

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 полиаддиционные, 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 *трис*(гидрокарбил)силильную (чаще на триметилсилильную) группу, позволяет эффективно решать ряд синтетических задач. Силилирование оказалось полезным в пептидном синтезе для ацилирования аминогрупп  $\alpha$ -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  $\text{CO}_2$  [12], синтеза разнообразных гетероциклов [13] и тетразамещенных полиметилендиаминов и циклических триаминов [14]. Циклические дисилазаны используют для защиты аминогрупп [15], причем дисилильная защита легко удаляется в кислой или щелочной среде.

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

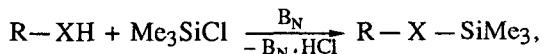
Использование силилированных мономеров и реагентов открывает новые возможности и перед макромолекулярной химией.

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].

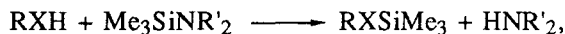
Распространенными и эффективными силилирующими агентами являются *трис*(гидрокарбил)хлорсиланы, чаще триметилхлорсилан (ТМХС). Силилирование с их участием протекает в мягких условиях, в среде органических растворителей с высокими выходами. В этих процессах, однако, выделяется хлористый водород, способный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



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

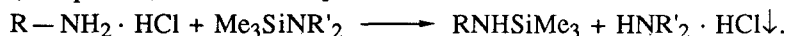
ТМХС успешно используют для получения силилированных диаминов [26–28], диолов (чаще всего *бис*-фенолов) и ароматических оксикислот [29–39], *бис*-тиофенолов [40], *бис*-*о*-аминофенолов [41, 42].

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



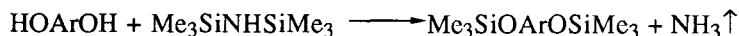
где  $R' = Me, Et$ .

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:

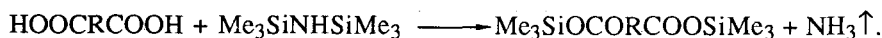


Триметилсилилдиэтиламин оказался эффективным и при силилировании *бис*-аминофенолов [45–47].

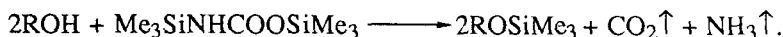
Доступным силилирующим агентом является гексаметилдисилазан, выделяющий газообразный аммиак в процессе реакции. Однако данный агент не очень активный донор триметилсилильной группы и по этой причине он особенно полезен при силилировании соединений, содержащих кислый протон, например фенолов и карбоновых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



или



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

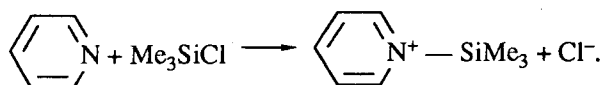


Перспективны также *N,O*-*бис*-(триметилсилилированные) амиды карбоновых и угольной кислот (особенно *N,O*-*бис*-(триметилсилил)трифторацетамид), являющиеся мощными донорами триметилсилильной группы [2].

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

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

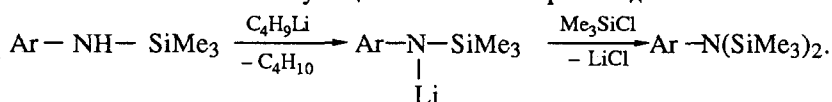
нием разнообразных катализаторов (например,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [2, 43], кислоты и др. [2]). Каталитическое воздействие оказывает также пиридин, образующий с хлорсиланом четвертичный силиламмониевый комплекс – донор силильной группы [2]:



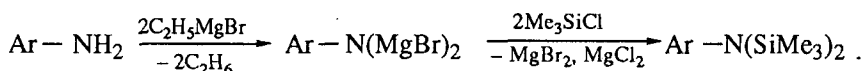
Эффективными переносчиками силильной группы являются также имидазол и близкие по строению гетероциклы [2].

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 сшитых полимеров (см. ниже).

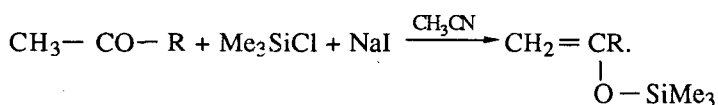
Введение второй силильной группы в ароматические амины (в отличие от алифатических аминов) представляет достаточно сложную задачу, решаемую, например [52], с использованием соответствующего литиевого производного



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 силильную группу. Это приводит к «самоосушению» и «самоочищению» реакционной системы, что важно в отдельных случаях, например, в поликонденсации в паре с силилированными 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 («силилированной поликонденсации»). В полимеризации же силилирование позволяет осуществлять процессы, трудно реализуемые с использованием исходных Н-содержащих предшественников.

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

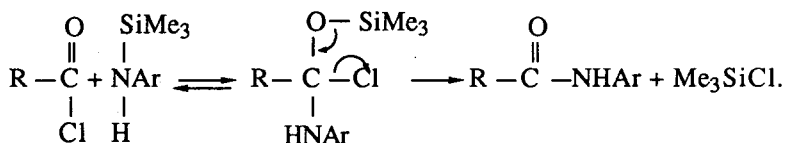
(*d-p*)<sub>π</sub>-взаимодействием по связи Si—N [54–56]. Увеличение числа триметилсилильных групп у атома азота приводит к дальнейшему снижению основности аминов<sup>2</sup> [57].

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 измерений<sup>3</sup>.

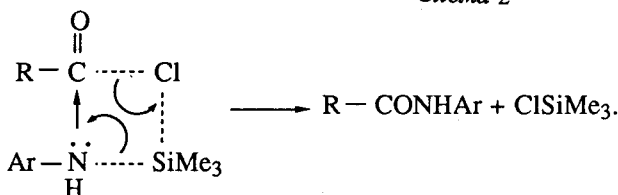
Повышение активности N-силилариламинов связывают с двухстадийным аддиционно-элиминационным механизмом [61]:

Схема 1



Такой неэкономный двухстадийный механизм реакции, протекающей на стадии элиминирования с образованием четырехчленного переходного комплекса, представляется маловероятным<sup>4</sup>. 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 гетероатом — кремний достаточно разрыхлена — ArNH—SiMe<sub>3</sub>, ArS—SiMe<sub>3</sub> (см. ниже)) и дальнейшим развитием реакции через следующее переходное состояние:

Схема 2

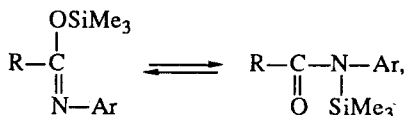


Косвенно, в пользу такого механизма реакции с хлорангидридами может свиде-

<sup>2</sup> 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].

<sup>3</sup> Это справедливо по крайней мере для моносилилированного 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.

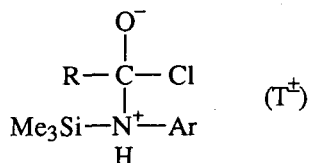
<sup>4</sup> При таком механизме реакции, учитывая высокое сродство кремния к кислороду, следовало бы ожидать отщепления HCl (особенно в протоноакцепторной среде [1]) и образования силилированного амида



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

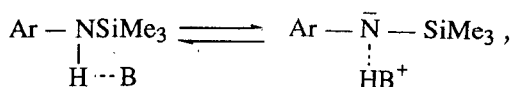
тельствовать, например, более низкая, по сравнению со свободными основаниями, активность силилированных алкиламинов с активированными эфирами [58]. В данном случае, по-видимому, реакция протекает по «традиционному» пути с образованием тетраэдрического цвиттерионного интермедиата или через «реагентоподобное»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

Образование силилированного тетраэдрического цвиттерионного интермедиата при взаимодействии силлариламинов с хлорангидридами



(формирование  $\text{T}^\pm$  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 электроакцепторной сильной группы и соответственно возрастанием нуклеофильности атома азота в присутствии акцептора протона:



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

Чтобы окончательно убедиться в «силильной 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 – протонноакцепторных и протонноинертных).

«Силильная 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.

«Силильная активация» амидов, по всей вероятности, имеет несколько иную природу и связана с участием в реакции таутомерной О-силилированной формы амида<sup>5</sup>

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

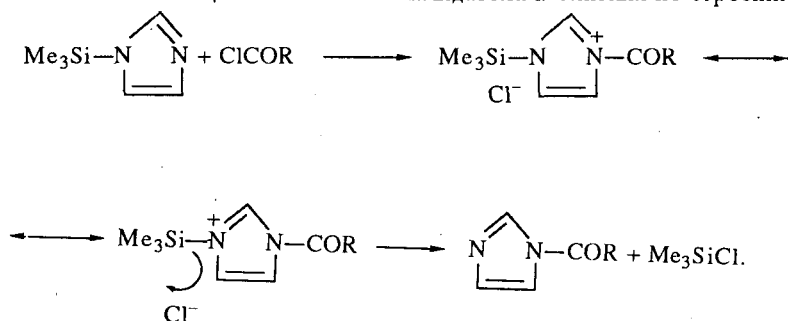
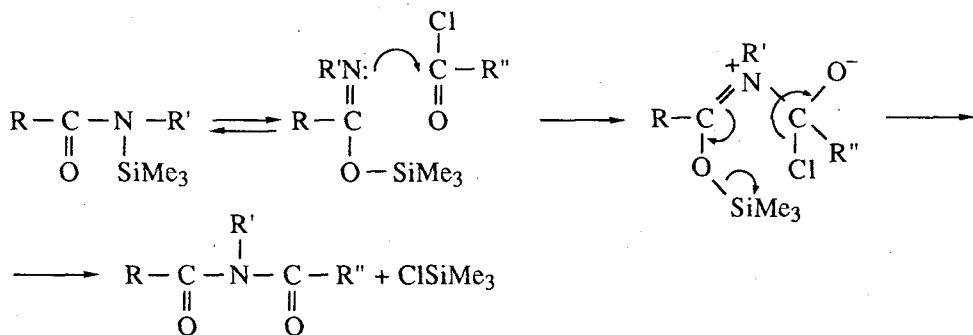
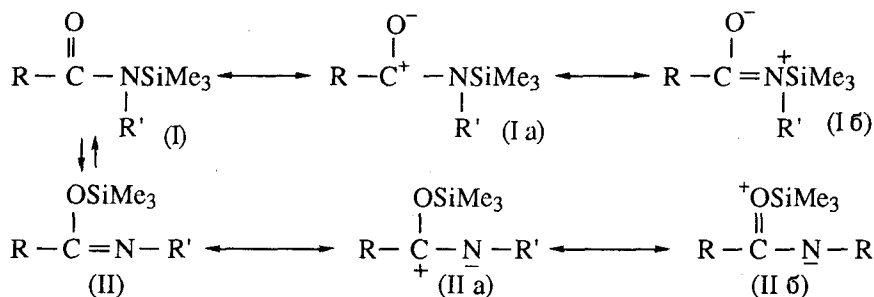


Схема 3



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



При  $\text{R}' = \text{Alk}$  термодинамически предпочтительна N-силилированная форма (I) из-за амидного резонанса (разновидности (Ia), (Iб)). Если же  $\text{R}'$  способен стабилизировать отрицательный заряд на атоме азота (например, в случае  $\text{R} = \text{CH}_2 = \text{CH}$ , Ph и др.; разновидности (IIa), (IIб)), то вклад O-силилированной 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 силилированные 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 – силилированных тиофенолов – приближается к реакционной способности силилированных аминов [40]. Это обстоятельство может свидетельствовать о важности влияния степени разрыхленности связи гетероатом – кремний на реакционную способность силилированных нуклеофилов.

