

УДК 541.64; 678.674 : 542.953.678.675

© 1991 г.

## ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ «АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ»

*Кацарава Р. Д.*

Дана классификация новых поликонденсационных методов синтеза полимеров, основанных на нетрадиционных способах активации мономеров. Для удобства и отличия от традиционной низкотемпературной поликонденсации новые методы предложено объединить под общим названием «активированная поликонденсация». Показано, что наиболее универсальным в синтетическом плане является метод, основанный на активации «уходящей» части бисэлектрофилла — «метод активированных амидов и эфиров»; показана большая перспективность последних. Рассмотрены вопросы, связанные с синтезом, строением и реакционной способностью активированных диэфиров различных классов. Показана возможность синтеза разнообразных гетероцепочных полимеров взаимодействием активированных диэфиров с ди- и полифункциональными нуклеофилами. Выявлены преимущества данного пути синтеза полимеров.

Библиография — 145 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1419
II. Синтез, строение и реакционная способность мономеров. Модельные реакции . . . . .	1424
III. Поликонденсация . . . . .	1435

### I. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что для построения главных цепей макромолекул в основном используются два метода: полимеризация и поликонденсация.

Каждый из этих методов имеет свои особенности. Не вдаваясь в их подробный анализ, отметим лишь, что в синтетическом плане поликонденсационный метод имеет преимущества, выражющиеся, в частности, в том, что именно с его помощью получают большую часть новых полимеров [1].

Поликонденсационные процессы, в свою очередь, принято подразделять на два типа: высокотемпературные и низкотемпературные.

Высокотемпературная поликонденсация [2] (осуществляемая при 200–300°С в расплаве или в среде высококипящего органического растворителя) позволяет использовать мономеры (главным образом бисэлектрофилы) с низкой реакционной способностью либо в «интактном» виде, либо в виде их малоактивных производных (например, дикарбоновые кислоты и их алкиловые эфиры для синтеза полиамидов, полиэфиров и др.). Высокотемпературная поликонденсация, однако, во многих случаях протекает с невысокой скоростью и сопровождается многочисленными побочными реакциями, приводящими к разрушению функциональных групп (и, следовательно, к нарушению их эквимольности), а также к возникновению аномальных звеньев («разнозвенности») [3]. В ряде случаев, например при использовании ароматических диаминов, высокомолекулярные полиамиды не образуются вообще [4].

В подобных случаях более эффективны методы низкотемпературной поликонденсации (осуществляемой чаще всего в интервале температур от  $-30$  до  $+50^\circ\text{C}$  в среде органического растворителя или межфазно), основанной на использовании активированных мономеров — дихлорангидридов, циклических диангидридов, бисхлорформиатов, дизоцианатов и т. д. [5–8].

Указанные методы способствовали дальнейшему развитию макромолекулярной химии, решению многих практических задач, однако им присущ ряд недостатков, среди которых основными являются:

1) многочисленные побочные реакции (т. е. «многоканальность процесса») [3, 5–8], ведущие к ограничению роста цепи, а также к «разновидности» [3];

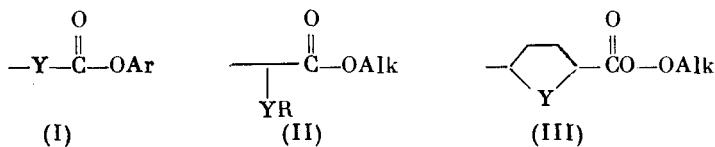
2) необходимость синтеза отдельных активированных мономеров (дихлорангидрида, бисхлорформиата или дизоцианата), недоступных в ряде специфических случаев;

3) ограниченные синтетические возможности, например, при конструировании новых макромолекулярных систем, в особенности функциональных полимеров.

Эти обстоятельства во многом обусловили развитие за последние 10–15 лет новых поликонденсационных методов синтеза полимеров, основанных на нетрадиционных приемах активации мономеров, так называемых методов «активированной поликонденсации».

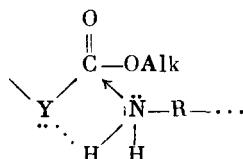
В зависимости от способа активации мономеров, можно выделить пять основных разновидностей активированной поликонденсации.

1. Метод «активированных алкиловых эфиров» (может быть назван также методом «скелетной активации») основан на введении в скелет дикарбоновой кислоты гетероатомов ( $O$ ,  $S$ ,  $N$ ) в положение  $\alpha$  или  $\beta$  к карбонильной группе сложного эфира [9–21]; гетероатом может входить в состав основной цепи молекулы (соединения (I)), боковых групп (II) или гетероцикла (III).



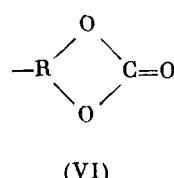
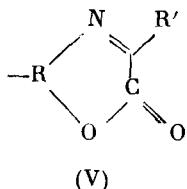
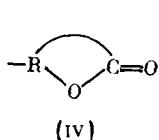
$\text{Y}=\text{O}, \text{S}, \text{NR}_2$ , где  $\text{R}$  — Н или одновалентный радикал.

Реакционная способность алкиловых диэфиров типа (I)–(III) возрастает примерно на 1–4 порядка по сравнению с незамещенными аналогами [22], и они реагируют с алифатическими диаминами в достаточно мягких условиях. Ускорение в подобных случаях достигается главным образом за счет так называемого «якорного эффекта»:



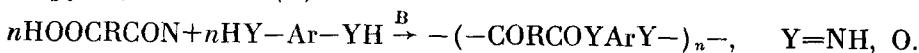
Определенную роль может играть и индукционное влияние гетероатома  $\text{Y}$ , в особенности если он находится в положении  $\alpha$ .

2. Метод «активных циклов». Многие бифункциональные мономеры, содержащие в качестве функциональных групп различные гетероциклы — лактоны (IV) [23–27], азалактоны (V) [28–40], циклические карбонаты (VI) [41–44] и др.



в результате внутримолекулярных электронных эффектов или напряжения цикла проявляют более высокую активность, чем их линейные аналоги и вступают в реакции с нуклеофилами (преимущественно с высокоосновными алифатическими диаминами) в мягких условиях, давая высокомолекулярные полiamиды, в том числе с различными функциональными группами.

3. Метод «прямой поликонденсации» (или «активация *in situ*»). Реакция между дикарбоновыми кислотами (или диоксидом углерода) и биснуклеофилами (преимущественно ароматическими диаминами и бисфенолами) протекает в мягких условиях в присутствии разнообразных конденсирующих агентов (В).



Эта разновидность реакции поликонденсации, равно как и используемые конденсирующие агенты, рассмотрены в [45].

4. Метод «организованных молекулярных множеств». Было показано, что значительного ускорения реакции, лежащей в основе многих поликонденсационных процессов, можно достичь путем формирования организованных молекулярных множеств (согласно [46], это ускорение в ряде случаев достигает 6 порядков, что соответствует уровню ферментативных процессов) — мицеллярной или жидкокристаллической фазы [47–57] (рис. 1, а) — или введением в реакционную среду разнообразных матриц, чаще полимерной природы [58–67] (рис. 1, б).

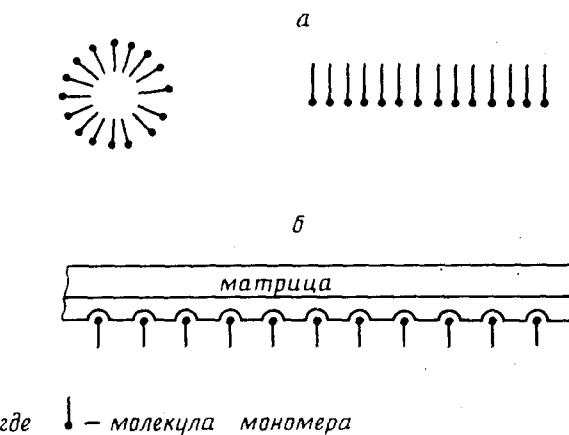
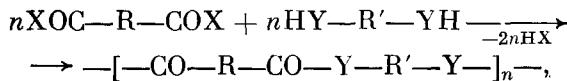


Рис. 1. Поликонденсация «организованных молекулярных множеств». Возможная ориентация молекул: а — при мицеллярной и жидкокристаллической, б — при матричной разновидностях

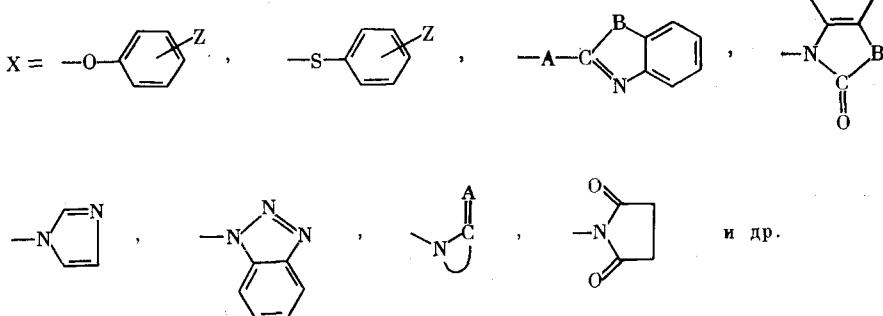
В подобных системах ускорение достигается либо за счет удобного взаимного расположения мономеров в пространстве, либо за счет увеличения их локальной концентрации. Отметим, что образование организованных молекулярных множеств не только ускоряет реакцию, но и меняет ее направление, например, при использовании производных  $\alpha$ -аминоциклот

вместо циклических дикетопиеразинов образуются высокомолекулярные полипептиды [47–49]. Изменение направления реакции было обнаружено и при поликонденсации мочевины с формальдегидом в присутствии поликислотной матрицы [68, 69].

5. Метод «активированных эфиров и амидов». В отличие от «метода активированных алкиловых эфиров», данный метод основан на активации уходящих групп, т. е. той части мономера, которая отщепляется в виде низкомолекулярного побочного продукта поликонденсации.



$\text{Y} = \text{O}, \text{NH};$



( $\text{A}, \text{B}=\text{O}, \text{S}$ );  $\text{Z}$  – электроноакцепторный заместитель.

Попытки применения в поликонденсации (в реакции полиамидирования) других, отличных от хлорангидридов, активированных производных дикарбоновых кислот были предприняты еще в 50-х годах. Так, например, использовали смешанные ангидриды дикарбоновых кислот и диэфиры ортофосфорной кислоты [70] или моноэфиры угольной кислоты [71], а также динитродиамиды [72] и диимидазольные производные дикарбоновых кислот («активированные амиды») [73]. Однако большинство из этих соединений, зачастую получаемых достаточно сложным путем, при взаимодействии с диаминами давали лишь низкомолекулярные полиамиды, мало пригодные для практического применения. Это обстоятельство, по-видимому, сыграло не последнюю роль в том, что этот перспективный метод до начала 70-х годов оставался без должного внимания.

В конце 60-х годов было показано, что для синтеза гетероцепных полимеров могут быть использованы активированные эфиры [74] и «циклические активированные амиды» – бензоилленбензимидазолы [75]. Систематические исследования данной разновидности активированной поликонденсации, однако, были начаты лишь в 70-х годах [76].

Формально метод «уходящих групп» схож с методом традиционной низкотемпературной поликонденсации, основанной на использовании дихлорангидридов, однако характеризуется более широкими синтетическими возможностями благодаря использованию «уходящих групп» разнообразной природы и структуры, а также «одноканальностью», т. е. отсутствием (или минимальным вкладом) побочных реакций.

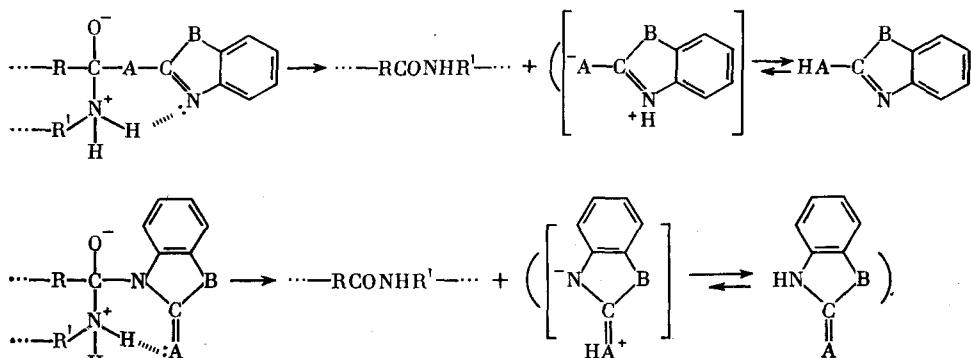
Активация мономеров (бисэлектрофилов) в методе «уходящих групп» достигается следующим образом:

1) введением электроноакцепторных заместителей в уходящую группу или использованием серосодержащих уходящих групп (тиоэфиров), которые более активны, чем кислородсодержащие, из-за меньшей основности

(лучшей стабилизации отрицательного заряда уходящего аниона  $X^-$ )<sup>1</sup>, обусловленной большим радиусом атома серы;

2) использованием азотсодержащих уходящих групп (активированных амидов), которые при равных значениях  $pK_a$  примерно на 4 порядка активнее кислородсодержащих уходящих групп [77];

3) путем использования анхимерно содействующих уходящих групп



$A, B=0,9$ .

