

УДК 541.64

СИЛИЛИРОВАНИЕ В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

© 1992 г. Кацарава Р.Д., Выгодский Я.С.

Обзор посвящен реакциям образования и превращений макромолекул с использованием силилированных мономеров и реагентов. Рассмотрены способы получения, реакционная способность и другие свойства силилированных мономеров различных классов. Проанализированы, с одной стороны, поликонденсационные и полиаддитивные, с другой – полимеризационные процессы образования макромолекул. Представлены также реакции в цепях полимеров с использованием силилированных мономеров и реагентов.

Библиография – 165 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1142
II. Синтез силилированных мономеров и их свойства	1143
III. Синтез полимеров	1147
IV. Реакции в цепях полимеров	1174
V. Заключение	1175

I. ВВЕДЕНИЕ

Замена активного атома водорода в разнообразных органических соединениях на *tris*(гидрокарбиль)силильную (чаще на триметилсилильную) группу, позволяет эффективно решать ряд синтетических задач. Силилирование оказалось полезным в пептидном синтезе для ацилирования аминогрупп α -аминокислот (формирования амидной связи), для защиты карбоксильной и гидроксильной групп, а также получения разнообразных агентов – доноров ацильной группы, силилированные реагенты используют для удаления N-защитной группы, в качестве конденсирующих агентов [1–7]. Следует отметить использование силилирующих агентов для получения сложных эфиров [8] и нитрилов [9], окисления спиртов в силилированной форме до карбонильных соединений [10], синтеза хлорангидридов в нейтральных условиях [11], получения ацилизоцианатов, изоцианатов с использованием фосгена и по бесфосгенной схеме с применением CO_2 [12], синтеза разнообразных гетероциклов [13] и тетразамещенных полиметилендиаминов и циклических триаминов [14]. Циклические дисилилазаны используют для защиты аминогрупп [15], причем дисилильная защита легко удаляется в кислой или щелочной среде.

Летучие жидкые силилированные производные твердых веществ удобны в анализе, например, для газохроматографического разделения смеси аминокислот [16–18].

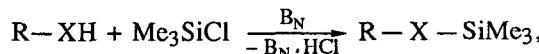
Использование силилированных мономеров и реагентов открывает новые возможности и перед макромолекулярной химией.

В работах [1, 19–25] рассмотрены некоторые особенности процессов, приводящих к образованию как известных, так и новых полимеров с высокой молекулярной массой. В данном обзоре мы пытались критически обобщить имеющиеся данные и дополнили их новыми, в том числе относящимися как к поликонденсации, так и к полимеризации и реакциям в цепях полимеров.

II. СИНТЕЗ СИЛИЛИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ И ИХ СВОЙСТВА

Получение силилированных мономеров. Силилирование органических соединений, содержащих разнообразные функциональные группы, подробно описано в ряде обзоров [1, 2, 5].

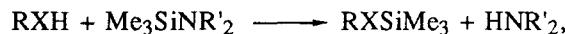
Распространенными и эффективными силилирующими агентами являются *трис*(гидрокарбиль)хлорсиланы, чаще триметилхлорсилан (TMХС). Силилирование с их участием протекает в мягких условиях, в среде органических растворителей с высокими выходами. В этих процессах, однако, выделяется хлористый водород, способный катализировать побочные реакции, что определяет необходимость использования акцептора – третичного амина (B_N):



где $X = NH^1, O$ и др., B_N – третичный амин.

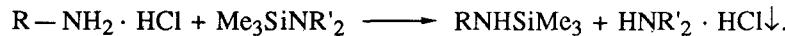
TMХС успешно используют для получения силилированных диаминов [26–28], диолов (чаще всего *бис*-фенолов) и ароматических оксикислот [29–39], *бис*-тиофенолов [40], *бис*-*o*-аминофенолов [41, 42].

Удобными силилирующими агентами являются триалкилсилиддиалкиламины (чаще всего Me_3SiNMe_2 и Me_3SiNEt_2), силилирование которыми можно проводить без органического растворителя, при этом выделяются легко удаляемые летучие диалкиламины:



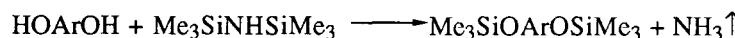
где $R' = Me, Et$.

Указанные силазаны успешно используются для силилирования диаминов [43]. Особенно удобны они при обработке алифатических диаминов в солевой форме [4]; роль акцептора кислоты в таких процессах выполняет выделяющийся диалкиламин:



Триметилсилидэтиламин оказался эффективным и при силилировании *бис*-аминофенолов [45–47].

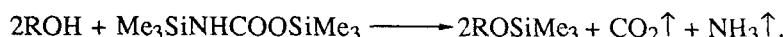
Доступным силилирующим агентом является гексаметилдисилазан, выделяющий газообразный аммиак в процессе реакции. Однако данный агент не очень активный донор триметилсилильной группы и по этой причине он особенно полезен при силилировании соединений, содержащих кислый протон, например фенолов и карбоновых кислот [48, 49]:



или



Эффективным силилирующим агентом гидроксилсодержащих мономеров является N, O -*бис*-(триметилсилил)карбамат, выделяющийся при реакции со спиртами газообразные побочные продукты [50, 51]:

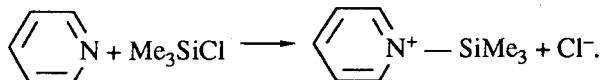


Перспективны также N, O -*бис*-(триметилсилилированные) амиды карбоновых и угольной кислот (особенно N, O -*бис*-(триметилсилил)трифторацетамид), являющиеся мощными донорами триметилсилильной группы [2].

Отметим, что в ряде случаев силилирование мономеров, особенно ароматических диаминов, проводят в растворах инертных органических растворителей с использова-

¹ В случае первичных ароматических аминов в указанных условиях на триметилсилильную группу замещается только один атом водорода (см. ниже).

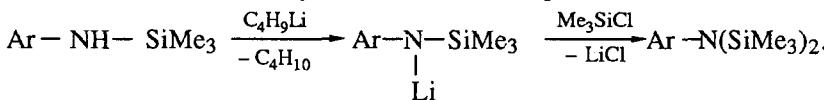
нием разнообразных катализаторов (например, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [2, 43], кислоты и др. [2]). Катализитическое воздействие оказывает также пиридин, образующий с хлорсиланом четвертичный силиламмониевый комплекс – донор сильной группы [2]:



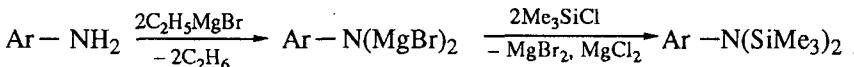
Эффективными переносчиками сильной группы являются также имидазол и близкие по строению гетероциклы [2].

Необходимо иметь в виду, что силилирование алифатических диаминов протекает настолько легко, что возможно исчерпывающее силилирование первичных аминогрупп. Это, в свою очередь, может привести как к дезактивации аминогрупп, так и к нарушению стехиометрии при поликонденсации (поскольку дисилилированные аминогруппы могут содержаться в неопределенном количестве) и образованию спиртных полимеров (см. ниже).

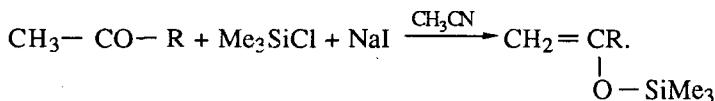
Введение второй сильной группы в ароматические амины (в отличие от алифатических аминов) представляет достаточно сложную задачу, решаемую, например [52], с использованием соответствующего литиевого производного



Для этой же цели можно использовать и этилмагнийбромид [47]:



При синтезе силилированных енольных форм карбонильных соединений (силиловых эфиров фенолов – мономеров для полимеризации) в качестве катализатора используют иодистый натрий [53]:



Свойства силилированных мономеров. Большинство силилированных *бис*-нуклеофилов представляют собой жидкие или сравнительно низкоплавкие вещества, легко очищаемые перегонкой в вакууме или (реже) перекристаллизацией. Силилирование улучшает растворимость мономеров, что существенно облегчает подбор растворителя и поликонденсацию при высоких концентрациях раствора.

Силилированные мономеры, особенно диамины, устойчивы к воздействию света, атмосферного кислорода.

В конденсированной фазе силилированные мономеры достаточно стабильны и к действию атмосферной влаги, что может быть обусловлено их гидрофобной природой. В среде полярного органического растворителя, однако, в присутствии следов воды (или примесей, содержащих активный атом водорода) они легко отщепляют сильную группу. Это приводит к «самоосушению» и «самоочищению» реакционной системы, что важно в отдельных случаях, например, в поликонденсации в паре с силированными мономерами особо активных *бис*-электрофилов (дихлорангидридов, *бис*-хлорформиатов, диангидридов и пр.), способных к побочным взаимодействиям с Н-содержащими примесями. Это, по-видимому, одно из преимуществ силилированных мономеров в поликонденсации («силированной поликонденсации»). В полимеризации же силилирование позволяет осуществлять процессы, трудно реализуемые с использованием исходных Н-содержащих предшественников.

Введение триметилсильной группы в аминогруппы как ароматических, так и алифатических аминов снижает их электронодонорную активность, что связывают с

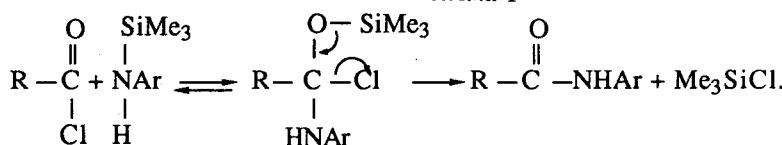
$(d-p)_\pi$ -взаимодействием по связи Si—N [54–56]. Увеличение числа триметилсилильных групп у атома азота приводит к дальнейшему снижению основности аминов² [57].

Уменьшение электронодонорной активности силилированных аминогрупп, наряду со стерическими факторами, обусловленными заменой атома водорода на объемную триметилсилильную группу, приводит к снижению нуклеофильной реакционной способности алифатических аминов [58].

Для гетероциклов, ароматических аминов и амидов кислот, напротив, отмечается повышение реакционной способности (так называемая силильная активация атома азота), во всяком случае по отношению к хлорангидридам кислот [1, 13, 59–62], что, однако, требует более строгих доказательств с привлечением кинетических измерений³.

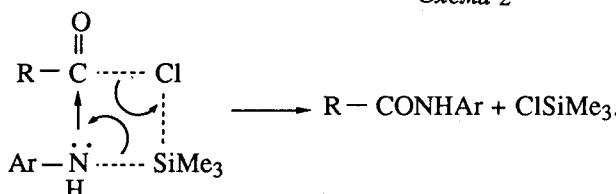
Повышение активности N-силилариламинов связывают с двухстадийным аддикционно-элиминационным механизмом [61]:

Схема 1



Такой неэкономный двухстадийный механизм реакции, протекающей на стадии элиминирования с образованием четырехчленного переходного комплекса, представляется маловероятным⁴. С нашей точки зрения более правдоподобен одностадийный, согласованный механизм, аналогичный предложенному в работе [60], с формированием на первом этапе связи Cl—Si (с учетом того обстоятельства, что возрастает активность тех функциональных групп, в которых связь гетероатомом — кремний достаточно разрыхлена — ArNH—SiMe₃, ArS—SiMe₃ (см. ниже)) и дальнейшим развитием реакции через следующее переходное состояние:

Схема 2

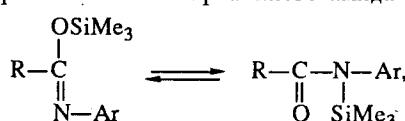


Косвенно, в пользу такого механизма реакции с хлорангидридами может свидетельствовать

² Отметим, что при определении основности силиламинов методом титрования следует соблюдать известную осторожность, поскольку под влиянием протонных кислот возможен перенос силильной группы на кислоту, на что, в частности, указывают результаты ЯМР-исследований [43].

³ Это справедливо по крайней мере для моносилированного ариламина. Одним из авторов установлено, что введение второй триметилсилильной группы, напротив, приводит к падению активности амина настолько, что он не реагирует с заметной скоростью с бензоилхлоридом при нагревании до 100°C.

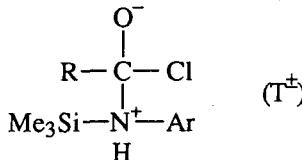
⁴ При таком механизме реакции, учитывая высокое сродство кремния к кислороду, следовало бы ожидать отщепления HCl (особенно в протоноакцепторной среде [1]) и образования силилированного амида



что, по некоторым данным, либо не происходит [62], либо происходит крайне редко [44].

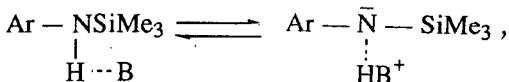
тельствовать, например, более низкая, по сравнению со свободными основаниями, активность силилированных алкиламинов с активированными эфирами [58]. В данном случае, по-видимому, реакция протекает по «традиционному» пути с образованием тетраэдрического цвиттерионного интермедиата или через «реагентоподобное» переходное состояние [63, 64], при этом силилирование приводит к закономерному снижению нуклеофильной реакционной способности аминов.

Образование силилированного тетраэдрического цвиттерионного интермедиата при взаимодействии силилариламинов с хлорангидридами



(формирование T^\pm постулируется при взаимодействии ариламинов с ацилирующими агентами [63]), который далее может перегруппироваться в нейтральный О-силилированный тетраэдрический интермедиат (см. схему 1), также представляется маловероятным в силу стерических факторов.

Повышение реакционной способности силилированного первичного ариламина может быть также связано с увеличением подвижности NH-протона [1], обусловленным влиянием электроноакцепторной сильной группы и соответственно возрастанием нуклеофильности атома азота в присутствии акцептора протона:



где B – акцептор протона (молекулы растворителя, самого амина и т.д.).

Чтобы окончательно убедиться в «сильной активации» ароматических аминов и отдать предпочтение одному из рассмотренных механизмов, целесообразно сопоставить кинетику взаимодействия ариламинов и их силилированных аналогов с хлорангидридами и другими электрофилами, не содержащими галоген (ангидриды, активированные эфиры, изоцианаты и т.д.) в различных средах – протоноакцепторных и протоноинертных).

«Сильная активация» амидной (мочевинной) связи убедительно доказана в работах [1, 59, 62]. В данном случае нет необходимости в прямых кинетических исследованиях, поскольку обычные амиды хлорангидридами в отсутствие третичных аминов практически не ацилируются, а силилированные амиды легко образуют соответствующие нециклические имиды.

«Сильная активация» амидов, по всей вероятности, имеет несколько иную природу и связана с участием в реакции таутомерной О-силилированной формы амида⁵

⁵ Таутомерный механизм реализуется, например, при алкилировании гетероциклов в силилированной имидольной форме [1]. Возможно, схожий механизм лежит и в основе «сильной активации» атома азота имидазола и близких по строению гетероциклов [60]:

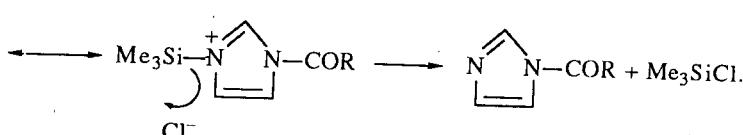
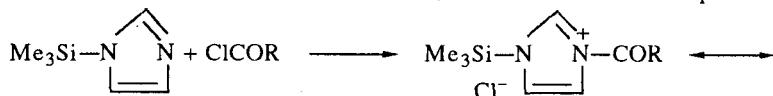
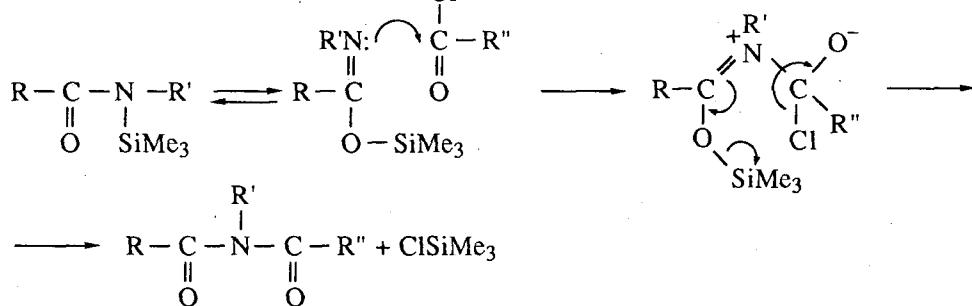
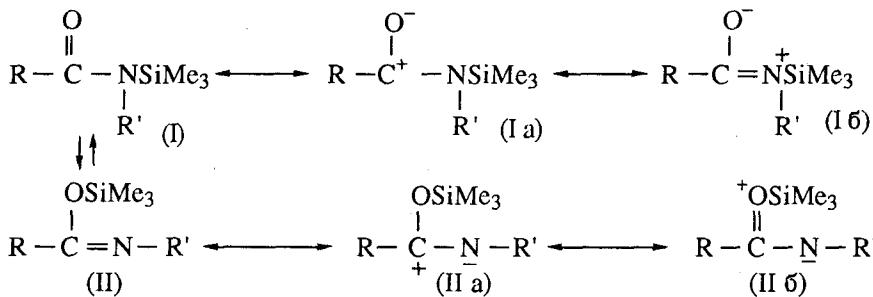


Схема 3



Известно, что силилированные амиды могут существовать в двух таутомерных формах (см. [2, с. 63]):



При $R' = \text{Alk}$ термодинамически предпочтительна N-силированная форма (I) из-за амидного резонанса (разновидности (Ia), (Ib)). Если же R' способен стабилизировать отрицательный заряд на атоме азота (например, в случае $R = \text{CH}_2 = \text{CH}$, Ph и др.; разновидности (IIa), (IIb)), то вклад O-силированной формы (II) заметно возрастает. Последняя представляется нам кинетически более значимой в реакциях ацилирования амидов.

