

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 бисэлектрофила — «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 гетероцепных 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, выражающиеся, 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 эквивалентности), 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, диизоцианатов 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 «разнозвенности» [3];

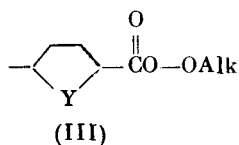
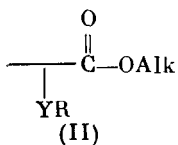
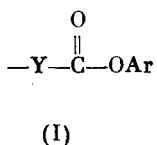
2) необходимость синтеза отдельных активированных мономеров (дихлорангидрида, бисхлорформата или диизоцианата), недоступных в ряде специфических случаев;

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».

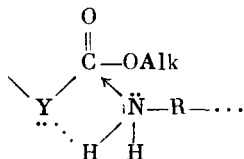
В зависимости от способа активации мономеров, можно выделить пять основных разновидностей активированной поликонденсации.

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 α или β к карбонильной группе сложного эфира [9—21]; гетероатом может входить в состав основной цепи молекулы (соединения (I)), боковых групп (II) или гетероцикла (III).



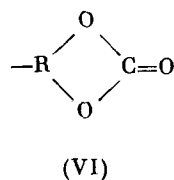
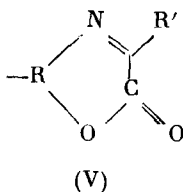
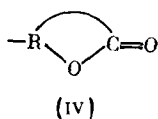
$\text{Y}=\text{O}, \text{S}, \text{NR}_2$, где R — H или одновалентный радикал.

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»:



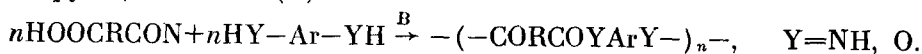
Определенную роль может играть и индукционное влияние гетероатома Y, в особенности если он находится в положении α .

2. Метод «активных циклов». Многие бифункциональные момеры, 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 полиамиды, 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).

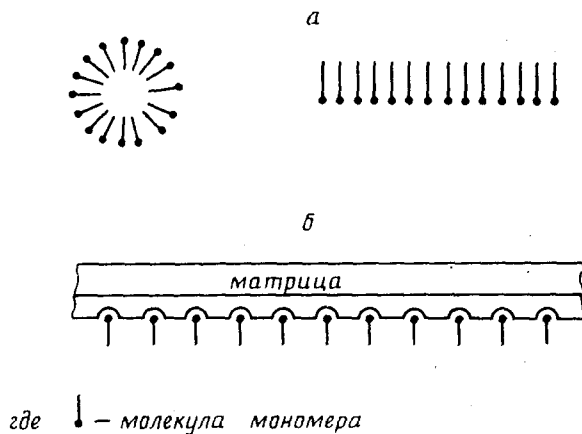
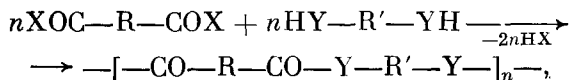


Рис. 1. Поликонденсация «организованных молекулярных множеств». Возможная ориентация молекул: а — при мицеллярной и жидкокристаллической, б — при матричной разновидностях

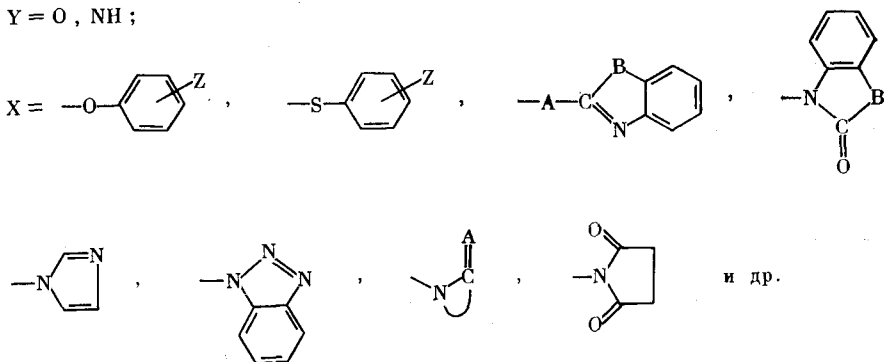
В подобных системах ускорение достигается либо за счет удобного взаимного расположения мономеров в пространстве, либо за счет увеличения их локальной концентрации. Отметим, что образование организованных молекулярных множеств не только ускоряет реакцию, но и меняет ее направление, например, при использовании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

вместо циклических дикетопиперазинов 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.



Y = O, NH;



(A, B=O, S); 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 диэфиров ортофосфорной кислоты [70] или моноэфиров 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» — бензоилбензимидазолы [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 ди-хлорангидридов, 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.

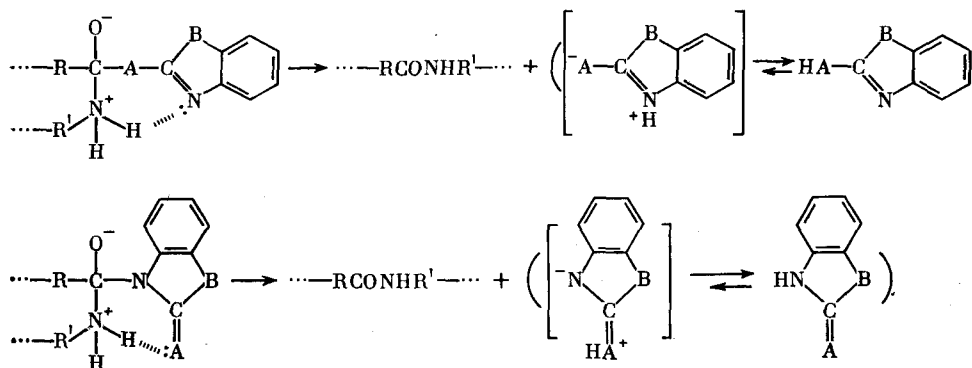
Активация мономеров (бисэлектрофилов) в методе «уходящих групп» достигается следующим образом:

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^-)¹, 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

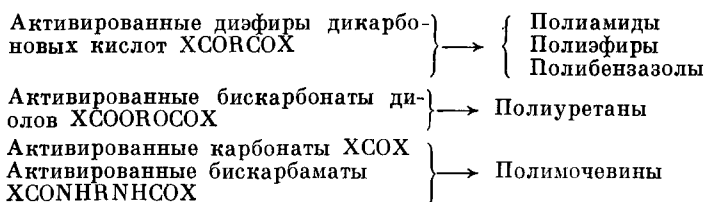
Таким образом, активированные диамиды дикарбоновых кислот, в особенности с анхимерно содействующими уходящими группами, характеризуются высоким ацилирующим потенциалом и используются для синтеза высокомолекулярных полиамидов в мягких условиях (см. [76] и ссылки в ней), однако им присущ ряд недостатков, 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 гетероцепных полимеров — полиамидов).

