

УДК 541.64:542.954

ПОЛИОКСИМЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

© 2004 г. Л. М. Антоник, А. Г. Хабибулина

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Обобщены данные по синтезу и модификации полиоксимов, в частности структурные особенности, строение и физико-химические характеристики полиакролеиноксимиев. Приведены данные по полимераналогичным превращениям полиоксимов, отмечены отличия их поведения в некоторых химических реакциях от низкомолекулярных аналогов. Рассмотрены возможности использования полиоксимов в качестве технических и биологически активных полимеров и сополимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Полиоксимы, имеющие в макромолекулах активную оксимную группу, обладают высокой реакционной способностью и могут участвовать в многообразных химических превращениях. Это обстоятельство позволяет использовать их для создания технологически ценных полимеров. Так, только за последние десятилетия появился ряд работ по использованию полиоксимов в качестве составных компонентов и стабильных комплексов в радиоиммунной диагностике и генной терапии [1–6], в технологических схемах получения различных вакцин [7–10], а также в качестве антибактериальных агентов [12–14]. Имеются сведения по исследованию структуры и стереохимии полученных соединений [15–17].

Полиоксимы и, в частности, полиакролеиноксими (ПАО) относятся к соединениям, синтез которых осуществляется различными способами. Так, полимеризация простейшего оксимсодержащего мономера – акролеиноксима (АОМ) приводит к полимерам с незначительной ММ (500–2000), а процесс получения ПАО осуществляется как при нагревании [18, 19] и радиации [20], так и в присутствии катионных или анионных катализаторов [21, 22]. В то же время при полимеризации некоторых мономерных оксимов, например оксима формальдегида [23] или метакролеиноксима [24, 25], образуются лишь линейные или циклические тримеры, а при нагревании оксим-3-метил-3-бутен-3-она наблюдается димеризация,

протекающая по реакции Дильса–Адлера [26]. Полученный димер быстро превращается в нитрон, который может являться ловушкой свободных радикалов. ПАО с $M = (5–60) \times 10^3$ получают полимераналогичными превращениями карбонилсодержащих полимеров. Так, реакция оксирования полиакролеинов и их гомологов гидроксилином известна давно и использована с целью изучения строения полимеров [27], а также для количественного определения альдегидных групп [28, 29]. При этом степень превращения карбонильных групп в полиакролеине составляет 75%, а для полиметакролеина процесс протекает количественно, и число вводимых оксимных групп достигает 95% [29]. Подобная реакция с теми же целями была проведена при оксировании сополимеров акролеина с винилпирролидоном [30], 4-винилпиридином [31], стиролом [32] и сополимеров метилвинилкетона с акрилонитрилом [33], чередующихся сополимеров этилена и окси углерода [34–36]. Исследование полимеров, синтезированных полимеризацией АОМ при термическом, радикальном и ионном инициировании, показало практическую идентичность с ПАО, полученным при оксировании полиакролеина [37]. Таким образом, универсальность реакций оксирования и высокая степень превращения карбонильных групп позволяет считать ее одним из способов получения ПАО. Подробное исследование этого процесса проведено лишь в последние годы.

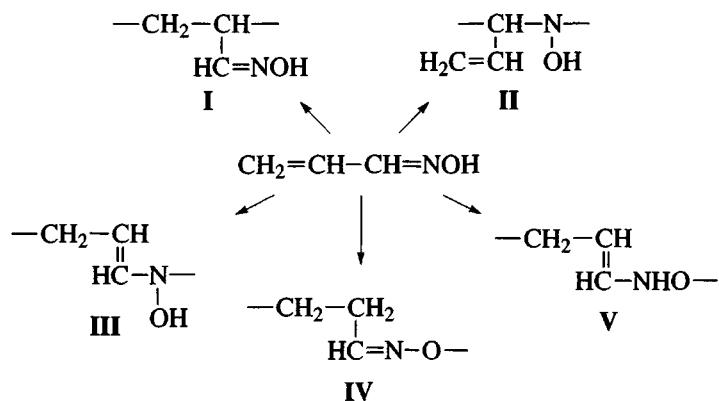
E-mail: hag@irioch.irk.ru (Хабибулина Альфия Галимулловна).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИОКСИМОВ

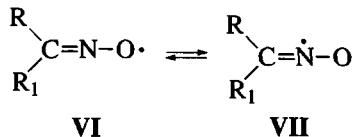
*Полимеризация мономеров,
содержащих оксимную группу*

Количество публикаций по получению полиоксимов полимеризацией непредельных оксимов ограничено из-за весьма узкого набора исходных мономеров. Полимеризация АОМ впервые выполнена в середине XX века. Процесс проводили без растворителя в присутствии радикальных инициаторов, γ -облучения и под влиянием трехфтористого бора [37–39]. Наиболее однородный ПАО с температурой плавления 70–100°C и максимальным выходом получен в присутствии трехфтористого бора. Полимер растворим в ДМФА, пиридине, в кислых и щелочных водных средах. При восстановлении оксимных групп полимера был выделен растворимый в воде и этаноле воскообразный продукт, содержащий в макромоле-

кулах до 80% аминогрупп. Тюрк [39] и Коральник с сотрудниками [37], исследуя полимеризацию АОМ, при перегонке этого мономера добавляли бензохинон, по-видимому, предполагая возможность его полимеризации по радикальному механизму. В 70-е годы появился ряд работ по исследованию полимеризации АОМ, свойств и структуры полученных полимеров [18–22, 24–26]. В результате установлено, что термическая полимеризация АОМ при 80°C приводит к образованию ПАО с $M = (1–2) \times 10^3$, которые растворимы в щелочных и кислых средах, но не растворимы в органических растворителях [18]. Авторы показали, что в полимере реализовано пять различных способов присоединения мономерных звеньев. Так, в результате полимеризации в положении 1,2; 3,4; 1,4 образуются структуры I, II, III соответственно, а появление структур IV, V обусловлено переносом протона:



Вопреки утверждившимся взглядам на радикальный механизм термической полимеризации винильных соединений, термическая полимеризация акролеиноксима осуществляется по анионному механизму [18, 19]. По мнению авторов, анионы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{N}-\text{O}^-$, инициирующие этот процесс, образуются при диссоциации агрегатов АОМ. При исследовании гомополимеризации АОМ и пропиональдоксима (ПОМ) при 50°C в присутствии радикальных инициаторов установлено, что испытуемые мономеры не полимеризуются по радикальному механизму [40, 41], причем радикальная полимеризация винильных мономеров в присутствии незначительных добавок АОМ и ПОМ ингибируется. Авторы полагают, что замедляющий эффект обусловлен образованием иминоксильного радикала VI, который стабилизируется по схеме



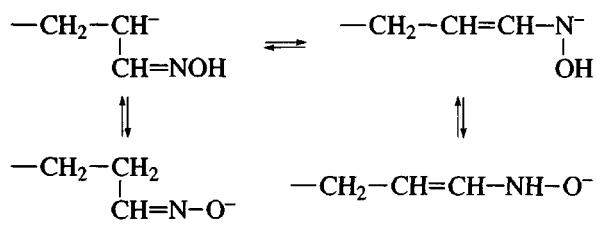
Радикал VI образуется как в ходе полимеризации АОМ при передаче цепи [40, 41], так и в присутствии *трет*-бутилпероксида [42]. При концентрации исследуемых оксимов более 50 мол. % полимеризация стирола, метилметакрилата, акрилонитрила, акриловой кислоты осуществляется по анионному механизму.