Силилирование гидроксильных групп по-разному влияет на их активность в зависимости от природы примыкающего радикала. Если силированные спирты легко взаимодействуют с хлорангидридами в мягких условиях [1, 29, 30], то соответствующие фенолы вступают в реакцию только выше $100-140^\circ\text{C}$ [30]. В то же время реакционная способность S-содержащих аналогов – силированных тиофенолов – приближается к реакционной способности силированных аминов [40]. Это обстоятельство может свидетельствовать о важности влияния степени разрыхленности связи гетероатом – кремний на реакционную способность силированных нуклеофилов.

При снижении нуклеофильности функциональных групп возможно введение в молекулу электрофильных заместителей. Например, можно получать стабильные алифатические диамины, содержащие алкиловые сложноэфирные группы, или гидроксил-содержащие соединения с хлорангидридными группами; проводить реакции с высокой селективностью и т.д. (см. ниже); при необходимости можно проводить селективное десилирование спиртовых и фенольных гидроксильных групп [65].

III. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

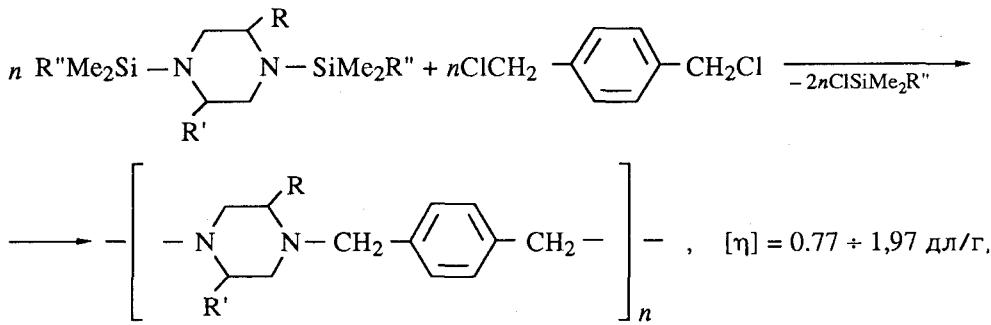
Ниже анализируются поликонденсационные процессы отдельно с участием мономеров со связью N-Si и O(S)-Si . Затем рассмотрены процессы поликонденсации *in situ* в присутствии соединений кремния, в том числе и кремнийсодержащих конденсирующих агентов, а также полимеризационные процессы с участием силированных инициаторов и мономеров. В конце приведены примеры модификации макроцепей путем их силирования.

а) Поликонденсация

В основе новых поликонденсационных методов синтеза полимеров лежат, главным образом, реакции нуклеофильного замещения (или типа нуклеофильного замещения) с участием силилированных бис-нуклеофилов.

Синтезы на основе мономеров со связью N—Si

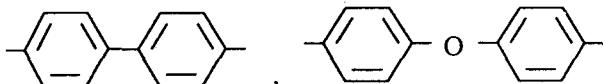
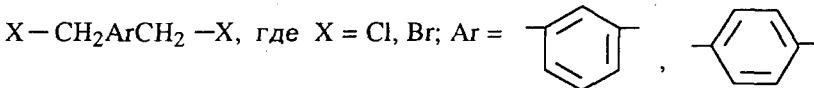
Полиамины. Одними из первых гетероцепочных полимеров, синтезированных с применением силилированных мономеров, были полиамины, полученные Клебе [26] взаимодействием N,N'-дисилилированных пиперидинов с *n*-ксилилендихлоридом в масце при 100°C,



где R = R' = H, Me, R = H, R' = Me, R'' = Me, Ph.

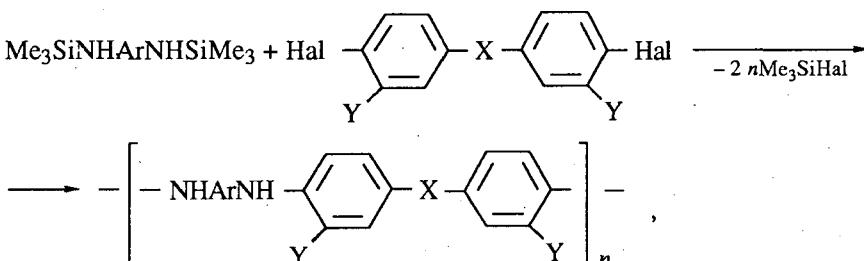
Наиболее высокомолекулярный ($\bar{M}_n = 40$ тыс., осмометрия), растворимый в органических растворителях полiamин получен при R = H, R' = Me, R'' = Ph. Показано, что реакция ускоряется (в 5–10 раз) в присутствии солей аммония и (в меньшей степени) тетраметиленсульфона (сульфолана).

Клебе [26] использовал в указанном процессе силилированный N,N'-диметилэтилендиамин и алкиленгалогениды формулы



Кватернизацией синтезированных полiamинов метилиодидом получены полиэлектролиты, растворимые в полярных растворителях и воде, а кватернизацией дийодпропаном – нерастворимые в воде спиртовые мембранны.

Близкая по сути реакция ароматического нуклеофильного замещения использована [66, 67] для синтеза ароматических полiamинов ($\eta_{\text{пп}} \leq 0.93 \text{ дL/g.}$):

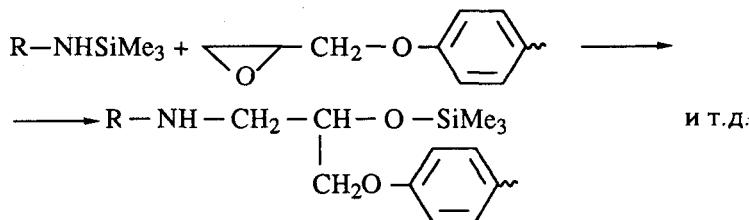


где X = SO₂, CO; Hal = Cl, F; Y = H, NO₂.

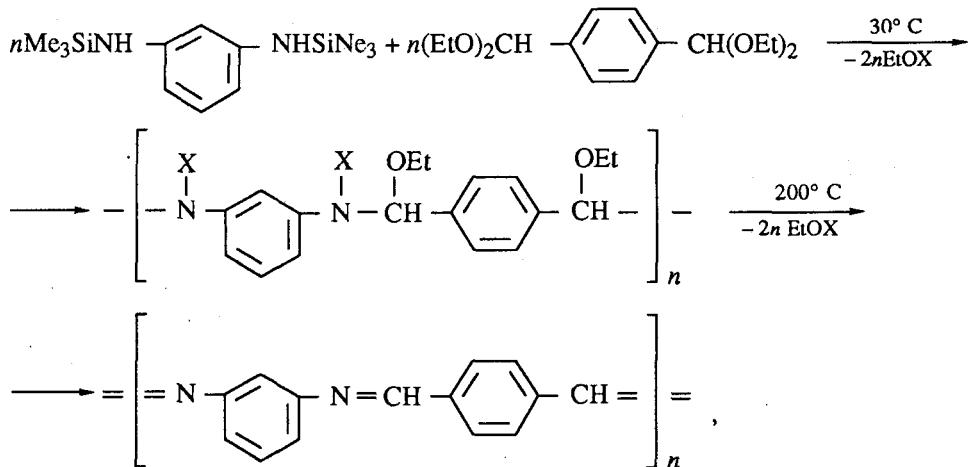
Реакцию проводили в среде ДМСО при 150°C. Авторы установили, что активны лишь фториды и процесс катализируется CsF.

Ароматические хлориды ($\text{Hal} = \text{Cl}$) в указанных реакциях пассивны, однако они значительно активируются при введении нитрогрупп в орто-положения ($\text{Y} = \text{NO}_2$).

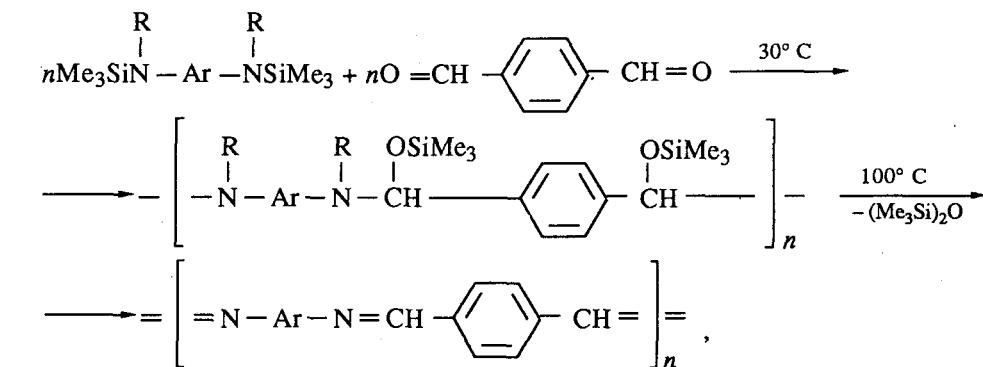
Алкилирование силиламинов возможно также с помощью оксиранов [68]. Такой процесс использован для отверждения эпоксидных смол [69, 70]:



Полиазометины. С использованием в качестве исходных мономеров силированных диаминов получены высокомолекулярные полиазометины, что позволило преодолеть трудности, связанные с нерастворимостью и неплавкостью их незамещенных в ароматическом ядре форм [71, 72]. В качестве бис-электрофилов использовали либо диацетали [71], либо непосредственно диальдегиды [72, 73]:



где $X = H, SiMe_3$;

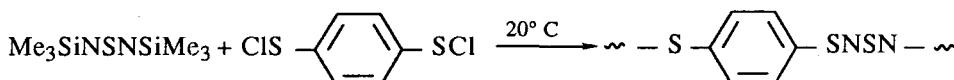


где $\text{Ar} =$  ,  -  O -  , $\bullet \text{R} = \text{H, SiMe}_3$.

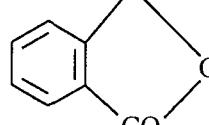
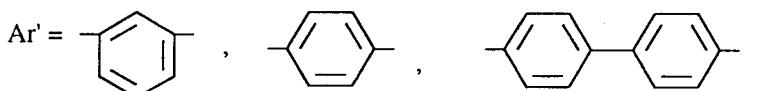
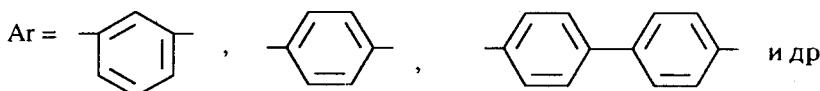
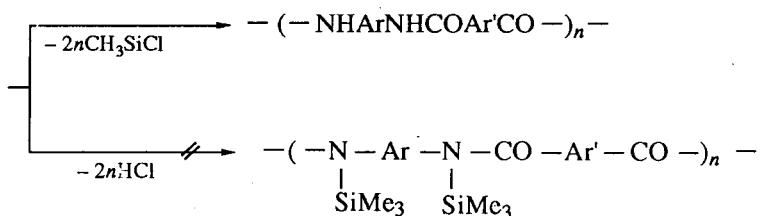
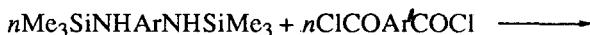
Образующиеся на первой стадии растворимые, пленко- и волокнообразующие поли-

меры в результате термического β -элиминирования превращаются в нерастворимые полиазометины. Интересно, что во втором варианте наряду с N,N' -бис-триметилсилированными первичными диаминами в реакции с диальдегидом использованы полностью силицированные диамины, которые, как отмечено выше, должны быть значительно менее активными. Однако отсутствие сведений о молекулярных массах синтезированных полиазометинов не позволяет судить о предпочтительности использования той или иной силицированной формы диамина.

Политиазилы. Реакцией, близкой образованию полиаминов (см. выше), синтезирован полисопряженный электропроводящий поли-*n*-фенилентиазил [74]. Вначале с использованием Na -силиамида получили мономер, который использовали в поликонденсации с *n*-фенилен-бис-сульфенилхлоридом в инертном растворителе:



Полиамиды. С начала 1970-х годов силицированные диамины стали применяться и для синтеза полиамидов [75]. Высокомолекулярные арамиды получены поликонденсацией силицированных ароматических диаминов с дихлорангидридами в среде амидных растворителей в мягких условиях [75, 76]:



и др.

Показано, что реакция протекает практически с отщеплением Me_3SiCl и образованием «нормального» полиамида. Отсутствие кремния в составе полиамидов, растворимость их в органических растворителях (т.е. отсутствие межмолекулярных сшивок,

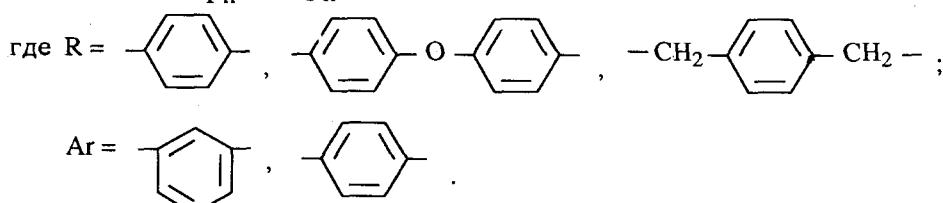
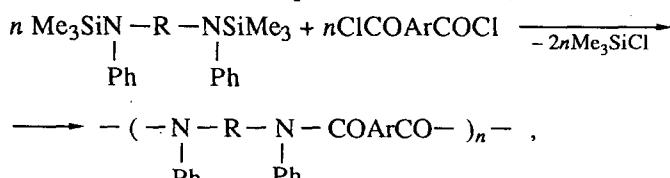
см. ниже) свидетельствуют о том, что альтернативный путь с отщеплением HCl и образованием силилированного полиамида практически не реализуется⁶.

Учитывая повышенную растворимость силилированных мономеров в использованных растворителях, можно проводить поликонденсацию в более концентрированных растворах [75]. Достоинством данной схемы полиамидирования является то, что она приводит к образованию более высокомолекулярных полиамидов ($\eta_{\text{лог}} \leq 7,4 \text{ дL/g}$), чем при использовании свободных диаминов ($\eta_{\text{лог}} \leq 3,0 \text{ дL/g}$) [76].

По мнению авторов работы [76] это связано с более высокой активностью силилированного диамина и соответственно с повышенной скоростью поликонденсации, характеризуемой временной зависимостью вязкости полиамидов. Однако этих данных для однозначного суждения о скорости процесса недостаточно, необходимы прямые кинетические исследования, тем более, что анализ многочисленных результатов изучения низкотемпературного полиамидирования не дает оснований для подобного вывода. Образование более высокомолекулярных полиарамидов может быть обусловлено следующими факторами: 1) более высокой чистотой и стабильностью к окислению силилированных ароматических диаминов; 2) отсутствием солеобразования (протонирования аминогрупп HCl); 3) «самоочисткой» реакционной системы (см. выше). При отсутствии (точнее, резком снижении) вклада побочных реакций скорость нарастания вязкости полиамида увеличивается [78].

К достоинствам «сильного полиамидирования» следует отнести возможность осуществления процесса в среде инертных растворителей ($\text{CHCl}_3, \text{CH}_3\text{CN}, \text{PhNO}_2$), не обладающих протоноакцепторной способностью (что необходимо при полиамидировании с использованием свободных ароматических диаминов).

Реакция «сильного полиамидирования» была также использована для получения высокомолекулярных ($\eta_{\text{лог}} \leq 2,21 \text{ дL/g}$) N-фенилированных полиамидов [27, 79] на основе малоактивных бис-фенилендиаминов [80]:



Реакцию проводили в среде сульфолана при повышенных температурах (80–200°C в зависимости от R).

Отметим, что при синтезе N-фенилированных арамидов особое значение, по-видимому, приобретают свойство «самоочищения» системы и использование растворителя кислотного характера, поскольку реакция протекает в довольно жестких условиях и

⁶ Известно, что хлорсилан отщепляется в инертной среде, а в присутствии акцептора протонов – триэтиламина, напротив, наблюдается отщепление HCl и образование силилированного амида [1]. В среде слабых оснований (образующих, однако, прочные водородные связи [77]), реализация такого пути, вероятно, все же возможна (см. ниже). По-видимому, образующиеся силилированные арамиды не взаимодействуют с концевыми хлорангидридными группами и легко подвергаются десилирированию под воздействием следов влаги или HCl, который не так прочно, как с триэтиламином, связан с амидным растворителем.

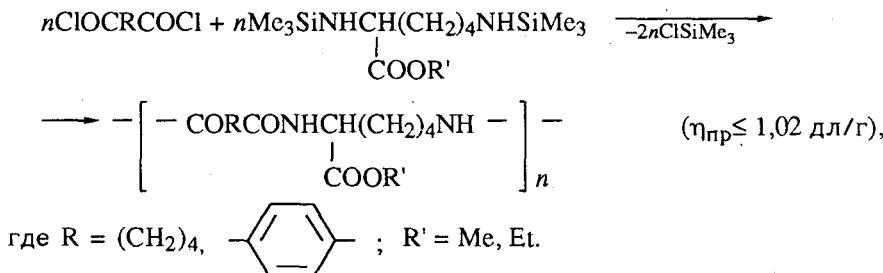
N,N-диарилзамещенные полиамиды, относящиеся уже к категории «активированных амидов» [81], могут деструктивно взаимодействовать с разнообразными примесями; главным образом основного характера.

Силилирование успешно используется для синтеза полиамидов на основе других малоактивных мономеров – низкоэлектрофильного перфторизофталоилхлорида [82] и стерически затрудненного перфтор-*m*-фенилендиамина [83]. Это наглядно свидетельствует о сильной активации ароматических аминогрупп, хотя повторим, для окончательных выводов необходимы прямые кинетические измерения.

