

УДК 541.64:542.954

Р. Д. Кацарава

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ («АКТИВИРОВАННАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ»)

Обзор

Рассмотрены новые поликонденсационные методы синтеза полимеров, объединенные под названием «активированная поликонденсация» и основанные на взаимодействии химически активированных бисэлектрофилов (разнообразных активированных диэфиров и диамидов) с биси- и полифункциональными нуклеофилами. Показано, что новые методы характеризуются низкой склонностью к побочным реакциям, а также широкими синтетическими возможностями, позволяющими получать новые, перспективные макромолекулярные системы различных классов — полiamиды, полиуретаны, полимочевины, полизифиры и другие соединения. Значительное внимание в обзоре удалено природе и механизму активации бисэлектрофилов, а также процессам синтеза новых полимеров, в основе которых лежат реакции, не требующие использования традиционных форм электрофильных мономеров.

Последние 10–15 лет были отмечены в области поликонденсации развитием ряда оригинальных методов, основанных на нетрадиционных приемах активации мономеров, преимущественно электрофильной природы (производных карбоновых и угольной кислот). Проведение подобных исследований стимулировано растущим спросом на новые материалы со специальными свойствами, в частности на так называемые функциональные полимеры, требующие разработки принципиально новых поликонденсационных процессов, отличающихся от традиционных [1–4] более широкими синтетическими возможностями, а при необходимости «одноканальность», т. е. отсутствием (или минимальной долей) конкурентных реакций, приводящих к обрыву цепей и разновзвенности [5]. Предложенные методы можно объединить под общим названием «активированная поликонденсация»¹, выделив пять направлений, которые в свою очередь можно обозначить следующим образом: 1) метод «гетероатомов и гетероциклов» (вводимых в α - или β -положения от карбонильной группы [8, 9] и резко повышающих реакционную способность алкиловых эфиров дикарбоновых кислот [10]; этот же эффект достигается переводом карбонильной группы диэфиров [11] или диамидов [12] дикарбоновых кислот в тиокарбонильную); 2) метод «активных циклов» (бислактонов [13], бисазлактонов [14–16], бисизоимидов [17] и других соединений, отличающихся повышенной реакционной способностью по отношению к нуклеофилам, преимущественно алифатическим диаминам); 3) метод «прямой поликонденсации» (протекающей между свободными дикарбоновыми кислотами и биснуклеофилами в присутствии конденсирующих агентов [9, 18, 19], образующих с одним из указанных мономеров активированное производное, реагирующее с другим *in situ*); 4) метод «организованных молекулярных множеств» (матричная и ЖК-поликонденсации [8, 9, 20, 21]), основанные на резком увеличении скорости реакции (в частности, аминолиза) в

¹ Возможна также активация нуклеофила, например, триметилсилильная активация аминогрупп [6] или амидной связи [7], однако этот прием в поликонденсации используют значительно реже, и в настоящем обзоре он не рассмотрен.

организованных системах [22]; 5) метод «уходящих групп» (УГ), представляющий предмет настоящего обзора².

Метод УГ основан на введении активирующих группировок в той части молекулы (функциональной группы), которая при поликонденсации переходит в состав низкомолекулярного продукта и не включается в основную цепь макромолекулы (в отличие от методов «гетероатомов и гетероциклов» и «активных циклов», где активирующие группы – составная часть основного скелета бисэлектрофилов). К этому же типу реакций относится и взаимодействие дигалогенангидридов [1–3] с нуклеофилами, однако сходство это лишь формальное, и методу УГ присущи существенные отличия.

Одной из, пожалуй, наиболее важной отличительной особенностью метода УГ является практически неограниченная возможность управления реакционной способностью мономеров и соответственно процессами поликонденсации за счет варьирования строения и природы УГ без внешних воздействий (изменения свойств среды, температуры и т. д.), что важно при решении разнообразных синтетических задач.

МЕХАНИЗМЫ АКТИВАЦИИ БИСЭЛЕКТРОФИЛОВ

Механизмы активации бисэлектрофилов рассмотрим на примере взаимодействия производных дикарбоновых кислот с диаминами, т. е. синтеза ПА (или их ближайших аналогов – полигидразидов). По характеру УГ указанные бисэлектрофилы можно разбить на два класса – активированные диэфиры и активированные диамиды. Использованные УГ приведены в табл. 1 и 2.

Метод «активированных диэфиров» (включая эфиры O и S). В основе метода лежит открытая Либихом в 1834 г. реакция аминолиза сложных эфиров [23]. Реакционная способность насыщенных алкиловых эфиров карбоновых кислот ($\text{УГ}=\text{AlkO}^-$), однако, невелика [24], и их бифункциональные аналоги малопригодны в качестве мономеров в низкотемпературной поликонденсации [10, 25]. Увеличение активности диэфиров достигается введением в спиртовый остаток двойной связи, прымывающей к эфирному кислороду [26]. Движущей силой этих реакций является как мезомерная стабилизация отходящего алкооксидного иона ($\text{--O--CR=CH}_2 \leftrightarrow \text{--O=CR--CH}_2^-$), так и последующая быстрая изомеризация выделяющегося при реакции ненасыщенного спирта до соответствующего карбонильного соединения.

К увеличению активности алкиловых диэфиров приводит и введение в спиртовый остаток электроноакцепторной CN -группы [25]. Однако активность виниловых и цианметиловых эфиров дикарбоновых кислот все же недостаточна для достижения высоких ММ синтезируемым ПА в условиях низкотемпературной поликонденсации, да и с заметной скоростью они реагируют лишь с алифатическими диаминами. Введение дополнительных электроноакцепторных группировок в спиртовые остатки эфиров с целью их дальнейшей активации составляет достаточно сложную синтетическую задачу. Повышенной реакционной способностью характеризуются тиоалкиловые эфиры [25, 27] ($\text{УГ}=\text{AlkS}^-$), превосходящие в активности даже CN -замещенные кислородные аналоги [25], однако их реакционная способность также недостаточно высока.

Заметно более активны фениловые эфиры карбоновых кислот (на ~3 порядка превосходящие алкиловые аналоги в реакциях аминолиза [24]). Взаимодействием дифениладипината с $\text{N,N}'$ -алкилен-бис-гидразинами [28] или дигидразидами дикарбоновых кислот [29] были синтезированы высокомолекулярные полигидразиды. Необходимо, однако, отметить, что полимеры с высокими ММ ($\eta_{\text{пп}}$ до 1,6 дL/g) в этих реакциях образуются при достаточно жестких условиях (ДМФА, 100–150°) и лишь на основе дифениладипината. Дифениловые эфиры ароматических дикарбоновых кислот приводят к формированию низкомолекулярных полимеров, что можно связать с их более низким ацилирующим потенциалом.

² В обзоре рассмотрены поликонденсационные процессы типа АА – ВВ.