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

### III. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

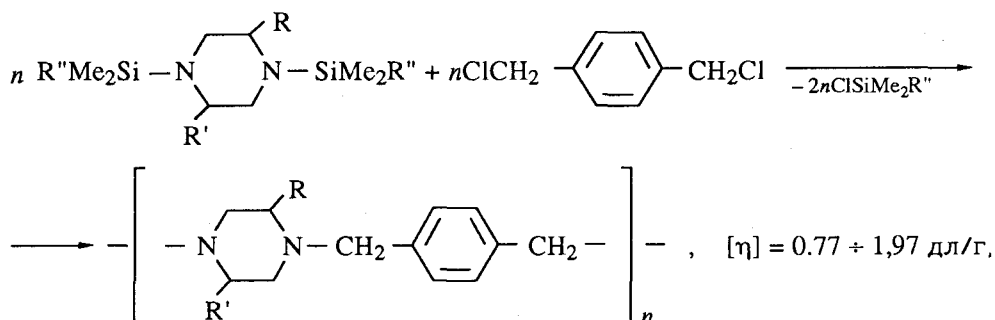
Ниже анализируются поликонденсационные процессы отдельно с участием мономеров со связью N—Si и O(S)—Si. Затем рассмотрены процессы поликонденсации *in situ* в присутствии соединений кремния, в том числе и кремнийсодержащих конденсирующих агентов, а также полимеризационные процессы с участием силилированных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

## 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

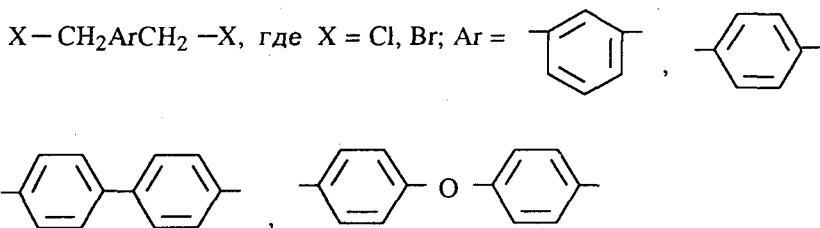
**Полиамины.** Одними из первых гетероцепных полимеров, синтезированных с применением силилированных мономеров, были полиамины, полученные Клебе [26] взаимодействием N,N'-дисилилированных пиперидинов с *n*-ксилилендихлоридом в массе при 100°C,



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

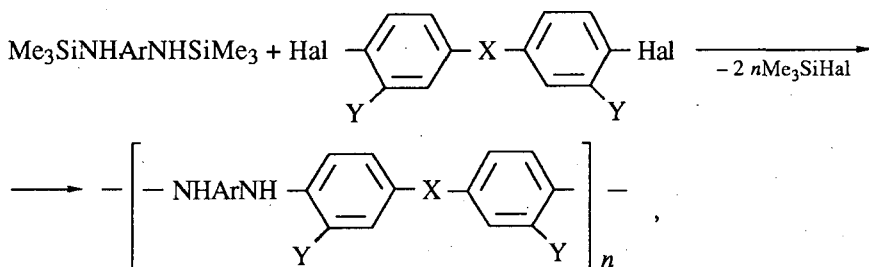
Наиболее высокомолекулярный ( $\bar{M}_n = 40$  тыс, осмометрия), растворимый в органических растворителях полиамин получен при R = H, R' = Me, R'' = Ph. Показано, что реакция ускоряется (в 5–10 раз) в присутствии солей аммония и (в меньшей степени) тетраметилсульфона (сульфолана).

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



Кватернизацией синтезированных полиаминов метилиодидом получены полиэлектролиты, растворимые в полярных растворителях и воде, а кватернизацией дийодпропаном – нерастворимые в воде спитые мембраны.

Близкая по сути реакция ароматического нуклеофильного замещения использована [66, 67] для синтеза ароматических полиаминов ( $\eta_{\text{вп}} \leq 0.93$  дл/г):

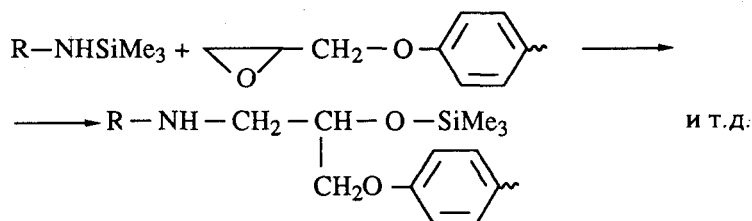


где X = SO<sub>2</sub>, CO; Hal = Cl, F; Y = H, NO<sub>2</sub>.

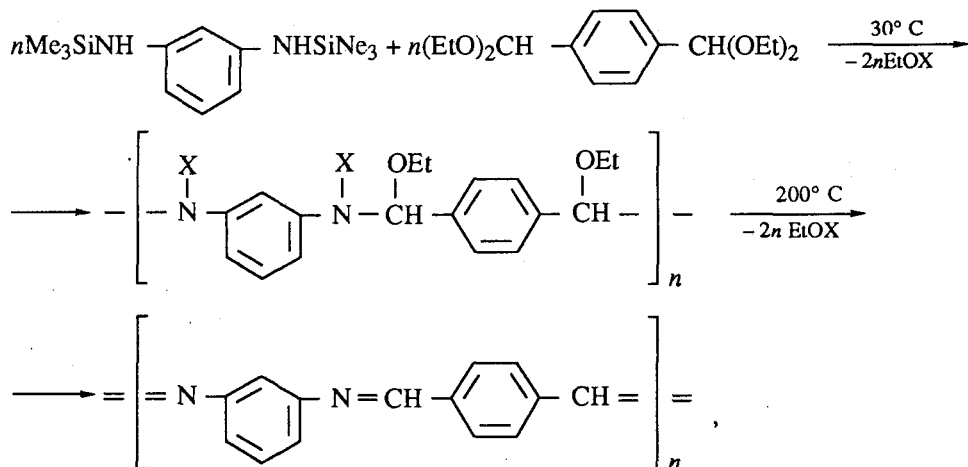
Реакцию проводили в среде ДМСО при 150°C. Авторы установили, что активны лишь фториды и процесс катализируется CsF.

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

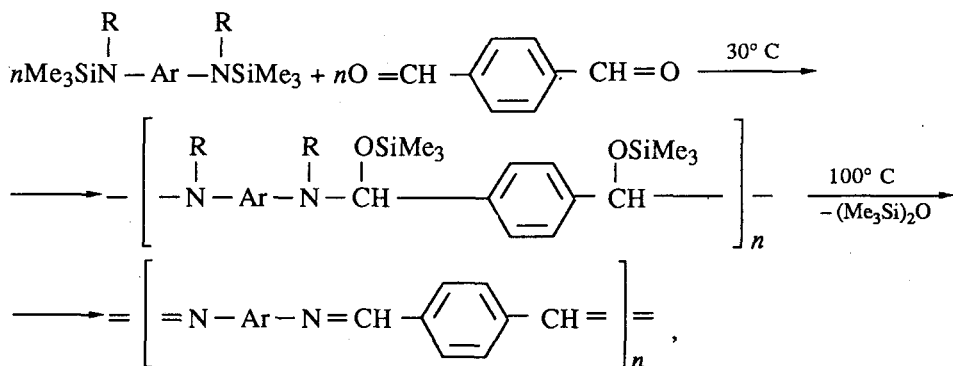
Алкилирование силиламинов возможно также с помощью оксиранов [68]. Такой процесс использован для отверждения эпоксидных смол [69, 70]:



**Полиазометины.** С использованием в качестве исходных мономеров силилированных 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  $\text{X} = \text{H}, \text{SiMe}_3$ ;



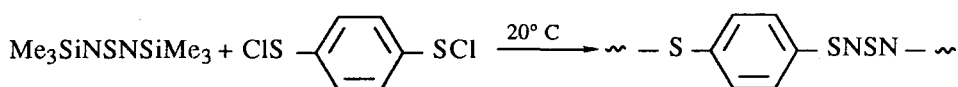
где  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$ .

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

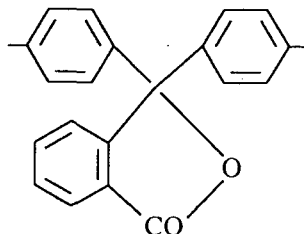
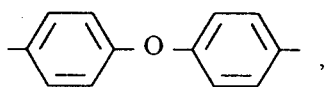
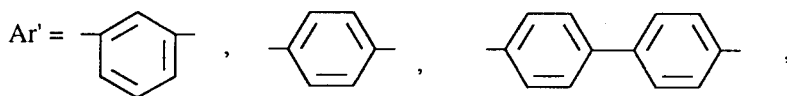
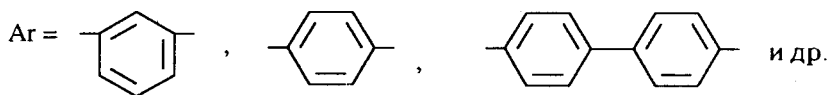
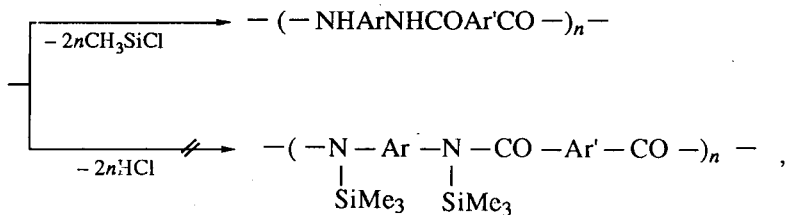
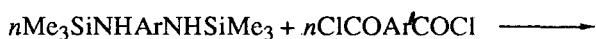


меры в результате термического  $\beta$ -элиминирования превращаются в нерастворимые полиазометины. Интересно, что во втором варианте наряду с  $N,N'$ -бис-триметилсилилированными первичными диаминами в реакции с диальдегидом использованы полностью силилированные диамины, которые, как отмечено выше,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

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



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



Показано, что реакция протекает практически с отщеплением  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  и образованием «нормального» полиамида. Отсутствие кремния в составе полиамидов, растворимость их в органических растворителях (т.е. отсутствие межмолекулярных сшивок,

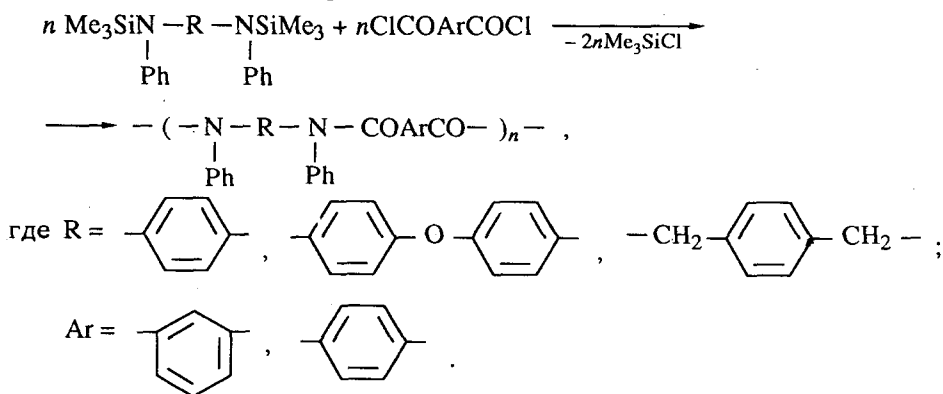
см. ниже) свидетельствуют о том, что альтернативный путь с отщеплением HCl и образованием силилированного полиарамида практически не реализуется<sup>6</sup>.

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 ( $\eta_{\text{лог}} \leq 7,4$  дл/г), чем при использовании свободных диаминов ( $\eta_{\text{лог}} \leq 3,0$  дл/г) [76].

По мнению авторов работы [76] это связано с более высокой активностью силилированного диамина и соответственно с повышенной скоростью поликонденсации, характеризваемой 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 полиамидов 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 «силильного полиамидирования» следует отнести возможность осуществления процесса в среде инертных растворителей ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{PhNO}_2$ ), не обладающих протонакцепторной способностью (что необходимо при полиамидировании с использованием свободных ароматических диаминов).

Реакция «силильного полиамидирования» была также использована для получения высокомолекулярных ( $\eta_{\text{лог}} \leq 2,21$  дл/г) 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

<sup>6</sup> 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 десилилированию под воздействием следов влаги или HCl, который не так прочно, как с триэтиламином, связан с амидным растворителем.

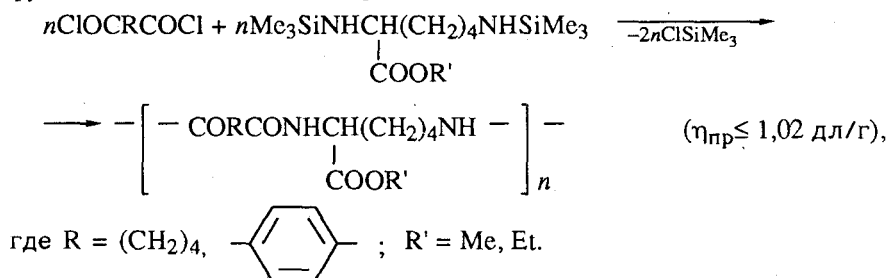
N,N-диарилзамещенные полиамиды, относящиеся уже к категории «активированных амидов» [81], могут деструктивно взаимодействовать с разнообразными примесями; главным образом основного характера.

