

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 электрофильных 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 гетероцепных полимеров традиционно используют методы высокотемпературной или низкотемпературной поликонденсации; последние основаны на применении активированных форм мономеров — ди-хлорангидридов, *бис*-хлорформиатов и *бис*-карбамоилхлоридов, диизоцианатов 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, сополимеризация (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*-имиды, 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.

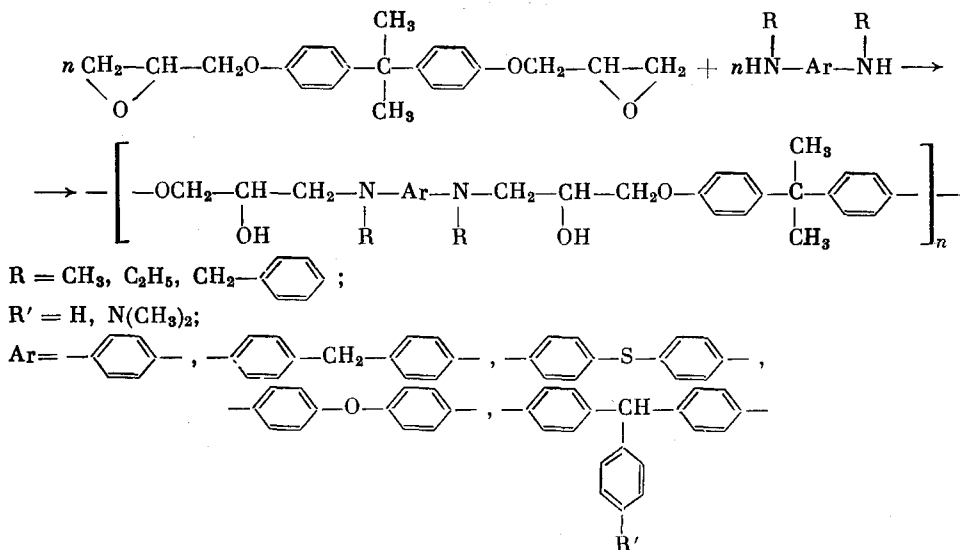
По отдельности рассмотрим трех-, четырех-, пяти- и шестичленные гетероциклические системы, содержащие атомы кислорода, азота, или кислорода (реже серы) и азота вместе.

II. ТРЕХЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

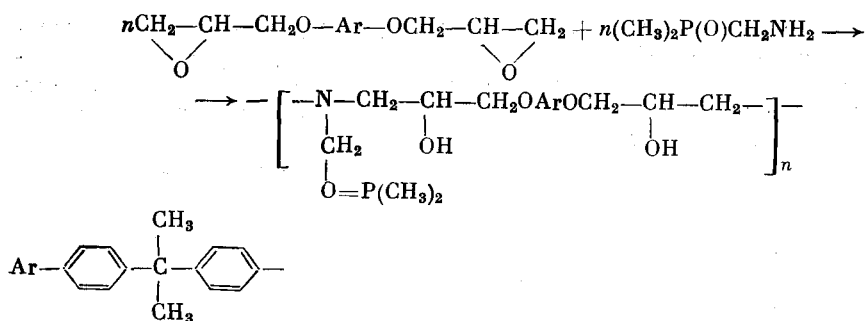
1. *бис*-Эпоксиды

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.

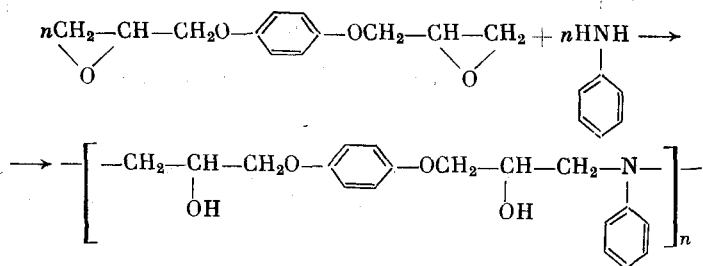
Известно, что взаимодействие диэпоксидных соединений с диаминами приводит к образованию шпигуемых полимеров [13, 14]. Херхольду с соавт. [15, 16] удалось осуществить синтез линейных полимеров ($M_n=8-18 \cdot 10^3$) — полиаминов с гидроксильными боковыми группами взаимодействием *бис*-глицидиловых эфиров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



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



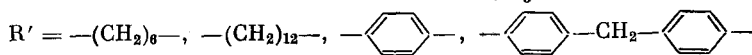
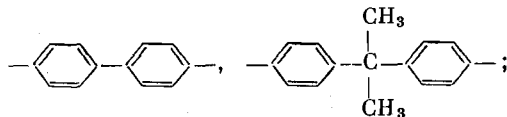
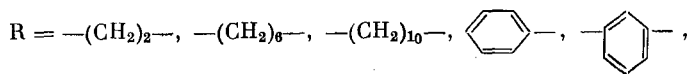
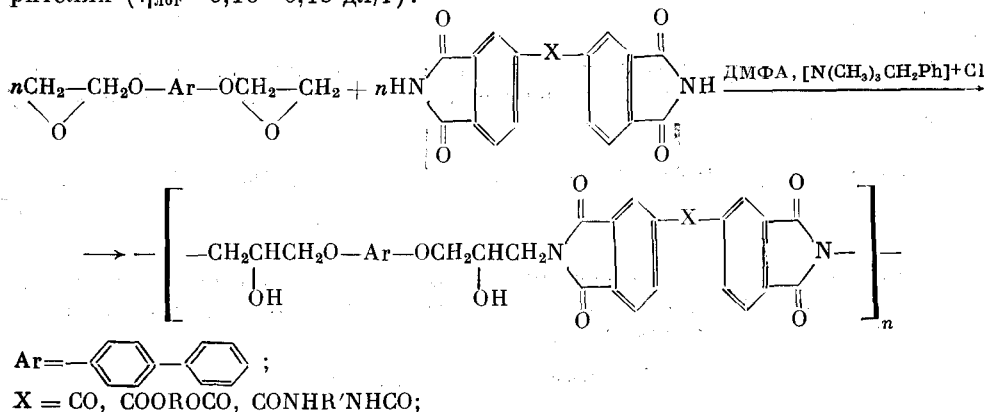
Близкую по сути реакцию осуществили Ивакура с соавт. [18], используя анилин в качестве нуклеофильного мономера:



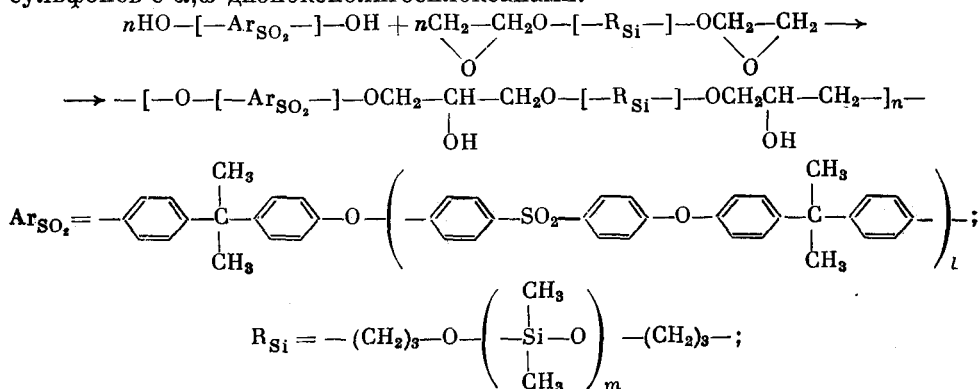
В результате получены линейные полигидроксиаминоэфир, обладающие волокнообразующими свойствами.

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

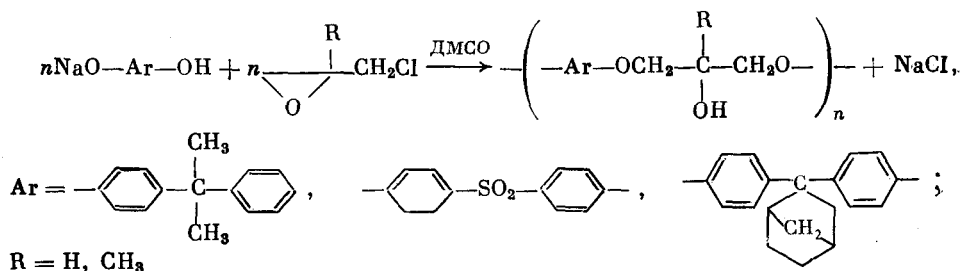
Взаимодействием бисимидов с диэпоксидами [20] получены линейные полигидроксиалкилимиды, растворимые в полярных апротонных растворителях ($\eta_{\text{лог}} = 0,10\text{--}0,19$ дл/г):



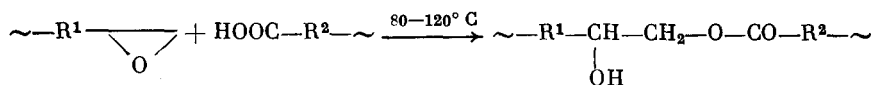
Подробно исследовав модельную реакцию между фенолом и эпоксидным циклом в расплаве [21], Марешаль с соавт. [22] успешно использовали ее для синтеза гидроксилсодержащих простых полиэфиров, в частности сегментированных полиэфиров взаимодействием α,ω -дифенилолигосульфонов с α,ω -диэпоксиолигосилоксанами:



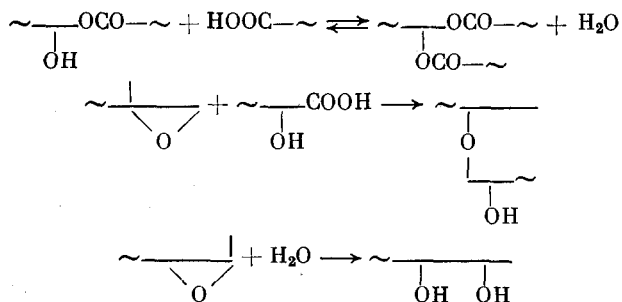
Куран и соавт. [23] получали гидроксилсодержащие простые полиэфиры в одну стадию, без предварительного синтеза *бис*-глицидиловых эфиров:



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



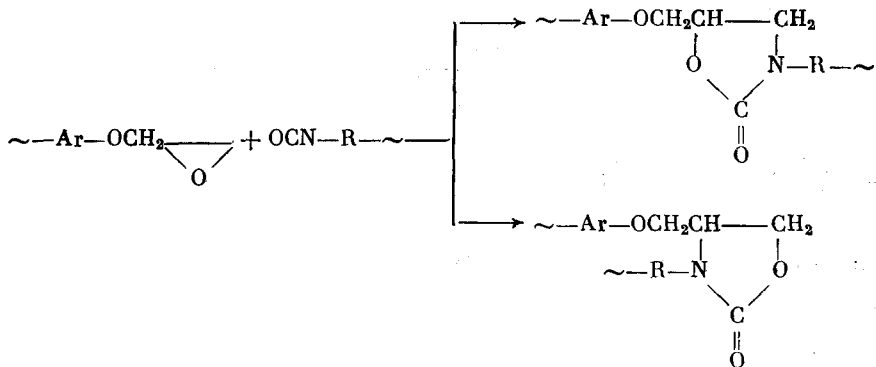
Установлено, что побочные реакции, в том числе с участием боковых гидроксильных групп, приводящие к сшитым полимерам протекают лишь при более высоких температурах.



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

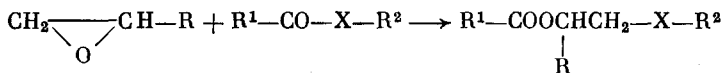
Полученные сложные полиэфиры с боковыми гидроксильными группами способны к дальнейшим полимераналогичным превращениям и могут представлять практический интерес, например, в качестве биodeградируемых носителей биоактивных начал и т. д.