Таблица 1

О- и S-содержащие УГ, использованные в активированной поликонденсации для синтеза ПА

Образец, №	УГ	pK _a [*]	$\eta_{\text{пр}}$ или η_{in}^{**} , дл/г	Литература
1	$-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$\gg 10$	0,1–0,2	[26]
2	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CN}$	> 10	0,09–0,1	[20, 25]
3	$-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	10,5 (для HSC_2H_5)	0,1–1,1	[25, 27]
4	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	9,98	0,1–1,6	[25, 28–35]
5	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-$	8,53	0 (0,11 ***)	[45]
6	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3-$	7,33	0,4 (1,0 ***)	[45]
7	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_4-$	6,42	0,3–0,8	[35, 39, 46, 47]
8	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_5-$	4,50	0,3–1,0	[35, 39, 46–55]
9	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{F})_5-$	5,30	0,8–2,2	[35, 38, 39, 55]
10	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	7,15	0,3–1,6	[20, 32, 35, 39, 45–48, 50–57]
11	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}_2\text{N})_2-$	7,23	0,3–1,4	[33, 35, 39, 46–48, 53–55]
12	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}_2\text{N})_3-$	4,13	0,3–1,3	[8, 35, 39, 46–48, 50–55, 57–61]
13	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}_2\text{N})_4-$	3,71	0,5–1,1	[35, 39, 53]
14	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	6,50	0,2 (0,4 ***)	[25, 34, 45, 62]
15	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	—	0,1–0,7	[25]
16	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	5,10	0,5–0,9	[63]
17	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-$	8,72	0,1–0,2	[25, 34]
18	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4-$	9,81	0,2–0,3	[25]

Продолжение табл. 1

Обра- зец, №	УГ	pK_a^*	$\eta_{\text{пр}}$ или η^{**}_{In} , дл/г	Литература
19		8,66	0,3–0,5	[43]
20		7,96	0,2–0,5	[43]
21		—	0,2–0,3	[43]
22		—	0,3–0,7	[64]
23		—	0,6–1,5	[42]
24		—	0,3–1,6	[65]
25		7,6	0,5–1,3	[63]
26		—	0,3–0,9	[66]
27		4,3	0,4–1,8	[58, 59, 67, 68]
28		—	0,4–0,6	[69]
29		—	ПА не обра- зуется	[25, 58]
30		5,1	0,1–1,52	[34, 46, 47, 50, 54, 55, 58–61, 70, 71]

Образец, №	УГ	pK _a [*]	$\eta_{\text{пр}}$ или η_{in} , дЛ/г	Литература
31		-	ПА не образуется	[61]
32		-	0,1-0,4	[69]
33		11,2	0,1-0,6	[44]
34		-	0,2-0,8	[72]
35		-	0,3-0,6	[48]

* pK_a сопряженной кислоты в воде.

** Для оценки «работоспособности» УГ приведены интервалы значений η , полученных в исследованных условиях, поэтому эта оценка в известной мере ориентировочна.

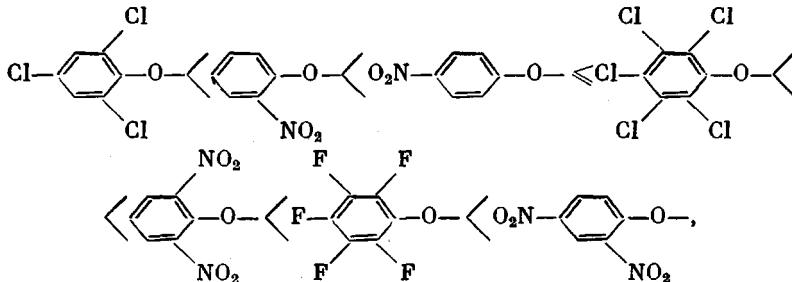
*** При реакции, катализируемой 1-оксибензтиазолом [45].

**** Образует также N-ацильное производное (табл. 2).

***** В качестве исходных «мономеров» использованы соответствующие полиэфиры.

Фениловые эфиры дикарбоновых кислот были использованы также и для синтеза ПА на основе алифатических диаминов [25, 30-35], однако поликонденсация протекает лишь при повышенных температурах (80-90°) и в подавляющем большинстве случаев сопровождается образованием низкомолекулярных полимеров ($\eta \leq 0,3$ дЛ/г).

Активность фениловых эфиров резко повышается при введении в УГ разнообразных электроноакцепторных группировок (осуществить это значительно проще, чем в случае алкиловых аналогов), причем чувствительность к замещению весьма высока (ρ в уравнении Гамметта 4-6 [23]), и их реакционную способность можно менять в широких пределах. Так, было показано, что при взаимодействии с анилином в среде гексаметилфосфортриамида (ГМФА) активность дифенилдипинатов возрастает в ряду



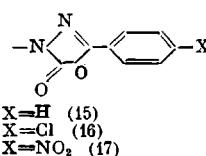
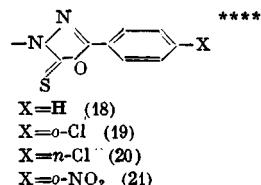
причем при переходе от 2,4,6-трихлорфенилового эфира к 2,4-динитрофениловому константа скорости реакции увеличивается в $\sim 10^6$ раз [35].

Отметим, что дальнейшее увеличение числа электроноакцепторных заместителей (стабилизирующих комплекс Мейзенгеймера) в УГ нецелесообразно, поскольку при этом резко возрастает вклад конкурентной реакции ароматического нуклеофильного замещения (арилирования аминов [36]), что приводит к обрыву цепей [37]; в этом заключается одна из причин от-

Таблица 2

Азотсодержащие УГ, использованные в активированной поликонденсации для спиртса ПА

Образец, №	УГ	$\eta_{\text{пр}}$ или η_{In}^* дл/г	Литература
1		0,3–2,3	[74–76, 84]
2		0,05–0,32 **	[84–86]
3		0–0,6	[79]
4		0–1,4	[77, 79, 83]
5		ПА не образуется	[79]
6		0,2–0,3	[82]
7		0,3–0,8(0,9 ***)	[82, 83]
8		0,1–0,5	[80]
9		0,2–1,1	[81]
10		0,3–1,4	[42]
11		0,2–0,5	[87]
12		0,1–0,4(0,8 ***)	[88]
13		0,4–1,6	[66]
14		0,6–1,6	[89]

Образец, №	УГ	$\eta_{\text{пр}}$ или $[\eta]_{\text{In}}^*$, дL/г	Литература
15-17		ПА не образуется	[90]
18-22		**** 0,3-1,0 0,4-0,6 0,5-1,1 0,3-0,6 0,4-1,2	[90]

* Для оценки «работоспособности» УГ приведены интервалы значений η , полученных в исследованных условиях, поэтому эта оценка в известной мере ориентировочна.

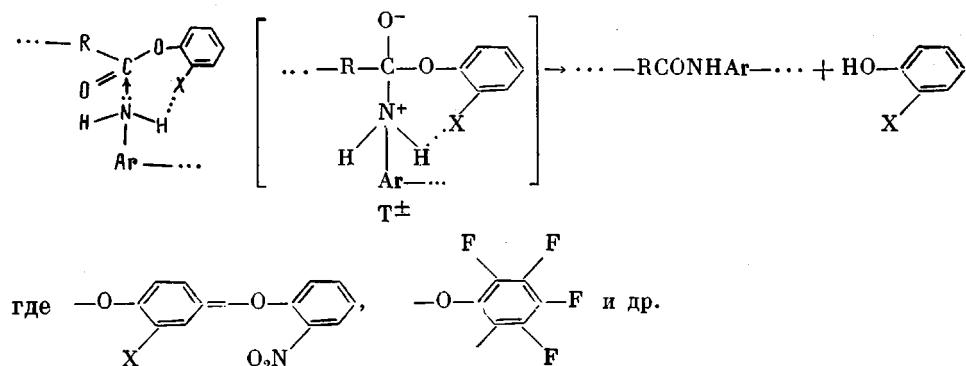
** $[\eta]_{\text{In}}$ полизифиров.

