., Warner R. J.//*Makromol. Chem.* 1981. B. 182. S. 681.
174. Elias H.-G., Tsao J.-H., Palacios J. A.//*Ibid.* 1985. B. 186. S. 893.
175. Elias H.-G., Palacios J. A.//*Ibid.* 1985. B. 186. S. 1027.
176. Higashi F., Mashimo T.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1986. V. 24. P. 1717.
177. Higashi F.//*Kobunshi.* 1986. V. 35. P. 1098.
178. Higashi F., Akiyama N., Koyama T.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. P. 3233.
179. Higashi F., Akiyama N., Takahashi I. et al.//*Ibid.* 1984. V. 22. P. 1653.
180. Higashi F., Takahashi I., Akiyama N. et al.//*Ibid.* 1984. V. 22. P. 3607.
181. Higashi F., Mashimo T.//*Ibid.* 1985. V. 23. P. 2999.
182. Higashi F., Ozawa M., Chang T.-C.//*Ibid.* 1985. V. 23. P. 1361.
183. Higashi F., Mashimo T.//*Ibid.* 1985. V. 23. P. 2715.
184. Higashi F., Mashimo T., Takahashi I. et al.//*Ibid.* 1985. V. 23. P. 3095.
185. Адзума Ф. Пат. 59-197423 Япония//РЖХим. 1986. 7C511П.
186. Адзума Ф. Пат. 58-167767 Япония//РЖХим. 1986. 8C569П.
187. Адзума Ф. Пат. 59-85506 Япония//РЖХим. 1986. 22C482П.
188. Такадзава Р. Пат. 59-39692 Япония//РЖХим. 1986. 15C474П.
189. Такадзава Р. Пат. 59-27193 Япония//РЖХим. 1986. 16C489П.
190. Такадзава Р. Пат. 59-46603 Япония//РЖХим. 1986. 17C585П.
191. Такадзава Р. Пат. 59-46604 Япония//РЖХим. 1986. 17C586П.
192. Tanaka H., Wu G.-C., Iwanaga Y. et al.//*Polymer J.* 1982. V. 14. P. 331.
193. Tanaka H., Wu G.-C., Iwanaga Y. et al.//*Ibid.* 1982. V. 14. P. 635.
194. Tanaka H., Iwanaga Y., Wu G.-C. et al.//*Ibid.* 1982. V. 14. P. 643.
195. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28Б. С. 433.
196. Strohriegl P., Heitz W., Weber G.//*Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1985. B. 6. S. 111.
197. Heitz W., Strohriegl P. Пат. 3400236 ФРГ//РЖХим. 1986. 12C590П.
198. Heitz W., Strohriegl P. Пат. 3400237 ФРГ//РЖХим. 1986. 12C584П.
199. Spies M., Strohriegl P., Heitz W. Пат. 3505903 ФРГ//РЖХим. 1987. 9C571П.
200. Ueda M., Oikawa H. et al.//*Bull. Chem. Soc. J.* 1983. V. 56. P. 2485.
201. Ueda M., Kawaharasaki N., Imai Y.//*Ibid.* 1984. V. 57. P. 85.
202. Заалишвили М. М., Кацарава Р. Д., Каргвелишвили Т. М. А. с. 905228. СССР//Б. И. 1982. № 6. С. 116.
203. Кацарава Р. Д., Каргвелишвили Т. М., Давидович Ю. А. и др.//*Докл. АН СССР.* 1982. Т. 226. С. 363.
204. Ueda M., Kawaharasaki N., Imai Y.//*Synthesis.* 1982. P. 933.
205. Ueda M., Kawaharasaki N., Imai Y.//*Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1982. B. 3. S. 881.
206. Stewart F. H. C.//*Austr. J. Chem.* 1978. V. 31. P. 2523.
207. Stewart F. H. C.//*Ibid.* 1979. V. 32. P. 405.
208. Stewart F. H. C.//*Ibid.* 1981. V. 34. P. 2013.
209. Matsukawa K., Ueda A., Inoue H. et al.//*Chem. Express.* 1987. V. 2. P. 33.
210. Overberger C. G., Sebenda J.//*J. Polym. Sci. A-1.* 1969. V. 7. P. 2875.
211. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. и др.//*Изв. АН ГрузССР. Сер. хим.* 1982. Т. 8. С. 102.
212. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. et al.//*Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1984. B. 5. S. 585.
213. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. et al.//*Makromol. Chem.* 1986. B. 187. S. 2053.

214. Хмельницкий Ю. А., Левашов А. В., Клячко Н. А. и др. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 545.
215. Inada Y., Nishimura H., Takahashi K. et al. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1984. V. 122. P. 845.
216. Inoue K., Watanabe K., Morihara K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 751.
217. Leonhardt A., Gutzler F., Wegner G. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. S. 461.
218. Selvi C., Baboulene M., Speziale V. et al. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 1985. V. B35. P. 282.
219. Matsumura S., Takahashi J. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1986. B. 7. S. 369.
220. Fukui S. // Kobunshi. 1986. V. 35. P. 535.

Институт молекулярной биологии и
биологической физики АН ГССР,
Тбилиси