С этих точек зрения в качестве мономеров более перспективны активированные диэфиры, имеющие следующие достоинства: 1) доступность и дешевизна активирующих агентов XH (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, наряду с низкой склонностью диэфиров к побочным реакциям и, что особенно важно, 4) доступность активированных диэфиров различных классов и соответственно возможность синтеза разнообразных гетероцепных 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-

¹ О механизмах реакции см. ниже.



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 исчезающе 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, бисхлорформилаты и диизоцианаты — 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.

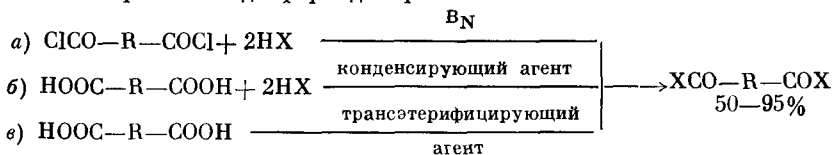
Активированные диэфиры дикарбоновых кислот синтезируют с использованием свободных дикарбоновых кислот и конденсирующих агентов по реакции (1, б) или трансэтерифицирующих агентов по реакции (1, в) [76, 88–91] (см. схему 2).

Активированные бискарбонаты диолов получают реакцией диолов с соответствующими хлорформилатами (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].

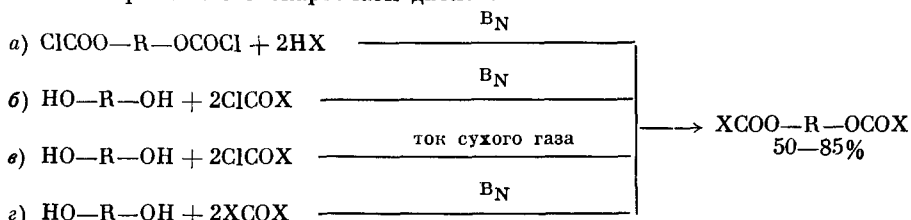
«Прямой» путь синтеза активированных бискарбаматов заключается в обработке свободных диаминов хлорформилатом или карбонатом (реакции (3, б) и (3, в), $\text{Y}=\text{N}$). В указанных реакциях успешно могут быть использованы бистриметилсилильные производные диаминов ($\text{Y}=\text{SiMe}_3$). при этом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

Синтезы активированных диэфиров различных классов

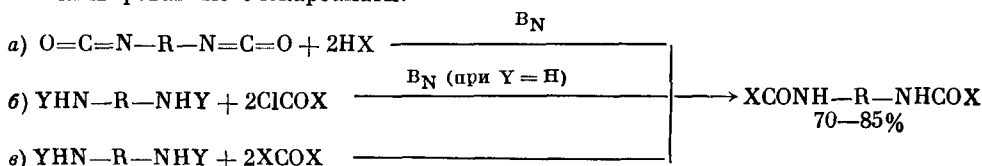
1. Активированные диэфиры дикарбоновых кислот:



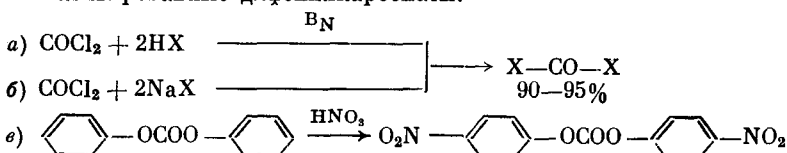
2. Активированные бискарбонаты диолов:



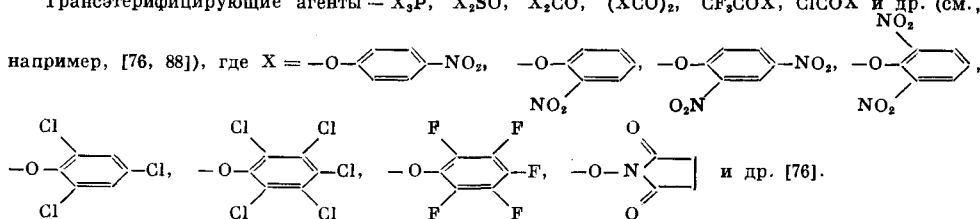
3. Активированные бискарбаматы:



4. Активированные дифенилкарбонаты:



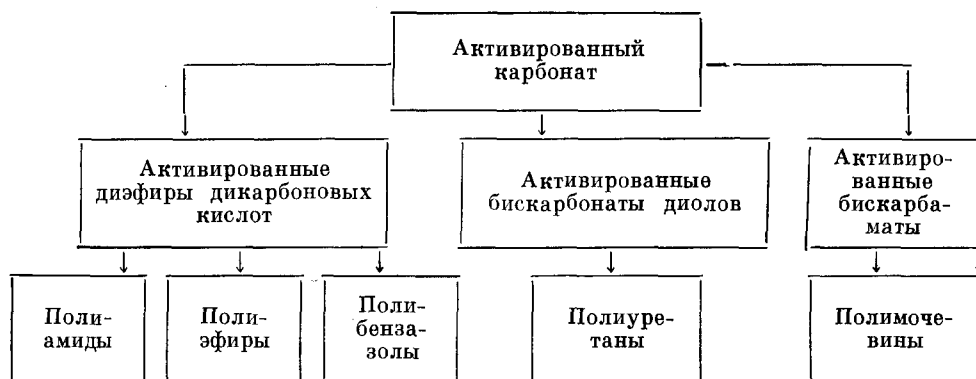
Примечание. Конденсирующие агенты — дициклогексилкарбодимид, PCl_3 , SOCl_2 , TsCl , COCl_2 , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ и др. (см., например, [45, 76]).
 Трансэтерифицирующие агенты — X_3P , X_2SO , X_2CO , $(\text{XCO})_2$, CF_3COX , ClCOX и др. (см.,