### Анхимерное содействие

Таким образом, активированные диамиды дикарбоновых кислот, в особенности с анхимерно содействующими уходящими группами, характеризуются высоким ацилирующим потенциалом и используются для синтеза высокомолекулярных полiamидов в мягких условиях (см. [76] и ссылки в ней), однако им присущ ряд недостатков, к которым в первую очередь следует отнести: 1) относительную дороговизну и сложность получения активирующих агентов – разнообразных бензазолов и других азотсодержащих гетероциклов; 2) синтез активированных диамидов, главным образом через соответствующие дихлорангидриды, что накладывает на метод известные синтетические ограничения (в литературе описан синтез лишь активированных диамидов дикарбоновых кислот и соответственно одного класса гетероцепенных полимеров – полiamидов).

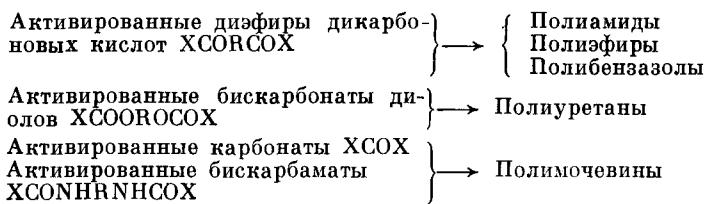
С этих точек зрения в качестве мономеров более перспективны активированные диэфиры, имеющие следующие достоинства: 1) доступность и дешевизна активирующих агентов ХН (замещенных фенолов и др. [76]), 2) «прямые» несложные синтезы активированных диэфиров, обеспечивающие полную независимость метода активированной поликонденсации, 3) возможность управления реакционной способностью активированных диэфиров и соответственно процессами поликонденсации в широких пределах за счет варьирования уходящих групп, паряду с низкой склонностью диэфиров к побочным реакциям и, что особенно важно, 4) доступность активированных диэфиров различных классов и соответственно возможность синтеза разнообразных гетероцепенных полимеров (схема 1) методом активированной поликонденсации.

Здесь уместно отметить, что, начиная с середины 50-х годов, метод «активированного эфира» успешно используется в пептидной химии для получения как индивидуальных пептидов [78–81], так и полиаминокислот [82, 83] и регулярно чередующихся полипептидов [84–87].

Проводя параллель между пептидной химией и активированной поликонденсацией, необходимо указать и на их существенные различия. В пептидном синтезе центральной является проблема сохранения оптиче-

<sup>1</sup> О механизмах реакции см. ниже.

*Схема 1*



ской чистоты. Разумеется, в многоступенчатом пептидном синтезе важное значение имеет и одноканальность реакции, однако небольшой вклад побочных процессов (1–5%) не столь существен. В поликонденсации же особую важность приобретает одноканальность реакции – активированные мономеры (или низкомолекулярные продукты реакции) не должны вступать с мономерами противоположной природы, растворителями или образующимися продуктами в побочные взаимодействия. На завершающих стадиях поликонденсации решающее значение имеет и скорость реакции (элементарного акта) – она должна быть высокой для обеспечения роста цепи при исчезающие малых концентрациях концевых функциональных групп.

Поэтому вопросы, связанные с синтезом, строением и реакционной способностью активированных диэфиров, а также с их склонностью к побочным взаимодействиям, являются ключевыми в активированной поликонденсации и в настоящем обзоре их рассмотрению уделено значительное внимание.

## II. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОНОМЕРОВ. МОДЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

### 1. Синтез активированных диэфиров

На схеме 2 приведены реакции, лежащие в основе синтеза активированных диэфиров различных классов. Разумеется, указанные мономеры легко могут быть получены через соответствующие традиционные формы активированных мономеров – дихлорангидриды, бисхлорформиаты и дизоцианаты – при этом сохраняется генетическая связь между активированной поликонденсацией и традиционной низкотемпературной поликонденсацией. Подобный подход в ряде случаев оправдан. Он позволяет перейти к мономерам с более «спокойным характером», что приводит к лучшим результатам при синтезе полимеров (см. ниже). В силу ряда соображений, отмеченных выше, более перспективны, однако, прямые пути синтеза активированных диэфиров.

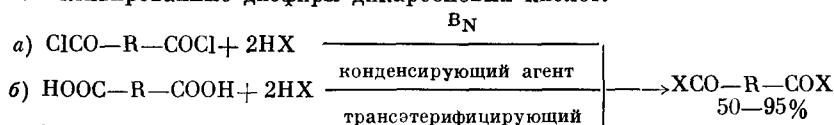
Активированные диэфиры дикарбоновых кислот синтезируют с использованием свободных дикарбоновых кислот и конденсирующих агентов по реакции (1, б) или трансэтерифицирующих агентов по реакции (1, в) [76, 88–91] (см. схему 2).

Активированные бискарбонаты диолов получают реакцией диолов с соответствующими хлорформиатами (реакции (2, б) и (2, в)) или карбонатами (реакция (2, г)), причем первую, в зависимости от синтетической задачи, можно проводить и в отсутствие акцептора  $\text{HCl}(\text{B}_\text{N})$  [76, 92].

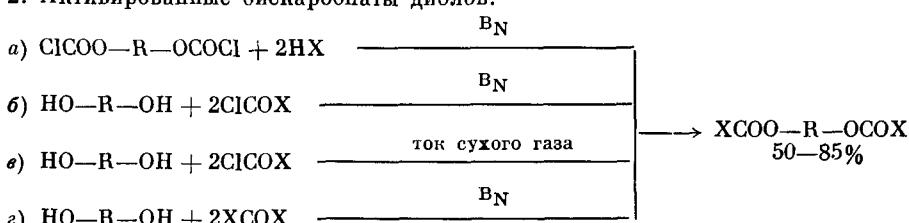
«Прямой» путь синтеза активированных бискарбаматов заключается в обработке свободных диаминов хлорформиатом или карбонатом (реакции (3, б) и (3, в),  $\text{Y}=\text{H}$ ). В указанных реакциях успешно могут быть использованы бистриметилсилильные производные диаминов ( $\text{Y}=\text{SiMe}_3$ ). При этом отпадает необходимость в акцепторе  $\text{HCl}(\text{B}_\text{N})$ , вызывающем диссоциацию образующегося карбамата до изоцианата (см. ниже).

## Синтезы активированных диэфиров различных классов

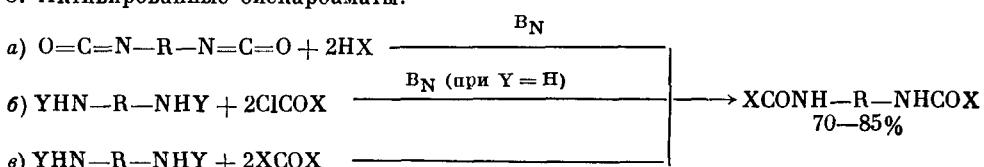
#### 1. Активированные диэфиры дикарбоновых кислот:



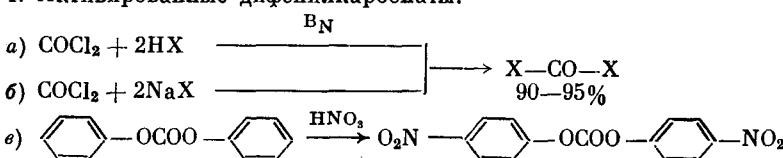
## 2. Активированные бискарбонаты лиодов:



### **3. Активированные бискарбамы:**



#### 4. Активированные лифенилкарбонаты:



Примечание. Конденсирующие агенты — дициклогексилкарбодиимид,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{TsCl}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  и др. (см., например, [45, 76]).

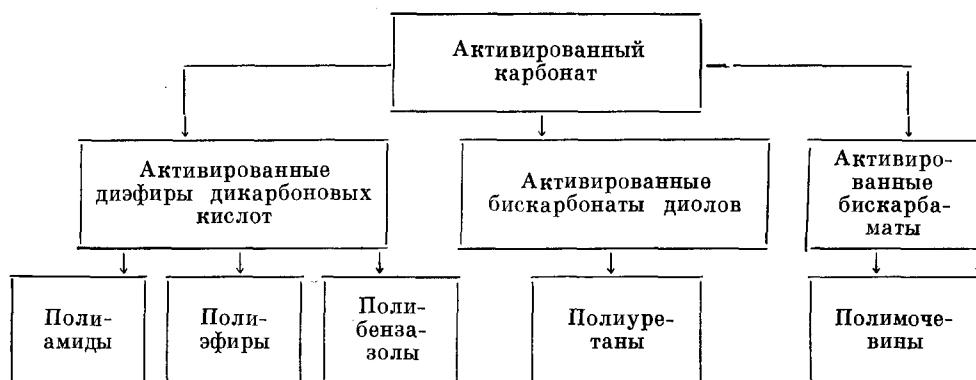
Трансэтерифицирующие агенты —  $X_3P$ ,  $X_2SO$ ,  $X_2CO$ ,  $(XCO)_2$ ,  $CF_3COX$ ,  $CICOX$  и др. (см., например, [45, 70]).

например, [76, 88]), где  $X = -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ ,  $-O-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-$ ,  $-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}_2\text{N})_2-$ ,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ ,  $-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-$ ,  $-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})_2-$ ,  $-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2-$  и др. [76].  
 $\text{Y} = \text{H}, \text{SiMe}_3; \text{Bn} - \text{третичный амин.}$

Активированные дифенилкарбонаты (представляющие интерес и как агенты трансэтерификации) получают взаимодействием фосгена (можно использовать и более удобные в работе дифосген и трифосген) с соответствующим фенолом в присутствии  $B_N$  (реакция (4, a)) или фенолятом (реакция (4, б), схема 2). Активированные дифенилкарбонаты можно также синтезировать нитрованием дифенилкарбоната [93]. Последний, в свою очередь, получается по бесфосгенной схеме с использованием в качестве исходных веществ  $CO_2$  и фенола [94]. Это открывает путь к новой бесфосгенной схеме синтеза полиуретанов и полимочевин.

Многие из разработанных методов приводят к активированным диэфирам с высокими выходами, позволяют унифицировать их синтезы. Например, используя один трансэтерифицирующий агент, можно синтезировать практически неограниченное число диэфиров дикарбоновых кислот. Аналогично из одного активированного фенилхлорформиата можно полу-

Gremia 3



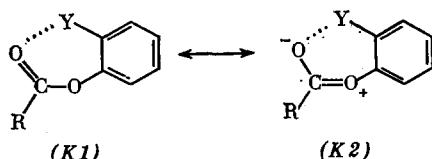
чить разнообразные активированные бискарбонаты диолов и бискарбамы. Если же исходить из активированного карбоната  $X_2CO$ , то можно унифицировать синтезы практически всех классов мономеров и соответственно полимеров (схема 3).

В то же время широкий ассортимент этерифицирующих и конденсирующих агентов позволяет гибко менять стратегию и тактику конструирования макромолекулярных систем, в особенности так называемых функциональных полимеров, учитывая при этом как экономическую, так и экологическую целесообразность.

## **2. Строение и реакционная способность активированных фениловых эфиров**

ИК- и ЯМР<sup>13</sup>C спектральные исследования орто-, пара- и полизамещенных фениловых эфиров в растворе [95–98], позволили приписать им неплоскую транс-конформацию, с углом разворота ( $\phi$ ) плоскости сложно-эфирной группы относительно плоскости бензольного кольца фенольного остатка, близким к  $90^\circ$  (рис. 2, а). Об этом свидетельствуют также литературные данные о конформации сложных эфиров [99–102].

При такой конформации сложного эфира отсутствует сквозное сопряжение между заместителями фенольного остатка и карбонильной группой, однако наблюдается взаимодействие через пространство (в случае орто-заместителей), обусловливающее уменьшение вклада канонической структуры ( $K_2$ ).



Это, в свою очередь, приводит к увеличению двоесвязности  $C=O$ , уменьшению полярности  $\pi$ -связи, что проявляется (особенно сильно при наличии в орто-положениях атомов галогена) в увеличении частоты карбонильного валентного колебания, и в сильнопольном смещении химического сдвига группы  $^{13}C=O$  [98]. Наблюдаемый при взаимодействии активированных эфиров с нуклеофилами «ортого-эффект», как будет показано ниже, приводит к снижению эффективной константы скорости реакции.

Зависимость реакционной способности сложных эфиров от природы уходящих групп изучали на примере анилиновола активированных адипи-

натов в среде гексаметилфосфортриамида (ГМФА) [103]. Согласно значениям наблюдаемых констант скорости реакции второго порядка ( $k_2^{\text{набл}}$ ), уходящие группы располагаются в ряд, приведенный в табл. 1 (расположены по убыванию активности соответствующих эфиров).

Опираясь на эти данные, можно сделать следующие выводы:

1. Изменяя природу уходящих групп, можно в широких пределах варьировать активность диэфиров (в данном случае в пределах шести порядков). Это — одно из наиболее важных достоинств метода активированного эфира — наглядно свидетельствует о возможностях управления реакционной способностью электрофильных мономеров и соответственно процессами поликонденсации без внешних воздействий (изменений свойств среды, температуры, использования катализатора и т. д.).