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



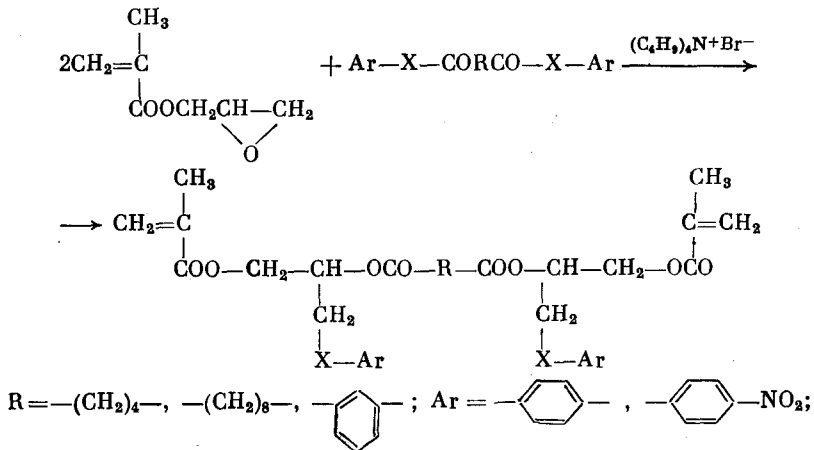
Более подробно процессы синтеза полиоксазолидонов взаимодействием эпоксидов с изоцианатами рассмотрены в обзоре [29].

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

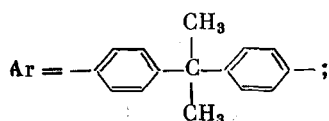
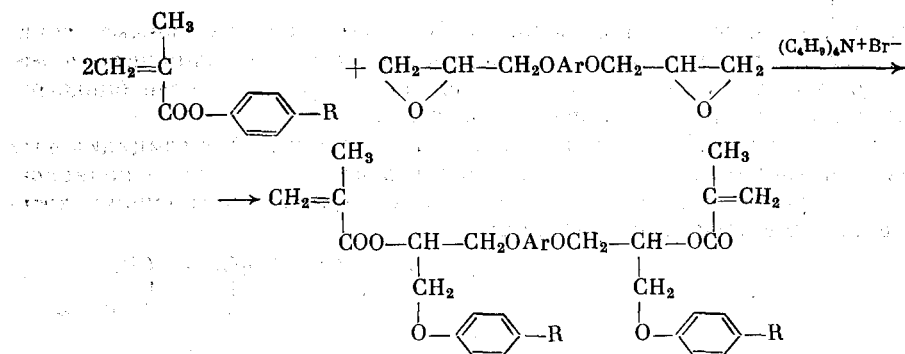

$$X = 0, NH,$$

Эти реакции использовали для модификации свойств полиэфиров и полиамидов 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:

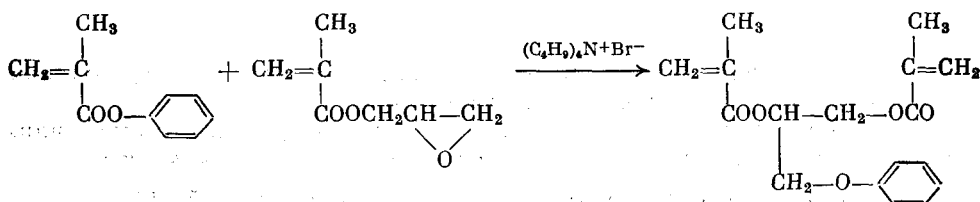

$$\mathbf{X} = \mathbf{O}, \mathbf{S};$$

Бифункциональные ненасыщенные мономеры получали также по альтернативной схеме:



$\text{R} = \text{H}, \text{NO}_2, \text{OCH}_3, \text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ и др.

или:

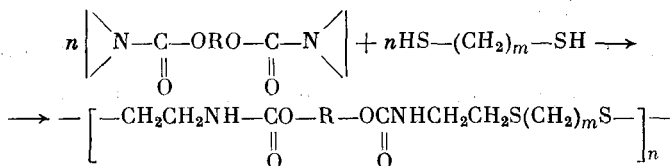


Реакция активированных диэфиров дикарбоновых кислот с оксирановым циклом, протекающая при повышенных температурах, была использована также для отверждения эпоксидных смол [34].

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

2. Производные азиридина

Ивакура с соавт. [18, 35] еще в начале 60-х годов предложили оригинальный метод синтеза высокомолекулярных ($[\eta] \leq 1,4$ дл/г) полиуретансульфидов. Суть метода заключается в алкилировании димеркаптанов полиметилена-бис-(N,N-этиленуретан)ами в диметилформамиде при 75-120° С в присутствии триэтиламина:

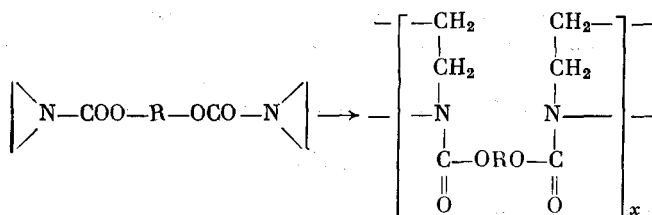


$\text{R} = -(\text{CH}_2)_{4-6}$, *транс*-1,4-циклогексил, *транс*-гексагидро-1,4-ксилиленил.

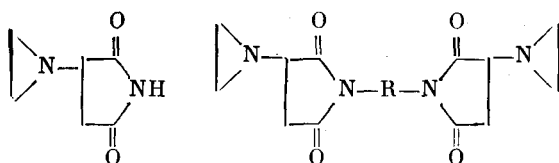
Установлено, что полиуретансульфиды, полученные по указанной полиаддитивной схеме, по термостойкости несколько превосходят анало-

гичные полимеры, синтезированные межфазной поликонденсацией соответствующих бис-хлорформатов с полиметилден-бис-(β-аминоэтилтои-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-азиридилил)сукцинамид и N,N'-алкилен-бис-(1-азиридилил)сукцинамиды [36].

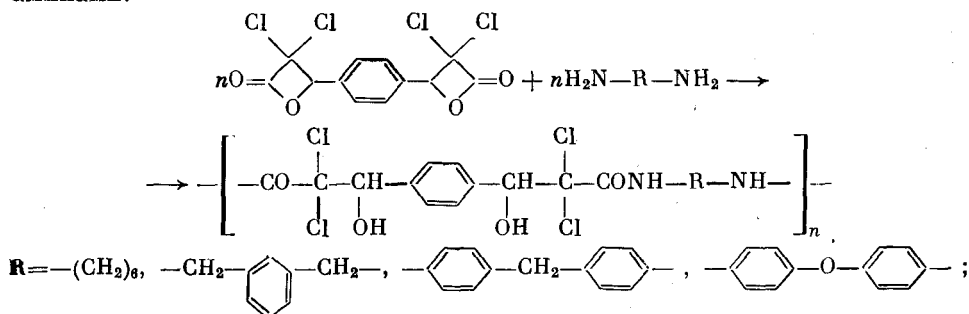


Указанные соединения полимеризуются при 125° С в расплаве с раскрытием имидного и иминного циклов с образованием сшитых полимеров; в соответствующих условиях они могут быть использованы в линейной поликонденсации.

III. ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

бис-β-Лактоны

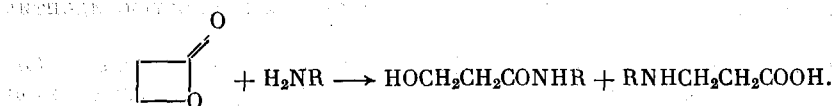
Известно, что β-лактоны из-за напряжения четырехчленного цикла проявляют высокую активность в реакциях с нуклеофилами [37]. Это обстоятельство успешно использовали Уеда и соавт. [38] для синтеза высокомолекулярных гидроксилсодержащих полиамидов ($\eta_{\text{лог}} \leq 1,12$ дл/г) взаимодействием 3,3'-*n*-фенилен-бис-(2,2-дихлор-β-пропиолактон)а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



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 О-ацил, в то время, как в незамещенном

пропиолактоне происходит также расщепление связи О-алкил с образованием N-замещенной β-аминокислоты:

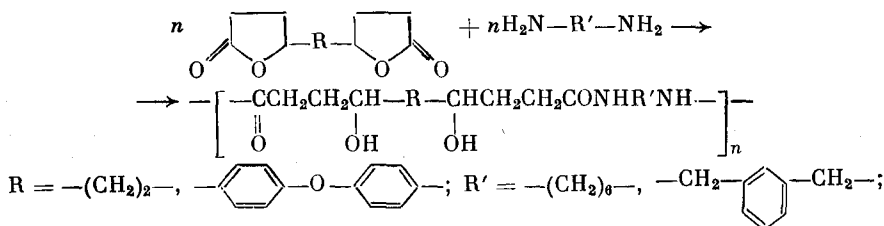


По-видимому, в бис-лактоне сказывается влияние двух атомов хлора, приводящих к дополнительной активации карбонильной группы.

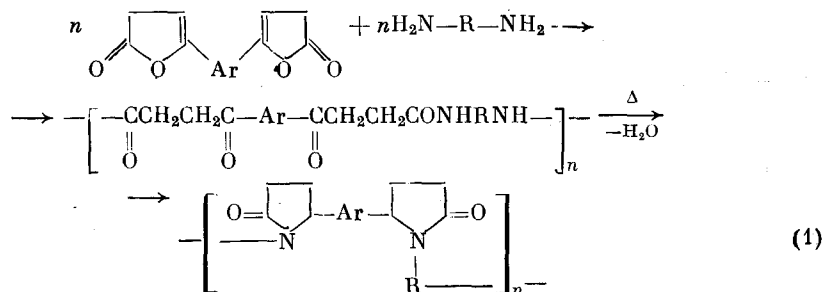
IV. ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