Полимеризация АОМ протекает также под действием ионных катализаторов. Так, под влиянием бутиллития или LiOH образуются ПАО, которые по строению схожи с полимерами, полученными при термической полимеризации, но с $M \sim 1 \times 10^3$ [21, 43, 44]. При исследовании этого

процесса установлено, что реакция обрыва цепи не происходит, а стабильный полимер образуется только за счет передачи цепи на АОМ [21, 22]. В результате активность в полимерной системе сохраняется до высокой конверсии, а образующийся полимер содержит структурные единицы, обусловленные 1,2- и 1,4-полимеризацией и полимеризацией с переносом протона, как в термическом процессе.

В присутствии катионного катализатора – соляной кислоты получены олигомеры АОМ с $M \sim 500$, содержащие в молекулах структуры с оксимными группами [45]. Полимер образуется главным образом за счет присоединения в 1,2- положение. Очень низкая молекулярная масса ПАО свидетельствует о наличии реакции переноса. Обнаружено [22], что в указанных полимерных системах вода не действует как ингибитор полимеризации, поэтому при каталитической катионной полимеризации ее действием как передатчика цепи можно пренебречь.

При исследовании анионной полимеризации АОМ авторами работ [18, 19, 21] установлено, что концевые группы роста цепи имеют приведенные ниже резонансные и таутомерные структуры:



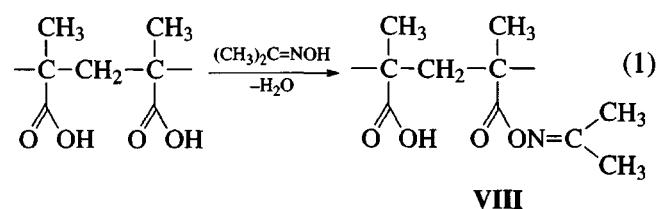
В результате этого в образующемся полимере имеются структурные единицы, обусловленные присоединением в положения 1,2 и 1,4 и полимеризацией с переносом двух протонов. При полимеризации АОМ в водном растворе в присутствии гидроксида лития установлено, что рост цепи в отличие от полимеризации в масле или органическом растворителе происходит по свободно-ионному механизму, а стабильный полимер получается при передаче цепи на воду и мономер [44]. В результате этого процесса выделены ПАО с $M = (1-2) \times 10^3$. Образующийся в результате передачи цепи на воду гидроксил-анион, присоединяется к оксимной группе боковой цепи полимера, а полученный таким образом ПАО содержит цик-

лические структуры, что делает его не растворимым в органических растворителях.

При полимеризации под действием γ -облучения осуществляется оба механизма – анионный и катионный [20]. В случае полимеризации АОМ при температурах ниже -23°C процесс протекает только по катионному механизму. Повышение температуры реакции приводит к смене механизма полимеризации, а при комнатной температуре процесс протекает по анионному механизму. Это, по мнению авторов, обусловлено тем, что в ходе реакции присоединения радикалы быстрее атакуют оксимный углерод, чем винильный.

Таким образом, синтез ПАО с максимальным количеством звеньев с оксимными группами осуществляется в ходе катионной полимеризации АОМ. Полимеризация этого мономера при термическом и анионном инициировании протекает с образованием в основном *ортого*-замещенных олигомеров, а ММ этих ПАО не превышает 2000.

Исследование влияния ацетоксиса на полимеризацию метакриловой кислоты в качестве комплексообразователя показало резкое замедление скорости этого процесса [46]. Ингибирующее действие ацетоксиса объяснено меньшей реакционной способностью полученного комплекса по сравнению с недиссоциированной кислотой. Одновременно конденсацией полиметакриловой кислоты с ацетоксисом образуется сополимер, который содержит N-метакрилоилацетоксисные звенья VIII:



В присутствии радикальных инициаторов при температуре $-40\dots+300^\circ\text{C}$ и давлении 1–300 атм синтезированы поликсисы на основе различных ацетоксисов, а также их сополимеры с акрилонитрилом, этилакрилатом, винилпирролидоном, стиролом. Эти соединения растворимы в ДМФА и способны образовывать из его растворов прозрачные, довольно прочные пленки [47].

Разработан метод синтеза сополимеров непосредственно сополимеризацией функциональных

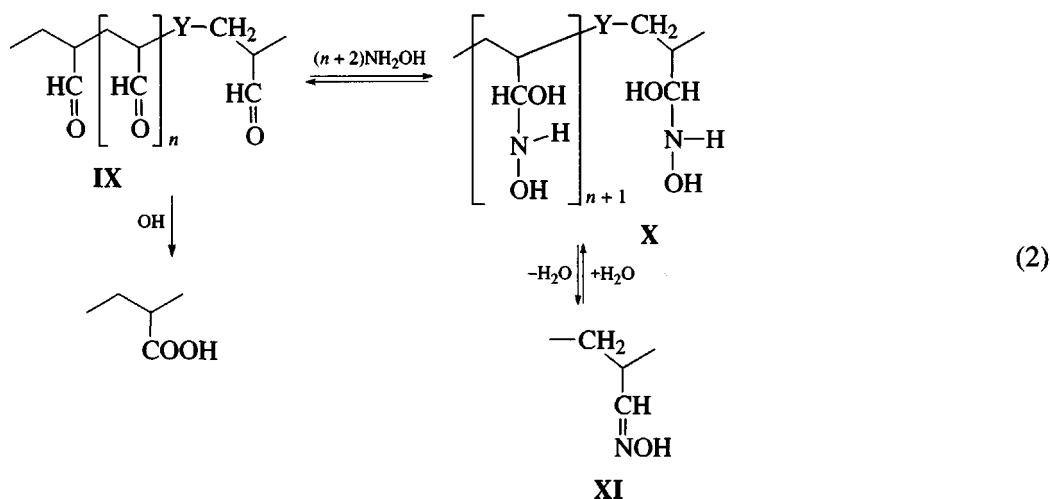
мономеров, позволяющих получить продукты высокой чистоты и открывающих возможности синтеза макромолекул, содержащих помимо оксимных другие функциональные группы [48, 49]. Так, синтез гидрофильного смешанного сополимера осуществлен радикальной сополимеризацией 4-альдоксим-N-(4'-(3-акрилоиламинопропил)-4,4'-диметиламмонийбутил)пиридиний бромида, акриламида и N,N'-метилен-бис-акриламида в воде с использованием окислительно-восстановительной инициирующей системы персульфат аммония–пиросульфид калия.

Эффект ингибирования, связанный с участием оксимов, обнаружен также при радикальной сополимеризации оксимов. Этот эффект обусловлен, по мнению авторов [48], присутствием в водных средах нитрозосоединений. Он значительно уменьшается при $\text{pH} < 4.5$ за счет образования в кислой среде солей оксиматов, что приводит к понижению концентрации оксимов и, следовательно, нитрозосоединений в растворе. При проведе-

нии полимеризации в области $\text{pH} < 3.5$ оксимные группы практически не расходуются, что позволяет в этих условиях получать сополимеры оксимсодержащих мономеров и акриламида с высоким содержанием реакционноспособных оксимных групп [48].

Оксимирирование полимеров и сополимеров, содержащих карбонильную группу

Известным методом введения в макромолекулы азометиновых фрагментов является реакция солянокислого гидроксиламина с полимерами, содержащими карбонильную группу. На основании данных кинетических исследований [50] предложен двухстадийный механизм образования азометинов и обратной реакции их гидролиза. На схеме (2) этот процесс представлен на примере взаимодействия полиакролеина с NH_2OH ; он включает образование тетраэдрического интермедиата X, дегидратация которого приводит к оксимной группе XI:



Здесь $n = 1-4$; $Y = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$;
 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$
 $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$.