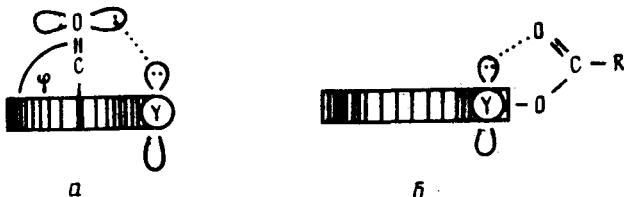


Рис. 2. Конформация орто-замещенных фениловых эфиров карбоновых кислот в растворе. *a* — вид спереди, *b* — вид сбоку

2. Наиболее активными эфирами являются 2,4-динитрофениловые эфиры, причем они во всех случаях превосходят пентафторфениловые аналоги независимо от природы ацильного остатка, реагирующего амина и реакционной среды [98], что не согласуется с данными работы [111], полученными для производных  $\alpha$ -аминокислот.

3. Отсутствует корреляция наблюдаемых констант скоростей ( $k_2^{\text{набл}}$ ) с  $pK_a$  уходящих групп (сопряженных основанию кислот — фенолов) (величина  $pK_a$  характеризует стабильность уходящего феноксидного аниона и коррелирует с  $\sigma$ -константами Гаммета [109]). Соответственно отсутствует корреляция между активностью эфиров и  $\sigma$ -константами Гаммета, обычно наблюдавшаяся для эфиров, замещенных только в пара-положении [112], и свидетельствующая о том, что уходящие группы отходят в стадии, определяющей скорость реакции. (Известно, что если скорость определяющими являются добарьерные процессы — образование переходных комплексов (см. ниже), то константа скорости должна коррелировать с  $\sigma^0$ -константами Тафта из-за практически ортогонального строения эфиров и отсутствия «сквозного резонанса»; с  $\sigma^0$ -константами хорошо коррелируют частоты карбонильного валентного колебания эфиров [98–100]. Если же скорость определяющим является распад переходных комплексов, то константа скорости коррелирует с  $\sigma$ -константами Гаммета [99, 112].) Уместно отметить, что, согласно [113], при взаимодействии сложных эфиров с ариламинами образуется цвиттер-ионный тетраэдрический интермедиат  $T^\pm$ ; с алкиламинами реакция протекает через реагентоподобное переходное состояние (РПС), которое смещается по координате реакции влево по мере роста электрофильности эфира (т. е. с ростом электрофильности эфира барьер снижается).

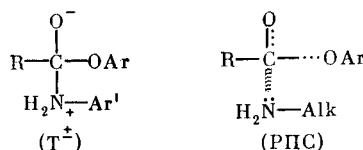


Таблица 1

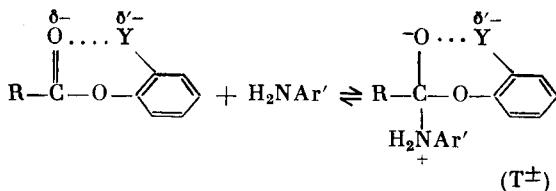
Кинетика реакции  $\text{ArOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOAr} + \text{H}_2\text{NPh}$  (мольное соотношение 1 : 2)  
в среде ГМФА при 30° С [103]

$\text{ArO}-$	$k_2^{\text{набл.}}$ л/(моль · с)	$pK_a$ в воде	$\sigma$ (или $\Sigma\sigma$ )	$\sigma^0$ (или $\Sigma\sigma^0$ )
	>1,05	4,0 [104] 4,1 [105–107] 4,39 *	2,48	2,00
	$1,3 \cdot 10^{-2}$	5,3 [106] 5,5 [104] 5,86 *	1,82	2,09
	$6,9 \cdot 10^{-3}$	3,7 [105] 4,39 *	2,48	2,54
	$5,4 \cdot 10^{-4}$	4,5 [108] 5,3 [104, 106] 4,72 *	2,33	2,33
	$2,6 \cdot 10^{-4}$	7,16 [104] 7,15 [109]	1,24	0,73
	$3,9 \cdot 10^{-5}$	7,21 [104]	1,24	1,27
	$3,6 \cdot 10^{-6}$	6,42 [108] 7,59 [104] 6,37 *	1,59	1,57

\* Рассчитанные по [109] значения  $pK_a$  приводятся из-за расхождений в экспериментальных значениях  $pK_a$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Согласно [110], ряд кислотности в воде для кислот одной группы (в данном случае фенолов) сохраняется и в среде органических растворителей.

Анализ данных табл. 1 с помощью уравнения Тафта показывает [98], что наблюдаемые стерические константы имеют более низкие значения (рассчитаны с использованием  $\sigma$ -констант Гамметта), чем известные из литературы (приведены в скобках):  $E_{S \text{ набл}}^F = 0,22(0,46)$ ,  $E_{S \text{ набл}}^{Cl} < -1$  (0,18),  $E_{S \text{ набл}}^{NO_2} = -1,56$  (-0,75) (рассчитан для бис-2,4-динитрофениладипината) (значение -0,75 принято также для бис-*o*-нитрофениладипината при расчетах). Понижение  $E_{S \text{ набл}}$ , особо ощущимое при наличии двух орто-атомов хлора<sup>2</sup>, можно связать с отмеченным выше «ортого-эффектом», создающим дополнительные трудности при образовании  $T^\pm$ .

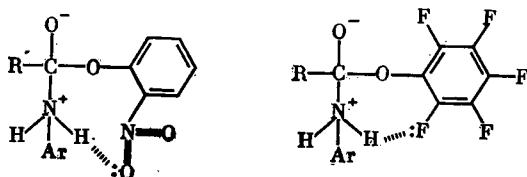
<sup>2</sup> Если в случае 2,6-динитро- и пентафторфениловых эфиров понижение  $E_{S \text{ набл}}$  (увеличение стерического препятствия) в 2 раза можно объяснить наличием двух орто-заместителей, то большое снижение  $E_{S \text{ набл}}^{Cl}$  трудно объяснимо только наличием двух орто-атомов.



и смещающим данное равновесие влево, что увеличивает наблюдаемый экранирующий эффект орто-заместителей.

О реальности «орт-эффекта» могут свидетельствовать также данные, полученные при алкоголизе и фенолизе модельных ацетатов (табл. 2). В этих реакциях нуклеофилом является анион  $\text{RO}^-$ , поэтому интермедиат имеет анионный характер ( $T^-$ ), без внутримолекулярной компенсации заряда. Это усугубляет роль указанного взаимодействия и приводит к существенному изменению относительной реакционной способности эфиров по сравнению с реакциями аминолиза: нивелируется разница в активности *n*-нитро- и пентафтторфенилового эфиров, *n*-нитрофениловый эфир реакционноспособное *o*-нитрозамещенного (при реакции с анилином в той же среде наблюдается обратная картина, см. ниже) и 2,4,5-трихлорзамещенного аналогов (согласно литературным данным, при аминолизе последний активнее [114]), пентахлорфенилацетат примерно в 40 раз уступает *n*-нитрофенилацетату (при реакции с анилином в хлорбензоле первый активнее в 13 раз, табл. 3).

Орто-заместители, однако, в зависимости от свойств среды могут оказывать и противоположное — катализическое воздействие на процессы аминолиза. Так, например, при взаимодействии с анилином в слабополярной, протононеинертной среде *o*-нитрофениловые эфиры в 2–4 раза активнее пара-замещенных аналогов [98], что можно связать с образованием внутримолекулярной Н-связи, стабилизирующей  $T^\pm$ .



Вprotoноактивной среде, где возможно образование прочных Н-связей (ГМФА), каталитический эффект орто-нитрогруппы отсутствует (помимо, проявляется лишь тормозящий «ортого-эффект»), в этом случае более активными являются пара-замещенные эфиры (примерно в 8 раз) [98]. Отметим, что внутримолекулярный каталитический эффект могут проявлять орто-атомы фтора, чем отчасти можно объяснить высокую активность пентафторфениловых эфиров в реакциях аминолиза (в отличие от реакций с ВОН, табл. 2).

Существенное влияние на относительную активность сложных эфиров оказывает природа ацильного остатка (табл. 3). Согласно полученным данным, по уменьшению активности (при прочих равных условиях) эфиры образуют следующие ряды:

- а) при реакции с ариламином: ацетат > метилфенилкарбонат > бензоат,  
 б) при реакции с алкиламином: метилфенилкарбонат > ацетат > бензоат.

Полученные экспериментальные данные можно трактовать в рамках упомянутого выше механизма [113]: в реакции с ариламином, протекающей через промежуточное образование ( $T^\pm$ ), карбонаты менее активны, поскольку им соответствует более низкая энергия основного состояния (из-за мезомерного взаимодействия метоксильного кислорода с карбонильной

Таблица 2

**Наблюдаемые константы  $k_2$  реакций алкоголиза активированных эфиров при 30° С**

Эфир	Спирт	Реакционная среда	$k \cdot 10^4$ , л/(моль·с)
<i>n</i> -Нитрофенилацетат	Фенол	Хлорбензол	4,7±0,3
<i>o</i> -Нитрофенилацетат	»	»	1,6±0,2
Пентафторфенилацетат	»	»	5,5±0,4
Пентахлорфенилацетат	»	»	(1,2±0,1) · 10 <sup>-1</sup>
2,4,5-Трихлорфенилацетат	»	»	1,8±0,2
2,4,6-Трихлорфенилацетат	»	»	(4,8±0,2) · 10 <sup>-2</sup>
2,4-Динитрофенилацетат	»	1,2-Дихлорэтан	(3,2±0,7) · 10 <sup>-2</sup>
<i>n</i> -Бутанол	»	»	3,8±0,5

*Примечание.* Катализатор — триэтиламин (ТЭА), исходное соотношение (моль/л) эфир : спирт : ТЭА = 0,6 : 0,6 : 0,6.

Таблица 3

**Относительная реакционная способность активированных эфиров ( $C_0$  — исходная концентрация реагентов, моль/л)**

Пара эфиров (A+B) ( $C_0$ )	$E_{\text{НВМО}}^*$ , эВ	Амин ( $C_0$ )	Реакцион- ная среда ( $T$ , °С)	$k_1$ , с <sup>-1</sup>	$k_1^A/k_1^B$
A. <i>n</i> -Нитрофенилацетат (0,1) B. Метил- <i>n</i> -нитрофенилкарбонат (0,1)	-0,04 -0,95	Анилин (4,0)	$C_6H_5Cl$ (30)	$1,3 \cdot 10^{-6}$ $0,4 \cdot 10^{-6}$	3,1
A. <i>n</i> -Нитрофенилацетат (0,1) B. Метил- <i>n</i> -нитрофенилкарбонат (0,1)		»	ГМФА (30)	$6,5 \cdot 10^{-4}$ $2,0 \cdot 10^{-4}$	3,2
A. <i>n</i> -Нитрофенилацетат ( $10^{-4}$ ) B. Метил- <i>n</i> -нитрофенилкарбонат ( $10^{-4}$ )		<i>n</i> -Бутил-амин (0,2)	$C_6H_6$ (28)	$1,2 \cdot 10^{-3}$ $3,7 \cdot 10^{-3}$	0,3
A. 2,4-Динитрофенилацетат ( $10^{-4}$ ) B. Метил-2,4-динитрофенилкарбонат ( $10^{-4}$ )	-0,62 -1,35	транс-Бутил-амин (0,2)	$C_6H_6$ (28)	$3,5 \cdot 10^{-3}$ $5,1 \cdot 10^{-3}$	0,7
A. <i>n</i> -Нитрофенилацетат (0,05) B. <i>n</i> -Нитрофенилбензоат (0,05)	-0,04 -0,07	Анилин (2,0)	ГМФА (30)	$5,5 \cdot 10^{-4}$ $3,6 \cdot 10^{-5}$	15
A. <i>n</i> -Нитрофенилацетат (0,05) B. Пентахлорфенилацетат (0,05)		»	$C_6H_5Cl$ (30)	$0,5 \cdot 10^{-6}$ $6,3 \cdot 10^{-6}$	13

\* Энергия нижней вакантной молекулярной орбитали рассчитана по МЧПДП/3.

группой [115]), приводящая к увеличению энергетического барьера. В реакциях с алкиламинаами переходное состояние реагентоподобно и в случае карбоната (который по  $E_{\text{НВМО}}$  электрофильнее ацетата, табл. 3) больше смещено влево по координате реакции, что снижает барьер. Из полученных данных следует, что разница в скоростях аминолиза при переходе от алкиламина к ариламину больше в случае карбонатов.