*** При реакции, катализируемой 1-оксибензотриазолом [82, 88].

**** Образует также соответствующие O(S)-ацильные производные (табл. 1), в ряде случаев неустойчивые [87].

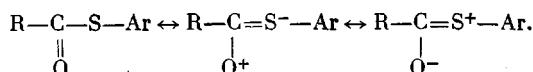
существия корреляции между ММ (вязкостью) ПА и реакционной способностью исходного диэфира [35].

Высокая активность замещенных фениловых эфиров обусловлена как стабилизацией отходящего аниона (возрастает с уменьшением pK_a сопряженной кислоты), так и катализитическим влиянием *ортого*-заместителя, способного образовать водородную связь с реагирующим амином [38, 39]



Катализитический эффект *ортого*-заместителя (нитрогруппы) особо отчетливо проявляется в протононеинертной или слабой протоноакцепторной среде (хлорбензол, бензол), где, например, *o*-нитрофениловый эфир в 2–4 раза активнее *пара*-замещенного аналога; в сильной протоноакцепторной среде (ГМФА), препятствующей реализации катализитического эффекта *ортого*-нитрогруппы, наблюдается обратная картина – в ~8 раз активнее *пара*-замещенный изомер [39].

К ощутимой активации дифениловых эфиров приводит замена эфирного кислорода на атом серы [25], что связывают с мезомерным эффектом, увеличивающим поляризацию карбонильной группы:

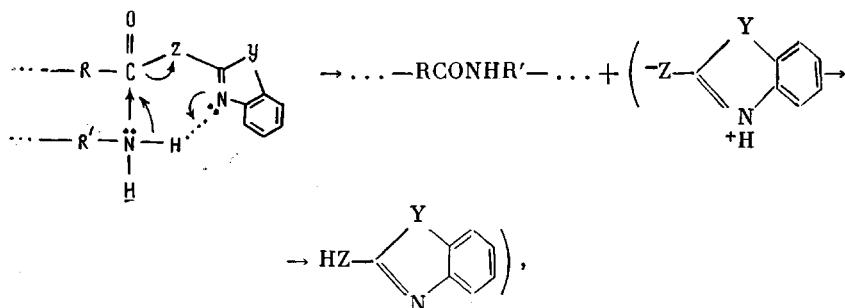


(Эта особенность атома серы играет существенную роль при использовании различных серосодержащих УГ, в том числе и таких, в которых атом

серы непосредственно не примыкает к реакционному центру (табл. 2, образцы 6, 7, 13 и 18–22). Однако, важную роль, по-видимому, играет и более низкая основность (большая стабилизация) УГ ArS^- по сравнению с ArO^- (ср. pK_a образцов 4 и 14, 10 и 16 в табл. 1), поскольку установлено, что все УГ отщепляются в стадии, определяющей скорость процесса [40]. Здесь небезинтересно будет отметить, что тиофениловый эфир ароматической кислоты (изофталевой) активнее алифатических аналогов [27], в то время как в О-эфирах наблюдается обратная картина [35].

Аналогичным мезомерным эффектам можно приписать и высокую активность 3-оксиридиновых и 8-оксихинолиновых диэфиров [25].

Весьма эффективны в качестве УГ производные бензазолов (табл. 1, образцы 23–28), анхимерно содействующие аминолизу соответствующих эфиров

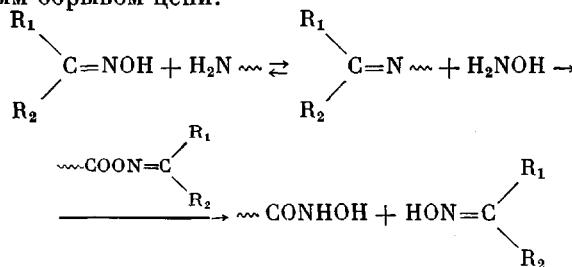


где $\text{Y}, \text{Z} = -\text{O}-, -\text{S}-$.

Благодаря указанному эффекту эфиры проявляют высокую активность при сравнительно малостабилизованных УГ, что особенно важно в случае использования в качестве мономеров ароматических диаминов, уступающих в активности алифатическим аналогам на 3–5 порядков³ [41].

Ряд бензозольных групп (табл. 1, образцы 23, 24 и 26) образует также изомерные N-ацильные производные (табл. 2). Интересной особенностью некоторых из этих производных является способность к взаимной трансформации эфир=амид [42], не исключенной, по-видимому, и в процессе поликонденсации.

Достаточно перспективны УГ, содержащие γ -пироновый цикл (табл. 1, образцы 19–21), диэфиры на основе которых проявляют исключительно высокую активность [43], а также производные гидроксиламина (образцы 29–33), среди которых эффективны лишь N-оксимида (образцы 30 и 32) и оксим (образец 33), относящийся к категории анхимерно содействующих УГ [44]. Необходимо, однако, учесть, что при использовании производных гидроксиламина следует проявлять известную осторожность, поскольку они склонны к побочным реакциям, ведущим к обрыву цепи. Так, например, N-оксисукцинимид при повышенных температурах (90–120°) [71] взаимодействует с алифатическим диамином с участием циклической карбонильной группы. Оксими же способны вступать с амином в обменную реакцию, сопровождающуюся в конечном итоге образованием малоактивных соединений – основания Шиффа и гидроксамовой кислоты, т. е. двукратным обрывом цепи:



³ Согласно работе [40], амины различных классов отличаются и по механизму взаимодействия с активированными эфирами – реакция с участием ArNH_2 протекает

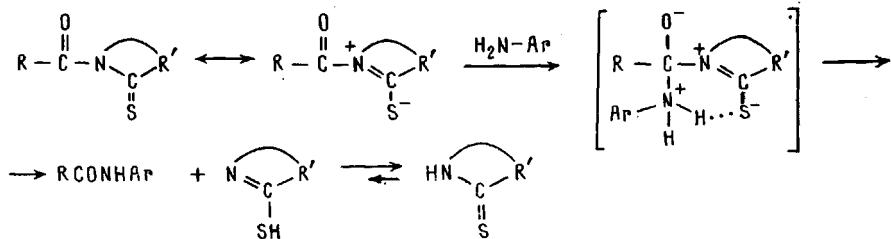
В целом с начала систематических исследований в области активированной поликонденсации было использовано более 30 разнообразных О- и S-содержащих УГ (табл. 1), большинство которых хорошо «работает» при участии в поликонденсации алифатических диаминов (в том числе УГ, рK_a которых лежит в интервале 6–8). В случае более слабых нуклеофилов, например ароматических диаминов, необходимо использование более эффективных УГ, имеющих рK_a<6, или анхимерно содействующих УГ. Диэфиры с высокоосновными УГ (рK_a не более 8) при взаимодействии с ароматическими диаминами можно существенно активизировать [45] добавлением 1-оксибензтриазола. Последний используют в количествах, далеких от катализитических (до 200 мол. %), что ставит под некоторое сомнение практическую целесообразность таких процессов, в особенности если учесть, что 1-оксибензтриазол сам образует высокоактивные диэфиры [58, 59, 67, 68]. Следует, однако, принять во внимание, что подобные реакции значительно обогащают арсенал методов поликонденсации и могут оказаться полезными при необходимости «оживления» малоактивных функциональных групп, более удобных по другим соображениям (синтез и очистка мономеров и т. д.). Другие опробованные катализитические добавки (соли и ацетилацетонаты металлов, органические основания), в том числе близкие по структуре к 1-оксибензтриазолу (различные OH- и SH-замещенные бензазолы), малоэффективны или же, напротив, приводят к понижению ММ полиамида [25, 27, 42, 43, 45, 58, 63, 65, 70]. Здесь же отметим, что добавление воды не оказывает влияния на результаты поликонденсации [42, 58, 63], что помимо отсутствия у нее катализитических свойств свидетельствует о высокой гидролитической стойкости активированных диэфиров.