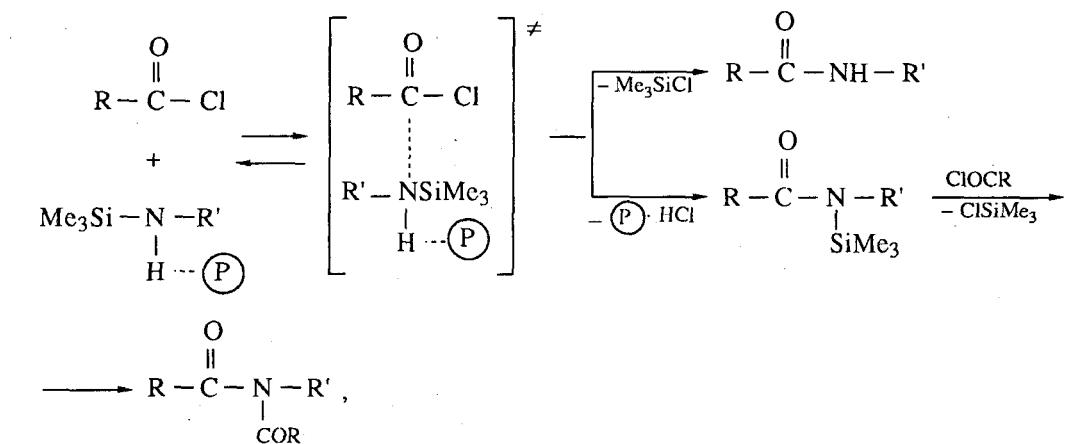
Факт образования высокомолекулярных полиамидов с участием низкоосновных, стерически сильно затрудненных силицированных вторичных ароматических диаминов, когда прямая латеральная атака [84] карбонильного углерода с образованием тетраэдрического интермедиата (см. схему 1) маловероятна, может свидетельствовать в пользу альтернативного механизма (см. схему 2).

Для получения тонких арамидных пленочных покрытий успешно используется относительно высокая летучесть силилированных ароматических диаминов при их взаимодействии с дихлорангидридами с осаждением из газовой фазы [85]. Преимущество силилированных диаминов перед свободными основаниями в данном случае заключается также в легкости удаления нейтрального, летучего триметилхлорсилана.

Взаимодействием дихлорангидридов с алкиловыми эфирами N^{α},N^{ϵ} -бис-(trimетилсилил)лизина в среде органического растворителя получены высокомолекулярные функциональные полiamиды [44]:



Необходимо отметить, что реакция сопровождается (особенно интенсивно в случае алифатического дихлорангидрида) образованием смешанного полимера, что, возможно, обусловлено частичным формированием триметилсилированного амида в среде растворителя, образующего прочные водородные связи (ДМАА, ГМФА) (см. выше) и последующим его взаимодействием с хлорангидридной группой:



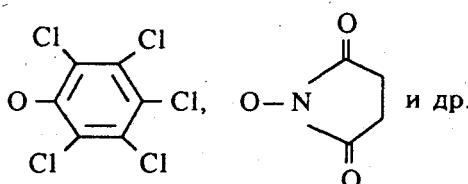
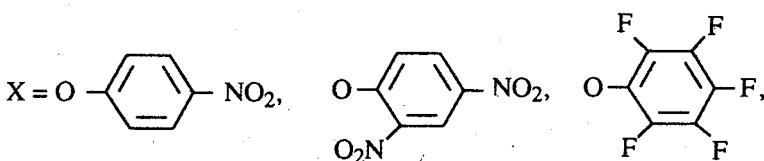
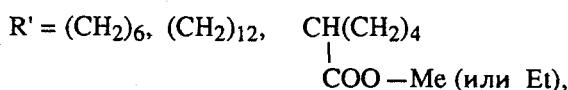
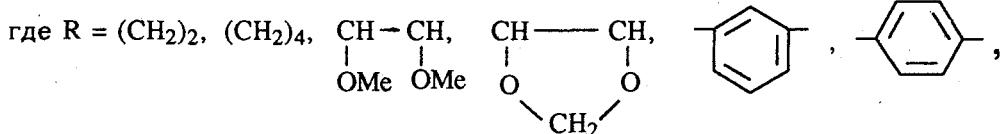
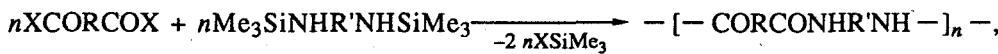
где P — молекула растворителя.

В пользу предполагаемого механизма образования межмолекулярных связей свидетельствует то, что

тельствует синтез спиртого полиамида и в случае ароматического дихлорангидрида, который в отличие от алифатических дихлорангидридов [86] с «нормальной» амидной связью в исследованных условиях не реагирует. Реакция с использованием ароматического дихлорангидрида при пониженной температуре ($-10\div 0^{\circ}\text{C}$) приводит к образованию растворимого полиамида.

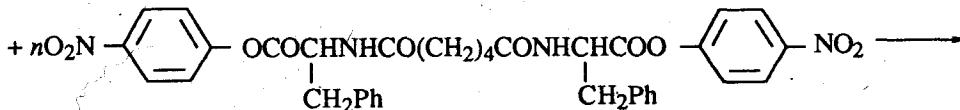
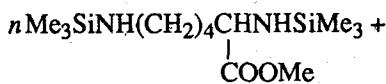
Еще одним свидетельством является синтез растворимых полиамидов на основе алифатического дихлорангидрида и алкилового эфира $\text{N}^{\alpha},\text{N}^{\epsilon}\text{-бис-(trimethylsilyl)лицина}$ в среде растворителей со слабой протоноакцепторной способностью (ацетонитрил, дихлорэтан).

Помимо дихлорангидридов, с trimethylsilyлированными алифатическими диаминами энергично взаимодействуют и разнообразные активированные диэфиры дикарбоновых кислот. Такое взаимодействие в мягких условиях в среде разнообразных органических растворителей, включая инертные, приводит к образованию высокомолекулярных (порядка 40–60 тыс.) полиамидов [44, 87–90]:

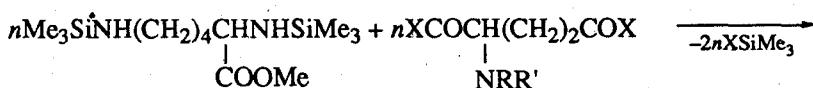
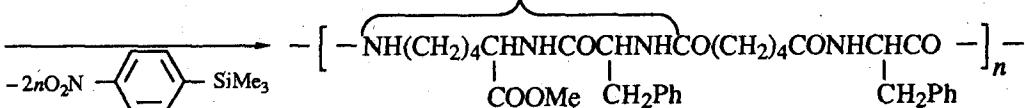


В данном случае роль десилирующего агента на разных стадиях реакции может выполнять выделяющееся кислое гидроксилсодержащее соединение HX [58, 91] – энергичный акцептор trimethylsilyльной группы [2], это приводит к синтезу «нормального» полиамида. Данное обстоятельство значительно облегчает синтез линейных полиамидов на основе силилированных алифатических диаминов.

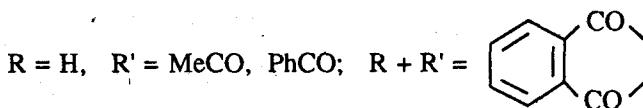
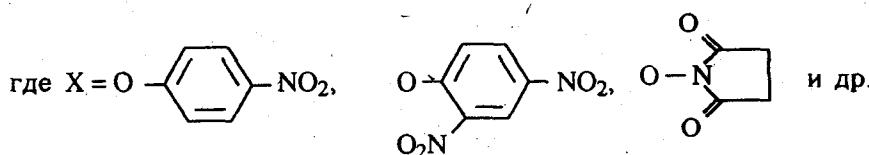
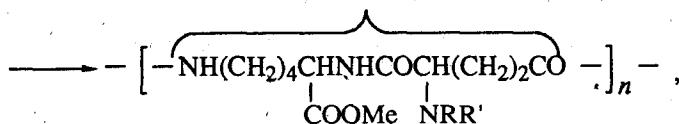
«Активированно-силированная» поликонденсация успешно используется для получения функциональных полиамидов на основе лизина [44] и может быть полезна для введения в макроцепь фрагментов, несущих дополнительные функции, например, дипептидных звеньев, способных подвергаться ферментативному расщеплению [92, 93]:



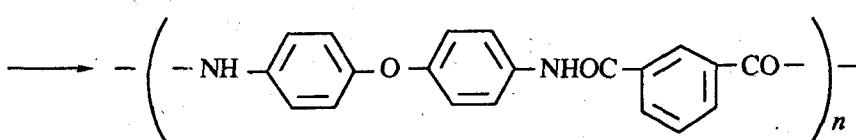
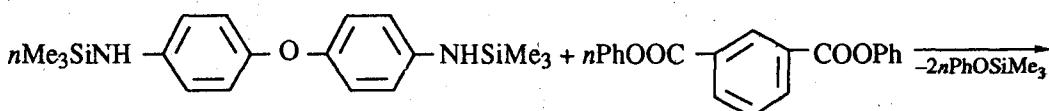
дипептид



дипептид



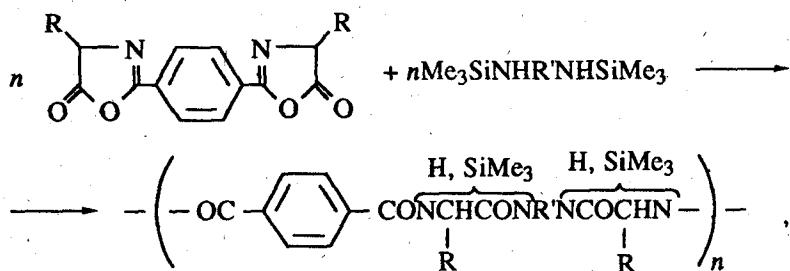
Отметим, что в более жестких условиях (100°C) в реакцию с силилированным диамином (даже сравнительно малоактивным ароматическим) вступает неактивированный дифенилизофталат [94]:



($\eta_{\text{лог}} = 0,43 \text{ дL/g}$ в DMAA).

Высокомолекулярные ($\eta_{\text{пп}} \leq 0,68 \text{ дL/g}$), пленкообразующие полiamиды синтезированы также взаимодействием силилированных диаминов с бис-азлактонами в среде

ДМАА (в ряде случаев в присутствии 5% LiCl) при 70–100°C [95]:



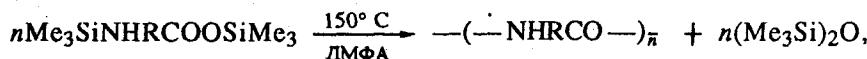
где $R = Me, (CH_2)_2Me, CH(Me)_2, (CH_2)_3Me, CH_2CH(Me)_2$.

$$\text{CH(Me)Et, } (\text{CH}_2)_2\text{SMe, } \text{CH}_2\text{Ph;}$$

$$R' = (CH_2)_6, \begin{array}{c} CH(CH_2)_4 \\ | \\ COOMe \end{array}$$

Данная полиаддитивная схема, приводящая к силицированным полимерам (сравните ниже с синтезом полиуретанов), использована для получения дипептидсодержащих полiamидов на основе L-лизина. Такие полимеры перспективны в качестве биоэродируемых, биодеградируемых временных имплантантов [96].

Оригинальный метод синтеза полиамидов (с выходом до 94%) предложен Козюковым с сотр. [97]. Он заключается в высокотемпературной АВ-поликонденсации в растворе N,O-дисилированных аминокислот (глицин, *n*-аминобензойная кислота):

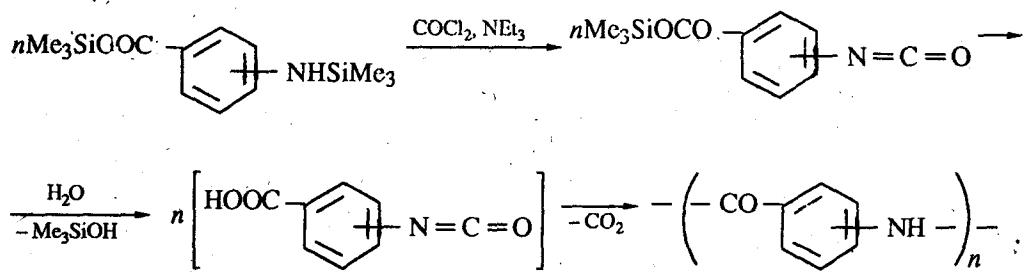


где $R = CH_2,$



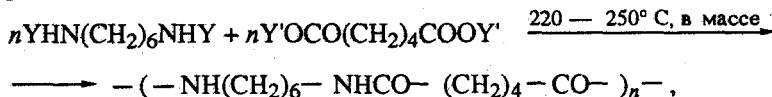
Процесс протекает в полярной среде и катализируется кислотами Льюиса. Это обстоятельство, видимо, и обуславливает возможность получения и очистки перегонкой в вакууме при достаточно высоких температурах дисилилированных аминокислот без заметной самоконденсации.

Альтернативный метод, предложенный теми же авторами, заключается в предварительном фосгенировании NO_2 -дисилированного мономера [98]:



Близкий по сути процесс был использован и в АА-ВВ-поликонденсации для получения высокомолекулярного полиамида-6,6 без промежуточного образования соли АГ [99]; при этом один из мономеров может быть использован в несилицированной

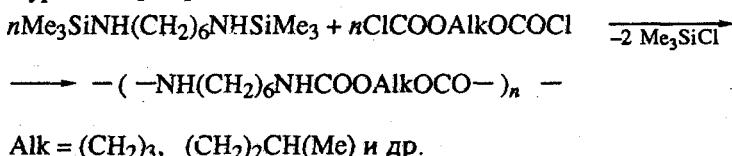
форме:



где а) $Y = H$, $Y' = SiMe_3$; б) $Y = SiMe_3$, $Y' = H$; в) $Y = Y' = SiMe_3$.

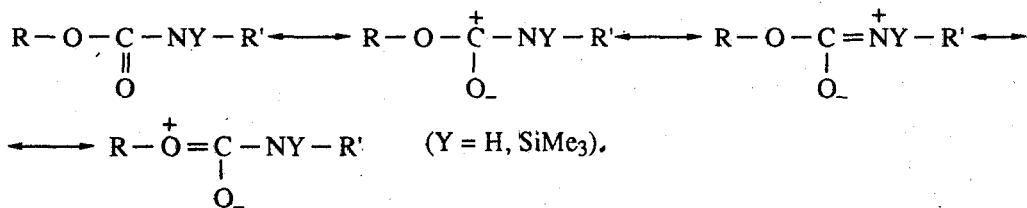
Полиуретаны. Процессы получения полиуретанов с использованием силицированных диаминов во многом аналогичны процессам «силицированного полиамидирования».

Поликонденсацией силицированного диамина с *bis*-хлорформиатами в среде ДМАА в мягких условиях (0–20°C) получены пленкообразующие ($\eta_{sp} \leq 0,48$ дL/г) линейные полиуретаны [100]:

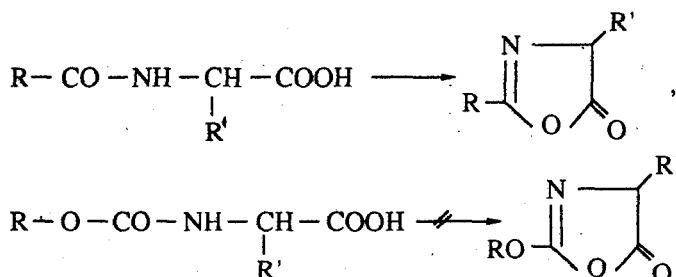


Реакция силицированных диаминов и бис-хлорформиатов, эффективно протекающая в растворе в мягких условиях, открывает интересные возможности в синтезе одного из наиболее важных классов гетероцепочных полимеров. При этом, поскольку выделяется нейтральный триметилхлорсилан, а не HCl , отпадает необходимость использования акцептора (третичного амина), энергично реагирующего с хлорформиатами с обрывом растущей полимерной цепи. Такая побочная реакция, как известно [101], существенно ограничивает применение хлорформиатного метода при синтезе полиуретанов в растворе.

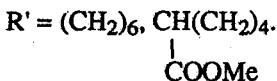
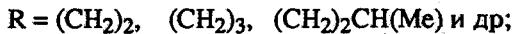
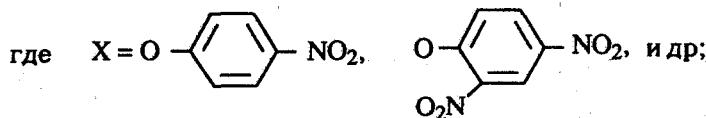
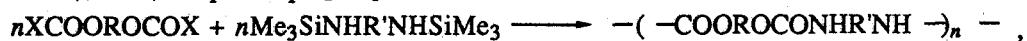
Необходимо отметить, что при взаимодействии силилированных диаминов с бис-хлорформиатами, в отличие от их реакции с алифатическими дихлорангидридами, образование спиртого полимера не наблюдалось даже в протоноакцепторной среде. Этот факт может свидетельствовать в пользу рассмотренного выше таутомерного механизма ацилирования силилированного амида (см. схему 3). Уретаны (по-видимому, и их силилированные формы) менее склонны к таутомерным превращениям – они не вступают в реакции с участием таутомерной формы $\text{NH}-\text{CO}$ -связи. Возможно, это связано с большей потерей «резонансной энергии», поскольку карбонильная группа в уретанах сопряжена как с атомами азота, так и с атомом кислорода



Например, в отличие от N-ацил- α -аминокислот N-алкоксикарбонил- α -аминокислоты не циклизуются до соответствующих азлактонов [102]:



Высокомолекулярные полиуретаны ($\eta_{sp} \leq 0,7$ дL/g) легко образуются и при поликонденсации силицированных диаминов с активированными *бис*-карбонатами диолов – перспективными мономерами для синтеза линейных полиуретанов в условиях поликонденсации в растворе [103]:

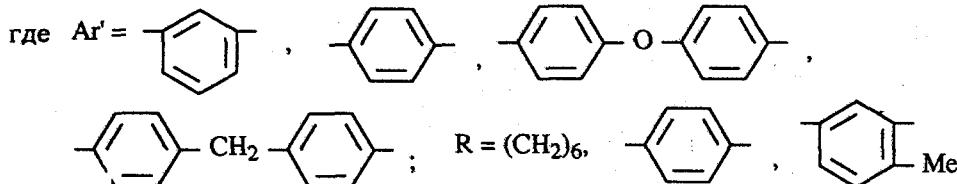
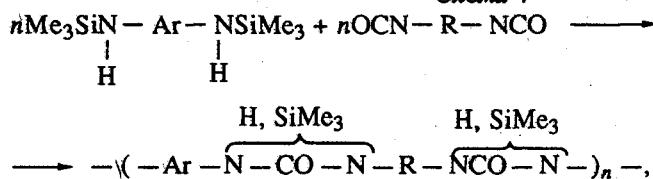


Реакции полиуретанообразования с использованием силицированных диаминов удобны для синтеза функциональных полиуретанов, например, на основе L-лизина [104].