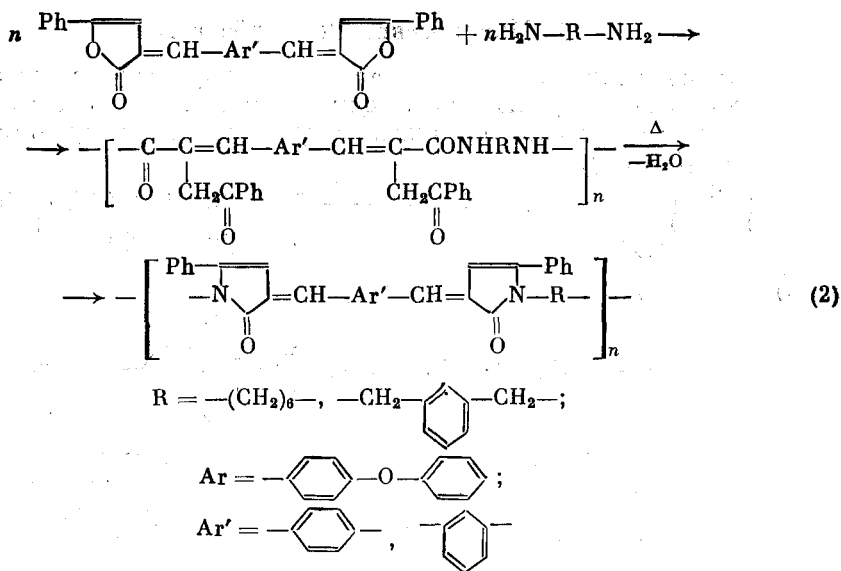
1. бис-γ-Лактоны

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

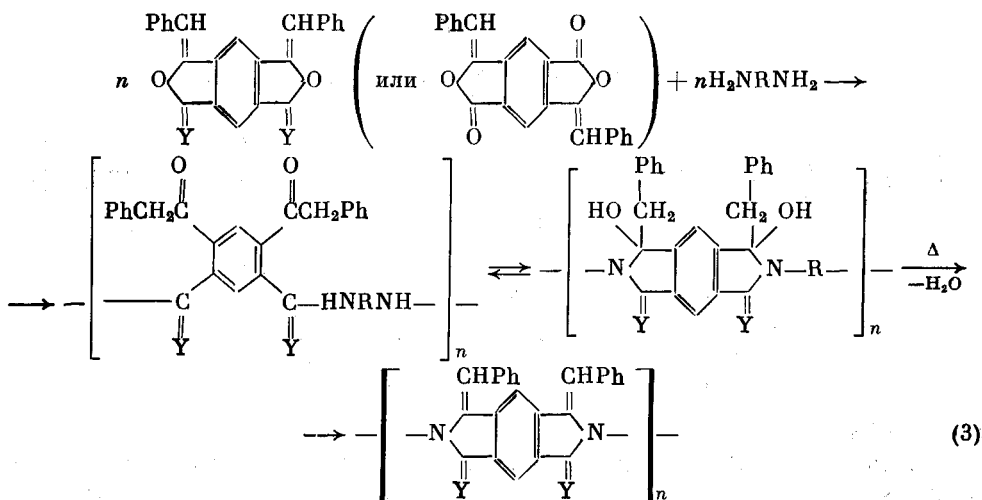


Более активны в реакциях аминолита ненасыщенные бис-γ-лактоны. При их взаимодействии с алифатическими диаминами получены полиамиды с $\eta_{\text{лог}} \leq 0,8$ дл/г [45, 47]. В данном случае эффект напряжения цикла, по-видимому, не проявляется в «чистом» виде, поскольку ненасыщенные лактоны являются циклическими аналогами виниловых эфиров, которые более активны в реакциях аминолита, 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 получают поликетонамиды, содержащие кетогруппы либо в основной (реакция (1)) [47], либо в боковой (реакция (2)) цепи [46]:





Аналогично реагируют с диаминами *бис*-бензилиденные производные пиромеллитового [48] и пиромеллитдитионового [49] ангидридов (пиромеллитиды):

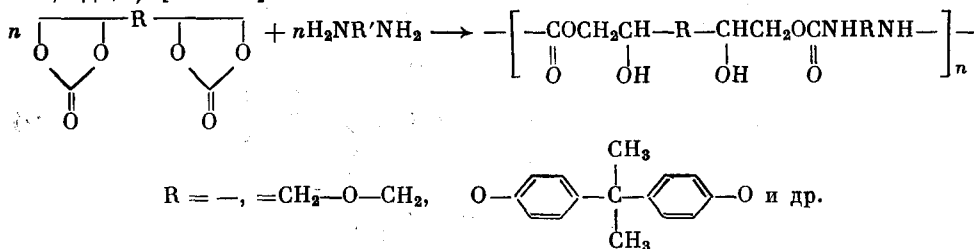


Y = O [48], S [49].

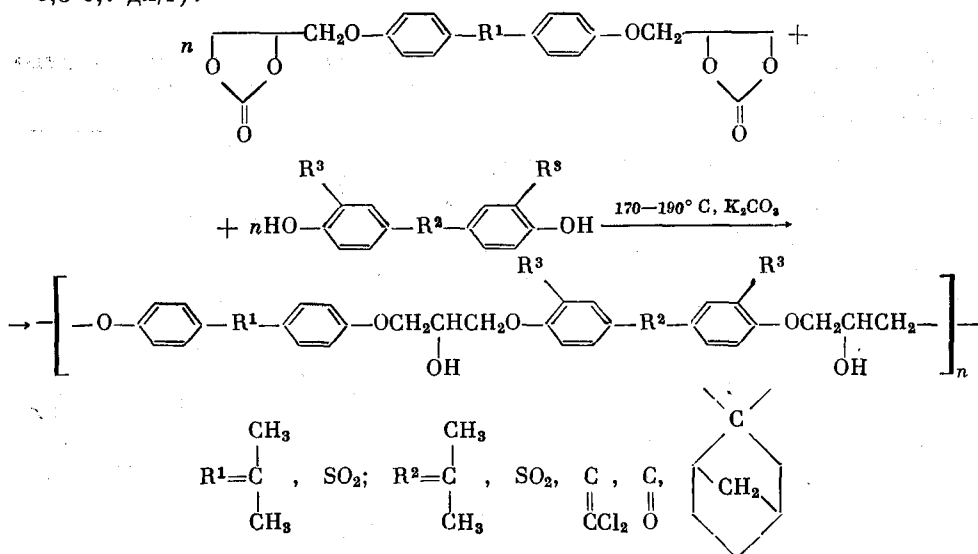
Синтезированы также другие 3,5- и 3,7-дизамещенные пиромеллитиды (см., например, [49] и литературу цитированную там). Показано, что бензилидензамещенные пиромеллитиды в реакциях с диаминами активнее фенилзамещенных, а серосодержащие — активнее кислородсодержащих аналогов. Циклодегидратацией промежуточных поликетонамидов (или циклических гидроксиформ, см. реакцию (3)) получены полиимидины, отличающиеся хорошей термостойкостью и растворимостью в органических растворителях. Отметим, что циклодегидратацию до соответствующих полимерных гетероциклических соединений претерпевают и упомянутые выше поликетонамиды (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 ($\eta_{\text{пр}} \leq 1,0$ дл/г) [50–53]:



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



$\text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3$

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 сшитые, либо линейные полимеры с $\eta_{\text{лог}} \leq 0,21$ дл/г [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 получают взаимодействием диэпоксидов (представляющих самостоятельный интерес в качестве исходных мономеров, см. гл. II) с CO_2 , а с другой стороны, полимеры, в частности полиуретаны, получают по схеме, исключающей использование высокотоксичного фосгена.

²⁾ Полимеры данного класса получают 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 полиметилден)-бис-(оксазолин-5-он)ы, впервые синтезированные циклизацией N,N'-диацил-бис- α -аминокислот³⁾ и использованные для синтеза полимеров Кливером и Праттом в 1955 г. [56, 57].

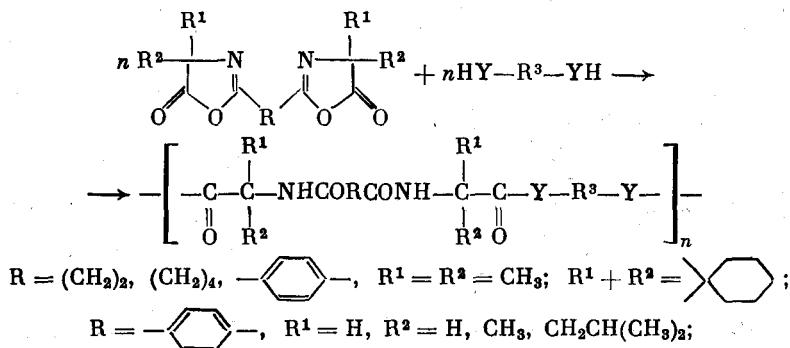
Отметим, что азлактоны содержат изоимидный структурный фрагмент $-N=C-O-CO-$, отличающийся высокой склонностью к взаимодей-

ствию с нуклеофилами [58–60]. Аддуks 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 анхимерного 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:

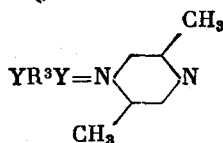
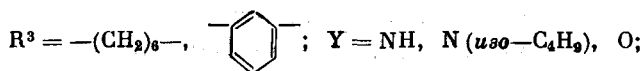


Изучение кинетики анилинолиза 4,4'-R-замещенных 2,2'-*n*-фенилен-бис-(оксазолин-5-он)ов [63] показало, что по реакционной способности они сопоставимы с *n*-нитрофениловыми эфирами алифатических карбоновых кислот [64, 65]; при этом также показано, что 2,2'-*n*-фенилен-бис-(оксазолин-5-он)ы относятся к 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 полиамидов, содержащих α -аминокислотные фрагменты в основных цепях макромолекул:

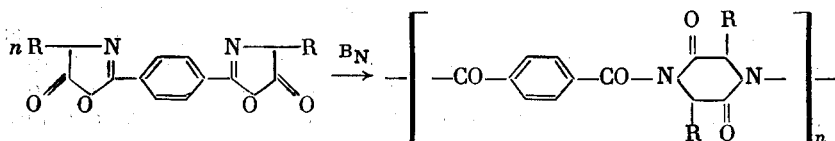


³⁾ Получали взаимодействием дихлорангидридов дикарбоновых кислот с α -аминокислотами [56].



Высокомолекулярные полиамиды были получены на основе алифатических диаминов; ароматический диамин и алифатический диол приводят 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' -терефталойл-дикетопиперазина):

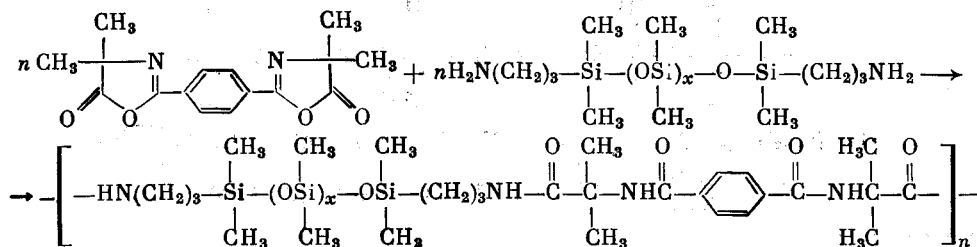


Указанные соединения представляют собой полимерные формы ацил-лактамов («активированных амидов»), характеризующихся повышенной активностью по отношению к нуклеофилам [6] и, аналогично полиангидридам [66], могут найти применение в качестве быстро разрушаемых материалов медико-биологического назначения.

Впоследствии другие исследователи [67-70] также получили различные 2,2'-*n*-фенилен-бис-(оксазолин-5-он)ы и использовали их для синтеза полиамидов регулярного строения. В работе [68] предложен несколько иной путь синтеза NN' -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 биodeградации [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 биodeструкцию с повышенной скоростью [72, 75] и перспективны в качестве лекарственных депо.

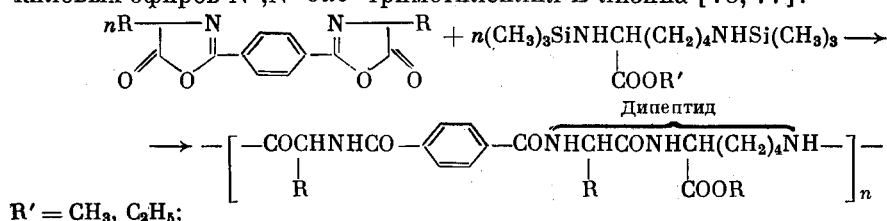
Чередующийся блоксополимер был получен также на основе телехелических олигосилоксанов [76]:



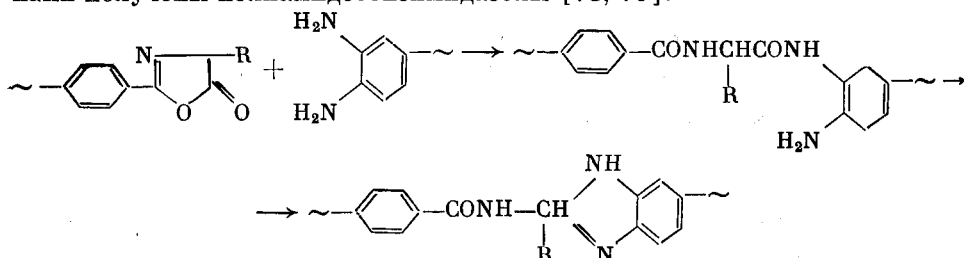
$x \geq 15$

Показано, что бис-(оксазолин-5-он)ы взаимодействуют с N,N'-триметилсилилированными диаминами с образованием высокомолекулярных полиамидов ($\eta_{\text{пр}} \leq 0,68$ дл/г) [75].