Метод «активированных диамидов». Активированные диамиды также перспективны в качестве поликонденсационных мономеров, поскольку известно, что при равной кислотности УГ N-ацильные производные на ~ 4 порядка активнее О-ацильных аналогов [73].

Одну из первых попыток использования в качестве мономеров активированных диамидов предпринял еще в 50-х годах Штааб [74], осуществлявший поликонденсацию диимидазольных производных дикарбоновых кислот с диаминами, однако получил лишь низкомолекулярные ПА (табл. 2). Позднее было установлено, что высокомолекулярные ПА образуются лишь при использовании в качестве катализатора различных кислот (HCl , AlCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и др.), а также солей органических оснований ($\text{Py} \cdot \text{HCl}$, $\text{Im} \cdot \text{HCl}$) [75, 76].

В работе [77] для синтеза ПА использовали другие активированные диамиды — N,N'-диацилбислактамы, осуществляя поликонденсацию в расплаве. В то же время было установлено [78], что N-ациллактамы являются эффективными переносчиками ацильной группы в среде органических растворителей. Впоследствии эта и близкие по типу реакции были успешно распространены на синтез высокомолекулярных ПА (табл. 2) в растворе в мягких условиях [79–83]. Было показано, что взаимодействие ациллактамов с аминами протекает главным образом с участием экзоциклической карбонильной группы, т. е. с отщеплением лактама [83].

Авторы работы [82] высказали предположение о том, что лактамы, в особенности тиолактамы, относятся к анхимерно содействующим УГ



ют с образованием цвиттер-ионного интермедиата (T^\pm), и переходное состояние ближе к конечным продуктам; с AlkNH_2 — через реагентоподобное переходное состояние (РПС) без образования указанного интермедиата.

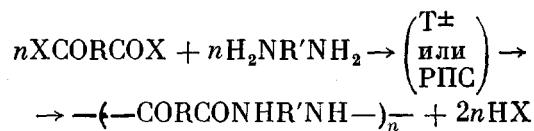
В подтверждение приводят высокую скорость взаимодействия ацил-лактамов с ароматическими диаминами. С алифатическими диаминами реакция протекает сложнее и сопровождается выделением сероводорода.

В качестве УГ эффективны ближайшие аналоги лактамов — сукцини-мид [80] и сахарин [81] (табл. 2, образцы 8 и 9). Перспективны также различные бензазолы (образцы 10—14), относящиеся к категории анхи-мерно содействующих. Некоторые из этих гетероциклов образуют соответствующие O(S)-ацильные производные, рассмотренные выше (табл. 1). В случае использования в качестве УГ образца 13 в табл. 2 при синтезе ПА к более высоким ММ приводят N-ацильные производные; в остальных случаях существенной разницы в этом плане между активированными диамидами и диэфирами нет.

Ряд новых азотсодержащих УГ был предложен в работах [84] (табл. 2, образец 2) и [90] (образцы 15—22). Особых преимуществ перед рассмотренными УГ они, однако, не имеют.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Полиамиды. Взаимодействие активированных диэфиров и диамидов с диаминами (или дигидразидами), протекающее по схеме



(значения X даны в табл. 1 и 2; R, R' = Alk или Ar), обычно осуществляют в температурном интервале 20—80° в среде разнообразных органических растворителей: инертных — бензол, диоксан, дихлорэтан, ацетонитрил и др., и полярных, слабоосновного характера — ДМСО, ДМАА, ГМФА, N-метилпирролидон. Последние склонны к образованию прочных водородных связей (имеют высокие значения pK_{HB} [91]) и активно катализируют аминолиз эфиров [39, 92], как и исходный амин [23, 39] или образующийся амид [93] при проведении реакции в протоноинертной среде.

Использованные активированные мономеры — легкоочищаемые кристаллические вещества, удобные в работе. Нами было установлено, что многие диэфиры отличаются исключительно высокой стабильностью, в том числе и гидролитической⁴ [47], практически не взаимодействуют с органическими растворителями — как с протонными (например, со спиртами из которых они кристаллизуются [38]), так и с вышеупомянутыми слабоосновными аprotонными.

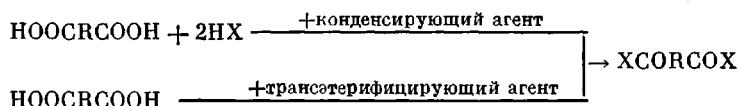
К достоинствам поликонденсационных процессов с участием активированных диэфиров следует отнести то обстоятельство, что при использовании высокоосновных алифатических диаминов в подавляющем большинстве случаев не требуется введение акцептора протона, поскольку выделяющиеся слабые кислоты HX в аprotонных, слабополярных средах с аминами образуют преимущественно молекулярные H-комpleksы $RNH_2 \dots HX$ без существенного разделения зарядов или H-связанные ионные пары $R\overset{+}{NH}_3 \dots ^{-}X$ (в случае наиболее кислых фенолов) в равновесии с молекулярными комплексами [94, 95]. В слабоосновных средах с высоким pK_{HB} как было установлено нами, ионные пары находятся в равновесии с прочными молекулярными комплексами $XH \dots$ растворитель, и значительная часть амина присутствует в свободном виде (в отличие от выделяющегося при использовании дихлорангидридов HCl, образующего прочные соли с алифатическими диаминами и полностью тормозящего поликонденсацию с их участием). Забегая вперед, подчеркнем, что отмеченными достоинствами обладают и нижеописанные процессы синтеза ПУ и полимочевин.

⁴ Согласно работе [23], реакция гидролиза эфиров менее чувствительна к замещению в УГ, чем реакция аминолиза. Это означает, что рост активности эфира способствует подавлению гидролиза, что было подтверждено нами экспериментально при изучении процессов аминолиза и гидролиза диэфиров в среде ГМФА.

При использовании в качестве мономеров активированных диамидов влияние процесса солеобразования еще меньше из-за существенно низкой кислотности большинства выделяющихся NH-продуктов (лактамов, имидов, азолов и др.).