Существенное влияние на скорость аминолиза оказывает среда, причем было найдено, что среди характеристик растворителей наибольшее значение имеет их способность образовывать прочные Н-связи (характеризуется величиной  $rK_{\text{НВ}}$ , табл. 4). Так, например, скорость реакции *n*-нитрофенилацетата с анилином приблизительно на три порядка выше в ДМСО и ГМФА, чем в протононейтральном хлорбензоле и даже ацетонитриле, со-

Таблица 4

Влияние среды на наблюдаемые константы скорости реакции псевдопервого порядка ( $k_1$ ) *n*-нитрофенилацетата ( $C_0 = 0,05$  моль/л) с анилином ( $C_0 = 2,0$  моль/л) и константы скорости имидизации ( $k_{im}$ ) бис-*n*-нитрофенилового эфира N,N'-гексаметилендисукциниамида (VII) при 30° С

Среда	Характеристики среды			$k_1$ , с <sup>-1</sup> [103]	$k_{im}$ , с <sup>-1</sup> [91]
	$\mu$	$\epsilon$	$pK_{HB}$ [116]		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1,69	5,62	—	4,7 · 10 <sup>-7</sup>	Не циклизуется
CH <sub>3</sub> CN	3,92	36,2	1,05	5,2 · 10 <sup>-7</sup>	То же
ГМФА	5,37	30,0	3,56	5,5 · 10 <sup>-4</sup>	4,0 · 10 <sup>-6</sup>
ДМСО	3,96	49,0	2,53	1,4 · 10 <sup>-4</sup>	1,6 · 10 <sup>-6</sup>

Таблица 5

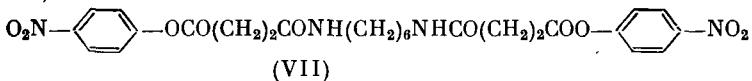
Кинетика аминолиза активированных *n*-нитрофениловых эфиров  
n-RCOO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub> в протононефертных средах

R	(A)	Пределы варьирования [A], моль/л	Реакционная среда	$k_2 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_3 \cdot 10^2$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)	$k_4 \cdot 10^2$ , л <sup>3</sup> /(моль <sup>3</sup> ·с)
CH <sub>3</sub>	БА	0,02–0,35	н-Гептан	—	1,3	22,2
	БА	0,04–0,40	Бензол	—	3,1	—
	БА	0,01–0,50	1,2-Дихлорэтан	0,2	9,8	—
	АН	1,5–4,0	Хлорбензол	1,6 · 10 <sup>-5</sup>	0,4 · 10 <sup>-5</sup>	—
CH <sub>3</sub> O	БА	0,01–0,42	н-Гептан	—	4,6	81,8
	БА	0,04–0,34	Бензол	—	9,4	—
	БА	0,04–0,48	1,2-Дихлорэтан	0,5	22,5	—
	АН	2,0–4,0	Хлорбензол	0,3 · 10 <sup>-5</sup>	0,2 · 10 <sup>-5</sup>	—
CH <sub>3</sub> NH	БА	0,05–0,67	н-Гептан	—	0,4	2,6
	БА	0,07–0,50	Бензол	—	0,16	0,7
	БА	0,04–0,54	1,2-Дихлорэтан	—	1,4	3,7

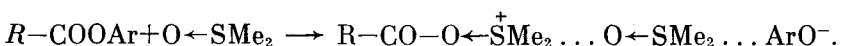
Примечание. Реакцию с анилином (АН) проводят при 30° С, с *n*-бутиламином (БА) — при 28° С. Исходные концентрации эфиров при реакции с АН 0,05, с БА 10<sup>-4</sup> моль/л.

поставим с первыми по полярности и диэлектрической проницаемости, однако значительно уступающим им по  $pK_{HB}$ .

Аналогично, бис-*n*-нитрофениловый эфир N,N'-гексаметилендисукциниамида (VII)



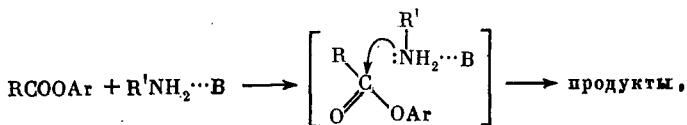
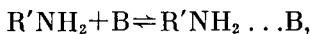
подвергается циклизации (имидизации) с заметной скоростью лишь в среде с высоким  $pK_{HB}$  (табл. 4). Полученные экспериментальные данные объясняются интенсивным катализитическим воздействием указанных растворителей на аминолиз сложных эфиров. Нами было установлено, что в катализе принимает участие одна молекула ГМФА и три молекулы ДМСО. Причина необычного поведения ДМСО, по-видимому, заключается в образовании сольватно разделенной ионной пары (образование которой подтверждается УФ-спектроскопически), включающей ацилоксисульфониевый ион:



Третья молекула ДМСО, как и ГМФА, участвует в процессе переноса протона в  $\text{T}^\pm$ .

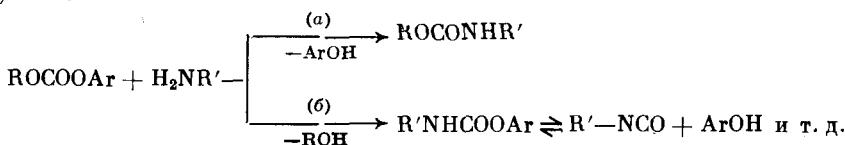
В среде протононефертных органических растворителей реакция катализируется образующимся амидом [117] (амиды имеют высокие значения

$\rho K_{\text{НВ}} \approx 2$  [116]) и исходным амином. В условиях реакции псевдопервого порядка (избыток амина) наблюдаемая константа скорости описывается известным уравнением  $k_1 = \sum k_{i+1} [A]^i$ , где  $i=1, 2$  [112, 113]. Однако в среде *n*-гептана впервые был обнаружен терм более высокого порядка  $k_4 [A]^3$ , с  $i=3$  (табл. 5), свидетельствующий об участии в реакции ассоциированных (тримерных) форм амина. Этот результат подтверждает механизм, согласно которому катализ амином ничем не отличается от действия специфического растворителя [117, 118], способного к образованию прочной Н-связи, и описывается схемой:



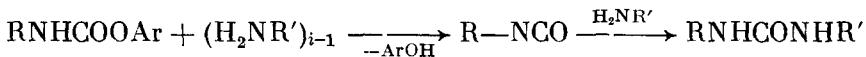
где В — молекула протоактивного растворителя или самого амина.

Было установлено, что активированные алкиларилкарбонаты реагируют с аминами с отходом исключительно феноксидного иона  $\text{ArO}^-$  и с образованием целевого уретана (путь (а)); альтернативный путь (б) не реализуется:



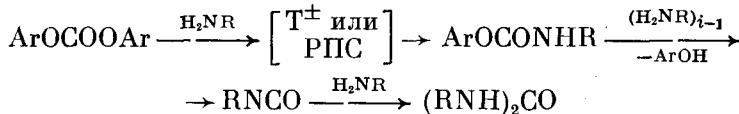
Иначе говоря, аминолиз активированных эфиров карбоновых кислот и алкиларилкарбонатов протекает по одному «прямому» механизму: или через образование  $\text{T}^\pm$ , или через РПС.

В отличие от активированных эфиров, активированные карбаматы реагируют с аминами по более сложному механизму с образованием промежуточного изоцианата:



Об этом, в частности, свидетельствует постоянно наблюдаемый, независимо от свойств среды, терм  $k_4 [A]^3$  (см. табл. 5).

Механизм аминолиза активированных дифенилкарбонатов представляет собой своеобразное сочетание обоих механизмов



Таким образом, аминолиз активированных эфиров является сложным процессом и подвержен различным внутри- и межмолекулярным воздействиям, что оказывает существенное влияние на процессы формирования макроцепей в активированной поликонденсации.

### 3. Возможные побочные реакции

Была исследована склонность активированных эфиров к разнообразным побочным реакциям, в которые достаточно легко вступают традиционные активированные формы мономеров, и которые являются причиной ограничения роста цепи и разновненности.

Таблица 6

Наблюдаемые константы скорости реакций псевдопервого порядка ( $k_1^{\text{H}_2\text{O}}$ ) некаталитического и катализируемого ТЭА гидролиза активированных эфиров при 30° С

Эфир	Раство-	$k_1^{\text{H}_2\text{O}}, \text{с}^{-1}$		$\frac{k_1^{\text{H}_2\text{O}} (\text{кат.})}{k_1^{\text{H}_2\text{O}} (\text{некат.})}$	$\frac{k_1 (\text{аминолиза})^*}{k_1^{\text{H}_2\text{O}} (\text{некат.})} \cdot 10^{-3}$
		некаталити-	каталитический		
<chem>ArOCO(CH2)4COOAr</chem>					
	ГМФА	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	36	16
	ГМФА	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3	3
	ГМФА	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	9	0,6
	ДМСО	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	3	—
	ДМСО	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	1	—
		$(k_{im} = 1,6 \cdot 10^{-6})^{**}$	$(k_{im} = 5,8 \cdot 10^{-6})^{**}$	—	—
<chem>CH3OCOO-SubstitutedPhenyl-NO2</chem>	ГМФА	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	14	0,5

Примечание. Исходная концентрация эфирных групп 0,1 моль/л, мольное соотношение [COOR] : [ТЭА] : [H<sub>2</sub>O] = 1 : 1 : 50.

\* Значения  $k_1$ (аминолиза) см. в табл. 1 и 3.

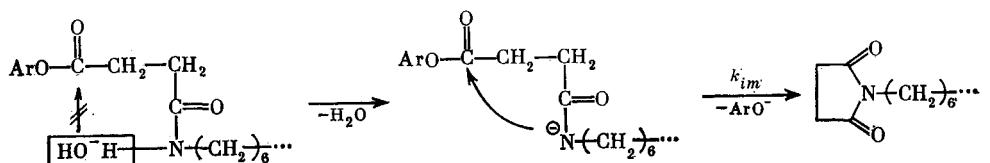
\*\*  $k_{im}$  — наблюдаемая константа скорости реакции имидизации эфира (VII).

Установлено, что большинство активированных диэфиров не взаимодействует со спиртами (метанолом, этианолом) даже при кипячении; заметному алкоголизму в отсутствие амина подвергаются лишь наиболее активные 2,4-динитрофениловые эфиры [119, 120].

Устойчивы активированные эфиры и к амидным растворителям. Относительно невысокой стабильностью характеризуются лишь 2,4-динитрофениловые эфиры: в среде ГМФА при 30° С за 6 ч расходуется до 10% сложноэфирных групп (при их исходной концентрации 0,1 моль/л).

Активированные эфиры также проявляют высокую гидролитическую стабильность в среде указанных слабоосновных растворителей даже в присутствии больших (до 9%) количеств воды (табл. 6), причем пентафтори-*n*-нитрофениловые эфиры значительно превосходят в этом отношении 2,4-динитрозамещенный аналог. Примечательно, что при введении в раствор триэтиламина (ТЭА) наименее подвержен его каталитическому воздействию пентафторфениловый эфир, что можно приписать рассмотренному выше тормозящему влиянию двух орто-атомов фтора при атаке эфира OH<sup>-</sup>-ионами. По гидролитической стойкости алкиларилкарбонаты близки к аналогичным сложным эфирам (табл. 6).

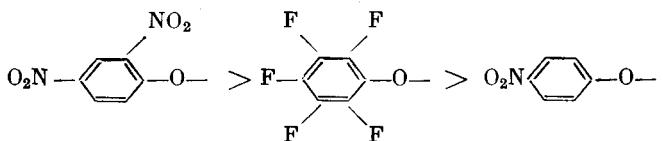
В отличие от рассмотренных выше «обычных» эфиров (адипинатов), каталитический эффект ТЭА при гидролизе диэфира (VII) отсутствует и наблюдается лишь ускорение процесса имидизации (см. табл. 6). Это можно связать с особенностями строения диэфира (VII).



В среде инертных органических растворителей активированные эфиры с ТЭА (мольное соотношение эфир : ТЭА = 1 : 2) практически не взаимодействуют при 30°С в течение более 24 ч. Стабильность активированных эфиров по отношению к высокооснобным третичным аминам имеет важное значение с позиций синтеза высокомолекулярных, линейных гетероцепных полимеров и позволяет осуществить ряд новых схем поликонденсации с использованием высокооснобного акцептора протона (см. ниже).

В целом, совокупность данных, полученных при исследовании катализируемых ТЭА реакций, позволяет заключить, что среди возможных механизмов катализа: 1) нуклеофильный катализ, 2) промежуточное образование кетена и 3) общеосновной катализ — наиболее вероятен последний.

Отметим, что реакция гидролиза  $\text{ArOCO}(\text{CH}_2)_4\text{COOAr}$  значительно уступает в скорости даже наиболее медленной реакции его аминолиза — реакции с анилином. Соотношение констант  $k_1$  (аминолиза)/ $k_1^{\text{H}_2\text{O}}$  достигает порядка  $10^3$ — $10^4$  (см. табл. 6) и уменьшается с изменением  $\text{ArO}$  в ряду



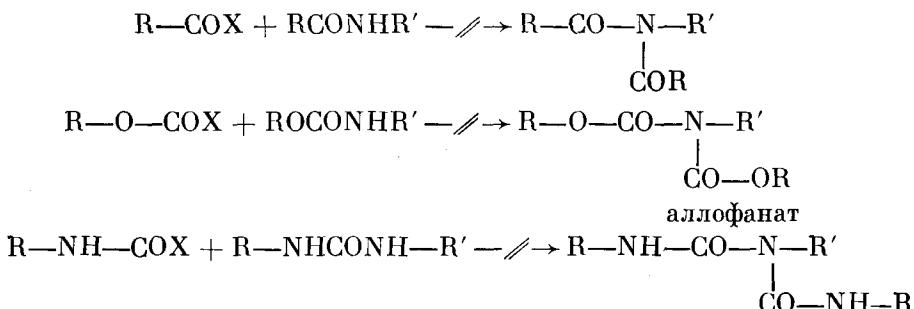
Иначе говоря, рост активности эфира способствует подавлению гидролиза. (Это согласуется с данными работы [112], согласно которым, реакция аминолиза более чувствительна к природе уходящей группы, нежели реакция гидролиза.) Аналогичное действие оказывает увеличение основности амина: скорость аминолиза возрастает на 3—5 порядков (см. табл. 3 и 5), а побочные процессы (катализируемые амином) интенсифицируются лишь в пределах одного порядка (см. табл. 6).