Эта реакция успешно была использована для получения полиамидов с дипептидными фрагментами при использовании в качестве диамина алкиловых эфиров N^α,N^ε-бис-триметилсил-л-лизина [75, 77]:

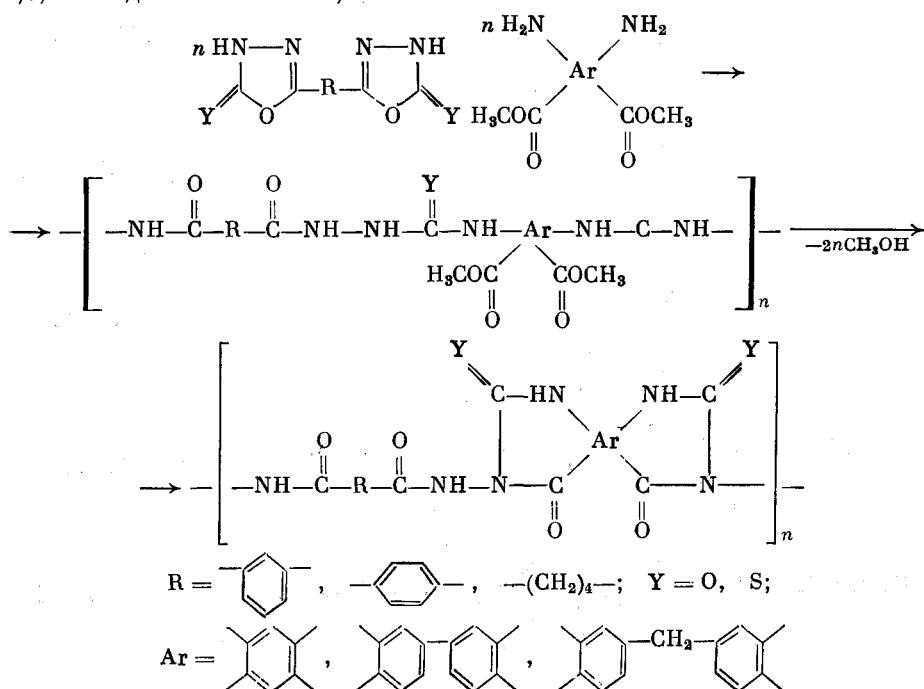


Взаимодействием 2,2'-н-фенилен-бис-(оксазолин-5-он)ов с тетрааминами получены полиамидобензимидазолы [78, 79]:

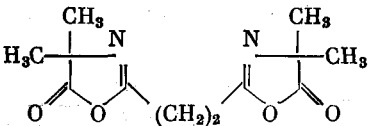
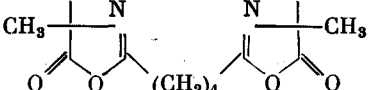
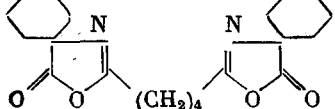
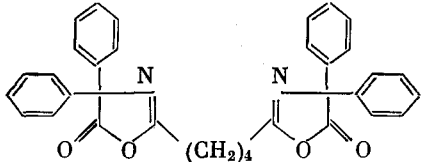
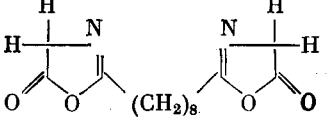
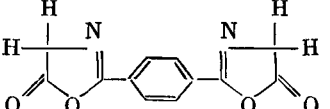
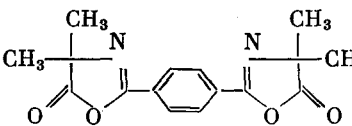
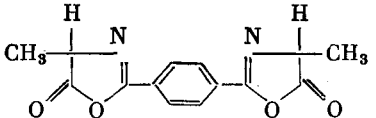
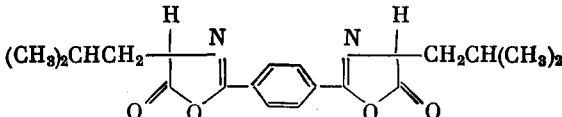
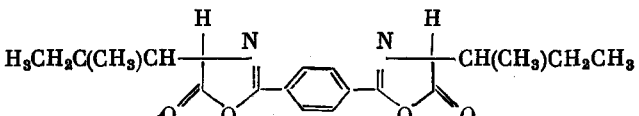


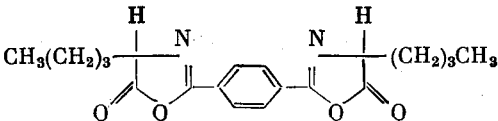
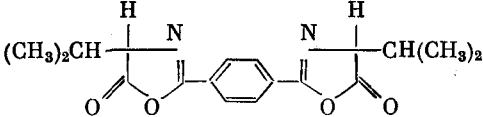
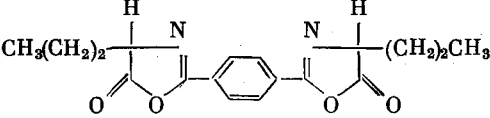
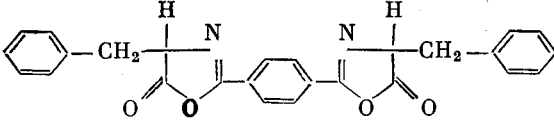
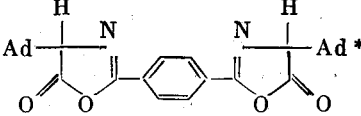
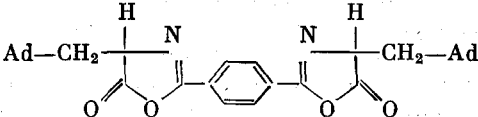
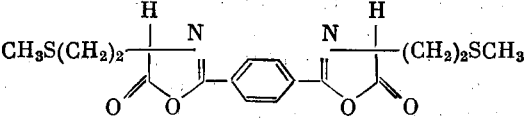
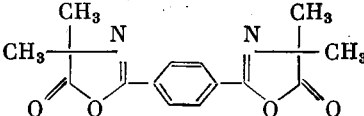
Насыщенные пятичленные бис-азлактоны, использованные для синтеза полимеров, приведены в табл. 1.

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'-арил(или алкилен)-бис-(1,3,4-оксадиазолин-5-он)ы и 2,2'-арил(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]

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

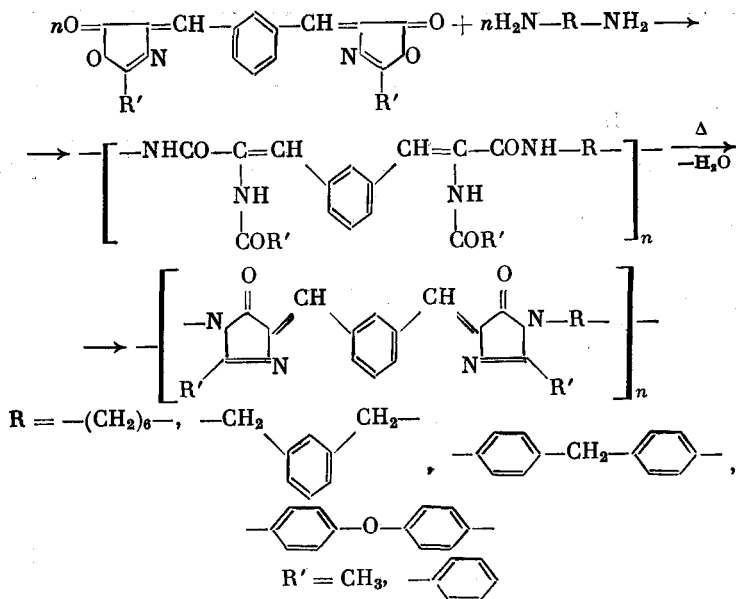
* Ad = адамантил

Реакцию проводили в среде *m*-крезола при 180°С (Y=O [80]; $\eta_{пр}$ полученных полиамидхиназолиндионов 0,09–0,27 дл/г) или при 150–160°С (Y=S [81]; $\eta_{пр}$ полученных полиамидхиназолин-4-он-2-тионов 0,07–0,31 дл/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-

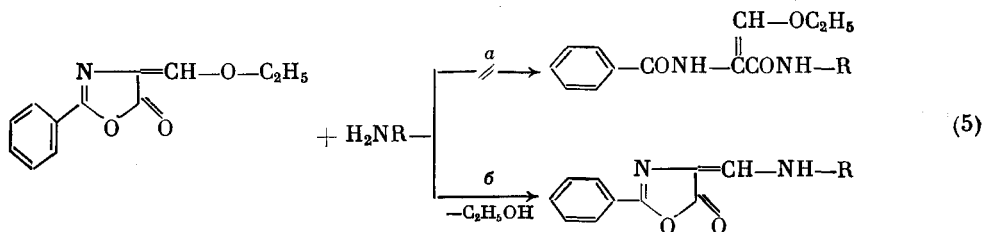
нов [82] и исследовали их поликонденсацию с диаминами:



Установлено, что ненасыщенные бис-азлактоны обладают реакционной способностью достаточной для синтеза полимеров ($\eta_{\text{лог}}=0,17-0,51$ дл/г), 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.

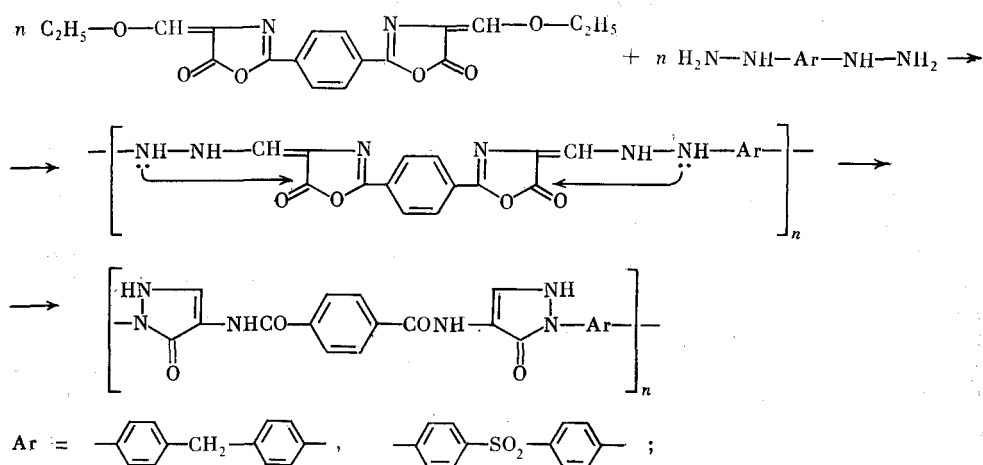
Авторы высказали предположение, что образовавшийся ненасыщенный полиамид с боковыми амидными группами (при $\text{R}=(\text{CH}_2)_6$ и $\text{R}'=\text{CH}_3$ в области 200°C претерпевает циклодегидратацию с образованием соответствующего полиимидазолонна (реакция (4)).