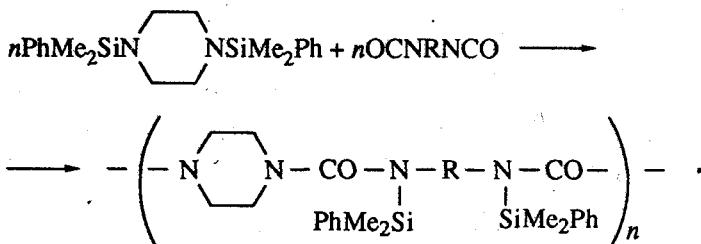
Полимочевины. Одними из первых представителей гетероцепных полимеров, синтезированных с использованием силицированных диаминов, наряду с полиаминами были полимочевины.

Клебе [105] осуществил синтез полимочевин взаимодействием диизоцианатов с силицированными ароматическими диаминами в ТГФ, бензole, толуоле или их смеси:

Схема 4



При использовании в указанной реакции силицированного вторичного диамина – *N,N'*-бис-(фенилдиметилсилан)пиперазина – образуется полностью силицированная полимочевина:



Примечательно, что силицированный вторичный диамин, не содержащий NH-протона, энергично реагирует с выделением тепла с диизоцианатом по полиаддитивной схеме. При этом в отличие от силицированных первичных диаминов образуется полимочевина с фиксированной N—Si-связью.

Полимочевины, в которых 50% NH-протонов замещены на силильную группу,

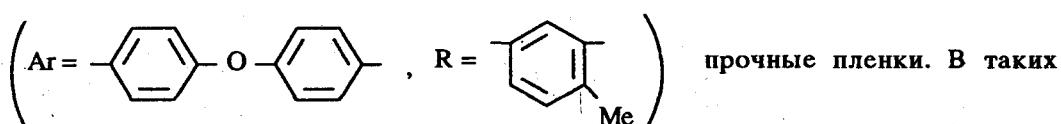
Таблица I

Свойства пленок силицированной мочевины и ее гидролизованного аналога

Свойство	Исходная полимочевина	Пленка* после поверхностного гидролиза на 30%
Разрывная прочность, кГ/см ²	560	450
Разрывное удлинение, %	30	150

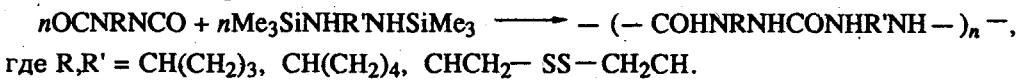
*Пленка выдерживалась несколько недель при комнатной температуре на воздухе. Выделяющийся при гидролизе гексаметилдисилоксан, оставаясь в пленке, играет роль пластификатора.

обладают повышенной растворимостью в органических растворителях. Полностью силирированный полимер (на основе пiperазина) растворим в бензоле и толуоле, что, помимо отсутствия межмолекулярных Н-связей, может быть связано с наличием объемистых фенильных заместителей в силильной группе. Силирированные полимочевины характеризуются также более низкими температурами плавления, которые (в отличие от несилирированных аналогов) ниже температуры разложения, что значительно облегчает их переработку в изделия. На основе силирированной полимочевины ($M_w \leq 120$ тыс, светорассеяние) получены по схеме 4



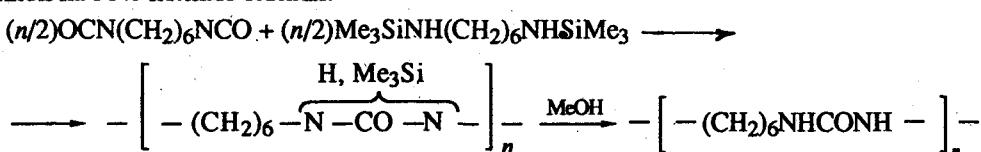
пленках под воздействием атмосферной влаги происходит медленное десилирирование, что существенно отражается на их свойствах (табл. 1). Полимочевины быстро десилирируются при добавлении к конечному реакционному раствору метанола.

Взаимодействие диизоцианатов с силицированными диаминами в среде ДМАА успешно использовано для получения функциональных полимочевин на основе природных диаминокарбоновых кислот [106]:



Отличие от схемы, предложенной Клебе [105], заключается в том, что в реакции участвовал предварительно десилированный диамин. Десилирование диамина осуществлялось введением эквимольного количества метанола.

Одним из авторов данного обзора установлено, что реакции между алифатическими мономерами протекают бурно, с выделением тепла и без предварительного десилирирования. Так, при взаимодействии гексаметилендиизоцианата с N,N'-бис-(триметилсилил)гексаметилендиамином в среде DMAA образуется вязкий раствор силирированной на 50% полимочевины:

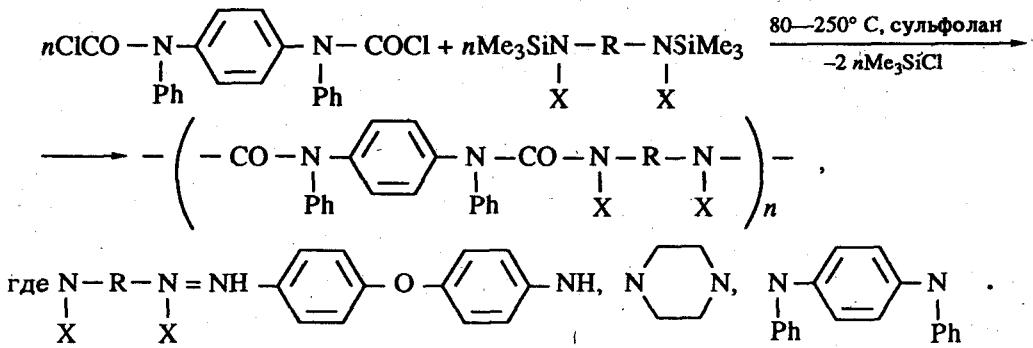


После добавления к реакционному раствору метанола быстро выпадает поли-

мочевина в Н-форме, по всей видимости, содержащая межмолекулярные спшивки, поскольку она не растворяется в трифторуксусной и серной кислотах (полимочевина аналогичной структуры, полученная иным способом (см. ниже), не растворяется в DMAA, однако растворима в указанных кислотах).

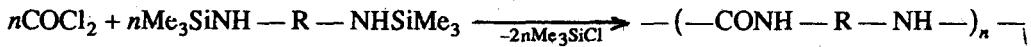
Отметим, что склонность к быстрому обмену trimетилсилильной группы открывает интересные возможности использования силицированных полимочевин в качестве полимерных реагентов — эффективных доноров сиильной группы, особенно удобных для разделения продуктов реакции.

Осуществлен синтез полимочевин взаимодействием N-фенилзамещенного бискарбамоилхлорида (*N,N'*-бис-(хлорформил)-*n*-дианилинбензола) с силицированными диаминами, включая вторичные диамины [28]:

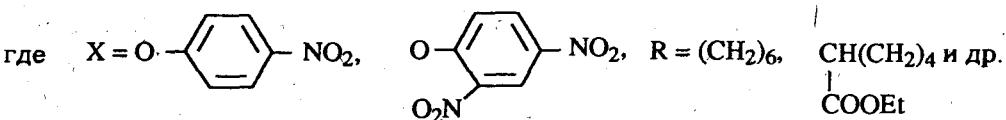


Вязкость полимочевин ($\eta_{\text{вог}} \leq 0,35 \text{ дL/g}$), полученных по данной схеме, выше вязкости аналогичных образцов, полученных взаимодействием *n*-дианилинбензола с соответствующим дизоцианатом ($\eta_{\text{вог}} \leq 0,18 \text{ дL/g}$) [107]; лучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве аминного компонента производного пиперазина.

Высокомолекулярные полимочевины образуются при взаимодействии силицированных диаминов с фосгеном [108]:



Вместо фосгена в указанной реакции применяют и более удобные в работе дифосген и трифосген. Плодотворным оказалось использование и других источников CO-группы — кристаллических активированных карбонатов [108]:

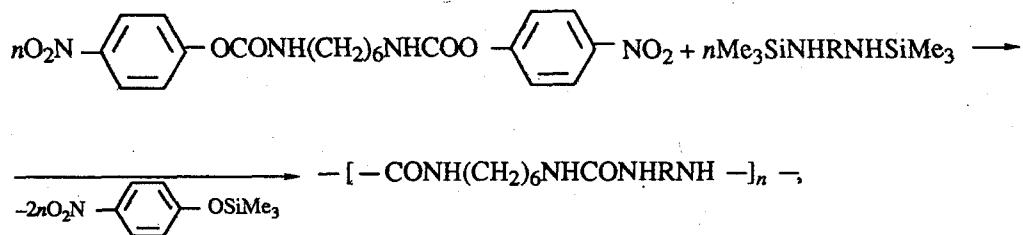


Взаимодействие активированных карбонатов и силицированных диаминов проходит при комнатной температуре в среде DMAA. Однако в ряде случаев с целью гомогенизации раствора и завершения реакции, температуру повышают до 90—100°C и вводят LiCl (в гетерогенных условиях рост цепи полимочевины прекращается). В таких условиях синтезированы полимочевины с $\eta_{\text{пр}} \leq 0,95 \text{ дL/g}$, растворимые в органических растворителях и обладающие пленко- и волокнообразующими свойствами.

Данная схема особенно удобна при синтезе функциональных полимочевин на основе L-лизина [104, 108]. По такой схеме образуется полимер с микроструктурой, в которой преобладают симметричные триады «голова-голова» и «хвост-хвост» (коэффициент микрогетерогенности [109] $K_m \approx 0,6$). А по приведенной выше изоцианатной схеме

[106] образуется полимочевина с почти статистическим распределением триад (с небольшим преобладанием триад «голова-хвост», $K_M \approx 1,1$) [110].

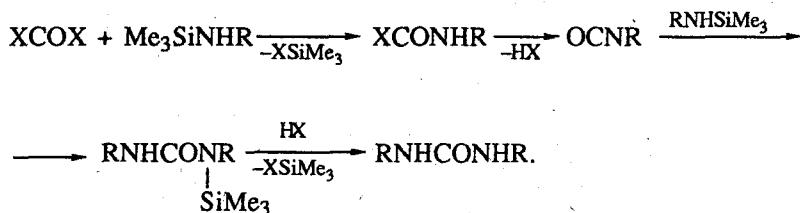
К синтезу высокомолекулярных полимочевин приводит и поликонденсация силилированных диаминов с активированным карбаматом [111]:



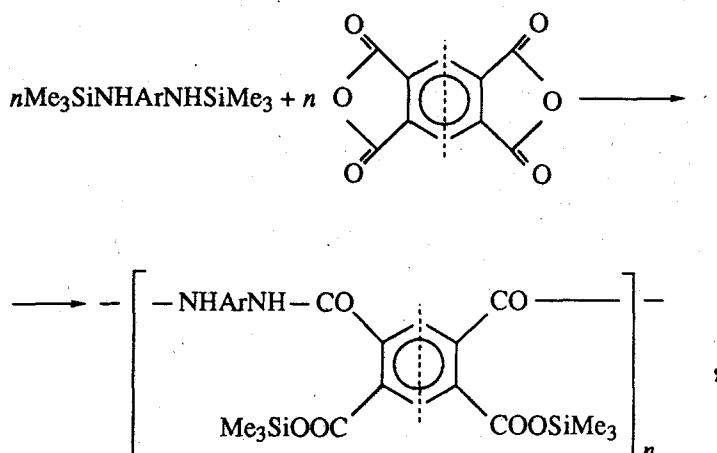
где $R = (\text{CH}_2)_6, \text{CH}(\text{CH}_2)_4,$
 COOMe

Такая схема также эффективна при синтезе функциональных полимочевин на основе L-лизина.

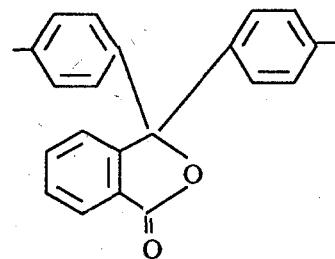
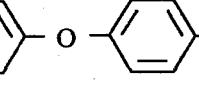
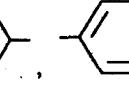
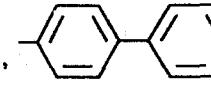
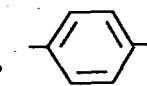
В отличие от процессов полiamидирования и полиуретанообразования синтез полимочевин с использованием фосгена и его производных протекает через промежуточное образование изоцианата [108]:



Полициклоимиды. Двухстадийный метод. Впервые возможность синтеза полимидов через силилированные диамины рассмотрел Клебе [1, 112]. При поликонденсации циклических ангидридов с триметилсиллированными ароматическими диаминами в мягких условиях образуются триметилсиллиловые эфиры полимидокислот (Si-ПАК). Si-ПАК отличаются от свободных ПАК стабильностью в органических растворителях, например, вязкость Si-ПАК не менялась в течение 120 сут при комнатной температуре в DMAA [113], что может быть также следствием «самоочистки» системы (см. выше) [1, 94, 112—117]:

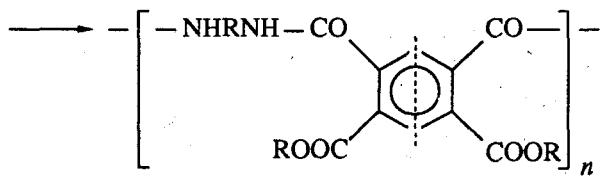
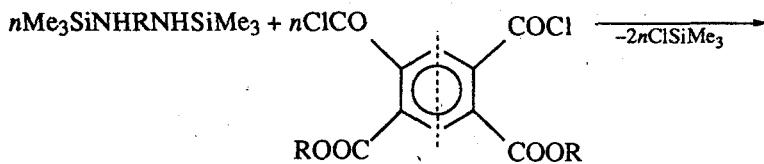


где $Ar =$



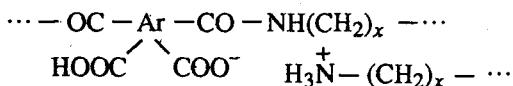
Интересной особенностью этих процессов является то обстоятельство, что при реакции «отходит» $-COOSiMe_3$ -группа и образуется Si-ПАК.

По альтернативной схеме синтез предшественников полиимидов можно осуществить по реакции, аналогичной описанной выше (см. «Полиамиды»), взаимодействием силилированных диаминов с дихлорангидридами диэфиров тетракарбоновых кислот:



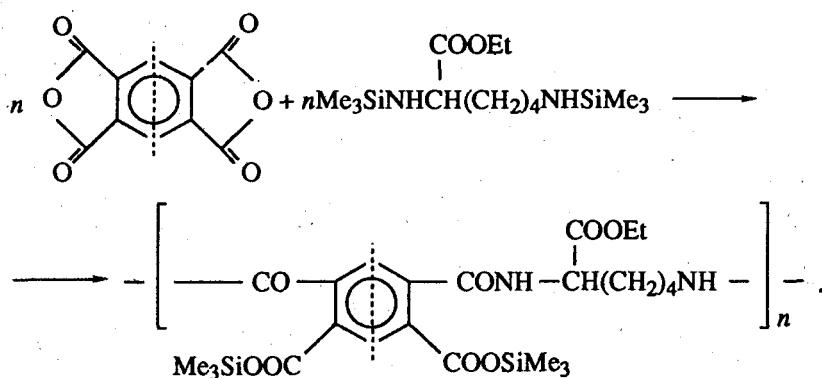
где $R = Me, Et$ и др.

Достоинством силилированного полиимидирования циклическими диангидридами применительно к алифатическим диаминам является образование высокомолекулярных Si-ПАК ($\eta_{\text{дл}} \leq 1,0 \text{ дL/g}$). При использовании соответствующих свободных полиметилендиаминов получаются лишь низкомолекулярные ПАК ($\eta_{\text{дл}} \leq 0,2 \text{ дL/g}$), что обусловлено сильным торможением процесса за счет образования устойчивых солей высокоосновных алифатических аминов с боковыми карбоксильными группами ПАК, выпадающих в осадок⁷ [118]:



Взаимодействие силилированных диаминов с диангидридами использовано для синтеза функциональных полиимидов на основе L-лизина [115, 116]:

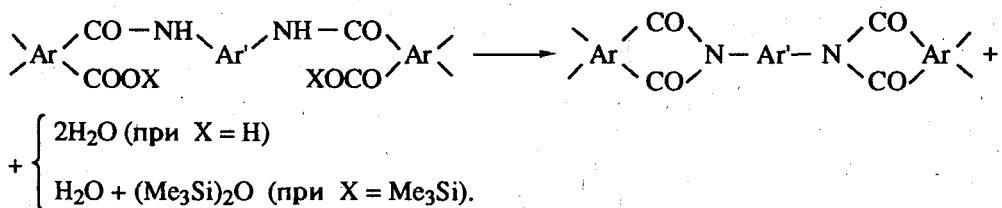
⁷ Полимерная соль на основе диангидрида 3,3'4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты и додекаметилендиамина не растворима в полярных растворителях даже при длительном прогреве при 100°C.