Эту реакцию широко используют для определения содержания альдегидных групп в различных химических соединениях и полимерах [28, 29, 51, 52]. Протекание реакции, как правило, контролируют по исчезновению карбонильной группы в ИК-спектрах. Для более полного ее протекания и смещения равновесия вправо необходимо связывание воды и повышение концентрации ре-

агента, а также увеличение продолжительности процесса. Так, определение альдегидных групп в полиакролеинах методом оксимирирования по Бриану и Смиту длится от 8 до 100 ч, а их количество, рассчитанное по содержанию азота, согласуется с количеством групп, определенных различными методами [29]. Однако увеличение времени реакции может приводить к побочной реакции гидролиза (схема (2)), в которую при 100°C вступает 10–15% образующихся оксимных групп [53]. Поэтому для получения ПАО с высоким содержанием оксимных групп реакцию оксимирирования полиакролеинов солянокислым гидроксиламином

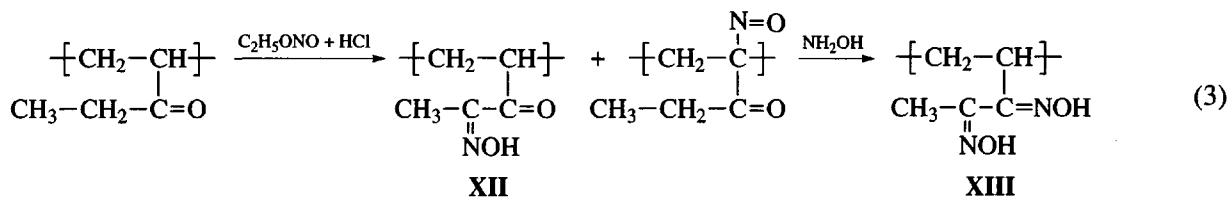
обычно проводят 7 ч при 20–25°C и 2 ч при 50°C [29, 54].

Реакцию оксимирования карбонилсодержащих полимеров и сополимеров и последующую их модификацию широко используют для создания технически ценных веществ и биологически активных соединений [48, 55–63]. Исследованы некоторые особенности взаимодействия полиальдегидов с гидроксиламином на примере взаимодействия диальдегиддекстрона, сополимера винилпирролидона и акролеина с NH₂OH [55]. Скорость накопления полиоксима в значительной степени зависит от pH среды и достигает максимума при pH 8.6, причем скорость взаимодействия гидроксиламина с полиальдегидами возрастает при переходе от *tris*-HCl-буфера к раствору натрийбората с тем же значением pH. Авторы считают, что достижение максимальной скорости связано, по-видимому, с комплексообразованием альдегидных групп с натрийборатом.

Последовательной обработкой сшитого форполимера, полученного сополимеризацией стирола, акролеина и *n*-дивинилбензола при 90°C в смеси пиридин–хлороформ и PhCOCl, получены оксиминоэфиры, применяемые в качестве агентов переноса [56, 57]. В смеси воды и этанола с пиридином в течение 24 ч при 80°C 1.5-кратным моль-

ным избытком солянокислого гидроксиламина оксимировали кетоксимсодержащий сополимер на основе 2-метил-5-винилпиридины, акриламида и N,N'-метиленбисакриламида [48, 60, 61]. Для синтеза гидрофильных полимеров с высоким содержанием активных оксимных групп используют сополимеризацию метилвинилкетона с акрилонитрилом, винилпиридином, стиролом или фотохимическую прививку этих мономеров на полиметилвинилкетон с последующим оксимированием образованных соединений гидрохлоридом гидроксиламина в присутствии карбоната натрия [33]. В результате получены мембранные, которые почти вдвое прочнее мембранны из ацетата целлюлозы и могут быть использованы для разделения различных солей.

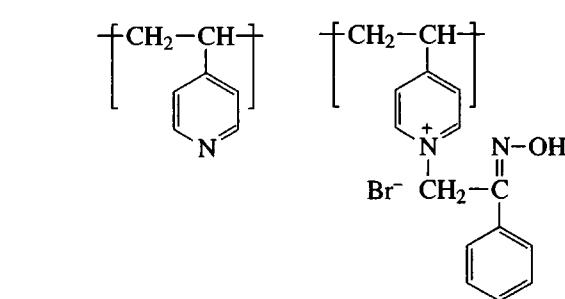
Для синтеза комплексообразующих полиоксимов с высокой обменной емкостью используют реакцию нитрозирования метиленовых групп азотистой кислотой с последующим оксимированием образующегося соединения солянокислым гидроксиламином [62, 63]. Так, нитрозирование поливинилэтилкетона протекает по представленной ниже схеме с формированием α-кетоноксима XII в боковой цепи; оксимирование последнего приводит к образованию комплексообразующих ионитов XIII:



Таким образом, реакция оксимирования является одним из основных способов получения высокомолекулярных соединений, содержащих реакционноспособную оксимную группу.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОЛИОКСИМОВ

Исследование кислотно-основных свойств полиоксимов осуществляли, как правило, для обнаружения отличительных особенностей реакций оксимных групп в полимерах и в их низкомолекулярных аналогах. Так, потенциометрическое титрование кватернизированного сополимера XIV

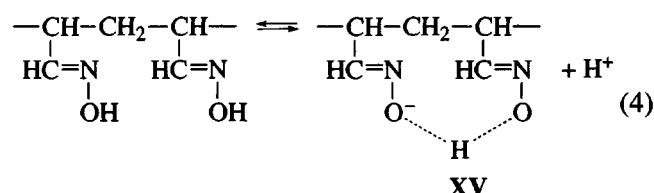


в сравнении с 4-этил-N-фенацилоксимпиридиний-бромидом (ЭФО) [58], а также оксимсодержащего сополимера в сопоставлении с изобутилальоксимом (ИБ) [31, 60], позволило обнаружить ряд особенностей в поведении оксимных групп, свя-

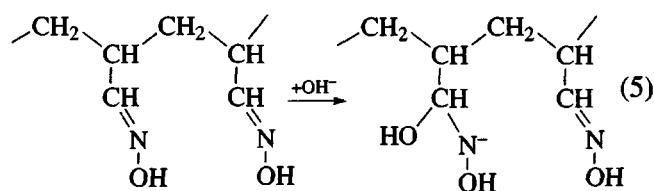
занных с полимером. Оказалось, что значения pK_a этих групп в полимерах (~8.5) значительно меньше соответствующих значений pK_a низкомолекулярных соединений (pK_a 9.6 – ЭФО, pK_a 11.4 – оксим ацетофенона, pK_a 12.2 – ИБ). Понижение значения pK_a оксимных групп в полимерах объясняется возможным влиянием микроокружения и увеличением доли активной анионной формы полиоксимов в сравнении с долей активной формы мономерного оксима [60, 61]. Предварительный результат доказывает существенную роль свободных или кватернизированных пиридиновых остатков. Так, получен водорастворимый сополимер N-винилпирролидона с незначительным количеством (~5%) акролеиноксими, кинетическое поведение которого соответствует мономерному аналогу [31].