$\text{Y} = \text{H}$, SiMe_3 ; В_N — 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 В_N (реакция (4, а)) 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 фенилхлорформата можно полу-



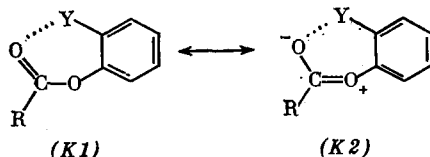
чить разнообразные активированные бискарбонаты диолов и бискарбама-ты. Если же исходить из активированного карбоната X_2CO , то можно унифицировать синтезы практически всех классов мономеров и соответ-ственно полимеров (схема 3).

В то же время широкий ассортимент этерифицирующих и конденсиру-ющих агентов позволяет гибко менять стратегию и тактику конструирования макромолекулярных систем, в особенности так называемых функцио-нальных полимеров, учитывая при этом как экономическую, так и эколо-гическую целесообразность.

2. Строение и реакционная способность активированных феноловых эфиров

ИК- и ЯМР¹³C спектральные исследования орто-, пара- и полизаме-щенных феноловых эфиров в растворе [95–98], позволили приписать им неплоскую *транс*-конформацию, с углом разворота (φ) плоскости сложно-эфирной группы относительно плоскости бензольного кольца фенольного остатка, близким к 90° (рис. 2, а). Об этом свидетельствуют также лите-ратурные данные о конформации сложных эфиров [99–102].

При такой конформации сложного эфира отсутствует сквозное сопря-жение между заместителями фенольного остатка и карбонильной группой, однако наблюдается взаимодействие через пространство (в случае орто-за-местителей), обуславливающее уменьшение вклада канонической струк-туры (K2).



Это, в свою очередь, приводит к увеличению двоевязности



уменьшению полярности π -связи, что проявляется (особенно сильно при наличии в орто-положениях атомов галогена) в увеличении частоты кар-бонильного валентного колебания, и в сильнопольном смещении химиче-ского сдвига группы $^{13}C=O$ [98]. Наблюдаемый при взаимодействии акти-вированных эфиров с нуклеофилами «орто-эффект», как будет показано ниже, приводит к снижению эффективной константы скорости реакции.

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

натов в среде гексаметилфосфотриамида (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 рядков). 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.).

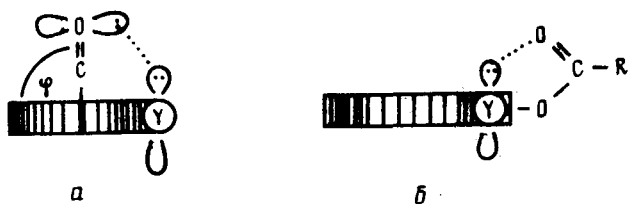
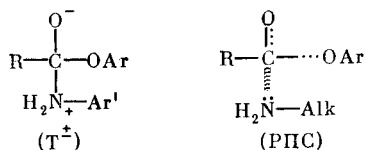


Рис. 2. Конформация орто-замещенных феноловых эфиров карбоновых кислот в растворе. а — вид спереди, б — вид сбоку

2. Наиболее активными эфирами являются 2,4-динитрофеноловые эфиры, причем они во всех случаях превосходят пентафторфеноловые аналоги независимо от природы ацильного остатка, реагирующего амина и реакционной среды [98], что не согласуется с данными работы [111], полученными для производных α -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 σ -константами Гаммета [109]). Соответственно отсутствует корреляция между активностью эфиров и σ -константами Гаммета, обычно наблюдаемая для эфиров, замещенных только в пара-положении [112], и свидетельствующая о том, что уходящие группы отходят в стадии, определяющей скорость реакции. (Известно, что если скоростьопределяющими являются добарьерные процессы — образование переходных комплексов (см. ниже), то константа скорости должна коррелировать с σ^0 -константами Тафта из-за практически ортогонального строения эфиров и отсутствия «сквозного резонанса»; с σ^0 -константами хорошо коррелируют частоты карбонильного валентного колебания эфиров [98—100]. Если же скоростьопределяющим является распад переходных комплексов, то константа скорости коррелирует с σ -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).



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]

ArO-	$k_2^{\text{набл}}$ л/(моль·с)	pK_a в воде	σ (или $\Sigma\sigma$)	σ° (или $\Sigma\sigma^\circ$)
	>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

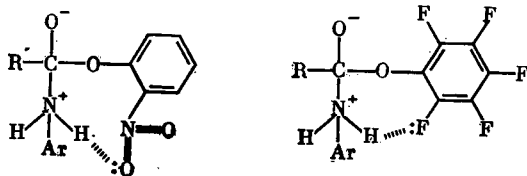
* Рассчитанные по [109] значения pK_a приводятся из-за расхождений в экспериментальных значениях pK_a (H_2O). Согласно [110], ряд кислотности в воде для кислот одной группы (в данном случае фенолов) сохраняется и в среде органических растворителей.

