

УДК 678.02:66.095.3

© 1992 г.

**ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОНОМЕРЫ
В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ**

Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П.

Обзор посвящен одной из разновидностей активированной поликонденсации — методу «активных циклов», суть которого заключается во взаимодействии *бис*- и полифункциональных нуклеофилов с мономерами, содержащими различные гетероциклы (трех-, четырех-, пяти- и шестичленные циклы) в качестве электрофильтральных функциональных групп. Рассмотрены реакции полиаддитивного типа, сопровождающиеся раскрытием гетероцикла и в большинстве случаев подчиняющиеся закономерностям линейной поликонденсации. Показано, что многие из обсуждаемых реакций перспективны для синтеза функциональных полимеров, часто недоступных при использовании традиционных поликонденсационных методов.

Библиография — 139 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	161
II. Трехчленные гетероциклы	162
III. Четырехчленные гетероциклы	167
IV. Пятичленные гетероциклы	168
V. Шестичленные гетероциклы	187

I. ВВЕДЕНИЕ

Для синтеза гетероцелевых полимеров традиционно используют методы высокотемпературной или низкотемпературной поликонденсации; последние основаны на применении активированных форм мономеров — дихлорангидридов, *бис*-хлорформиатов и *бис*-карбамоилхлоридов, дизоцианатов и др. [1–5].

В последние годы распространение нашли новые поликонденсационные методы, основанные на нетрадиционных способах активации мономеров и условно названные «активированной поликонденсацией», причем определились пять основных ее направлений [6]. Два из методов активированной поликонденсации — «прямая поликонденсация» [7, 8] и метод «уходящих групп» [6] проанализированы в цитируемых работах.

Настоящий обзор посвящен третьей разновидности активированной поликонденсации — методу «активных циклов».

Суть метода заключается в том, что ряд гетероциклических соединений, характеризующихся повышенной реакционной способностью из-за внутримолекулярных электронных эффектов или напряжения цикла, взаимодействует с нуклеофилами с раскрытием цикла¹⁾, часто в мягких условиях. В результате образуются полимеры, которые трудно получить с помощью других методов поликонденсации, в особенности это касается функциональных полимеров. В обзор не вошли реакции с участием ди-

¹⁾ Такие процессы полимеробразования можно отнести к категории «полиаддитивных реакций с раскрытием цикла».

ангидридов тетракарбоновых кислот, которые лежат в основе синтеза термостойких полиимидов и подробно обсуждены в многочисленных монографиях и обзорах (см., например, работы [9–11]); не затрагиваются также реакции, протекающие без раскрытия гетероцикла, например, copолимеризация (также относящаяся к полиаддитивным процессам) или поликонденсация с участием гетероцикла, рассмотренные в обзоре [12].

Ряд полиаддитивных реакций с раскрытием цикла, в которых участвуют бифункциональные гетероциклические мономеры, в частности пятичленные *бис*-имида, рассмотрены в работе [12]. В настоящем обзоре мы попытались обобщить примеры использования разнообразных бифункциональных гетероциклических мономеров в полиаддитивных реакциях с раскрытием цикла, описать ряд свойств образующихся полимеров.

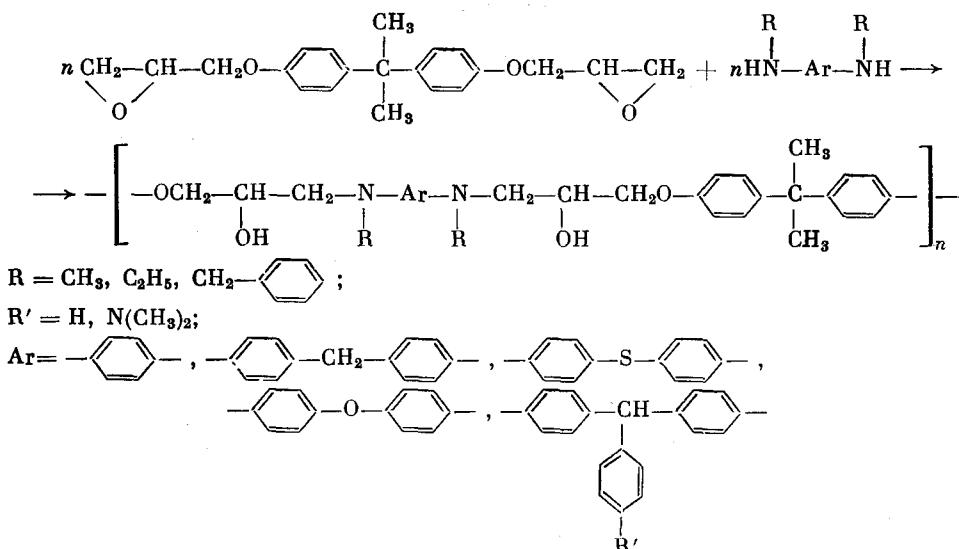
По отдельности рассмотрим трех-, четырех-, пяти- и шестичленные гетероциклические системы, содержащие атомы кислорода, азота, или кислорода (реже серы) и азота вместе.

И. ТРЕХЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

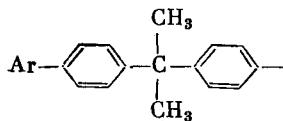
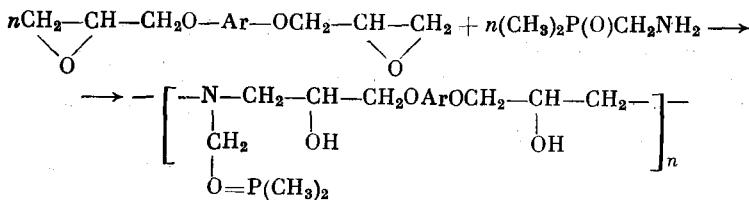
1. *бис*-Эпоксиды

Роль эпоксидных соединений в химии высокомолекулярных соединений общеизвестна. Не касаясь в данном обзоре широко распространенных процессов с применением эпоксидных смол, рассмотрим лишь некоторые сравнительно новые реакции синтеза полимеров с участием мономеров, содержащих оксирановые циклы.

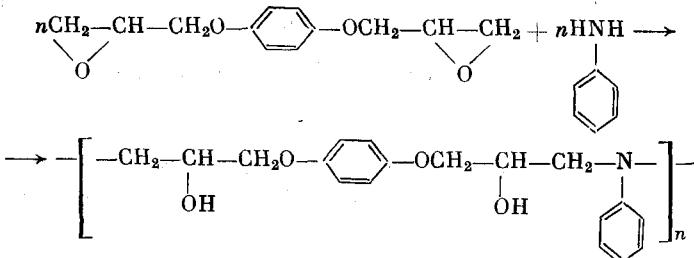
Известно, что взаимодействие диэпоксидных соединений с диаминами приводит к образованию спиртных полимеров [13, 14]. Херхольду с соавт. [15, 16] удалось осуществить синтез линейных полимеров ($M_n=8-18 \cdot 10^3$) — полиаминов с гидроксильными боковыми группами взаимодействием *бис*-глицидиловых эфиров *бис*-фенола-А с N,N' -алкилзамещенными ароматическими диаминами:



Используя в качестве мономера фосфорсодержащий первичный монамин получены линейные полиаминогидроксиэфиры ($M_n=12,2 \cdot 10^3$), характеризующиеся повышенной огнестойкостью [17]:



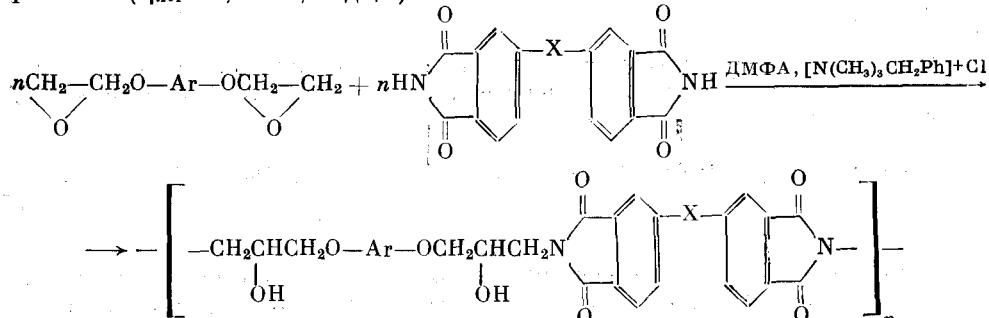
Близкую по сути реакцию осуществили Ивакура с соавт. [18], используя анилин в качестве нуклеофильного мономера:



В результате получены линейные полигидроксиаминоэфиры, обладающие волокнообразующими свойствами.

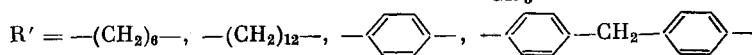
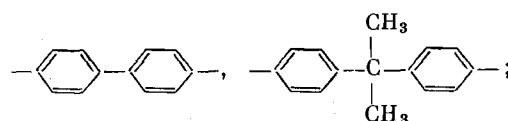
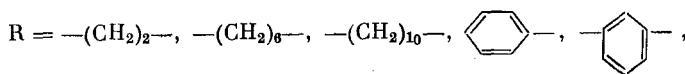
Интересной особенностью приведенных реакций является то обстоятельство, что первичные моноамины проявляют практическую функциональность ($\Phi_{\text{пр}}$) [19], равную двум.

Взаимодействием бисимидов с диэпоксидами [20] получены линейные полигидроксиалкилимиды, растворимые в полярных аprotонных растворителях ($\eta_{\text{доп}} = 0,10 - 0,19 \text{ дL/g}$):

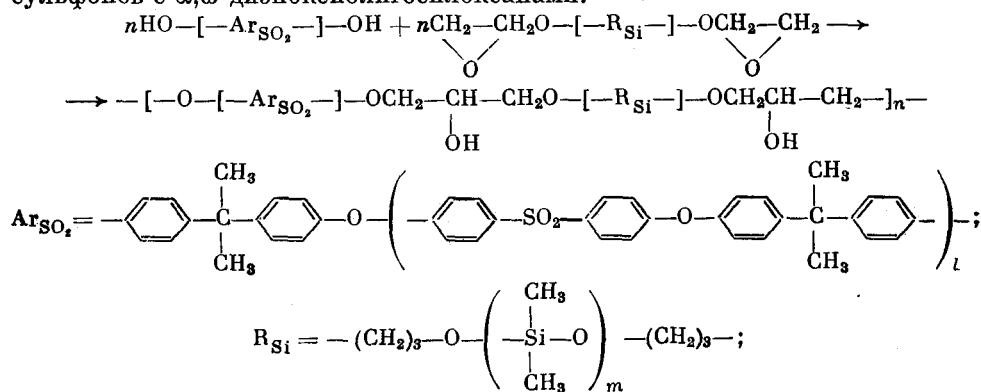


$$\text{Ar} = \text{--} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{--} \end{array} \text{--} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{--} \end{array} \text{--} ;$$

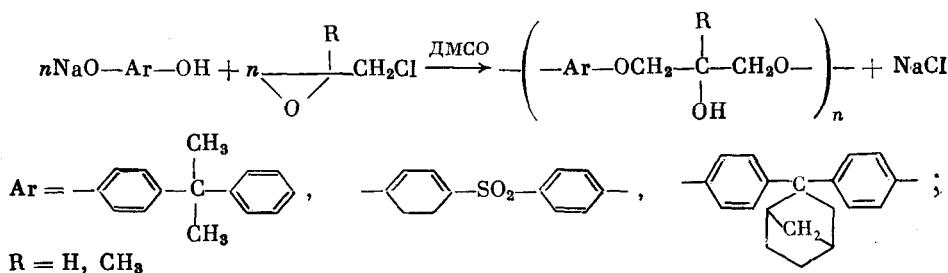
X = CO, COOROCO, CONHR'NHCO;



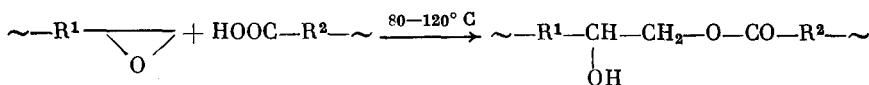
Подробно исследовав модельную реакцию между фенолом и эпоксидным циклом в расплаве [21], Марешаль с соавт. [22] успешно использовали ее для синтеза гидроксилсодержащих простых полиэфиров, в частности сегментированных полиэфиров взаимодействием α,ω -дифенилолигосульфонов с α,ω -диэпоксиолигосилоксанами:



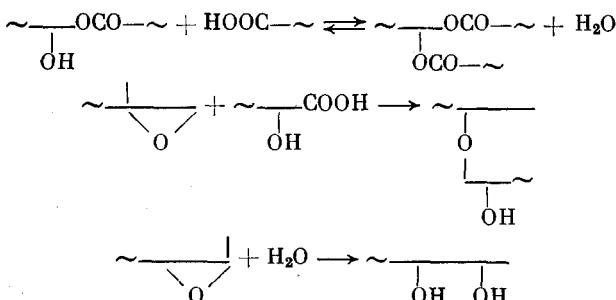
Куран и соавт. [23] получали гидроксилсодержащие простые полиэфиры в одну стадию, без предварительного синтеза *бис*-глицидиловых эфиров:



Основываясь на детальном исследовании реакции эпоксидов с карбоновыми кислотами удалось осуществить синтез линейных полиэфиров по схеме [24–26]:



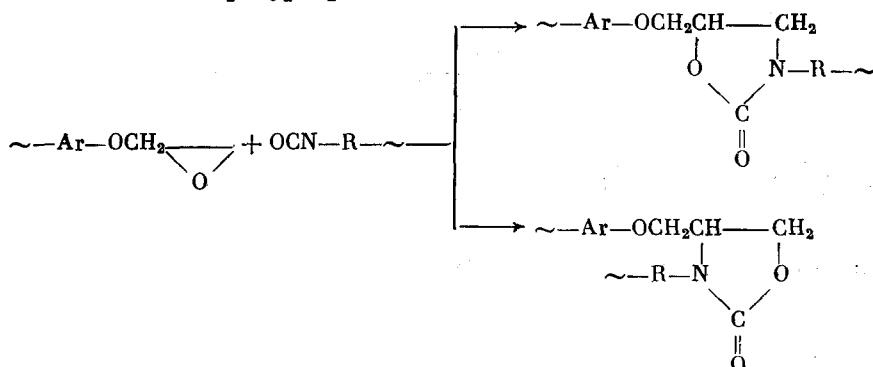
Установлено, что побочные реакции, в том числе с участием боковых гидроксильных групп, приводящие к спиртым полимерам протекает лишь при более высоких температурах.