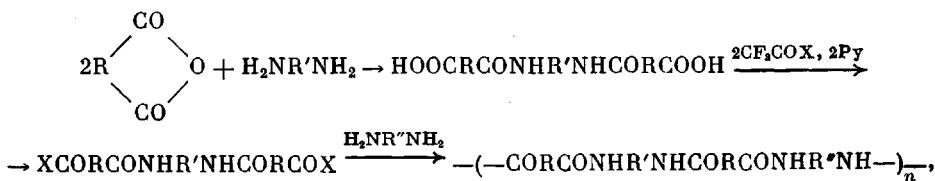
Все это наряду с отмеченными выше моментами выгодно отличает активированные диэфиры и диамиды от соответствующих дихлорангидридов и позволяет получать пленко- и волокнообразующие ПА, часто с более высокими ММ в результате легче поддающихся контролю процессов. Особо следует подчеркнуть возможность синтеза высокомолекулярных ($\eta_{sp} = 1,0-1,5$ дL/g) алифатических ПА («найлонов») в мягких условиях (25–30°) в среде органических растворителей (ГМФА, ацетоне, дихлорэтане, диоксане, ТГФ и др. [47]). При этом процесс сопровождается самопроизвольным выделением ПА в виде мелкозернистого осадка (разновидность «осадительной поликонденсации» [96]) и образуются линейные ПА, свободные от межмолекулярных имидных сшивок или вторичных аминогрупп, образующихся соответственно при поликонденсации диаминов с дихлорангидридами в растворе [97] или с дикарбоновыми кислотами в расплаве [98].

С синтетических позиций к неоспоримым преимуществам активированных мономеров, в частности активированных диэфиров, следует отнести возможность их получения непосредственно из свободных дикарбоновых кислот с использованием конденсирующих (дициклогексилкарбодиимида, SOCl_2 , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ и др.) и трансэтерифицирующих (X_3P , X_2SO , X_2CO , XCOCOX , CF_3COX и др.) агентов [38, 70, 99]



В отличие от диэфиров активированные диамиды получают главным образом через соответствующие дихлорангидриды, хотя встречаются и редкие исключения. Так, например, описан «прямой» синтез активированного амида – 3,3'-изофталоил-бис-(2,3-дигидро-2-тиоксобензоксазола) обработкой изофталевой кислоты 3-(2-бензоксазолилтио-бензтиазол-1,1-диоксидом) [100]. Небезынтересно отметить, что в этой реакции вместо сжижаемого тиоэфира образуется изомерное N-ацильное производное.

Прямой синтез активированных диэфиров вместе с отмеченными выше их достоинствами значительно расширяет границы возможностей активированной поликонденсации. Так, например, нами синтезированы устойчивые активированные диэфиры диамидодикарбоновых кислот, взаимодействием которых с диаминами получены ПА с $\eta_{sp} \leq 0,86$ дL/g, труднодоступные с помощью традиционных методов поликонденсации:



где $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}=\text{CH}$; $\text{R}', \text{R}'' = \text{Alk}$ или Ar ; X = образец 10 в

табл. 1. Высокомолекулярные полисукциниамиды ($\eta_{sp} \leq 1,52$ дL/g) были синтезированы также взаимодействием активированных диэфиров янтарной кислоты ($\text{XCO}(\text{CH})_2\text{COX}$) с диаминами [47]. Аналогичным образом получены ПА на основе N-ацилпроизводных аспаргиновой и глутаминовой кислот [55]. Указанные полимеры представляют интерес в качестве само- и биоразрушаемых материалов.

Плодотворным оказалось использование активированных диэфиров при синтезе других функциональных ПА. Так, например, синтезированы ПА с потенциальной физиологической активностью на основе индолсодержа-

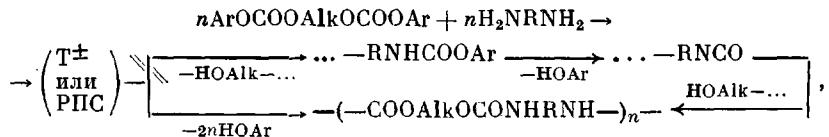
щих дикарбоновых кислот [51, 52], дихлорангидриды которых склонны к побочной реакции самоконденсации [101]. Поликонденсацией активированных диэфиров эпоксидикарбоновых кислот с диаминами синтезированы высокомолекулярные ПА с эпоксидными группами в основных цепях макромолекул [8, 60]. Получены ПА, содержащие нуклеиновые основания в боковых цепях [20] или α -дикетонные, а также хиноксалиновые звенья в основных цепях [68] макромолекул. Описан синтез оптически активных ПА [61].

Использование анхимерно содействующих УГ позволило решить некоторые труднореализуемые синтетические задачи. Так, например, через 1-оксибензотриазолильные диэфиры были получены ароматические полисульфонамиды ($\eta_{sp} \leq 0,55$ дL/g) [67], не доступные при использовании соответствующих дисульфонилхлоридов. Отметим, что активированные фениловые эфиры арилсульфокислот для этих целей малопригодны, так как вступают главным образом в реакцию ароматического нуклеофильного замещения в бензольное кольцо УГ [102].

Ряд активированных диэфиров успешно использовали для синтеза разнообразных полибензазолов, в том числе растворимых пленко- и волокнообразующих полибензимидазолов ($\eta_{sp} \leq 2,4$ дL/g).

В заключение настоящего раздела отметим, что активированные диэфиры в отличие от дихлорангидридов (в особенности алифатических) не взаимодействуют с trimетилсилированной амидной связью (последняя может образоваться при использовании в качестве нуклеофильных мономеров N,N'-бис-триметилсилированных диаминов [38, 46, 50, 54, 57, 71]), что значительно облегчает синтез линейных ПА на основе диаминов, устойчивых в виде N,N'-триметилсилированных производных, например алкиловых эфиров L-лизина [46].

Полиуретаны. Новый метод синтеза ПУ основан на взаимодействии диаминов с активированными бисфенилкарбонатами диолов, представляющими собой смешанные алкилароматические эфиры угольной кислоты. По основным параметрам синтез ПУ [57, 103–107] мало отличается от описанных выше процессов полiamидирования. Реакция протекает в среде органических растворителей по схеме «прямого» аминолиза с уходом арилоксигруппы и отсутствием генерации изоцианата [106]:



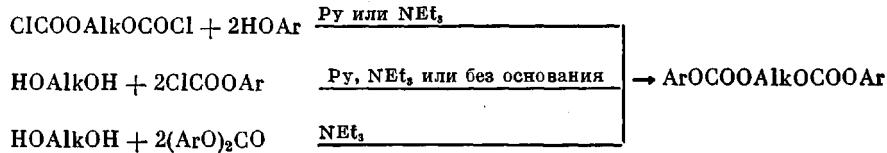
где ArO — образцы 7, 8, 10–12 в табл. 1.

Нами было найдено, что при реакции с *n*-бутиламином модельные активированные метилфенилкарбонаты проявляют более высокую (в ~3 раза) реакционную способность, чем их ближайшие аналоги — активированные фенилацетаты; последние, наоборот, активнее в 2–3 раза при взаимодействии с анилином. Это означает, что активированные карбонаты при переходе от алифатических аминов к ароматическим «теряют» в скорости реакции больше, чем эфиры кислот (при одинаковых УГ). Этим отчасти можно объяснить установленный нами факт, что если активированные диэфиры образуют ПА с сопоставимыми вязкостными характеристиками с диаминами обоих классов [35], то при взаимодействии активированных бискарбонатов диолов с алифатическими диаминами образуются ПУ, по вязкости ($\eta_{sp} \approx 4,0$ дL/g) значительно превосходящие ароматические аналоги ($\eta_{sp} \leq 0,4$ дL/g).