Важное значение с точки зрения поликонденсации имеют процессы кислотно-основного взаимодействия в органической среде. Установлено, что использованные фенолы в слабополярных, аprotонных средах с аминами образуют преимущественно молекулярные комплексы  $\text{ArOH}\cdots\text{H}_2\text{NR}$  без существенного разделения зарядов, или  $\text{H}$ -связанные ионные пары (в случае наиболее кислых фенолов) в равновесии с молекулярными комплексами  $\text{ArO}\cdots\text{H}_3\text{NR} \rightleftharpoons \text{ArOH}\cdots\text{H}_2\text{NR}$  [121, 122]. В слабооснобных аprotонных средах с высоким значением  $pK_{\text{HB}}$  (ГМФА, ДМФА, ДМСО) ионные пары находятся в равновесии с прочными молекулярными комплексами  $\text{ArOH}\cdots\text{растворитель}$  [123, 124]. Все это позволяет беспрепятственно и количественно проводить аминолиз активированных эфиров в любой органической среде без применения акцептора протона.

В отличие от фенолов N-оксисукцинимид с первичными и вторичными аминами образует прочные комплексы, нерастворимые в органических растворителях, в том числе и в полярных аprotонных [125]. Однако аминогруппы в этих комплексах легко ацилируются высокоактивными эфирами. С третичными аминами N-оксисукцинимид нерастворимого комплекса не образует.

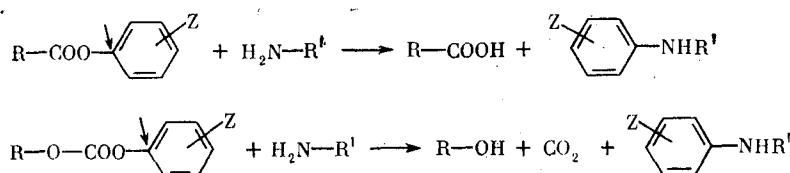
Помимо отмеченного, к достоинствам активированных эфиров следует отнести также отсутствие взаимодействия этих эфиров с продуктами их аминолиза (схема 4):

Схема 4



Таким образом, активированные эфиры выгодно отличаются от традиционных форм активированных поликонденсационных мономеров низкой склонностью к характерным для последних побочным процессам, приводящим к ограничению роста цепей и разновидности полимеров.

Было обнаружено [126], что существенное значение в процессах аминолиза активированных фениловых эфиров имеет реакция нуклеофильного замещения, приводящая к гибели сложноэфирных групп и ограничению роста цепи.



где Z — электроноакцепторный заместитель.

В наибольшей степени эта реакция протекает при наличии в фенольном остатке двух нитрогрупп, причем выход продукта зависит от природы ацильного остатка и амина (табл. 7). Установлено, что подавлению реакции нуклеофильного замещения способствует понижение температуры, диэлектрической проницаемости и  $pK_{\text{HB}}$  среды [127].

Как отмечалось, рассмотренные выше активирующие группы (см. табл. 1) позволяют регулировать реакционную способность эфиров в широких пределах. Дальнейшее увеличение реакционной способности фениловых эфиров за счет введения дополнительных электроноакцепторных заместителей, с нашей точки зрения, нецелесообразно из-за резкого увеличения вклада реакции нуклеофильного замещения.

### III. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

#### 1. Синтез полиамидов и полибензазолов

С учетом природы и реакционной способности бифункциональные мономеры можно разбить на четыре группы (см. гл. II). Было изучено влияние природы уходящей группы эфира на молекулярную массу целевого

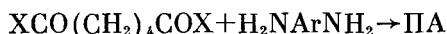
Таблица 7

## **Выход продукта реакции нуклеофильного замещения при аминолизе активированных эфиров в среде ГМФА**

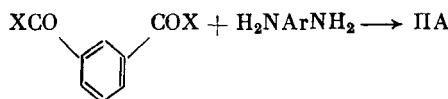
Эфир	Амин	Температура, °C	Выход продук- та, мол. %
<chem>COC(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)[N+](=O)[O-]</chem>	Бензиламин	30	1,29
	Анилин	80	0,44
<chem>CC(=O)Oc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	Бензиламин	30	0,28
	Анилин	80	0,08
<chem>CCOC(=O)c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	Бензиламин	30	1,50
	Анилин	30	2,60
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)OCC(=O)Oc2ccc(cc2)[N+](=O)[O-]</chem>	Бензиламин	30	0,14
	Анилин	30	0,28
<chem>CC(=O)Oc1ccc(cc1)N([O-])=O</chem>	Бензиламин	30	Следы
	Анилин	80	Не обнаружи- вается

*Примечание.* Исходная концентрация эфира 0,6 моль/л, мольное соотношение эфир : амин = 1 : 1,2.

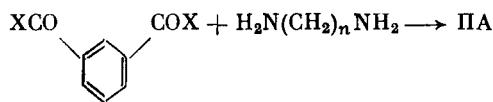
вого полиамида (ПА) при поликонденсации в среде ГМФА (в скобках приводятся условия синтеза) [128]:



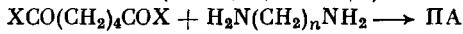
II-I (80° C; 0,6 моль/л)



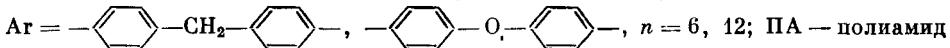
П-II (80° С; 0,6 моль/л)



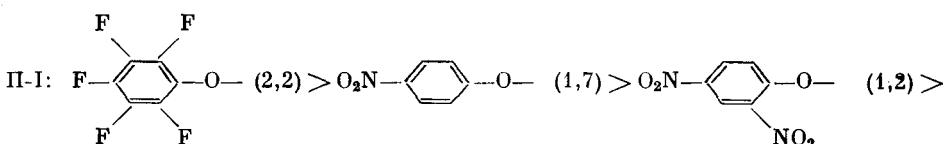
П-III (30° С; 0,6 моль/л)

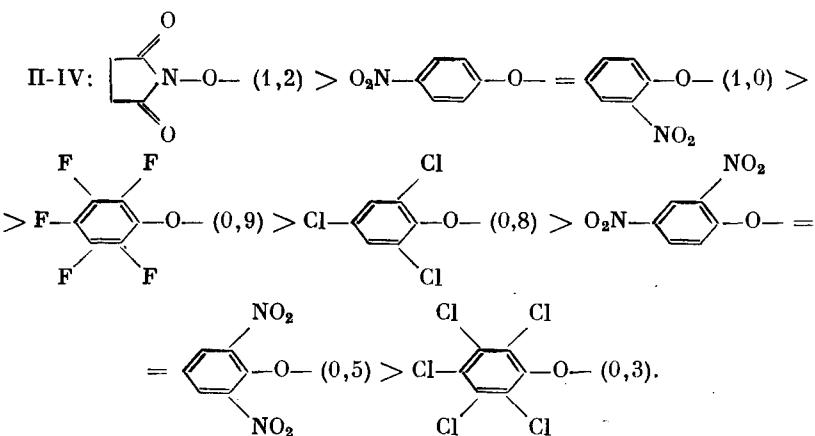
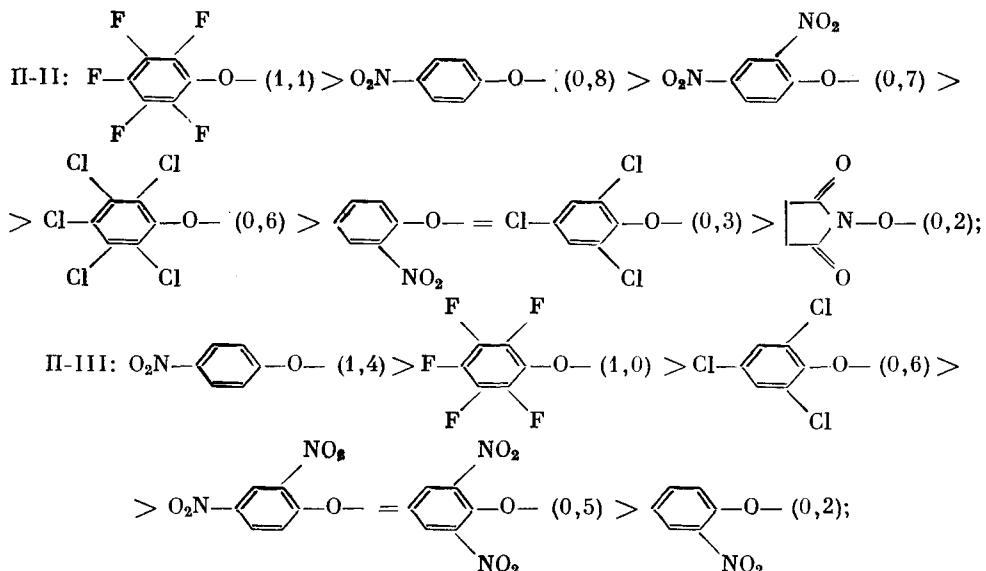
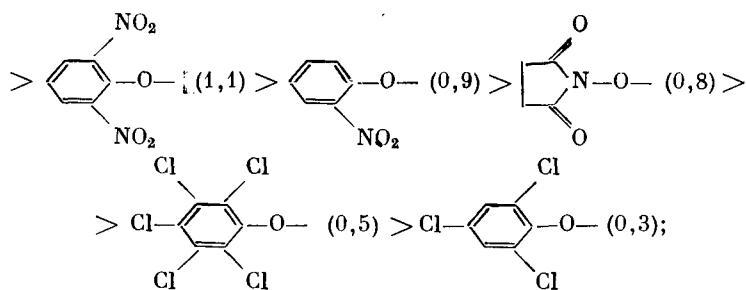


П-IV (30° С; 0,3 моль/л)



Поликонденсация пар П-I—П-III протекает гомогенно, пары П-IV гетерогенно (выпадает полiamид). Согласно полученным данным, уходящие группы (X) по склонности к образованию высокомолекулярных полiamидов образуют следующие ряды (в скобках указаны значения приведенной вязкости  $\eta_{sp}$  при 25°C и концентрации раствора полимера 0,5 г/дл):





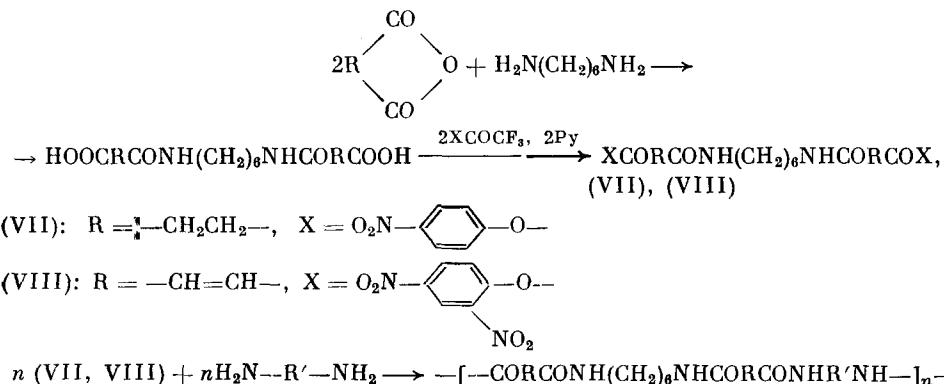
Полученные ряды не коррелируют с реакционной способностью диэфиров. В указанных условиях при синтезе полиамидов на основе ароматических диаминов лучшей оказалась пентафторфеноксидная уходящая группа (пары II-I и II-II), хотя к хорошим результатам приводят и производные 2,4-динитрофенола. При использовании алифатических диаминов одной из лучших является *n*-нитрофеноксидная уходящая группа, а при синтезе полностью алифатических полиамидов — N-оксисукциниimidная.

Изучение кинетики поликонденсации пар II-I—II-III (гомогенные реакции) показало [103], что ее скорость в целом согласуется с реакционной

способностью мономеров (исключение составляет бис-(пентахлорфенил)адипинат, см. ниже). При этом поликонденсация диэфиров с алифатическими диаминами практически завершается за 1–2 ч (при 30°С), а с ароматическими длиется от 4 до 40 ч, в зависимости от активности диэфира (при 80°С). Отсутствие корреляции реакционной способности мономеров с величиной  $\eta_{\text{пп}}$  полученных полиамидов связано главным образом с протеканием побочной реакции нуклеофильного замещения (см. раздел II.3), ведущей к обрыву цепей.