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

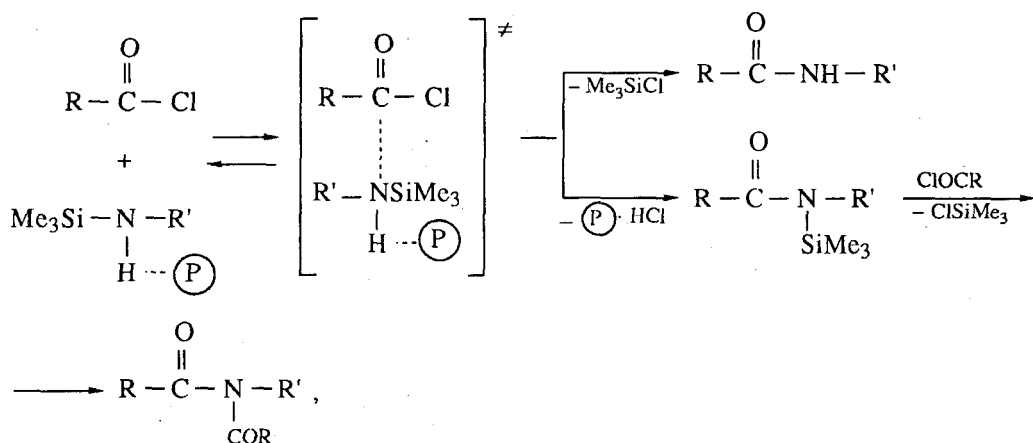
Факт образования высокомолекулярных полиамидов с участием низкоосновных, стерически сильно затрудненных силилированных вторичных ароматических диаминов, когда прямая латеральная атака [84] карбонильного углерода с образованием тетраэдрического интермедиата (см. схему 1) маловероятна, может свидетельствовать 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<sup>α</sup>,N<sup>ε</sup>-бис-(триметилсилил)лизина в среде органического растворителя получены высокомолекулярные функциональные полиамиды [44]:



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



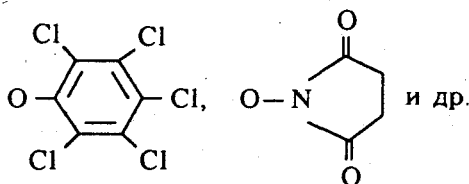
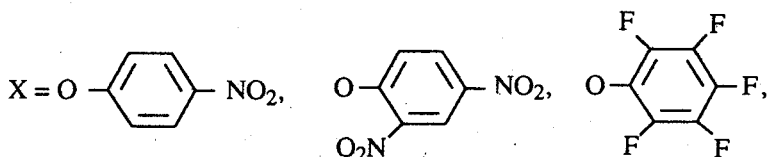
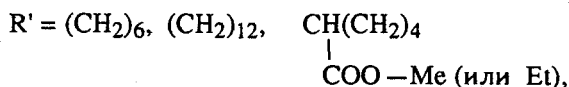
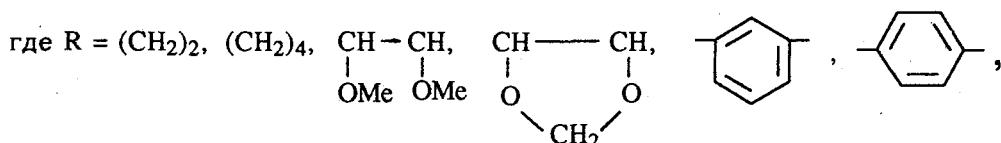
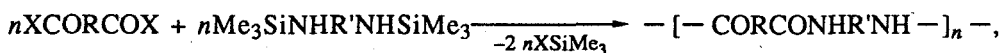
где (P) — молекула растворителя.

В пользу предполагаемого механизма образования межмолекулярных связей свиде-

тельствует синтез шпиготного 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.

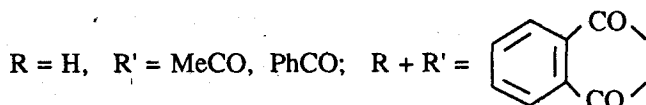
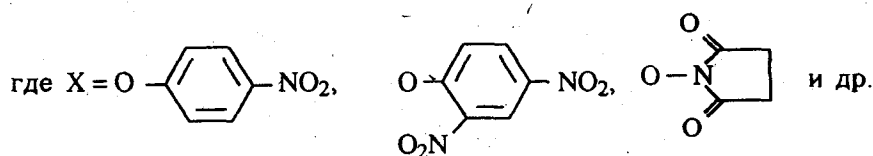
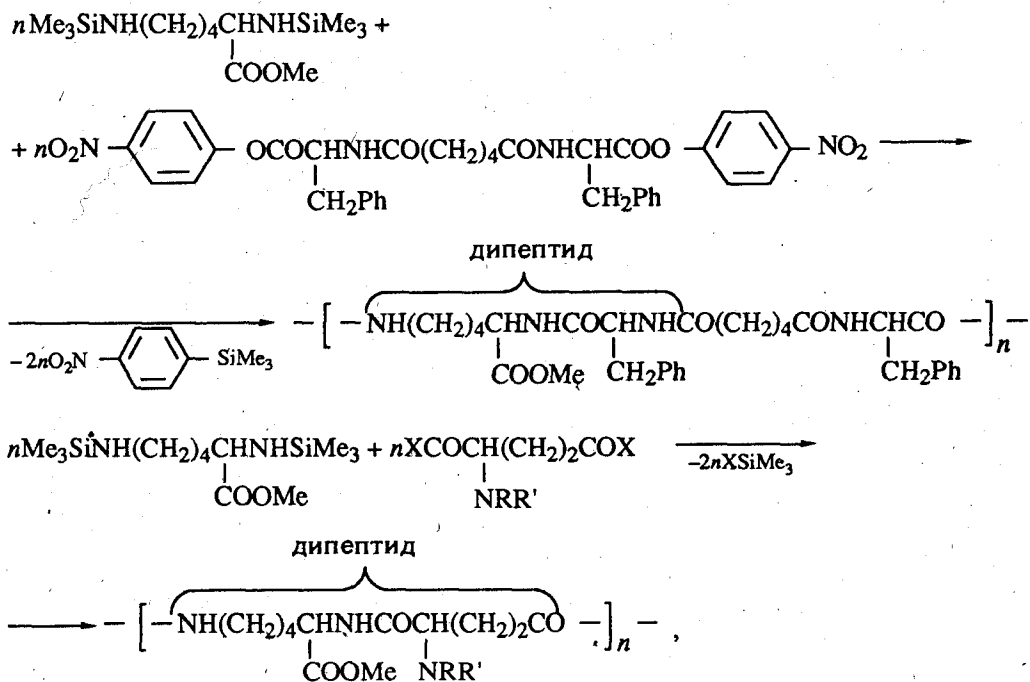
Еще одним свидетельством является синтез растворимых полиамидов на основе алифатического дихлорангидрида и алкилового эфира  $\text{N}^\alpha, \text{N}^\epsilon$ -бис-(триметилсилил)лизина в среде растворителей со слабой протоноакцепторной способностью (ацетонитрил, дихлорэтан).

Помимо дихлорангидридов, с триметилсилилированными 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]:

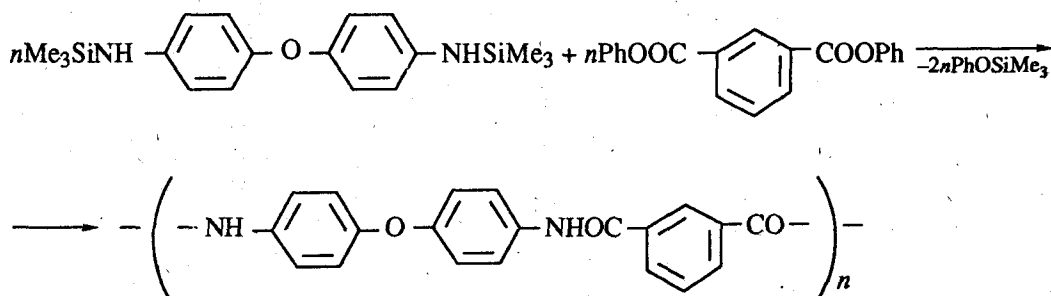


В данном случае роль десилилирующего агента на разных стадиях реакции может выполнять выделяющееся кислотное гидроксилсодержащее соединение  $\text{HX}$  [58, 91] – энергичный акцептор триметилсилильной группы [2], это приводит к синтезу «нормального» полиамида. Данное обстоятельство значительно облегчает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

«Активированно-силилированная» 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]:



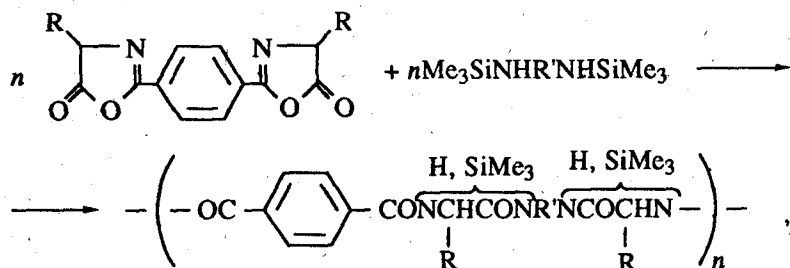
Отметим, что в более жестких условиях (100°C) в реакцию с силилированным диаминном (даже сравнительно малоактивным ароматическим) вступает неактивированный дифенилизофталат [94]:



( $\eta_{\text{лог}} = 0,43$  дл/г в ДМАА).

Высокомолекулярные ( $\eta_{\text{пр}} \leq 0,68$  дл/г), пленкообразующие полиамиды синтезированы также взаимодействием силилированных диаминов с бис-азлактонами в среде

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



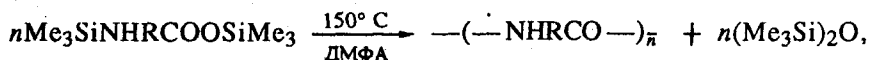
где R = Me, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me, CH(Me)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me, CH<sub>2</sub>CH(Me)<sub>2</sub>,


CH(Me)Et, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SMe, CH<sub>2</sub>Ph;

R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>  
 $\begin{array}{c} | \\ \text{COOMe} \end{array}$  (или Et).

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

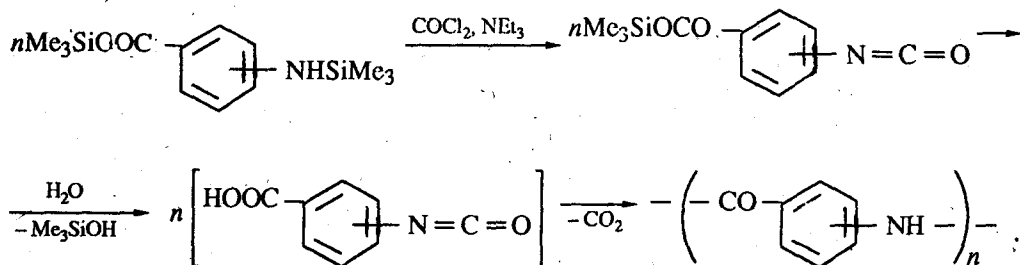
Оригинальный метод синтеза полиамидов (с выходом до 94%) предложен Козюковым с сотр. [97]. Он заключается в высокотемпературной АВ-поликонденсации в растворе N,O-дисиблированных аминокислот (глицин, *n*-аминобензойная кислота):



где R = CH<sub>2</sub>, 

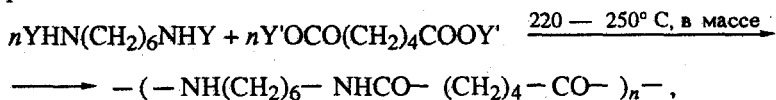
Процесс протекает в полярной среде и катализируется кислотами Льюиса. Это обстоятельство, видимо, и обуславливает возможность получения и очистки перегонкой в вакууме при достаточно высоких температурах дисиблированных аминокислот без заметной самоконденсации.

Альтернативный метод, предложенный теми же авторами, заключается в предварительном фосгенировании N,O-дисиблированного 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 несилилированной

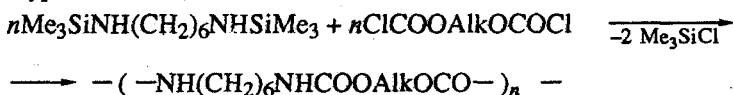
форме:



где а)  $\text{Y} = \text{H}$ ,  $\text{Y}' = \text{SiMe}_3$ ; б)  $\text{Y} = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{Y}' = \text{H}$ ; в)  $\text{Y} = \text{Y}' = \text{SiMe}_3$ .

**Полиуретаны.** Процессы получения полиуретанов с использованием силилированных диаминов во многом аналогичны процессам «силилированного полиамидирования».