Исследованы кислотно-основные свойства ПАО, полученных полимеризацией акролеиноксими [64] и оксимированием поликарбоната по схеме (2) [65]; исследования проводили потенциометрическим титрованием щелочных водных растворов ПАО. В результате установлено, что для полимеров, содержащих менее 50% оксимных групп (ПАО-1), наблюдалась линейная зависимость показателя кислотности от $\lg \alpha/(1 - \alpha)$. Аналогично ведет себя при титровании акролеиноксим. Для полимеров, содержащих в макромолекулах более 50% оксимных групп (ПАО-2), отмечено отклонение от линейной зависимости, и в результате получена S-образная кривая. Значения pK_a , определенные по линейной части кривых и рассчитанные по уравнению Гендерсона–Хассельбаха для ПАО-1 и акролеиноксими, составили 10.35 и 10.61 соответственно; для ПАО-2 pK_a , 8.9–9.8. Полученные результаты объяснены [65],

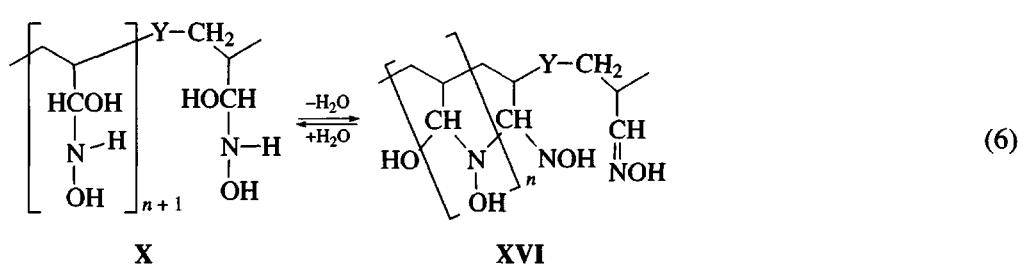
66] удаленностю друг от друга оксимных групп в макромолекулах ПАО-1 и возможностью их взаимодействия в ПАО-2. Причем, Масуда с сотрудниками [64] полагают, что близлежащие оксимные группы образуют водородные связи XV по схеме (4), хотя существование их в щелочных средах весьма проблематично:



В случае анионной полимеризации АОМ в присутствии LiOH или воды показана возможность образования циклических структур в результате присоединения аниона гидроксила к оксимной группе боковой цепи полимера, протекающего по схеме [44]



При исследовании процесса оксимирования поликарбоната, содержащих различное количество альдегидных групп, авторы [65] нашли, что внутримолекулярное взаимодействие стоящих рядом групп в ПАО может приводить к образованию N-гидроксипиридиновых циклов XVI (схема (6)), которые в растворах полимеров находятся в равновесии с оксимными группами, а на их разрушение при титровании требуется некоторое время.



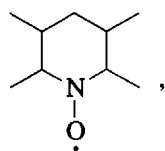
Если вероятность присутствия соседней оксимной группы составляет около 1/2, то возможность непрерывной циклизации невелика, а об-

разующиеся разветвленные и циклические структуры уменьшают растворимость ПАО [44].

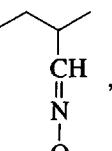
Параметры ЭПР-спектров полиоксимов

Оксим на основе	g_1	g_2	g_3	$N \times 10^{-18}, \text{г}^{-1}$
Полиакролеина	2.026	2.005	1.978	9.8
Полиметилвинилкетона	2.024	2.006	1.980	0.2
Полиметакролеина	2.026	2.007	1.983	9.1
Сополимера акролеина и винилбутилового эфира	2.028	2.006	1.981	4.4
Сополимера акролеина и акриламида	2.028	2.005	1.980	3.2

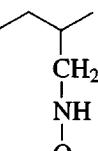
Методом ЭПР доказано существование в щелочных растворах ПАО-2 устойчивого радикала XVII [65]. А для ПАО-1, растворимого в ДМФА и имеющего около 35% оксимных групп, получен нестабильный спектр ЭПР, идентичный спектру облученного АОМ [40] и свидетельствующий о присутствии в макромолекулах этого полимера иминоксильных (XVIII) и нитроксильных (XIX) радикалов [65, 66]:



XVII



XVIII



XIX

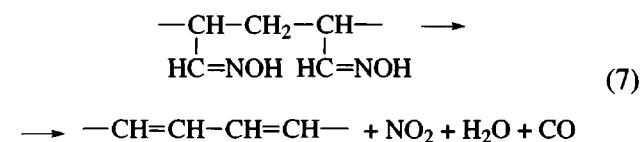
Проведено качественное и количественное определение содержания фрагментов, составляющих макромолекулярные цепи ПАО, полученных конденсацией полиакролеинов с гидроксилином [66]. В результате показано, что эти полимеры содержат 70–90% общих оксимных групп и 8–20 мол. % оксивинильных фрагментов, количество которых зависит от строения исходного полимера. Альдегидные группы, присутствие которых обусловлено обратным реакции конденсации процессом, составляют 3–10 мол. %. N-Гидроксипиридиновые циклы, образующиеся в результате внутримолекулярного взаимодействия оксимных групп, находятся в пределах 65–83%, а на свободные оксимные группы приходится всего 6% [66].

Полиоксимы, полученные на основе полиакролеина, сополимеров акролеина с бутиловым эфиrom или акриламидом, полиметилвинилкетона и полиметакролеина, окрашены в желтый цвет различной интенсивности, растворимы в водно-щелочных растворах. Эти полимеры парамагнитны и в твердом состоянии дают анизотропные сигналы ЭПР, отвечающие концентрации па-

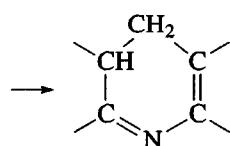
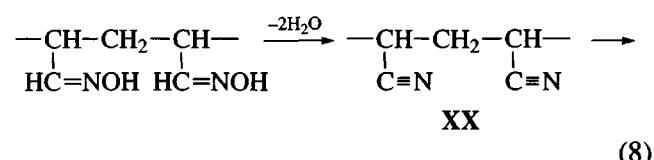
рамагнитных центров 10^{18} – 10^{20} г^{-1} (таблица). При этом исходные полимеры диамагнитны.

Таким образом, реакция оксимириования может служить удобным одностадийным методом получения спин-меченых полимеров [65].

ПАО с $M > 5 \times 10^3$ представляют собой неплавкие аморфные порошки, практически не растворимые в органических растворителях и относительно устойчивые к нагреванию и к кислороду воздуха. В интервале 180–200°C потеря массы ПАО составляет 10%. Однако термоокисление полимера в значительной степени зависит от скорости его нагревания [54]. Так, при нагревании полимера со скоростью 5 град/мин протекает процесс дегидратации с последующим окислительным отрывом оксимных групп. В летучих продуктах обнаружены вода, окислы азота и углерода, а углеводородный остаток по данным ИК-спектроскопии имеет полисопряженную структуру:



Цепной характер термоокисления обусловлен присутствием в полимере нитроксильных радикалов. При нагревании ПАО со скоростью ≤ 4.5 град/мин в макромолекулах ПАО образуются акрилонитрильные звенья, которые вступают в реакции внутри- или межмолекулярной циклизации [54]:

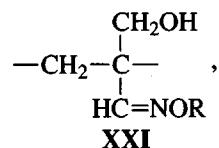


ПАО, как и мономерные альдоксимы, могут подвергаться гидролизу с последующим окислением их до соответствующих карбоксилатных производных. Щелочной гидролиз может протекать по схеме (2) в результате смещения равновесия, а конверсия оксимных групп при этом не превышает 10% [54]. Однако в системе ДМСО–КОН образование нитрилов карбоновых кислот не происходит в отличие от низкомолекулярных аналогов, где этот процесс весьма заметен [67].

ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОЛИОКСИМОВ

Полиоксимы обладают высокой реакционной способностью и участвуют в многообразных химических реакциях, активным центром которых являются оксимные группы. Однако эти группы могут принимать участие во внутримолекулярном и межмолекулярном взаимодействии, которое сопровождается образованием блоков и пространственных структур, что приводит к формированию неплавких и нерастворимых полимеров. При разрыве оксимных связей, в реакциях модификации ПАО, как правило, образуются плавкие и растворимые продукты. Так, ПАО легко растворяются в щелочных водных растворах с образованием оксиматов щелочных металлов. Модификация полимеров в этих условиях протекает, как правило, с высокой конверсией оксимных групп. Взаимодействием формальдегида с ПАО

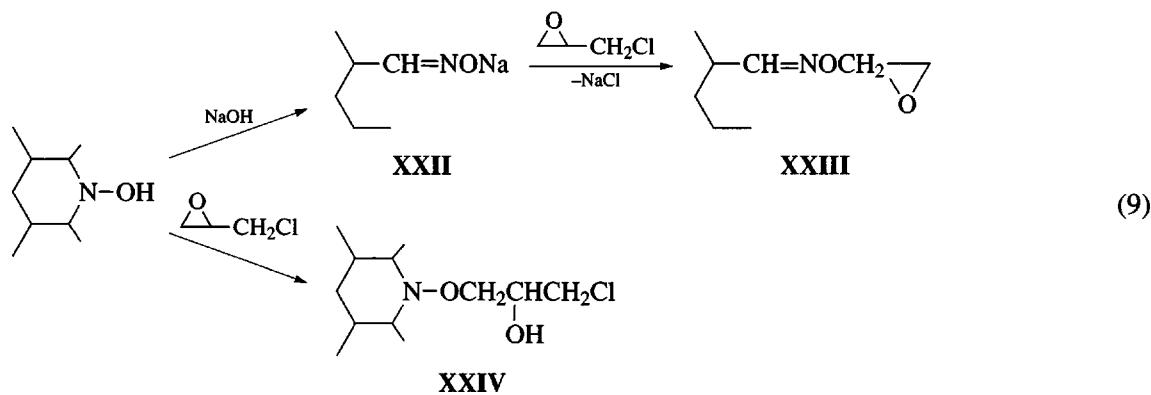
при 50–80°C в воду или органических растворителях в присутствии щелочи получены водорастворимые полимеры с элементным звеном [68]



где R = H или щелочной металл.

Модифицированные полиоксимы, растворимые в органических растворителях, получают реакцией метилирования полиметакролеиноксимида диметилсульфатом или катализитическим гидрированием этого полимера; в результате в процесс вовлекается от 70 до 93% оксимных групп соответственно [29]. Полимерные амины, синтезированные восстановлением ПАО при 90°C боргидридом или амальгамой натрия, имеют коричневый цвет и растворимы только в кислотах и щелочах [29].

Взаимодействие ПАО, содержащего более 50% оксимных групп, с химическими модификаторами может осуществляться по кислороду гидроксильной группы структуры XVI. Поэтому поведение полиоксимов в некоторых химических реакциях отличается по характеру взаимодействия от низкомолекулярных альдоксимов. Так, модификация ПАО эпихлоргидрином протекает по двум направлениям и зависит от порядка введения щелочи в реакционную смесь [65]:



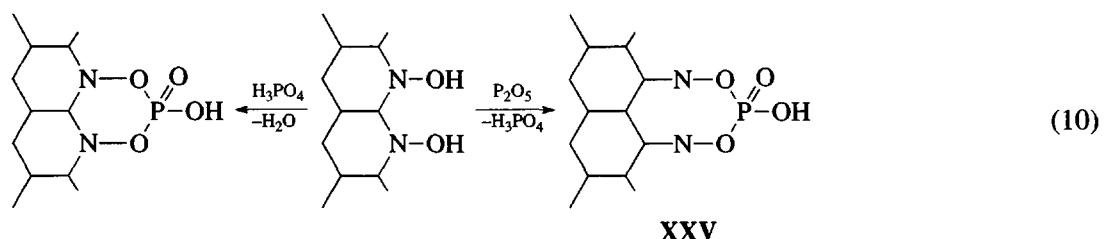
В результате взаимодействия XXII с эпихлоргидрином образуется полимер, содержащий в макромолекулах до 55% глицидиловых звеньев XXIII. Этот путь реакции типичен для мономерных оксимов [69–71]. При добавлении в суспензию, состоящую из смеси органический растворитель–полимер–эпихлоргидрин, гидроксида натрия или

соляной кислоты в макромолекулах ПАО образуются хлоргидриновые группы XXIV (схема (9)). В результате выделен полимер, содержащий до 12% хлора [65].

При взаимодействии ПАО с P₂O₅ следовало ожидать (по аналогии с низкомолекулярными ок-

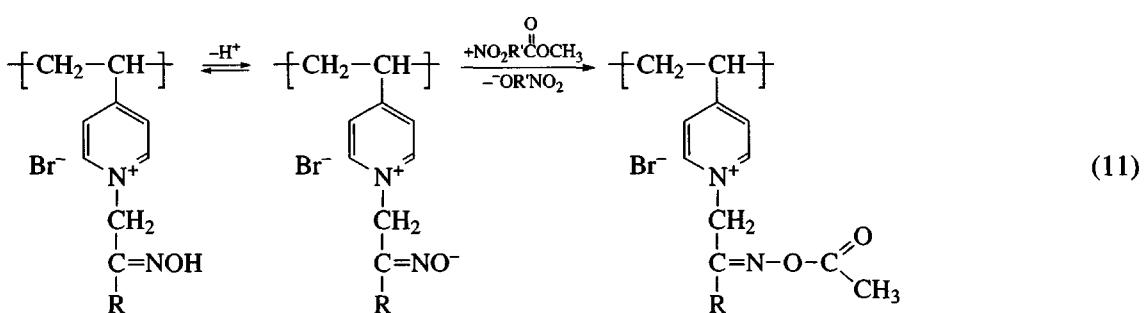
симами) образование полиакрилонитрила. Однако при этом были получены фосфорилированные полиоксимы, содержащие до 12% фосфора [54]. Спектры ЯМР ^{31}P модифицированных таким образом ПАО содержат хим. сдвиги в области $-20\ldots+20$ м.д., что свидетельствует о фосфатной

структуре фосфорильных звеньев. Данный факт подтвержден ИК-спектрами, потенциометрическим титрованием и рентгеноструктурным анализом. Таким образом, модификация ПАО пятивинкисью фосфора приводит к образованию эфиров фосфорной кислоты:



Зависимость поведения оксимных групп в полиоксимах и их сополимерах от макро- и микроокружения этих групп в реакциях с низкомолекулярными реагентами исследована в работах [49, 53–61, 72]. При изучении ацилирования оксимной группы в частично кватернизованных бромфенилоксимах поли-4-винилпиридине и поли-2-метил-5-винилпиридине обнаружено значи-

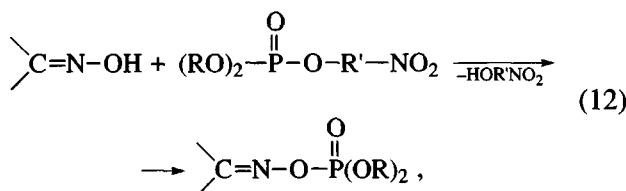
тельное увеличение нуклеофильности указанной группы по сравнению с соответствующими низкомолекулярными аналогами, которое сопровождается аномальным понижением pK_a сополимеров [58, 59]. Нуклеофильную реакцию оксиманиона в сополимерах с *n*-нитрофенилацетоном можно представить следующей схемой:



($R = C_6H_5$, $R' = C_6H_4$). Кинетика этой реакции в случае сополимеров или олигомеров определяется только нуклеофильными свойствами соответствующих оксиманионов. Константа скорости ацилирования в сополимерах уменьшается при увеличении степени кватернизации полимеров и в отличие от низкомолекулярных аналогов сильно и избирательно зависит от концентрации в реакционной системе низкомолекулярных солей. Все эти эффекты в значительной мере обусловлены влиянием микроокружения оксимных групп в полимерах и электростатическим взаимодействием

оксиманиона и положительно заряженного пиридиния [59].

Исследование реакции линейных и спиральных гидрофильных оксимсодержащих сополимеров с диэтил-*n*-нитрофенилфосфатом (схема (12)) [49] и *n*-нитрофенилацетатом [72] в водной среде показало, что реакционная способность сополимеров обусловлена не только нуклеофильными и основными свойствами оксимных групп, но и субстрат-связывающей способностью полимерного реагента.