Подавлению указанных нежелательных реакций способствует использование в качестве катализатора Cr(III)-дизопропилсалицилата вместо трехтиных аминов.

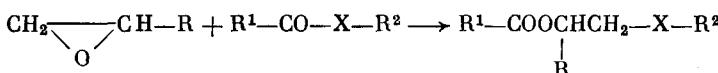
Полученные сложные полиэфиры с боковыми гидроксильными группами способны к дальнейшим полимераналогичным превращениям и могут представлять практический интерес, например, в качестве биодеградируемых носителей биоактивных начал и т. д.

Фриш с соавт. [27, 28] установили, что реакция бис-глицидиловых эфиров с дизоциантами может быть использована для синтеза полиоксазолидонов, причем образуется два изомерных цикла, соотношение которых зависит от температуры реакции:



Более подробно процессы синтеза полиоксазолидонов взаимодействием эпоксидов с изоцианатами рассмотрены в обзоре [29].

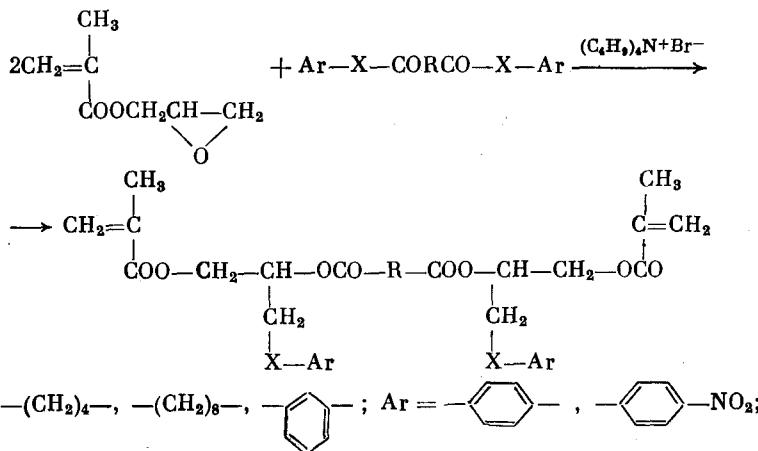
Коршак с соавт. [29–32] открыли интересную реакцию «внедрения» оксирановых циклов в гетеросвязь (сложноэфирную и амидную):



X = O, NH,

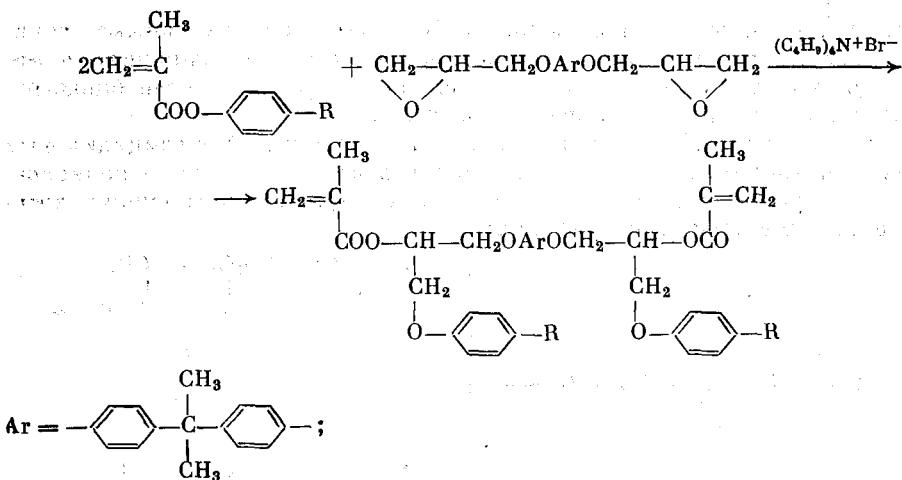
Эти реакции использовали для модификации свойств полиэфиров и полiamидов путем их взаимодействия с эпоксидными смолами.

Нишикубо и соавт. [33, 34] также установили, что глицидиловые эфиры реагируют с активированными диэфирами дикарбоновых кислот по приведенной выше схеме «внедрения», причем реакция протекает в условиях, позволяющих сохранить легко полимеризующиеся двойные связи:

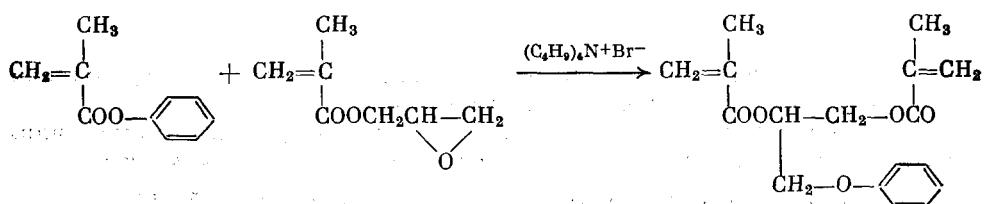


X = 0, S;

Бифункциональные ненасыщенные мономеры получали также по альтернативной схеме:



или:

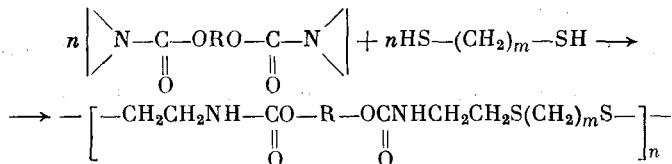


Реакция активированных диэфиров дикарбоновых кислот с оксириановым циклом, протекающая при повышенных температурах, была использована также для отверждения эпоксидных смол [34].

Описанные выше реакции «внедрения», по-видимому, можно использовать для синтеза линейных полимеров, распространив их на бифункциональные соединения. Такие процессы были бы перспективны для получения функциональных полимеров.

2. Производные азидида

Ивакура с соавт. [18, 35] еще в начале 60-х годов предложили оригинальный метод синтеза высокомолекулярных ($[\eta] \leq 1,4 \text{ дL/g}$) полиуретан-сульфидов. Суть метода заключается в алкилировании димеркаптанов полиметилен-бис-(N,N-этиленуретан)ами в диметилформамиде при $75\text{--}120^\circ\text{C}$ в присутствии триэтиламина:

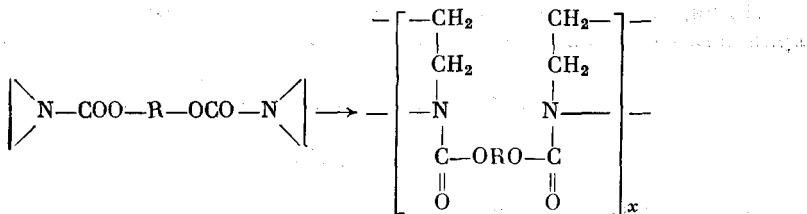


$\text{R} = -(\text{CH}_2)_4\text{--}_6$, транс-1,4-циклогексил, транс-гексагидро-1,4-ксилиленил.

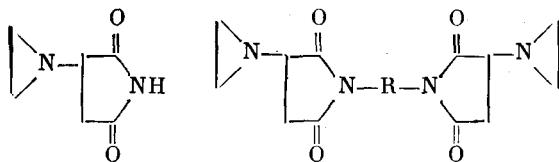
Установлено, что полиуретансульфиды, полученные по указанной полиаддитивной схеме, по термостойкости несколько превосходят анало-

тические полимеры, синтезированные межфазной поликонденсацией соответствующих бис-хлорформиатов с полиметилен-бис-(β -аминоэтилтой-эфир)ами; по остальным характеристикам полимеры полностью идентичны [35].

При повышенных температурах (в отсутствие димеркаптана) бис-(N,N-этиленуретан)ы подвергаются полимеризации с раскрытием цикла, образуя нерастворимые в органических растворителях полимеры:



В качестве мономеров были предложены также 3-(1-азиридинил)сукцинамид и N,N'-алкилен-бис-(1-азиридинил)сукцинамиды [36].

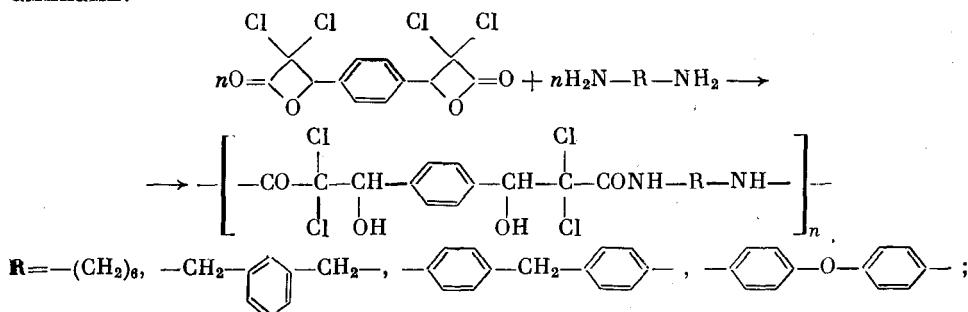


Указанные соединения полимеризуются при 125°С в расплаве с раскрытием имидного и иминного циклов с образованием сшитых полимеров; в соответствующих условиях они могут быть использованы в линейной поликонденсации.

III. ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

бис- β -Лактоны

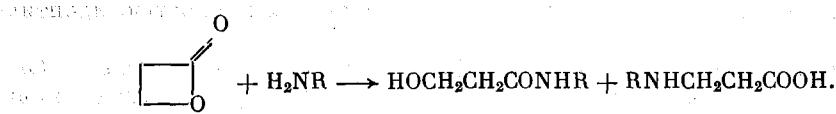
Известно, что β -лактоны из-за напряжения четырехчленного цикла проявляют высокую активность в реакциях с нуклеофилами [37]. Это обстоятельство успешно использовали Уеда и соавт. [38] для синтеза высокомолекулярных гидроксилсодержащих полиамидов ($\eta_{\text{вог}} \leq 1,12$ дL/г) взаимодействием 3,3'-*n*-фенилен-бис-(2,2-дихлор- β -пропиолактон)а с диаминами:



Примечательно, что высокомолекулярные полиамиды образуются даже с ароматическими диаминами в мягких условиях (20°С в среде неполярного диоксана (правда реакция при этом длится 12 дн.).

Установлено, что аминолиз указанного бис- β -лактона протекает исключительно с разрывом связи O-ацил, в то время, как в незамещенном

пропиолактоне происходит также расщепление связи O-алкил с образованием $\text{N-замещенной } \beta\text{-аминокислоты}$:

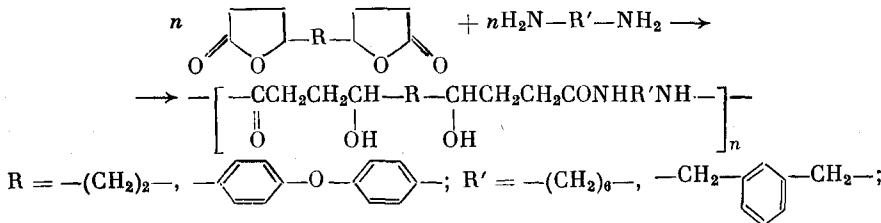


По-видимому, в бис-лактоне оказывается влияние двух атомов хлора, приводящих к дополнительной активации карбонильной группы.

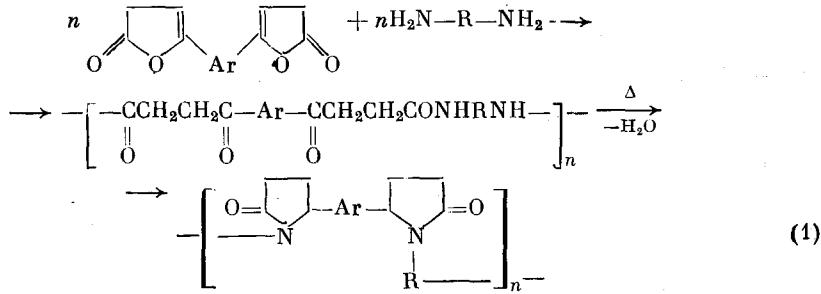
IV. ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

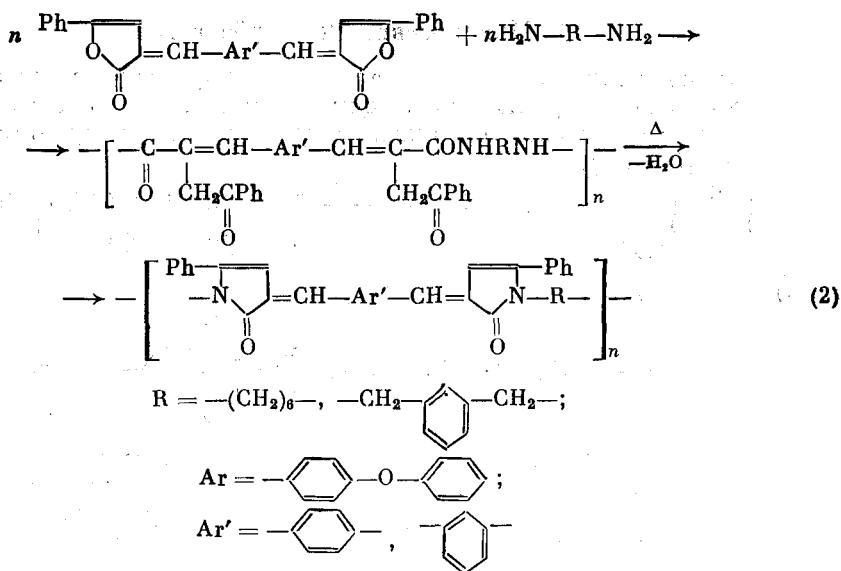
1. бис-γ-Лактоны

Ненасыщенные γ -лактоны значительно уступают в активности β -лактонам, однако, превосходят соответствующие линейные аналоги — алкиловые эфиры карбоновых кислот, проявляющие исключительно низкую активность в реакциях аминолиза [39—43]. Взаимодействием *бис*- γ -лактона с алифатическими диаминами ($65=80^\circ\text{C}$, продолжительность 20 дн, реакционная среда — спирты, диэтиленгликоль) получены гидроксилосодержащие гидрофильные полиамиды с $\eta_{\text{дл}} \leq 0,53$ дл/г [44, 45]:

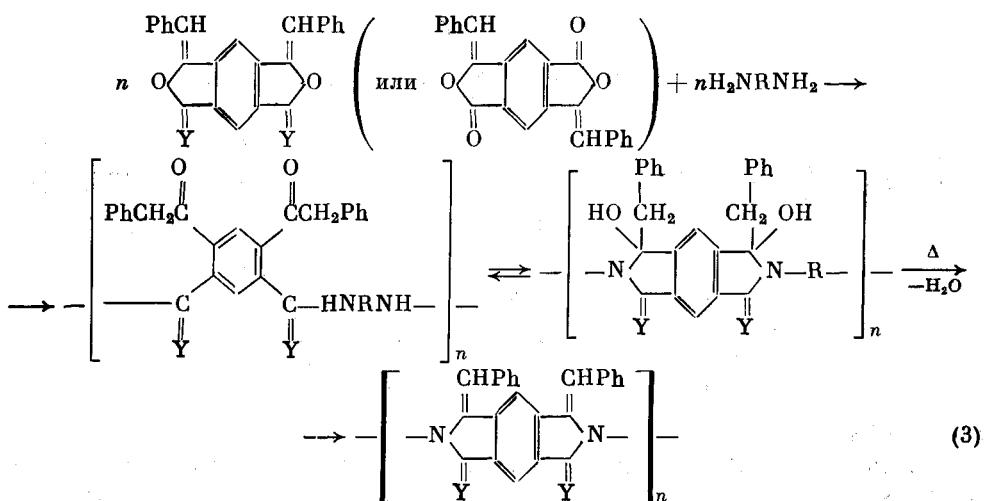


Более активны в реакциях аминолиза ненасыщенные бис- γ -лактоны. При их взаимодействии с алифатическими диаминами получены полиамиды с $\eta_{\text{Дор}} \leq 0,8$ дЛ/г [45, 47]. В данном случае эффект напряжения цикла, по-видимому, не проявляется в «чистом» виде, поскольку ненасыщенные лактоны являются циклическими аналогами виниловых эфиров, которые более активны в реакциях аминолиза, чем их насыщенные аналоги [39] в силу большей электроотрицательности винильной группы по сравнению с алкильной. Дополнительной движущей силой при отходе «ненасыщенного спирта» может являться легкость его изомеризации в устойчивый кетон. Здесь же отметим, что если при взаимодействии диаминов с насыщенными бис-лактонами образуются гидроксилсодержащие полиамиды, то при реакции с ненасыщенными бис-лактонами получаются поликетоамиды, содержащие кетогруппы либо в основной (реакция (1)) [47], либо в боковой (реакция (2)) цепи [46]:





Аналогично реагируют с диаминами бис-бензилиденовые производные пиromеллитового [48] и пиromеллитдитионового [49] ангидридов (пиromеллитиды):

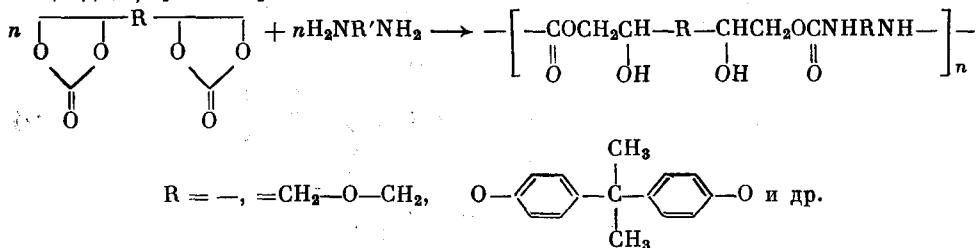


$\text{Y} = \text{O}$ [48], S [49].

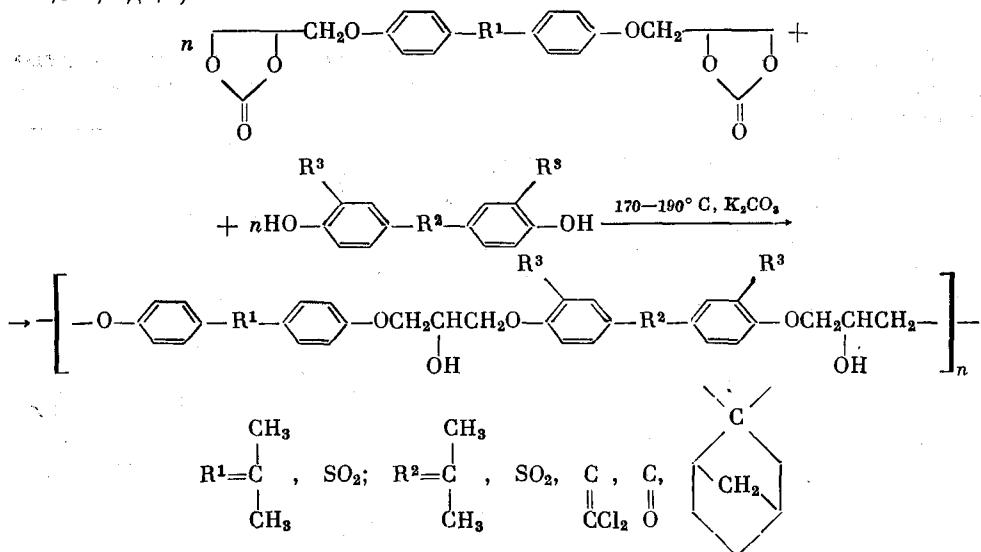
Синтезированы также другие 3,5- и 3,7-дизамещенные пиromеллитиды (см., например, [49] и литературу цитированную там). Показано, что бензилидензамещенные пиromеллитиды в реакциях с диаминами активнее фенилзамещенных, а серосодержащие — активнее кислородсодержащих аналогов. Циклодегидратацией промежуточных поликетоамидов (или циклических гидроксиформ, см. реакцию (3)) получены полиимиды, отличающиеся хорошей термостойкостью и растворимостью в органических растворителях. Отметим, что циклодегидратацию до соответствующих полимерных гетероциклических соединений претерпевают и упомянутые выше поликетоамиды (см. схемы реакций (1) и (2)).

2. Циклические бис-карбонаты

В реакцию поликонденсации с алифатическими диаминами с раскрытием цикла легко вступают также циклические бис-карбонаты. При этом образуются гидроксилсодержащие, гидрофильные полиуретаны ($\eta_{sp} \leq 1,0$ дL/g) [50–53]:



Установлено [54], что циклические бис-карбонаты в расплаве или в среде полярного, аprotонного растворителя (диметилсульфоксид, сульфолан) при 170–190°C в присутствии K_2CO_3 алкилируют бис-фенолы, приводя к образованию гидроксилсодержащих простых полиэфиров²⁾ ($\eta_{sp} = 0,3\text{--}0,7$ дL/g):



$\text{R}^2 = \text{H, CH}_3$

Сообщалось о синтезе полимеров взаимодействием ангидридов ненасыщенных дикарбоновых кислот (малеиновой, итаконовой, циклогексен-1,2-дикарбоновой и др.) с циклическими карбонатами (этилен- и пропиленкарбонатом), причем в зависимости от условий реакции образуются либо спиртовые, либо линейные полимеры с $\eta_{log} \leq 0,21$ дL/g [55]. Указанную реакцию, по-видимому, можно распространить и на циклические бис-карбонаты.

Синтезы с участием циклических бис-карбонатов достаточно привлекательны, поскольку с одной стороны, мономеры получаются взаимодействием диэпоксидов (представляющих самостоятельный интерес в качестве исходных мономеров, см. гл. II) с CO_2 , а с другой стороны, полимеры, в частности полиуретаны, получаются по схеме, исключающей использование высокотоксичного фосгена.

²⁾ Полимеры данного класса получаются также взаимодействием бис-фенолов с диэпоксидами или эпихлоргидрином (см. гл. II).

3. бис-Азлактоны

а) Насыщенные бис-азлактоны

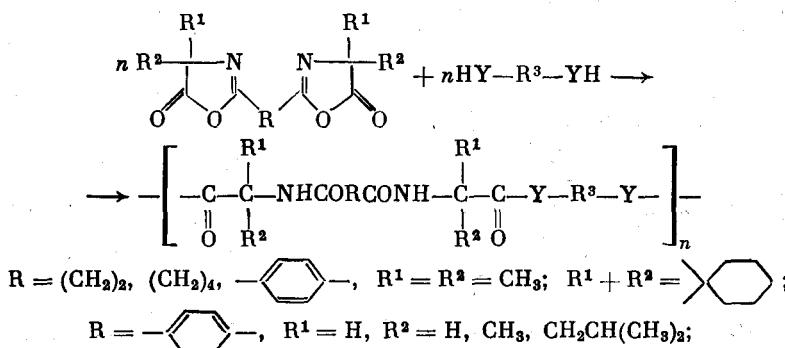
Одними из первых представителей циклических бифункциональных мономеров данного класса были насыщенные азлактоны – 2,2'-*n*-фенилен(или полиметилен)-бис-(оксазолин-5-он)ы, впервые синтезированные циклизацией N,N'-диацил-бис- α -аминокислот ³⁾ и использованные для синтеза полимеров Кливером и Праттом в 1955 г. [56, 57].

Отметим, что азлактоны содержат изоимидный структурный фрагмент $-\text{N}=\text{C}-\text{O}-\text{CO}-$, отличающийся высокой склонностью к взаимодействию с нуклеофилами [58–60]. Аддукты карбодиимидов и карбоновых кислот, содержащие аналогичные структурные элементы, также отличаются исключительно высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофилам [61, 62]. Это обстоятельство, наряду с напряжением цикла, по-видимому, и обуславливает высокий ацилирующий потенциал азлактонов. Необходимо, однако, отметить, что в линейных изоимидах, из-за свободы внутримолекулярного вращения, возможно ускорение реакции аминолиза за счет алхимерного содействия со стороны изоимидного атома азота в переходном комплексе, что должно быть затруднено в циклических аналогах (азлактонах), хотя нельзя полностью отрицать существование подобного эффекта и в последнем случае:

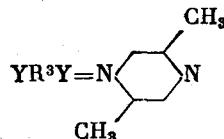
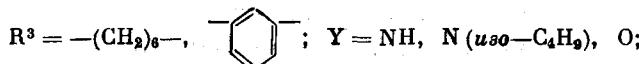


Изучение кинетики анилиниолиза 4,4'-*R*-замещенных 2,2'-*n*-фенилен-бис-(оксазолин-5-он)ов [63] показало, что по реакционной способности они сопоставимы с *n*-нитрофениловыми эфирами алифатических карбоновых кислот [64, 65]; при этом также показано, что 2,2'-*n*-фенилен-бис-(оксазолин-5-он)ы относятся к категории мономеров с независимой реакционной способностью функциональных групп и радикал *R* в положении 4 азлактонного цикла сравнительно мало влияет на их активность.

Кливер и Пратт [57] использовали разнообразие 2,2'-*n*-фенилен-бис-(оксазолин-5-он)ы для синтеза регулярно чередующих полимеров, главным образом полiamидов, содержащих α -аминокислотные фрагменты в основных цепях макромолекул:

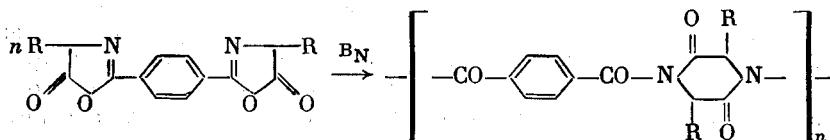


³⁾ Получали взаимодействием дихлорангидридов дикарбоновых кислот с α -аминокислотами [56].



Высокомолекулярные полiamиды были получены на основе алифатических диаминов; ароматический диамин и алифатический диол приводили к синтезу низкомолекулярных полимеров.

Установлено [57], что в присутствии третичного амина (B_N) 2,2'-*n*-фенилен-бис-оксазолиноны претерпевают «гомополимеризацию» с образованием поли(N,N' -терефталоил-дикетопиразина):

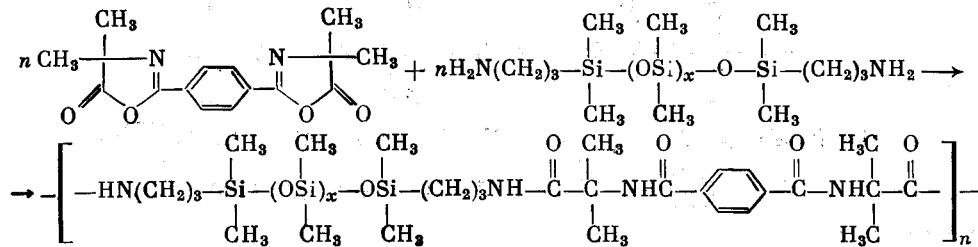


Указанные соединения представляют собой полимерные формы ацил-лактамов («активированных амидов»), характеризующихся повышенной активностью по отношению к нуклеофилам [6] и, аналогично полиангидридам [66], могут найти применение в качестве быстро разрушаемых материалов медико-биологического назначения.

Впоследствии другие исследователи [67-70] также получили различные 2,2'-*n*-фенилен-бис-(оксазолин-5-он)ы и использовали их для синтеза полiamидов регулярного строения. В работе [68] предложен несколько иной путь синтеза N,N'-диацил-бис- α -аминокислот — взаимодействием динитрилов с α -оксикислотой (бензиловой) по Риттеру.

Ассортимент α -аминокислот, используемых для синтеза 2,2'-*n*-фенилен-бис-(оксазолин-5-он)ов значительно расширен в работе [71]. В результате получены полиамиды и сополиамиды, содержащие ферментоспецифические боковые группы в макромолекулах и склонные к биодеградации [72]. Указанные полиамиды проявляют хорошую биосовместимость и перспективы в качестве хирургических материалов [73, 74]. Высокая скорость взаимодействия 2,2'-*n*-фенилен-бис-(оксазолин-5-он)ов с алифатическими диаминами [71] определила возможность получения блоксополимеров на основе телехелических олигопептидов, содержащих концевые аминогруппы. Такие блоксополиамиды претерпевают биодеструкцию с повышенной скоростью [72, 75] и перспективны в качестве лекарственных депо.