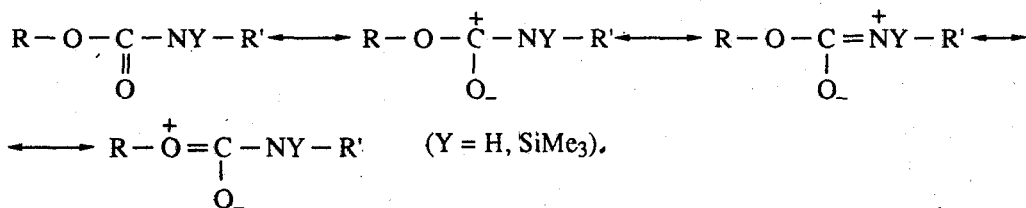
Поликонденсацией силилированного диамина с *бис*-хлорформатами в среде ДМАА в мягких условиях ( $0-20^\circ\text{C}$ ) получены пленкообразующие ( $\eta_{\text{пр}} \leq 0,48$  дл/г) линейные полиуретаны [100]:



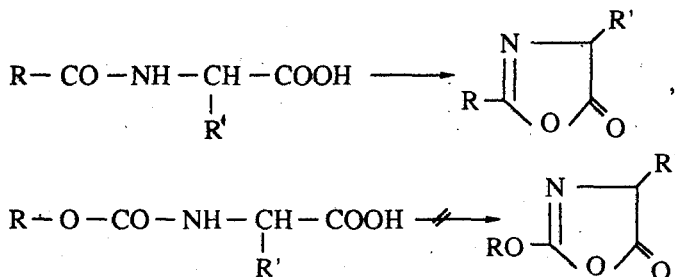
$\text{Alk} = (\text{CH}_2)_3$ ,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})$  и др.

Реакция силилированных диаминов и *бис*-хлорформатов, эффективно протекающая в растворе в мягких условиях, открывает интересные возможности в синтезе одного из наиболее важных классов гетероцепных полимеров. При этом, поскольку выделяется нейтральный триметилхлорсилан, а не  $\text{HCl}$ , отпадает необходимость использования акцептора (третичного амина), энергично реагирующего с хлорформатами с обрывом растущей полимерной цепи. Такая побочная реакция, как известно [101], существенно ограничивает применение хлорформатного метода при синтезе полиуретанов в растворе.

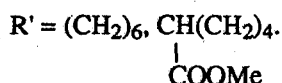
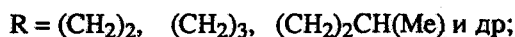
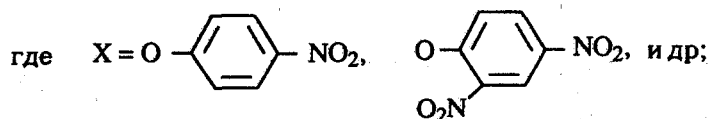
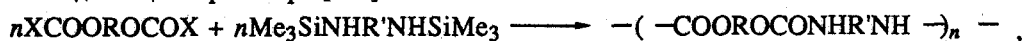
Необходимо отметить, что при взаимодействии силилированных диаминов с *бис*-хлорформатами, в отличие от их реакции с алифатическими дихлорангидридами, образование сшитого полимера не наблюдалось даже в протоноакцепторной среде. Этот факт может свидетельствовать в пользу рассмотренного выше таутомерного 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- $\alpha$ -аминокислот *N*-алкоксикарбонил- $\alpha$ -аминокислоты не циклизуются до соответствующих азлактонов [102]:



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

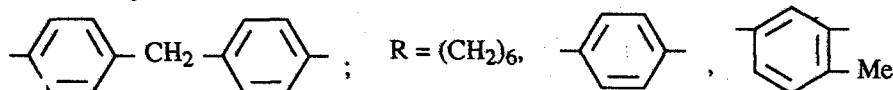
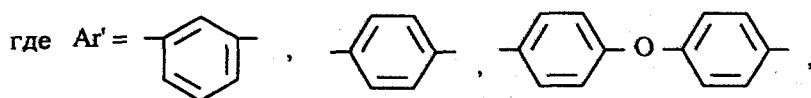
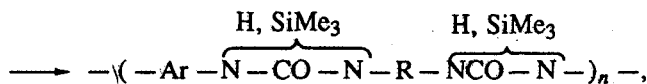
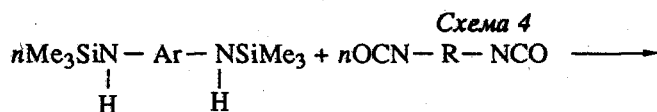


Реакции полиуретанообразования с использованием силилированных диаминов удобны для синтеза функциональных полиуретанов, например, на основе L-лизина [104].

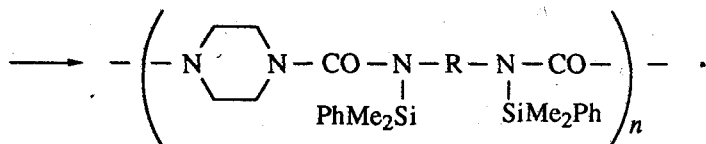
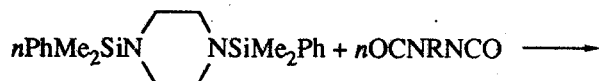
**Полимочевины.** Одними из первых представителей гетероцепных полимеров, синтезированных с использованием силилированных диаминов, наряду с полиаминами были полимочевины.

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

Схема 4



При использовании в указанной реакции силилированного вторичного диамина – N,N'-бис-(фенилдиметилсилил)пиперазина – образуется полностью силилированная полимочевина:



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

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



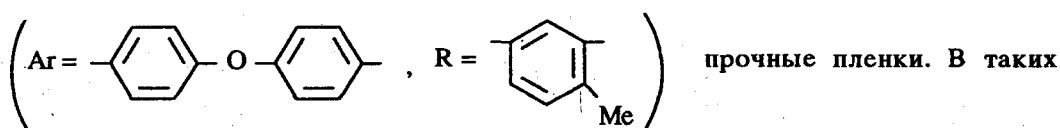
Таблица 1

Свойства пленок силилированной мочевины и ее гидролизованного аналога

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

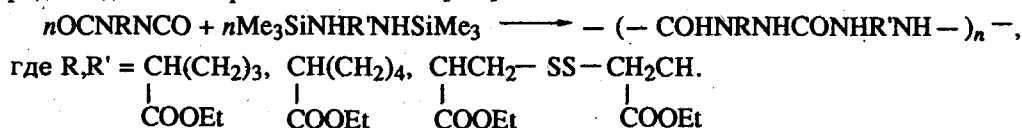
\*Пленка выдерживалась несколько недель при комнатной температуре на воздухе. Выделяющийся при гидролизе гексаметилдисиоксан, оставаясь в пленке, играет роль пластификатора.

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



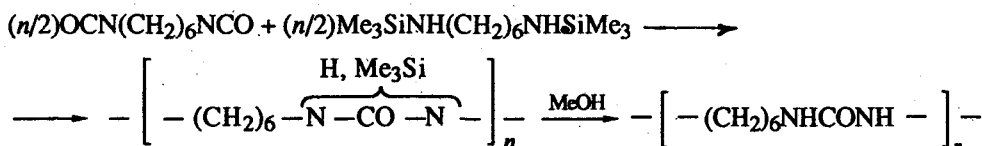
пленках под воздействием атмосферной влаги происходит медленное десилилирование, что существенно отражается на их свойствах (табл. 1). Полимочевины быстро десилилируются при добавлении к конечному реакционному раствору метанола.

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



Отличие от схемы, предложенной Клебе [105], заключается в том, что в реакции участвовал предварительно десилилированный диамин. Десилилирование 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 десилилирования. Так, при взаимодействии гексаметилендиизоцианата с N,N'-бис-(триметилсилил)гексаметилендиамином в среде ДМАА образуется вязкий раствор силилированной на 50% полимочевины:

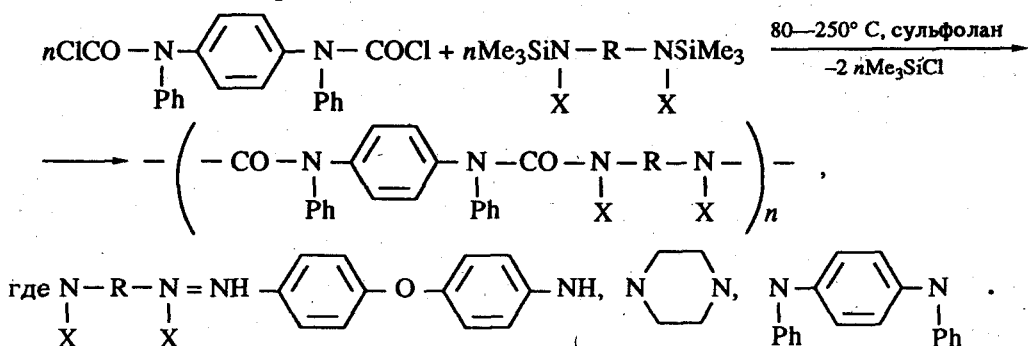


После добавления к реакционному раствору метанола быстро выпадает поли-

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

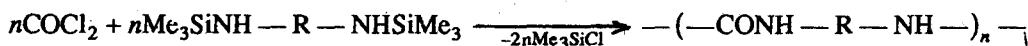
Отметим, что склонность к быстрому обмену триметилсилильной группы открывает интересные возможности использования силилированных полимочевин в качестве полимерных реагентов — эффективных доноров силильной группы, особенно удобных для разделения продуктов реакции.

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

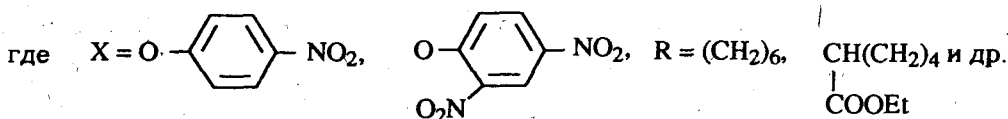
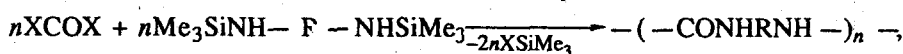


Вязкость полимочевин ( $\eta_{\text{лог}} \leq 0,35$  дл/г), полученных по данной схеме, выше вязкости аналогичных образцов, полученных взаимодействием *n*-дианилинбензола с соответствующим диизоцианатом ( $\eta_{\text{лог}} \leq 0,18$  дл/г) [107]; лучшие результаты были достигнуты при использовании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

Высокомолекулярные полимочевины образуются при взаимодействии силилированных 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]:

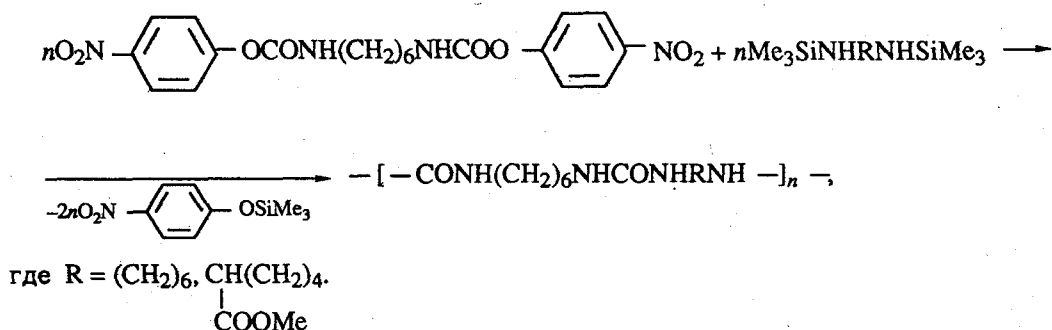


Взаимодействие активированных карбонатов и силилированных диаминов протекает при комнатной температуре в среде ДМАА. Однако в ряде случаев с целью гомогенизации раствора и завершения реакции, температуру повышают до 90—100°C и вводят LiCl (в гетерогенных условиях рост цепи полимочевины прекращается). В таких условиях синтезированы полимочевины с  $\eta_{\text{пр}} \leq 0,95$  дл/г, 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

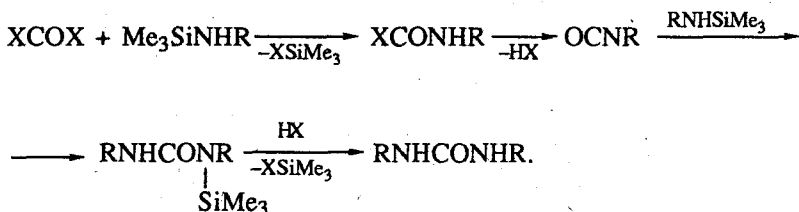
[106] образуется полимочевина с почти статистическим распределением триад (с наибольшим преобладанием триад «голова-хвост»,  $K_M \approx 1,1$ ) [110].