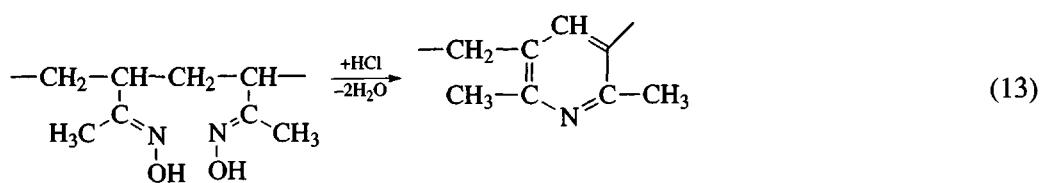


где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4$.

При исследовании гидролиза активных эфиров с пептидно-связанными оксимными группами установлено, что на скорость реакции оказывает влияние как химическое окружение оксимных

групп, так и присутствующие в полимере соседние пиридиновые остатки с акролеиноксимными функциями [56]. В твердофазном синтезе в качестве переносчиков ацильных групп используют полимеры, содержащие оксимные группы [73, 74].

Известны реакции внутримолекулярного и межмолекулярного сшивания полиоксимов [75–77]. Так, обработка поликетоксимов спиртовыми растворами хлористого водорода вызывает внутримолекулярную циклизацию оксимных групп, протекающую по схеме [75]



Межмолекулярное сшивание полимеров используют для улучшения их прочностных характеристик. Взаимодействием координационного полимера, полученного на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и двухвалентного никеля (Ni^{2+}) с гексаметилен- и толуилендиизоцанатами, синтезированы и охарактеризованы сшитые полимеры с уретановыми группами [76]. Присутствующий в полимере ион никеля катализирует это превращение. При модификации полиоксима пятихлористым фосфором получен полимер, прочностные свойства пленок которого увеличиваются на 170, а разрывное удлинение на 50% [77].

ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИМСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Известную способность оксимов и особенно диоксимов образовывать различные комплексы с металлами используют в аналитических целях, а диоксиматы металлов нашли применение как катализаторы в различного рода промышленных синтезах [78]. Исследование комплексообразующих свойств ПАО и применение их в качестве сорбентов, пригодных для извлечения и концентрирования тяжелых металлов или очистки некоторых типов промышленных сточных вод, представлено в ряде работ [79–86]. Так, авторами [79] изучено число координационных центров в образующихся полимерных комплексах в зависимости

от природы металлов (Co, Ni, Cu и Zn). В результате установлено, что на каждый ион металла приходится две оксимные группы. Поливинилметилкетоксим проявляет хорошие сорбционные свойства по отношению к катионам UO_2^{2+} , Mg^{2+} и Ca^{2+} [33]; так, в работе [80] показано связывание ионов UO_2^{2+} полиоксимами из морской воды. Уран извлекают из растворов с помощью органических смол, содержащих звенья карбонильного эфира 1,2-диоксима [85]. При соответствующих pH смолы обладают способностью селективно абсорбировать ураниловые ионы, несмотря на наличие сопутствующих ионов железа, меди, ванадия, никеля. При исследовании сорбционных свойств ПАО по отношению к солям никеля, меди и ртути установлено, что наилучшие результаты по сорбции Ni^{2+} и Cu^{2+} наблюдаются при pH 10.8, а для ионов Hg^{2+} – при pH 3. Сорбция металлов при этом составила соответственно 88 и 97% [81, 82].

Предложен селективный оксимсодержащий ионит [83], который извлекает никель при pH > 7. Методами рентгенографии и ЭПР-спектроскопии исследованы структурные особенности Ni-содержащих комплексов полиоксимов [86].

Комплексы полиоксим–металл в твердом состоянии [34] и в водных растворах [66, 86–88] поглощают газ. Так, водные растворы медных ком-

плексов полиоксима абсорбируют молекулярный кислород [64], причем объем поглощенного газа зависит от содержания оксимных групп в полимере [34, 85]. Полимерные металлические хелатные комплексы получены из полиоксимов и бивалентных солей Fe, Co, Ni. Они обладают способностью к взаимному комбинированию с молекулярным кислородом, и особенно отмечены комплексы с железом, а также моноксидом углерода [87, 88]. В работе [89] охарактеризованы хелатные комплексы, синтезированные на основе полиоксимов и гидрохлорида палладия. Они проявляют катализическую активность в процессе гидрирования органических соединений, и по данным ЭПР-спектроскопии, параметры. Авторами сделан вывод о том, что специфические свойства комплексов определяются наличием в них связей Pd–Pd.

ПАО, содержащие в макромолекулах более 50% оксимных групп, сорбируют цианид анион в количестве ~14.3 мг/г. Результаты исследований позволяют рекомендовать эти полимеры в операциях очистки сточных вод золотодобывающей промышленности [90]. Десорбция цианид-ионов из полимеров количественно (>95%) осуществляется перекисью водорода с сохранением сорбционных свойств ПАО.

На основе ПАО разработаны составы смазочно-охлаждающих жидкостей, используемые при обработке металлов резаньем [91]. Применение составов вместо эмульсионных масел позволяет сократить их расход, при этом стойкость инструмента повышается в 1.3–1.8 раза.

Полиоксимы и их сополимеры могут входить в состав пленкообразующих покрытий. Так, гибкие, прочные лаковые покрытия получены из продуктов конденсации оксимов и аминосмол [32]. На основе сополимеров N-метакрилоилатексамина и метакриловой кислоты предложены однородные блестящие покрытия, которые на 5–8 порядков понижают величину удельного поверхностного электрического сопротивления полимерных материалов [92]. Сополимеры являются хорошими флокулянтами для глинистых суспензий, скорость осаждения которых в присутствии небольших добавок этих полимеров увеличивается в 3–5 раз.

Полиоксимы могут быть использованы в качестве мембран для разделения солей из их вод-

ных растворов [33]. Одна из важнейших областей их применения – опреснение морских и солоноватых вод, содержание солей которых составляет до 36 г/л. При использовании этих мембран удается удалить из морской воды 99.8% солей. Опреснение воды с помощью разделительных мембран не связано с энергоемкими процессами испарения или конденсации и является одним из самых экономичных методов очистки.

Для более эффективного действия проявителя предложено использовать добавки некоторых полиоксимов в проявляющие пасты, применяемые в фотографии [93].

Полимерные реагенты, содержащие оксимные группы, играют важную роль в каталитических нуклеофильных реакциях в органической и биоорганической химии [94]. Особый интерес представляют методы синтеза сополимеров полимеризацией функциональных мономеров, позволяющих получать продукты высокой чистоты и содержащих помимо оксимных другие функциональные группы и соединения, в том числе физиологически активные. Методом радикальной полимеризации получен оксимсодержащий водорастворимый сополимер на основе акриламида. Он обладает повышенной гидролитической активностью, в частности, к токсичным фосфорорганическим соединениям [95]. Подобные полимеры были созданы на основе гидрогелей полиакриламида, которые включают ненасыщенные производные оксимов, N-винилпирролидона, метилбутилметакрилата [49, 72, 96, 97]. Сорбционная способность полимеров по отношению к диэтил-*n*-нитрофенилфосфату зависит от структуры и состава сшитого сополимера и определяется макроструктурой и природой вводимого в состав сетки звеньев активного сомономера.

Поликонденсационные полимеры на основе фенольных и фенолформальдегидных соединений, содержащих кетоксимные и альдоксимные группы, предложено использовать в качестве реактиваторов холестеразы [98].