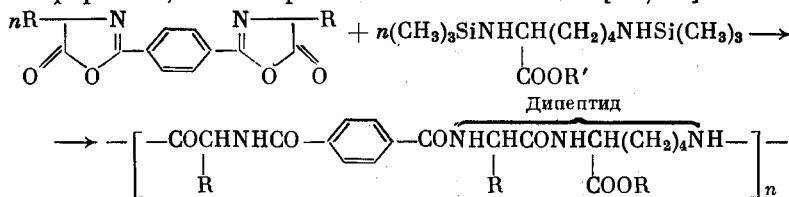
Чередующийся блоксополимер был получен также на основе телехелических олигосилоксанов [76]:



• 15

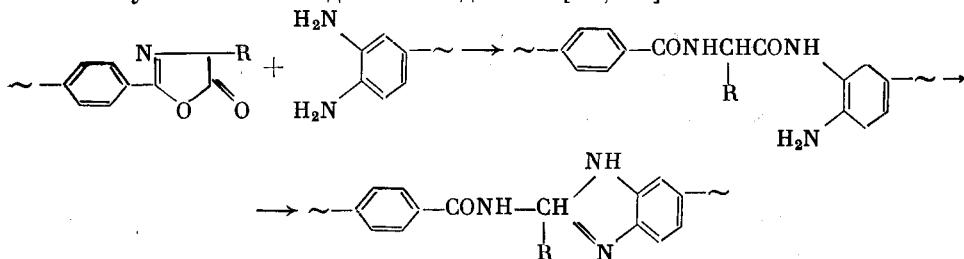
Показано, что *bis*-(оксазолин-5-он)ы взаимодействуют с N,N'-триметилсилированными диаминами с образованием высокомолекулярных полiamидов ($\eta_{\text{пп}} \leq 0,68 \text{ дL/g}$) [75].

Эта реакция успешно была использована для получения полиамидов с дипептидными фрагментами при использовании в качестве диамина алкиловых эфиров N^a, N^e -бис- trimетилсилил-*L*-лизина [75, 77]:



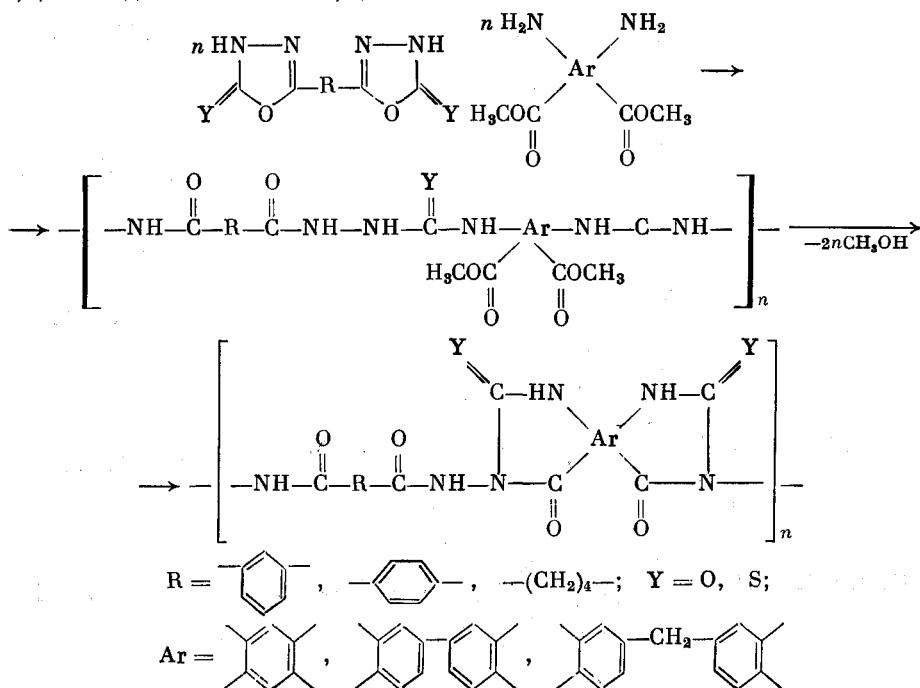
$\mathbf{R}' = \mathbf{CH}_3, \mathbf{C}_2\mathbf{H}_5;$

Взаимодействием 2,2'-*n*-фенилен-бис-(оксазолин-5-он)ов с тетраами-нами получены полиамиодобензимидазолы [78, 79]:



Насыщенные пятичленные бис-азлактоны, использованные для синтеза полимеров, приведены в табл. 1.

Ивакура с соавт. [80, 81] в качестве бифункциональных циклических мономеров в поликонденсации с *бис-о-аминоэфирами* использовали пятичленные азлактоны с двумя атомами азота в цикле — 2,2'-арилен(или алкилен)-*бис*-(1,3,4-оксадиазолин-5-он)ы и 2,2'-арилен(или алкилен)-*бис*-(1,3,4-оксадиазолин-5-тион)ы:



Насыщенные пятичленные *бис*-азлактоны, использованные для синтеза полимеров

Бис-азлактон	Ссылки
	[56]
	[56, 57]
	[56, 57]
	[68—70]
	[67]
	[56, 57, 71, 78, 79]
	[56, 57, 78, 79]
	[46, 47, 71, 75]
	[56, 57, 67, 71, 75]
	[71, 75]

Таблица 1 (продолжение)

Бис-азлактон	Ссылки
	[71, 75]
	[71, 75]
	[71, 75]
	[71, 75]
	[75]
	[75]
	[71, 75]
	[78, 79]

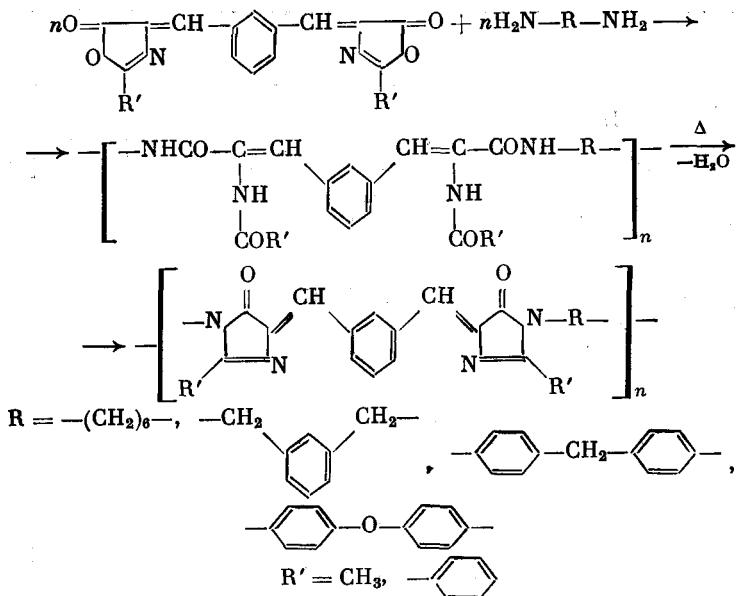
* Ad = адамантил

Реакцию проводили в среде *m*-крезола при 180°С (Y=O [80]; η_{sp} полученных полиамидхиназолиндионов 0,09–0,27 дL/г) или при 150–160°С (Y=S [81]; η_{sp} полученных полиамидхиназолин-4-он-2-тионов 0,07–0,31 дL/г); сравнительно мягкие условия реакции в последнем случае можно связать с большей активностью серосодержащего аналога.

б) Ненасыщенные азлактоны

Имаи и Уеда с соавт., которые внесли весомый вклад в развитие метода «активных циклов», осуществили синтез ненасыщенных бис-азлакто-

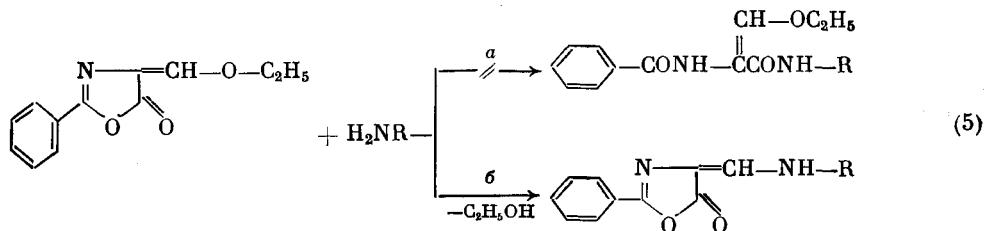
нов [82] и исследовали их поликонденсацию с диаминами:



Установлено, что ненасыщенные бис-азлактоны обладают реакционной способностью достаточной для синтеза полимеров ($\eta_{\text{вог}}=0,17-0,51 \text{ дL/g}$), однако, как и следовало ожидать [83], уступают насыщенным аналогам. По всей вероятности, причину более низкой активности ненасыщенных азлактонов следует искать как в сопряжении гетероциклической карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью, приводящем к понижению ее электрофильности, так и в кольцевом сопряжении электронов, стабилизирующем азлактонный цикл в целом.

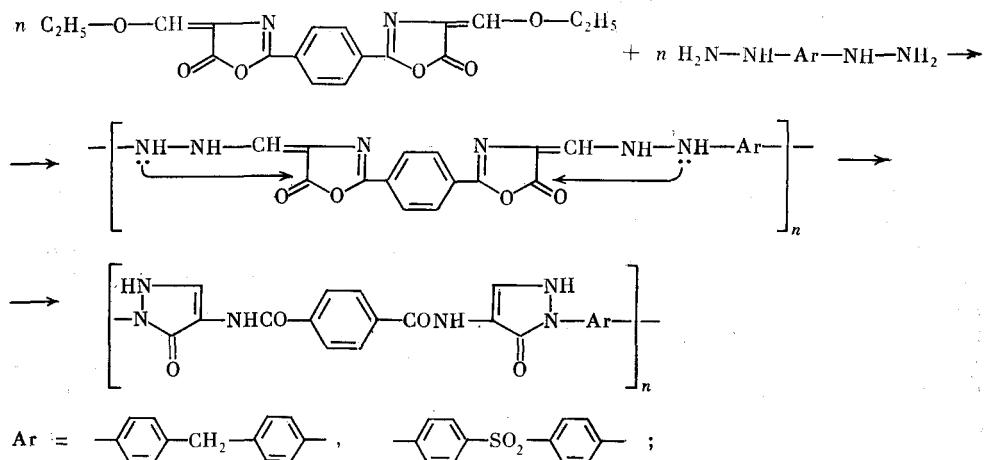
Авторы высказали предположение, что образовавшийся ненасыщенный полiamид с боковыми амидными группами (при $\text{R}=(\text{CH}_2)_6$ и $\text{R}'=\text{CH}_3$ в области 200°C претерпевает циклодегидратацию с образованием соответствующего полиимидазолона (реакция (4)).

Интересно отметить, что если 2,2'-*n*-фенилен-бис-азлактон в качестве заместителя в 4,4'-положениях содержит этоксиметиленовую группировку, то цикл стабилизируется настолько, что не раскрывается под воздействием аминов и вместо реакции ацилирования (5, a) протекает реакция нуклеофильного замещения (5, b):

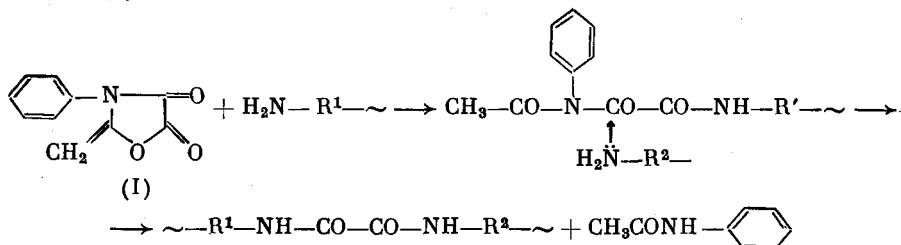


Этот факт установлен авторами [84-87], которые при взаимодействии соответствующего бис-азлактона с диаминами вместо ожидаемых полiamидов получили высокомолекулярные полиенамины, содержащие азлактонные циклы в основных цепях макромолекул. Аналогично протекает на первой стадии поликонденсация бис-азлактона с ароматическими дигидразинами. В данном случае, однако, наблюдается дальнейшее развитие

рекции с участием второго атома азота гидразина, сопровождающееся раскрытием азлактонного цикла и внутримолекулярной перегруппировкой [86]. В результате образуются высокомолекулярные ($\eta_{\text{пог}}=0,5-1,23 \text{ дL/g}$) полиамидиразолины:



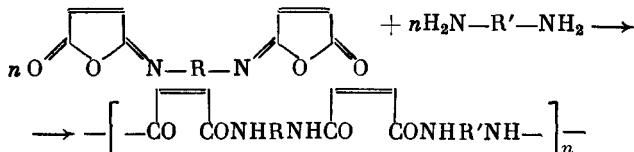
Оригинален метод синтеза полиоксамидов, основанный на использовании ненасыщенногоmonoазлактона — 2-метилен-3-фенилидоксазолидин-4,5-диона (I), проявляющего $\Phi_{\text{пр}}=2$. При взаимодействии указанного соединения с диаминами на первой стадии происходит раскрытие цикла, а на второй — аминолиз с отщеплением ацетанилида и образование полиоксамида ($\eta_{\text{лог}} \leq 0,35 \text{ дL/g}$) [88]:

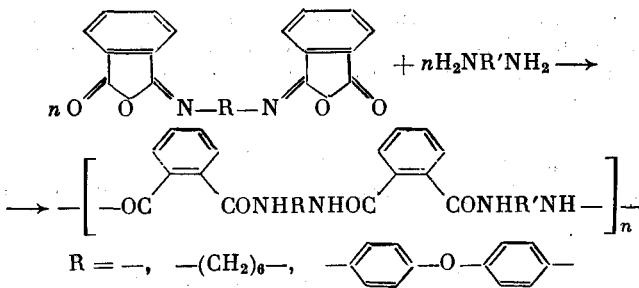


Данный процесс является своеобразным сочетанием двух методов активированной поликонденсации — метода «активных циклов» и метода «уходящих групп» («активных амидов») [6].

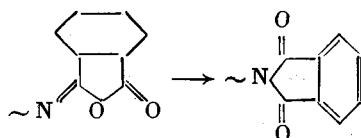
4. Циклические бис-изоимиды и бис-имиды

В работах [89–91] синтезированы различные *бис*-изоимиды, являющиеся структурными изомерами рассмотренных выше *бис*-азлактонов. Как и следовало ожидать, изоимиды легко реагируют с алифатическими диаминами в среде аprotонных, полярных растворителей при комнатной температуре, приводя к соответствующим полиамидам:



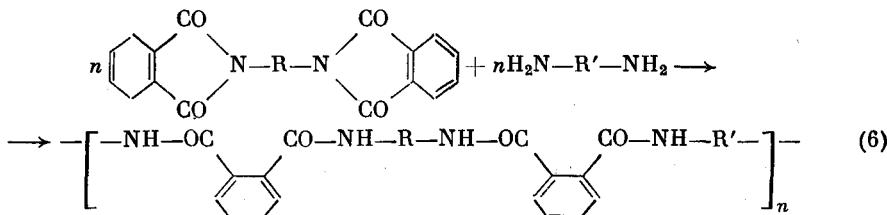


Более реакционноспособными оказались *бис*-малеинизоимиды, взаимодействие которых с *m*-ксилилендиамином в среде N-метилпирролидона завершается за 1 ч [89]; с ароматическим 4,4'-диаминодифенилоксидом они реагируют намного медленнее и реакция завершается только через 3 дн. Полиамиды на основе *бис*-малеинизоимидов имели более высокие вязкостные характеристики ($\eta_{\text{внр}} \leq 0,7$ дL/g), чем на основе *бис*-изофталимидов ($\eta_{\text{внр}} \leq 0,26$ дL/g). Это, помимо низкой скорости основной реакции, связывают с легкостью изомеризации последних до соответствующих фталимидов, что приводит к остановке роста цепи [90]:



По этой же причине нежелательно применение высоких температур с целью интенсификации реакции *бис*-изофталимидов с диаминами.