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

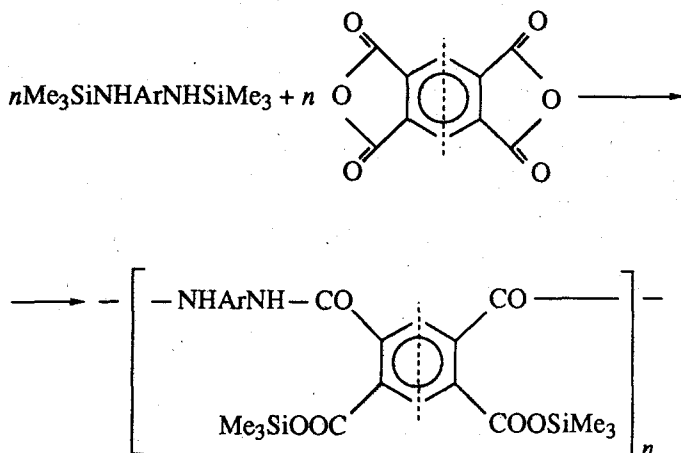


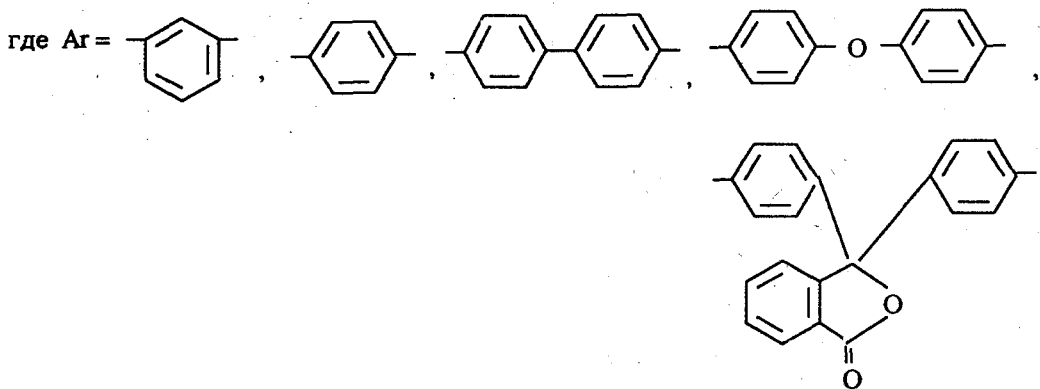
Такая схема также эффективна при синтезе функциональных полимочевин на основе L-лизина.

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



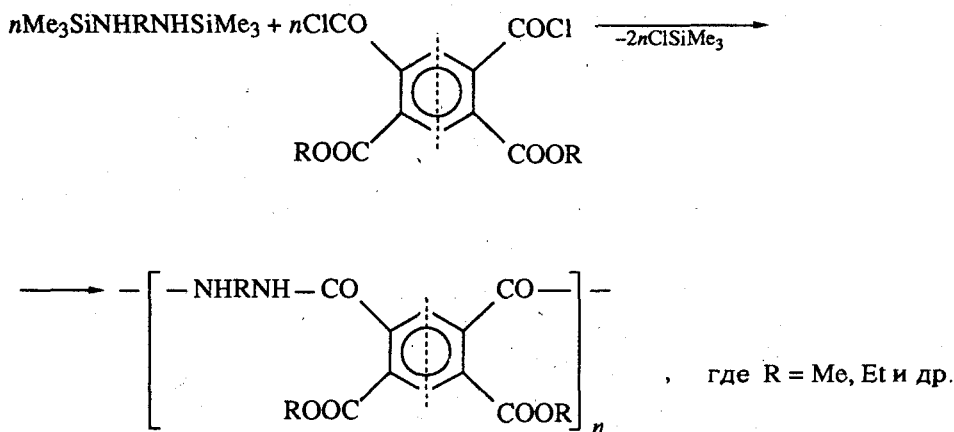
**Полициклоимиды. Двухстадийный метод.** Впервые возможность синтеза полиимидов через силилированные диамины рассмотрел Клебе [1, 112]. При поликонденсации циклических ангидридов с триметилсилилированными ароматическими диаминами в мягких условиях образуются триметилсилиловые эфиры полиамидокислот (Si-ПАК).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



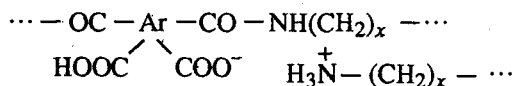


Интересной особенностью этих процессов является то обстоятельство, что при реакции «отходит»  $-\text{COOSiMe}_3$ -группа и образуется Si-ПАК.

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

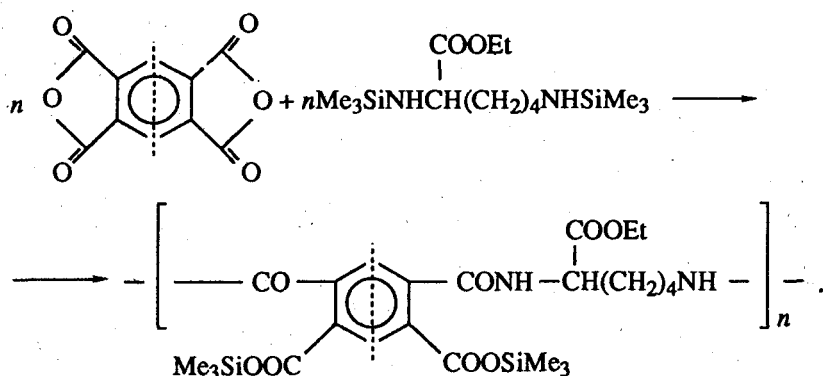


Достоинством силилированного полиамидирования циклическими диангидридами применительно к алифатическим диаминам является образование высокомолекулярных Si-ПАК ( $\eta_{\text{лог}} \leq 1,0$  дл/г). При использовании соответствующих свободных полиметилendiаминов получают лишь низкомолекулярные ПАК ( $\eta_{\text{лог}} \leq 0,2$  дл/г), что обусловлено сильным торможением процесса за счет образования устойчивых солей высокоосновных алифатических аминов с боковыми карбоксильными группами ПАК, выпадающих в осадок<sup>7</sup> [118]:



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

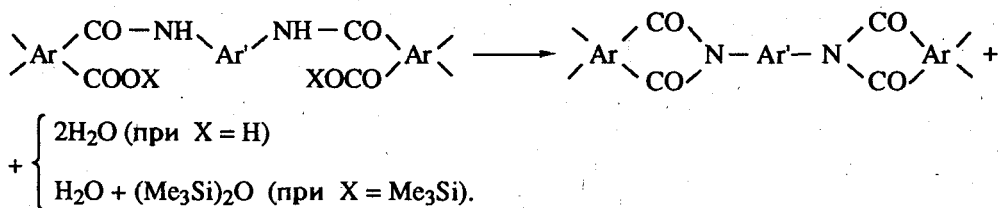
<sup>7</sup> Полимерная соль на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и додекаметилендиамина не растворима в полярных растворителях даже при длительном прогреве при 100°C.



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

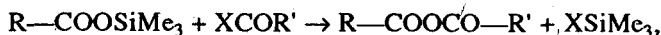
Термическая циклизация Si-ПАК протекает весьма эффективно (по некоторым данным быстрее, чем свободных ПАК) с образованием целевых полиимидов с высокой молекулярной массой, по основным свойствам идентичных полиимидам, получаемым традиционным методом [117].

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 триметилсиланола, 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 силильные эфиры карбоновых кислот достаточно легко образуют ангидриды при обработке указанными донорами ацильной группы [1]:

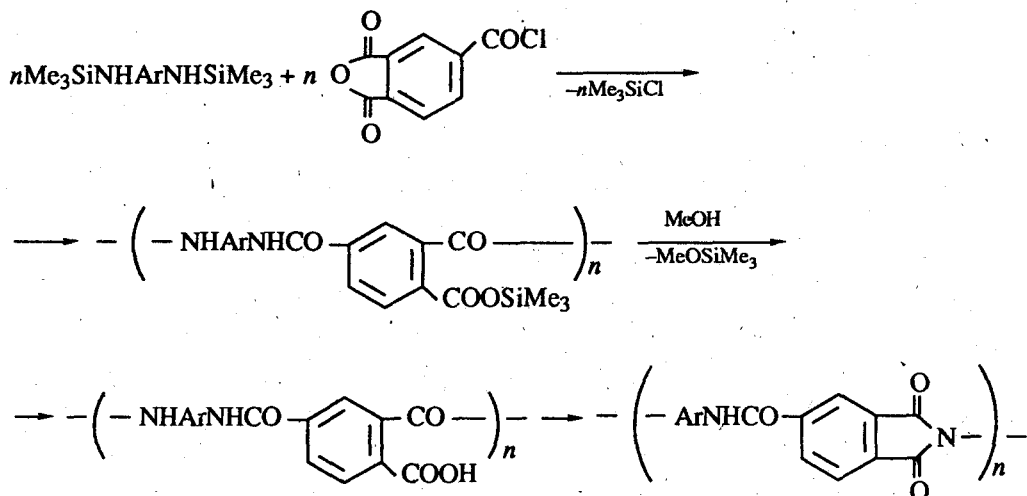


где  $X = \text{Cl}, \text{MeCOO}$ .

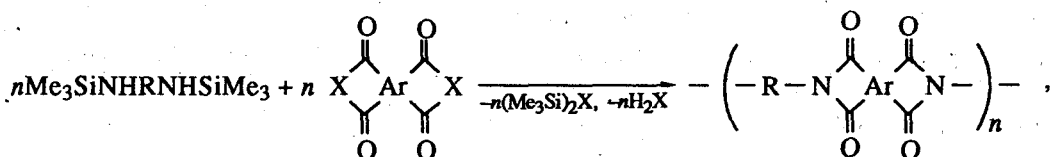
Достоинства «силированного полиамидирования» циклическими диангидридами были учтены при синтезе сополиимидов (в качестве сомономеров использовались алифатический и ароматический диамины), микроструктура цепей которых регулируется (за счет деструктивных и обменных процессов) на стадиях формирования Si-ПАК 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 «силированного

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



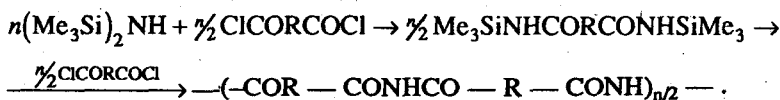
**Одностадийный метод.** С использованием Si-диаминов различной природы и циклических диангидридов (включая дитиоангидриды [119]) получены высокомолекулярные полиимиды в одну стадию в растворе при повышенных температурах [114, 119, 120]:



где  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ .

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

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

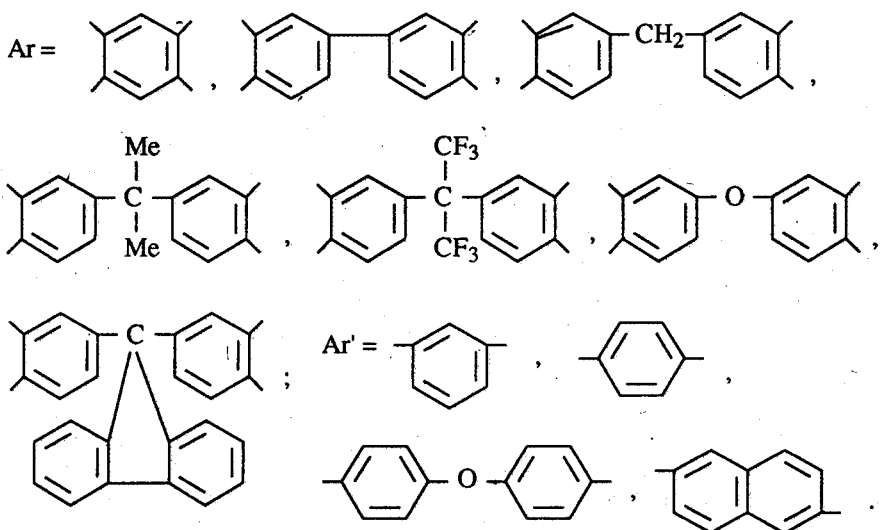
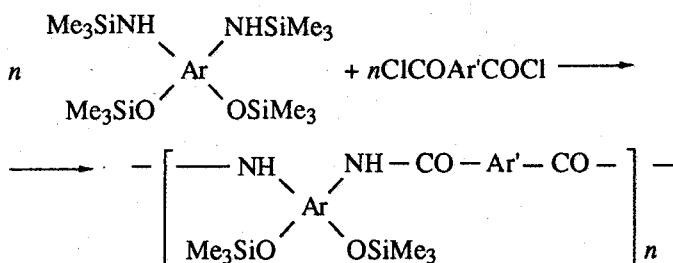


Особенность данной реакции заключается в том, что первичный амин выступает в качестве бифункционального реагента. По-видимому, в аналогичных условиях могут быть использованы и дисилилированные первичные моноамины формулы  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}'$ .

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.