Поликонденсация пары мономеров П-IV, протекающая гетерогенно, завершается также за 1–2 ч. Полученные полимеры хорошо растворимы в органических растворителях (трифторметанол, *m*-крезол), что указывает на отсутствие межмолекулярных имидных спивок, образующихся при использовании соответствующих дихлорангидридов [129].

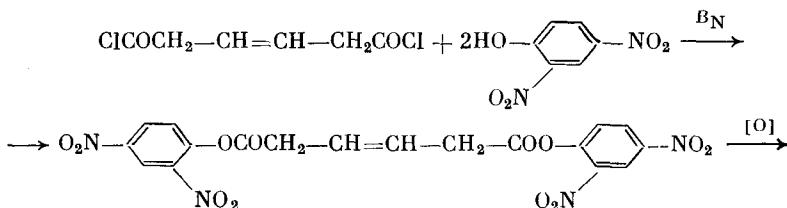
Основываясь на высокой стабильности промежуточных активированных амидоэфиров типа (VII), мало склонных к имидизации (см. табл. 4 и 6), были получены высокомолекулярные полисукцинамиды (взаимодействием активированных сукцинатов с гексаметилендиамином (ГМДА) и додекаметилендиамином (ДМДА)) [91]. Лучшей уходящей группой для пары, аналогичной П-IV, оказалась N-оксисукцинимидная. Полисукцинамиды были получены также по иной схеме, с использованием индивидуального активированного бисамидоэфира (VII):

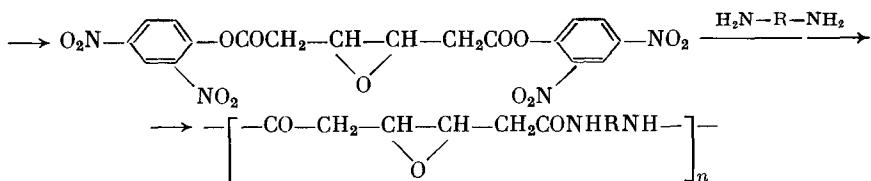


По данной схеме можно синтезировать полиамиды со строгим чередованием двух диаминных остатков; она же позволяет получать полиамиды на основе «циклизующихся» дикарбоновых кислот (например, малеиновой кислоты), активированные диэфиры которых труднодоступны. Так, поликонденсацией диэфира (VIII) с гексаметилендиамином в среде ГМФА был получен полигексаметиленмалеинамид с  $\eta_{\text{пп}}=0,67$  дL/g.

Плодотворным оказалось использование активированных диэфиров при синтезе полиамидов на основе индолсодержащих дикарбоновых кислот [130, 131], дихлорангидриды которых в присутствии акцептора (триэтиламина) подвергаются межмолекулярной циклизации с образованием дикетопиразиноиндольных фрагментов [132].

Осуществлен синтез высокомолекулярных эпоксиполиамидов через активированный диэфир [19]:



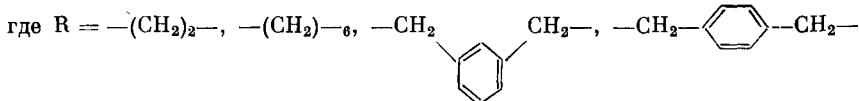
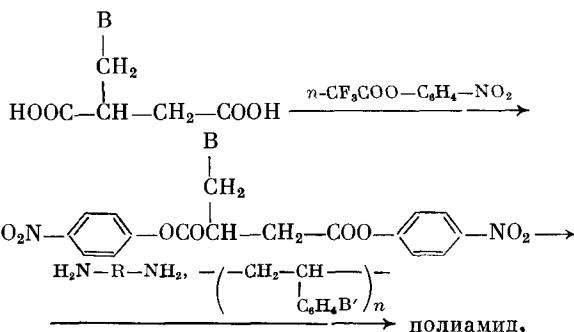


$$\eta_{\text{пп}} = 0,42 \div 0,48 \ (\text{R} = \text{Alk}) \text{ и } 0,73 \div 3,62 \ (\text{R} = \text{Ar}) \text{ дL/g.}$$

С использованием соответствующего дихлорангидрида образуются более низкомолекулярные полiamиды ( $\eta_{\text{пп}} \leq 0,15 \text{ дL/g}$ ).

Последние два примера подтверждают высказанную выше мысль (см. раздел II.1) о том, что в ряде специфических случаев синтез активированных диэфиров оправдан даже через соответствующие дихлорангидриды.

Активированные диэфиры, содержащие нуклеиновые основания, были использованы в реакциях матричной поликонденсации [59]:



$\text{B} = \text{аденин, теофиллин, тимин/урацил}$

$\text{B}' = \text{аденин/теофиллин}$

Было установлено, что в присутствии полистирольной матрицы, содержащей комплементарное основание  $\text{B}'$ , реакция полiamидирования ускоряется более чем на порядок.

Отметим, что развитие методов активированной поликонденсации открывает путь к исследованию матричной поликонденсации — сравнительно нового и малоизученного процесса, в отличие от широко исследованной матричной полимеризации [133].

Высокая селективная ацилирующая способность активированных диэфиров успешно была использована нами для синтеза растворимых полибензимидазолов. Поликонденсацией активированных изофтальатов с ароматическими тетрааминами в среде  $\text{N}$ -метилпирролидона получены высокомолекулярные полибензимидазолы, причем лучшие результаты достигнуты при использовании 2,4-динитрофенилового ( $\eta_{\text{пп}} = 2,2 \div 2,4 \text{ дL/g}$ ) и 2-меркаптобензтиазольного ( $\eta_{\text{пп}} = 1,1 \text{ дL/g}$ ) эфиров. Синтез полибензимидазолов протекает в мягких условиях ( $70 \div 100^\circ \text{C}$ ), полученные полимеры образуют окрашенные в золотисто-коричневый цвет пленки с прочностью на разрыв  $\sigma_p = (10 \div 12) \cdot 10^7 \text{ Pa}$ . В аналогичных условиях взаимодействие бис-2,4-динитрофенилизофтала с ароматическими диокси- и димеркаптодиаминами были получены соответствующие полибензоксазолы и полибензтиазолы ( $\eta_{\text{пп}} = 1,1 \div 1,2 \text{ дL/g}$ ).

## 2. Синтез полиэфиров

Процессы «активированной полиэтерификации» проводили в среде дихлорэтана при 25–60° С, используя триэтиламин в качестве катализатора (4 моля на 1 моль диола) [134, 135]. Было установлено, что высокомолекулярные, пленкообразующие полиэфиры ( $\eta_{\text{пп}} \leqslant 0,9$  дL/г) образуются лишь при поликонденсации активированных эфиров алифатических дикарбоновых кислот с бисфенолами. Отметим, что именно этот класс полиэфиров наиболее трудно получить с помощью традиционных поликонденсационных методов с использованием соответствующих алифатических дихлорангидридов, активно вступающих в разнообразные побочные реакции, в том числе с акцептором (третичным амином) [5]. Лучшей уходящей группой при синтезе полиэфиров оказалась 2,4-динитрофеноксидная. На основе результатов изучения поликонденсации и модельных реакций сделано заключение, что «активированная полиэтерификация» протекает по механизму общего основного катализа.

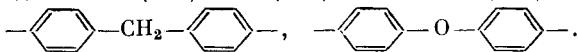
Таким образом, с одной стороны, «активированная полиэтерификация» расширяет синтетические возможности поликонденсационного метода синтеза полиэфиров, с другой стороны, открывает интересные перспективы изучения процессов акцепторно-катализитической полиэтерификации (протекающей обычно по двум катализитическим потокам – нуклеофильному и общеосновному) [136], поскольку позволяет выделить общеосновной поток в «чистом виде».

## 3. Синтез полиуретанов и полимочевин

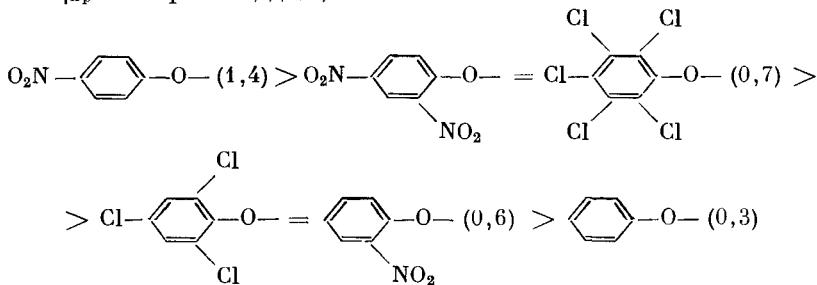
Поликонденсацию активированных бискарбонатов диолов с диаминами осуществляли в растворе, согласно схеме [92]



где  $R' = -(CH_2)_6-, -(CH_2)_{12}-, -\text{NHCO}(CH_2)_8\text{CONH}-,$



Влияние природы уходящих групп изучали на примере взаимодействия активированных бискарбонатов пропандиола-1,3 с гексаметилендиамином в среде ДМФА (лучший растворитель для данной пары мономеров) при 110° С и концентрации мономеров 0,6 моль/л. Согласно полученным данным, уходящие группы ArO по склонности к образованию высокомолекулярных полиуретанов образуют следующий ряд (в скобках указаны значения  $\eta_{\text{пп}}$  в *m*-крезоле, дL/г):



Производные разветвленного бутандиола-1,3 оказались более чувствительны к природе уходящих групп. Так, например, если активированные карбонаты пропандиола-1,3 образуют высокомолекулярные полиуретаны практически со всеми уходящими группами, то в случае бутандиола-1,3

высокомолекулярные полиуретаны ( $\eta_{sp} \leq 3,8$  дL/g) получаются лишь при использовании производного *n*-нитрофенола.

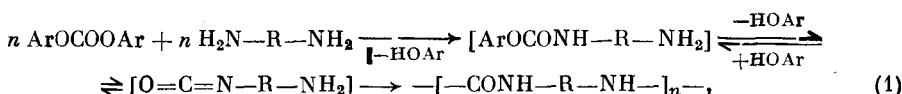
Поликонденсация бис-(*n*-нитрофенилоксикарбонил)бутандиола-1,3 с гексаметилендиамином в среде амидных растворителей (ДМФА, N-метилпирролидон) протекает гомогенно при 30° С, и высокомолекулярный полиуретан образуется уже через 1–2 ч, однако далее процесс несколько замедляется и рост вязкости прекращается через 12–24 ч, в зависимости от концентрации исходных мономеров (1,2–0,3 моль/л). Появление «медленной стадии» в данном случае можно связать с понижением активностью карбонатной группы, образованной вторичным гидроксилом, за счет экранирующего влияния метильной группы. «Медленная стадия» практически исчезает при повышении температуры до 70° С.

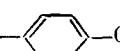
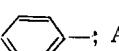
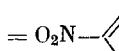
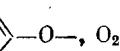
Уместно отметить, что данный пример (как и продолжающийся в течение нескольких часов рост молекулярной массы полiamида при достаточно высокой температуре 80° С (см. раздел III.1)), дополнительно и наглядно свидетельствует о высокой стабильности активированных эфирных групп в среде амидного растворителя (см. раздел II.3).

Существенное влияние на процессы «активированного полиуретанообразования» оказывает природа диамина — с ароматическими диаминами получаются полиуретаны с  $\eta_{sp} \leq 0,5$  дL/g (в то же время полiamиды одинаково хорошо образуются с диаминами обоих классов, раздел III.1). Это можно связать с большим понижением скорости реакции аминолиза при переходе от алифатического амина к ароматическому (см. раздел II.2).

Активированное полиуретанообразование протекает путем «прямого» аминолиза (через  $T^\pm$  или РПС), без промежуточного образования изоцианата (см. раздел II.2), что исключает формирование аномальных мочевинных фрагментов, аллофанатных и биуретовых ветвлений и межмолекулярных спивков. Установлено также, что данная реакция необратима (как и рассмотренная выше реакция «активированного полiamидирования»), а уретановая связь не реагирует с концевыми карбонатными группами (см. схему 4). Все это способствует образованию линейных полиуретанов. Дополнительное достоинство этого метода заключается в отсутствии необходимости использования акцептора протона или катализатора.

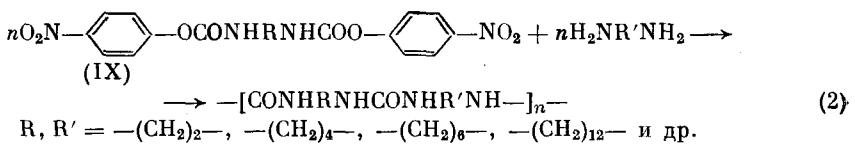
В отличие от уретанообразования аминолиз активированных карбонатов (см. раздел II.2) протекает через промежуточное образование изоцианата:



где R = —(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—, ——O——; ArO = O<sub>2</sub>N——O—, O<sub>2</sub>N——O—NO<sub>2</sub>

Из двух уходящих групп — 2,4-динитро- и *n*-нитрофеноксидной — при синтезе полимочевин по приведенной выше схеме лучшей оказалась *n*-нитрофеноксидная [137]. При поликонденсации бис-*n*-нитрофенилкарбоната с гексаметилендиамином в среде диметилацетамида (ДМАА) (содержащего 15% LiCl) при 90–100° С была получена полимочевина с  $\eta_{sp} = 0,75$  дL/g. В этих же условиях высокомолекулярная полимочевина образуется и при использовании ароматического диамина ( $\eta_{sp} = 1,34$  дL/g). Использование бис-2,4-динитрофенилкарбоната в этих реакциях приводит к худшим результатам (образуется полимер с  $\eta_{sp} = 0,2 \div 0,4$  дL/g), что можно связать с его склонностью к побочной реакции нуклеофильного замещения (см. табл. 7).