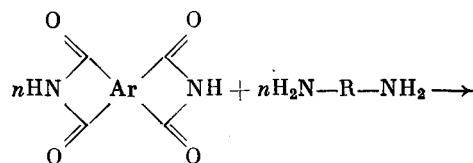
Было, однако, показано, что в определенных условиях (в среде сухих органических растворителей (толуол, 20–95°C) полиметилен-*бис*-фталимиды взаимодействуют с алифатическими диаминами с раскрытием цикла, приводя к образованию полифталимидов ($[\eta] \leq 0,32$ дL/g) [92, 93]:

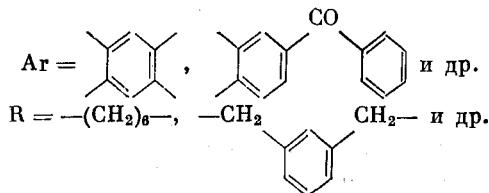
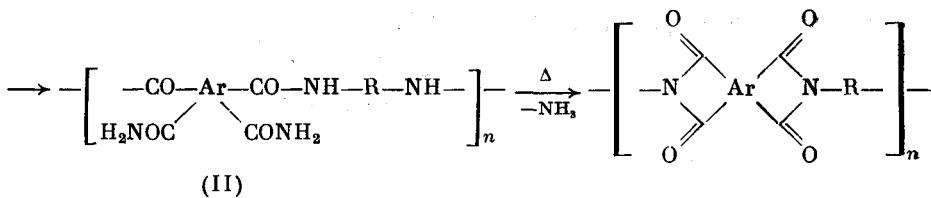


$\text{R} = \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}, \text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}, \text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---}, \text{---}(\text{CH}_2)_{10}\text{---}$

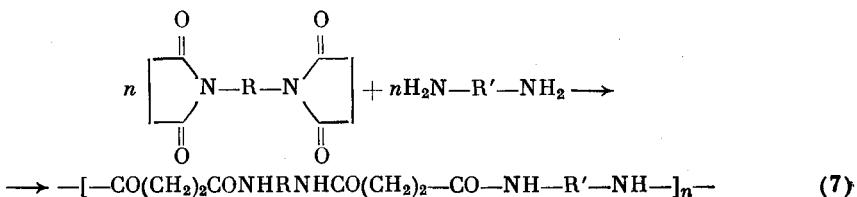
Интересно отметить, что реакция (6) не идет в присутствии воды. В то же время взаимодействие других *бис*-имидов (см. ниже) с диаминами лучше протекает в водной среде.

Так, например, Жубанов с соавт. [94, 95] взаимодействием имидов ароматических тетракарбоновых кислот с алифатическими диаминами в водной суспензии при комнатной температуре синтезировали полииамидо-амиды (II), циклизацией которых при 200–250°C получали алкилароматические полииимида:





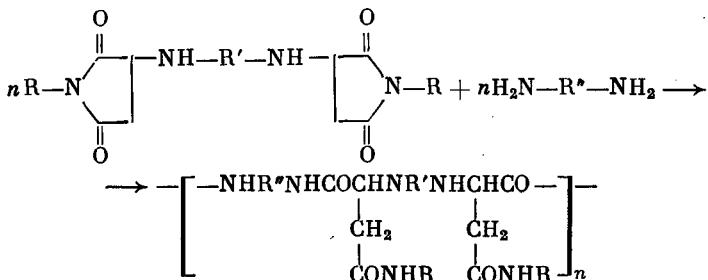
В отличие от ароматических фталимидов (имидный цикл стабилизирован сопряжением с бензольным кольцом), алифатические имиды, в частности N,N' -алкилен-бис-сукцинимиды, более склонны к взаимодействию с алифатическими диаминами с раскрытием имидного цикла, образуя соответствующие полисукцинамиды:



Кагия и соавт. [96] проводили указанную реакцию в расплаве при 200°C и получили полiamиды с $\eta_{\text{пп}} = 0,2\text{--}0,5 \text{ дL/g}$.

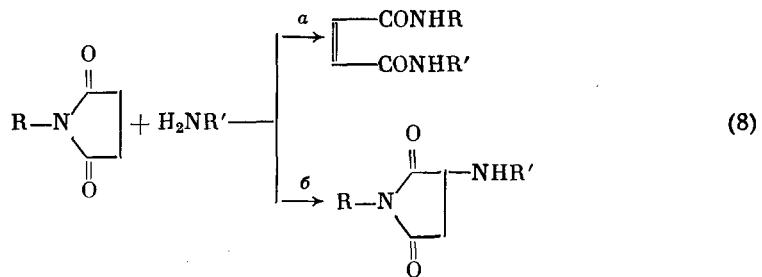
В работе [97] установлено, что данная реакция лучше протекает (причем в мягких условиях $-0\text{--}20^\circ\text{C}$) в водном эталоне, приводя к образованию полисукцинамидов с молекулярной массой до $20\cdot 10^3$. Интересно отметить, что в сухих, а также в полярных аprotонных растворителях реакция (7), в отличие от реакции (6) практически не идет.

В качестве исходных мономеров в реакциях, аналогичных реакции (7) использовали также диимида бис-аспарагиновой кислоты [98]:

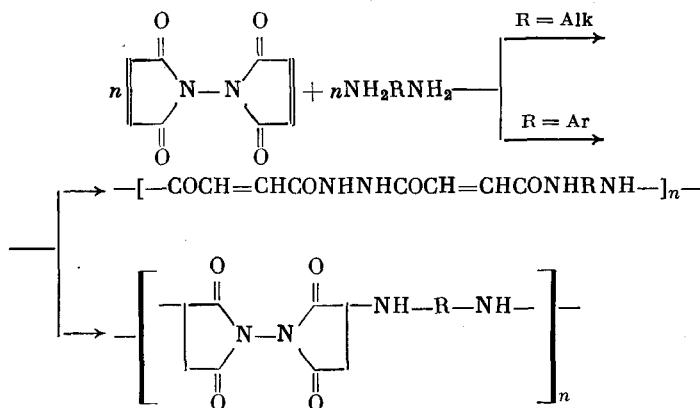


Раскрываться под воздействием аминов способны и циклоимиды на основе ненасыщенных кислот — малеиновой, цитраконовой и др. [99], причем эта реакция также протекает в водной среде (реакция (8, a)); в безводных органических растворителях происходит присоединение ами-

на к двойной связи (реакция (8, б)) [100]:

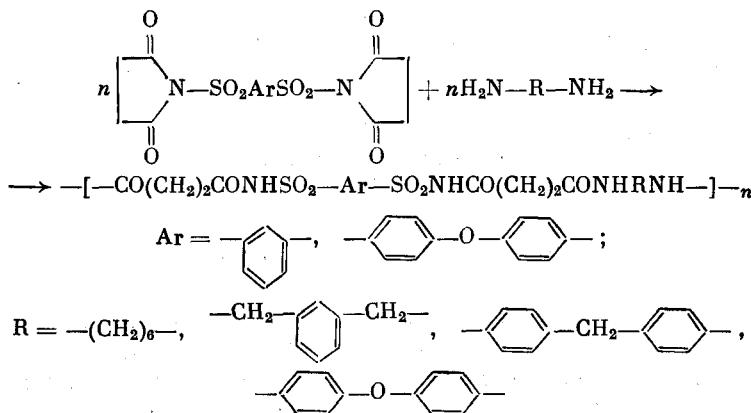


Направление реакции зависит и от природы амина [100]. Так, например, N,N' -бис-малеинимид в среде *m*-крезола при 65°C с алифатическими диаминами образует полиамиды ($\eta_{\text{вог}} \leq 0,98 \text{ дл/г}$), в то время как в случае ароматических диаминов происходит присоединение по двойной связи с образованием полисукцинимидов ($\eta_{\text{вог}} \leq 0,56 \text{ дл/г}$):

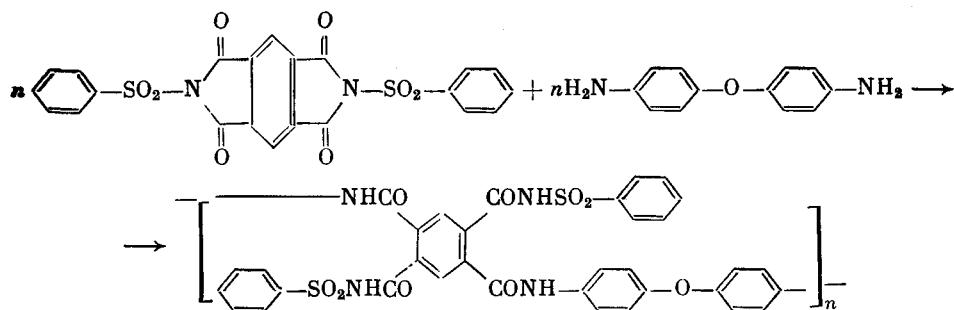


Отметим, что полиамиды на основе 1,2-дикарбоновых кислот перспективны в качестве «самоуничтожающихся» полимеров, поскольку соседние амидные группировки способствуют гидролитическому распаду друг друга [101].

Более реакционноспособными в реакциях с аминами оказались «активированные» имиды, содержащие электроноакцепторные группировки при атоме азота. Так, например, установлено, что N,N' -арилендисульфонил-бис-сукцинимиды взаимодействуют с диаминами в среде *N*-метилпирролидона при $10-20^{\circ}\text{C}$ с образованием полиамидов с $\eta_{\text{вог}} \leq 0,4 \text{ дл/г}$ [102]:

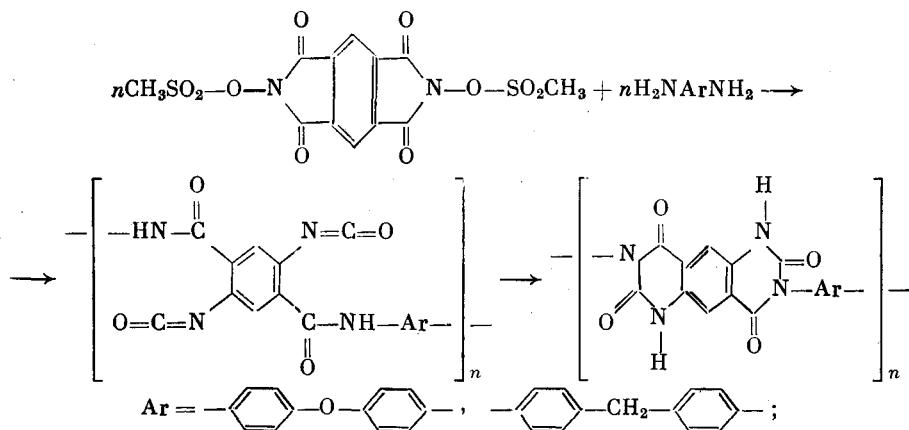


Аналогично, при комнатной температуре протекает реакция *N,N'*-бис-(фенилсульфонил)пиромеллитимида с ароматическим диамином ($\eta_{\text{вог}}$ образовавшегося полиамида 0,74 дL/g) [103]:

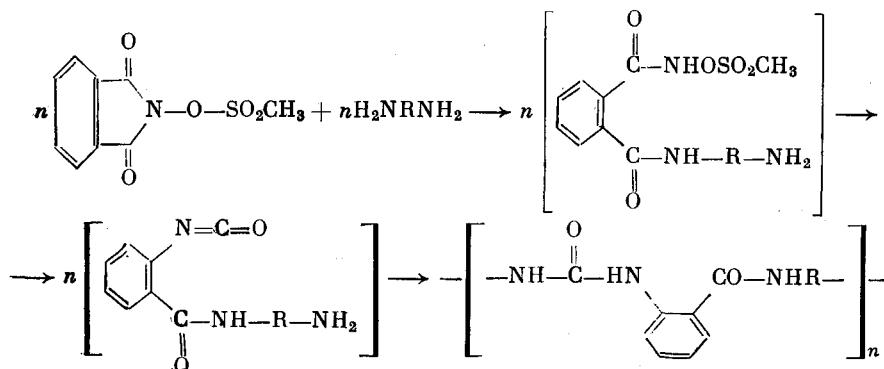


Отметим, что взаимодействие *N*-арилсульфонилимидов с диаминами протекает с раскрытием цикла без разрыва связи =N-SO₂-, в то время как при аминолизе *N*-ацилимидов преимущественно разрывается внециклическая связь =N-CO- с отходом соответствующего имида [6].

К существенной активации имидного цикла приводит также мезилоксигруппа. В данном случае образующаяся мезилгидроксамовая кислота претерпевает перегруппировку Лоссена, в результате чего образуются полихиназолиндоны ($\eta_{\text{вог}} \leq 0,25$ дL/g) [104]:

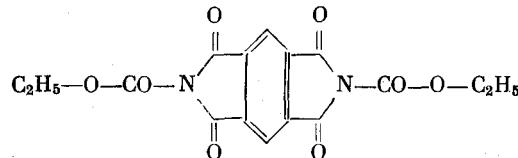


Благодаря указанной выше перегруппировке *N*-мезилфталимид с диаминами (при мольном соотношении 1:1) проявляет $\Phi_{\text{пр}}=2$, приводя к образованию полибензамидомочевин [105]:



Синтезированные полимеры имеют невысокие вязкостные характеристики ($\eta_{\text{дл}}=0,12-0,34$ дL/г), что, по-видимому, связано с обрывом цепи в результате циклизации промежуточного изоцианата до соответствующего хиназолиниона.