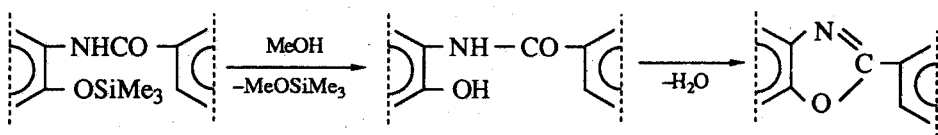
**Полибензазолы.** Плодотворным оказалось использование силилированных мономеров и для синтеза полибензоксазолов двухстадийным способом [24, 25, 42, 94,

124—129]:

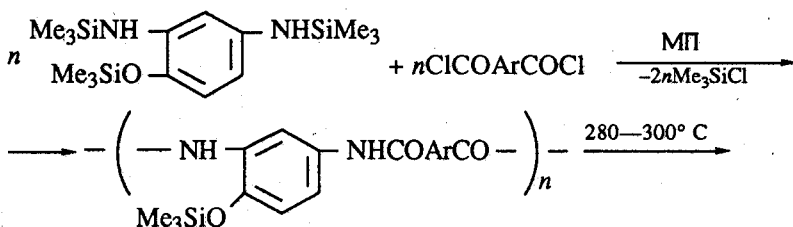


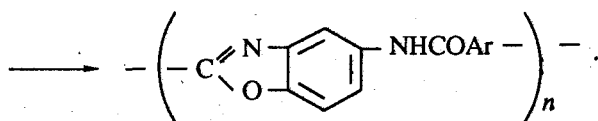
На основе силилированных бис-*о*-аминофенолов получают более высокомолекулярные поли-*о*-оксаимиды ( $\eta_{\text{лог}} \leq 0,64$  дл/г) [41], чем на основе свободных оснований ( $\eta_{\text{лог}} \leq 0,33$  дл/г) [42]. При этом можно считать, что реакция протекает с участием силилированных аминогрупп,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

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

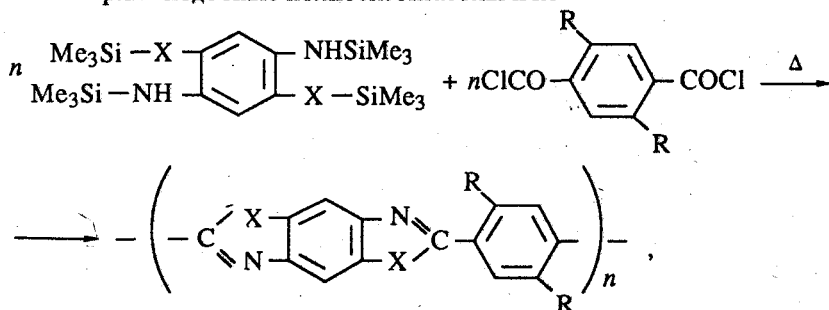


Имай с сотр. [1] синтезировал пленкообразующие полиамидобензоксазолы ( $\eta_{\text{лог}} \leq 1,49$  дл/г) в *N*-метилпирролидоне (МП) по следующей схеме:





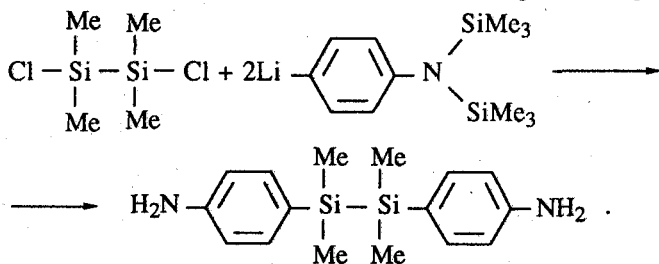
С помощью силилированной поликонденсации Крихельдорф с сотр. [24, 25, 128] получил стержнеподобные полибензоксазолы и полибензтиазолы



где X = O, S.

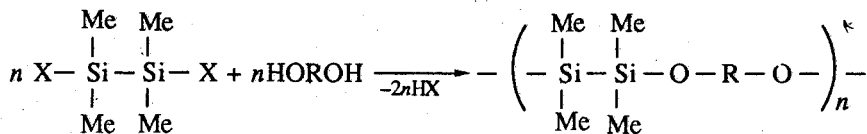
По мнению авторов, преимуществом этого метода является минимальный вклад побочных реакций.

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

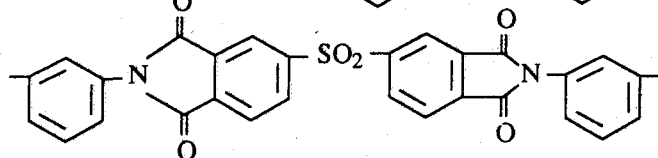


Поликонденсацией указанного диаминна с дихлорангидридами дикарбоновых кислот [130] или диангидридом 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилсульфона [131] были получены соответственно полиамиды ( $\eta_{\text{лог}} \leq 0,7$  дл/г) и полиимиды ( $\eta_{\text{лог}} \leq 0,84$  дл/г), подвергающиеся фотодеструкции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

Этими же авторами предложен и альтернативный путь синтеза фоточувствительных полиамидов и полиимидов ( $\eta \leq 0,59$  дл/г), при котором силилированные аминогруппы принимают непосредственное участие в процессе роста цепи [132]:



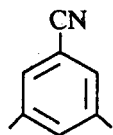
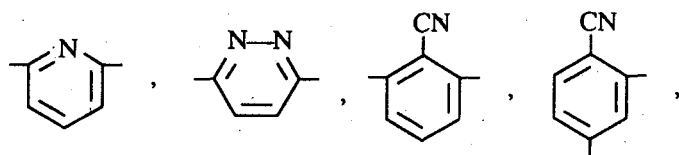
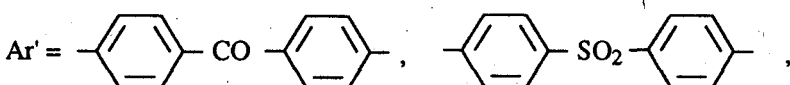
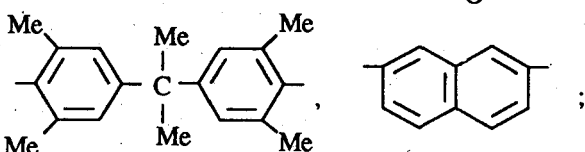
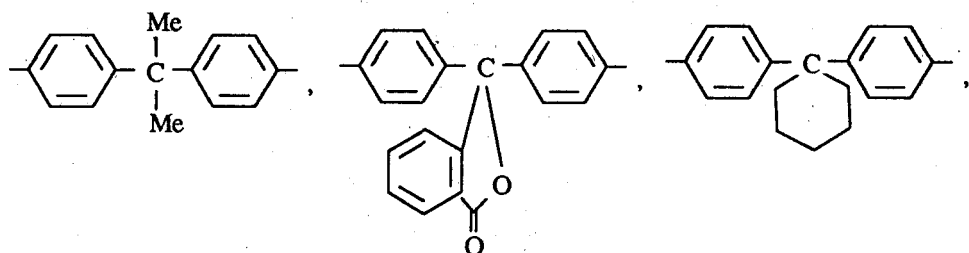
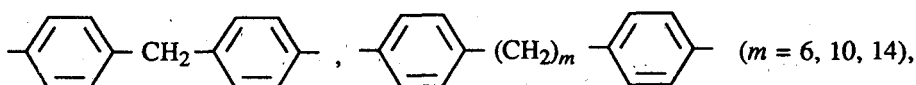
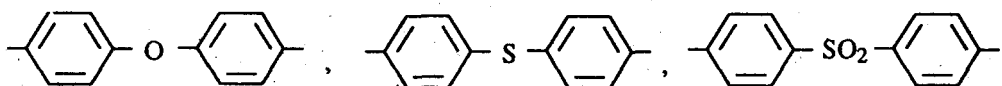
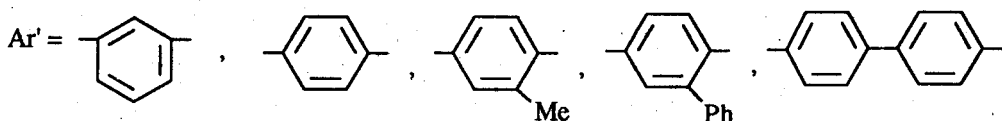
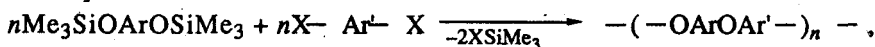
где X = NEt<sub>2</sub>, HN—Ph; R =  $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NHCO—C}_6\text{H}_4\text{—CONH—C}_6\text{H}_4\text{—}$ ,





## Полимеры на основе мономеров со связью O(S)—Si

**Простые полиэфиры.** Взаимодействием силилированных *бис*-фенолов с активированными (с помощью гетероцикла или электроноакцепторных групп CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>) дифтор(хлор)ароматическими соединениями Крихельдорф с сотр. получил высокомолекулярные ( $\bar{M}_w \leq 2 \cdot 10^5$ ) простые гомо- и сополимеры [24, 25, 31, 35, 38, 39, 48, 133—136]:



(не активен, X = F);

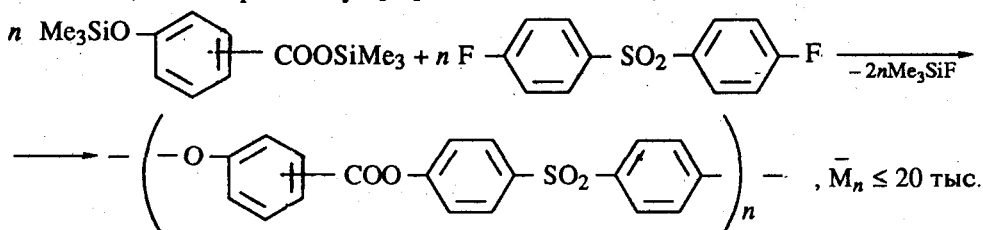
X = Cl, F.

Поликонденсация силилированных *бис*-фенолов с активированными дифторароматическими соединениями протекает при повышенных температурах ( $\leq 340^\circ\text{C}$ ) в массе. Силилированный кислород в *бис*-фенолах может быть активирован неорганическими анионами (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>); лучшие результаты дает использование фторидов (KF, CsF).

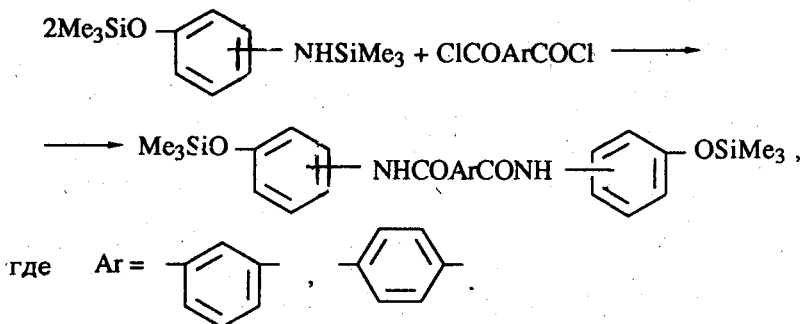
Поликонденсация с участием активированных хлорароматических соединений протекает в растворе МП в присутствии  $K_2CO_3$ . В целом, в указанных реакциях, так же, как и с фенолятами щелочных металлов [137, 138], фторароматические соединения значительно активнее их хлорсодержащих аналогов.

Предложенные методы синтеза aromaticких 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).

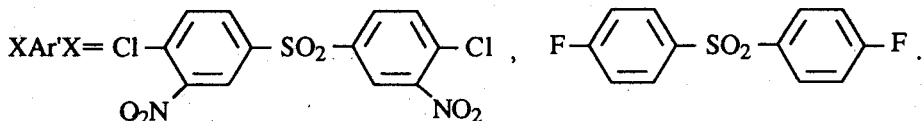
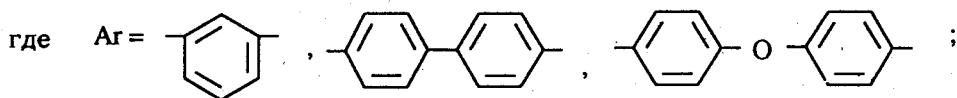
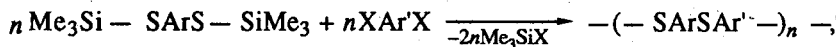
Взаимодействием силилированных *m*- и *n*-оксibenзойных кислот и 4,4'-дифтордифенилсульфона получены полимеры, содержащие простые и сложные эфирные связи в основных цепях макромолекул [48]:



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

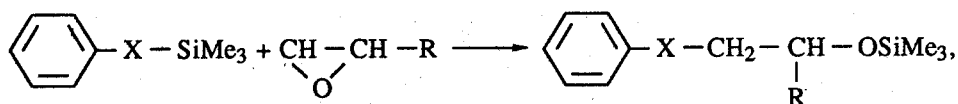


Осуществлен также синтез полисульфидов взаимодействием *S,S'*-*бис*-триметилсилилированных дитиофенолов с дигалогенароматическими соединениями [140]:



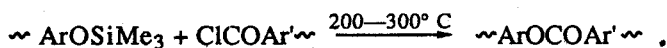
Отметим, что алкилирование силилированных фенолов и тиофенолов можно прово-

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



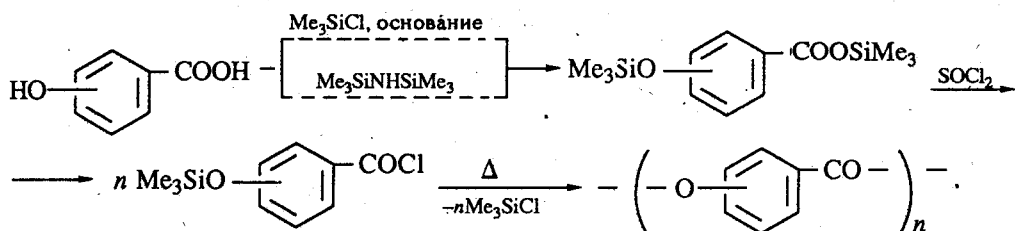
где X = O, S.