Отметим, что силицированные формы ПАК стабильны в реакционных растворах. При выделении осаждением в избыток осадителя они легко подвергаются десилицированию (по-видимому, под действием следов влаги). Сохранить Si-ПАК в интактном виде удается лишь при удалении растворителя (ДМСО) путем лиофилизации растворов.

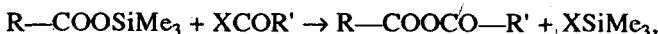
Термическая циклизация Si-ПАК протекает весьма эффективно (по некоторым данным быстрее, чем свободных ПАК) с образованием целевых полиимидов с высокой молекулярной массой, по основным свойствам идентичных полиимидам, получаемым традиционным методом [117].

Существенно, что при термической циклизации Si-ПАК выделяются гексаметилдисилоксан и вдвое меньшее количество воды, чем при имидизации ПАК.



Образование воды в случае Si-ПАК происходит при конденсации двух молекул trimethylsilanol, по всей вероятности в газовой фазе, что предохраняет ПАК от гидролиза (деструкции).

Легко подвергаются Si-ПАК и химической циклизации в присутствии смеси пиридин:уксусный ангидрид (или хлористый ацетил), протекающей с промежуточным образованием смешанного ангидрида. Данный процесс, по-видимому, можно осуществлять в отсутствие органического основания, поскольку известно, что сильные эфиры карбоновых кислот достаточно легко образуют ангидриды при обработке указанными донорами ацильной группы [1]:

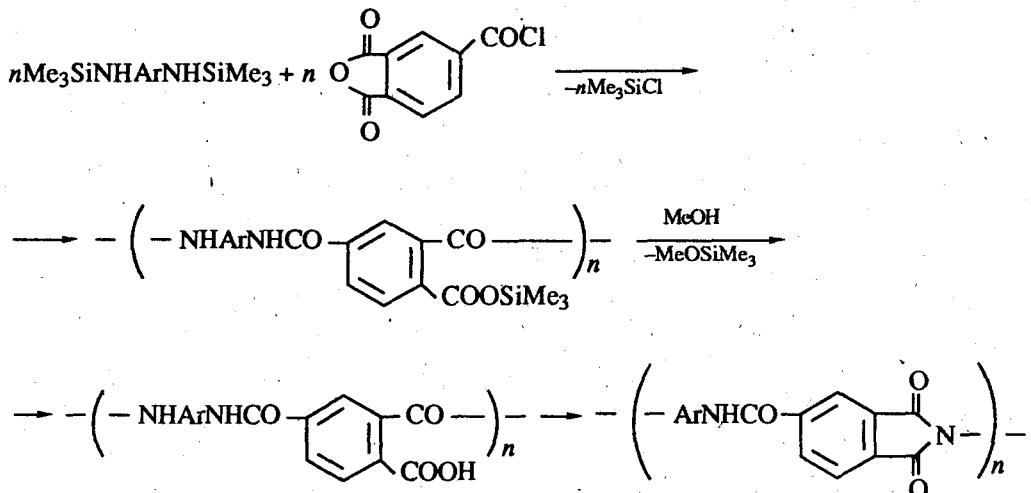


где $X = Cl, MeCOO$.

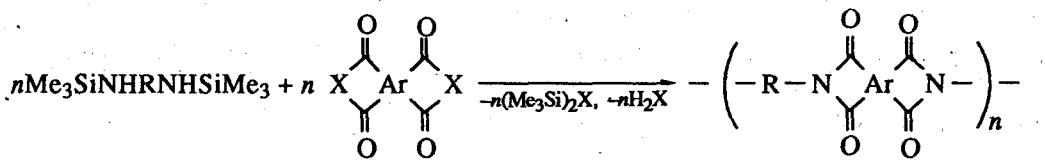
Достоинства «силицированного полиамидирования» циклическими диангидридами были учтены при синтезе сополиимидов (в качестве сомономеров использовались алифатический и ароматический диамины), микроструктура цепей которых регулируется (за счет деструктивных и обменных процессов) на стадиях формирования Si-ПАК и их циклизации [114]. Отметим, что высокомолекулярные сополиимиды были получены как на основе пары *Si*-алкилендиамин/*Si*-арилендиамин, так и на основе пары *Si*-алкилендиамин/арилендиамин, несмотря на возможный обмен силильной группы в последнем случае и появление в системе свободных алифатических аминогрупп.

Сочетание на первой стадии хлорангидридного и ангидридного «силицированного

полиамиидирования» дало возможность синтезировать высокомолекулярные полиамиди-имиды на основе 4-хлорформилфталевого ангидрида [117]:



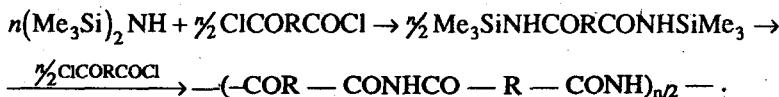
Одностадийный метод. С использованием Si-диаминов различной природы и циклических диангидридов (включая дитиоангидриды [119]) получены высокомолекулярные полиимиды в одну стадию в растворе при повышенных температурах [114, 119, 120]:



где $\text{X} = \text{O}, \text{S}$.

Установлено, что нет заметного различия в реакционной способности диаминов и их силицированных аналогов как в реакциях одностадийного полиимидирования, так и в реакциях аминолиза полиимидов [120].

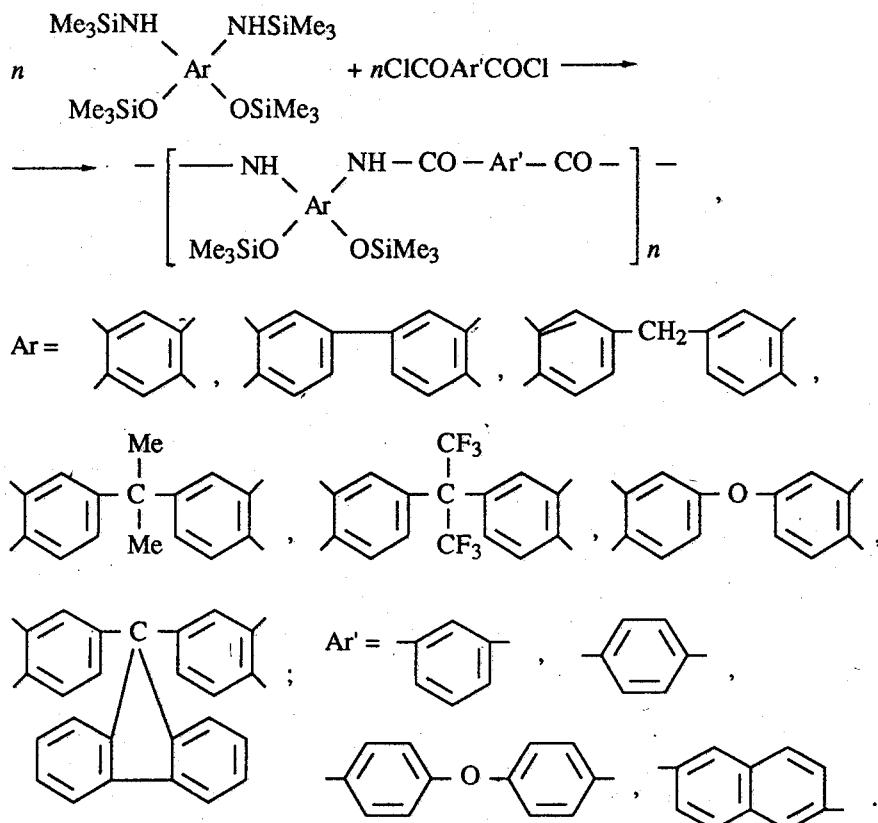
Несциклические, линейные полиимиды. «Триметилсилильная активация» амидного азота, о которой речь шла выше, успешно использована для ацилирования амидов кислот — синтеза нециклических аналогов полиимидов [62]:



Особенность данной реакции заключается в том, что первичный амин выступает в качестве бифункционального реагента. По-видимому, в аналогичных условиях могут быть использованы и дисилицированные первичные моноамины формулы $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}'$.

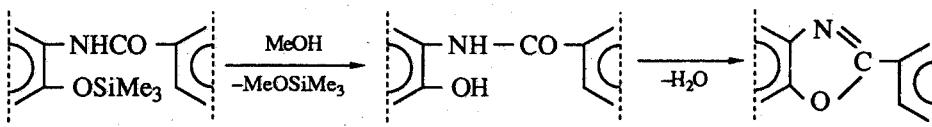
Рассмотренные полиимиды аналогично полиангидридам [121—123] представляют потенциальный интерес в качестве быстро деградирующих полимеров медико-биологического назначения, тем более что как R , так и R' могут нести различные функциональные нагрузки.

Полибензазолы. Плодотворным оказалось использование силицированных мономеров и для синтеза полибензоксазолов двухстадийным способом [24, 25, 42, 94],

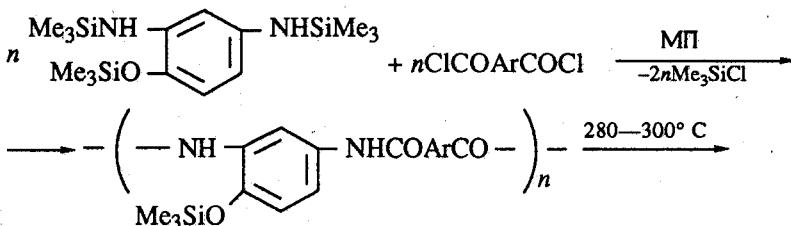


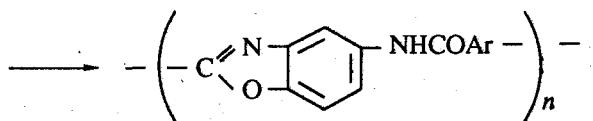
На основе силилированных *бис-о-аминофенолов* получаются более высокомолекулярные *поли-о-оксиамиды* ($\eta_{\text{дог}} \leq 0,64 \text{ дL/g}$) [41], чем на основе свободных оснований ($\eta_{\text{дог}} \leq 0,33 \text{ дL/g}$) [42]. При этом можно считать, что реакция протекает с участием силилированных аминогрупп, поскольку силированные гидроксильные группы в условиях низкотемпературной поликонденсации с хлорангидридами не взаимодействуют (см. ниже).

Десилирование гидроксильной группы с целью облегчения второй стадии реакции — циклизации до целевого бензоксазола — проводят обработкой полимеров метанолом:

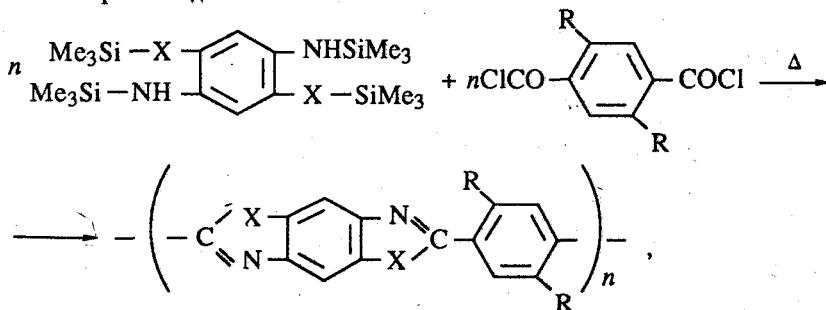


Имаи с сотр. [1] синтезировал пленкообразующие полiamидобензоксазолы ($\eta_{\text{дог}} \leq 1,49 \text{ дL/g}$) в N-метилпирролидоне (МП) по следующей схеме:





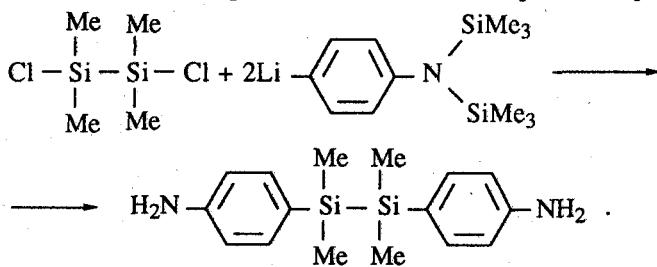
С помощью силилированной поликонденсации Крихельдорф с сотр. [24, 25, 128] получил стержнеподобные полибензоксазолы и полибензтиазолы



где $\text{X} = \text{O}, \text{S}$.

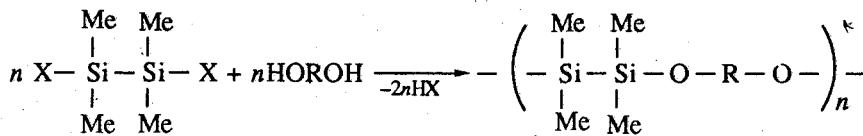
По мнению авторов, преимуществом этого метода является минимальный вклад побочных реакций.

Фоточувствительные полимеры. Интересная работа по созданию фоточувствительных (фотодеградируемых) полимеров проведена авторами статей [130—132]. Взаимодействием 1,2-дихлортетраметилдисилана с 4-[N,N-бис-(trimетилсилил)амино]-фениллитием синтезировали 1,2-бис-(*n*-аминофенил)тетраметилдисилан:

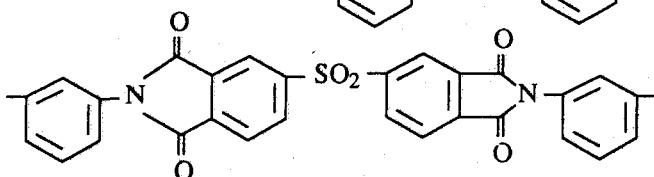


Поликонденсацией указанного диамина с дихлорангидридами дикарбоновых кислот [130] или диангидридом 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилсульфона [131] были получены соответственно полиамиды ($\eta_{\text{лог}} \leq 0,7 \text{ дL/g}$) и полиимиды ($\eta_{\text{лог}} \leq 0,84 \text{ дL/g}$), подвергающиеся фотодеструкции при УФ-облучении.

Этими же авторами предложен и альтернативный путь синтеза фоточувствительных полиамидов и полиимидов ($\eta \leq 0,59 \text{ дL/g}$), при котором силированные аминогруппы принимают непосредственное участие в процессе роста цепи [132]:

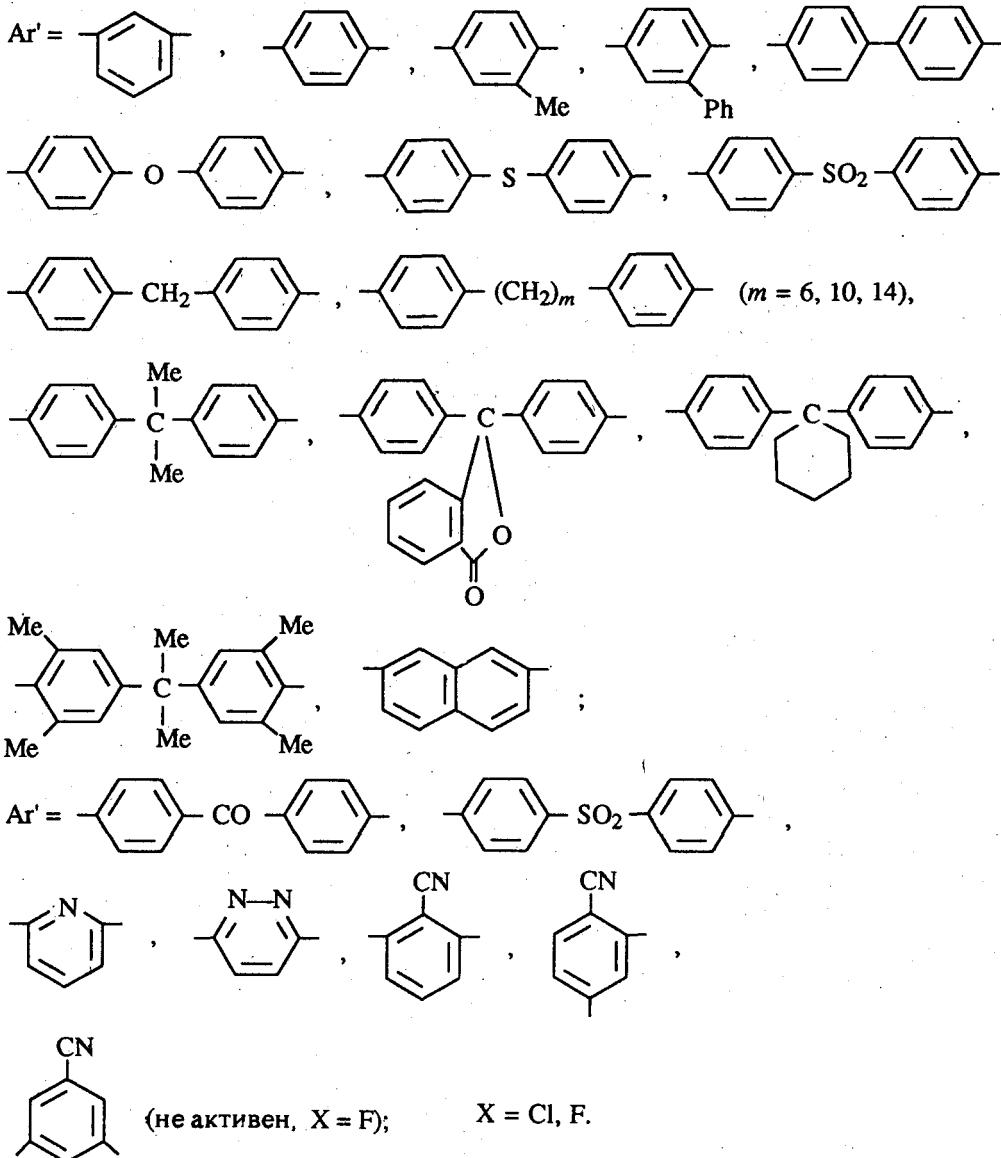
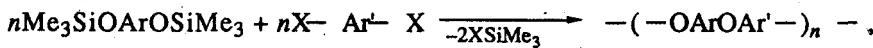


где $\text{X} = \text{NEt}_2, \text{HN-Ph}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_4$,



Полимеры на основе мономеров со связью O(S)–Si

Простые полиэфиры. Взаимодействием силилированных *бис*-фенолов с активированными (с помощью гетероцикла или электроноакцепторных групп CO_2 и SO_2) дифтор(хлор)ароматическими соединениями Крихельдорф с сотр. получил высокомолекулярные ($M_w \leq 2 \cdot 10^5$) простые гомо- и сополимеры [24, 25, 31, 35, 38, 39, 48, 133–136]:

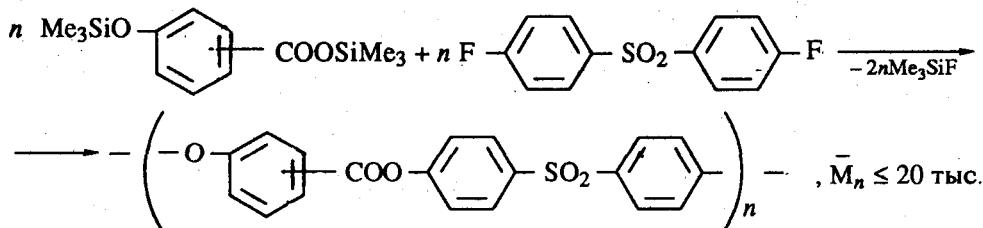


Поликонденсация силилированных *бис*-фенолов с активированными дифторароматическими соединениями протекает при повышенных температурах ($\leq 340^\circ\text{C}$) в масле. Силилированный кислород в *бис*-фенолах может быть активирован неорганическими анионами (F^- , Cl^- , CO_3^{2-}); лучшие результаты дает использование фторидов (KF , CsF).