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, а) протекает реакция нуклеофильного замещения (5, б):

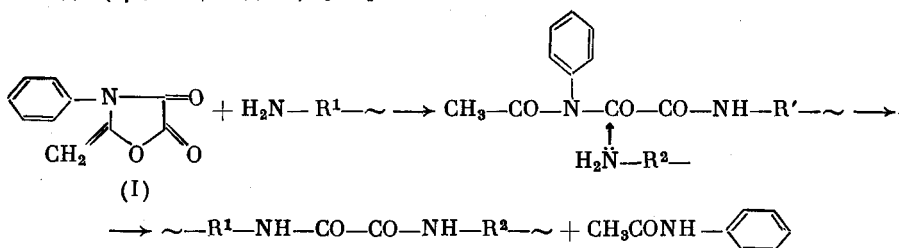


Этот факт установлен авторами [84–87], которые при взаимодействии соответствующего бис-азлактона с диаминами вместо ожидаемых полиамидов получили высокомолекулярные полиенамины, содержащие азлактонные циклы в основных цепях макромолекул. Аналогично протекает на первой стадии поликонденсация бис-азлактона 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 ($\eta_{\text{пор}}=0,5-1,23$ дл/г) полиамидпипразолины:



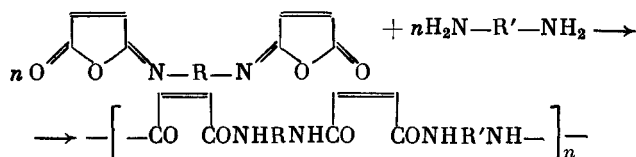
Оригинален метод синтеза полиоксамидов, основанный на использовании ненасыщенного моноазлактона — 2-метилен-3-фенилидоксиазолидин-4,5-диона (I), проявляющего $\Phi_{\text{пр}}=2$. При взаимодействии указанного соединения с диаминами на первой стадии происходит раскрытие цикла, а на второй — аминолит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

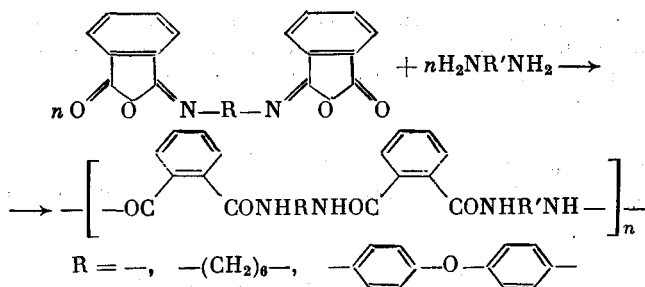


Данный процесс является своеобразным сочетанием двух методов активированной поликонденсации — метода «активных циклов» и метода «уходящих групп» («активных амидов») [6]

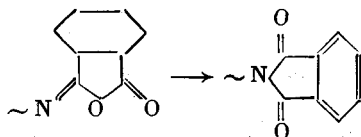
4. Циклические бис-изоимиды и бис-имидазы

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 апротонных, полярных растворителей при комнатной температуре, приводя к соответствующим полиамамдам:



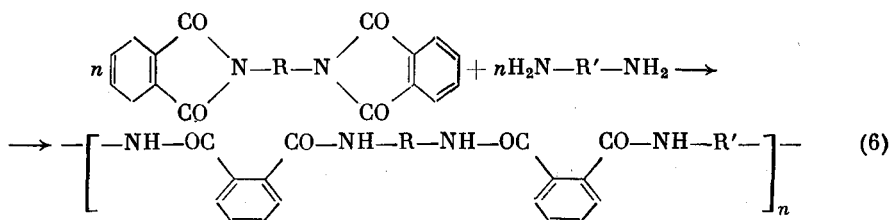


Более реакционноспособными оказались *бис*-малеинизоимиды, взаимодействие которых с *m*-ксилилендиамином в среде *N*-метилпирролидона завершается за 1 ч [89]; с ароматическим 4,4'-диаминодифенилоксидом они реагируют намного медленнее и реакция завершается только через 3 дн. Полиамиды на основе *бис*-малеинизоимидов имели более высокие вязкостные характеристики ($\eta_{\text{лог}} \leq 0,7$ дл/г), чем на основе *бис*-изофталимидов ($\eta_{\text{лог}} \leq 0,26$ дл/г). 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.

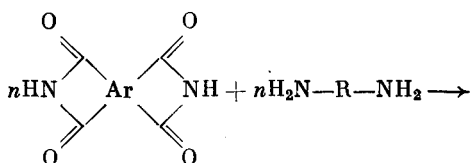
Было, однако, показано, что в определенных условиях (в среде сухих органических растворителей (толуол, 20-95°С) полиметилден-*бис*-фталимиды взаимодействуют с алифатическими диаминами с раскрытием цикла, приводя к образованию полифталимидов ($[\eta] \leq 0,32$ дл/г) [92, 93]:

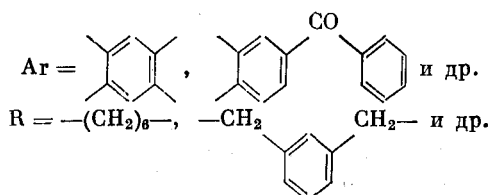
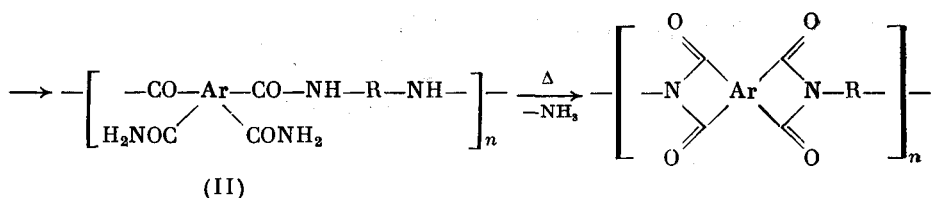


$\text{R} = \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}, \text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}, \text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---}, \text{---}(\text{CH}_2)_{10}\text{---}$

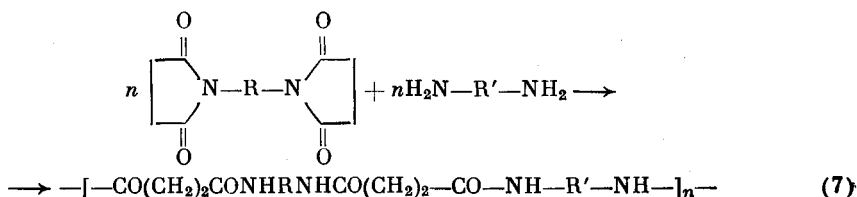
Интересно отметить, что реакция (6) не идет в присутствии воды. В то же время взаимодействие других *бис*-имидов (см. ниже) с диаминами лучше протекает в водной среде.

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





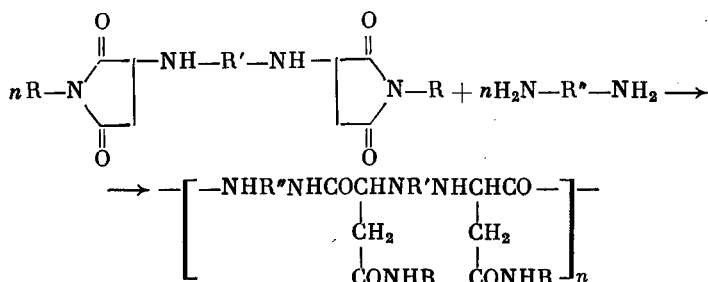
В отличие от ароматических фталимидов (имидный цикл стабилизирован сопряжением с бензольным кольцом), алифатические имиды, в частности N,N'-алкилен-бис-сукцинимиды, более склонны к взаимодействию с алифатическими диаминами с раскрытием имидного цикла, образуя соответствующие полисукцинамиды:



Кагия и соавт. [96] проводили указанную реакцию в расплаве при 200°С и получили полиамиды с $\eta_{\text{пр}}=0,2-0,5$ дл/г.

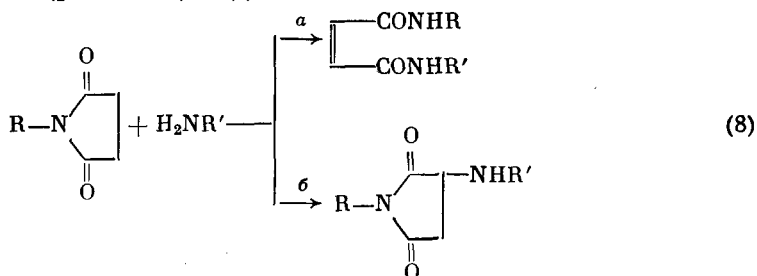
В работе [97] установлено, что данная реакция лучше протекает (причем в мягких условиях — 0–20°С) в водном эталоне, приводя к образованию полисукцинамидов с молекулярной массой до $20 \cdot 10^3$. Интересно отметить, что в сухих, а также в полярных апротонных растворителях реакция (7), в отличие от реакции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

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

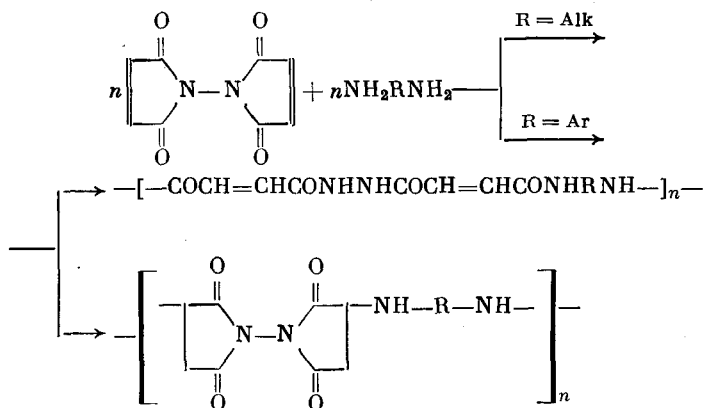


Раскрываться под воздействием аминов способны и циклоимиды на основе ненасыщенных кислот — малеиновой, цитраконовой и др. [99], причем эта реакция также протекает в водной среде (реакция (8, а)); в безводных органических растворителях происходит присоединение ами-

на к двойной связи (реакция (8, 6)) [100]:

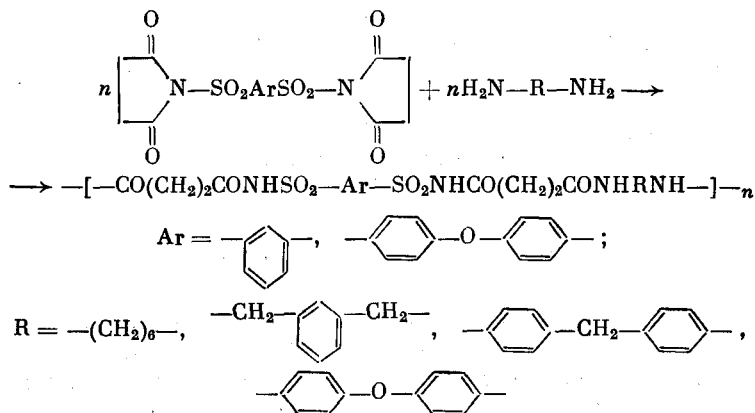


Направление реакции зависит и от природы амина [100]. Так, например, N,N'-бис-малеинимид в среде *m*-крезола при 65° С с алифатическими диаминами образует полиамиды ($\eta_{\text{лог}} \leq 0,98$ дл/г), в то время как в случае ароматических диаминов происходит присоединение по двойной связи с образованием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

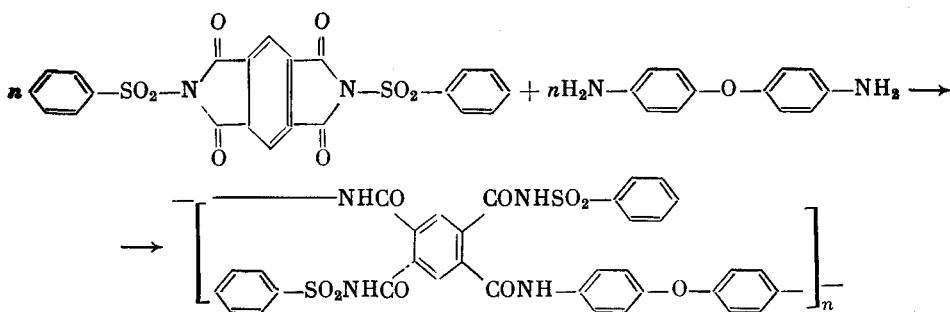


Отметим, что полиамиды на основе 1,2-дикарбоновых кислот перспективны в качестве «самоуничтожающихся» полимеров, поскольку соседние амидные группировки способствуют гидролитическому распаду друг друга [101].