Синтез полимочевин проводят и по иной схеме, используя в качестве мономера «промежуточный продукт» аминолиза карбоната — активированный карбамат (IX) [138]:



Поликонденсация (IX) с диаминами протекает в тех же условиях, что и синтез полимочевин по уравнению (1), приводя к полимерам с  $\eta_{\text{пп}} = 0,5 \div 0,7 \text{ дL/g}$ .

Отметим, что образование промежуточного изоцианата при синтезе полимочевин по уравнениям (1) и (2) не препятствует получению линейных, растворимых полимеров. Сшитые полимеры в данном случае не образуются, по-видимому, из-за равновесного характера реакции на стадии генерации изоцианата: выделяющийся *n*-нитрофенол в среде растворителя амидного типа энергично реагирует с изоцианатом (константы равновесия реакции диссоциации (IX) с  $\text{R}=-(\text{CH}_2)_6-$  и реакции гексаметилендиизоцианата с *n*-нитрофенолом в среде ДМАА хорошо совпадают между собой и при  $30^\circ\text{C}$  равны  $(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ ). Это не мешает взаимодействию последнего с аминогруппой, однако подавляет образование биурета.

Таким образом, применение методов активированной поликонденсации значительно упрощает процессы образования линейных полиуретанов и полимочевин. По синтетическим возможностям они также превосходят традиционные методы и позволяют получать полимеры в растворе в мягких условиях, не прибегая к синтезу соответствующих дизоцианатов или бисхлорформиатов, часто труднодоступных или недоступных вообще. Это обстоятельство особо важно для получения полимеров со специальными свойствами на основе таких диаминов и диолов, к которым традиционные поликонденсационные методы неприменимы.

#### 4. Некоторые закономерности активированной поликонденсации

На примере взаимодействия активированных диэфиров дикарбоновых кислот и активированных бискарбонатов диолов с диаминами нами было установлено, что в активированной поликонденсации полимеры с максимальной молекулярной массой получаются при строго эквимольном соотношении мономеров, независимо от того, протекает процесс гомогенно или гетерогенно.

Зависимость молекулярной массы полимера при синтезе полiamидов и полиуретанов от концентрации мономеров в случае гомогенных процессов при  $25\text{--}30^\circ\text{C}$  носит экстремальный характер с максимумом при концентрации мономеров 0,6 и 0,8–1,0 моль/л соответственно. При повышенных температурах ( $100\text{--}120^\circ\text{C}$ ) результаты поликонденсации в изученном интервале концентраций (0,2–1,2 моль/л) практически не зависят от исходной концентрации мономеров. При гетерогенной поликонденсации (синтез алифатических полiamидов в среде ГМФА), максимальные молекулярные массы достигаются при разбавлении реакционного раствора до 0,15 моль/л, независимо от природы дикарбоновой кислоты (янтарная, адипиновая) или диамина (гексаметилендиамин, додекаметилендиамин). Причину такой зависимости следует искать в лучшей набухаемости полимеров при их разбавлении, так как с разбавлением размер зерен полимера уменьшается, что способствует росту цепи в гетерофазе.

Наиболее плодотворным оказалось использование в качестве реакционной среды растворителей амидного типа и ДМСО, в которых успешно про-

текают реакции с участием как ароматических, так и алифатических диаминов. В случае последних подходящими являются и другие органические растворители, такие как ацетон, диоксан, ТГФ, дихлорэтан и т. д., в среде которых при 25–30° С были получены высокомолекулярные полiamиды (несмотря на гетерогенность процесса). В этих же температурных условиях в среде ГМФА с ароматическими диаминами легко реагируют диэфиры с 2,4-, 2,6-динитро- и пентафторфеноксидными уходящими группами; для эфиров с другими уходящими группами оптимальной является температура 80° С. Сопоставляя эти результаты с данными табл. 1, можно предположить, что для эффективного протекания активированной поликонденсации наблюдаемая константа скорости реакции (элементарного акта) должна быть порядка  $\sim 10^{-2}$  л/(моль·с).

Если синтез полiamидов и полиуретанов на основе алифатических диаминов успешно протекает при 25–30° С, то для получения высокомолекулярных полимочевин необходимо повышение температуры до 90–100° С с целью перевода реакции в гомофазные условия. Это обусловлено равновесным характером процесса на стадии диссоциации промежуточного карбамата до изоцианата: в набухшем осадке равновесие смешено в сторону малоактивного карбамата, что препятствует росту цепи. После гомогенизации раствора вязкость полимочевин существенно увеличивается (с 0,5 до 0,75 дЛ/г).

При синтезе же полiamидов и полиуретанов, где отсутствуют равновесные этапы, выпадение полимера из раствора, по-видимому, способствует росту цепи за счет локального возрастания концентрации функциональных групп и их удобного взаиморасположения в пространстве (наподобие «жидкокристаллической поликонденсации»). Если процесс протекает в слабополярной протононейтральной среде, то важное значение приобретает и катализ амидом (см. раздел II.2). В конденсированной фазе этот катализ должен быть слабо эффективен из-за высокой локальной концентрации амидных групп. Полиамидная цепь может выполнять и роль акцептора НХ (образуются прочные Н-комплексы), хотя в среде слабополярных растворителей эта проблема не столь существенна, поскольку солеподобные комплексы (малоактивные катионы аммония) практически не образуются (см. раздел II.3).

Таким образом, в некоторых специфических случаях активированной поликонденсации выпадение полимера из раствора может служить одной из причин ограничения роста цепи. В иных случаях, например при поликонденсации диаминов с пентахлорфениловыми диэфирами адипиновой и изофталевой кислот в ГМФА, к сильному торможению процесса на начальных этапах приводит плохая растворимость диэфиров [103]. После гомогенизации раствора скорость поликонденсации биспентахлорфениладипината с 4,4'-диаминодифенилметаном все же невысока и значительно ниже скорости поликонденсации с участием бис-*n*-нитрофениладипината, что не соответствует ожидаемой реакционной способности диэфиров (см. табл. 1). Причину этого расхождения следует искать либо в «замуровывании» концевых сложноэфирных групп внутри макромолекулярного клубка из-за низкого сродства к ГМФА («лиофобный эффект»), либо в усиливении тормозящего «ортого-эффекта» за счет уменьшения локальной диэлектрической проницаемости среды.

Из других причин ограничения роста цепи при аминолизе активированных эфиров выделим реакцию нуклеофильного замещения. Результаты модельных реакций (см. раздел II.3) подтверждаются наличием в соответствующих полимерах концевых 2,4-динитроанилиновых групп (имеют характерное поглощение в области 355–365 нм) в количестве 0,6–1,8 мол.% [126]. Сравнительно невысокий вклад реакции нуклеофильного замещения при взаимодействии 2,4-динитрофениловых эфиров карбоновых кислот, в особенности алифатических, с ароматическим амином (см.

табл. 7). Этим в значительной степени обусловлен успешный синтез высокомолекулярных полиамидов при взаимодействии динитрофениловых диэфиров с ароматическими диаминами (см. ряды П-І и П-ІІ); те же диэфиры с алифатическими диаминами активно вступают в реакцию нуклеофильного замещения и образуют полиамиды, значительно уступающие по вязкости образцам, синтезированным через другие диэфиры (ряды П-ІІІ и П-ІV). 2,4-Динитрофениловые диэфиры являются лучшими и при синтезе полиэфиров и полибензазолов, что также свидетельствует о низком вкладе реакции нуклеофильного замещения в этих процессах. При взаимодействии 2,4-динитрофенилкарбонатов с ароматическим амином, напротив, выход продукта реакции нуклеофильного замещения выше, чем при взаимодействии с алкиламином (см. табл. 7), что препятствует образованию высокомолекулярных полиуретанов и полимочевин на основе ароматических диаминов ( $\eta_{sp} \leq 0,2 \div 0,4$  дL/g).

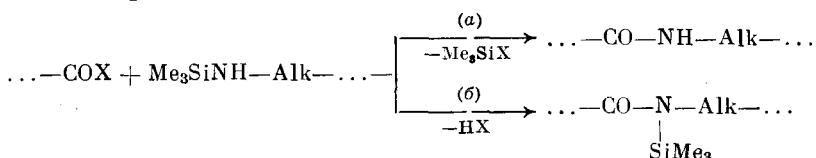
К остановке роста цепи в процессе низкотемпературной поликонденсации, как известно, может привести протонирование аминогрупп выделяющимися низкомолекулярными продуктами кислого характера. Однако, как было показано в разделе II.3, в случае слабых кислот, такими являются использованные нами фенолы, это взаимодействие не играет решающей роли. Об этом свидетельствуют приведенные выше результаты поликонденсации с участием алифатических диаминов без применения акцептора протона в различных средах — как в протоноактивных, так и в протононеинертных.

Своеобразно протекает поликонденсация с участием N-оксисукцинидных эфиров [139]. Способность N-оксисукцинида связываться с первичными алифатическими аминами в прочные, нерастворимые комплексы (см. раздел II.3) существенно влияет на процесс поликонденсации, например, ингибирует реакцию соответствующего изофталата с гексаметилендиамином. Поликонденсация гексаметилендиамина с более активным адипинатом протекает легко с образованием высокомолекулярного полiamida (ряд П-ІV). Триэтиламин в данном случае не способен депротонировать первичную аминогруппу и заметного влияния на ход процесса не оказывает. Повышение температуры до 80–120°С приводит к резкому ускорению реакции, однако при этом интенсифицируется и побочное взаимодействие самого N-оксисукцинида с алифатическим диамином [125].

Таким образом, разнообразные процессы ограничения роста цепи несут основную ответственность за отсутствие однозначной зависимости между реакционной способностью активированных диэфиров и вязкостными характеристиками образующихся полимеров. Роль этих процессов может быть снижена подбором соответствующих условий реакций или же уходящих групп.

## 5. Синтезы с использованием N,N'-бистриметилсилилированных производных и солей диаминов

В поликонденсации с активированными диэфирами вместо свободных алифатических диаминов успешно были использованы их N,N'-бистриметилсилильные производные [90, 91, 125, 137, 138, 140, 141].



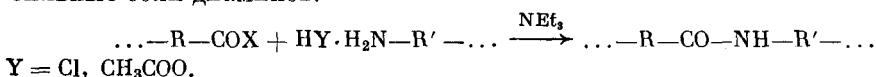
Поликонденсация последних с разнообразными активированными диэфирами, несмотря на более низкую нуклеофильность триметилсили-

рованных аминогрупп [142, 143], протекает с достаточно высокими скоростями, приводя к образованию гетероцепных полимеров, сопоставимых по молекулярным массам с соответствующими полимерами, полученными через свободные основания.

Поликонденсация активированных диэфиров с trimetilsiliлированными диаминами протекает в основном с образованием «нормального» амида (путь (а)) [141] (роль десилирующего агента выполняет выделяющийся фенол НХ). Если в данной реакции путь (б) и реализуется, то количество trimetilsiliлированных амидных групп либо недостаточно для образования спищих полимеров, либо скорость их ацилирования активированными эфирами значительно ниже скорости десилирования [142]. Этим активированные диэфиры также выгодно отличаются от дихлорангидридов, которые при взаимодействии с trimetilsiliлированными диаминами в ряде случаев приводят к спищим полимерам [141].

К достоинствам нуклеофилов данного класса следует отнести стабильность trimetilsiliлированных аминогрупп по отношению к алкиловым эфирам карбоновых кислот (что важно при использовании диаминов, содержащим сложноэфирные группы, см. ниже), а также выделение sилилированного низкомолекулярного продукта реакции  $\text{Me}_3\text{SiX}$ , неспособного протонировать аминогруппы. Это является важным обстоятельством в случае поликонденсационных систем, для которых характерно сильное ингибирующее взаимодействие кислых побочных продуктов с диаминами, например, при использовании в качестве мономеров бис-*N*-оксисукцини-мидных эфиров дикарбоновых кислот [125] (см. раздел III.4).

Высокая стабильность активированных диэфиров к триэтиламину позволила нам использовать в поликонденсации в качестве мономеров стабильные соли диаминов.



Рассмотренные в данном разделе реакции особо полезны при конструировании макромолекулярных систем на основе диаминов, нестабильных в виде свободных оснований. В частности, они успешно были использованы для синтеза функциональных гетероцепных полимеров различных классов — полиамидов, полиуретанов и полимочевин на основе алкиловых эфиров природных диаминокарбоновых кислот — лизина и цистина, представляющих практический интерес для использования в медицине и биологии [144, 145].