К активации фталимидного цикла в реакциях с аминами приводит также и этоксикарбонильная группа [106]. Так, например, N,N'-бис-(этоксикарбонил) пиромеллитимид

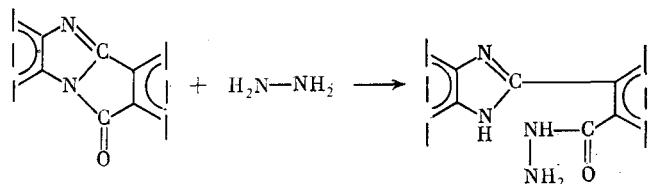


значительно превосходит в реакционной способности незамещенный пиромеллитимид, однако, уступает рассмотренному выше N,N'-бис-фенилсульфонильному производному; последний в свою очередь менее активен, чем пиромеллитовый диангидрид. N-замещенные пиромеллитимиды, равно как и пиромеллитовый дитиоангидрид, были введены в поликонденсацию [107] в процессе поиска более совершенных методов синтеза полипиромеллитимидов. Существенным преимуществом указанных соединений является легкость циклизации преполимеров, полученных на их основе, по сравнению с полiamидокислотой, синтезированной через пиромеллитовый диангидрид.

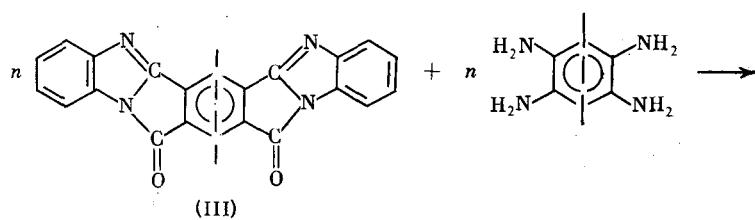
Более подробно реакции полимерообразования с участием циклоимидов (как с раскрытием, так и без раскрытия имидного цикла) рассмотрены в обзоре [12].

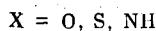
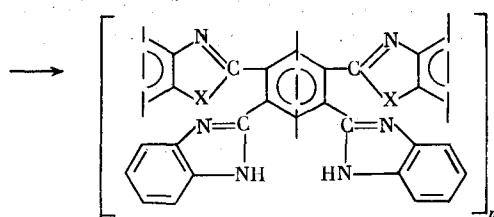
5. Циклические бис-амиды

В 1969 г. Коршак с соавт. [108] установили, что бензоиленбензимидазолы (бензимидазопирролоны) представляют собой внутримолекулярные активированные амиды (в дальнейшем их нециклические аналоги получили широкое распространение для синтеза полiamидов [6]), легко взаимодействуют с высокоосновным нуклеофилом (гидразином) в мягких условиях:

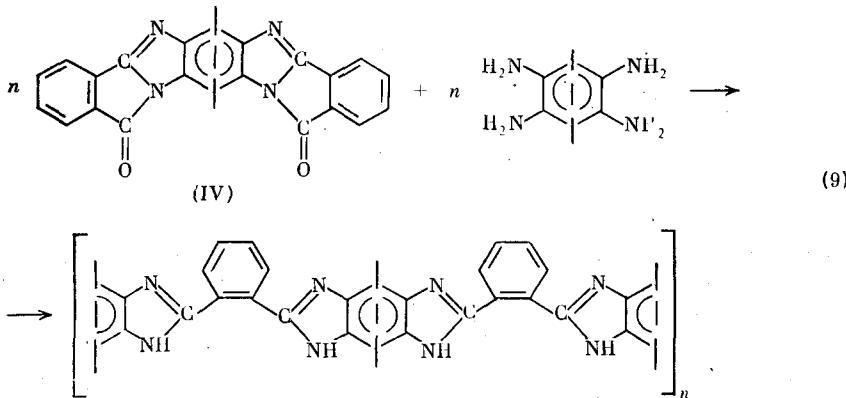


В дальнейшем бис-бензоиленбензимидазолы (III, IV) успешно были использованы в качестве мономеров как для синтеза разнообразных полибензазолов с o-бензимидазольными заместителями в основных цепях макромолекул [109-111]:



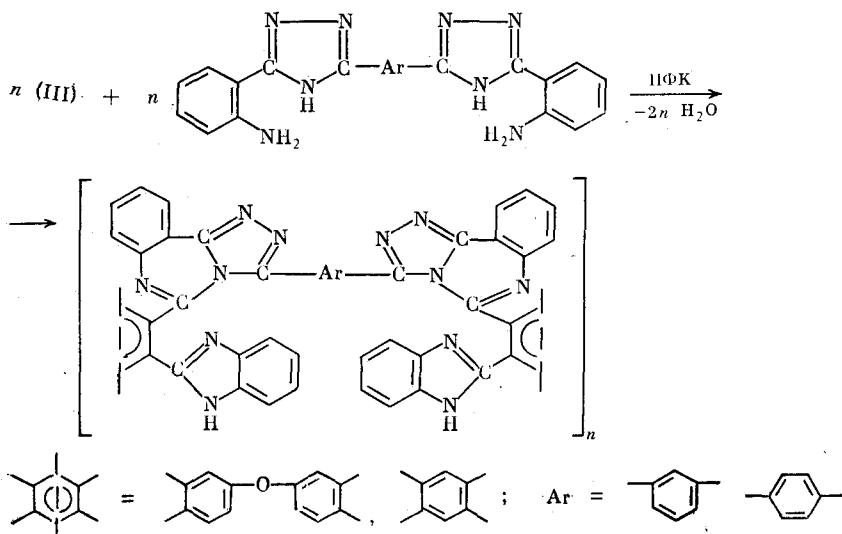


так и для синтеза сополимерных полибензимидазолов [112] с регулярным чередованием двух тетрааминных остатков.

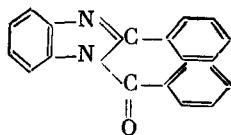


Указанные реакции проводили в среде полифосфорной кислоты (ПФК) при 180–200°С. Полученные полимеры растворимы в органических растворителях и обладают пленкообразующими свойствами.

В аналогичных реакциях в среде ПФК с (III) в качестве тетрафункциональных нуклеофилов использовали бис-[5-(*o*-аминофенил)-S-триазолил-3]фенилены [113]. В результате были получены блок-лестничные, растворимые политриазолохиназолин с *o*-бензимидольными подвесками:

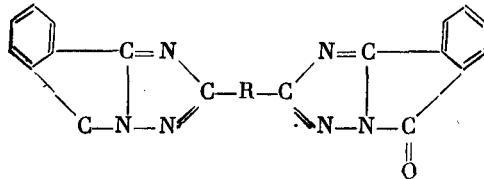


В отличие от пятичлененных бензоиленимидазолов шестичленные нафтоиленбензимидазолы, содержащие структурный элемент

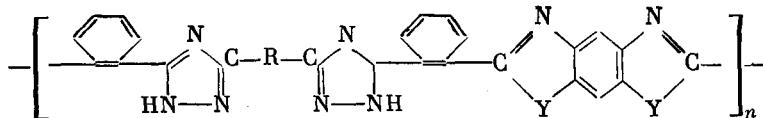


проявляют высокую химическую стойкость [114] и в аналогичные реакции не вступают.

В работе [115] показано, что для синтеза полигетероариленов по реакции типа (9) в качестве бифункциональных циклических активированных амидов могут быть использованы бис-бензоилентриазолы общей формулы:

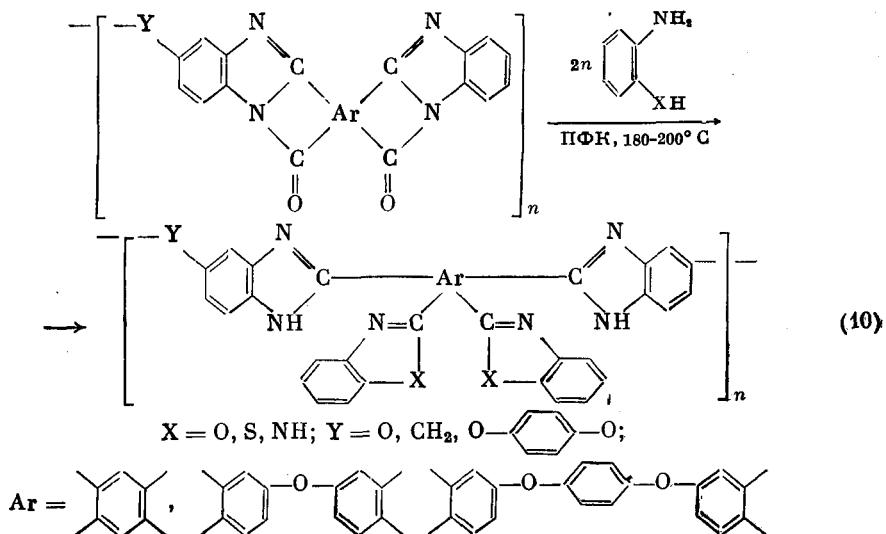


В результате получаются сополимеры с регулярным чередованием бензазольных и триазольных циклов в основных цепях макромолекул:



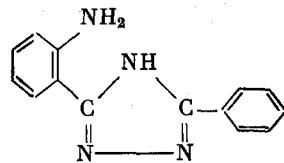
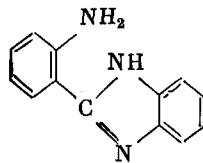
$Y = O, S, NH$.

Реакции, близкие к приведенным выше, использовали также для полимераналогичных превращений полибензоиленбензимидазолов с целью получения модифицированных полибензимидазолов [116]:



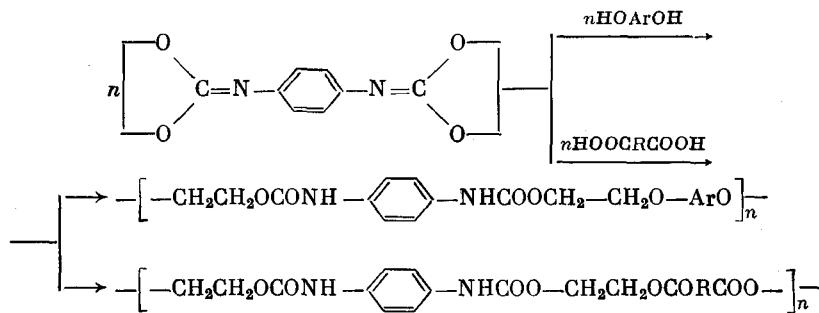
Для повышения термостойкости и растворимости полимеров, в реакциях типа (10) в качестве отро-замещенных анилинов применяли 2-(o-

аминофенил)бензимидазол и 3-фенил-5-(*o*-аминофенил)-1,2,4-триазол [117]:



6. Циклические *bis*-иминоэфиры и их аналоги

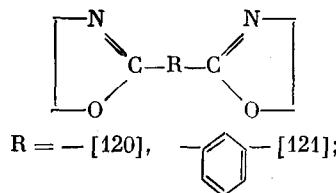
Интересный метод синтеза полиэфируретанов, заключающийся во взаимодействии бифункционального циклического иминокарбоната с *bis*-фенолами [118] и дикарбоновыми кислотами [119] предложили Мукаяма и соавт.



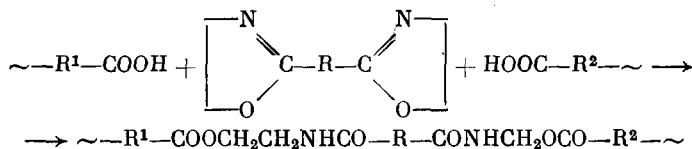
Для синтеза гетероцепных полимеров различными авторами были использованы бифункциональные оксазолины, содержащие структурный эле-

мент и которые можно рассматривать как циклические иминоэфиры.

В работах [120, 121] *bis*-оксазолины общей формулы

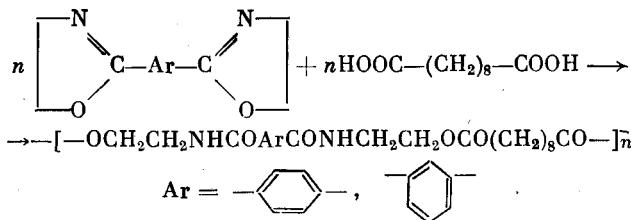


использовали в качестве удлинителей цепей полиэфиров с концевыми карбоксильными группами:

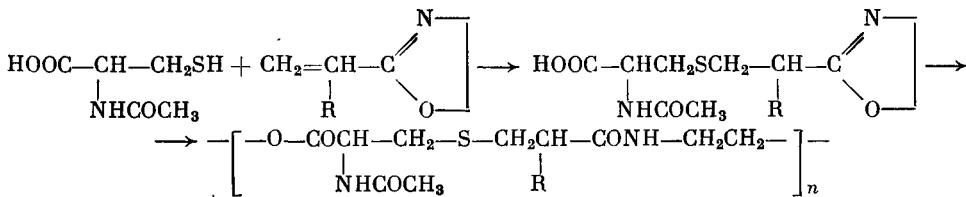


Отметим, что реакцию проводят при повышенных температурах (200–280° С) в расплаве полиэфира. В этих условиях устойчивые *bis*-оксазолины являются более подходящими удлинителями цепей, чем их термически менее стойкие аналоги – *bis*-оксазолиноны, рассмотренные в гл. IV.

Взаимодействие оксазолинов с карбоновыми кислотами подробно исследовал и успешно использовал Сано [122] для синтеза высокомолекулярных полиэфирамидов ($[\eta] \leq 1,21$ дL/g) в массе при 185–240/С:



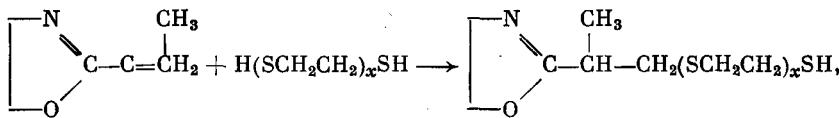
В работе [123] предложен оригинальный путь синтеза полиэфирамидов: с использованием ненасыщенного 2-алкилен-2-оксазолина: сначала его-взаимодействием с N-ацетил-L-цистеином получали мономер АВ-типа:



R=H, CH₃.

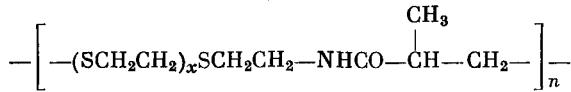
который далее полимеризуется с участием концевых карбоксильной и оксазолиновой групп (аналогично приведенным выше реакциям), по механизму полиприсоединения в диметилформамиде при 50–100°С и приводит к оптически активному полимеру с молекулярной массой до $13,8 \cdot 10^3$.

Близкий по сути процесс осуществлен в работе [124]: взаимодействием 2-изопропенил-2-оксазолинов с H_2S или дитиолом были синтезированы АВ-мономеры с SH- и оксазолиновыми группами:



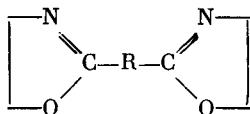
$$x=0; 1.$$

Полимеризацию последних проводили в расплаве или диметилформамиде при 100–200° С. В результате получали полиамидтиоэфиры структуры:



с $M_n \leq 4300$ в зависимости от условий реакции.