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



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

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

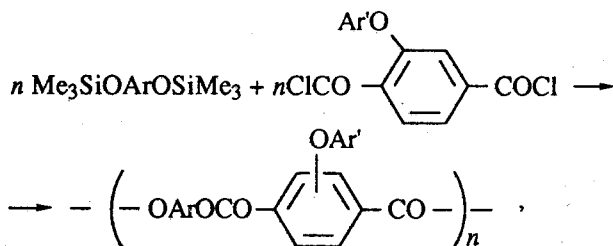


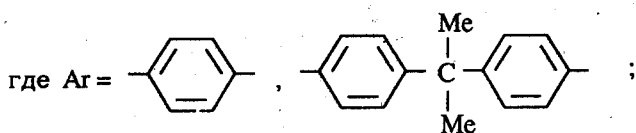
Поликонденсация триметилсилоксибензойных кислот в массе в температурном интервале 200—300°C приводит к синтезу полиэфиров с  $\overline{M}_n = 12 \div 13$  тыс; в растворе в присутствии пиридина (нуклеофильный катализатор) получаются значительно худшие результаты ( $\overline{M}_n \leq 2300$ ) [33].

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  $\text{SOCl}_2$ , поликонденсация в среде Марлотерма S)  $\overline{M}_n$  полиэфира удалось повысить до 200 тыс [34].

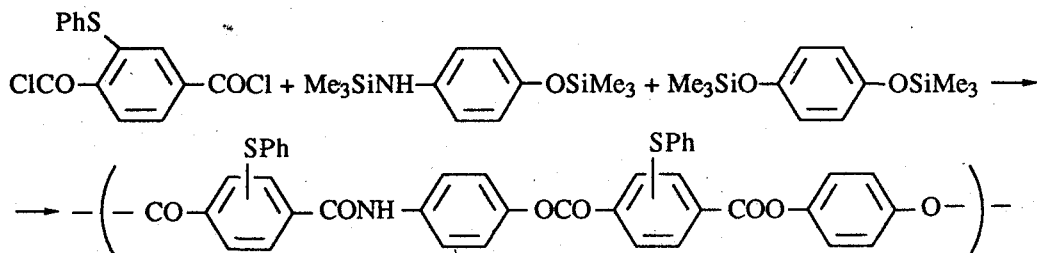
Используя метод силилированной полиэтерификации был осуществлен синтез термотропных полиарилатов на основе арилокситерефталевой кислоты [52, 72, 146]:



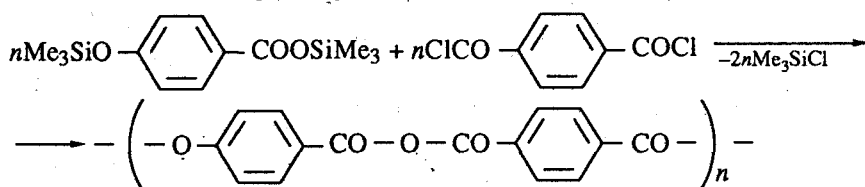


Во многих случаях данным методом получали полиарилаты с более высокими вязкостями, чем по традиционной низкотемпературной полиэстерификации *бис*-фенолов с дихлорангидридами в присутствии пиридина или высокотемпературной поликонденсацией арилокситерефталевой кислоты с ацелированными *бис*-фенолами. Достоинство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

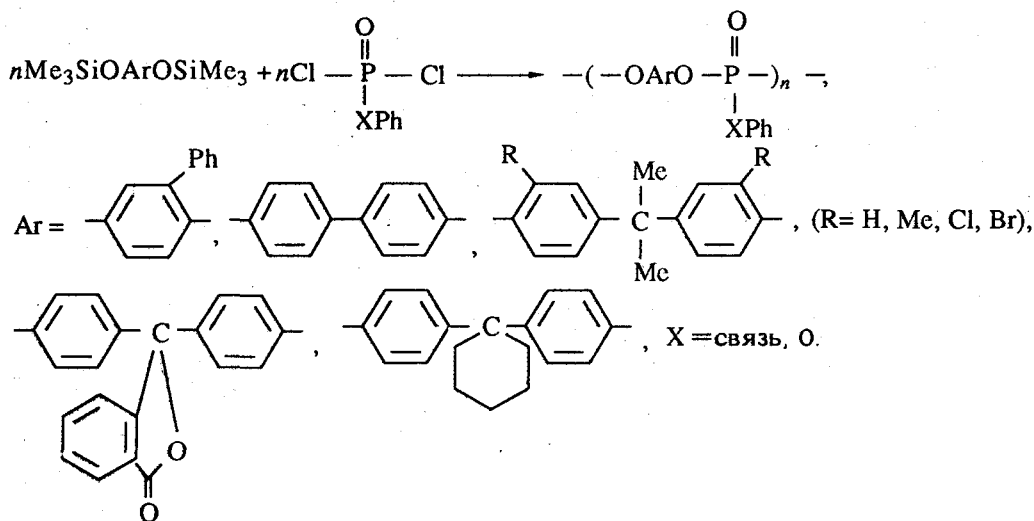
Используя в качестве сомономера силилированный 4-аминофенол, синтезировали [24] термотропные полиамидозефиры:



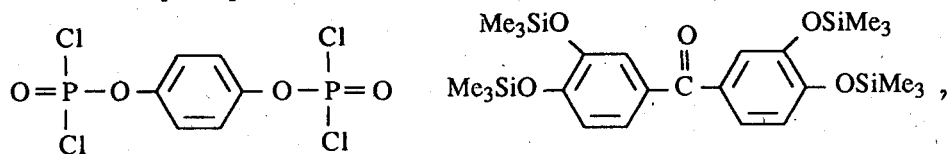
Поликонденсацией терефталойлхлорида с силилированной оксикислотой получены термотропные полиэфирангидриды [24]:



При ступенчатом нагревании силилированных *бис*-фенолов с дихлорфенилфосфатом и дихлорфенилфосфонатом в присутствии катализатора — бензилтриэтиламмоний-хлорида — получены огнестойкие поли(фенолфосфаты) и поли(фенилфосфонаты) с  $\bar{M}_n \leq 20$  тыс [36, 37]:

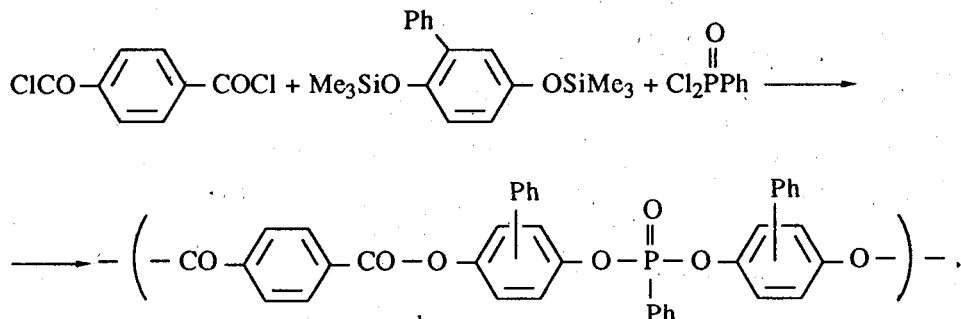


При синтезе фосфорсодержащих полиэфиров использовали также «сшивающие» тетрафункциональные соединения, однако были получены полимеры с более низкими вязкостными характеристиками,

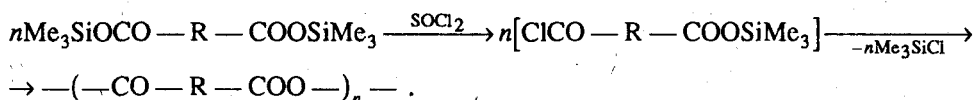


что, по мнению авторов [37], связано с участием тетрафункциональных мономеров в побочных реакциях.

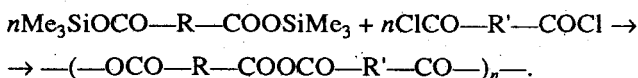
Синтезированы термотропные сополимеры терефталевой и фенилфосфоновой кислот [24]:



**Полиангидриды.** В работе [142] описан синтез полиангидридов ( $\eta_{\text{пр}} \leq 0,6$  дл/г в хлороформе) поликонденсацией *бис*-триметилсилилированных дикарбоновых кислот с  $\text{SOCl}_2$  в присутствии бензилтриэтиламмонийхлорида в качестве катализатора:

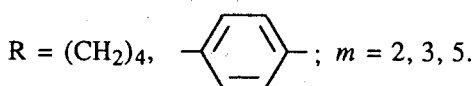
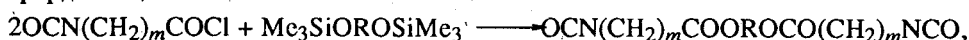


Синтез полиангидридов можно осуществить также взаимодействием *бис*-триметилсилилированных дикарбоновых кислот с дихлорангидридами, аналогично приведенному выше синтезу полиэфирангидридов:



Реакции «силилированной полиангидридации» могут быть полезны для получения новых полиангидридов, перспективных в качестве биodeградируемых полимеров [121—123].

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



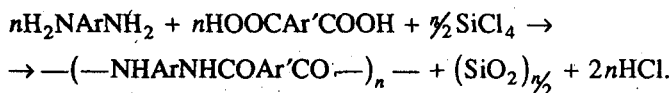
На основе диэфирдиизоцианатов синтезированы полиэфируретаны регулярного строения. Отметим, что указанные мономеры представляют интерес для получения регулярных полиэфирмочевин и полиамидоэфиров.

## 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.

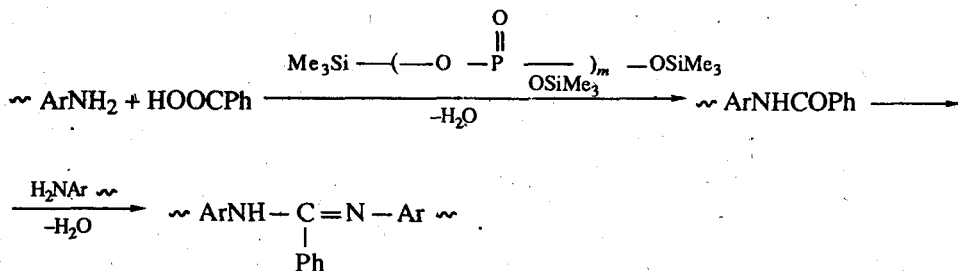
**Модификация *бис*-нуклеофила.** Канеда с соавт. [143, 144] предложил упрощенный метод синтеза полиамидов, не требующий предварительного синтеза и очистки силилированных диаминов. Поликонденсацию диамина с дихлорангидридом проводят в среде амидных растворителей (ГМФА, ДМАА, МП) при 0°C в присутствии  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . При этом происходит силилирование аминогрупп диамина, которые реагируют in situ с хлорангидридом. Добавка  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  позволяет получать полиамиды с более высокими молекулярными массами ( $\eta_{\text{лог}} \leq 6,68$  дл/г), чем при использовании таких солей, как  $\text{LiCl}$  ( $\eta_{\text{лог}} \leq 3,9$  дл/г) или  $\text{CaCl}_2$  ( $\eta_{\text{лог}} \leq 4,48$  дл/г) (полиамид на основе 3,8-диаминофенантридинона и терефталойлхлорида).

**Прямая поликонденсация.** Предложен метод синтеза полиамидов поликонденсацией диаминов и дикарбоновых кислот или *n*-аминобензойной кислоты в присутствии  $\text{SiCl}_4$  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  $\text{SiO}_2$ . Это открывает перспективу получения наполненных материалов непосредственно в процессе синтеза.

В качестве конденсирующего агента использован также поли(триметилсилил-фосфат) [148]:



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

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

## б) 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-ксилофуранозы получена 1,5-ангидро-2,3-ди-О-(*трет*-бутилдиметилсилил)-β-D-ксилофураноза, полимеризацией которой в присутствии  $\text{BF}_3$  или  $\text{SbCl}_5$  получены высокомолекулярные полимеры, содержащие 1,5-α- и 1,5-β-фуранозные фрагменты [151].