Анализ данных табл. 1 с помощью уравнения Тафта показывает [98], что наблюдаемые стерические константы имеют более низкие значения (рассчитаны с использованием σ -констант Гаммета), чем известные из литературы (приведены в скобках): $E_S^{\text{F}}_{\text{набл}} = 0,22 (0,46)$, $E_S^{\text{Cl}}_{\text{набл}} < -1 (0,18)$, $E_S^{\text{NO}_2}_{\text{набл}} = -1,56 (-0,75)$ (рассчитан для бис-2,4-динитрофениладипината) (значение $-0,75$ принято также для бис-*o*-нитрофениладипината при расчетах). Понижение E_S на бл., особо ощутимое при наличии двух орто-атомов хлора², можно связать с отмеченным выше «орто-эффekten», создающим дополнительные трудности при образовании T^\pm

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



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



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

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	$4,7 \pm 0,3$
<i>o</i> -Нитрофенилацетат	»	»	$1,6 \pm 0,2$
Пентафторфенилацетат	»	»	$5,5 \pm 0,4$
Пентахлорфенилацетат	»	»	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$
2,4,5-Трихлорфенилацетат	»	»	$1,8 \pm 0,2$
2,4,6-Трихлорфенилацетат	»	»	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
2,4-Динитрофенилацетат	»	1,2-Дихлорэтан	$(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-1}$
	<i>n</i> -Бутанол	»	$3,8 \pm 0,5$

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 ($T, ^\circ\text{C}$)	k_1 , с $^{-1}$	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)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (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	<i>трет</i> -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)		»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (30)	$0,5 \cdot 10^{-6}$ $6,3 \cdot 10^{-6}$	13

* Энергия низшей вакантной молекулярной орбитали рассчитана по МЧПДП/З.

группой [115]), приводящая к увеличению энергетического барьера. В реакциях с алкиламинами 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 $pK_{\text{НВ}}$, табл. 4). Так, например, скорость реакции *n*-нитрофенилацетата с анилином приблизительно на три порядка выше в ДМСО и ГМФА, чем в протонинертном 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' -гексаметилендисукциамида (VII) при 30° С

Среда	Характеристики среды			k_1 , с ⁻¹ [103]	k_{im} , с ⁻¹ [91]
	μ	ϵ	pK_{HB} [116]		
C_6H_5Cl	1,69	5,62	—	$4,7 \cdot 10^{-7}$	Не циклизуется
CH_3CN	3,92	36,2	1,05	$5,2 \cdot 10^{-7}$	То же
ГМФА	5,37	30,0	3,56	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
ДМСО	3,96	49,0	2,53	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Таблица 5

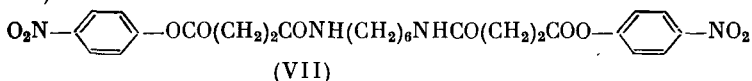
Кинетика аминолиза активированных *n*-нитрофениловых эфиров $n\text{-RCOO}-C_6H_4-NO_2$ в протонинертных средах

R	(A)	Пределы варьирования [A], моль/л	Реакционная среда	$k_2 \cdot 10^2$ л/(моль·с)	$k_3 \cdot 10^2$ л ² /(моль ² ·с)	$k_4 \cdot 10^2$ л ³ /(моль ³ ·с)
CH ₃	БА	0,02–0,35	<i>n</i> -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	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	—
CH ₃ O	БА	0,01–0,42	<i>n</i> -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	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	—
CH ₃ NH	БА	0,05–0,67	<i>n</i> -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

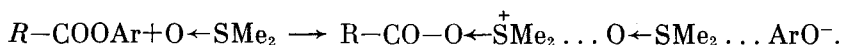
Примечание. Реакцию с анилином (АН) проводят при 30° С, с *n*-бутиламином (БА) — при 28° С. Исходные концентрации эфиров при реакции с АН 0,05, с БА 10^{-4} моль/л.

поставимом с первыми по полярности и диэлектрической проницаемости, однако значительно уступающем им по pK_{HB} .

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



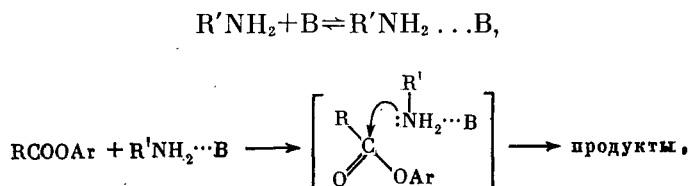
подвергается циклизации (имидизации) с заметной скоростью лишь в среде с высоким pK_{HB} (табл. 4). Полученные экспериментальные данные объясняются интенсивным каталитическим воздействием указанных растворителей на аминолиз сложных эфиров. Нами было установлено, что в катализе принимает участие одна 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 T^\pm .

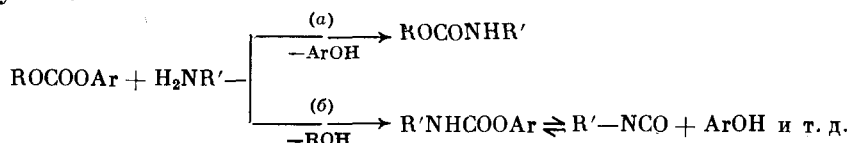
В среде протонинертных органических растворителей реакция катализируется образующимся амидом [117] (амиды имеют высокие значения

$\rho K_{\text{нв}} \approx 2$ [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:



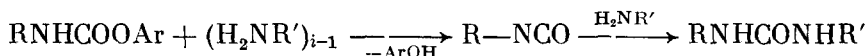
где В — молекула протоноактивного растворителя или самого амина.

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



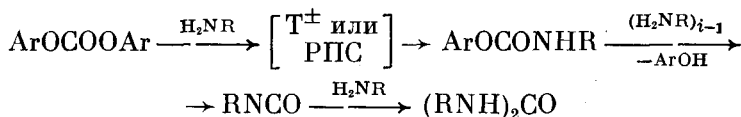
Иначе говоря, аминолиз активированных эфиров карбоновых кислот и алкиларилкарбонатов протекает по одинаковому «прямому» механизму: или через образование T^\pm , или через РПС.

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 разноразветвленности.

Наблюдаемые константы скорости реакций псевдопервого порядка ($k_1^{H_2O}$)
некаталитического и катализируемого ТЭА гидролиза активированных
эфиров при 30° С

Эфир	Растворитель	$k_1^{H_2O}, c^{-1}$		$\frac{k_1^{H_2O} (кат.)}{k_1^{H_2O} (некат.)}$	$\frac{k_1 (аминолиза) * 10^{-3}}{k_1^{H_2O} (некат.)}$
		некаталитический	каталитический		
$AgOCO(CH_2)_4COOAg$					
	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
Диэфир (VII)	ДМСО	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	3	—
	ДМСО	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	1	—
		$(k_{im} = 1,6 \cdot 10^{-6}) **$	$(k_{im} = 5,8 \cdot 10^{-6}) **$	—	—
$CH_3OCO-O-C_6H_4-NO_2$	ГМФА	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	14	0,5

Примечание. Исходная концентрация эфирных групп 0,1 моль/л, молярное соотношение $\{COOR\} : [TЭА] : [H_2O] = 1 : 1 : 50$.