Более реакционноспособными в реакциях с аминами оказались «активированные» имиды, содержащие электрооакцепторные группировки при атоме азота. Так, например, установлено, что N,N'-арилendisulфонил-бис-сукцинимиды взаимодействуют с диаминами в среде N-метилпирролидона при 10–20° С с образованием полиамидов с $\eta_{\text{лог}} \leq 0,4$ дл/г [102]:

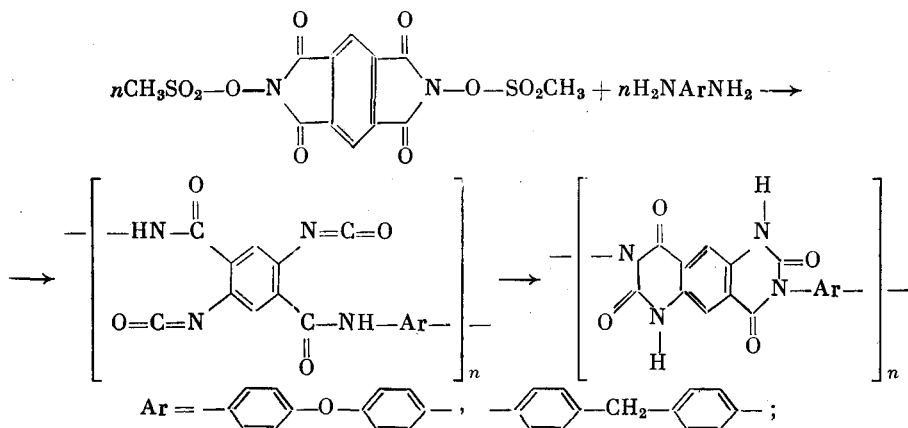


Аналогично, при комнатной температуре протекает реакция N,N'-бис-(фенилсульфонил)пиромеллитимида с ароматическим диамином ($\eta_{\text{лог}}$ образовавшегося полиамида 0,74 дл/г) [103]:

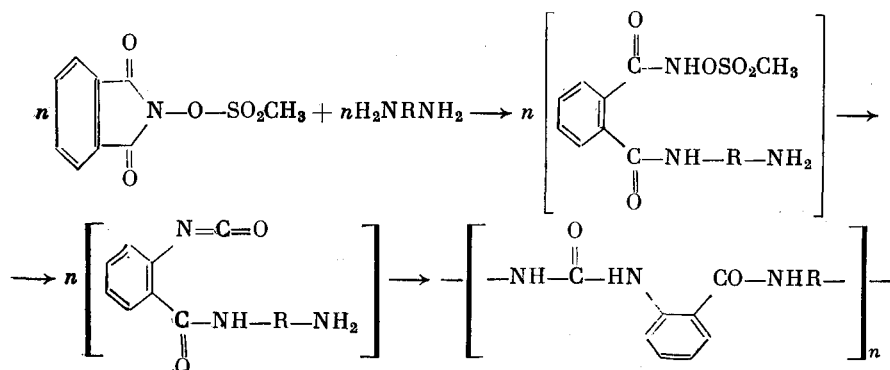


Отметим, что взаимодействие N-арилсульфонилимидов с диаминами протекает с раскрытием цикла без разрыва связи $=\text{N-SO}_2-$, в то время как при аминоллизе N-ацилимидов преимущественно разрывается внециклическая связь $=\text{N-CO-}$ с образованием соответствующего имида [6].

К существенной активации имидного цикла приводит также мезилок-сигруппа. В данном случае образующаяся мезилгидроксамовая кислота претерпевает перегруппировку Лоссена, в результате чего образуются полихиназолиндионы ($\eta_{\text{лог}} \leq 0,25$ дл/г) [104]:

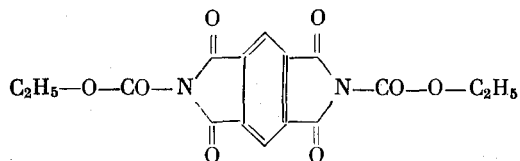


Благодаря указанной выше перегруппировке N-мезилфталимид с диаминами (при мольном соотношении 1:1) проявляет $\Phi_{\text{пр}}=2$, приводя к образованию полибензамидомочевин [105]:



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

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

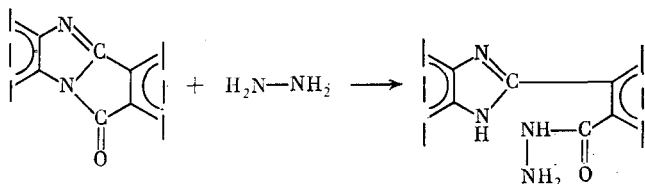


значительно превосходит в реакционной способности незамещенный пиромеллитимид, однако, уступает рассмотренному выше *N,N'*-бис-фенилсульфонильному производному; последний в свою очередь менее активен, чем пиромеллитовый диангидрид. *N*-замещенные пиромеллитимиды, равно как и пиромеллитовый дитиоангидрид, 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 полиамидокислотой, синтезированной через пиромеллитовый диангидрид.

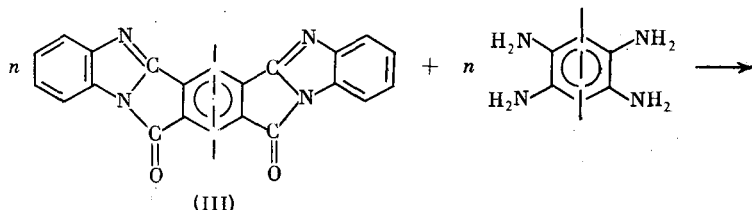
Более подробно реакции полимерообразования с участием циклоимидов (как с раскрытием, так и без раскрытия имидного цикла) рассмотрены в обзоре [12].

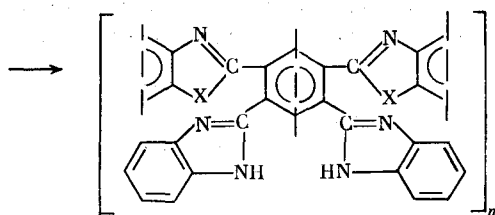
5. Циклические бис-амиды

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



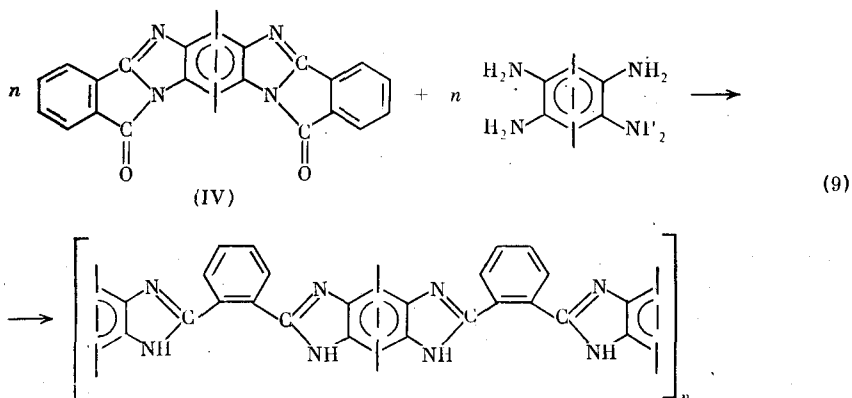
В дальнейшем бис-бензоилбензимидазолы (III, IV) успешно были использованы в качестве мономеров как для синтеза разнообразных полибензазолов с *o*-бензимидазольными заместителями в основных цепях макромолекул [109–111]:





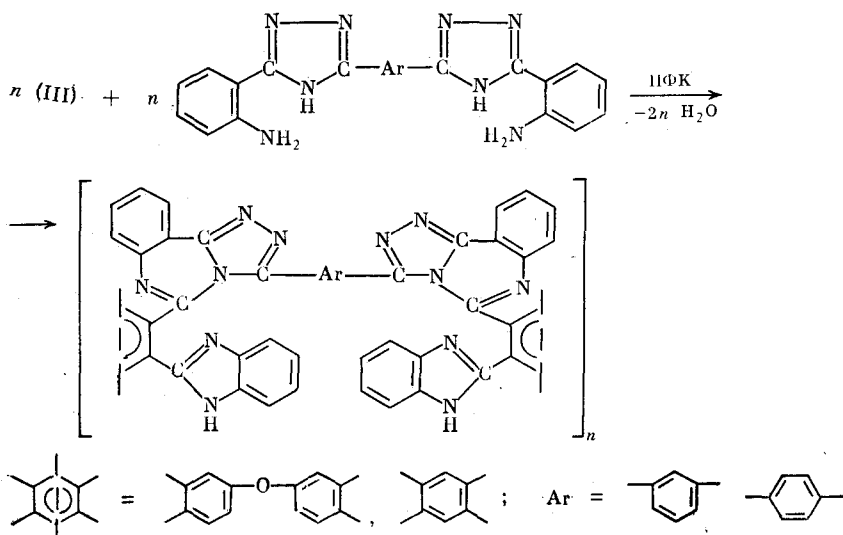
X = O, S, NH

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

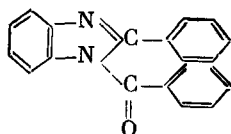


Указанные реакции проводили в среде полифосфорной кислоты (ПФК) при 180–200°С. Полученные полимеры растворимы в органических растворителях и обладают пленкообразующими свойствами.

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*-бензимидазольными подвесками:

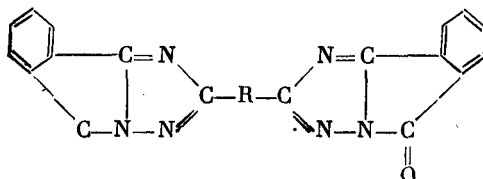


В отличие от пятичленных бензоиленимидазолов шестичленные нафтоилбензимидазолы, содержащие структурный элемент



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:

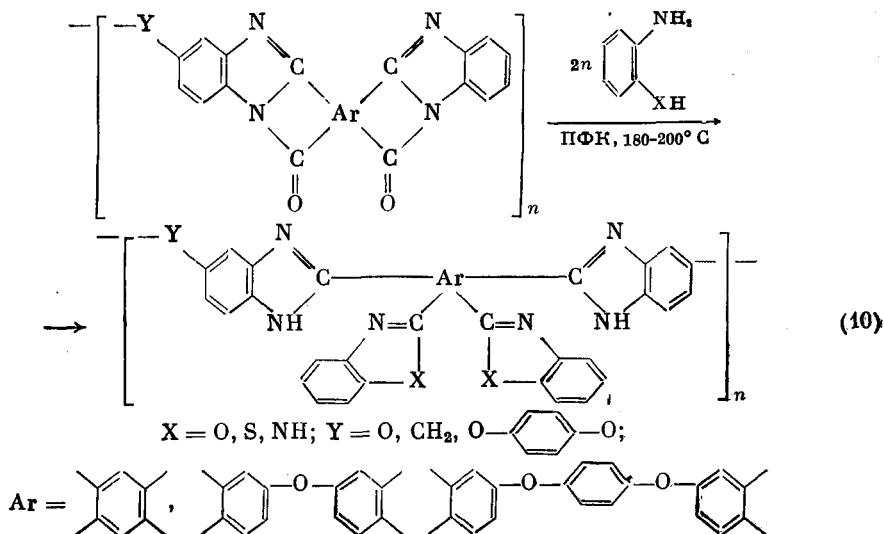


В результате получают сополимеры с регулярным чередованием бензотриазольных и триазольных циклов в основных цепях макромолекул:



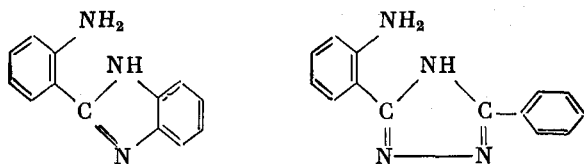
$Y = O, S, NH$.