Возможность получения высокомолекулярных алифатических ПУ в растворе в мягких условиях придает новому процессу особую привлекательность, поскольку если синтез ПУ на основе ароматических диизоцианатов в растворе протекает беспрепятственно, то получение алифатических ПУ в тех же условиях в известной мере проблематично. Указанные ПУ традиционно получают в результате трудноуправляемых процессов взаимодействия бисхлорформиатов с диаминами на границе раздела фаз или дизо-

цианатов с диолами в расплаве [2, 4]. Последний процесс сопровождается образованием межмолекулярных аллофанатных и биуретовых ветвлений и спивок, что затрудняет синтез однородных линейных ПУ. Новая реакция синтеза ПУ лишена указанных недостатков, приводит к образованию линейных полимеров и отличается высокой воспроизводимостью. Лучшей УГ при этом оказалась *n*-нитрофеноксидная, что особенно важно, учитывая доступность *n*-нитрофенола и его производных — хлорформиата и карбоната, используемых для синтеза бискарбонатов.

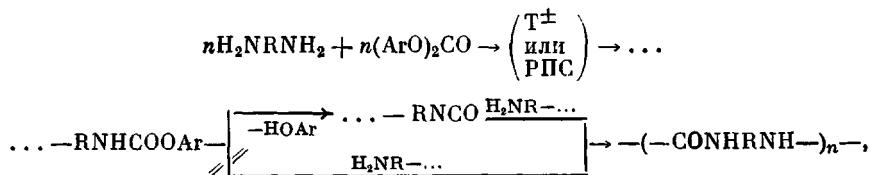
К достоинствам новых процессов полиуретанообразования следует отнести возможность синтеза активированных мономеров по различным схемам [106], среди которых



универсальны две последние, не требующие получения индивидуальных бисхлорформиатов и позволяющие унифицировать синтезы активированных бискарбонатов на основе разнообразных диолов. Это наряду с изложенным выше открывает интересные возможности получения функциональных ПУ на основе диолов и диаминов, синтезы бисхлорформиатов и дизоцианатов которых сопряжены со значительными трудностями, порой непреодолимыми.

Полимочевины (ПМ). Синтез ПМ по одной из новых схем основан на использовании в качестве мономеров активированных дифениловых эфиров угольной кислоты — активированных карбонатов [53, 57, 107–109], получаемых взаимодействием фосгена с NaOAr или с HOAr в присутствии третичного амина в инертной органической среде.

В отличие от вышеописанных синтезов ПА и ПУ аминолиз $(\text{ArO})_2\text{CO}$ протекает по более сложному многоступенчатому пути с образованием промежуточного активированного карбамата, диссоциирующего до изоцианата [53]:



где ArO — образцы 10 и 12 в табл. 1.

Среди двух УГ, опробованных при синтезе ПМ, наилучшей оказалась *n*-нитрофеноксидная, причем независимо от того, использованы алифатические ($\eta_{\text{пп}} \leq 1,0$ дл/г) или ароматические ($\eta_{\text{пп}} \leq 1,35$ дл/г) диамины.

По другой схеме синтез ПМ с $\eta_{\text{пп}} \leq 0,7$ дл/г можно осуществить с использованием в качестве мономеров промежуточных «скрытых» дизоцианатов — активированных диэфиров бискарбаминовых кислот [57, 110] (получаются взаимодействием диаминов с избытком $(\text{ArO})_2\text{CO}$ или ClCOOAr)



где $\text{ArO} = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$.

Данная схема полезна при синтезе ПМ с чередованием двух диаминных остатков или же при использовании маслообразных, трудноочищаемых диаминов, которые можно переводить в кристаллические карбаматы и использовать в таком виде далее для синтеза ПМ.

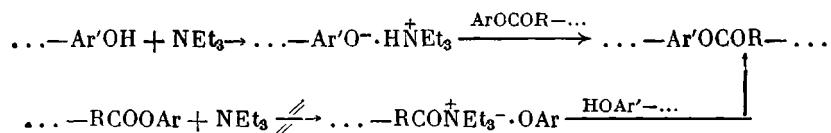
Методы активированной поликонденсации, с одной стороны, значительно облегчают синтез линейных ПМ, с другой — открывают путь к ПМ

и со-ПМ на основе диаминов, не прибегая к синтезу соответствующих дизоцианатов и используя лишь один активированный дифенилкарбонат.

В рассмотренных выше реакциях синтеза ПУ и ПМ успешно могут быть использованы N,N'-бис-триметилсилированные диамины, что позволило синтезировать функциональные полимеры указанных классов на основе природных диаминокарбоновых кислот [57, 107, 109, 110].

Синтез полиэфиров (ПЭФ). При изучении процессов полиэтерификации с участием активированных диэфиров было установлено, что из четырех возможных пар мономеров высокомолекулярные, пленко- и волокнообразующие ПЭФ ($\eta_{ap} \leq 0,9$ дL/g) образуются лишь при поликонденсации активированных диэфиров алифатических дикарбоновых кислот с бисфенолами [111, 112]. Этот результат имеет важное значение, поскольку именно этот класс ПЭФ наиболее труднодоступен при использовании традиционных методов низкотемпературной полиэтерификации.

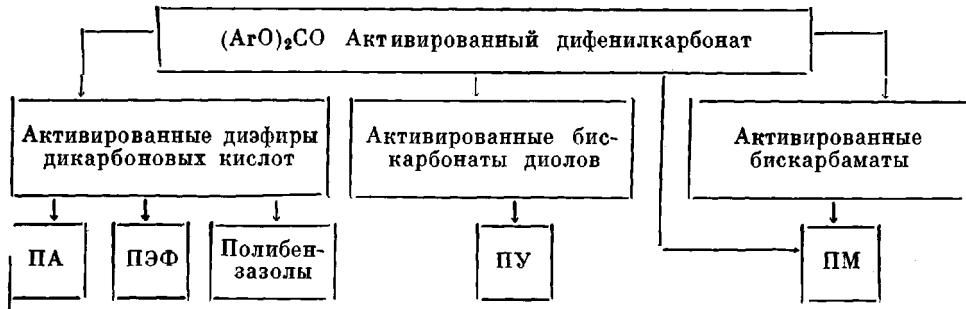
Основываясь на результатах поликонденсации [112] и модельных реакций [39, 53], а также учитывая данные работы [113], можно высказать предположение, что активированная полиэтерификация протекает по механизму общего основного катализа



Это исключает каталитическое воздействие орто-заместителей (более того, в этих реакциях орто-заместители (NO_2 , F, Cl) выполняют тормозящую роль [39]), и активность эфира главным образом определяется pK_a УГ, что подтверждается результатами поликонденсации – полиарилаты с наивысшим ММ образуются при использовании 2,4-динитрофениловых диэфиров [112]. С гликолями (которые, по-видимому, реагируют в виде

$H^- \dots OH \dots NR_3^{+}$) [114]) образуются лишь низкомолекулярные продукты, что можно связать с подавлением реакции выделяющимся кислым (на ~11 ед. pK_a кислее спиртов [115]) 2,4-динитрофенолом. Более высокомолекулярные ПЭФ на основе гликолов ($\eta_{1a} \leq 0,3$ дL/g) получены при использовании активированных диамидов (производных бензотриазола) [85, 86]. Здесь уместно отметить, что алифатические сложные эфиры образуются и при взаимодействии бисглицидилового эфира с активированными эфирами (метакрилатами) [116], причем остаток фенола остается связанным с боковой цепью с помощью простой эфирной связи. Это открывает интересные перспективы синтеза функциональных ПЭФ взаимодействием бисэпоксидов с активированными диэфирными.