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

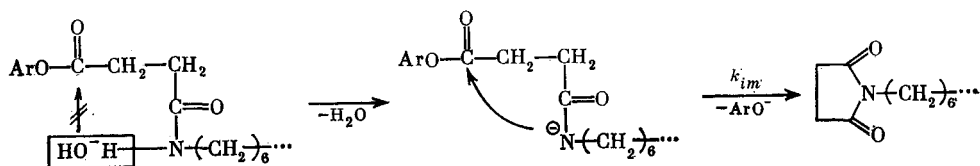
** k_{im} — наблюдаемая константа скорости реакции имидизации эфира (VII).

Установлено, что большинство активированных диэфиров не взаимодействует со спиртами (метанолом, этанолом) даже при кипячении; заметному алкоголизу 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 пентафтор- и *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^- -ионами. По гидролитической стойкости алкиларилкарбонаты близки к аналогичным сложным эфирам (табл. 6).

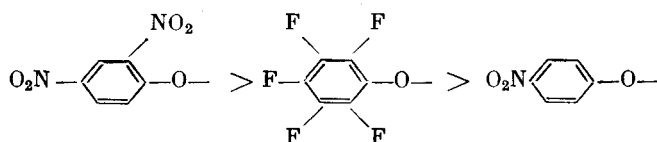
В отличие от рассмотренных выше «обычных» эфиров (адипинатов), каталитический эффект ТЭА при гидролизе диэфира (VII) отсутствует и наблюдается лишь ускорение процесса имидизации (см. табл. 6). Это можно связать с особенностями строения диэфира (VII).



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 высокоосновным третичным аминам имеет важное значение с позиций синтеза высокомолекулярных, линейных гетероцепных полимеров и позволяет осуществить ряд новых схем поликонденсации с использованием высокоосновного 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) общесосновной 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 аминоллиза — 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 ArO в ряду

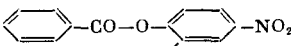
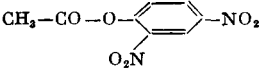
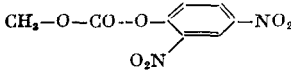
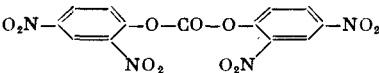
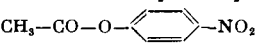


Иначе говоря, рост активности эфира способствует подавлению гидролиза. (Это согласуется с данными работы [112], согласно которым, реакция аминоллиза более чувствительна к природе уходящей группы, нежели реакция гидролиза.) Аналогичное действие оказывает увеличение основности амина: скорость аминоллиза 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, апротонных средах с аминами образуют преимущественно молекулярные комплексы $\text{ArOH} \cdots \text{H}_2\text{NR}$ без существенного разделения зарядов, или Н-связанные ионные пары (в случае наиболее кислых фенолов) в равновесии с молекулярными комплексами $\text{ArO}^- \cdots \text{H}_3\text{N}^+\text{R} \rightleftharpoons \text{ArOH} \cdots \text{H}_2\text{NR}$ [121, 122]. В слабоосновных апротонных средах с высоким значением $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}$ (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 аминоллиз активированных эфиров в любой органической среде без применения акцептора протона.

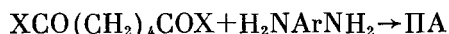
В отличие от фенолов N-оксисукцинимид с первичными и вторичными аминами образует прочные комплексы, нерастворимые в органических растворителях, в том числе и в полярных апротонных [125]. Однако аминогруппы в этих комплексах легко ацилируются высокоактивными эфирами. С третичными аминами N-оксисукцинимид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

Выход продукта реакции нуклеофильного замещения при аминоллизе активированных эфиров в среде ГМФА

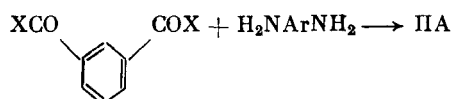
Эфир	Амин	Температура, °С	Выход продукта, мол. %
	Бензиламин	30	1,29
	Анилин	80	0,44
	Бензиламин	30	0,28
	Анилин	80	0,08
	Бензиламин	30	1,50
	Анилин	30	2,60
	Бензиламин	30	0,14
	Анилин	30	0,28
	Бензиламин	30	Следы Не обнаруживается
	Анилин	80	

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

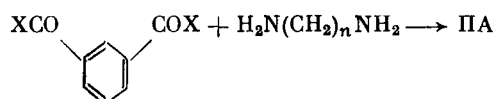
вого полиамида (ПА) при поликонденсации в среде ГМФА (в скобках приводятся условия синтеза) [128]:



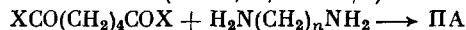
II-I (80° С; 0,6 моль/л)



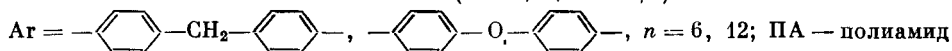
II-II (80° С; 0,6 моль/л)



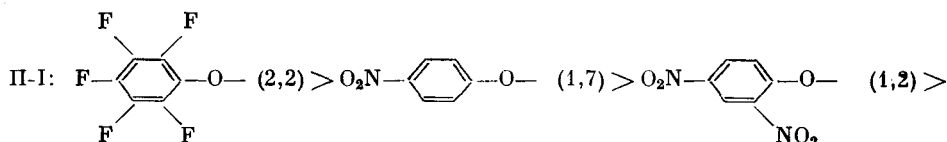
II-III (30° С; 0,6 моль/л)