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



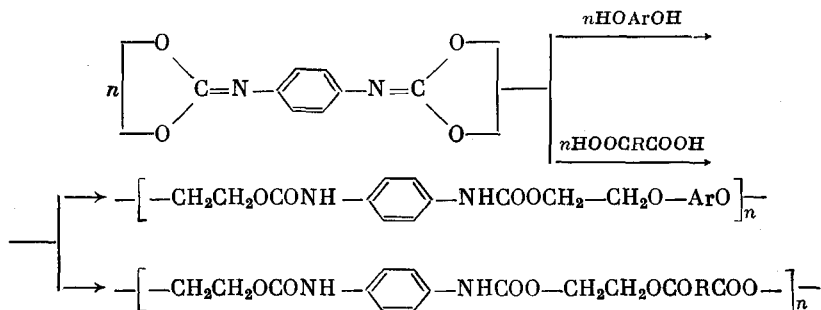
Для повышения термостойкости и растворимости полимеров, в реакциях типа (10) в качестве орто-замещенных анилинов применяли 2-(о-

аминофенил)бензимидазол и 3-фенил-5-(*o*-аминофенил)-1,2,4-триазол [417]:

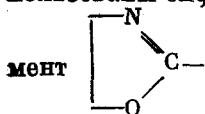


6. Циклические бис-иминоэфир и их аналоги

Интересный метод синтеза полиэфируретанов, заключающийся во взаимодействии бифункционального циклического иминокarbonата с бис-фенолами [418] и дикарбоновыми кислотами [419] предложили Мукаяма и соавт.



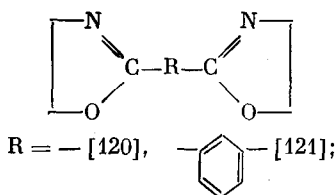
Для синтеза гетероцепных полимеров различными авторами были использованы бифункциональные оксазолины, содержащие структурный элемент



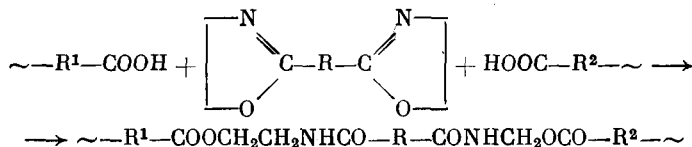
и которые можно рассматривать как циклические иминоэфир.

ноэфир.

В работах [420, 421] бис-оксазолины общей формулы

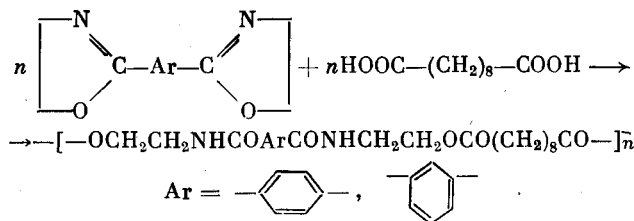


использовали в качестве удлинителей цепей полиэфигов с концевыми карбоксильными группами:

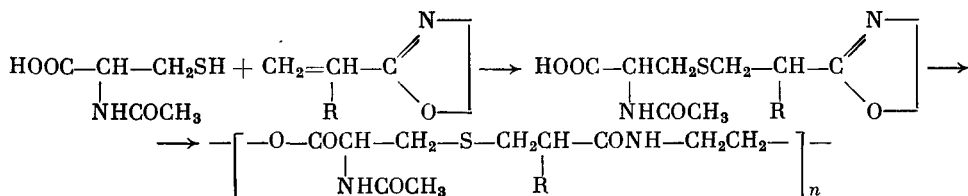


Отметим, что реакцию проводят при повышенных температурах (200–280° С) в расплаве полиэфира. В этих условиях устойчивые бис-оксазолины являются более подходящими удлинителями цепей, чем их термически менее стойкие аналоги — бис-оксазолиноны, рассмотренные в гл. IV.

Взаимодействие оксазолинов с карбоновыми кислотами подробно исследовал и успешно использовал Сано [122] для синтеза высокомолекулярных полиэфирамидов ($[\eta] \approx 1,21$ дл/г) в массе при 185–240/°C:



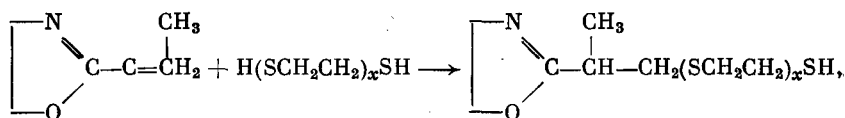
В работе [123] предложен оригинальный путь синтеза полиэфирамидов с использованием ненасыщенного 2-алкилен-2-оксазолина: сначала его взаимодействием с N-ацетил-L-цистеином получали мономер АВ-типа:



$\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$.

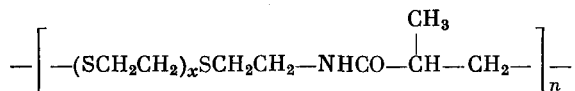
который далее полимеризуется с участием концевых карбоксильной и оксазолиновой групп (аналогично приведенным выше реакциям), по механизму полиприсоединения в диметилформамиде при 50–100°С и приводит к оптически активному полимеру с молекулярной массой до $13,8 \cdot 10^3$.

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:



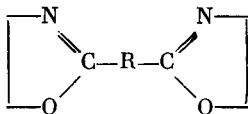
$x=0; 1$.

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



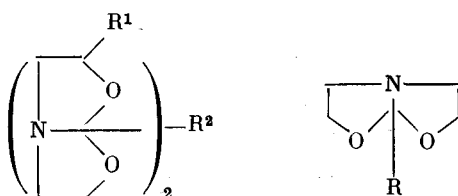
$\text{R}=\text{алкилен } \text{C}_{1-20}, \text{ арилен } \text{C}_6-20$;

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

($X=BF_3, PF_3, SbF_3, AgF_3, BPh_3$ или ClO_4) [125]. В результате были получены неплавкие, термореактивные полиамидоэфир, с температурой 5%-ной потери массы 390° С (ТГА).

бис-Оксазолины взаимодействуют также с ароматическими диаминами с образованием преполимеров, которые, в присутствии сильных кислот в качестве катализатора, подвергаются межмолекулярным сшивкам [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:



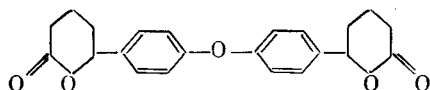
взаимодействием которых с алканолaminaми получены олигомерные полиолы, используемые для синтеза полиуретанов [127].

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

У. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

1. *бис*-δ-Лактоны

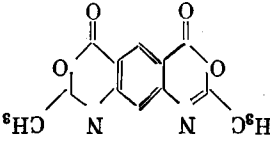
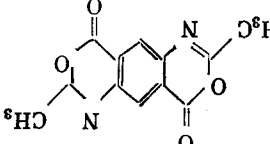
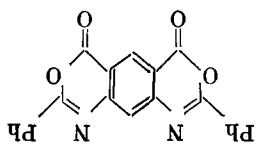
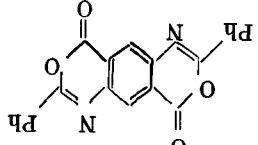
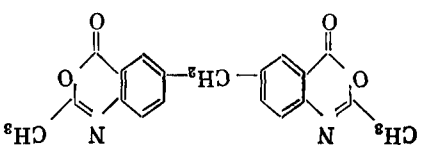
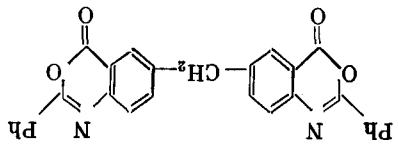
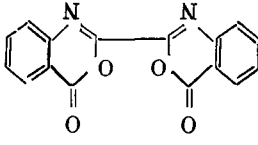
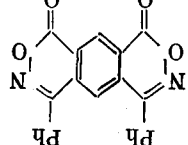
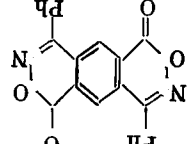
Шестичленные *бис*-δ-лактоны в реакциях аминолиза также малоактивны, как и их пятичленные аналоги (см. гл. IV). В работе [130] синтезирован *бис*-δ-валеролактон структуры:



и установили, что при его взаимодействии с гексаметилендиамином (65–80° С, 10 дн, среда — метанол, *м*-крезол или *N*-метилпирролидон) образуется гидроксилсодержащий полиамид с $\eta_{\text{лог}} \leq 0,26$ дл/г.

2. *бис*-Бензоксазины

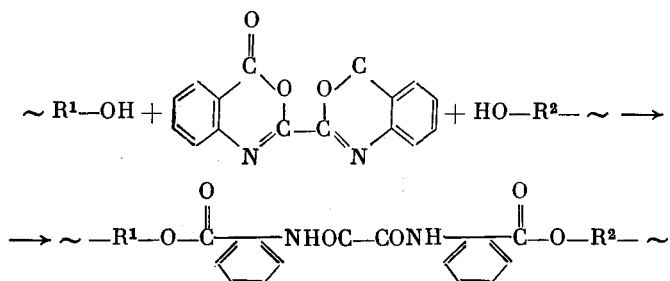
Уеда и Имаи [131] из *бис*-антралиновых кислот синтезировали разнообразные *бис*-(3,1-бензоксазин-4-он)ы (табл. 2, соединения № 1–6) — шестичленные аналоги «изоимидных» азлактонов (гл. IV). При изучении модельных реакций было установлено, что указанные соединения при комнатной температуре сравнительно легко реагируют с алифатическими аминами (бутиламин, бензиламин). С ароматическим амином (анилином) требуются 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 сопря-

№ п/п	<i>Ouc-Оксацинон</i>	Соедин
1		[131]
2		[131]
3		[131]
4		[131]
5		[131, 133]
6		[131]
7		[132]
8		[137]
9		[137]

жения в определении ацилирующего потенциала данной гетероциклической системы.

Взаимодействием *бис*-бензоксазинов с гексаметилендиамином и *м*-ксилилендиамином в среде полярных, апротонных растворителей (диметилформамид, гексаметанол, диметилсульфоксид и др.) получены высокомолекулярные пленкообразующие полиамиды с $\eta_{\text{лог}} \leq 0,6$ дл/г [131].