В заключение обзора отметим, что методы активированной поликонденсации позволяют унифицировать синтезы гетеропечных полимеров всех приведенных выше классов, исходя из одного активированного дифенилкарбоната



Приведенные результаты не охватывают всех достижений активированной поликонденсации, однако убедительно свидетельствуют о том, что за последние 10–15 лет разработан еще один универсальный метод син-

теза гетероцепных полимеров, отличающийся от традиционных методов низкотемпературной и высокотемпературной поликонденсации простотой, низкой склонностью к побочным реакциям и широкими синтетическими возможностями, ведущими к новым, недоступным ранее макромолекулярным системам. Это обстоятельство наряду с возможностью унифицированного подхода к синтезу гетероцепных полимеров различных классов позволяет выбирать удобную стратегию и гибко менять тактику при синтезе функциональных полимеров, в частности полимеров биомедицинского назначения [54, 107], и придает новому методу особую перспективность с точки зрения «малой химии» полимеров со специальными свойствами. Что же касается крупнотоннажного производства, в будущем могут возникнуть задачи практического характера, стимулирующие разработку на основе рассмотренных выше реакций новых технологий, включающих эффективные способы регенерации низкомолекулярных продуктов поликонденсации, отвечающие экономической и экологической целесообразности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., 1972. 696 с.
2. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л., 1970. 448 с.
3. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М., 1979. 265 с.
4. Саудерс Дж. Х., Фриши К. К. Химия полиуретанов. Т. 1. М., 1968. 470 с.
5. Коршак В. В. Разновездность полимеров. М., 1977. 302 с.
6. Kakimoto M., Oishi Y., Imai Y. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 8. S. 557.
7. Bowser J. R., Williams P. J., Kurz K. // J. Organ. Chem. 1983. V. 48. № 22. P. 4111.
8. Ogata N. // J. Macromol. Sci. A. 1979. V. 13. № 4. P. 477.
9. Marechal E. // Bul. Soc. Chim. France. 1987. № 4. P. 713.
10. Ogata N., Sanui K., Nakamura H. // Polymer J. 1978. V. 10. № 5. P. 499.
11. Sanui K., Kishimoto Y., Ogata N. // Polymer J. 1971. V. 2. № 6. P. 789.
12. Kishimoto Y., Ogata N. // Polymer J. 1973. V. 4. № 6. P. 637.
13. Ueda M., Takahashi M., Imai Y. // Makromolek. Chem. 1978. B. 179. № 11. S. 2783.
14. Cleaver C. S., Pratt B. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 6. P. 1541.
15. Ueda M., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 4. P. 1163.
16. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Kirmelashvili L. I., Zaalishvili M. M. // Acta Polymerica. 1985. B. 36. № 1. S. 29.
17. Ueda M., Kanno S., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 3. P. 663.
18. Yamazaki N., Higashi F. Polymerization Processes. Advances in Polymer Science. V. 38. Berlin, 1981. P. 1.
19. Васнецов В. А., Рысанов А. Л., Кешков М. М., Овечкин М. К. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 23. М., 1987. С. 3.
20. Kinoshita M., Nakagawa H., Hattori M. // Preprints of Short Communications. IUPAC Makro: 26th Intern. Symp. Macromolec. V. 1. Mainz, 1979. P. 5.
21. Hanabusa K. // Kagaku. 1983. V. 38. № 10. P. 720.
22. Oakenfull D. // J. Chem. Soc. Perkin II. 1973. № 7. P. 1006.
23. Menger F. M., Smith J. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 11. P. 3824.
24. Gordon M., Miller J. G., Day A. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 5. P. 1946.
25. Ogata N., Sanui K., Iijima K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 5. P. 1095.
26. Starmann R. W., Steinmann H. W. // Polymer Preprints. 1969. V. 9. № 1. P. 628.
27. Sanui K., Ogata N. // Polymer J. 1971. V. 2. № 6. P. 783.
28. Hasegawa M., Takahashi H. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1966. V. 4. № 6. P. 369.
29. Unishi T., Hasegawa M. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 9. P. 3191.
30. Weisskopf K., Meyerhoff G. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 10. P. 859.
31. Weisskopf K., Meyerhoff G. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. S. 411.
32. Djodeyre E., Carriere F., Sekiguchi H. // Europ. Polymer J. 1979. V. 5. № 1. P. 69.
33. Жубанов Б. А., Любченко Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1474.
34. Такекура С., Кадзумото М. Пат. 58-45453 Япония // РЖХим. 1984. 24C485П.
35. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. // Chimia Stosowana (Polish J. Appl. Chem.). 1986. V. 30. № 2. P. 187.
36. Кацарава Р. Д., Авалишвили Л. М., Кереселидзе Д. А. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 11. С. 2566.
37. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Каргвелашвили Т. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 433.
38. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. S. 585.
39. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Bendishvili T. M., Urman Ya. G., Slonim I. Ya., Alekseeva S. G., Cefelin P., Janout V. // Acta Polymerica. 1988. B. 39. № 9. S. 523.
40. Олейник Н. М. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1984. 464 с.