Реакцию нуклеофильного замещения, лежащую в основе описанных выше процессов, использовали также для получения полиамидов, содержащих простые эфирные связи, путем взаимодействия бис-оксазолинов общей формулы:



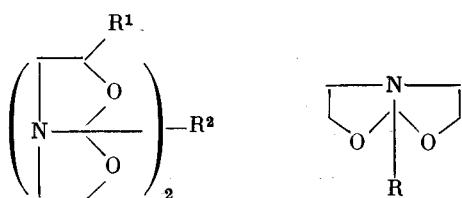
R=алкилен C₁₋₂₀, арилен C₆₋₂₀;

с полифенолами при 170°С используя в качестве катализаторов $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{X}^-$

($X=BF_4$, PF_6 , SbF_6 , ArF_6 , BPh_4 , или ClO_4) [125]. В результате были получены неплавкие, термореактивные полiamидоэфиры, с температурой 5%-ной потери массы $390^\circ C$ (ТГА).

бис-Оксазолины взаимодействуют также с ароматическими диаминами с образованием преполимеров, которые, в присутствии сильных кислот в качестве катализатора, подвергаются межмолекулярным спивкам [126]. Данные системы полезны для получения термореактивных формуемых композиций, характеризующихся хорошими прочностными показателями.

Для получения полимеров в качестве циклических мономеров были использованы также близкие по структуре к иминоэфирам бициклические амидацетали общей формулы:



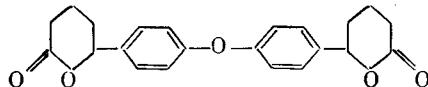
взаимодействием которых с алканоламинами получены олигомерные полиолы, используемые для синтеза полиуретанов [127].

Полиуретаны синтезируют также взаимодействием бициклических амидацеталей с полиолами и дизоцианатами [128] или непосредственно с дизоцианатами [129].

V. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

1. бис- δ -Лактоны

Шестичленные *бис*- δ -лактоны в реакциях аминолиза также малоактивны, как и их пятичленные аналоги (см. гл. IV). В работе [130] синтезирован *бис*- δ -валеролактон структуры:



и установили, что при его взаимодействии с гексаметилендиамином ($65-80^\circ C$, 10 дн, среда — метанол, *m*-крезол или *N*-метилпирролидон) образуется гидроксилсодержащий полiamид с $\eta_{log} \leq 0,26$ дL/г.

2. бис-Бензоксазиноны

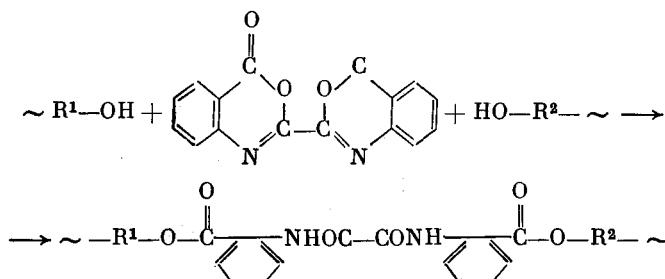
Уeda и Имаи [131] из *бис*-антраниловых кислот синтезировали разнообразные *бис*-(3,1-бензоксазин-4-он)ы (табл. 2, соединения № 1-6) — шестичленные аналоги «изоимидных» азлактонов (гл. IV). При изучении модельных реакций было установлено, что указанные соединения при комнатной температуре сравнительно легко реагируют с алифатическими аминами (бутиламин, бензиламин). С ароматическим амином (анилином) требуется более жесткие условия, что вероятно связано как с понижением электрофильной реакционной способности изоимидного фрагмента (его карбонильной группы), так и со значительной стабилизацией гетероцикла за счет сопряжения с конденсированным бензольным кольцом. Установлено, что 2-метилзамещенные бензоксазины активнее 2-фенилзамещенных аналогов, что также может свидетельствовать о важности эффекта сопряжения.

MM μ/μ	6u-c-Orcanohom 6u-c-Orcanohom	6u-c-Orcanohom 6u-c-Orcanohom
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		
31		
32		
33		
34		
35		
36		
37		
38		
39		
40		
41		
42		
43		
44		
45		
46		
47		
48		
49		
50		
51		
52		
53		
54		
55		
56		
57		
58		
59		
60		
61		
62		
63		
64		
65		
66		
67		
68		
69		
70		
71		
72		
73		
74		
75		
76		
77		
78		
79		
80		
81		
82		
83		
84		
85		
86		
87		
88		
89		
90		
91		
92		
93		
94		
95		
96		
97		
98		
99		
100		
101		
102		
103		
104		
105		
106		
107		
108		
109		
110		
111		
112		
113		
114		
115		
116		
117		
118		
119		
120		
121		
122		
123		
124		
125		
126		
127		
128		
129		
130		
131		
132		
133		
134		
135		
136		
137		
138		
139		
140		
141		<img alt="Chemical structure of 6u-c-Orcanohom, a substituted quinone with two

жения в определении ацилирующего потенциала данной гетероциклической системы.

Взаимодействием бис-бензоксазинонов с гексаметилендиамином и *m*-ксилидиамином в среде полярных, аprotонных растворителей (диметилформамид, гексаметапол, диметилсульфоксид и др.) получены высоко-молекулярные пленкообразующие полиамиды с $\eta_{\text{доп}} \leq 0,6$ дл/г [131].

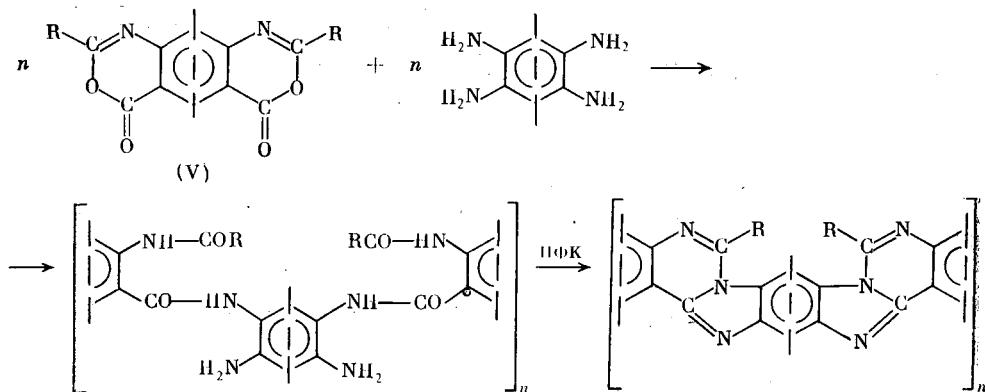
Ината и соавт. [132] также синтезировали новый «изомидный» бензоксазинон *2,2'-бис-(4Н-3,1-бензоксазин-4-он)* и использовали его в качестве удлинителя цепи полиэтилентерефталата:



Реакцию проводили в расплаве при 280° С; в результате был получен линейный полимер с повышенной молекулярной массой. Здесь уместно отметить, что *бис*-оксазиноны, как и следовало ожидать, с OH-группами реагируют труднее, чем пятичленные азлактоны.

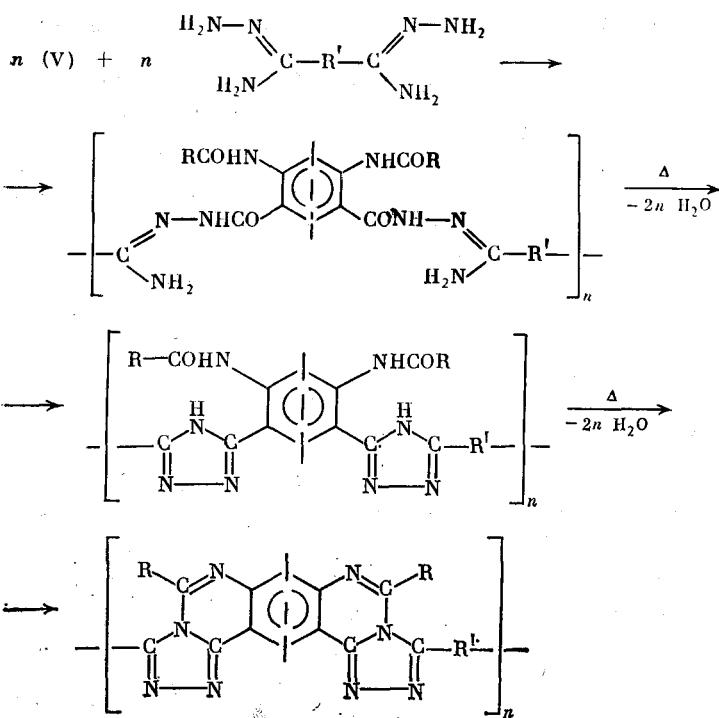
В работе [133] взаимодействием 6,6'-метилен-бис-(2-метил-3,1-бензоксазин-4-он)а (табл. 2, соединение № 5) с 4,4'-диаминодифенилоксидом и 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислотой в *m*-крезоле, в температурном режиме от 130 до 180° С получены хиназолонимидные⁴⁾ сополимеры с температурой начала разложения 380—396° С.

Реакция «изоимидных» бис-бензоказинонов с бис-*o*-фенилендиаминами (ароматическими тетрааминами) была использована для синтеза полностью или частично «лестничных» полимеров — полибензимидазолхиназолинов [134, 135]:



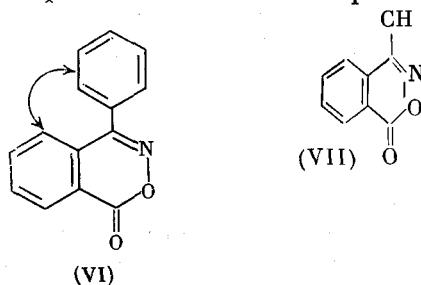
Для синтеза частично-лестничных (блок-лестничных) полигиразоло-хиназолинов Коршак, Русанов и соавт. [136] в реакции с *бис*-бензоксазинонами в качестве тетрафункциональных нуклеофилов использовали *бис*-амидразоны:

4) Аддукты бис-бензоксазинонов и диаминов претерпевают термическую циклодегидратацию с образованием полихинаизолонов.



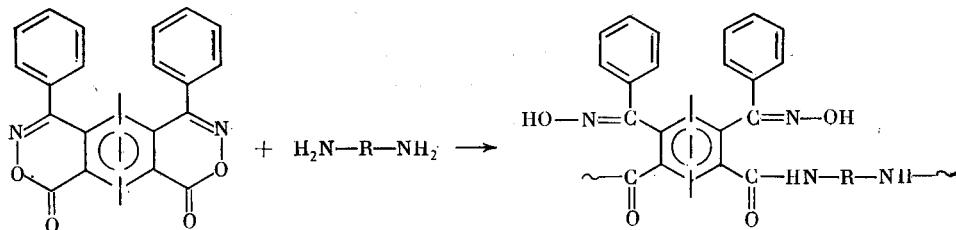
Синтезированы также изомерные *бис*-оксазиноны — *бис*-4-фенил-2,3-бензоксазин-1-оны (табл. 2, соединения № 8 и 9) [137]. В отличие от рассмотренных выше бензоксазинонов, содержащих изоимидные фрагменты, реакционноспособными структурными элементами изомерных им бензоксазинонов являются О-ацилоксимные фрагменты, отличающиеся сравнительно низким ацилирующим потенциалом [138, 139].

Изучение модельных реакций показало, что 4-фенилзамещенный 1Н-2,3-бензоксазин-1-он (VI) легко взаимодействует с алифатическими аминами (*n*-бутиламин, бензиламин) при 20° С, образуя соответствующие аддукты с количественными выходами независимо от природы растворителя (этанол, тетрагидрофуран, N-метилпирролидон). С анилином указанный азлактон не реагирует даже в более жестких условиях (при 80° С). В отличие от (VI) его 4-метилзамещенный аналог (VII) устойчив и не взаимодействует даже с алифатическими аминами при 80° С.

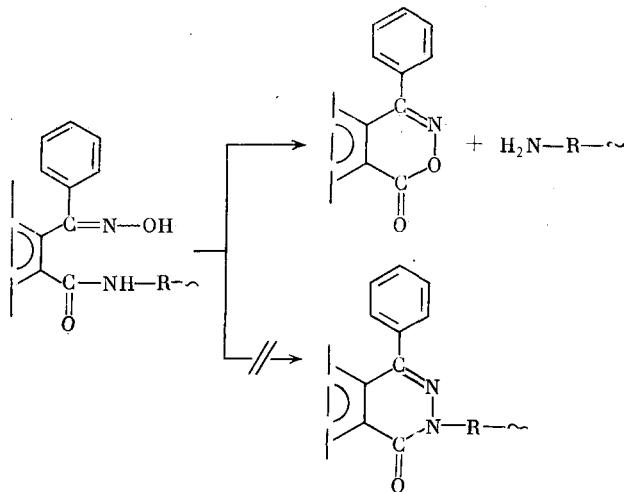


Таким образом, «ацилоксимные» бензоксазиноны значительно уступают в реакционной способности «изоимидным» аналогам. Более высокую активность

ность (VI) по сравнению со своими линейными аналогами [138, 139] можно связать как с напряжением цикла, так и с пространственным взаимодействием между бензольными кольцами (указано стрелкой), снимающимся после раскрытия гетероцикла в результате аминолиза. Поликонденсация 4-фенилзамещенных бензоказинонов (табл. 2, соединения № 8 и 9) с алифатическими диаминами в среде аprotонных, полярных растворителей при 20°С завершается за 2–3 дн с образованием полиамидов с количественными выходами, однако со сравнительно низкими вязкостными характеристиками ($\eta_{\text{дл}} = 0,12\text{--}0,38 \text{ дL/g}$).