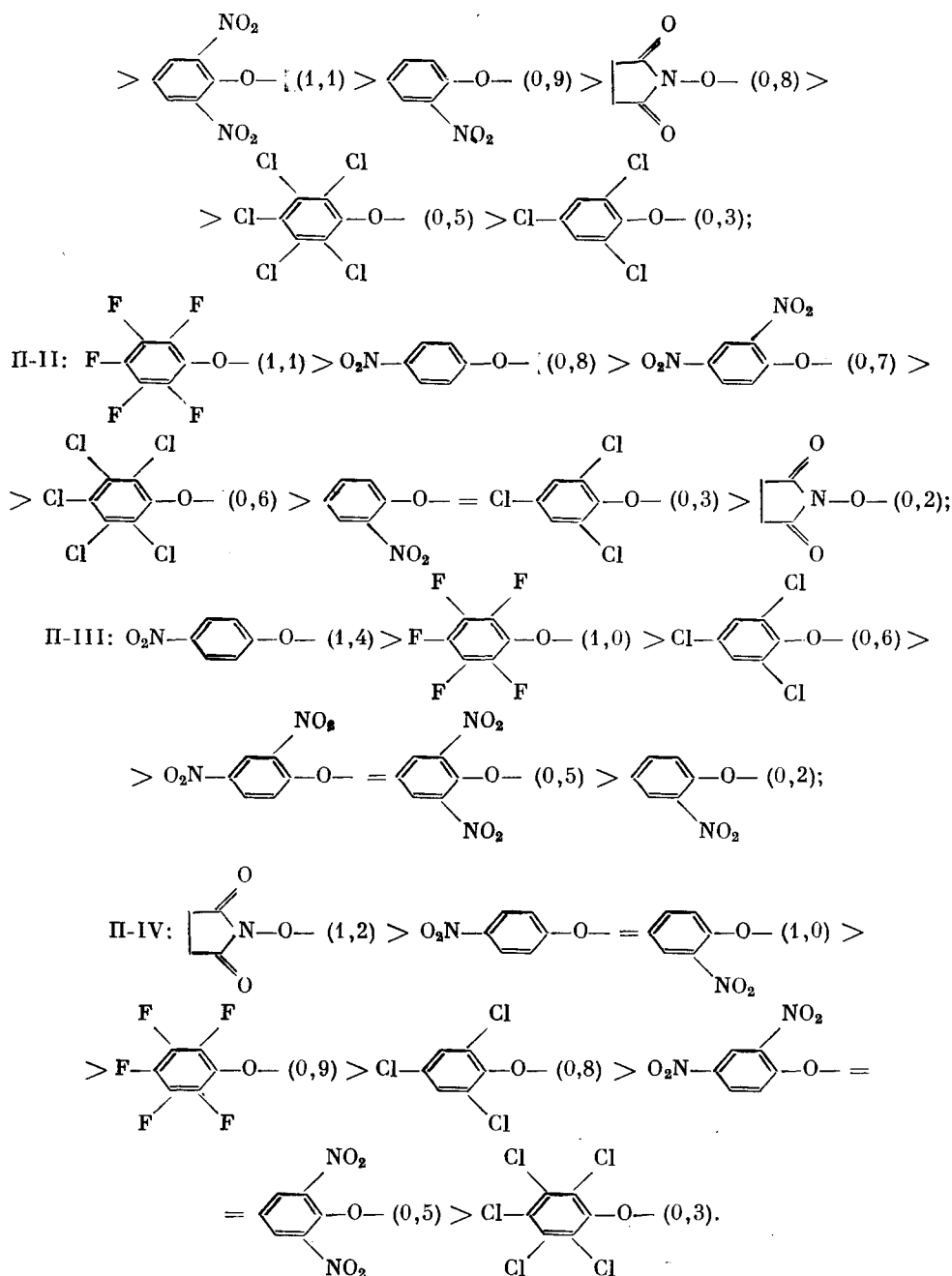


II-IV (30° С; 0,3 моль/л)



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





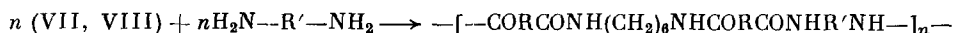
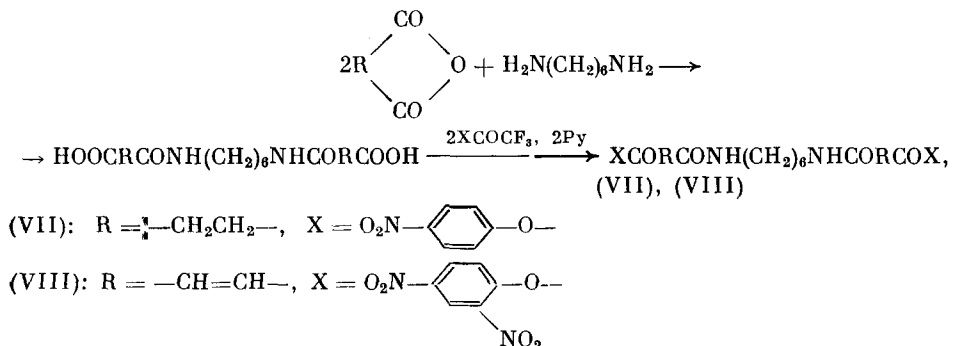
Полученные ряды не коррелируют с реакционной способностью диэфиров. В указанных условиях при синтезе полиамидов на основе ароматических диаминов лучшей оказалась пентафторфеноксидная уходящая группа (пары II-I и II-II), хотя к хорошим результатам приводят и производные 2,4-динитрофенола. При использовании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

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 длится от 4 до 40 ч, в зависимости от активности диэфира (при 80° С). Отсутствие корреляции реакционной способности мономеров с величиной $\eta_{\text{пр}}$ 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 (трифторэтанол, *м*-крезол), что указывает на отсутствие межмолекулярных имидных сшивок, образующихся при использовании соответствующих дихлорангидридов [129].