\* \* \*

Резюмируя изложенный материал можно заключить, что за последние 10–15 лет разработан еще один универсальный метод синтеза гетероцепных полимеров. Метод позволяет унифицированно подходить к синтезу гетероцепных полимеров различных классов, конструировать новые, недоступные ранее функциональные макромолекулярные системы, в том числе полимеры биомедицинского назначения. Это придает новому методу особую перспективность и привлекательность с точки зрения «малой химии» полимеров со специальными свойствами. Что же касается крупнотоннажного производства, то в будущем могут возникнуть задачи практического характера, стимулирующие разработку на основе рассмотренных выше реакций новых технологий, включающих эффективные способы регенерации низкомолекулярных продуктов поликонденсации, отвечающие экономической и экологической целесообразности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. С. 3.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. 444 с.
3. Коршак В. В. Разновненность полимеров. М.: Наука, 1977. 302 с.
4. Holmer D. A., Pickett O. A., Saunders J. H. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. Р. 1547.
5. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970. 448 с.
6. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 696 с.
7. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 265 с.
8. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. Т. 1. М.: Химия, 1968. 470 с.
9. Ogata N., Hosoda Y., Suzuki G. // Polym. J. 1974. V. 6. P. 412.
10. Ogata N., Hosoda Y. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. P. 355.
11. Ogata N., Shimamura K. // Ibid. 1974. V. 12. P. 711.
12. Ogata N., Shimamura K. // Polym. J. 1975. V. 7. P. 72.
13. Ogata N., Sanui K., Kanasegi K. et al. // Ibid. 1975. V. 7. P. 1711.
14. Ogata N., Shimamura K. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. P. 1711.
15. Ogata N., Hosoda Y. // Ibid. 1975. V. 13. P. 1793.
16. Ogata N. // Polym. Prepr. 1976. V. 17. P. 151.
17. Ogata N., Sanui K., Tanaka H. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. P. 2531.
18. Ogata N., Hosoda Y. // Ibid. 1978. V. 16. P. 1159.
19. Ogata N. // J. Macromol. Sci.-Chem. 1979. V. 13A. P. 477.
20. Жубанов Б. А., Любченко Н. П., Белова Н. А. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1978. С. 68. 1978.
21. Жубанов Б. А., Любченко Н. П. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21. С. 287.
22. Ogata N., Sanui K., Nakamura H. // Polym. J. 1978. V. 10. P. 499.
23. Ueda M., Yabuuchi M., Imai Y. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. P. 73.
24. Ueda M., Yabuuchi M., Imai Y. // Ibid. 1977. V. 15. P. 323.
25. Ueda M., Yabuuchi M., Imai Y. // Ibid. 1977. V. 15. P. 2641.
26. Ueda M., Takahashi M., Imai Y. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. S. 2783.
27. Ueda M., Takahashi M., Imai Y. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 2477.
28. Cleaver C. S., Pratt B. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1541.
29. Фрунзе Т. М., Коршак В. В., Козлов Л. В. // Изв. АН СССР. ОХН. 1959. С. 535.
30. Hohenlohe-Oehringen K., Bretschneider H. // Monatsh. Chem. 1962. B. 93. S. 645.
31. Ueda M., Kino K., Imai Y. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. P. 659.
32. Ueda M., Kino K., Hirono T. et al. // Ibid. 1976. V. 14. P. 931.
33. Ueda M., Hazome H., Imai Y. // Ibid. 1976. V. 14. P. 1127.
34. Ueda M., Funayama M., Imai Y. // Ibid. 1977. V. 15. P. 1629.
35. Imai Y. // Kobunshi. 1977. V. 26. P. 799.
36. Ueda M., Kino K., Yamaki K. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. P. 155.
37. Imai Y. // Kobunshi. 1978. V. 27. P. 723.
38. Ueda M., Imai Y. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 1163.
39. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Кирмелашивили Л. И. и др. // Сообщ. АН ГССР. 1984. Т. 113. С. 533.
40. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Кирмелашивили Л. И. и др. // Acta Polymer. 1985. V. 36. Р. 29.
41. Пат. 2935494 США // С. А. 1960. V. 54. 17961b.
42. Пат. 3072613 США // С. А. 1963. V. 58. 14148h.
43. Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н., Тростянская И. И. и др. // Каучук и резина. 1981. С. 25.
44. Рокицки Г. // Тез. докл. X Междунар. микросимпозиум по поликонденсации. Болгария. Солнечный берег, 1985. С. 46.
45. Кацарава Р. Д. // Успехи химии. 1989. Т. 43. С. 1549.
46. Oakenfull D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1973. P. 1006.
47. Baniel A., Frankel M., Fridrich I. et al. // J. Org. Chem. 1948. V. 13. P. 791.
48. Fukuda K., Shibusaki Y., Nakahara H. // J. Macromol. Sci. 1981. V. 15A. P. 999.
49. Fukuda K., Shibusaki Y., Nakahara H. // Thin Solid Films. 1985. V. 133. P. 39.
50. Kawabata Y., Kinoshita M. // Makromol. Chem. 1975. B. 176. S. 2797.
51. Kunieda N., Watanabe M., Okamoto K. et al. // Ibid. 1981. B. 182. S. 211.
52. Hanabusa K., Miwa Y., Kondo K. et al. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1980. B. 1. S. 433.
53. Hanabusa K., Kondo K., Takemoto K. // Makromol. Chem. 1981. B. 181. S. 635.

54. Hanabusa K. // Kagaku. 1983. V. 38. P. 720.
55. Жубанов Б. А., Соломин В. А., Лях Е. Н. и др. // Тез. докл. X Международ. микросимпозиум по поликонденсации. Болгария. Солнечный берег, 1985. С. 40.
56. Zhubanov B. A., Solomin V. A., Lyakh E. N. et al. // Acta Polymer. 1988. V. 39. S. 434.
57. Zhubanov B. A., Solomin V. A., Lyakh E. N. et al. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1989. N 26. S. 117.
58. Goodman M. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1978. V. 62. P. 173.
59. Kinoshita M., Nakagawa H., Hattori M. // IUPAC Makro Mainz: 26th Intern. Symp. Macromol. Prepr. Short Commun. Mainz. 1979. V. 1. P. 5.
60. Ogata N., Sanui K., Nakamura H. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 933.
61. Ogata N., Sanui K., Nakamura H. et al. // Ibid. 1980. V. 18. P. 939.
62. Ogata N., Sanui K., Abe M. // Ibid. 1981. V. 19. P. 1361.
63. Ogata N., Sanui K., Tanaka H. et al. // Ibid. 1981. V. 19. P. 2609.
64. Ogata N., Sanui K., Iwaki F. et al. // Ibid. 1984. V. 22. P. 793.
65. Ogata N., Sanui K., Yoshikawa M. et al. // Polym. J. 1985. V. 17. P. 821.
66. Ogata N., Sanui K., Yoshikawa M. et al. // Ibid. 1985. V. 17. P. 1221.
67. Жубанов Б. А., Соломин В. А., Ляпунов В. В. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. С. 1653.
68. Papisov I. M., Kuzovleva O. E. et al. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. P. 195.
69. Литманович А. А., Паписов И. М., Марков С. В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. С. 676.
70. Пат. 2625536. СПА // С. А. 1953. В. 47. 1000С.
71. Пат. 3056827. СПА // С. А. 1959. В. 58. 6753е.
72. Пат. 802847. ФРГ // С. А. 1951. В. 45. 5553б.
73. Staab H. A. // Berichte. 1957. В. 90. С. 1326.
74. Overberger C. G., Sebenda J. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. P. 2875.
75. Коршак В. В., Русанов А. Л., Кацарава Р. Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1969. Т. IIIA. С. 2090.
76. Кацарава Р. Д. // Там же. 1989. Т. 31А. С1555.
77. Castro E. A., Gil F. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7611.
78. Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов. М.: Мир, 1965. 821 с.
79. Шредер Э., Любке К. Пептиды. Т. 1. М.: Мир, 1967. 496 с.
80. Боданский М., Клаузнер Я., Клаузнер С. Химия полипептидов. М.: Мир, 1977. С. 30–51.
81. Якубке Х.-Д., Ешкайт А. Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1985. 4550 с.
82. Kondo K., Miwa Y., Takemoto K. // Makromol. Chem. 1983. В. 184. С. 1171.
83. Bucevschi D. // Industria Usoara. 1979. V. 26. P. 527.
84. Kovacs J., Gianotti R., Kapoor A. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 2282.
85. De Tar D. F., Vajda T. // Ibid. 1967. V. 89. P. 998.
86. Мирошкин И. А., Карташева Е. В., Фрисман Э. В. и др. // Молекуляр. биология. 1980. Т. 14. С. 795.
87. D'Alagni M., Mignucci G. // Makromol. Chem. 1981. P. 549.
88. Гершкович А. А., Серебрянный С. Б. // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. С. 869.
89. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. и др. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1982. Т. 8. С. 102.
90. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. et al. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1984. В. 5. С. 585.
91. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. // Makromol. Chem. 1986. В. 187. С. 2053.
92. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Харадзе Д. П. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. С. 2069.
93. Glatthard R., Matter N. // Helv. chim. acta. 1963. В. 46. С. 795.
94. Yamazaki N., Nakahama S., Higashi F. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1979. V. 20. P. 146.
95. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. и др. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1982. Т. 8. С. 13.
96. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. и др. // Там же. 1982. Т. 8. С. 181.
97. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Харадзе Д. П. и др. // Там же. 1985. Т. 11. С. 46.
98. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Bendiashvili T. M. et al. // Acta Polymer. 1988. V. 39. S. 523.
99. Cohen L. A., Takahashi S. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 443.
100. Freedman H. H. // Ibid. 1960. V. 82. P. 2454.
101. Oki M., Nakanishi H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. V. 48. P. 2558.
102. Колобояжный Ю. В., Васнев В. А., Лапин И. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 778.
103. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. // Pol. J. Appl. Chem. 1986. Т. 30. Р. 187.

104. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1966. С. 271.
105. Davis M. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 8. P. 3623.
106. Przybylski J. // Pol. J. Chem. 1979. V. 53. P. 2627.
107. Ueda M., Okada K., Imai Y. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 2665.
108. Пильгин В. С., Уманский Ю. И., Васин С. В. и др. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 1220.
109. Barlin G. B., Perrin D. D. // Quart. Rev. 1966. V. 20. P. 75.
110. Быкова Л. Н., Петров С. И. // Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 1631.
111. Covacs J., Mayers G. L., Johnson R. H. et al. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 1810.
112. Menger F. M., Smith J. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 3824.
113. Олейник Н. М., Литвиненко Л. М., Садовский Ю. С. и др. // Журн. орг. химии. 1980. Т. 16. С. 1469.
114. Pless J., Boissonas R. A. // Helv. chim. acta. 1963. V. 46. P. 1609.
115. Bond P. M., Moodie R. B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1976. P. 679.
116. Taft R. W., Gurka D., Joris L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 4801.
117. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М., Садовский Ю. С. и др. // Журн. орг. химии. 1973. Т. 9. С. 363.
118. Su C.-W., Watson J. W. // Ibid. 1974. V. 96. P. 1854.
119. Kirkien-Konasiewicz A., Sammy G., Maccol A. // Nature. 1964. P. 637.
120. Kirkien-Konasiewicz A., Maccol A. // J. Chem. Soc. 1964. P. 1267.
121. Baba H., Matsuyama A., Kokubun H. // J. Phys. Chem. 1964. V. 41. P. 895.
122. Денисов Г. С., Шрайбер В. М. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. С. 627.
123. Scott R., De Palma D., Vinogradov S. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 3192.
124. Филатов Т. Н., Хургун Ю. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 1011.
125. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 1537.
126. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. и др. // Там же. 1986. Т. 28Б. С. 433.
127. Кацарава Р. Д., Авалишвили Л. М., Кереселидзе М. Г. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 2566.
128. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. С. 2076.
129. Kwolek S. L., Morgan P. W. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. P. 2693.
130. Овсянникова Н. Н., Самсония Ш. А., Кацарава Р. Д. и др. // Сообщ. АН ГССР. 1983. Т. 113. С. 317.
131. Овсянникова Н. Н., Самсония Ш. А., Кацарава Р. Д. и др. // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1985. С. 78.
132. Коршак В. В., Суворов Н. Н., Русанов А. Л. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 1123.
133. Papisov I. M., Litmanovich A. A. // Adv. Polym. Sci. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. P. 139.
134. А. с. 876663 СССР // Бюл. изобр. 1981. № 38.
135. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24Б. С. 198.
136. Коршак В. В., Васнев В. А., Виноградова С. В. и др. // Там же. 1968. Т. 10А. С. 2182.
137. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Давидович Ю. А. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. С. 363.
138. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М. // Сообщ. АН ГССР. 1984. Т. 113. С. 533.
139. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 1489.
140. Кацарава Р. Д., Кунчуклия Д. П., Авалишвили Л. М. и др. // Там же. 1979. Т. 21Б. С. 643.
141. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Japaridze N. Sh. et al. // Makromol. Chem. 1985. B. 186. S. 939.
142. Андреев С. М., Миронов Н. В., Давидович Ю. А. и др. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1978. С. 1789.
143. Юртанов А. Н., Давидович Ю. А., Рогожин С. В. // Там же. 1978. С. 1022.
144. Кацарава Р. Д. // Композиционные полимерные материалы (Киев). 1986. № 29. С. 70.
145. Кацарава Р. Д. // Там же. 1986. № 29. С. 77.

Институт молекулярной биологии и  
биологической физики АН Грузии, Тбилиси