41. Олейник Н. М., Литвиненко Л. М., Садовский Ю. С., Пискунова Ж. П., Попов А. Ф. // Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. № 7. С. 1469.
 42. Ueda M., Harada T., Aoyama S., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 5. P. 1061.
 43. Sanui K., Tanaka S., Ogata N. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 5. P. 1107.
 44. Ueda M., Hazome H., Imai Y. // Kobunshi Ronbunshu. 1976. V. 33. № 10. P. 627.
 45. Ueda M., Sato A., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 783.
 46. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Japaridze N. Sh., Omidadze T. N., Avalishvili L. M., Zaaliashvili M. M. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 5. S. 939.
 47. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. № 7. S. 2053.
 48. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Каргвелишвили Т. М., Заалиашвили М. М. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1980. Т. 6. № 3. С. 215.
 49. Кацарава Р. Д., Кунчулдзе Д. П., Авалишвили Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. С. 2696.
 50. Кацарава Р. Д., Кунчулдзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалиашвили М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 643.
 51. Овсянникова Н. Н., Самсония Ш. А., Кацарава Р. Д., Васнеев В. А., Суворов Н. Н. // Сообщ. АН ГССР. 1983. Т. 112. № 2. С. 317.
 52. Овсянникова Н. Н., Самсония Ш. А., Кацарава Р. Д., Суворов Н. Н. // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолек. соед. Алма-Ата, 1985. С. 78.
 53. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Каргвелишвили Т. М., Джапаридзе Н. Ш., Авалишвили Л. М., Бендиашвили Т. М. // Поликонденсационные процессы. София, 1986. С. 96.
 54. Кацарава Р. Д. // Композиционные полимерные материалы. № 29. Киев, 1986. С. 70.
 55. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Омиадзе Т. Н., Заалиашвили М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 518.
 56. Djodeyre E., Carriere F., Sekiguchi H. // Compt. Rend. C. 1977. Т. 284. № 20. Р. 833.
 57. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Каргвелишвили Т. М., Авалишвили Л. М., Омиадзе Т. Н., Джапаридзе Н. Ш. // Тез. докл. VIII Нац. симп. «Полимеры-83» (НРБ). Варна, 1983. С. 9.
 58. Ueda M., Okada K., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 10. P. 2665.
 59. Jacovic M. S., Djonlagic J., Lenz R. W. // Polymer Bul. 1982. V. 8. № 7/8. P. 295.
 60. Ясуюки С. Пат. 54-43297 Япония // РЖХим. 1980. 5C385П.
 61. Overberger C. G., Sebenda J. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 10. P. 2875.
 62. Ogata N., Sanui K., Kamiyama S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 8. P. 1991.
 63. Ueda M., Sato A., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 2. P. 475.
 64. Ueda M., Miyazawa Y., Sato A., Imai Y. // Polymer J. 1976. V. 8. № 6. P. 609.
 65. Ueda M., Sato A., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 7. P. 2013.
 66. Ueda M., Seki K., Imai Y. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 17.
 67. Imai Y., Ueda M., Iizawa T. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 4. P. 207.
 68. Akutsu F., Hirata H., Hayashi H., Miura M., Nagakubo K. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 3. S. 215.
 69. Lu C., Liu P., Hu C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 2091.
 70. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалиашвили М. М. // Высокомолек. соед. 1984. Т. 26. № 7. С. 1489.
 71. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. Н., Заалиашвили М. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1539.
 72. Saegusa I., Akuno N., Nakamura S., Chau N., Iwakura Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 11. P. 2727.
 73. Castro E. A., Gil F. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 23. P. 7611.
 74. Staab H. A. // Ber. 1957. B. 90. № 7. S. 1326.
 75. Kuze K. // Kogio Kagaku Zasshi. 1969. V. 72. № 7. P. 1603.
 76. Синдзи М., Кацуру К. Пат. 8868 Япония // РЖХим. 1971. 15C380П.
 77. Синдзи М., Кацуру К. Пат. 19714 Япония // РЖХим. 1971. 15C384П.
 78. Tani H., Ogini N., Araki T. // Bul. Chem. Soc. Japan. 1964. V. 37. № 9. P. 1245.
 79. Ogata N., Sanui K., Konishi K. // Kobunshi Kagaku. 1973. V. 30. № 4. P. 202.
 80. Ogata N., Sanui K., Nohmi T. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 6. P. 1327.
 81. Imai Y., Okunoyama H., Ohkoushi M. // Polymer J. 1975. V. 7. № 1. P. 130.
 82. Ueda M., Aoyama S., Imai Y. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 12. S. 2807.
 83. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Куршин В. В., Данилевская Л. Б., Волкова Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1409.
 84. Rusconi L., Tanzi M. C., Zambelli C., Ferruti P. // Polymer. 1982. V. 23. № 11. P. 1689.
 85. Lu C. X., Li Q., Zhang D., Ji A. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1985. V. 26. № 2. P. 191.
 86. Lu C. X., Yang Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. V. 25. № 8. P. 2455.

87. Ueda M., Mochizuki A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 7. P. 1973.
88. Ueda M., Harada T., Hirata K., Imai Y. // Kobunshi Ronbunshu. 1981. V. 38. № 11. P. 787.
89. Ueda M., Sato A., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 11. P. 2731.
90. Saegusa Y., Nakamura S., Chau N., Iwakura Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 3. P. 637.
91. Taft R. W., Gurka D., Joris L., Schleyer P. R., Rakshys J. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 17. P. 4801.
92. Arana P. W., Su C.-W., Watson J. W. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. № 6. P. 363.
93. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М., Садовский Ю. С., Дараган А. Н. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. № 2. С. 363.
94. Baba H., Matsuyama A., Kokubun H. // Spectrochim. Acta. A. 1969. V. 25. № 10. P. 1709.
95. Денисов Г. С., Шрайбер В. М. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 3. С. 627.
96. Русанов А. Л. // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолек. соед. Алма-Ата, 1985. С. 28.
97. Kwolek S. L., Morgan P. W. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 6. P. 2693.
98. Коршак В. В., Быкоградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., 1968. С. 41.
99. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1982. Т. 8. № 2. С. 102.
100. Ueda M., Kawaharasaki N., Imai Y. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. В. 3. № 12. С. 881.
101. Коршак В. В., Суворов Н. Н., Русанов А. Л., Самсония Ш. А., Нгуен Хыу Динь, Овсянникова Н. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 5. С. 1123.
102. Визгергт Р. В. // Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. № 10. С. 3440.
103. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М. // Тез. докл. VIII Междунар. микросимпоз. по поликонденсации. Алма-Ата, 1981. С. 165.
104. Заалишвили М. М., Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М. А. с. 872531 СССР // Б. И. 1981. № 38. С. 132.
105. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 6. С. 460.
106. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Харадзе Д. П., Заалишвили М. М., Пацуря М. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2069.
107. Кацарава Р. Д. // Композиционные полимерные материалы. № 29. Киев, 1986. С. 77.
108. Заалишвили М. М., Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М. А. с. 905228 СССР // Б. И. 1982. № 6. С. 116.
109. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Давидович Ю. А., Заалишвили М. М., Рогожин С. В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 2. С. 363.
110. Кацарава Р. Д., Картвелишвили М. М. // Сообщ. АН ГССР. 1984. Т. 113. № 3. С. 533.
111. Заалишвили М. М., Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М. А. с. 876663 СССР // Б. И. 1981. № 40. С. 92.
112. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. Н., Заалишвили М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 3. С. 198.
113. Гирин С. К., Швачкин Ю. П. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 2. С. 451.
114. Стрелькова Л. Ф., Гинзбург И. М. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 8. С. 1898.
115. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л., 1964.
116. Nishikubo T., Takeda E., Saita S., Matsumura T. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. V. 25. № 11. P. 3049.

Институт молекулярной биологии
и биологической физики АН ГССР

R. D. Katsarava

SYNTHESIS OF HETEROCHAIN POLYMERS USING CHEMICALLY ACTIVATED MONOMERS («ACTIVATED POLYCONDENSATION»)

S u m m a r y

New polycondensational methods of synthesis of polymers called as «activated polycondensation» and based on the interaction of chemically activated biselectrophils – various activated diesters and diacides with bis- and polyfunctional nucleophils are discussed. The new methods are shown to be characterized by the low capacity to side reactions and by the high synthetic possibilities permitting to prepare new promising macromolecular systems of various types: polyamides, polyurethanes, polyureas, polyesters and other. The essential attention in the review is paid to the nature and mechanism of activation of biselectrophils and to the synthesis of new polymers following the reactions not requiring the use of usual forms of electrophilic monomers.