Среди стабильных комплексов, полученных на основе полиоксимов, продолжается поиск возможных компонентов радиоиммунной диагностики и генной терапии [1–6]. Для синтеза таких полимеров нелинейной структуры с высокими ММ и сложным строением изучено химиоселективное легирование естественных пептидных строитель-

ных белков [99]. В предварительных экспериментах на модельных пептидах определены условия их образования. В результате установлено, что оксимная связь стабильна в течение 65 ч при pH 8 и в течение 2 ч при pH 9. С использованием естественных пептидов синтезированы сложные макромолекулы, содержащие оксимные группы; такие полимеры находят применение в качестве составляющих радиоиммунодиагностических средств, вакцин и транспортных средств доставки невирусных генов. Получен полностью синтетический полиоксимный пептид, содержащий липид; его использовали в качестве модельного антигена для изучения иммуногенетичности [2]. У мышей указанный комплекс вызывал высокий уровень антител по сравнению с уровнем антител, достигнутым при применении мономерного триальмитоил-*s*-глицерил цистеина. Результаты исследований показывают, что полиоксимные композиции могут быть потенциальными маркерами системного иммунитета. На основе полиоксимов получена композиция, при использовании которой отмечено абсолютно низкое накопление опухоли, что, возможно, является следствием более быстрой очистки крови [3]. Сделан вывод о перспективности новой композиции для радиоиммунотерапии и радиоиммуносцинографии.

Имеется ряд патентов [100–103] по созданию и использованию в фармацевтике гомогенных гетерополиоксимных композиций, состоящих из основного каркаса с несколькими оксимными группами, в котором каждая оксимная связь присоединяет специфически активную молекулу. Рассмотрены новые каркасные структуры, содержащие несколько оксимных фрагментов, формирующих дополнительные реакционные группы, а также новые специфически активные макромолекулы, содержащие оксимы, способные к подобным превращениям.

В последние годы проявляется интерес к синтезу и исследованию полимеров и сополимеров, содержащих в макромолекулах оксимные группы; эти полимеры находят применение в различных технологических схемах получения иммуногенных синтетических вакцин [7–11]. Синтетические ликопептиды являются перспективными вакцинами, однако их трудно получить в гомогенной форме. Авторами [7, 8, 104] создан общий метод, который позволяет с помощью полиоксимов преобразовывать белки, что может привести к

увеличению использования искусственных белков в вакционной технологии. Предложены вакцины, которые эффективны при выработке защитного иммунитета против малярии [9–11]. Эти вакцины содержат полиоксимные группы, которые обеспечивают антималярийные реакции у людей с различным генетическим статусом. Имеются сведения по синтезу антибактериальных агентов с использованием полиоксимов [12–14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rose K., Zeng W.G., Regamey P.O., Chernushovich I.V., Standing K.G., Gaertner H.F. // *Bioconjug. Chem.*. 1996. V. 7. № 5. P. 552.
- Zeng W.G., Jackson D.C., Murray J., Rose K., Brown L.E. // *Vaccine*. 2000. V. 18. № 11–12. P. 1031.
- Werlen R.C., Lankinen M., Offord R.E., Schubiger P.A., Smith A., Rose K. // *Cancer Research*. 1996. V. 56. № 4. P. 809.
- Rose K., Offord R.E. Pat. 6217873 B1 USA. 2001.
- Rose K., Offord R.E. Pat. 6174530 B1 USA. 2001.
- Goldcamp M.J., Robinson S.E., Krause Baner I.A. // *Communication*. 2002. V. 41. № 9. P. 2307.
- Chen J.H., Zeng W.G., Offord R.E., Rose K. // *Bioconjug. Chem.*. 2003. V. 14. № 2. P. 614.
- Rose K., Zeng W.G., Brown L.E., Jackson D.C. // *Molecular Immunology*. 1995. V. 32. № 14–15. P. 1031.
- Nardin E.H., Calvo-Calle J.M., Oliveira G.A., Clavijo P., Nussenzweig R., Simon R., Zeng W.G., Rose K. // *Vaccine*. 1998. V. 16. № 6. P. 590.
- Nardin E., Nussenzweig R.S., Rose K. Pat. 9830237 WO. 1998.
- Nardin E.H., Calvo-Calle J.M., Oliveira G.A., Nussenzweig R.S., Schneider M., Tiercy J.M., Lontan L., Hochstasser D., Rose K. // *J. Immunology*. 2001. V. 166. № 1. P. 481.
- Dejaeqher Y., Kuz'menok N.M., Zvonok A.M., De Kimpe N. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 1. P. 26.
- Hanessian S., Fu J.M., Tu Y.X., Isono K. // *Tetrahedron Lett.* 1993. V. 34. № 26. P. 41567.
- Emmer G. // *Tetrahedron*. 1992. V. 48. № 35. P. 7165.
- Hanessian S., Fu J.M. // *Can. J. Chem.* 2001. V. 27. № 11. P. 1812.

16. Marsman A.W., Leussink E.D., Zwikker J.W. // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 6. P. 1484.
17. Hanessian S., Fu J.M., Tu Y.X., Isono K. // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. № 26. P. 4153.
18. Masuda S., Ota T. // Polym. J. 1977. V. 9. № 5. P. 459.
19. Masuda S., Ota T. // Polym. J. 1977. V. 9. № 5. P. 465.
20. Masuda S., Tamai H., Torii M., Tanaka M., Ota T. // Polym. J. 1979. V. 11. № 3. P. 213.
21. Masuda S., Ota T. // Polym. J. 1978. V. 10. № 4. P. 387.
22. Masuda S., Ota T. // Polym. J. 1978. V. 10. № 4. P. 397.
23. Parker D.D., Padis A.B., Hall H.K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 10. P. 1866.
24. Ota T., Masuda S., Tanaka H. // Polym. J. 1979. V. 11. № 11. P. 909.
25. Ota T., Masuda S., Tanaka H., Inazawa Y., Kido M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. P. 487.
26. Ota T., Masuda S., Tanaka H. // Chem. Lett. 1981. № 3. P. 411.
27. Gilbert E.E., Donleavy J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 8. P. 1911.
28. Schulz R.C., Fauth H., Kern W. // Makromol. Chem. 1956. B. 20. № 2. S. 161.
29. Kern W., Schulz R.C. // Angew. Chem. 1957. B. 69. № 5. S. 153.
30. Аникина Т.Б., Панарин Е.Ф., Калнины К.К., Москвичев Б.В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 196.
31. Kirsh J.E., Lebedeva T.S., Kabanov Y.A. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1975. V. 13. № 4. P. 207.
32. Blanchette J.A., Charin E.G. Pat. 2985610 USA. 1961.
33. Oikawa E., Watanabe K.-Y., Aoki T. // J. Macromol. Sci. A. 1990. V. 27. № 7. P. 911.
34. Kim S.J., Takizawa T. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974. № 9. P. 356.
35. Sinai-Zingde G.D., Lake M. Pat. 5300690 USA. 1994.
36. Paton R.M., Lu S.-Y., Green M.J., Lucy A.R. // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. № 11. P. 1285.
37. Коральник Н.Г. // Химия и химическая технология высокомолек. соед. Ташкент: Изд-во Фан УзССР. 1967. С. 15.
38. Toi Y., Hachihama Y. // Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Sci. 1961. V. 64. № 3. P. 595.
39. Tuerck K.H.W., Lichtenstein H.J. Pat. 2417024 USA. 1947.
40. Masuda S., Ota T. // Kobunshi Ronbunshu. 1974. V. 31. № 1. P. 61.
41. Tanaka M., Masuda S., Ota T. // Kobunshi Ronbunshu. 1979. V. 36. № 12. P. 821.
42. Brokenshire J.L., Roberts J.R., Ingold K.U. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 49. P. 7040.
43. Masuda S., Ota T., Tanaka H., Asahi J. // Polym. J. 1989. V. 12. № 1. P. 1.
44. Masuda S., Ota T. // Kobunshi Ronbunshu. 1979. V. 36. № 7. P. 437.
45. Masuda S., Ota T., Tanaka H., Asahi J. // Polym. J. 1978. V. 10. № 4. P. 1.
46. Верухина С.А., Бударина Л.А., Кузнецов Е.В., Якушикина Г.В. // Химия и технология элементо-органических соединений и полимеров: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. КХТИ. Казань, 1987. С. 116.
47. Angelo R.J. Pat. 3261817 USA. 1966.
48. Андрианов А.К., Осинкин Ю.А., Непомнящая Н.М., Чупов В.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1093.
49. Андрианов А.К., Осинкин Ю.А., Игошин В.Е., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 266.
50. Chaturvedi R.K., Cordes E.H. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 4631.
51. Methoden der Organischen Chemie. (Houben-Weyl). Makromolekulare Stoffe / Ed. by Muller E., Stuttgart: Thieme Verlag, 1963. B. 14/2. Т. 2. S. 733.
52. Панарин Е.Ф., Гаврилова И.И., Нестеров В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 66.
53. Хабибулина А.Г., Антоник Л.М., Лопырев В.А. // Тез. докл. Всерос. конф. с междунар. участием "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе". Улан-Удэ, 2002. С. 169.
54. Хабибулина А.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2002.
55. Миргорская О.А., Полетаева Л.В. // Хим.-фармацевт. журн. 1985. № 2. С. 209.