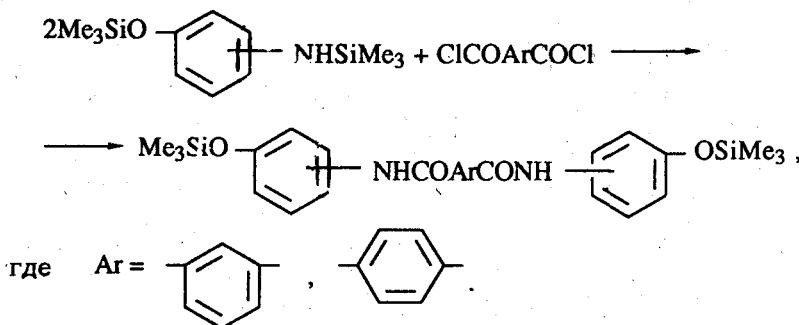
Поликонденсация с участием активированных хлорароматических соединений про текает в растворе МП в присутствии K_2CO_3 . В целом, в указанных реакциях, так же, как и с фенолятами щелочных металлов [137, 138], фторароматические соединения значительно активнее их хлорсодержащих аналогов.

Предложенные методы синтеза ароматических простых полиэфиров, протекающие с выделением летучих продуктов (Me_3SiF , Me_3SiCl), имеют преимущества перед традиционным способом их получения поликонденсацией бис-фенолятов щелочных металлов с активированными дигалогенароматическими соединениями в растворе (ДМСО, МП и др.) [137, 138]. Основной недостаток последнего заключается в необходимости очистки полиэфиров от больших количеств солей металлов (низкомолекулярных побочных продуктов поликонденсации).

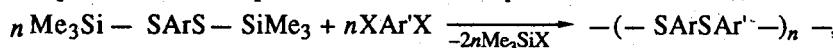
Взаимодействием силицированных *m*- и *n*-оксибензойных кислот и 4,4'-дифтордифенилсульфона получены полимеры, содержащие простые и сложные эфирные связи в основных цепях макромолекул [48]:



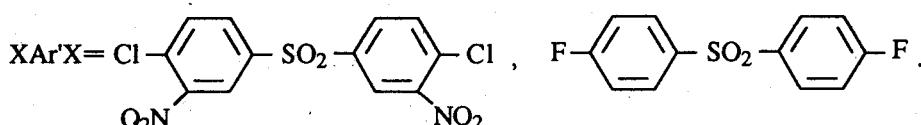
Используя разную реакционную способность O- и N-силилированных функциональных групп, синтезировали регулярные полиамиды, содержащие простые эфирные связи [139]. Сначала взаимодействием N,O-бис-(trimетилсилил)-3- или -4-аминофенола с дихлорангидридами в мягких условиях получили силилированные дифенилдиамиды, которые далее конденсировали с активированными дифторароматическими мономерами



Осуществлен также синтез полисульфидов взаимодействием S,S'-бис-триметилсилированных дитиофенолов с дигалогенароматическими соединениями [140]:

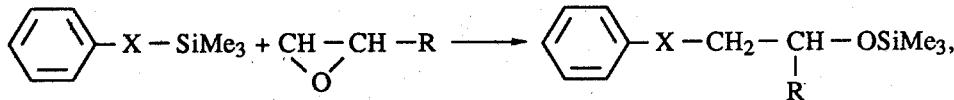


где $\text{Ar} =$  ,  ,  ;



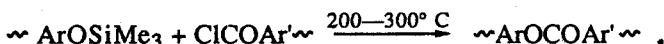
Отметим, что алкилирование силицированных фенолов и тиофенолов можно проводить

дить с помощью эпоксидных соединений. При этом раскрывающийся оксирановый цикл внедряется между атомами Si и O(S) [68]:



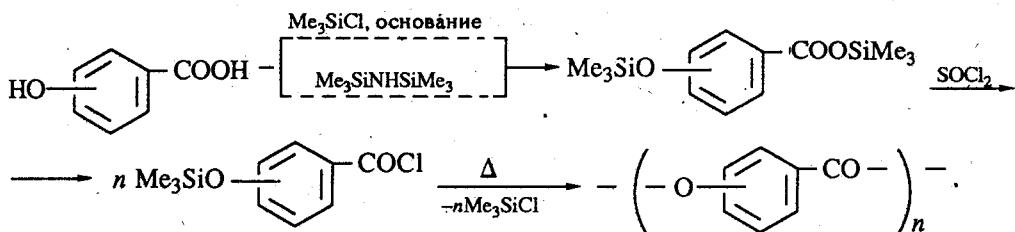
где $\text{X} = \text{O}, \text{S}$.

Сложные полиэфиры. Крихельдорф с соавт. [30, 32—34, 49, 141] разработал альтернативный приведенному выше арилированию силированных кислот метод синтеза полиарилатов, заключающийся во взаимодействии силированных фенолов с хлорангидридами при повышенных температурах в массе или в среде высококипящего растворителя:



«Силированная полиэтерификация», по мнению авторов, особенно полезна при синтезе АВ-полиэфиров, поскольку при АА—ВВ-поликонденсации частично улетучиваются мономеры, что приводит к нарушению стехиометрии.

Силированные ароматические OH-группы инертны по отношению к хлорангидридам в нейтральной среде и при умеренных температурах. Это позволило осуществить синтез хлорангидридов триметилсилоксибензойных кислот:

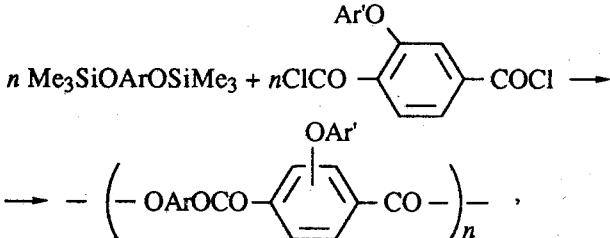


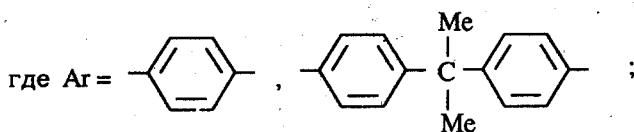
Поликонденсация триметилсилоксибензойных кислот в массе в температурном интервале 200—300°C приводит к синтезу полиэфиров с $\bar{M}_n = 12 \div 13$ тыс.; в растворе в присутствии пиридина (нуклеофильный катализатор) получаются значительно худшие результаты ($\bar{M}_n \leq 2300$) [33].

Новая схема синтеза ароматических АВ-полиэфиров имеет также преимущество перед термической поликонденсацией ацетоксибензойных кислот [30] или перед прямой поликонденсацией в присутствии соединений фосфора в качестве конденсирующих агентов [33].

При подборе соответствующих условий (перегнанный триметилсилиловый эфир *n*-триметилсилоксибензойной кислоты в присутствии избытка SOCl_2 , поликонденсация в среде Марлотерма *S*) \bar{M}_n полиэфира удалось повысить до 200 тыс. [34].

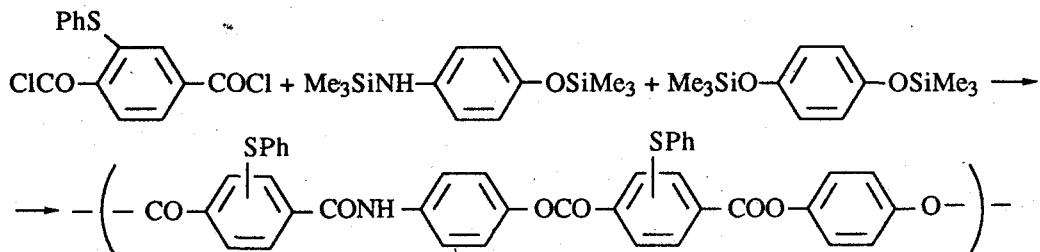
Используя метод силированной полиэтерификации был осуществлен синтез термотропных полиарилатов на основе арилокситерефталевой кислоты [52, 72, 146]:



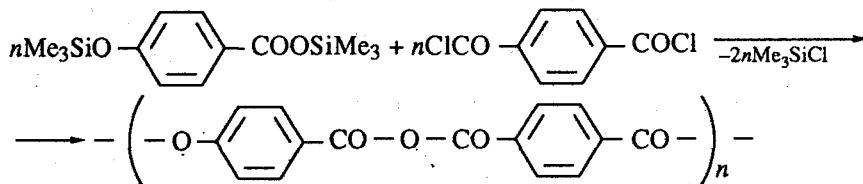


Во многих случаях данным методом получали полиарилаты с более высокими вязкостями, чем по традиционной низкотемпературной полиэтерификации *бис*-фенолов с дихлорангидридами в присутствии пиридина или высокотемпературной поликонденсацией арилокситерефталевой кислоты с ацетилированными *бис*-фенолами. Достоинство новой схемы — низкий вклад побочной реакции образования антрана [24, 49, 141].

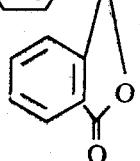
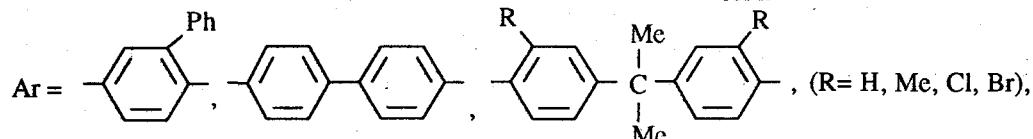
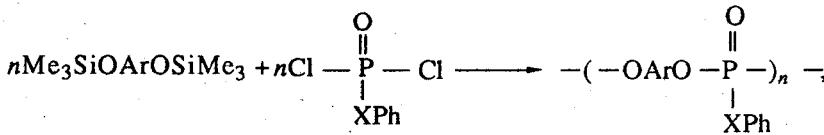
Используя в качестве сомономера силилированный 4-аминофенол, синтезировали [24] термотропные полiamидоэфиры:



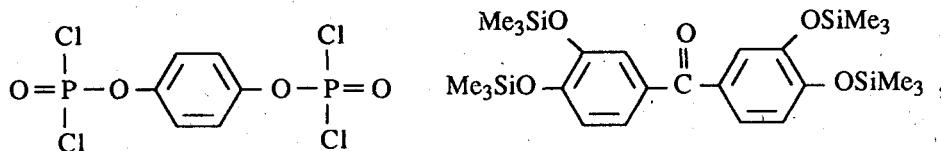
Поликонденсацией терефталоилхлорида с силилированной оксикислотой получены термотропные полиэфирангидриды [24]:



При ступенчатом нагревании силилированных *бис*-фенолов с дихлорфенилфосфатом и дихлорфенилфосфонатом в присутствии катализатора — бензилтриэтиламмонийхлорида — получены огнестойкие полифенолфосфаты и полифенилфосфонаты с $\bar{M}_n \leq 20$ тыс [36, 37]:

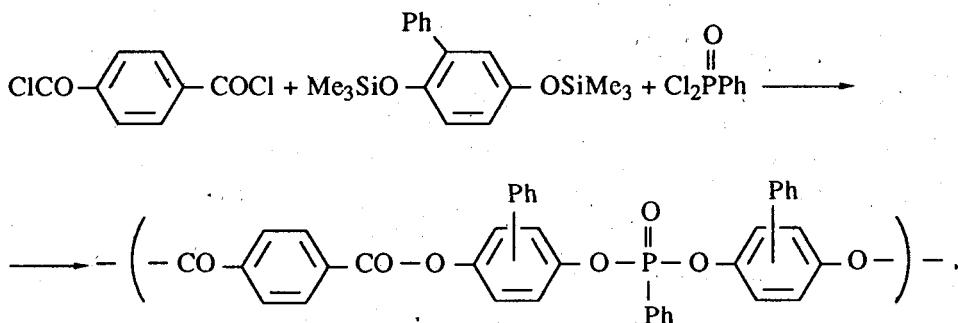


При синтезе фосфорсодержащих полиэфиров использовали также «сшивающие» тетрафункциональные соединения, однако были получены полимеры с более низкими вязкостными характеристиками,

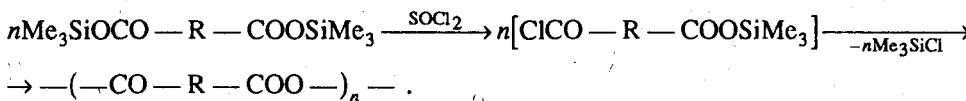


что, по мнению авторов [37], связано с участием тетрафункциональных мономеров в побочных реакциях.

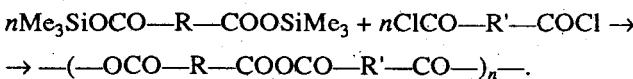
Синтезированы термотропные сополимеры терефталевой и фенилфосфоновой кислот [24]:



Полиангидриды. В работе [142] описан синтез полиангидридов ($\eta_{\text{пр}} \leq 0,6 \text{ дL/g}$ в хлороформе) поликонденсацией *бис*-триметилсилированных дикарбоновых кислот с SOCl_2 в присутствии бензилтриэтиламмонийхлорида в качестве катализатора:

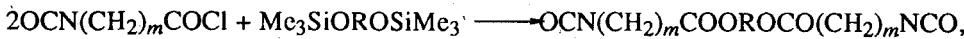


Синтез полиангидридов можно осуществить также взаимодействием *бис*-триметилсилированных дикарбоновых кислот с дихлорангидридами, аналогично приведенному выше синтезу полиэфирангидридов:



Реакции «силанизированной полиангидридизации» могут быть полезны для получения новых полиангидридов, перспективных в качестве биодеградируемых полимеров [121–123].

Полиэфируретаны. В определенных условиях силицированные спирты и фенолы реагируют с хлорангидридами карбоновых кислот, оставаясь инертными по отношению к изоцианатным группам. Эта особенность использована [29] для синтеза диэфирдиизоцианатов по схеме



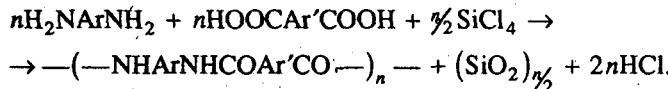
На основе диэфирдиизоцианатов синтезированы полиэфируретаны регулярного строения. Отметим, что указанные мономеры представляют интерес для получения регулярных полиэфирмочевин и полiamидоэфиров.

Поликонденсация *in situ*

Ниже рассмотрены реакции поликонденсации, в которых силилирующий агент добавляется непосредственно к смеси *бис*-электрофила и *бис*-нуклеофила. При этом с одним из них образуется силилированное производное, которое реагирует *in situ* с мономером противоположной природы.

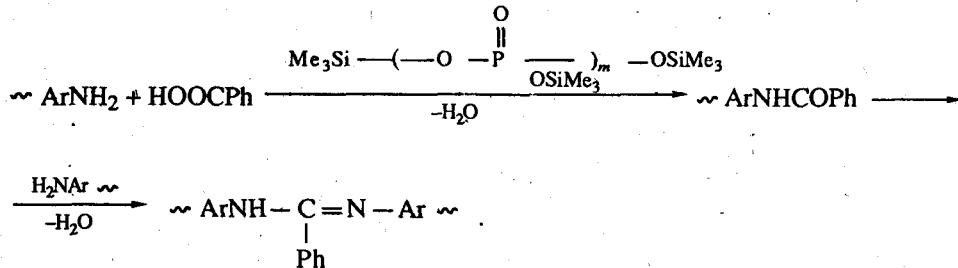
Модификация *бис*-шуклеофила. Канеда с соавт. [143, 144] предложил упрощенный метод синтеза полиамидов, не требующий предварительного синтеза и очистки силированных диаминов. Поликонденсацию диамина с дихлорангидридом проводят в среде амидных растворителей (ГМФА, ДМАА, МП) при 0°C в присутствии Me_3SiCl . При этом происходит силилирование аминогрупп диамина, которые реагируют *in situ* с хлорангидридом. Добавка Me_3SiCl позволяет получать полиамиды с более высокими молекулярными массами ($\eta_{\text{вог}} \leq 6,68 \text{ дL/g}$), чем при использовании таких солей, как LiCl ($\eta_{\text{вог}} \leq 3,9 \text{ дL/g}$) или CaCl_2 ($\eta_{\text{вог}} \leq 4,48 \text{ дL/g}$) (полиамид на основе 3,8-диаминофенантридиона и терефталоилхлорида).