Это, помимо низкой активности гетероцикла, можно связать с равновесной природой реакции. В пользу такого соображения свидетельствует легкость деполимеризации полиамида при повышенной температуре (220°С):



* * *

Рассмотренные в настоящем обзоре реакции синтеза полимеров относятся к ступенчатым, полиаддитивным процессам, подчиняющимся закономерностям поликонденсации. Ряд реакций, например с участием насыщенных бис-азлактонов, бис-изоимидов и бис-имидов, а также некоторых ненасыщенных бис-азлактонов, относятся к «полиаддитивным» процессам в «чистом» виде. В остальных случаях в процессах реакции «отходят» те или иные группировки (гидроксильные, кетонные и др.), которые формально можно рассматривать как «низкомолекулярные побочные продукты» реакции не «покидающие», однако, макромолекулярных цепей и остающиеся связанными с ними ковалентной связью. Такие реакции перспективны для синтеза разнообразных функциональных полимеров, в том числе полимеров биомедицинского назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970. 448 с.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. 444 с.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 696 с.
4. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 265 с.
5. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. Т. 1. М.: Химия, 1968. 470 с.
6. Кацарава Р. Д. // Высокомолекулярные соединения. 1989. Т. 31А. С. 1555.
7. Васнецов В. А., Русланов А. Л., Кеситов М. Л. и др. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1987. Т. 23. С. 3.
8. Кацарава Р. Д. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 1549.
9. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 417 с.
10. Адрюса Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А. и др. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. М.: Наука, 1968. 211 с.
11. Выгодский Я. С., Виноградова С. В. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1225.
12. Архипова И. А., Жубанов Б. А., Рафиков С. Р. // Там же. 1978. Т. 47. С. 705.
13. Нечитайло Л. Г., Калинкин А. С., Степко О. П. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1322.
14. Mantecon A., Cadiz V., Serra A. et al. // Angew. Makromol. Chem. 1988. В. 156. С. 37.
15. Херхольд Г.-Г., Офферман И., Раабе Д. и др. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1981. С. 23.
16. Grützner R.-E., Horhold H.-H. // XII Internationales Mikrosymposium «Polycondensation», Schwerin, DDR. 3–7 April 1989. S. 40.
17. Klee J., Horhold H.-H., Varbanov S. et al. // Ibid. S. 77.
18. Iwakura Y., Sakamoto M. // J. Polymer Sci. 1960. V. 47. P. 227.
19. Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. С. 1149.
20. Bertran M., Mantecon A., Cadiz V. // Angew. Makromol. Chem. 1989. В. 168. С. 81.
21. Gagnebien D., Madec P.-J., Marechal E. // Eur. Polymer J. 1985. V. 21. P. 273.
22. Gagnebien D., Madec P.-J., Marechal E. // Ibid. 1985. V. 21. P. 289.
23. Rokicki G., Kuran W. // Makromol. Chem. 1980. В. 181. С. 985.
24. Madec P.-J., Marechal E. // Adv. Polymer Sci. Berlin – Heidelberg – New-York – Tokyo: Springer – Verlag, 1985. V. 71. P. 153.
25. La Blainvaux F., Madec P.-J., Marechal E. // Polymer Bull. 1985. V. 13. P. 237.
26. Marechal E. // Bull. Soc. chim. France. 1987. P. 713.
27. Sendjarević A., Sendjarević V., Frish K. C. // J. Polymer Chem. Ed. 1987. V. 25. P. 151.
28. Šehović H., Sendjarević A., Sendjarević V. et al. // Ibid. 1987. V. 25. P. 2729.
29. Комарова Л. И., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т. 32А. С. 1571.
30. Комарова Л. И., Салазкин С. Н., Коршак В. В. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1974. Т. 16Б. С. 718.
31. Komarova L. I., Bulgakova I. A., Salazkin S. N. et al. // J. Polymer Sci. Polymer Lett. 1976. V. 14. P. 179.
32. Komarova L. I., Salazkin S. N., Bulgakova I. A. et al. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. P. 1643.
33. Nishikubo T., Takehada E., Saita S. et al. // Ibid. 1987. V. 25. P. 3049.
34. Nishikubo T., Saita S., Fujii T. // Ibid. 1987. V. 25. P. 1339.
35. Iwakura Y., Sakamoto M., Awata Y. // J. Polymer Sci. Pt A. 1964. V. 2. P. 881.
36. Grundschober F., Sambeth J. // J. Polymer Sci. C4. 1967. V. 16. P. 2087.
37. Zaug H. E. // Organic Reactions/Ed. R. Adams. N. Y.: Wiley, 1954. V. 8. P. 305.
38. Ueda M., Takahashi M., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 2477.
39. Gordon M., Miller J. G., Day A. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 1946.
40. Arnett E. M. C., Miller J. G., Day A. R. // Ibid. 1950. V. 72. P. 5635.
41. Baltzly R., Berger I. M., Rothstein A. A. // Ibid. 1950. V. 72. P. 4149.
42. Bennett J. F., Devis G. T. // Ibid. 1960. V. 82. P. 665.
43. Ogata N., Sanui K., Nakamura H. // Polymer J. 1978. V. 10. P. 499.
44. Ueda M., Yabuuchi M., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. P. 323.
45. Hayashi I., Takahashi S., Hachihama Y. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1957. V. 60. P. 646.
46. Ueda M., Yabuuchi M., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1966. V. 15. P. 73.
47. Ueda M., Yabuuchi M., Imai Y. // Ibid. 1977. V. 15. P. 2641.
48. Imai Y., Ueda M., Takahashi T. // Ibid. 1976. V. 14. P. 2391.
49. Johnson C. G., Cassidy P. E. // Ibid. 1989. V. 27. P. 2253.
50. Whelan J. M., Samuels W. P. Пат. 2935494 США // С. А. 1960. V. 54. 17961b.

51. Whelan J. M., Cotter R. J. Пат. 3072613 США // С. А. 1963. В. 58. 14148h.
52. Рапорт Л. Я., Петров Г. Н., Тростянская И. И. и др. // Каучук и резина. 1981. С. 25.
53. Рокицки Г. // Тез. X Международного микросимпозиума по поликонденсации. НРВ. 1985. С. 46.
54. Rokicki G. // Makromolek. Chem. 1985. В. 186. С. 331.
55. Fagerburg D. R. // J. Macromol. Sci.-Chem. 1987. В. A24. Р. 853.
56. Cleaver C. S., Pratt B. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. В. 77. Р. 1944.
57. Cleaver C. S., Pratt B. C. // Ibid. 1955. В. 77. Р. 1541.
58. Hedaya E., Hinmann R. L., Theodoropoulos S. // J. Org. Chem. 1966. В. 31. Р. 1311.
59. Fan Y. L., Pollart D. F. // Ibid. 1968. В. 33. Р. 4372.
60. Ганин Э. В., Макаров В. Ф., Разынов Б. В. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 2411.
61. Браун Д. М. // Успехи органической химии. 1966. Т. 3. С. 79.
62. Бочаров Б. В. // Успехи химии. 1965. Т. 34. С. 488.
63. Хосруашвили Т. А., Кирмелашивили Л. И., Харадзе Д. П. и др. // Сообщ. АН ГССР. 1989. Т. 136. С. 329.
64. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. // Chimia Stosowana (Polish J. Appl. Chem.). 1986. В. 30. Р. 187.
65. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Bendishvili T. M. et al. // Acta Polymerica. 1988. В. 39. С. 523.
66. Leong K. W., Simonte V., Langer R. // Macromolecules. 1987. В. 20. Р. 705.
67. Фрунзе Т. М., Коршак В. В., Козлов Л. В. // Изв. АН СССР. ОХН. 1959. С. 535.
68. Hohenlohe-Ochringen K., Bretschneider H. // Monatsh. Chem. 1962. В. 93. С. 645.
69. Ueda M., Kino K., Yamaki K. et al. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. В. 16. Р. 155.
70. Imai Y. // Kobunshi (High Polymers) Japan. 1978. В. 27. Р. 723.
71. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Кирмелашивили Л. И. и др. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. С. 29.
72. Чебелин П., Масарж Б., Харадзе Д. П. и др. // Поликонденсационные процессы. София: Изд-во Болгарской АН, 1986. С. 66.
73. Бурчладзе М. Г., Галатенко Н. А., Бутиус Н. Н. и др. // Известия. АН ГССР. Сер. биол. 1989. Т. 15. С. 375.
74. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Kirmelashvili L. I. et al. // VI Intern. Conf. Polym. Med. and Surgery. Leewenhorst, 12–14 April. 1989. London, 1989. Р. P11/I–P11/2;
75. Кирмелашивили Л. И. Дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1990. 159 с.
76. Policastro P. P., Hernandez P. K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. В. 25. Р. 2819.
77. Кацарава Р. Д. // Композиционные полимерные материалы. Киев: 1986. № 29. С. 70.
78. Rasmussen J. K., Heilmann S. M., Krepki L. R. et al. // Prepr. IUPAC XXXII Int. Symp. Macromol. Kyoto, 1988. Р. 137.
79. Katritzky A. R., Sakizadeh K., Swinson J. et al. // J. Polymer. Sci. Polymer Chem. 1989. В. 27A. Р. 1515.
80. Chau N., Saegusa Y., Iwakura Y. // Ibid. 1982. В. 20. Р. 3387.
81. Chau N., Saegusa Y., Iwakura Y. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. В. 3. С. 115.
82. Ueda M., Kino K., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. В. 13. Р. 659.
83. Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов. М.: Мир, 1965. 821 с.
84. Ueda M., Kino K., Hirono T. et al. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. В. 14. Р. 931.
85. Imai Y. // Kobunshi (High Polym.) Japan. 1977. В. 26. Р. 799.
86. Ueda M., Funayama M., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. В. 15. Р. 1629.
87. Imai Y., Ueda M. // J. Synth. Org. Chem. Japan. 1982. В. 40. Р. 53.
88. Imai Y., Kino K., Yeda M. // J. Polymer. Sci. Polymer Lett. Ed. 1975. В. 13. Р. 137.
89. Imai Y., Ueda M., Kanno S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. В. 13. Р. 1691.
90. Ueda M., Kanno S., Imai Y. // Ibid. 1976. В. 14. Р. 663.
91. Jovicic M. S., Djonlagic J., Macnight W. J. et al. // Polymer Eng. and Sci. 1985. В. 25. Р. 751.
92. Абисеев М. А., Гусинская В. А., Шереметева Т. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1880.
93. Абисеев М. А., Гусинская В. А., Багракова Т. В. // Там же. 1970. С. 2132.
94. Архипова И. А., Жубанов Б. А., Рафиков С. Р. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 93.
95. Сайденова С. Б., Жубанов Б. А., Архипова И. А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. С. 1441.
96. Kagiya T., Izu M., Matsuda T. et al. // J. Polymer. Sci. A-1. 1967. В. 5. Р. 15.

97. Шереметева Т. В., Гусинская В. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1966. Т. 8А. С. 732.
98. Шарифов Г. С., Шереметева Т. В., Злобин Е. Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16Б. С. 651.
99. Шереметева Т. В., Ромашкова К. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 1474.
100. Gherasim M. G., Zugravescu I. // Europ. Polymer. J. 1978. V. 14. P. 985.
101. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. S. 2053.
102. Imai Y., Ueda M., Okuyama K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 1901.
103. Imai Y., Ishimori M. // Ibid. 1975. V. 13. P. 365.
104. Imai Y., Ueda M., Ishimori M. // Ibid. 1975. V. 13. P. 2391.
105. Imai Y., Ueda M., Ishimori M. // Ibid. 1975. V. 13. P. 1969.
106. Imai Y. // J. Polymer Sci. B. 1970. V. 8. P. 555.
107. Imai Y., Kojima K. // J. Polymer Sci. A-1. 1972. V. 10. P. 2091.
108. Коршак В. В., Русанов А. Л., Кацарава Р. Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1969. Т. 11А. С. 2090.
109. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. и др. А. с. 278405 СССР // Б. И. 1970. № 23.
110. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л. и др. А. с. 280835 СССР // Б. И. 1970. № 28.
111. Коршак В. В., Русанов А. Л., Кронгауз Е. С. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 196. С. 106.
112. Коршак В. В., Русанов А. Л., Кацарава Р. Д. и др. А. с. 293016 СССР // Б. И. 1971. № 5.
113. Иремашвили Ц. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Москва. ИНЭОС, 1973. 152 с.
114. Коршак В. В., Русанов А. Л. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. С. 1334.
115. Леонтьева С. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Москва. ИНЭОС, 1975. 141 с.
116. А. с. 312857 СССР // Б. И. 1971. № 24.
117. А. с. 399515 СССР // Б. И. 1973. № 39.
118. Mukayama T., Fujisawa T., Nohira H. et al. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 3337.
119. Mukayama T., Fujisawa T., Hyugaji T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1962. V. 35. P. 687.
120. Inata H., Matsumura S. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 33. P. 3069.
121. Arai Y., Tanaka T. Пат. 4543396 США // РЖХим. 1986. 11C614П.
122. Sano Y. // J. Polymer. Sci. A. 1989. V. 27. P. 2749.
123. Suzuki M., Lim J.-Ch., Saegusa T. // Polym. Bull. 1988. V. 19. P. 247.
124. Gunatillake P. A., Odian G. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2356.
125. Goel A. B., Tiba O. Пат. 4746719 США // РЖХим. 1989. 5C410П.
126. Sano Y. Пат. 4837302 США // РЖХим. 1990. 11C395П.
127. Goel A. B. Пат. 4698409 США // РЖХим. 1988. 12C593П.
128. Goel A. B. Заявка 0297154 ЕПВ // РЖХим. 1989. 21C468П.
129. Goel A. B., Tufts T. A. Заявка 0304507 ЕПВ // РЖХим. 1990. 2C302П.
130. Ueda M., Takahashi M., Imai Y. // Makromolek. Chem. 1978. B. 179. S. 2783.
131. Ueda M., Imai I. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 1163.
132. Inata H., Matsumura S. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. P. 2769.
133. Kubota S., Ando T. // Ibid. 1988. V. 35. P. 695.
134. Коршак В. В., Русанов А. Л. А. с. 275389 СССР // Б. И. 1970. № 22.
135. Soga M., Hachihama M., Shono T. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. P. 2265.
136. Коршак В. В. и др. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1978. Т. 4. С. 180.
137. Ueda M., Hazome H., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 1127.
138. Hayashi Y., Ogihara K., Shimizu K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 2432.
139. Hayashi Y., Shimizu K. // Ibid. 1983. V. 56. P. 3197.

Институт молекулярной биологии и биологической физики АН Грузии, Тбилиси

Heterocyclic biphenonealnyc monomers of the synthesis polymers

Katsarava R. D., Kharadze D. P.

The review covers one of the varieties of the activated polymerisation – the method of «active cycles», with the main – point of the matter including the interaction of the bis – and polyfunctional nucleophiles with reactive monomers, containing different heterocycles (3, 4 and 6 cycles) as electrophilic functional groups. Polyadditive type reactions, proceeding with the opening of the heterocycle and, in most cases, conforming the regularities of linear polycondensation are examined. It is shown, that many of the discussed reactions are perspective for the synthesis of functional polymers, often inaccessible by use of the traditional polycondensational methods.

The bibliography includes 139 references.