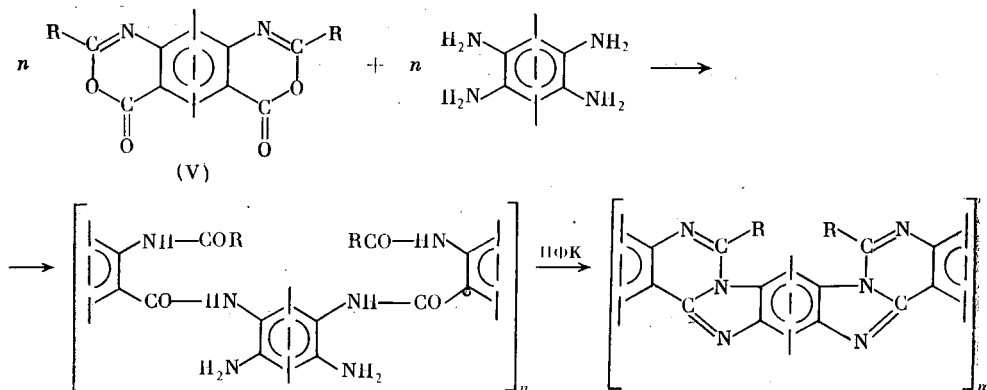
Ината и соавт. [132] также синтезировали новый «изоимидный» бензоксазинов 2,2'-*бис*-(4Н-3,1-бензоксазин-4-он) и использовали его в качестве удлинителя цепи полиэтилентерефталата:



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

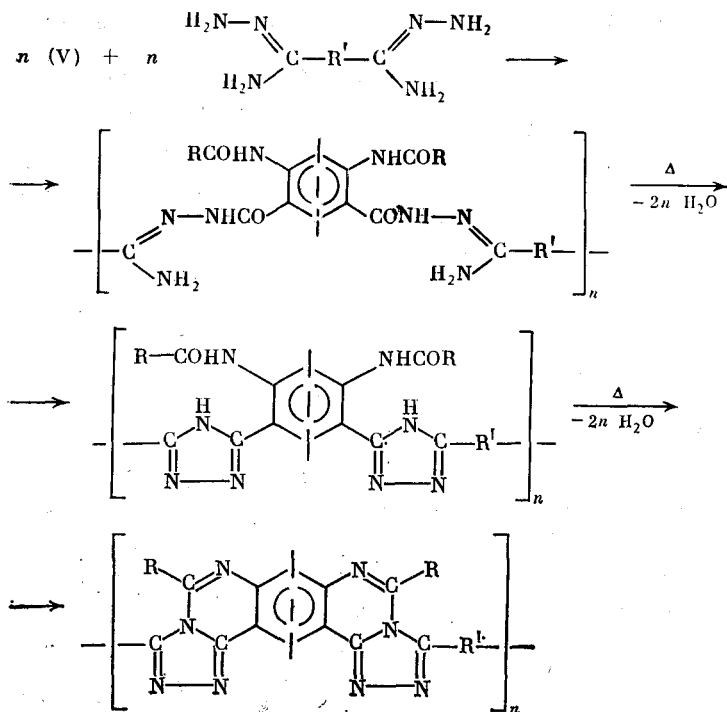
В работе [133] взаимодействием 6,6'-метиле**н**-*бис*-(2-метил-3,1-бензоксазин-4-он)а (табл. 2, соединение № 5) с 4,4'-диаминодифенил**о**ксидом и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбон**о**вой кислотой в *м*-крезоле, в температурном режиме от 130 до 180° С получены хи**а**золонимидные ⁴⁾ сополимеры с температурой начала разложения 380–396° С.

Реакция «изоимидных» *бис*-бензоксазинов с *бис*-*о*-фениленди**а**минами (ароматическими тетра**а**минами) была использована для синтеза полностью или частично «лестничных» полимеров — полибензимидазолхи**а**золинов [134, 135]:



Для синтеза частично-лестничных (блок-лестничных) политриазолохи**а**золинов Коршак, Русанов и соавт. [136] в реакции с *бис*-бензоксази**н**онами в качестве тетра**ф**ункциональных нуклеофилов использовали *бис*-амидразоны:

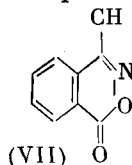
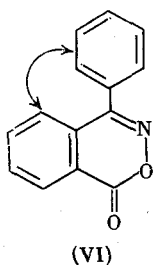
⁴⁾ Аддукты *бис*-бензоксазинов и ди**а**минов претерпевают термическую циклодегидратацию с образованием полихи**а**золинов.



Синтезированы также изомерные бис-оксазины — бис-4-фенил-2,3-бензоксазин-1-оны (табл. 2, соединения № 8 и 9) [137]. В отличие от рассмотренных выше бензоксазинов, содержащих изоимидные фрагменты, реакционноспособными структурными элементами изомерных им бензоксазинов являются О-ацилосимные фрагменты $-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C}$,

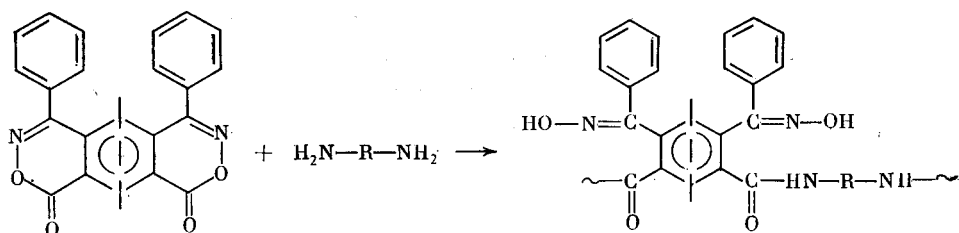
отличающиеся сравнительно низким ацилирующим потенциалом [138, 139].

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.

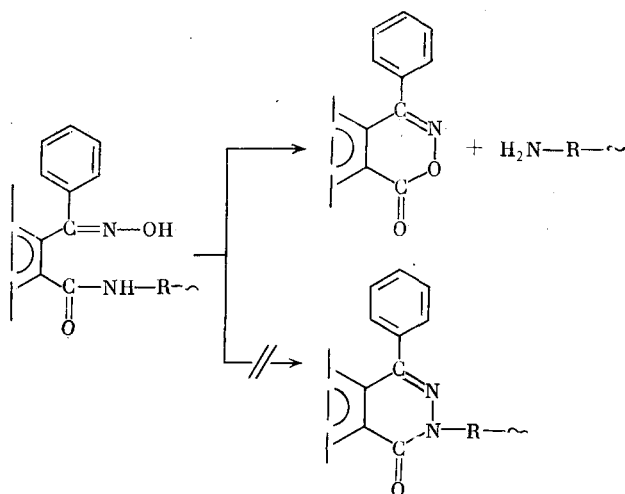


Таким образом, «ацилосимные» бензоксазины значительно уступают в реакционной способности «изоимидным» аналогам. Более высокую актив-

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 аминоллиза. Поликонденсация 4-фенилзамещенных бензоксазинов (табл. 2, соединения № 8 и 9) с алифатическими диаминами в среде апротонных, полярных растворителей при 20° С завершается за 2–3 дн с образованием полиамидов с количественными выходами, однако со сравнительно низкими вязкостными характеристиками ($\eta_{\text{пор}}=0,12-0,38$ дл/г).



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. // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. С. 1555.
7. Васнев В. А., Русанов А. Л., Кештов М. Л. и др. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНТИ, 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. Адрова 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., Калинин 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. B. 156. S. 37.
15. Херхольд Г.-Г., Опферманн 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., Hörhold 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. B. 168. S. 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. B. 181. S. 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. Šehovič 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. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. С. 1571.
30. Комарова Л. И., Салазкин С. Н., Коршак В. В. и др. // Высокомолекуляр. 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. Zaugg 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. Barnett 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. V. 58. 14148h.
52. Ратнопр Л. Я., Петров Г. Н., Тросьянская И. И. и др. // Каучук и резина. 1981. С. 25.
53. Рокички Г. // Тез. X Международного микросимпозиума по поликонденсации. НРБ. 1985. С. 46.
54. Rokicki G. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. S. 331.
55. Fagerburg D. R. // J. Macromolec. Sci.-Chem. 1987. V. A24. P. 853.
56. Cleaver C. S., Pratt B. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1944.
57. Cleaver C. S., Pratt B. C. // Ibid. 1955. V. 77. P. 1541.
58. Nedaya E., Hinmann R. L., Theodoropoulos S. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 1311.
59. Fan Y. L., Pollart D. F. // Ibid. 1968. V. 33. P. 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. Хосруашивили Т. А., Кирмелашвили 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. V. 30. P. 187.
65. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Bendiasvili T. M. et al. // Acta Polymerica. 1988. B. 39. S. 523.
66. Leong K. W., Simonte V., Langer R. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 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. B. 93. S. 645.
69. Ueda M., Kino K., Yamaki K. et al. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. P. 155.
70. Imai Y. // Kobunshi (High Polymers) Japan. 1978. V. 27. P. 723.
71. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Кирмелашвили Л. И. и др. // Acta Polymerica. 1985. B. 36. S. 29.
72. Чофелин П., Масарж Б., Харадзе Д. П. и др. // Поликонденсационные процессы. София: Изд-во Болгарской АН, 1986. С. 66.
73. Бурчуладзе М. Г., Галатенко Н. А., Буфис 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. P. P11/1-P11/2;
75. Кирмелашвили 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. V. 25. P. 2819.
77. Кацарава Р. Д. // Композиционные полимерные материалы. Киев: 1986. № 29. С. 70.
78. Rasmussen J. K., Heilmann S. M., Krepski L. R. et al. // Prepr. IUPAC XXXII Int. Symp. Macromol. Kyoto, 1988. P. 137.
79. Katritzky A. R., Sakizadeh K., Swinson J. et al. // J. Polymer. Sci. Polymer Chem. 1989. V. 27A. P. 1515.
80. Chau N., Saegusa Y., Iwakura Y. // Ibid. 1982. V. 20. P. 3387.
81. Chau N., Saegusa Y., Iwakura Y. // Makromolek. Chem. Rapid Communic. 1982. B. 3. S. 115.
82. Ueda M., Kino K., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. P. 659.
83. Гринштейн Дж., Вилиц 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. V. 14. P. 931.
85. Imai Y. // Kobunshi (High Polym.) Japan. 1977. V. 26. P. 799.
86. Ueda M., Funayama M., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. P. 1629.
87. Imai Y., Ueda M. // J. Synth. Org. Chem. Japan. 1982. V. 40. P. 53.
88. Imai Y., Kino K., Ueda M. // J. Polymer. Sci. Polymer Lett. Ed. 1975. V. 13. P. 137.
89. Imai Y., Ueda M., Kanno S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. P. 1691.
90. Ueda M., Kanno S., Imai Y. // Ibid. 1976. V. 14. P. 663.
91. Javic M. S., Djonlagic J., Macnight W. J. et al. // Polymer Eng. and Sci. 1985. V. 25. P. 751.
92. Абишев М. А., Гусинская В. А., Шереметова Т. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1880.
93. Абишев 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. Сайденкова 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. V. 5. P. 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. 276405 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. 1971. 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., Hiyagaji 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. 11С611П.
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. 5С410П.
126. Sano Y. Пат. 4837302 США // РЖХим. 1990. 11С395П.
127. Goel A. B. Пат. 4698409 США // РЖХим. 1988. 12С593П.
128. Goel A. B. Заявка 0297154 ЕПВ // РЖХим. 1989. 21С468П.
129. Goel A. B., Tufts T. А. Заявка 0304507 ЕПВ // РЖХим. 1990. 2С302П.
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., Nachihami M., Shono T. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. P. 2265.
136. Коршак В. В. и др. // Изв. АН СССР. 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 biphunctional 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.