Прямая поликонденсация. Предложен метод синтеза полиамидов поликонденсацией диаминов и дикарбоновых кислот или *n*-аминобензойной кислоты в присутствии SiCl_4 в качестве конденсирующего агента (в данном случае возможна активация одновременно как *бис*-электрофила, так и *бис*-нуклеофила) [145—147]:



Интересно, что в этих процессах в качестве побочного продукта выделяется SiO_2 . Это открывает перспективу получения наполненных материалов непосредственно в процессе синтеза.

В качестве конденсирующего агента использован также поли(триметилсилилфосфат) [148]:



Данный реагент является настолько мощным дегидратирующим агентом, что образует амидовую связь из амидной и аминной групп. В результате взаимодействия диаминов с бензойной кислотой (которая в указанных процессах ведет себя как бифункциональный мономер), были получены полиамииды.

Приведенные в данном разделе синтезы представляют собой разновидность прямой поликонденсации — нового, перспективного метода получения гетероцепочных полимеров [149, 150].

6) Полимеризация

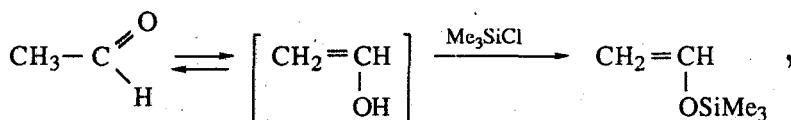
Полимеризация гетероциклов. Силильная защита была использована в синтезе полиуглеводов полимеризацией с раскрытием цикла соответствующих ангидросахаров. Например, взаимодействием *трет*-бутилдиметилхлорсилана и 1,5-ангидро- β -D-ксилофuranозы получена 1,5-ангидро-2,3-ди-*O*-(*трет*-бутилдиметилсилил)- β -D-ксилофuranоза, полимеризацией которой в присутствии BF_3 или SbCl_5 получены высокомолекулярные полимеры, содержащие 1,5- α - и 1,5- β -фuranозные фрагменты [151].

Десилированием указанного полимера получен полисахарид со свободными гидроксильными группами, способными к дальнейшим полимераналогичным превращениям.

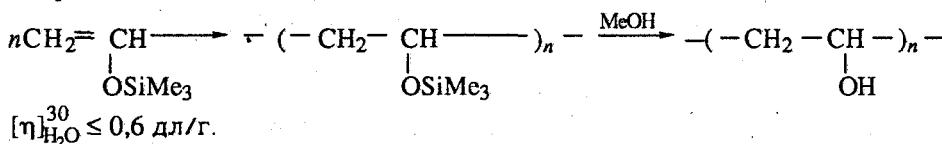
В синтезе полимеров были использованы также N-триметилсиллированные лактамы. В частности установлено, что N-триметилсилилкапролактам $\text{Me}_3\text{SiN} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_5 - \text{NH}$ является ускорителем анионной полимеризации ϵ -капролактама [152].

Триметилсиллированные соединения эффективны также в качестве катализаторов при полимеризации гетероциклов. В работе [153] показано, что триметилсиллированные кислоты, в частности триметилсилитрифлат ($\text{CF}_3 = \text{SO}_3\text{SiMe}_3$) и бис-триметилсилилсульфат ($\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OSiMe}_3$) инициируют полимеризацию лактонов. Под воздействием триметилсилитрифлата в 1,2-дихлорэтане при 50°C получен поликапролактон с молекулярной массой 60 тыс. (конверсия 70—90%).

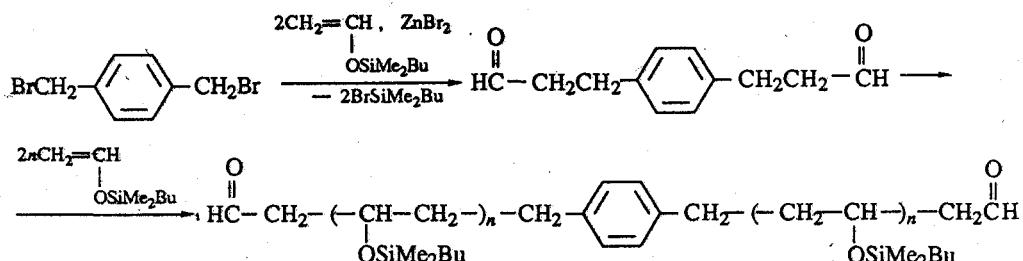
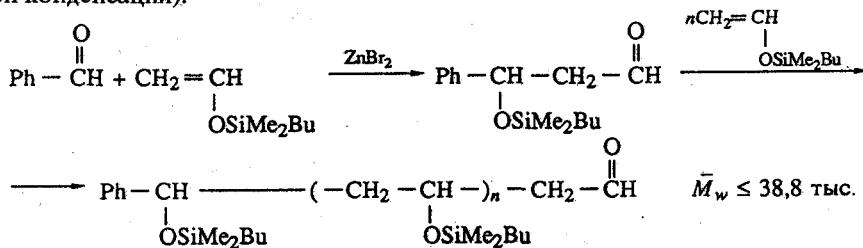
Полимеризация силиловых эфирогенолов. Элегантный метод синтеза поливинилового спирта из ацетальдегида был предложен в работе [154]. Вначале синтезировали О-триметилсилильное производное енольной формы ацетальдегида, а затем триметилсилоксиэтилен



полимеризацией которого получали силилированный поливиниловый спирт. Его десилировали добавлением метанола:

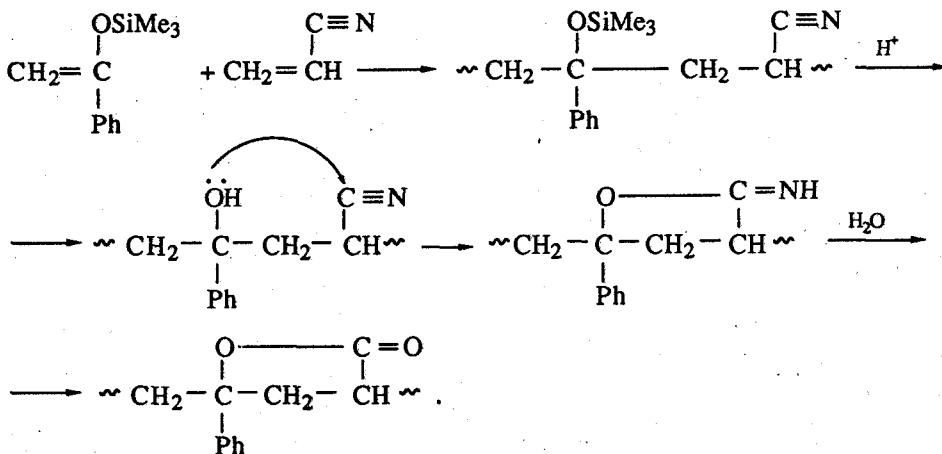


Это интересное направление получило развитие в работе [53], авторы которой осуществляли синтез силилированного поливинилового спирта по одной из приведенных ниже схем (процесс полимерообразования протекает по механизму альдольной конденсации):



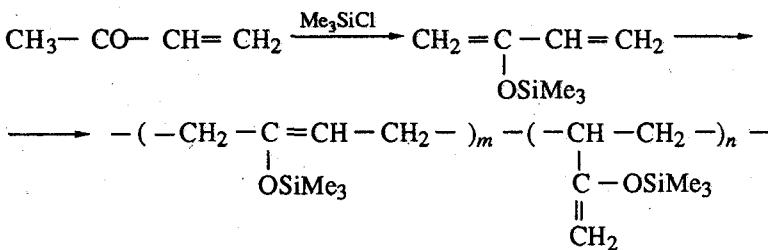
Из ацетофенона синтезирован α -триметилсилоксицирол, его полимеры и сополимеры

меры со стиролом [155] и акрилонитрилом [156]. В последнем случае, в присутствии протона, возможна циклизация с образованием пятичленного лактона:

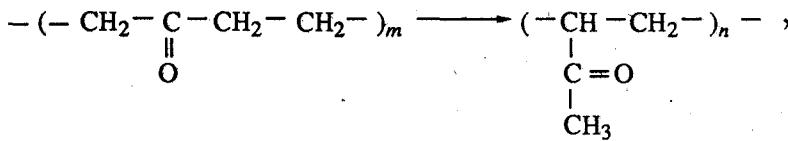


Лактонсодержащие полимеры представляют интерес, например, в качестве носителей для ковалентной иммобилизации различных веществ. В данном случае не требуется дополнительная активация полимера, поскольку известно, что пятичленные лактоны характеризуются повышенной активностью и легко взаимодействуют с алифатическими аминогруппами [157].

Интересный способ синтеза полиолефинов, содержащих кетонные группы в основных и боковых цепях макромолекул, предложен в работе [158]. Вначале силилированием метилвинилкетона получали 2-триметилсилоксибутадиен-1,3, полимеризация или сополимеризация которого с ненасыщенными мономерами приводила к полимерам с 1,4- и 3,4-звеньями:



В результате десилирирования полимеров под действием HCl или Bu_4NF образуются поликетоны



представляющие интерес, например, в качестве фотодеструктируемых материалов.

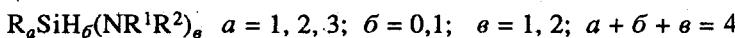
Интересны примеры использования сильных соединений в качестве инициаторов полимеризации ненасыщенных соединений. Так, металлопроизводные силиламинов формулы $(Me_3Si)_2NM$ (где $M = Li, Hg$) катализируют полимеризацию виниловых мономеров [1], причем производное лития проявляет высокую катализическую активность; менее выражена катализическая активность соответствующего амидного соединения ртути. С использованием указанных инициаторов получены полимеры, устойчивые к грибкам.

Таблица 2

Синтез полимида циклизацией ПАК в присутствии силилирующих агентов [75]

Основа ПАК	ПЛОГ ПАК, дд/г	Силилирующий агент	ПЛОГ, поли-имида, дд/г
<i>n</i> -Фенилендиамин и 3,3-бис-(3',4'-Дикарбоксифенил)фталид	1,22	N,O-бис-(Триметилсилил)ацетамид	0,95
	0,99	Me ₃ SiCl + NEt ₃ (1:1)	0,32
Анилинофлуорен и бис-(3,4-дикарбоксифенил)оксид	1,10	N,O-бис-(Триметилсилил)ацетамид	0,90
	0,64	Me ₃ SiCl + NEt ₃ (1:1)	0,21

Сильные соединения могут выполнять также функции защиты катализических систем, например, силиамины общей формулы

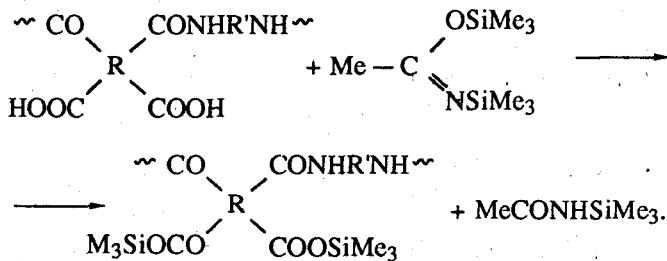


используют в качестве добавок, нейтрализующих соединения, отравляющие анионную полимеризацию ненасыщенных соединений [160].

Силицирование используют для блокировки функциональных групп (фенольных гидроксилов), содержащихся в самом мономере и способных ингибировать полимеризацию, например 2,6-диметил-4-аллилфенола [161].

IV. РЕАКЦИИ В ЦЕПЯХ ПОЛИМЕРОВ

Несомненный интерес в плане использования преимуществ силицированной поликонденсации при синтезе полиимидов представляет альтернативный путь синтеза Si-ПАК — реакцией полимераналогичных превращений по схеме:

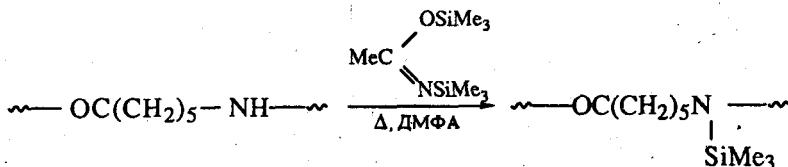


(кроме указанного на схеме силилирующего агента использовали и другие доноры Me_3Si -группы). Силилирование карбоновых кислот протекает легче, чем исходных арилendiаминов. Однако [75] при такой обработке ПАК при комнатной температуре эффективно протекает имидизация⁸. При этом, как видно из табл. 2, наилучшие результаты достигаются при использовании N,O -бис(триметилсилил)ацетамида.

Достоинством силилирующих агентов в процессах имидизации является то, что в отличие, например, от ангидридов карбоновых кислот и третичных аминов, эффективных только при применении в комбинации друг с другом, при использовании силазанов и силиламидов в использовании второго агента нет необходимости. Кроме того циклизация ПАК успешно протекает в присутствии эквивалентных количеств силазанов, тогда как для достижения оптимальных результатов со смесями ангидридов и третичных аминов необходимы значительные избытки компонентов катализитической системы.

¹⁸ Недоумение вызывает, почему Гребером с соавт. [162] в аналогичных условиях все-таки были получены Si-ПАК, однако и они отмечают, что циклизация последних протекает легче, чем ПАК.

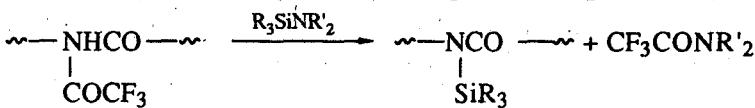
Осуществлено также силилирование цепей полиамидов [163]. В результате резкого



уменьшения числа межмолекулярных водородных связей, силированные полиамиды растворимы во многих органических растворителях и удобны для переработки в изделия, и для изучения методом гель-хроматографии. Их можно рассматривать также в качестве полимерных реагентов — эффективных доноров сильной группы.

Перевод полиамидов в растворимую форму методом силилирования имеет преимущества перед другим известным методом — трифторацетилированием цепей, поскольку некоторые N-трифторацетаты, например поли- α -аминокислот, легко подвергаются деструкции [164].

Отметим, что указанные производные полиамидов могут взаимопревращаться, например, N-трифторацетильные производные полиамидов, являющиеся эффективными переносчиками трифторацетильной группы, при обработке силазанами могут быть превращены в соответствующие силированные производные:



Известны случаи использования силированных аминов вместо свободных оснований в полимераналогичных превращениях полимеров. Так, в работе [165] для перевода полиметилметакрилата в соответствующий амид путем аминолиза боковых сложноэфирных групп использовали trimетилсилированные амины с целью подавления альдольной конденсации.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нет, по-видимому, необходимости в заключении обзора вновь перечислять и обсуждать достоинства и особенности использования метода силилирования в химии полимеров. Можно лишь обратить внимание читателя на неуклонное, весьма заметное повышение интереса к такому подходу, выражющееся как в увеличении числа публикаций и обзоров по данному вопросу, так и в привлечении силилирования к синтезу новых полимеров, мало доступных при применении традиционных реакций полимерообразования. Вместе с тем необходимо признать, что до настоящего времени применительно к полимерам «сильный» метод не доведен до промышленного освоения. По-видимому, частично это обусловлено тем, что не найдено удачного компромисса между химическими, технологическими, экономическими и экологическими проблемами, возникающими при использовании силированных мономеров и реагентов в синтезе полимеров. Можно, однако, полагать, что по мере совершенствования процесса, нахождения каких-то его уникальных возможностей, метод силилирования станет более чем чисто препаративным методом при создании мономеров и полимеров с заданным сочетанием свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klebe J.F. // Adv. Org. Chem. 1972. V. 8. P. 97.
2. Pierce A.E. // Silylation of organic compounds. Rockford. Illinois: Pierce Chem. Comp. 1968. 487 p.
3. Weber W.R. Silicon reagents for organic synthesis. Berlin: Springer, 1983. 430 p.
4. Colvin E.W. Silicon in organic synthesis. Butterworth: Sevenoaks, 1981. 288 p.