56. Aiswaryakumari K., Sreekumar K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 70. № 3. P. 493.
57. Aiswaryakumari K., Sreekumar K. // *J. Chem. B.* 1994. V. 33. № 11. P. 1064.
58. Рахнянская А.А., Кирш Ю.Э., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 4. С. 889.
59. Рахнянская А.А., Кирш Ю.Э., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1770.
60. Kirsh Y.E., Rahnanskaya A.A., Lukovkin G.M., Kabanov V.A. // *Eur. Polym. J.* 1974. V. 10. P. 393.
61. Kirsh Y.E., Komarova O.P., Lukovkin G.M. // *Eur. Polym. J.* 1973. V. 9. № 12. P. 1405.
62. Andelmann J.B., Hoeschele G.K., Gregor H.P. // *J. Physk. Chem.* 1959. V. 62. № 2. P. 206.
63. Manecke G., Danhäuser J. // *Makromol. Chem.* 1962. B. 56. S. 208.
64. Masuda S., Nakabayashi I., Ota T., Takemoto K. // *Polym. J.* 1979. V. 11. № 8. P. 641.
65. Хабибулина А.Г., Антоник Л.М., Вакульская Т.И., Воронков М.Г. // Докл. РАН. 2002. Т. 385. № 5. С. 641.
66. Antonik L.M., Khabibulina A.G., Vakul'skaya T.I., Lopyrev V.A. // ARKIVOC. 2003. № 13. P. 224.
67. Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984. С. 237.
68. Nebel I.U., Gerhard B. Pat. 1219225 Germany. 1967.
69. Садых-задэ С.И., Айубов А.А. // Журн. орган. химии. 1969. № 8. С. 1353.
70. Николаева А.Д., Переходько В.С., Николаева Л.В. // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. Иваново: Изд-во Ивановского хим.-технол. ин-та. 1975. Т. 18. № 12. С. 1850.
71. Leclerc G., Bieth N., Schwarz J.J. // *Medic. Chem.* 1980. V. 23. № 6. P. 620.
72. Андрианов А.К., Осинкин Ю.А., Чупов В.В., Платов Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 270.
73. Hamuro Y., Scialdone M.A., DeGrado W.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 8. P. 1636.
74. Kumari K.A., Sreekumar K. // *Polymer.* 1996. V. 37. № 1. P. 171.
75. Marvel C.S., Levesque C.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 280.
76. Миркамолова М.С., Бекасова Н.И., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 4. С. 771.
77. Henry M.R. Pat. 3179624 USA. 1965.
78. Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К. Оксими. М.: Наука, 1977. С. 54.
79. Muto N., Komatsu T., Nakagawa T. // *Nippon Kagaku Zasshi.* 1971. Т. 92. № 1. P. 43.
80. Takahiro H., Shunsaku K., Manabu S., Kazuhiko S., Takaharu H. // *Separ. Sci. and Technol.* 1986. V. 21. № 10. P. 1101.
81. Пат. 2101370 РФ. 1998 // Б. И. 1998. № 1 (2). С. 296.
82. Хабибулина А.Г., Антоник Л.М., Воронков М.Г. // Наука производству. 2003. № 6. С. 62.
83. Stemberg J. Pat. 86959. Chechoslovakia. 1957.
84. Stemberg J., Seide J., Rahm J. // *J. Polym. Sci.* 1958. V. 31. № 122. P. 15.
85. Feid R.B., Woodbury N.J. Pat. 3004052 USA. 1961.
86. Goldcamp M.J., Robison S.E., Bauer I.A.K., Baldwin M.J. // *Inorgan. Chem.* 2002. V. 41. № 9. P. 2307.
87. Kim S.J., Takizawa T. // *Makromol. Chem.* 1974. B. 175. № 1. S. 125.
88. Kim S.J., Takizawa T. // *Makromol. Chem.* 1975. B. 176. B. 176. № 4. S. 891.
89. Kim S.J., Takizawa T. // *Makromol. Chem.* 1975. B. 176. № 5. S. 1217.
90. Пат. 2164254 РФ. 2001 // РЖХим. 2001. 11-19И372П.
91. Анненкова В.З., Хабибулина А.Г., Анненкова В.М., Макаров Р.В., Ерофеева Л.Г., Воронков М.Г. А. с. 1659455 СССР // Б. И. 1991. № 24. С. 95.
92. Бударина Л.А., Верухина С.А., Кузнецов В.Е., Якушина Г.В. // Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. КХТИ. Казань, 1987. С. 44.
93. Schuler A.N., Chikles C.R. Pat. 4397996 USA. 1983.
94. Hodge P., Sherrington D.C. Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis: Nes York: Wiley, 1980. P. 214.
95. Moss R., Bodical D., Durst H.D. // *Tetrahedron Lett.* 1988. V. 29. № 20. P. 2433.
96. Синани В.А., Валуев Л.И., Чупов В.В., Платов Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2088.

97. Hesie M., Njegovak D. // J. Serb. Chem. Soc. 1996. V. 61. № 8. P. 637.
98. Kämmer H., Hegemann G. // Makromol. Chem. 1979. B. 80. № 7. S. 1635.
99. Rose K., Zeng W.G., Regamey P.O., Chernush-
evich I.V., Standing K.G., Gaertner H.F. // Bioconjug.
Chem. 1996. V. 7. № 5. P. 552.
100. Rose K., Offord R.E. Pat 9425071 WO. 1994.
101. Offord R.E., Rose K. Pat. 0697891 EP. 1994.
102. Offord R.E., Rose K. Pat. 686115 AU. 1998.
103. Rose K., Offord R.E. Pat. 6001364 USA. 1999.
104. Zeng W.G., Jackson D.C., Rose K. // J. Pept. Sci. 1996. V. 2. № 1. P. 66.

Polyoximes: Synthesis, Structure, and Properties

L. M. Antonik and A. G. Khabibulina

*Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—The published data on the synthesis and modification of polyoximes, in particular, structural features and physicochemical characteristics of polyacroleinoximes, are surveyed. Polymer-analogous transformations of polyoximes are considered, and their behavior in chemical reactions is compared with that of low-molecular-mass analogs. Prospects offered by polyoximes as engineering and biologically active polymers and copolymers are discussed.