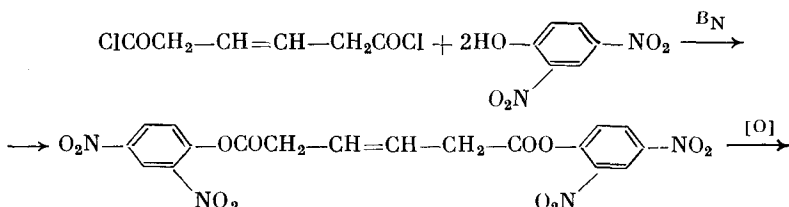
Основываясь на высокой стабильности промежуточных активированных амидоэфиров типа (VII), мало склонных к имидизации (см. табл. 4 и 6), были получены высокомолекулярные полисукцинамиды (взаимодействием активированных сукцинатов с гексаметилендиамином (ГМДА) и додекаметилендиамином (ДМДА)) [91]. Лучшей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

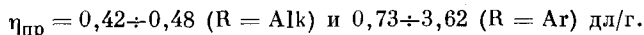


По данной схеме можно синтезировать полиамиды со строгим чередованием двух диаминных остатков; она же позволяет получать полиамиды на основе «циклизующихся» дикарбоновых кислот (например, малеиновой кислоты), активированные диэфиры которых труднодоступны. Так, поликонденсацией диэфира (VIII) с гексаметилендиамином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

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]:





Последние два примера подтверждают высказанную выше мысль (см. раздел II.4) о том, что в ряде специфических случаев синтез активированных диэфиров оправдан даже через соответствующие дихлорангидриды.

$$\begin{array}{c}
 \text{B} \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \xrightarrow{n\text{-CF}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2} \\
 | \\
 \text{B} \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \longrightarrow \\
 | \\
 \text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2, \quad -\left(\text{CH}_2-\text{CH}-\right)_n \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4\text{B}'
 \end{array}
 \xrightarrow{\hspace{10em}} \text{полиамид,}$$

где R = $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_6-$, $-CH_2-$  $-CH_2-$, $-CH_2-$  $-CH_2-$

B = аденин, теофиллин, тимин/урацил
B' = аденин/теофиллин

Было установлено, что в присутствии полистирольной матрицы, содержащей комплементарное основание В', реакция полиамидирования 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 изофталатов с ароматическими тетрааминами в среде N-метилпирролидона получены высокомолекулярные полибензимидазолы, причем лучшие результаты достигнуты при использовании 2,4-динитрофенилового ($\eta_{\text{пр}}=2,2 \div 2,4$ дл/г) и 2-меркаптобензтиазольного ($\eta_{\text{пр}}=1,1$ дл/г) эфиров. Синтез полибензимидазолов протекает в мягких условиях ($70-100^\circ\text{C}$), полученные полимеры образуют окрашенные в золотисто-коричневый цвет пленки с прочностью на разрыв $\sigma_p=(10-12) \cdot 10^7$ Па. В аналогичных условиях взаимодействие бис-2,4-динитрофенилизофталата с ароматическими диоксид- и димеркаптодиаминами были получены соответствующие полибензоксасолы и полибензтиазолы ($\eta_{\text{пр}}=1,1 \div 1,2$ дл/г).

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 ($\eta_{\text{пр}} \leq 0,9$ дл/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-каталитической полиэтерификации (протекающей обычно по двум каталитическим потокам — нуклеофильному и общес основному) [136], поскольку позволяет выделить общес основный поток в «чистом виде».

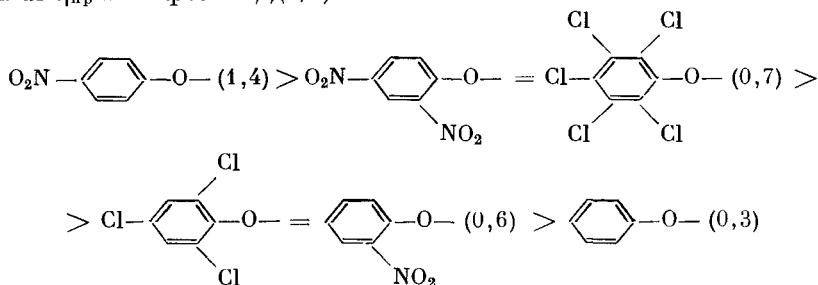
3. Синтез полиуретанов и полимочевин

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



где $\text{R}' = \text{—(CH}_2)_6\text{—}, \text{—(CH}_2)_{12}\text{—}, \text{—NHCO(CH}_2)_8\text{CONH—},$
 $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CH}_2\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}, \text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—O—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}.$

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 $\eta_{\text{пр}}$ в *m*-крезоле, дл/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 ($\eta_{\text{пр}} \leq 3,8$ дл/г) получают лишь при использовании производного *n*-нитрофенола.

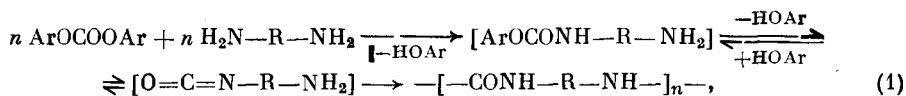
Поликонденсация бис-(*n*-нитрофенилоксикарбонил)бутандиола-1,3 с гексаметилендиамином в среде амидных растворителей (ДМФА, *N*-метилпирролидон) протекает гомогенно при 30° С, и высокомолекулярный полиуретан образуется уже через 1–2 ч, однако далее процесс несколько замедляется и рост вязкости прекращается 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 пониженной активностью карбонатной группы, образованной вторичным гидроксилом, за счет экранирующего влияния метильной группы. «Медленная стадия» практически исчезает при повышении температуры до 70° С.

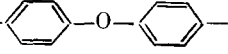
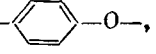
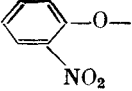
Уместно отметить, что данный пример (как и продолжающийся в течение нескольких часов рост молекулярной массы полиамида при достаточно высокой температуре 80° С (см. раздел III.1)), дополнительно и наглядно свидетельствует о высокой стабильности активированных эфирных групп в среде амидного растворителя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

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

Активированное полиуретанообразование протекает путем «прямого» аминолита (через T^\pm или РПС), без промежуточного образования изоцианата (см. раздел II.2), что исключает формирование аномальных мочевиных фрагментов, аллофанатных и биуретовых ветвлений и межмолекулярных сшивок. Установлено также, что данная реакция необратима (как и рассмотренная выше реакция «активированного полиамидирования»), 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.