5. Кашутина М.Ф., Иоффе С.Л., Тармаковский В.А. // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 1620.
6. Itsuno S., Wakasugi T., Ito K. // Polymer Bull. 1988. V. 20. P. 435.
7. Funakoshi S., Tamamura H., Fujii N. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 1588.
8. Nakao R., Oka K., Fukumoto T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1981. V. 54. P. 1267.
9. Dennis W.E. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 3253.
10. Толстиков Г.А., Мицхахов М.С., Востриков Н.С. и др. // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 224.
11. Wissner A., Grudzinskas C.V. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 3972.
12. Миронов В.Ф., Козюков В.П. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1217.
13. Kricheldorf H.R. // Chem. Ber. 1970. В. 103. S. 3353.
14. Козюков В.П., Козюков Викт.П., Миронов В.Ф. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 1386.
15. Djuric S., Venit J., Magnus P. // Tetrahedron Lett. 1981. P. 1787.
16. Mason P.S., Smith F.D. // J. Gas Chromatogr. 1966. V. 4. P. 398.
17. Bergström K., Gurtler J. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 175.
18. Hardy J.P., Kerrin S.L. // Analytical Chem. 1972. V. 44. P. 1497.
19. Imai Y., Oishi Y. // Progr. Polym. Sci. 1989. V. 14. P. 173.
20. Русанов А.Л. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1492.
21. Imai Y., Oishi Y. // Sen-1 Gakkaishi. 1987. V. 43. P. 435.
22. Imai Y. // Kagaku Koge. Chem. Ind. 1987. V. 38. P. 481.
23. Imai Y. // Kobunshi / High Polym. Jap. 1988. V. 37. P. 892.
24. Kricheldorf H.R. // Polymer Sci. Contemporary Themes. V. 1. (Sivaram S., Ed.). New Dehli: Tata McGraw Hill. Publ. Co. Ltd. 1991. P. 49.
25. Kricheldorf H.R. // Polymer Preprints. 1991. V. 32. N 1. P. 395.
26. Klebe J.F. // J. Polymer Sci. 1964. V. A2, P. 2673.
27. Kakimoto M., Oishi Y., Imai Y. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1985. B. 6. S. 557.
28. Oishi Y., Padmanaban M., Kakimoto M.A. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. P. 3387.
29. Normann W., Brahm B. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1988. B. 9. S. 175.
30. Kricheldorf H.R., Schwarz G. // Polym. Bull. 1979. V. 1. P. 383.
31. Kricheldorf H.R., Bier G. Пат. 1591258 ФРГ 1982.
32. Kricheldorf H.R., Schwarz G. Заявка 2907613 ФРГ. 1982.
33. Kricheldorf H.R., Zang Q.-Zh., Schwarz G. // Polymer. 1982. V. 23. P. 1821.
34. Kricheldorf H.R., Schwarz G. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. S. 475.
35. Kricheldorf H.R., Bier G. // Polymer. 1984. V. 25. P. 1151.
36. Kricheldorf H.R., Koziel H. // J. Makromol. Sci.-Chem. 1986. V. A23. P.1337.
37. Kricheldorf H.R., Koziel H., Witek E. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1988. B. 9. S. 217.
38. Kricheldorf H.R., Schwarz G., Erxleben J. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. S. 2255.
39. Kricheldorf H.R., Delius U. // Macromol. 1989. V. 22. P. 517.
40. Hara A., Oishi Y., Kakimoto M.A. et al. // Polymer Prepr. Jap. 1987. V. 36. P. 316.
41. Imai Y., Kakimoto M.A., Oishi Y. et al. Заявка 62-283124 Япония // РЖ Химия. 1988. 24C620П.
42. Maruyama Y., Oishi Y., Kakimoto M.A. et al. // Macromol. 1988. V. 21. P. 1305.
43. Нагиев З.М. Синтез и исследование смешанных карбовых полилимидов: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1983. 191 с.
44. Katsarava R.D., Kharadze D.P., Japaridze N.Sh. et al. // Makromol. Chem. 1985. B. 186. S. 939.
45. Коршак В.В., Бондаревский Г.С., Калачев А.И. и др. А.с. 464590 СССР // Б.И. 1975. № 11. С. 67.
46. Бондаревский Г.С., Валецкий П.М., Калачев А.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 920.
47. Нарксон А.Л., Бахмутов В.И., Карапетьян Ш.А. и др. // Там же. 1979. С. 1090.
48. Kricheldorf H.R., Bier G. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 2283.
49. Kricheldorf H.R., Schwarz G., Ruhser F. // Ibid. 1988. V. 26. P. 1621.
50. Birkofe L., Sommer P. // J. Organometallic Chem. 1972. V. 35. P. C15.
51. Birkofe L., Sommer P. // Ibid. 1975. V. 99. P. C1.

52. Выгодский Я.С., Давидович Ю.А., Пушкин А.С. // Тез. XVIII Всесоюз. конф. по ВМС. Казань. 1973. С. 63.

53. Sogah D.Y., Webster O.W. // Macromol. 1986. V. 19. P. 1775.

54. Макарова Н.А., Кириченко Э.А., Ермаков А.И. // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. С. 972.

55. Скобелева С.Е., Егорочкин А.Н., Вязанкин Н.С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 644.

56. Колодяжный Ю.В., Грунфест М.Г., Бренъ В.А. и др. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 1083.

57. Тарасянц Р.Р., Саковец О.П., Моргунова М.М. и др. // Там же. 1973. Т. 43. С. 2428.

58. Андреев С.М., Миронова Н.В., Давидович Ю.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 1789.

59. Rothe M., Toth T., Daser R. // Chem. Ber. 1966. B. 99. S. 3820.

60. Birkofe L., Richter P., Ritter A. // Ibid. 1960. B. 93. S. 2804.

61. Oishi Y., Kakimoto M.A., Imai Y. // Macromol. 1988. V. 21. P. 547.

62. Bowser J.R., Williams P., Kurz K. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 4111.

63. Олейник Н.М., Литвинченко Л.М., Садовский Ю.С. и др. // Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 1469.

64. Кацарава Р.Ю. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 1419.

65. Kawazoe Y., Nomura M., Kondo Y. et al. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 4307.

66. Oishi Y., Padmanaban M., Kakimoto H.A. et al. // Polymer Prepr. Jap. 1987. V. 36. P. 318.

67. Padmanaban M., Oishi Y., Kakimoto M. et al. // IUPAC 32nd Int. Symp. Macromol. Kyoto 1—6 Aug. 1988. Prepr. Kyoto. 1988. P. 476; РЖХим. 1990. 13C 507.

68. Комарова Л.И., Салазкин С.Н., Выгодский Я.С. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т. 32 А. С. 1571.

69. Shultz I.H., Zike C.G. Пат. 3072594 США // Chem. Abstr. 1963. V. 58. 6988.

70. Хрусталева Е.Н., Голубков Г.Е., Жинкина Д.Е. и др. // Пластмассы. 1970. № 1. С. 12.

71. Munetoh T., Miyazawa K., Matsumoto T. et al. // Polymer. Prepr. Jap. 1987. V. 36. P. 325.

72. Miyazawa K., Munetoh T., Matsumoto et al. // Ibid. 1987. V. 36. P. 324.

73. Hara S. Заявка 62-235008 Япония.

74. Ramakrishnan S., Chien J.C.W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1987. V. 25. P. 1433.

75. Давидович Ю.А., Выгодский Я.С., Пушкин А.С. и др. А.С. 412212 СССР // Б.И. 1974. № 3.

76. Oishi Y., Kakimoto M.A., Imai Y. // Macromol. 1987. V. 20. P. 703.

77. Taft R.W., Gurka D., Joris L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 4801.

78. Katsarava R.D., Kharadze D.P., Avalishvili L.M. // Chimia Stosowana (Polish J. Appl. Chem.). 1986. V. 3. P. 187.

79. Oishi Y., Kakimoto M.A., Imai Y. // J. Polym. Sci. Polymer Chem. 1987. V. 25. P. 2493.

80. Imai Y., Kakimoto M., Hamaoka N. // Ibid. 1984. V. 22. P. 1981.

81. Кацарава Р.Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. С. 1555.

82. Oishi Y., Harada S., Kakimoto M.A. et al. // LIII Chem. Soc. Jap. Annual Meeting. Preprints. 1986. P. 25.

83. Oishi Y., Harada S., Kakimoto M.A. et al. // Polymer Prepr. Jap. 1987. V. 36. P. 313.

84. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1056 с.

85. Takahashi Y., Tuima M., Inagawa K. et al. // LIV Chem. Soc. Jap. Annual. Meeting. Preprints. Kyoto, 1987. P. 1549.

86. Kwolek S.L., Morgan P.W. // J. Polymer Sci. 1964. V. 2A. P. 2693.

87. Кацарава Р.Д., Кунчулля Д.П., Авалишвили Л.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21 Б. С. 643.

88. Кацарава Р.Д., Харадзе Д.П., Авалишвили Л.М. и др. // Там же. 1984. Т. 26 А. С. 1537.

89. Katsarava R.D., Kharadze D.P., Avalishvili L.M. et al. // Makromol. Chem. Rapid. Communs. 1984. B. 5. P. 585.

90. Rodriguez-Galan A., Bou J.J., Munoz-Guerra S. // Int. Symp. Honour Prof. P. Sigwalt 65th Birthday. Paris. Sept. 9—13. 1990. Prepr. SYMPOL'90. Paris. 1990. P. 341.

91. Kricheldorf H.R., Stengele E., Regel W. // Liebigs Ann. Chem. 1975. B. 718. S. 1379.

92. Кацарава Р.Д. // Композиционные полимерные материалы (Киев). 1986. № 29. С. 70.

93. Кацарава Р.Д., Харадзе Д.П., Авалишвили Л.М. и др. // Сообщ. АН ГССР. 1989. Т. 134. С. 121.

94. Imai Y. // Polymer Sci. Contemporary Themes. New Dehli: Tata McGraw Hill Publ. Co Ltd., 1991. V. 1. P. 3.

95. Katsarava R.D., Kharadze D.P., Kurnelashvili L.I. et al. // Makromolek. Chem. (in press).

96. Harris F.W., Eury R.P. // 197th ACS Nat. Meet. Dallas. Tex. Apr. 9—14. 1989. Abstr. Pap. Washington D.C. 1989. P. 876.

97. Козюков В.П., Миронова Н.В., Миронов В.Ф. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 2541.

98. Козюков В.П., Миронова Н.В., Миронов В.Ф. // Там же. 1979. Т. 49. С. 784.

99. Нагиев З.М., Расулов Н.Ш., Амиров Ш.А. // Материалы 3 Респ. конф. молодых ученых-химиков, посвященной 80-летию акад. М.Ф. Нагиева. Баку. 1988. С. 88; РЖ Химия. 1988. 24C604.

100. Кацарава Р.Д., Картвелишвили Т.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28. Б. С. 377.

101. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970. 448 с.

102. Cleaver C.S., Prau B.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1544.

103. Кацарава Р.Д., Картвелишвили Т.М., Харадзе Д.П. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. С. 2069.

104. Кацарава Р.Д. // Композиционные полимерные материалы (Киев). 1986. № 29. С. 77.

105. Klebe J.F. // J. Polymer Sci. 1964. V. 2B. P. 1079.

106. Сенцова Т.Н., Бутаева В.И., Давидович Ю.А. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. С. 335.

107. Oishi Y., Kakimoto M.A., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. V. 25. P. 2185.

108. Кацарава Р.Д., Картвелишвили Т.М., Давидович Ю.А. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. С. 363.

109. Yamadera R., Murao M. // J. Polymer Sci. A1. V. 5. 1967. P. 2259.

110. Katsarava R.D., Kharadze D.P., Toidze P.L. et al. // Acta Polymerica. 1991. В. 42. S. 95.

111. Кацарава Р.Д., Картвелишвили Т.М., Заалишвили М.М. // Сообщ. АН ГССР. 1984. Т. 113. С. 533.

112. Boldebuck E.M., Klebe J.F. Pat. 3303157 USA // Chem. Abstr. 1967. V. 66. 96125.

113. Выгодский Я.С. Исследование в области синтеза и свойств карбовых полиимидов: Дис. ... докт. хим. наук. М., 1980. 585 с.

114. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S. et al. // Makromol. Chem. 1983. В. 184. S. 235.

115. Алексеева С.Г., Виноградова С.В., Воробьев В.Д. и др. А.с. 790725 СССР // Б.И. 1983. № 3.

116. Кацарава Р.Д., Харадзе Д.П. Авалишвили Л.М. и др. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1984. Т. 10. С. 156.

117. Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y. // STEPI-2 Conference. 1991. Montpellier/P. 1a—3.

118. Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Чурочкина Н.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1971. Т. 13А. С. 1146.

119. Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y. // IUPAC 32nd Int. Symp. Macromol. Kyoto. 1—6 Aug. 1988. Prepr. Kyoto. 1988. P. 204; РЖ Химия. 1990. 13c 398.

120. Выгодский Я.С., Нагиев З.М., Коршак В.В. и др. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. S. 690.

121. Leong K.W., Brott B.C., Langer R. // J. Biomed. Mater. Research. 1985. V. 19. P. 941.

122. Leong K.W., Simonte V., Langer R. // Mactomol. 1987. V. 20. P. 705.

123. Albertson A.Ch., Lundmark S. // Polym. in Medical Devices. 1989. V. 18. P. 134.

124. Виноградова С.В., Коршак В.В., Бондаревский Г.С. и др. А.с. 477177 СССР // Б.И. 1975. № 26.

125. Бондаревский Г.С., Калачев А.И., Валецкий П.М. и др. // IV Междунар. симпоз. по химии кремнийорганических соединений. М., 1975. Т. 2. Ч. 1. С. 81.

126. Семенов В.П., Цейтлин Г.М., Валецкий П.М. и др. А.с. 663699 СССР // Б.И. 1979. № 19.

127. Imai Y., Kakimoto M., Oishi Y. et al. Заявка 62-283127 Япония // РЖ Химия. 1988. 24C 621П.

128. Kricheldorf H.R., Engelhardt J. // Makromol. Chem. 1989. В. 190. S. 2939.

129. Imai Y., Kakimoto M., Oishi Y. et al. Заявка 1-292034 Япония // РЖ Химия. 1991. 5C627П.

130. Padmanaban M., Kakimoto M., Imai Y. // J. Polymer Sci. P.A. Polymer. Chem. 1990. V. 28. P.1569.

131. Padmanaban M., Toriumi M., Kakimoto M. et al. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1990. B.11. S. 15.

132. Padmanaban M., Kakimoto M., Imai Y. // Polymer J. 1990. V. 22. P. 587.

133. Kricheldorf H.R. Meier J., Schwarz G. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1987. B. 8. S. 529.

134. Kricheldorf H.R., Delius U. // Makromol. Chem. Rapid. Commun. 1989. B.10. S. 41.

135. Kricheldorf H.R., Lübbbers D. // Ibid. 1990. B. 11. S. 303.

136. Kricheldorf H.R., Jahnke P. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. S. 2027.

137. Rose J.W. // High performance polymers: their origin and development / Eds R.B. Seymour, G.S. Krichenbaum. N.Y.; Amsterdam; L.: Elsevier, 1986. P. 187.

138. Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci. Rev. Chem. Phys. 1987. V. 27C. P. 313.

139. Kricheldorf H.R., Schmidt B., Delius U. // Europ. Polymer J. 1990. V. 26. P. 791.

140. Hara A., Oishi Y., Kakimoto M. et al. // Polymer Prepr. Jap. 1987. V. 36. P. 316.

141. Kricheldorf H.R., Engelhardt J. // J. Polymer Sci. P.A. Polymer Chem. 1990. V. 23. P. 2335.

142. Kricheldorf H.R., Lübbbers D. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1990. B. 11. S. 261.

143. Kaneda T., Ishikawa S., Dainan H. et al. // Makromol. Chem. 1981. B. 183. S. 417.

144. Kaneda T., Ishikawa S., Dainan H. et al. // Ibid. 1981. B. 183. S. 433.

145. Heitz W., Strohriegl P. Пат. 3400236 ФРГ.

146. Heitz W., Strohriegl P. Пат. 3400237 ФРГ.

147. Strohriegl P., Heitz W., Weber G. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. S. 111.

148. Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. // Ibid. 1985. B. 6. P. 835.

149. Васнев В.А., Русанов А.Л., Кештров М.Л. и др. Химия и технология высокомолекулярных соединений: М., 1987. С. 3. (Итоги науки и техники; Т. 23.)

150. Кацарава Р.Д. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 1549.

151. Yoshida T., Arai T., Mukai Y. et al. // Carbohydr. Res. 1988. V. 177. P. 69.

152. Chao H.S.-I., Policastro P.P. // J. Polymer Sci. Polymer Lett. Ed. 1986. V. 24. P. 253.

153. Dunsing R., Kricheldorf H.R. // Eur. Polymer J. 1988. V. 24. P. 145.

154. Murahashi S., Nozakura S., Sumi M. // J. Polymer Sci. 1965. V. 3B. P. 245.

155. Nagai K., Asada K., Chiba K. et al. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1989. V. 27. P. 3779.

156. Nagai K., Chiba K., Asada K. et al. // Ibid. 1990. V. 28. P. 2195.

157. Кацарава Р.Д., Харадзе Д.П. // Успехи химии. 1992. Т. 61.

158. Nagai K., Asada K., Kuramoto N. // J. Polymer. Sci. P.A. Polymer Chem. 1990. V. 28. С. 2845.

159. Шустов С.Б., Бочкарев Л.Н., Жильцов С.Ф. и др. // Биохимические основы защиты промышленных материалов от биоповреждений. Горький, 1987. С.45. // РЖ Химия. 1988. 5С 533.

160. Citron J.D. Пат. 4771116 США. 1988 // РЖ Химия. 1989. 14C 407П.

161. Brownell G.G., Hays M.K., Sivak A.J. Пат. 4916248 США // Chem. Abstr. 1990. V. 113. 232235.

162. Greber G., Darms R. Пат. 549068 Швейцария // Chem. Abstr. 1972. V. 77. 165517.

163. Рогожин С.В. Давидович Ю.А., Андреев С.М. и др. А.С. 449082 СССР // БИ. 1974. № 41.

164. Jacobi E., Schuttenberg H., Schulz R.C. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1980. B. 1. S. 397.

165. DeRosa T.F., Jennejahn R. // J. Polymer Sci. R.A. Polymer Chem. 1990. V. 28. P. 2445.

Институт молекулярной биологии
и биофизики АН Грузии,

Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмиянова РАН

SILYLATION IN THE CHEMISTRY OF POLYMERS

Katsarava R.D., Vygodskii Ya.S.

The review covers the reactions of macromolecules formation and transformation by use of silylated monomers and reagents. Routes of preparation, reactivity and other properties of various classes of silylated monomers are discussed. Polycondensational and polyaddition processes, for one side and polymerisational processes of macromolecules formation, from the other, have been analyzed. The reactions by use of silylated monomers and reagents in polymer chains have been also presented.

The bibliography contains 165 references.