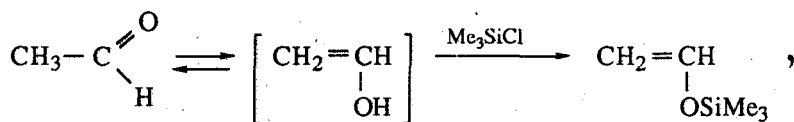
Десилилированием указанного полимера получен полисахарид со свободными гидроксильными группами, способными к дальнейшим полимераналогичным превращениям.

В синтезе полимеров были использованы также N-триметилсилилированные лактамы. В частности установлено, что N-триметилсилилкапролактam  $\text{Me}_3\text{SiN}-\text{CO}$  является ускорителем анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама [152].

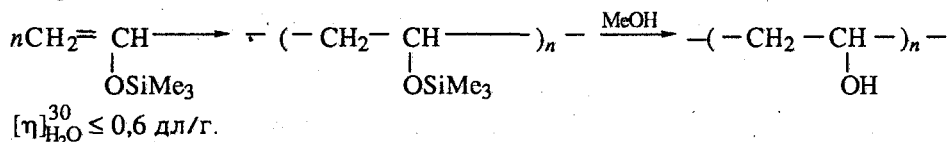


Триметилсилилированные соединения эффективны также в качестве катализаторов при полимеризации гетероциклов. В работе [153] показано, что триметилсилилированные кислоты, в частности триметилсилилтрифлат ( $\text{CF}_3=\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ ) и бис-триметилсилилсульфат ( $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OSiMe}_3$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

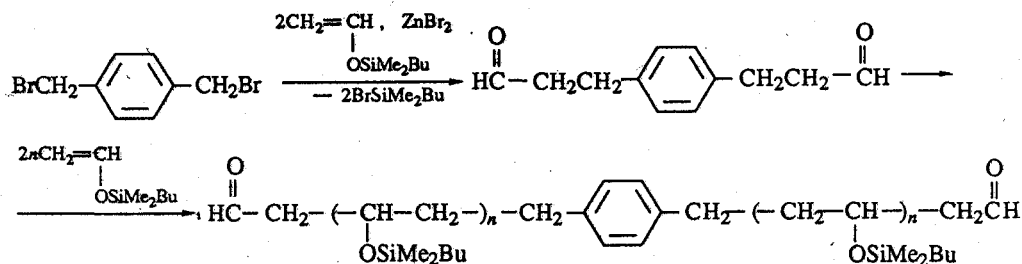
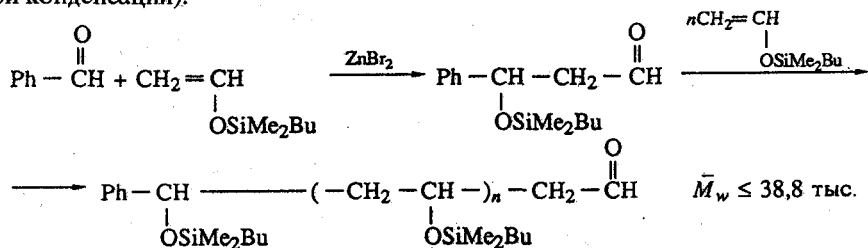
**Полимеризация силиловых эфиров сполв.** Элегантный метод синтеза поливинилового спирта из ацетальдегида был предложен в работе [154]. Вначале синтезировали O-триметилсилильное производное енольной формы ацетальдегида, а затем триметилсилоксиэтилен



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

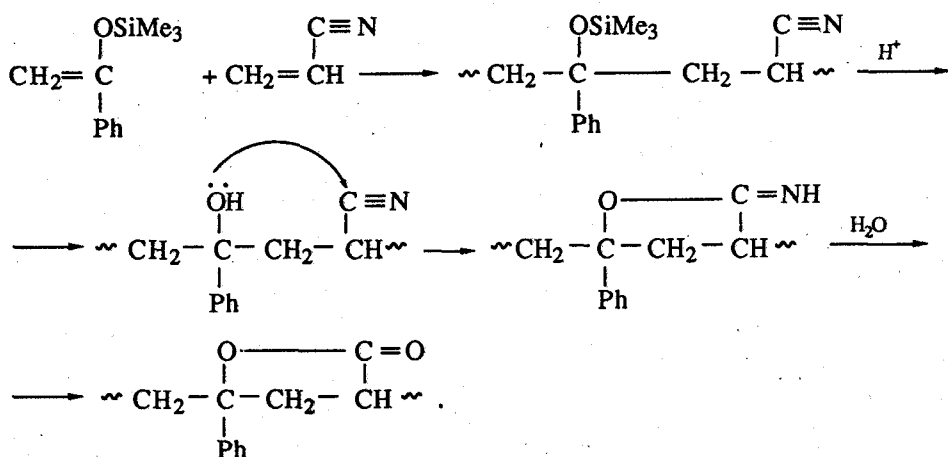


Это интересное направление получило развитие в работе [53], авторы которой осуществляли синтез силилированного поливинилового спирта по одной из приведенных ниже схем (процесс полимерообразования протекает по механизму альдольной конденсации):



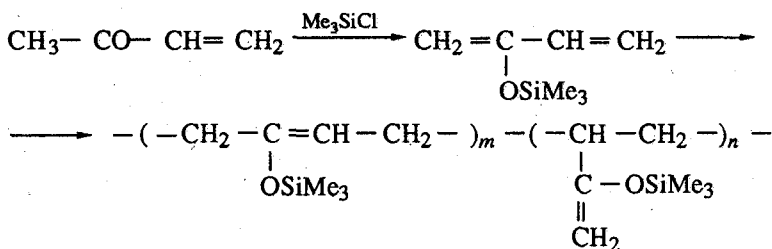
Из ацетофенона синтезирован  $\alpha$ -триметилсилоксистирол, его полимеры и сополи-

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

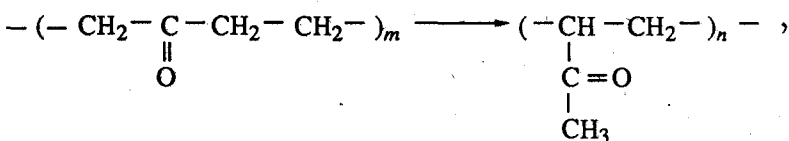


Лактосодержащие полимеры представляют интерес, например, в качестве носителей для ковалентной иммобилизации различных веществ. В данном случае не требуется дополнительная активация полимера, поскольку известно, что пятичленные лактоны характеризуются повышенной активностью и легко взаимодействуют с алифатическими 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 десилилирования полимеров под действием HCl или Bu<sub>4</sub>NF образуются поликетоны



представляющие интерес, например, в качестве фотодеструктурируемых материалов.

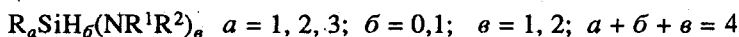
Интересны примеры использования силильных соединений в качестве инициаторов полимеризации ненасыщенных соединений. Так, металлопроизводные силиламинов формулы (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NM (где M = Li, Hg) катализируют полимеризацию виниловых мономеров [1], причем производное лития проявляет высокую каталитическую активность; менее выражена каталитическая активность соответствующего амидного соединения ртути. С использованием указанных инициаторов получены полимеры, устойчивые к грибкам.



Синтез полиимидов циклизацией ПАК в присутствии силилирующих агентов [75]

Основа ПАК	$\eta_{\text{лог}}$ ПАК, дл/г	Силилирующий агент	$\eta_{\text{лог}}$ поли-имида, дл/г
<i>n</i> -Фенилендиамин	1,22	N,O-бис-(Триметилсилил)ацетамид	0,95
и 3,3-бис-(3',4'-Дикарбоксифенил)фталид	0,99	Me <sub>3</sub> SiCl + NEt <sub>3</sub> (1:1)	0,32
Апилинофлуорен и бис-(3,4-дикарбокси-фенил)оксид	1,10	N,O-бис-(Триметилсилил)ацетамид	0,90
	0,64	Me <sub>3</sub> SiCl + NEt <sub>3</sub> (1:1)	0,21

Силильные соединения могут выполнять также функции защиты каталитических систем, например, силиламины общей формулы

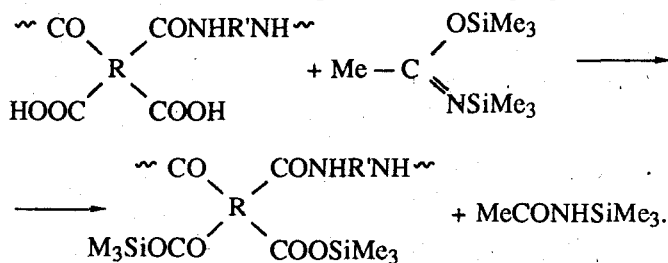


используют в качестве добавок, нейтрализующих соединения, отравляющие анионную полимеризацию ненасыщенных соединений [160].

Силилирование используют для блокировки функциональных групп (фенольных гидроксидов), 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 силилированной поликонденсации при синтезе полиимидов представляет альтернативный путь синтеза Si-ПАК — реакцией полимераналогичных превращений по схеме:

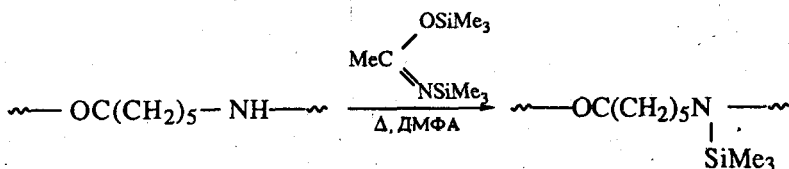


(кроме указанного на схеме силилирующего агента использовали и другие доноры Me<sub>3</sub>Si-группы). Силилирование карбоновых кислот протекает легче, чем исходных арилендиаминов. Однако [75] при такой обработке ПАК при комнатной температуре эффективно протекает имидизация<sup>8</sup>. При этом, как 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 силанов и силиламидов в использовании второго агента нет необходимости. Кроме того циклизация ПАК успешно протекает в присутствии эквивалентных количеств силанов, тогда как для достижения оптимальных результатов со смесями ангидридов и третичных аминов необходимы значительные избытки компонентов каталитической системы.

<sup>8</sup> 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.

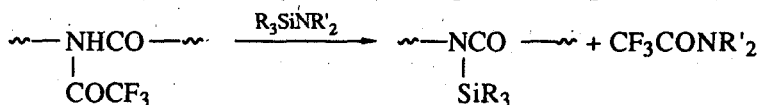
Осуществлено также силилирование цепей полиамидов [163]. В результате резкого



уменьшения числа межмолекулярных водородных связей, силилированные 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 силильной группы.

Перевод полиамидов в растворимую форму методом силилирования имеет преимущества перед другим известным методом — трифторацетилизацией цепей, поскольку некоторые N-трифторацетаты, например поли- $\alpha$ -аминокислот, легко подвергаются деградации [164].

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



Известны случаи использования силилированных аминов вместо свободных оснований в полимераналогичных превращениях полимеров. Так, в работе [165] для перевода полиметилметакрилата в соответствующий амид путем аминолиза боковых сложноэфирных групп использовали триметилсилилированные 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, выражающееся 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 «силильный» 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 силилированных 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., Тартаковский 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., Мифтахов 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. B. 103. S. 3353.
14. Козюков В.П., Козюков В.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-i 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. 24С620П.
42. Maruyama Y., Oishi Y., Kakimoto M.A. et al. // Macromol. 1988. V. 21. P. 1305.
43. Нагиев З.М. Синтез и исследование смешанных карбоновых полиимидов: 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., Каранетьян 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. Birkofer L., Sommer P. // J. Organometallic Chem. 1972. V. 35. P. C15.
51. Birkofer 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., Егорович А.Н., Вязанкин Н.С. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1973. С. 644.
56. Колодяжный Ю.В., Грунфест М.Г., Брень В.А. и др. // *Журн. общ. химии.* 1975. Т. 45. С. 1083.
57. Тарасянец 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. Birkofer 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., Литвиненко 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. 13С 507.
68. Комарова Л.И., Салазкин С.Н., Выгодский Я.С. и др. // *Высокомолекулярные соединения.* 1990. Т. 32 А. С. 1571.
69. Shulz 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. 412712 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., Кунчулия 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. Commun.* 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 СССР. 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., Kurmelashvili 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. 24С604.
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., Pratt 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. 2В. Р. 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., Murano 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 СССР. 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 карбоновых 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 СССР. 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. 13с 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. // Macromol. 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. 24С 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. 5С627П.

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., Lübbers 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., Lübbers 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., Stroehriegl P. Пат. 3400236 ФРГ.
146. Heitz W., Stroehriegl P. Пат. 3400237 ФРГ.
147. Stroehriegl 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., Кештов 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. C. 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. Cüron J.D. Пат. 4771116 США. 1988 // РЖ Химия. 1989. 14С 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. Несмеянова 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.