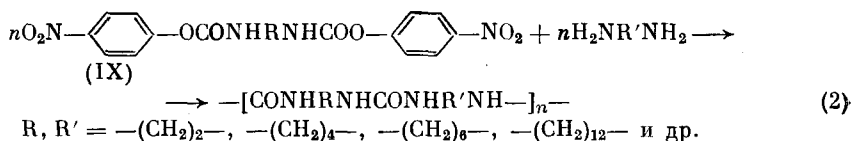
В отличие от уретанообразования аминолит активированных карбонатов (см. раздел II.2) протекает через промежуточное образование изоцианата:



где $\text{R} = -(\text{CH}_2)_6-$, , $\text{ArO} = \text{O}_2\text{N}-$  $-$, $\text{O}_2\text{N}-$  $-$

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 $\eta_{\text{пр}} = 0,75$ дл/г. В этих же условиях высокомолекулярная полимочевина образуется и при использовании ароматического диамина ($\eta_{\text{пр}} = 1,34$ дл/г). Использование бис-2,4-динитрофенилкарбоната в этих реакциях приводит к худшим результатам (образуется полимер с $\eta_{\text{пр}} = 0,2 \div 0,4$ дл/г), 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» аминолита 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 $\eta_{\text{пр}} = 0,5 \div 0,7$ дл/г.

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° С 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 диизоцианатов или бисхлорформатов, 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 получают при строго эквимольном соотношении мономеров, независимо от того, протекает процесс гомогенно или гетерогенно.

Зависимость молекулярной массы полимера при синтезе полиамидов и полиуретанов от концентрации мономеров в случае гомогенных процессов при 25–30° С носит экстремальный характер с максимумом при концентрации мономеров 0,6 и 0,8–1,0 моль/л соответственно. При повышенных температурах (100–120° С) результаты поликонденсации в изученном интервале концентраций (0,2–1,2 моль/л) практически не зависят от исходной концентрации мономеров. При гетерогенной поликонденсации (синтез алифатических полиамидов 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 полиамиды (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 полиамидов 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 смещено 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 полиамидов 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 протоноинертной 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 родства к ГМФА («лиофобный эффект»), либо в усилении тормозящего «орто-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-I и П-II); 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-III и П-IV). 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 ($\eta_{\text{пр}} \leq 0,2 \div 0,4$ дл/г).

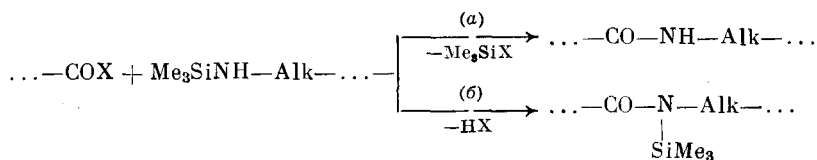
К остановке роста цепи в процессе низкотемпературной поликонденсации, как известно, может привести протонирование аминогрупп выделяющимися низкомолекулярными продуктами кислого характера. Однако, как было показано в разделе П.3, в случае слабых кислот, какими являются использованные нами фенолы, это 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 протоноинертных.

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



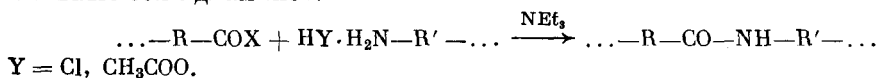
Поликонденсация последних с разнообразными активированными диэфирами, несмотря на более низкую нуклеофильность триметилсилили-

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 триметилсилилированными диаминами протекает в основном с образованием «нормального» амида (путь (а)) [141] (роль десилилирующего агента выполняет выделяющийся фенол НХ). Если в данной реакции путь (б) и реализуется, то количество триметилсилилированных амидных групп либо недостаточно для образования сшитых полимеров, либо скорость их ацилирования активированными эфирами значительно ниже скорости десилилирования [142]. Этим активированные диэфиры также выгодно отличаются от ди-хлорангидридов, которые при взаимодействии с триметилсилилированными диаминами в ряде случаев приводят к сшитым полимерам [141].

К достоинствам нуклеофилов данного класса следует отнести стабильность триметилсилилированных аминогрупп по отношению к алкиловым эфирам карбоновых кислот (что важно при использовании диаминов, содержащим сложноэфирные группы, см. ниже), а также выделение силилированного низкомолекулярного продукта реакции Me_3SiX , 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-оксисукцинимидных 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 диаминокислот — 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. Разноценность полимеров. М.: Наука, 1977. 302 с.
4. Holmer D. A., Pickett O. A., Saunders J. H. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. P. 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., Kanasugi 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., Кирмелашвили Л. И. и др. // Сообщ. АН ГССР. 1984. Т. 113. С. 533.
40. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Кирмелашвили Л. И. и др. // Acta Polymer. 1985. V. 36. P. 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. Рокички 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., Shibasaki Y., Nakahara H. // J. Macromol. Sci. 1981. V. 15A. P. 999.
49. Fukuda K., Shibasaki 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. B. 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 Б. Б. // 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. Лутманович А. А., Паписов И. М., Марков С. В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. С. 676.
70. Пат. 2625536. США // С. А. 1953. V. 47. 1000С.
71. Пат. 3056827. США // С. А. 1959. V. 58. 6753е.
72. Пат. 802847. ФРГ // С. А. 1951. V. 45. 5353b.
73. Staab H. A. // Berichte. 1957. B. 90. S. 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. IIА. 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., Винуц 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. Якубе Х.-Д., Ешкайт А. Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1985. 4550 с.
82. Kondo K., Miwa Y., Takemoto K. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. S. 1171.
83. Vucsevski D. // Industria Usoara. 1979. V. 26. P. 527.
84. Kovacs J., Gianotti R., Kappoor 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., Каргашева Е. В., Фрисман Э. В. и др. // Молекуляр. биология. 1980. Т. 14. С. 795.
87. D'Alagni M., Mignucchi 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. B. 5. S. 585.
91. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. S. 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. B. 46. S. 795.
94. Yamazaki N., Nakahata 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., Bendishvili 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. Колодяжный 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. P. 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. Пилюгин 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., Maccoll A. // Nature. 1964. P. 637.
120. Kirkien-Konasiewicz A., Maccoll 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., Хургин 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., Кунчулия 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. V. 186. S. 939.
142. Андреев С. М., Миронов Н. В., Давидович Ю. А. и др. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1978. С. 1789.
143. Юрганов 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